

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

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

N° d'ordre :28/D3C/2023
Série :03/CH/2023

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD

Spécialité : Chimie Inorganique

Par

M^{me}. NASSIMA BENDJELLAL

Intitulée

**«Synthèse, caractérisation, etude structurale par
diffraction des rayons X et réactivité thermique des
carboxylates à base d'alcalino-terreux »**

Soutenue le :
Devant le jury composé : 20/06/2023

Mr. Hocine MERAZIG

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Président

Mr. Chaouki BOUDAREN

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Mr. Salem CHAGUETMI

Professeur. Université 8 Mai 1945 Guelma

Examineur

Mr. Boubekour BOUDINE

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur

Dédicaces

A ma famille

A tous mes amis et proches

A tous mes collègues

A tous qui me sont chers.

Remerciements

Je ne saurais exprimer en quelques mots, en un merci toute ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué, de près, de loin en avoir conscience à ce travail de thèse.

Cette thèse a été réalisée à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) en collaboration avec le département de chimie inorganique de l'université de Séville (Espagne). Mes sincères gratitudee sont adressées aux directeurs de ces laboratoires pour leurs contributions à la réussite de ce travail.

*Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, Monsieur **Chaouki BOUDAREN**, Professeur à l'université des Frères Mentouri de Constantine 1 pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse, pour toutes les heures passées à valoriser nos résultats et bien évidemment pour tous ses précieux conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Hocine MERAZIG** Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine et directeur de l'unité de recherche URCHEMS, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. J'ai pu apprécier tout au long de mon doctorat ses grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles. Qu'il en soit vivement remercié*

*Par ailleurs, j'aimerais remercier mon jury de thèse Monsieur **Salem CHAGUETMI** et Monsieur **Boubekur BOUDINE**, pour avoir accepté de juger la qualité de ce travail.*

Un merci tout particulier à Melle **Chahrazed TRIFA**, Maitre de conférence à l'université des frères Mentouri de Constantine 1, pour son aide, sa patience et le dynamisme avec lequel elle m'a initiée et formée. Merci pour ton implication, ton optimisme et ta patience constant ces années.

J'exprime tous mes remerciements au Professeur **A. Gualindo** et **Dr. maria delmar conejo argandoña** à l'université de Séville, de m'avoir accueillie durant mon stage au sein de son laboratoire. Je les remercie chaleureusement pour la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordées dans la conduite des travaux, pour leurs compétences scientifiques et leurs précieux conseils. Je remercie pour leur aide dans les mesures « RMN » et le personnel du centre de Recherche, Technologie et Innovation (CITIUS) de l'université de Séville.

Je voudrais également remercier monsieur **BOUDRAA Mohamed**, professeur à l'université Constantine 1, pour la réalisation des analyses de diffraction des rayons X, ainsi que pour les conseils et informations qu'il m'a donné.

En second lieu, je remercie également la direction du laboratoire CRBT de l'Université de Constantine 2.

J'exprime tous mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long ces années que j'ai investies dans cette recherche et dans la rédaction de cette thèse. Je suis très reconnaissante envers mes collègues qui m'ont aidé. Merci Abdenour pour ton soutien et ton encouragement Wafa, Samia. Merci mes chères amies Doria, Soumia, Souheila, Amira, mes petits Sisou, Kikou et pipou, tata Linda et sa famille.

Enfin, mes plus profonds remerciements vont à mes copines pour m'avoir donné toutes les chances de réussir et d'avoir cru en mes capacités, sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Je dédie ce travail pour la femme qui ma soutenue et encouragé tout le long de ma vie ma chère grand-mère Aicha Fatma qu'elle ne verra jamais.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Généralités

I. La chimie des Alcalino-terreux (AE).....	4
I-1 Rappel sur les polymères de coordination.....	6
I-2 Topologies des polymères de coordination.....	10
I-2-1 Conditions et méthodes de synthèse pour les PCs.....	10
a. Conditions.....	10
b. Méthodes de synthèse.....	11
I-2-2 Application des polymères de coordination.....	12
I-2-3 Polymères de coordination des alcalino-terreux.....	13
I-3 La chimie de coordination des groupes carboxylates.....	15
I-3-1 Mode de coordination des fonctions carboxylates.....	16
I-3-2 Choix du premier ligand.....	17
a. Généralités sur ligand : acide cinnamique.....	17
b. Choix du Co-ligand (groupement coordinant).....	18
I-4 La chiralité.....	19
I-4-1 La voie synthétique.....	19
I-4-2 La voie séparative.....	21
a. La reconnaissance énantiomérique.....	21

b. Les méthodes.....	21
I-5 Les ligands hybrides/chiraux fonctionnalisés basés sur les NHCs	22
I-6 Objectif.....	26
Références bibliographiques.....	27

Chapitre II : Techniques expérimentales

II-1 Techniques de synthèse des complexes.....	39
II-2 Caractérisations des complexes.....	39
II-2-1 Diffraction des Rayons X sur monocristal.....	39
II-2-2 Déterminations structurales.....	40
II-2-3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	41
II-2-4 Spectroscopie ultra-violet UV-visible.....	41
II-2-5 Spectrométrie de fluorescence.....	43
II-2-6 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	43
II-2-7 La spectroscopie infrarouge IR.....	44
II-2-8 La Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN).....	45
II-2-9 La spectroscopie de masse MS.....	46
II-3 Analyse de la surface de Hirshfeld.....	47
II-4 Analyse de topologie.....	49
II-5 Méthodes de synthèses des complexes.....	49
a. Synthèse hydrothermale.....	49
b. par voie Aqueuse (en chimie douce).....	50
c. par reflux.....	50

Références bibliographiques.....	51
---	-----------

Chapitre III : Polymères de coordination à base du ligand cinnamates

III-1 Introduction.....	53
III-2 Procédure générale de synthèse.....	54
III-3 Caractérisation préliminaire.....	54
a. Spectroscopie Infrarouge.....	54
b. Spectroscopie UV-visible.....	57
c. Les propriétés photoluminescences.....	59
d. Etude par DRX sur poudre des complexes (1), (2) et (3).....	60
III-4 Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des trois complexes.....	61
III-4-1 Descriptions structurale du complexe (1) et (2).....	63
a. Le polyèdre de coordination.....	64
b. Le ligand cinnamate.....	65
c. Etude des liaisons hydrogènes.....	66
III-4-2 Description structurale du complexe $[\text{Ba}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n(3)$	67
a. Le polyèdre de coordination.....	68
b. Le groupement cinnamate.....	69
c. Etude des liaisons hydrogènes.....	70
III-5 Etude de la surface Hirshfeld.....	72
III-6 L'analyse topologique.....	77
III-7 Etude comparative.....	79
III-8 Décomposition thermique.....	81

III-9 Conclusion.....	82
Références bibliographiques.....	83

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

IV-1 Introduction.....	87
IV-2 Le complexe $[[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2] \cdot 4(\text{Cin}^-)_2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n(4)$	87
IV-2-1 Préparation de $\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2 \cdot 4(\text{Cin}^-)_2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n(4)$	87
IV-2-2 Caractérisation préliminaire.....	87
a. Spectroscopie UV-visible.....	87
b. Les propriétés photoluminescences.....	88
IV-3 Résolution de la structure du composé (4).....	89
IV-4 Description de la structure du composé (4).....	91
IV-4-1 L'unité asymétrique.....	91
IV-4-2 Le polyèdre de coordination.....	93
IV-5 Etude des liaisons hydrogènes.....	95
IV-6 Surface d'Hirshfeld du composé (4).....	101
IV-7 Conclusion.....	103
Références bibliographiques.....	104

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

V-1 Introduction.....	106
-----------------------	-----

V-2 Les ligands dicarboxylates à base d'imidazolium.....	106
V-2-1 Applications.....	107
V-3 Expérimental.....	108
V-3-1 Synthèse du ligand dicarboxylate à base d'imidazolium.....	108
V-3-2 Synthèse des complexes.....	111
V-4 Résultats et Discussion.....	113
V-4-1 Spectroscopie infrarouge.....	113
V-4-2 Etude spectroscopique des complexes.....	115
V-4-3 Spectroscopie de masse.....	116
V-4-4 Discussion des résultats des spectres RMN ^1H	117
V-5 Conclusion.....	119
Références bibliographiques.....	121
Conclusion Générale et perspectives.....	124

Annexes

Résumés

Publications

Introduction Générale

Introduction Générale

La chimie est devenue un support important de la vie quotidienne au cours du siècle dernier pour maintenir une civilisation durable sur terre, ainsi pour répondre à la demande croissante qui augmente de jour en jour par de nombreuses utilisations d'industrie et de produits pharmaceutiques notamment avec le développement d'analgésiques et d'antibiotiques. La diversité d'application à la chimie du concept selon lequel on désigne par « complexe », est un intérêt suscité de se développer dans le domaine de la chimie bio inorganique.

La complexité provient notamment du large choix de ligands organiques, d'entités métalliques tout comme du mode de synthèse qu'il faut adapter aux propriétés désirées. Qu'un composé de coordination est une entité formée d'ions métalliques et de ligands organiques possédant des atomes coordinants [1-4] et ou plusieurs fonctions coordinantes oxygénées telles que les fonctions carboxylates, les fonctions phosphates ou encore les fonctionssulfonâtes [5] au travers s'établissent des liaisons de coordination métal-ligand [2, 3,5].

Toutefois, les polymères de coordination sont les plus importants dans la pratique, ont démontré d'excellentes performances dans l'administration des médicaments [6]. Ainsi dans de nombreux domaines tels que la purification, la séparation et le stockage des gaz, magnétisme, l'optique non linéaire, la catalyse, la luminescence, la synthèse de réseaux chiraux [7].

Les matériaux « Metal Organic Frameworks(MOFs)» poreux attirent toujours l'attention des scientifiques pour l'intérêt que suscitent leurs cavités à l'échelle nanométriques et les phénomènes de piégeage de molécules invitées associés [8]. Le défi est donc de découvrir des matériaux performants [9]. Ont la particularité à bénéficier d'une partie organique permet d'insérer des molécules chirales dans la structure des matériaux. Ainsi, des applications en catalyse hétérogène asymétrique et en séparation d'énantiomères sont envisageables [10]. Les hétérocycles polyfonctionnels sont des structures importantes sur le plan synthétique [11], et les multiples applications de ces composés découverts récemment, soulignent l'importance de ces molécules. Un certain nombre de composés hybrides comportant principalement des hétérocycles contenant les atomes d'azote, et d'oxygène, ont montré une activité pharmacologique remarquable [12]. On poursuivant la révolution dans le domaine chimique qui a été également influencée par la recherche et le développement actuel

Introduction Générale

en chimie « verte » depuis les années 90, à travers des mesures liées à la durabilité. Cette approche écologique par l'économie d'atomes et d'étapes de synthèse pour assurer la préservation de la santé humaine et vis-à-vis des enjeux environnementaux et économiques, autant de problématiques sont soulevées par 12 principes ont été développés dans le monde d'aujourd'hui d'une chimie qualifiée de « verte » dont la catalyse en est un pilier [13].

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres principaux :

Un premier chapitre introductif, ou nous présenterons un rappel bibliographique sur les polymères de coordination avec la catégorie des métaux d'alcalino-terreux (AE). Ainsi une catégorie de sels d'imidazolium fonctionnalisés précurseurs de *N*-hétérocycliques à partir d'une source de chiralité naturelle et les raisons qui ont motivé le choix de cette fonctionnalisation utilisé pour l'importance de nouveaux matériaux. Le deuxième chapitre est consacré pour les techniques expérimentales effectuées tout au long de cette thèse.

Un troisième chapitre qui sera dédié à trois composés à base du ligand mono-carboxylique l'acide cinnamique, en premier l'étude structurale et la caractérisation des trois composés sont de formules $[M(C_9H_7O_2)_2(C_{12}H_8N_2)]_n$ les deux premiers $M = Ca$ (**1**) ; Sr (**2**) sont iso structuraux et le Ba (**3**) par DRX sur monocristal et poudre, avec des analyses spectroscopiques et photophysiques, ainsi des analyses : ATG, la surface de Hirshfeld, la décomposition thermique et la topologie de chaque complexe suivie par l'étude de réseau de liaisons hydrogène.

Nous décrivons dans le quatrième chapitre la synthèse par voie hydrothermale et l'étude caractéristique et structurale par DRX du composé (**4**) de formule $[[Mg_2(H_2O)_8(phen)_2] \cdot 4(Cin^-) \cdot 2(phen) \cdot 2H_2O]_n$, les analyses photophysiques UV-Vis et Fluorescence détaillées, le réseau de liaisons hydrogène, et l'analyse de la surface de Hirshfeld.

Le cinquième chapitre sera basé sur la synthèse d'un ligand imidazolium dicarboxylate chiral de formule $H[(S, S)\text{-diLeuIm}]$, avec l'étude des analyses spectroscopiques IR, RMN et de masse (ES-MS) seront démontrées pour les trois composés obtenus: $[M(S, S\text{-diLeuIm})_2]$ (**5**): Sr ; (**6**): Ba (**7**): $[K(S, S\text{-diLeuIm})]$.

Enfin nous clôturons avec une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus sur ce vaste domaine de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données. Les références ayant trait à un chapitre seront

Introduction Générale

répertoriées à la fin de chacun d'entre eux. De même, les annexes A à D concernent les tableaux des données cristallographiques et géométriques des complexes (1-4) (positions atomiques, agitations thermiques, longueurs des liaisons, angles et angles de torsion).

Introduction Générale

Références

- [1]H-C.Zhou., J.R. Long & O.M. Yaghi., Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 112 **(2012)** 637-674.
- [2]W. Lu., Z. Wei., Z.Y. Gu., T.F. Liu., J. Park., J. Tian., M. Zhang., Q. Zhang., T. Gentle., M. Bosch & H.C. Zhou., *Chem. Soc. Rev.* 43 **(2014)** 5561- 5593.
- [3]C. Janiak., Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.* 14 **(2003)**.
- [4]A.V. Desai., S. Sharma., S. Let&S.K. Ghosh.,*Coord. Chem. Rev.* 395 **(2019)** 146-192.
- [5]Y-R.Lee., J. Kim & W-S. Ahn.,*Korean. J. Chem. Eng.* 30 **(2013)** 1667-1680.
- [6] Z. Ma., & B. Moulton., *Coord. Chem. Rev.* 255 **(2011)** 1623-1641.
- [7] S.R. Batten., S.M. Neville & D.R. Turner., RSC Publishing, Cambridge **(2009)**.
- [8] G. Férey.,*ChemSocRev*, 37 **(2008)** 191-241.
- [9]D. Genevière., Thèse de Doctorat, Université de Québec, **(2012)**.
- [10]I. Imaz., Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, **(2005)**.
- [11]J.A. Dyrup., « Small Ring Heterocycles », Part 1 ; Ed. A. Hassner., eds. J. Wiley & Sons. New York, **(1983)** 11.
- [12]S.M. Budavan& N.J. Rahway., Ed. Merck& Co **(1989)**.
- [13]A. Thomasset., Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, **(2014)**.

Chapitre I : Généralités

I- La chimie des Alcalino-terreux (AE)

En chimie de coordination, les composés métalliques organiques du blocS, ont déjà eu une importance commerciale. Ainsi, à la production pharmaceutique, de colorants et des pigments utilisent généralement des alcalins ou alcalino-terreux comme cations métalliques de préférence aux ions métalliques de transition ou lanthanides. Ces cations désignent six éléments dit « lourds » du tableau périodique (**Figure I.1**), présentant de hauts rayons ioniques effectifs ($r_{Ca^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{Sr^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$, $r_{Ba^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$ pour un nombre de coordination de 6) [1].

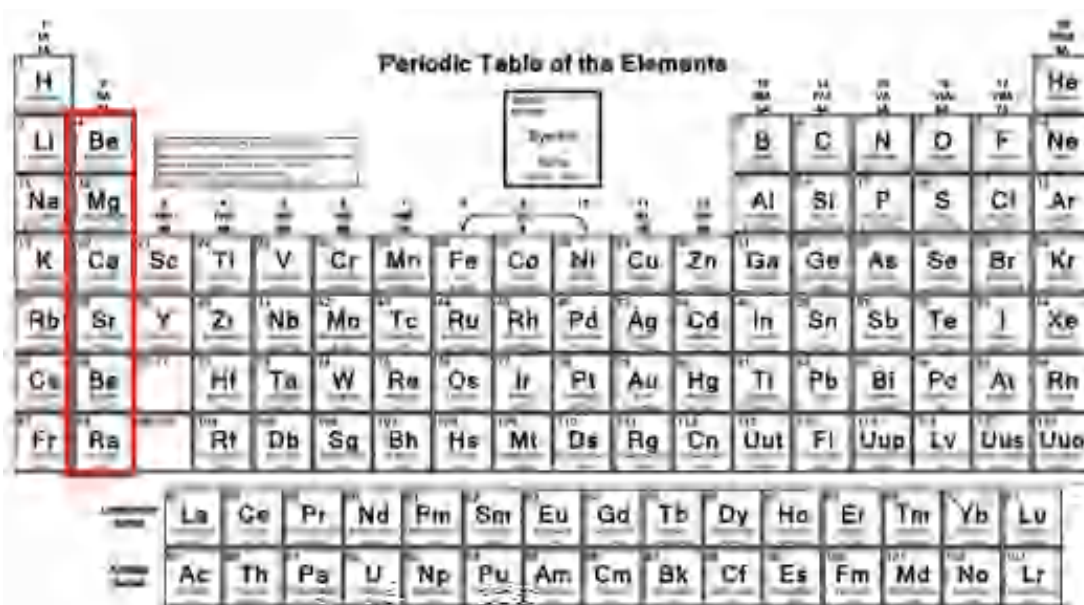


Figure I.1 : Tableau périodique des éléments.

La plupart des sels de ces métaux (Mg, Ca, Sr et Ba) sont disponibles à bas coût, facilement disponibles bien que le radium soit radioactif et que le béryllium soit excessivement toxique sous forme de sels solubles, et complètement biocompatibles dans le cas du magnésium et du calcium. Cela leur accorde un avantage par rapport aux métaux de référence en catalyse, tels que le rhodium ou le palladium, qui restent excessivement onéreux. Depuis, l'oxophilie, l'électrophilie, la polarisabilité de ces métaux, couplées à une faible électronégativité, ont permis d'expliquer leurs haute réactivité (**Figure I.2**).

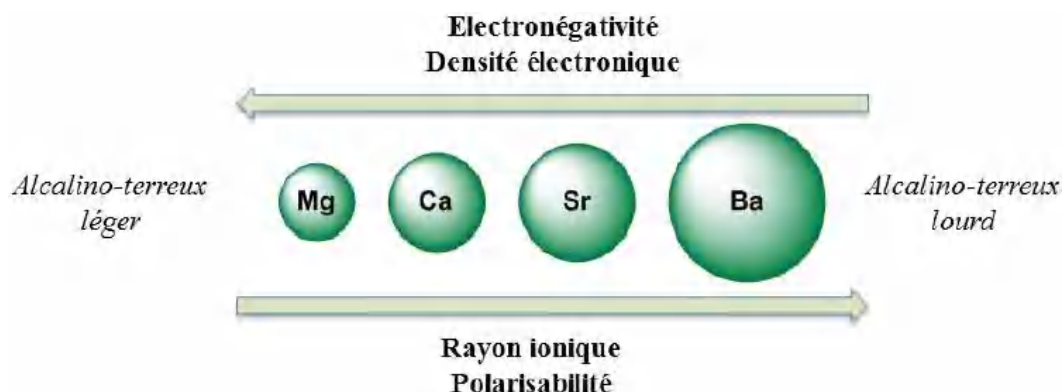


Figure I.2 : Différence de propriétés physiques entre les principaux métaux alcalino-terreux [2].

La conception et la synthèse de nouveaux complexes à base de ces métaux est un domaine d'intérêt émergent en raison des applications potentielles de ces complexes en divers domaines tels que la catalyse, la science des matériaux et la biochimie [3-7] la chimie de cette classe de métaux, est déterminée par la charge, taille et la densité de charge de l'ion métallique [8] qui varie de façon considérable lors de la descente du groupe c'est une autre raison pour laquelle des études de ces complexes métalliques est un domaine en développement rapide. En outre, de nombreux composés de métaux alcalino-terreux sont hygroscopiques.

Ces dernières années, nous nous sommes intéressés à la chimie des carboxylates des métaux du groupe 2 /AE qui offrent une connectivité intéressante est un domaine de recherche thématique [9-10]. En plus, nous avons exploré des modes de coordination polyvalents et un degré de déprotonation variable induit par différentes quantités d'alcali [11-14].

Pour ces raisons, l'étude des complexes organométalliques d'alcalino-terreux larges ainsi que leur application en catalyse homogène ont connu un accroissement très significatif ces deux dernières décennies [15,16]. Ils ont été largement utilisés en catalyse de polymérisation d'esters cycliques et, dans une moindre mesure, d'oléfines telles que le styrène, ou bien encore pour la catalyse d'hydroélémentation des fonctions insaturées. Dans la majorité des cas, leurs performances catalytiques placent ces catalyseurs parmi les plus actifs connus à ce jour.

I-1 Rappel sur les polymères de coordination

Ces dernières années, les polymères de coordination sont devenus un sujet brûlant. D'où l'intérêt croissant n'est pas seulement dû à leur structure moléculaire étonnante et captivante, mais aussi à leurs applications potentielles, notamment le stockage de gaz [17], luminescence [18], capteurs [19], séparation de gaz [20], et la catalyse [21]. Malgré la longue histoire de la chimie de coordination, un des premiers polymères de coordination, dit le bleu de Prusse, fut découvert par hasard par Diesbach en 1704 à Berlin. Ce terme polymère de coordination a été utilisé pour la première fois par Shibata en 1916 [22] examiné en 1964 par Bailar[23]. Très peu d'attention fut portée aux polymères de coordination jusqu'à une communication de R. Robson en 1989 [24] suivie d'un article complet en 1990 [25]. Dès lors, un essor considérable fut observé dans ce domaine et en particulier pour les réseaux métallo-organiques (MOFs) [26].

La terminologie « polymère de coordination » la plus fréquemment rencontrée est selon la chimie inorganique ou la chimie supramoléculaire :

- Pour un *chimiste inorganicien*, l'expression décrit des réseaux de coordination infinis, mono-, bi- ou tridimensionnels, 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) [27] et leur structure est maintenue uniquement par des énergies de réseau.

Les polymères de coordination (CPs) sont une famille de composés possédant des structures étendues formées par des ions métalliques et des ligands organiques ou inorganiques via des liaisons de coordination [28,29]. Ces réseaux de coordination peuvent être préparés par auto-assemblage entre un ou plusieurs ions métalliques différents et un ou plusieurs ligands organiques. Ils peuvent montrer une répétition de motifs de coordination sur une, deux ou trois dimensions et contenir de plus d'autres interactions non covalentes de plus faible énergie (liaison hydrogène, interaction π ou de van der Waals) qui ne sont généralement pas considérées pour définir la dimensionnalité (**Figure I.3**).

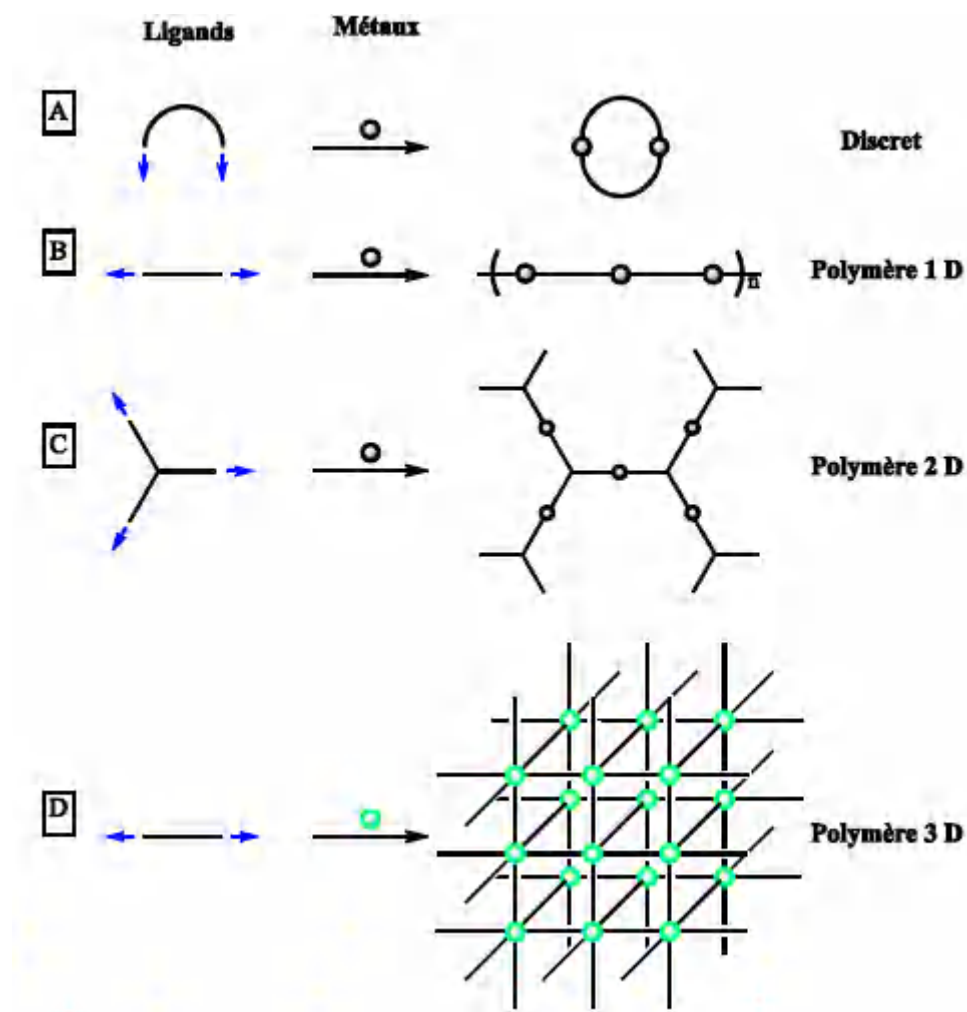


Figure I.3 : Dépendance du réseau vis-à-vis des géométries du ligand et du métal [30].

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 [31]. La forme des réseaux dépend de la géométrie du ligand comme du métal. Par exemple pour une même géométrie du métal, un ligand ditopique pourra imposer la formation de complexes discrets ou de polymère 1-D selon que les deux sites de coordination soient alignés dans la même direction ou de directions opposées (A & B). Avec ce même métal, un ligand tridentate pourra former un polymère 2-D (C) tandis que le changement de la géométrie du métal permettra la formation d'un polymère 3-D (D) [32].

CHAPITRE I : Généralités

Ces matériaux peuvent être obtenus par liaison de coordination métal-ligand, dictés par la synthèse du ligand ou par le nombre de coordination avec la géométrie des liaisons métalliques (ions métalliques). De même, ils peuvent être synthétisés en utilisant du solvant. Par conséquent, ils peuvent être divisés en deux catégories poreux et non poreux.

Kitagawa et ces collègues, ont classé en trois générations les polymères de coordination poreux en fonction de leurs stabilités et flexibilités (**Figure I.4**) [33]. Les PCs en 3D, qui sont connus sous différents noms tels que les polymères de coordination poreux (PCPs), ou Metal-Organic Frameworks (MOFs)[34].

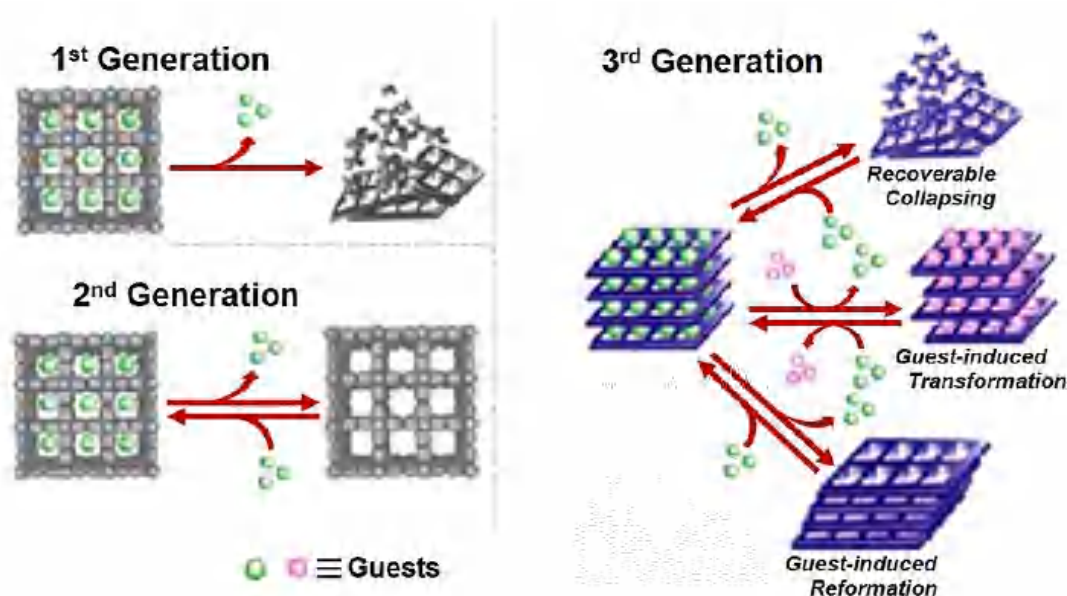


Figure I.4 : *Classification des PCPs*[35].

De plus, en fonction de l'élément métallique utilisé dans le polymère, de sa valence, différentes géométries peuvent être créées : linéaire, trigonal-planaire, en forme de T, tétraédrique, plan carré, pyramide à base carré, trigonal bipyramidal, octaédrique, trigonal-prismatique, pentagonal-bipyramidal, et leurs formes déformées (**Figure I.5**) [36].

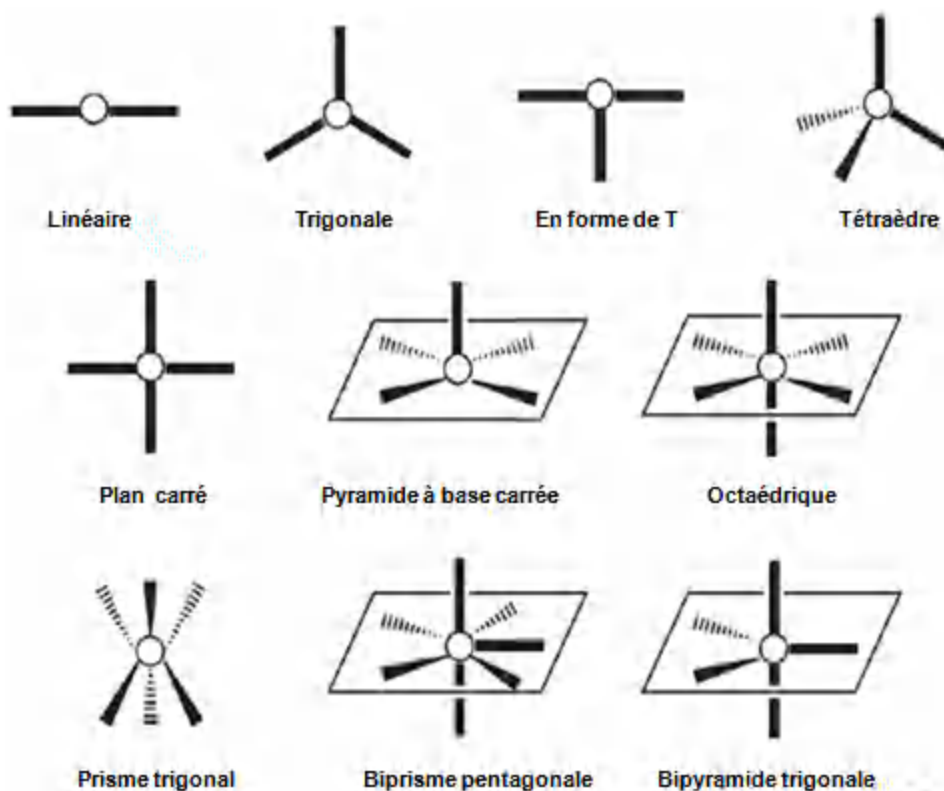


Figure I.5 : Représentation de différentes géométries des PCs [37].

Ainsi, l'organisation des blocs de construction peut conduire à la formation d'architectures à différentes dimensions : une, deux ou trois dimensions. Ou la dimension généralement est déterminée par les nœuds (centres métalliques) [38]. D'autre part, la rigidité et la stabilité thermique de ces composés convient à diverses applications. La conception de CPs avec les propriétés souhaitées en terme stockage de gaz, séparation sélective est possible selon le choix judicieux des unités de construction [39]. En outre, en contrôlant la géométrie et la nature des ligands organiques multidentée. On peut concevoir avec succès divers nombres de CPs avec une surface spécifique, porosité, une régularité structurale et connectivité intéressante des réseaux et topologies [39] (Figure I.6).

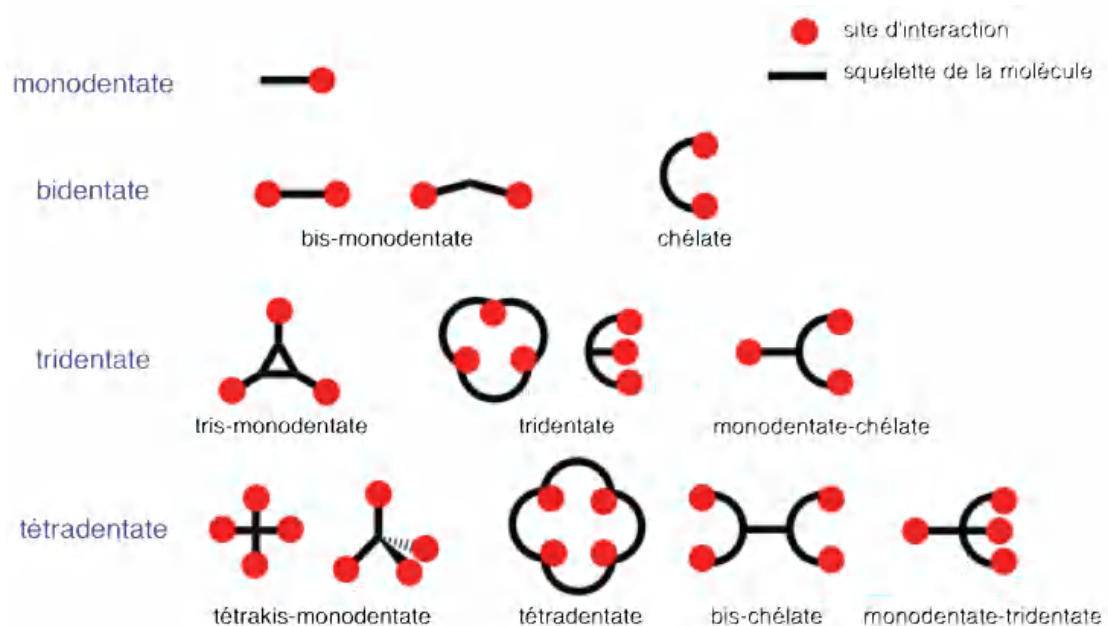


Figure I.6 : Représentation schématique de quelques ligands de denticité variée et leur nomenclature[40].

I-2 Topologies des polymères de coordination

En principe, un polymère de coordination pourrait être obtenu par la réaction d'un ligand pontant polydentate avec un ion métallique, qui a plus d'un site labile. Avec une chaîne polymérique de coordination 1D, un réseau de coordination 2D ou une structure organique métallique (metal organicframework) 3D peuvent survenir, en fonction de la nature des ligands polydentates utilisés et de la géométrie des ions métalliques. Par exemple, l'utilisation des ions métalliques qui peuvent fonctionner comme 4 nœuds connectés avec des ligands linéaires conduisent à la construction d'un réseau de coordination de 2D étendu ou d'une structure organométallique 3D.

I-2-1 Conditions et méthodes de synthèse pour les PCs

a- Conditions

Les paramètres les plus importants pour influencer la cristallisation des polymères de coordination sont : la température, le temps de réaction, les concentrations des sels métalliques et des ligands, la solubilité des réactifs dans les solvants, les mélanges de solvants, le pH de la solution ainsi que les rapports molaires des matières premières. Plus les

caractéristiques du ligand (angles de liaisons, longueur du ligand, encombrement, chiralité, groupes donneurs, flexibilités, solubilité dans le solvant, stabilité thermique, etc) jouent un rôle important dans la topologie et la structure du réseau résultant.

b- Méthodes de synthèse

Habituellement ont été réalisées en combinant des lieurs organiques polydentates et des sels métalliques en solution dans des différentes conditions de réaction afin d'obtenir des produits cristallins sensibles à la diffraction des rayons X monocristallins pour leur élucidation de la structure. Les réactifs sont mélangés dans des solvants hautement polaires tels que l'eau, les dialkylesformamides (DMF, DEF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile ou un mélange de solvants [41].

- Quatre principales stratégies de synthèses pour l'obtention de polymères de coordination sont connues dans la littérature [42]:

Tout d'abord, l'auto-assemblage qui se produit lorsque les réactifs sont mélangés ensemble, la reconnaissance moléculaire permet la construction des produits selon les règles prédéterminées, cette technique nécessite des conditions favorables. L'une d'elles est la croissance des cristaux dans des solutions saturées et les concentrations idéales peuvent être obtenues par évaporation lente du milieu réactionnel. En outre, la solubilité augmente avec la température, et les cristaux peuvent apparaître au cours de l'étape de refroidissement, qui doit être bien contrôlée en ce qui concerne la vitesse de refroidissement et la température finale.

Deuxièmement, les méthodes de diffusion permettent l'obtention des monocristaux convenables à l'analyse par diffraction aux RX à la place de produits non- ou poly-cristallins, qui sont considérés peu solubles.

Le principe est d'amener lentement au contact les différentes espèces. Cela peut se produire par l'intermédiaire de la diffusion de solvant liquide dans lequel les couches sont formées; l'un d'eux contient le produit dans un solvant adéquat, un autre est le solvant de précipitation et les deux sont séparés par une couche de solvant. Le solvant de précipitation se diffuse lentement dans la couche séparatrice et la croissance cristalline se produit à l'interface. L'autre approche, toujours concernant la diffusion de composés en solution, est la lente diffusion des réactifs.

La seule différence à la technique précédente étant que les réactifs sont chacun dissous séparément dans l'une des deux solutions; la séparation entre les deux solutions peut être une couche de solution et / ou des barrières physiques. Au lieu de solvants liquides, les gels sont également utilisés comme supports de diffusion et de cristallisation, dans certains cas, en particulier pour ralentir la diffusion et pour éviter la précipitation de matières trop rapide.

Troisièmement, des méthodes hydro-solvothermales ont été adoptées récemment aussi pour la formation de polymères de coordination, températures et pressions sont alors contrôlées. Dans ces conditions, la viscosité réduite de l'eau améliore le processus de diffusion et donc de l'extraction de matières solides et la croissance des cristaux de la solution sont favorisées. Comme la différence de solubilité entre les composants organiques et inorganiques dans le même solvant constitue souvent un obstacle à la formation de monocristaux, des expériences hydrothermales peuvent être une bonne alternative pour augmenter la solubilité des produits de départ. Cette technique de cristallisation est une synthèse de non-équilibre et peut conduire à des produits métastables, la cristallisation étant influencée principalement par la vitesse de refroidissement à la fin de la réaction.

Enfin, les microondes et les méthodes ultrasonores sont des méthodes beaucoup moins utilisées comme méthodes de formation. Ces méthodes sont également basées sur l'amélioration de la solubilité afin d'améliorer la réactivité et la cristallisation des espèces et des produits concernés.

I-2-2 Applications des polymères de coordination

La conception rationnelle via l'auto-assemblage dépend d'une variété de paramètres, comprenant essentiellement y compris le préconçu approprié aux ligands et centres métalliques avec des géométries de coordination polyvalentes [43]. La synthèse de nouveaux discrets complexes polymériques métal-organique attirent d'avantage l'attention, non seulement pour leurs topologies moléculaires intéressantes, mais aussi pour leurs applications potentielles autant que matériaux fonctionnels [44]. Ions échange, catalyse, reconnaissance moléculaire, optique non linéaire [45,46] [30,31], matériaux magnétiques moléculaires, connectivité électrique [43,48], séparation et stockage de gaz [49,50].

I-2-3 Polymères de coordination des alcalino-terreux

Ils sont largement utilisés pour un large champ d'applications comme par exemple la catalyse, la ferroélectricité, les conducteurs métalliques et matériaux supraconducteurs. Il n'existe comparativement que peu d'exemples de CPs de métaux alcalino-terreux et encore moins de métaux alcalins. Cela peut s'expliquer par leurs tendances à former un nombre très variable de liaisons de coordination, et d'adopter différentes géométries en fonction de la taille des ligands, ainsi que des interactions électrostatiques métal-ligand, ce qui rend très difficile l'établissement de stratégie de synthèse pour un réseau de coordination donné. Comme pour les CPs des éléments de transition, les CPs existants pour les métaux alcalino-terreux montrent une majorité de ligands dont le ou les atomes coordinants sont des oxygènes neutres, des oxygènes anioniques, des azotes, ou leurs combinaisons (pour certains ligands mixtes).

Les ions alcalino-terreux sont souvent considérés comme des ions relativement durs d'après la théorie HSAB pour « Hard and Soft Acids and Bases » d'après Pearson, stipulant que les acides et bases de Lewis ont une tendance à interagir préférentiellement avec un élément d'une dureté proche) et ont donc une bonne affinité avec l'oxygène. Les éthers sont parmi les solvants les plus couramment utilisés pour les composés des métaux du groupe s. il existe plusieurs exemple de polymère 1-D inorganiques ou un éther agit en tant que séparateur entre le métal et son contre ion par exemple le cas du complexe $[BaI_2(THF)_3]$ (**Figure I.7**) [51].

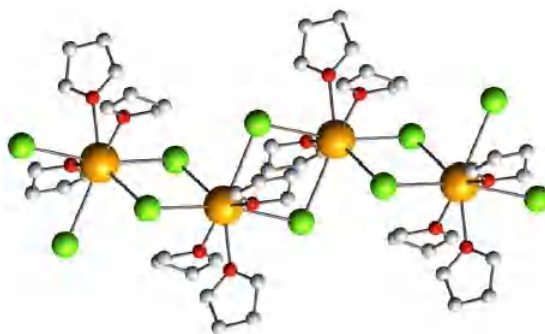


Figure I.7 : Réseau 1-D du complexe $[BaI_2(THF)_3]$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas présentés par soucis de clarté. Atomes : Ba (jaune) ; I (vert) ; O (rouge) ; C (gris) [51].

Les dicarboxylates sont des ligands très utilisés dans les synthèses de CPs 3-D en général, surtout les plus rigides car ils permettent de contrôler facilement la structure obtenue [52]. Par exemple la structure $[\text{Ba}(\text{L}) \text{H}_2\text{O}]$ (L: benzene-1,4-dioxyacetate) montre un réseau 3D et plusieurs modes de coordination pour le ligand dicarboxylate (**Figure I.8**) [53].

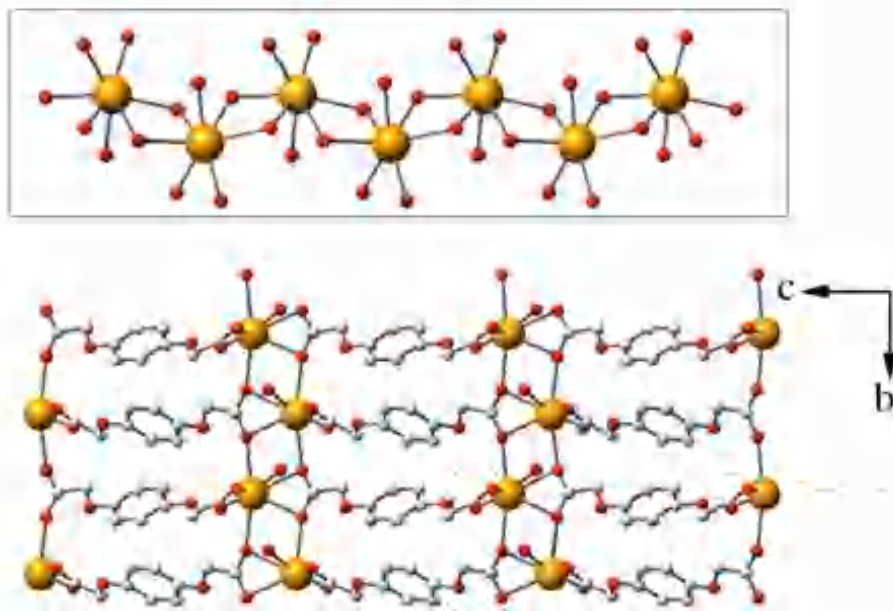


Figure I.8 : Structure du $[\text{Ba}(\text{L}) \text{H}_2\text{O}]$ (L: benzene-1,4-dioxyacetate) et vue de l'arrangement des atomes de baryum pontés (encadré). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : Ba (jaune) ; O (rouge) ; C (gris)[53].

On observe aussi beaucoup plus de systèmes à ligand N, O. par exemple l'auto assemblage entre un complexe porphyrine de magnésium et le diméthyle pyridine-3-ylboronate donne lieu à un réseau 1-D [54]. De par leur importance dans les systèmes biologiques, il existe de nombreux exemples d'ions Ca^{2+} coordonnés à des acides aminés formant majoritairement des CP 1-D [55]. On observe également la formation des complexes 1-D et 2-D de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} coordonnés à des dérivés sulfonamide et carboxylamines[56]. Dans le cas du ligand acide 3,5-Pyrazoledicarboxylique, il a été observé avec les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} un lien entre le pH du milieu et la formation de réseaux de dimensionnalités différentes ayant pour origine la déprotonation progressive du ligand **Figure I.9**[57].

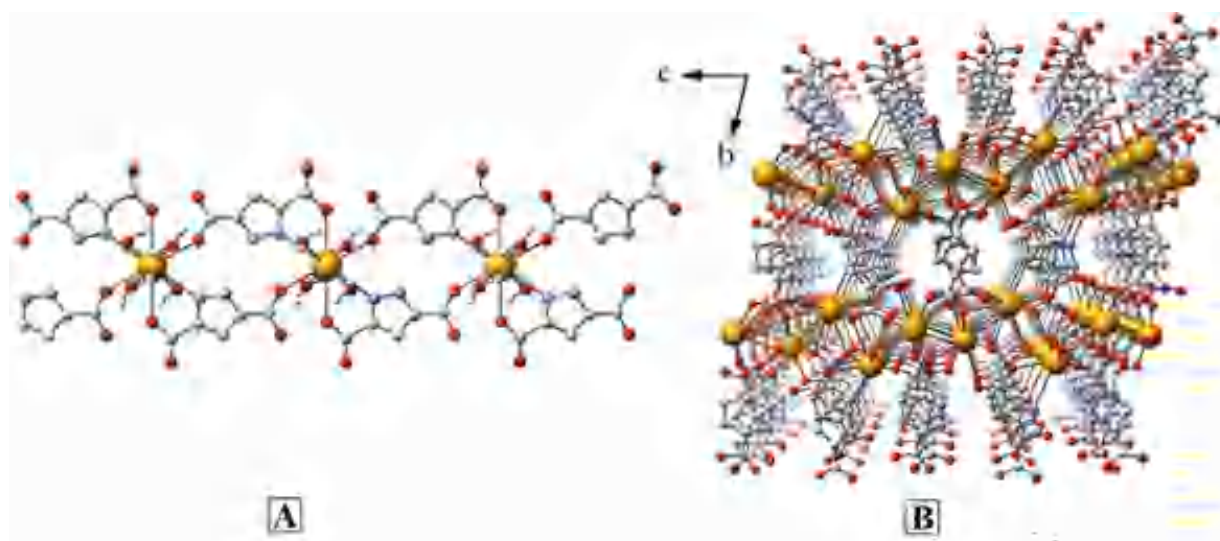


Figure I.9 : Influence du pH sur la formation des réseaux 1-D $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à pH 2,5 (A) et 3-D $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]$ à pH 5 (B), les atomes d'hydrogène ne sont représentés par souci de clarté. Atomes : Ba (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) [57].

I-3 La chimie de coordination des groupes carboxylates

La chimie de coordination des acides carboxyliques ces derniers temps a été un thème dominant en chimie supramoléculaire qui participe aussi de la Topochimie[58], en raison de ces ligands de pontage ou leurs anions chargés négativement peuvent être sous plusieurs formes selon le nombre des fonctions carboxyles sont nécessaire pour effet de neutraliser les charges positives des ions métalliques, qui fonctionnent généralement comme nœuds dans les matériaux du réseau [59]. Avec la variété structurelle et compositionnelle des acides carboxyliques et diversité de leurs propriétés physicochimiques rend les des modèles pratiques pour étudier la relation entre les propriétés physicochimiques et la structure moléculaire des constituants [60, 2].

Outre le point de vue de la chimie inorganique, le groupe carboxylate est également une classe importante du ligand dans le domaine de la chimie bio-inorganique [61-64]. Qui peut présenter une grande variété de mode de coordination avec les métaux, il peut être monodentate, bidentate, chélatantUne illustration de ces modes de coordination est donnée dans la **Figure I.10**[65-66].



Figure I.10 : la terminaison carboxylate.

I-3-1 Mode de coordination des fonctions carboxylates

Pour les carboxylates, il existe neuf modes de coordination de base dans les polymères de coordination avec le symbole utilisé est alors η (**Figure I.11**).

η^a : L'oxygène 1 coordine « a » métal (aux).

η^b : L'oxygène 2 coordine « b » métal (aux).

μ_c : c, le nombre total de métaux coordonnés à la fonction carboxylate.

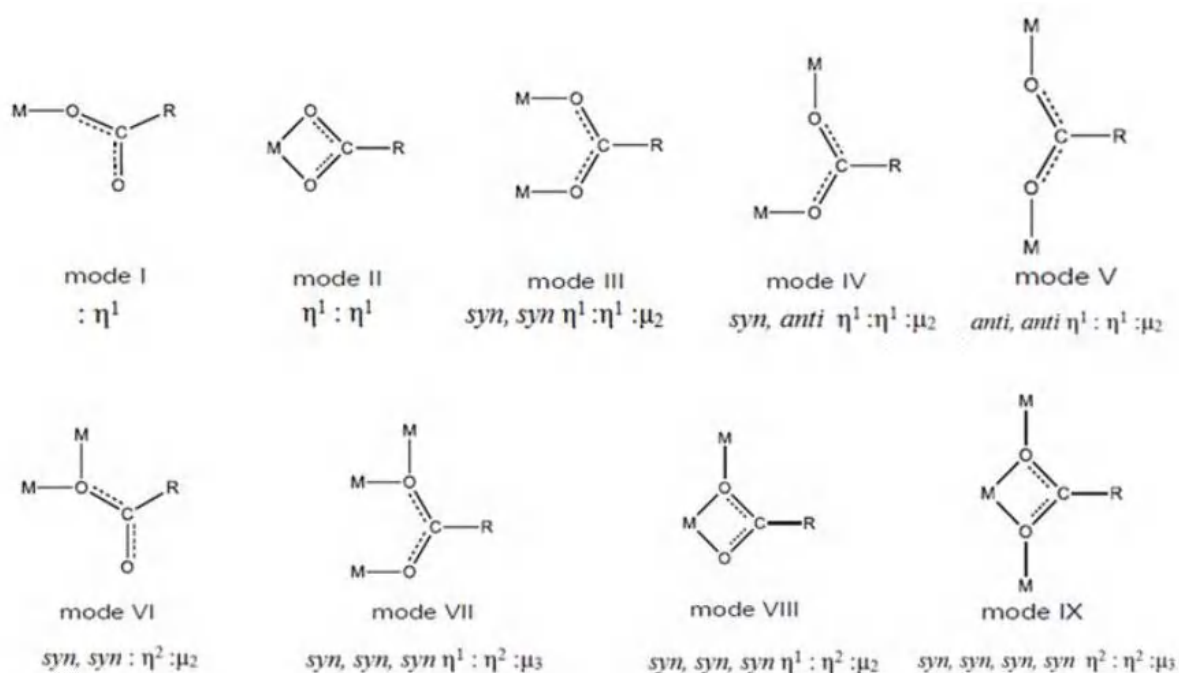


Figure I.11 : Les différents modes de coordination des fonctions carboxylates [67-68].

I-3-2 Choix du premier ligand

a)- Généralités sur ligand : acide cinnamique

L'acide *trans*-cinnamique ((E)-3-phénylprop-2-énoïque) de formule chimique $C_9H_8O_2$ est un dérivé de la phénylalanine, composé d'une famille relativement importante d'isomères organiques [69-73]. Considéré comme ligand mono-carboxylique qui peut être synthétisé à partir de cinnamaldéhyde [74], a été largement étudié non seulement en raison de son activité biologique importante mais également en raison de sa structure spécifique **Figure (I.12)** [74].

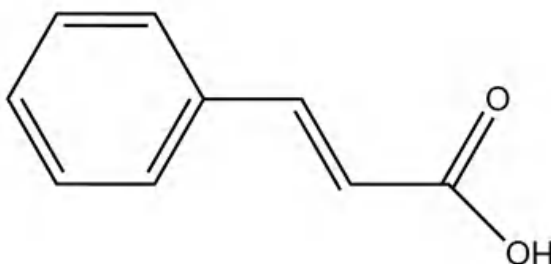


Figure I.12 : structure de l'acide cinnamique

Dans la littérature, malgré sa simplicité structurale il ya eu très peu d'études de complexes incorporant cet acide [75-76]. Avec son groupe carboxylique qui est séparé d'un cycle aromatique par une double liaison (**Figure I.13**), ce qui provoque une conjugaison entre la liaison oléfinique ($C=C$) et le système d'électron π et rend sa structure électronique intéressante et d'être exemple comparatif à celles des cinnamates métalliques [77].

L'étude intéressante de plusieurs composés avec cet acide ont été reportés avec différents modes de coordination. En mode monodentate, et même bidenté avec des liaisons de coordination peuvent avoir lieu par l'oxygène carbonyle du groupe carboxylique ou à travers l'oxygène hydroxyle.

Dans le contexte des réactions [2+2] de photocycloaddition à l'état solide sur le plan topo chimique de l'acide cinnamique et de ses dérivés [78]. Schmidt a réalisé que l'alignement des oléfines dépendait principalement des interactions non covalentes des carboxylates et d'autres interactions des groupes d'oléfines des acides cinnamiques dans leurs polymorphes. Les postulats empiriques ont ouvert la voie au développement significatif de la photochimie organique à l'état solide et l'apparition du domaine « ingénierie cristalline » [78]. En dehors

de cela, il y a la possibilité que la double liaison oléfinique (C=C) puisse participer mais aucun travail n'ayant été reporté dans la littérature avec ce mode de coordination [79].

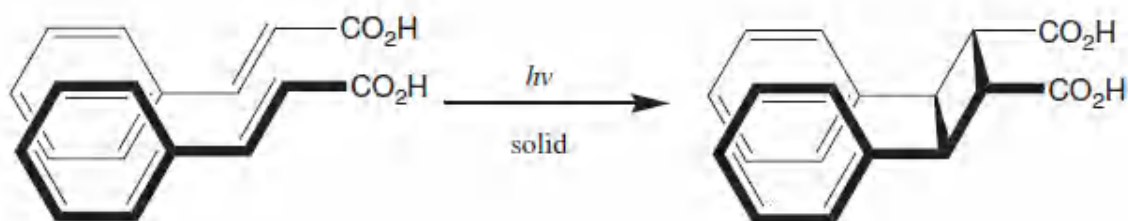


Figure I.13: Photodimérisation à l'état solide de β -acide cinnamique.

b)- Choix du Co-ligand (groupement coordonnant)

Il est intéressant d'observer que l'influence du Co-ligand pyridinique ajouté, les composés résultant présentent une grande diversité dans leurs structures, qui diffèrent considérablement des complexes formés en l'absence des Co-ligands même les recherches des polymères de coordination impliquant que les ligands azotés dérivés du motif pyridine sont les plus utilisés [80]. Un des ligands polypyridine nommé 1,10 phénanthroline (**Figure I.14**) est couramment utilisé dans la formation de différents complexes [81-83], puisque l'azote de la pyridine aide parfois les réseaux polymériques à être soluble dans les solvants organiques pour l'obtention des monocristaux et peuvent servir à contourner les problèmes de volatilité en formant de nouvelles géométries moléculaires [84]. Ce ligand neutre de formule $C_{12}H_8N_2$ qu'il soit chélatant peut inhiber l'expansion de la structure polymérique pour donner des polymères de coordination de molécules de faible dimensionnalité ou de dimension zéro [85].

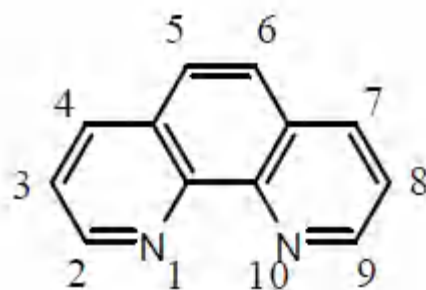


Figure I.14 : la structure du 1,10 Phénanthroline.

Sa préorganisation des atomes d'azote pour la complexation est également un facteur important, dont la forte stabilité des complexes à base de la phenantroline par rapport à ceux impliquant le ligand bipyridine [86]. Ainsi, l'exploration des divers modes de coordination des groupes carboxyliques, a récemment révélé une coordination inhabituelle des carboxylates de métaux d'alcalino-terreux avec diverses amines telles que 1,10 phénanthroline et 2,2' Bipyridine [87-89]. Cependant, très peu d'utilisation de ces ligands dans la chimie de coordination des métaux du groupe 2 sont connus. Dans cette contribution, nous rapportons la synthèse et la caractérisation spectrale et structurale des complexes mono-carboxylate de magnésium, calcium, strontium et de baryum qui incorporent Un/des ligands phénants chélatants supplémentaires.

I-4 La chiralité

Les molécules chirales, qui se présentent sous deux formes énantiomères images l'une de l'autre dans un miroir avec un rôle fondamental en chimie et biochimie[90], cette notion s'applique à des molécules qu'a des assemblages de plus grandes tailles comme les réseaux moléculaires telles que l'ADN, les protéines ou les sucres qui sont pratiquement toutes chirales, ces récepteurs biologiques sont naturellement présents mais préférentiellement sous une forme énantiomérique.

La forme d'un seul énantiomère sera qualifié pure (ou optiquement pure) décrite par sa configuration absolue (R/S, D/L). Très souvent, seul un énantiomère possédera une activité pharmacologique tandis que l'autre sera toxique comme l'a montré l'utilisation de la Thalidomide qui peut avoir de graves conséquences pour la santé, ou au mieux inactif lors de la reconnaissance par le site actif de la macromolécule biologique cible [91]. Il est donc nécessaire de développer des méthodologies de synthèse permettant l'accès privilégié à un seul énantiomère. De nos jours, existe deux voies permettant l'accès privilégié à un seul énantiomère, soit par méthode synthétique ou par la séparation d'un mélange équimolaire dit racémique, ces deux nécessitent à la fois la présence d'un support chiral.

I-4-1- La voie synthétique

Les chimistes s'efforcent donc de synthétiser un seul énantiomère de grande pureté d'une molécule cible. Parmi les différentes stratégies possibles, la catalyse asymétrique qui représente un enjeu pour la chimie verte [92], considérée la plus avantageuse car elle permet

à partir d'une faible quantité du catalyseur chiral de produire de grandes quantités d'un énantiomère pur [93].

En phase homogène, elle constitue une stratégie très attractive comme en témoigne par le grand nombre de publications ainsi l'attribution du prix Nobel en 2001 à Knowles [94], Noyori [95] et Sharpless [96]. Elle utilise habituellement des supports de réaction sous forme de complexes métalliques chiraux, considérée la plus efficace en point de vue du rendement et d'énantiosélectivité qui sert de former des molécules optiquement pures à partir des molécules achirales. Pour des réactions d'hydrogénation, d'époxidation ou de réduction. Cependant elle reste la plus utilisée au domaine industriel notamment dû au coût élevé des catalyseurs chiraux et à la difficulté de les récupérer et les réutiliser après réaction [97].

En phase hétérogène cette méthode permet aisément de récupérer le catalyseur qui reste en suspension dans le milieu réactionnel qui est habituellement préparé par l'immobilisation des complexes métalliques chiraux actifs sur des supports solides via des liaisons covalentes ou d'autres interactions physiques. Parmi les supports les plus utilisés, on retrouve la silice poreuse, les polymères organiques, ou encore les zéolithes [98-100]. Mais cette méthode elle a des limites, car c'est difficile de contrôler précisément l'arrangement des sites actifs au sein du support et leur distribution est la plupart du temps est aléatoire. Certains sites sont souvent inaccessibles au substrat réduisant l'efficacité et l'énantiosélectivité du processus catalytique comparé à son homologue en catalyse homogène [100-101].

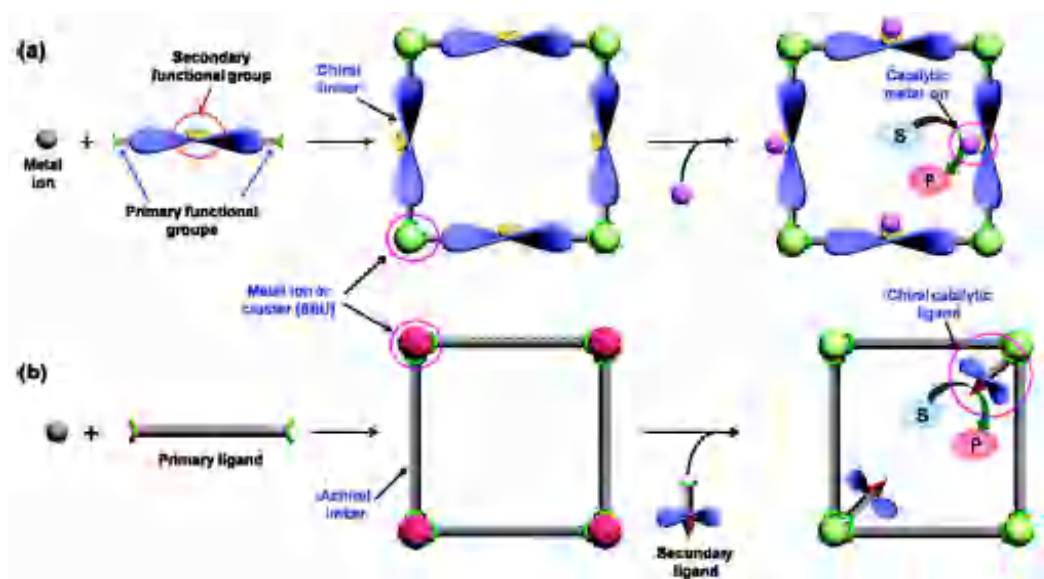


Figure I.15: Stratégies représentatives de la voie synthétique à base des catalyseurs asymétriques [102].

I-4-2- La voie séparative

Elle est basée sur l'obtention de molécules optiquement pures à partir d'un mélange racémique. Elle repose donc sur la reconnaissance spécifique d'un énantiomère donné.

a)- La reconnaissance énantiomérique

Elle est réalisée par des interactions entre un hôte (support chiral) et un invité chiral « host-guest chemistry » [103-104]. Le support utilisé (une molécule ou architecture ...) qui est asymétrique et interagit différemment avec deux énantiomères ou spécifiquement un énantiomère via des interactions intermoléculaires [101]. Ces dernières peuvent être des liaisons hydrogènes, des interactions dipôle-dipôle, interactions π - π , liaison de coordination ou interactions de van der Waals, comme la chiralité directement liée dans le cas des molécules, à l'arrangement spatial des atomes au sein de leurs structures. Des phénomènes stériques (ou répulsion de Pauli) peuvent également conduire à des différentes affinités entre un hôte chiral et deux énantiomères [105].

b) -Les méthodes

Elles reposent sur la formation d'entités secondaires (diastéréoisomères par exemple) par réaction entre un agent optiquement pur et un racémate conduisant à l'obtention d'énantiomères séparés. On parle dans ce cas de résolution chirale. Parmi les méthodes les plus utilisées. On retrouve principalement:

- la résolution par cristallisation (via des complexes d'inclusion par exemple) [106-109].
- les techniques d'extraction liquide-liquide [110].
- la chromatographie (HPLC, GC) [111-112].

Bien que la résolution par cristallisation soit largement utilisée dans le domaine industriel, les autres méthodes se limitent habituellement à leurs utilisations à l'échelle du laboratoire, notamment dû à leur coût de revient et à la nécessité d'un appareillage spécifique [113].

La partie qui suit rend compte la possibilité de gérer des polymères de coordination chiraux (composés métallo-organiques) pour la catalyse asymétrique car les ligands chiraux qui les constituent jouent le rôle des catalyseurs énantiosélectifs [114-115].

I-5 Les ligands hybrides/chiraux fonctionnalisés basés sur les NHCs

A l'heure actuelle, plusieurs types de ligands hybrides ont été rapportés dans la littérature. La recherche dans la chimie des ligands P, O [116,117] nous ont également motivés à mener certaines études d'une nouvelle classe de ligands hybrides C, O basés sur les carbènes *N*-hétérocycliques (abrégiés par NHCs) [118] de haute performance dans le domaine de la synthèse organique et de la catalyse. Des efforts substantiels ont été faits pour caractériser et comprendre leurs natures électroniques qui représentent essentiellement un carbone carbénique à l'état d'oxydation (II) considérés hautement réactifs et possèdent une chimie importante, parmi les composés de carbone [119-122].

Pendant longtemps ils ont été considérés comme des molécules sur-réactives et à vie courte qui ne pouvaient pas être isolées sans dimérisation (**Figure I.16**) [123-124].

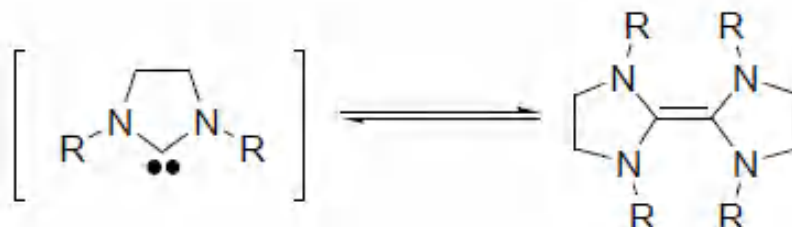


Figure I.16 : dimérisation des carbènes.

Les carbènes *N*-hétérocycliques sont des composés neutres cycliques comportant un carbone divalent à six électrons de valence compris dans un hétérocycle contenant au moins un atome d'azote. Ils peuvent être classés en quatre grandes familles qui sont représentés dans la (**Figure I.17**) [125], les plus couramment rencontrés sont ceux qui ont des noyaux imidazoles riche en électrons, fournit une structure appropriée qui stabilise le centre carbène [126-127].

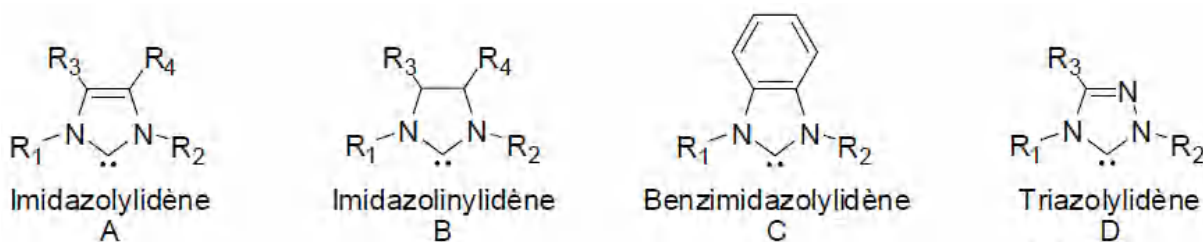


Figure I.17: les quatre grandes familles des ligands carbènes *N*-hétérocycliques.

L'utilisation de ces systèmes en tant que ligands était limitée jusqu'à la première synthèse d'un NHC libre isolé par Arduengo en 1991 [128], soit un carbène singulet (présence d'un doublet électronique et d'une orbitale vacante), incorporé dans un hétérocycle azoté [129], fut le premier carbène stable basé sur un cycle imidazol-2-ylidène, ayant des groupes adamantyles comme substituants sur les atomes d'azote (**Figure I.18**). Cette structure a été censée d'être protégée de la dimérisation, mais plus tard l'isolement des NHCs avec *N*-substituants moins volumineux que l'adamantyle, a clairement indiqué que le facteur stérique contribue néanmoins à la stabilité et à la réactivité des NHCs (Denk et co-workers) [130].

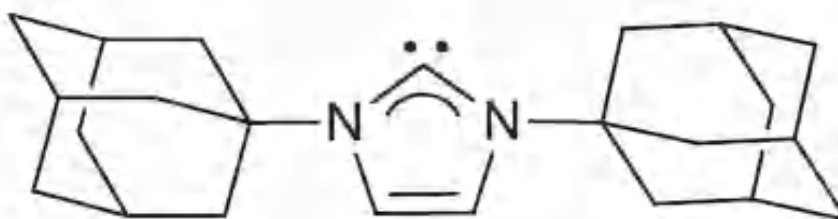


Figure I.18 : Le premier NHC stable [123].

La série imidazol-2-ylidène à changer l'attente habituelle [131-133], ils ont attiré une attention considérable [134] avec des stabilités facilement manipulées sous atmosphère inerte et à température ambiante [135]. Dès lors, plusieurs publications théoriques décrivant les propriétés électroniques et stériques de cette nouvelle classe de composés [136-141].

Ils possèdent un caractère ambivalent, et font de meilleurs ligands σ -donneurs (riches en électrons) que les amines et la plupart des phosphines ce qui leur permet de former des complexes métalliques très stables, même si pendant longtemps ont été considérés comme de purs σ -donneurs. Aujourd'hui, il est avéré que leur caractère π -accepteur non-négligeable contribue à la stabilité des complexes métalliques formés. La rétro-donation du métal vers le

ligand peut aller jusqu'à 30 % de l'énergie totale d'interaction orbitalaire du complexe (**Figure I.19**) [142], donc ils procèdent des propriétés aussi bien nucléophiles et réagissent avec tout électrophile présent qui fait d'eux des molécules très intéressantes pour la chimie organique qui peuvent être utilisées en tant que réactifs.

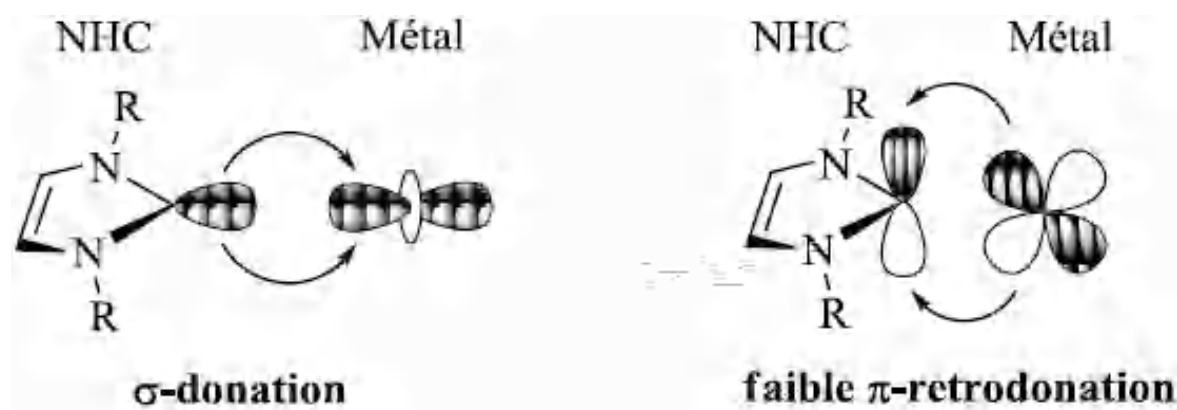


Figure I.19: Interactions orbitales entre métal et NHC.

La possibilité de moduler facilement à la fois l'environnement stérique du ligand, ainsi que ses propriétés électroniques, rend le design de ces espèces virtuellement infini [125], comme illustré dans la **Figure I.20**.

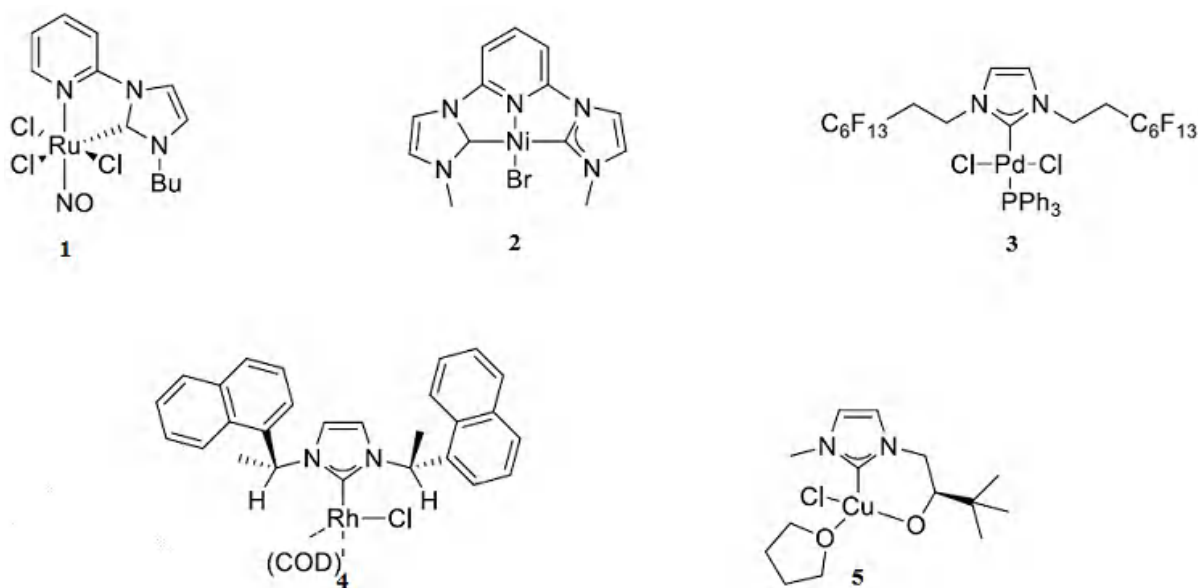


Figure I.20 : Quelques exemples des NHCs utilisés en catalyse.

Intrinsèquement, les NHCs sont caractérisés par des capacités d'acceptation fortes mais médiocres, ce qui se traduit par une stabilité chimique et une polyvalence de coordination, leur permet de coordonner avec de nombreux métaux, allant des métaux d'alcalino-terreux et des métaux de transition aux métaux des terres rares [143]. On peut considérer que l'utilisation répandue du NHC dans la chimie des métaux de transition est fortement liée à la découverte du carbène d'argent itinéraire de transfert par Lin [144], et la variante de l'original protocole d'Öfel et Wanzlick qui ont ouvert la porte à la fonctionnalisation des NHCs, lorsque la réactivité du groupe fonctionnel empêche l'isolement du carbène libre.

diverses fonctionnalisations possibles sont introduites par leurs groupes d'ailes comprennent la chiralité [145-146], phosphane [147-149], amines [150-152] aryl et alcoxyde [153-155] acides carboxyliques [156-158], esters [156] et amides [159-161]. Ces substituants affine le caractère lipophile/hydrophile des complexes [162]. Sachant aussi que souvent les groupes fonctionnels anioniques fournissent des unités d'ancrages qui se lient fortement au métal, les acides carboxyliques et les amides sont les plus utilisés pour influencer les propriétés d'un complexe métal-carbène par des motifs de liaisons hydrogènes supramoléculaires [157-158]. La fonctionnalisation peut être introduite par le squelette par réaction d'annélation, ou comme chiralité [161], ou même en tant que groupe fonctionnel.

Le premier exemple d'un NHC chiral qui est le précurseur du composé **7.4**, décrit par Hermann *et al.* [163]. Le catalyseur **7.5** a récemment été développé par Hong *et al.* Pour des réactions d'alkylation allyliques asymétriques sur des dérivés naphthalènes [164].

Il a fallu attendre 2001 jusqu'à la fin de 2002 et les travaux de Burgess pour pouvoir apparaître le premier catalyseur comportant un ligand NHC chiral vraiment efficace, depuis lors, le domaine s'est considérablement développé [165]. Il y a de divers efforts pour développer de nouveaux réseaux fonctionnels mais en poursuivant les 2 avantages (fonctions et stabilités). De plus, avoir des polymères ou MOFs contenant l'imidazolium ont attirés un essor intérêt ces dernières années hautement poreux et stable est toujours un défi. Ces lieux comme ligands aient été utilisés en raison de leurs propriétés intrinsèques, leurs réseaux ont des structures, des fonctionnalités et des applications diversifiées [166].

I-6 Objectif

Notre intérêt réside à la synthèse d'un carbène fonctionnalisé avec une chiralité supplémentaire, dont les propriétés stéréoélectroniques peuvent être facilement modifiées en utilisant une approche modulaire. En outre, les matières premières doivent être facilement disponibles dans le commerce ainsi la synthèse doit être économique en respectant toujours l'approche de la chimie verte.

Les ligands imidazolium fonctionnalisés qui contiennent des groupes acides carboxyliques à l'extrémité, attirent une grande attention en organocatalyse en tant que précurseurs des NHC ayant deux caractéristiques de conception [166]. Où les entités NHC forment le noyau du ligand [167-168] sont annexées aux lieux existants [169], qui règlent facilement de la structure ou de la fonction différente est attendue [170]. Les sels d'imidazolium ont montré un potentiel comme matériaux anticancéreux, en les modifiant, la fonctionnalité, l'efficacité et les utilisations pratiques de ces composés sont modifiées. S'appuyant sur des recherches antérieures du laboratoire Young, les sels d'imidazolium semblent promoteurs comme chimiothérapies dans le traitement de divers cancers [171].

Selon ce contexte que la partie de recherche de stage s'inscrit, il s'agit des composés d'imidazolium fonctionnalisés chiraux zwitterioniques, comme de bons exemples de lieux pour les potentiels catalytiques des complexes et NHC.

Références bibliographiques

- [1] R.D. Shannon., *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751-767.
- [2] C. Bellini., thèse de doctorat, Université de Rennes 1, (2016).
- [3] a) D.K. Cowan., U.S. Patent 4,544767, (1985) ; b) D.C. Chandler., C. Roger & M. Hampden-Smith., *J. Chem. Rev.* 93 (1995) 1205 ; c) J.T. Boyle., D.C. Bucheit., A.M. Rodriguez., N.H. Al-Shareef., A.B. Hernandez., B. Scott & W.J. Ziller., *J. Mater. Res.* 9 (1996) 2246.
- [4] a)M.Westerhausen., S. Schneiderbauer., N.A. Kneifel., Y. Sörtl., P. Mayer., H. Nöth., Z. Zhong., J.P. Dijkstra& J. Feijen., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3432 ; b) M.K. Fromm & D.E. Gueneau., *Polyhedron* 23 (2004) 1479.
- [5] a)A.C. Evans., R. Guerremont& L.D. Rabenstein., H. Siegel., *Metals Ions in Biological Systems.*, Ed. Marcel-Dekker : New York. Vol 9. (1979) p 41 ; b) J.M. Kendrick., T.M. May., J.M. Plishka& D.K. Robinson., *Metals in Biological Systems.* Ellis Horwood : New York (1992) p 57-65.
- [6] T. Doyne., *Adv. Protein Chem.* 22 (1966) 600.
- [7] C.H. Freeman., *Inorganoc Biochemistry.* J. Eichhorn. Ed. Marcel-Dekker : New York. Vol 1 (1979) p 129.
- [8] S.N. Poonia& V.A. Bajaj., *Chem. Rev* 79.(1979) 389.
- [9] C.N.R. Rao., S. Natarajan& R. Vaidhyanathan., *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1466
- [10] J.L.C. Rowsell& O.M. Yaghi., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2006) 1304.
- [11] R. Coa., D.F. Sun., Y.C. Liang., M.C. Hong., K. Tatsumi& Q. Shi., *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2087-2094.
- [12] Y. Yan., C.D. Wu., X. He., Y.Q. Sun & C.Z. Lu., *Cryst. Growth.Des.*5 (2005) 821-827.
- [13] E.V. Anokhina., M. Vougo-Zanda., X.Q. Wang & A.J. Jacobson., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15000-15001.
- [14]S.Q. Zang., Y. Su., Y.Z. Li., Z.P. Ni & Q.J. Mang., *Inorg. Chem.* 45 (2006) 174-180.
- [15] S. Harder., *Chem. Rev.* 110 (2010) 3852-3876.
- [16] M.S. Hill., D.J. Liptrot& C. Weetman., *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1268-1292.

- [17] D.N. Dybtsev., H. Chun., S.H. Yoon., D. Kim & K. Kim., Microporous manganese formate: a simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 32-33.
- [18] Z. Liu., P.I. Djurovich., M.T. Whited & M.E. Thompson., Cu₄I₄ clusters supported by P⁺N-type ligands: new structures with tunable emission colors. *InorgChem*, 51 (2011) 230-236.
- [19] L.E. Kreno., K. Leong., O.K. Farha., M. Allendorf., R.P. Van Duyne & J.T. Hupp., Metal-organic Framework materials as chemical sensors. *Chem Rev*, 112 (2011) 1105-1125.
- [20] P. Nugent., Y. Belmabkhout., S.D. Burd., A.J. Cairns., R. Luebke., K. Forrest., T. Pham., S. Ma., B. Space., L. Wojtas & M. Eddaoudi., Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature*, 495 (2013) 80-84.
- [21] A. Corma., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev*, 97(1997) 2373-2420.
- [22] Y. Shibata., CAN 11:5339, *Journal of the College of Science*, Imperial University of Tokyo, 37 (1916) 1-17.
- [23] J.C. Bailar., J. Coordination polymers. *Interscience: New York*, 1(1964) 1-25.
- [24] B.F. Hoskins & R. Robson., *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5962.
- [25] B.F. Hoskins & R. Robson., *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1546.
- [26] J.R. Long & O.M. Yaghi., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1213.
- [27] C. Janiak., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003) 2781-2804.
- [28] S.R. Batten., "Coordination polymers". *Current Opinion in solid state & Materials Science*. 5 (2001) 107.
- [29] J.L.C. Rowsell & O.M. Yaghi., "Metal-Organic frameworks : a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*., 73 (2004) 3.
- [30] D. Specklin., thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2014.

- [31] A. Gasnier., Le cyclame, une plateforme modulaire pour la conception de polymères de coordination : de la molécule "switch" au matériau moléculaire dynamique. Matériaux. Université Joseph-Fourier- Grenoble I, (2008).
- [32] a) S.R. Batten., M.N. Suzanne & D.R. Turner., *Coordination Polymers : Design, Analysis and Application* RSC Publishing (2009) ; b) L.R. MacGillivray., *Metal-Organic Frameworks : Design and Application*. Wiley (2010); c) D. Farruseng., *Metal-Organic Frameworks : Applications from Catalysis to Gas Storage*.Wiley (2011).
- [33] K. Uemura., R. Matsuda & S. Kitagawa., Flexible microporous coordination polymers. *J. Solide State Chem.*, 178 (2005) 2420-2429.
- [34] a) [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General Information/basf basolite handout 051908.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General%20Information/basf_basolite_handout_051908.pdf) ;
- b) [http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science products.html?TablePage=103996366](http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science%20products.html?TablePage=103996366).
- [35] S. Kitagawa., R. Kitaura& S-I Noro.,*Angew.Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334-2375.
- [36] S. Kitagawa& S. Noro., 7.5 – Coordination Polymers: Infinite SystemsA2 – McCleverty, Jon A, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, T.J. Meyer., Editor (2003), Pergamon: Oxford. 231-261.
- [37] M. Boutebdja., thèse de magistère, Université de Constantine 1, (2011).
- [38] A.Y. Robin& K.M. Fromm., Coordination polymer networks with O-and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (15-16) (2006) 2127-2157.
- [39] H-C. Zhou., J.R. Long & O.M. Yaghi., *Chem. Rev.* (2012) 112.
- [40] P. Larpent., thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2013.
- [41] R.J. Kuppler& al., *Coord.Chem.Rev.*253 (2009) 3042.
- [42] W. Clegg., *Compreh, Coord, Chem.*, 1 (2004) 579-583.

- [43] M. Du., H. Cai & X-J Zhao., Two-dimensional CuII and first PbII coordination polymers based on a flexible 1,4-cyclohexanedicarboxylate ligand displaying different conformations and coordination modes. *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 4034-4038.
- [44] L. Xue & al., A noninterpenetrating 3D coordination network with rare (4, 6)-connected $(4.5^3.6^2)2(4^2.5^6.6^4.8^3)$ topology. *Journal of Molecular Structure*, 832 (2007) 132-137.
- [45] K-T. Youm & al., A Non interpenetrating Three-Dimensional 4669 Iron (ii) Coordination Polymer Built with a Trigonal-Antiprismatic Iron (ii) Metalloligand. *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 4003-4007.
- [46] H.K. Chae & al., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, 427 (2004) 523-527.
- [47] Y-H. Liu & al., A Robust, Thermally Stable Porous Framework through a Combination of a 2-D Grid and a Cadmium Dicarboxylate Cluster Chain ($H_2bpcd = 2,2'$ -Bipyridil- 4,4' dicarboxylic Acid). *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 2592-2597.
- [48] J.C. Mao., Z. Wang & A. Clearfield., New Lead Inorganic-Organic Hybrid Microporous and Layered Materials: Synthesis, Properties, and Crystal Structures. *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 6106-6111.
- [49] X-F. Zhang & al., A three-dimensional lead(II) coordination polymer: poly[aqua- μ -imidazole-4,5-dicarboxylato-lead(II)]. *Acta Crystallographica C*, 62 (2006) 617-619.
- [50] J. Yang & al., Organic-Acid Effect on the Structure of a Series of Lead(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 6542-6555.
- [51] a) H.H. Giese., H. Noth., H. Schwenk & S. Thomas., *Eur. J. Inorg. Chem*, 10 (1998) 941-943.
b) K.M. Fromm & R.D. Bergougnant., *Solid State Sci*, 9 (2007) 580-587.
c) K.M. Fromm., *Angew. Chem. Int. Edit*, 36 (1997) 2799-2801.
- [52] J.L.C. Roswell & O.M. Yaghi., *Angew. Chem. Int. Edit*, 44 (2005) 4670-4679.
- [53] Y. Yang., G. Jiang., Y.Z. Li., J.F. Bai., Y. Pan & X.Z. You., *Inorg. Chem. Acta*, 359 (2006) 3257-3263.
- [54] L.D. Sarson., K. Ueda., R. Takeuchi & S. Shinki., *Chem. Commun*, 18 (1996) 619-620.

- [55] S. Fox., I. Busching., W. Barklage & H. Strasdeit., *Inorg. Chem*, 46 (2007) 818-824.
- [56] a) D. Henschel., O. Moers., E. Blaschette & P.G. Jones., *Z. Anorg. Allg. Chem*, 628 (2002) 690-964.
b) R. Murugvel., V.V. Karambelkar., G. Anantharaman & M.G. Walawalkar., *Inorg. Chem*, 39 (2000) 1381
- [57] A.P. Cote & G.K.H. Shimizu., *J. Chem. Eur*, 9 (2003) 5361- 5370.
- [58] R. Murugavel., P. Kumar., M.G. Walawalkar & R. Mathialagan., *Inorg. Chem*, 46 (2007) 6828-6830.
- [59] a) R.I. Walton., *Chem. Soc. Rev*, 31 (2002) 230-238.
b) S. Qiu & G. Zhu., *Coord. Chem. Rev*, 253 (2009) 2891-2911.
- [60] F.M.A.S. Carvalho, N.S. Fernandes, M.I.G. Leles & al., *J. Therm Anal Cal*, 59 (2000) 669-674.
- [61] D. Lee., P.L. Hung., P. Spingler & S.J. Lippard., *Inorg. Chem*, 41 (2002) 521-531.
- [62] R.L. Rardin., P. Poganiuch., A. Pino., D.P. Goldberg., W.B. Tolman & S.J. Liu., *J. Am. Chem. Soc*, 114 (1992) 5240-5244.
- [63] M. Geraghty., V. Sheridan., M. McCann., M. Devereux & V. McKee., *Polyhedron*, 18 (1999) 1205-1211.
- [64] M. Devereux., M. McCann., V. Leon & J. Wilkaria., *Polyhedron*, 19 (2000) 1205-1211.
- [65] I. Imaz, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2005
- [66] X. Fan., thèse de doctorat, Université européenne de Bretagne, 2015.
- [67] W. Huang., D. Wu., P. Zhou., W. Yan., D. Guo., C. Duan & Q. Meng., *Crystal Growth and Design*, 9 (2009) 1361-1369.
- M.A. Fernandes., D.C. Lavendis & C.B. Koning., *Cryst Engineer*, 4 (2001) 15-31.
- [68] V. Vrdoljak., B. Prugovečki., D. Matković-Čalogović., P. Novak & M. Cindrić., *Inorganica Chimica Acta*, 363 (2010) 3516-3522.
- [69] M.A. Fernandes., D.C. Lavendis & C.B. Koning., *Cryst Engineer*, 4 (2001) 15-31.

- [70] M.A. Fernandes & D.C. Lavendis., *Acta Crystalloogr Sec B*, 60 (2004) 15-34.
- [71] A. Iman., B. Vera., D. Li., G. Chengyun., K. Kathleen., E. Volker., W. Gerhard & M. Bruce., *Cryst Growth Design*, 5 (2005) 7-10.
- [72] A. Shinbyoung., K.D.M. Harris., M. Benson & M.S. Dimple., *J. Solide. State.Chem*, 10(2001) 61-156.
- [73] D.M. Samantha., J. Matthew., H. Peter & L. Samantha., *SpectrochimActa Part A*, 59(2003) 35-629.
- [74] A.J. Muller., J.S. Bowers., J.R. Eubanks., C.C. Geiger & J.G. Santobianco, US Patent 5 (1999).
- [75]R. Najjar., W. de Oliveira., J. Batista Carducci & M. Watanabe., *Polyhedron* 8 (1989) 1157-1161.
- [76] E. Dubler., U.K. Haering., K.H. Scheller., P.H. Baltzer& H. Sigel., *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3785- 3792.
- [77] B. Ravindran., G. Madhurambl., M. Mariappan., K. Ramamurthi& S.C. Mojumdar.,*J. Thermal. Anal.Calorim*, 104 (2011) 909-914.
- [78] G.M.J. Schimdt., *Pure & Appl. Chem.* 27 (1971) 647-678.
- [79] A.K. Narula., B. Singh., P.N. Kappor& R.N. Kapoor., *Transition. Met. Chem.* 8 (1995) 195-198.
- [80] P.J. Steel., *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 243-250.
- [81] A. Hazell., *Polyhedron*, 23 (2004) 2081-2083.
- [82]M. Bakir., S. Paulson &al., *Inorg. Chem*,31 (1992) 1129-1138.
- [83] A.W. Cordes., B. Durham &al., *J. Coord.Chem.*11 (1982) 251.
- [84] K.C. Mondal., O. Sengupta&al., *R. Soc. Chem.* 10(2008) 767-772.
- [85] R. Murugavel& R. Korah., *Inorg. Chem.* 46 (2007) 11048-11062.
- [86]A. Garnier., thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, (2008).

- [87] A. Datta., N.K. Karan., S. Mitra & E.R.T. Tiekink., *Polyhedron* 21 (2002) 2237-2247.
- [88] a) S.R. Chowdhury., T. Komiyama., Y. Yukawa & R. Bhattacharyya., *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 1117-1119.
- b) Z. Yan., C.S. Day & A. Lachgar., *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4499-4505.
- c) A. Datta., G.M.G. Hossain., N.K. Karan., M.K. Abdul Malik & S. Mitra., *Inorg. Chem. Commun* 6 (2003) 266-269.
- [89] D.T. de Lill., D.J. Bozzuto & C.L. Cahill., *Dalton Trans* (2005) 2111-2115.
- [90] A. Rodger & B. Norden., *J. Med. Chem.* 40 (1997) 4160-4167.
- [91] *L'Usine Nouvelle*, 2633 (mars 1998).
- [92] P.T. Anastas & J.C. Warner., *Green Chemistry : Theory and practice*, Oxford University Press : New York (1998).
- [93] P. Lazlo., « CHIMIE- la chimie aujourd'hui », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté **septembre 2014**, URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/chimie-la-chimie-aujourd'hui/>.
- [94] W.S. Knowles., *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1998-2007.
- [95] R. Noyori., *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2008-2023.
- [96] K.B. Sharpless., *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2024-2032.
- [97] H.U. Blaser., F. Spindler & M. Studer., *Appl. Catal. A Gen.* 21 (2001) 119-143.
- [98] M. Heitbaum., F. Glorius & I. Escher., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4732-4762.
- [99] D.C. Sherrington., *Catal. Today*, 57 (2000) 87-104.
- [100] P. McMorn & G.J. Hutchings., *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 108-122.
- [101] N.M. Maier., S. Schefzick., G.M. Lombardo., M. Feliz., K. Rissanen., W. Linder., K.B. Lipkowitz., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8611.
- [102] M. Yoon., R. Srirambalaji & K. Kim., *Chem. Rev.* 112 (2012) 1196-1231.
- [103] J.M. Lehn., *Supramolecular Chemistry : Concept and Perspectives*, Wiley-VCH (1995).

- [104] J.D. Cram & J.M. Cram., *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1991).
- [105] W.H. Pirkle & T.C. Pochasky., *Chem. Rev*, 89 (1989) 347-362.
- [106] F. Faigl., E. Fogassy., M. Nogradi., E. Palovics., J. Schindler, *Tetrahedron : Asymmetry*, 19 (2008) 519.
- [107] E. Fogassy., M. Nogradi., D. Kozma., G. Egri., E. Palovics., V. Kiss, *Org. Bio. Chem.* 4 (2006) 3011.
- [108] M. Leeman., G. Brasile., E. Gelens., T. Vries., B. Kaptein., R. Kellogg, *Angew. Chem. Int. Ed*, 47 (2008) 1287.
- [109] X.X. Zhang., J.S. Bradshaw., R.M. Izatt, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3313.
- [110] B. Schuur., B.J.V. Verkuijl., A.J. Minnaard., J.G. de Vries., H.J. Heeres., B.L. Feringa, *Org. Bio. Chem.* 9 (2011) 36.
- [111] V.A. Davankov., *J. Chromatogr. A*, 666(1994) 55-76.
- [112] T. Jira., A. Bunke., M.G. Schmid & G. Gübitz., *J. Chromatogr. A*, 761 (1997) 269-275.
- [113] M. Steensma., N.J.K. Kuipers., A.B. Hann., G. Kwant, *Chirality*, 18 (2006) 314.
- [114] M. Torres., A. Maisse-François & S. Bellemin-Laponnaz., "Highly Recyclable Self-Supported Chiral Catalysts for the Enantioselective α -Hydrazination of β -Ketones " *ChemCatChem*, 5 (2013) 3078-3085.
- [115] M. Torres-Werlé., A. Nano., A. Maisse-François & Bellemin-Laponnaz., " Asymmetric benzoylation and Henry reaction using reusable polytopic bis (oxazoline) ligands and copper (II)", *New Journal of Chemistry*, 38. (2014) 4748-4753.
- [116] J. Heinicke., N. Peulecke., M. Köhler., M. He & W. Keim., *J. Organomet. Chem*, 690 (2005) 690.
- [117] a) C-Y. Guo., N. Peulecke., M.K. Kindermann & J.W. Heinicke., *J. Polym. Sci. A, Chem Polym*, 47 (2009) 258 ; b) D.G. Yakhvarov., K.R. Basvani., M.K. Kindermann., A.B. Dobrynin., I.A. Litvinov., O.G. Sinyashin., P.G. Jones & J. Heinicke., *Eur. Inorg. Chem*, (2009) 1234.

- [118] S. Saravanakumar., Phdthesis (Ernst-Moritz-ArndtUniversity Greifswald, Greifswald, (2006)).
- [119] J.W. Baron., R.N. Bertoniere., R.M. Decamp., W.G. Griffin., E.M. Hendrick., M. Jones., Jr., H.R. Levin., A.R. Moss., B.M. Sohn., *Carbenes* ; M. Jones., Jr & R.A. Eds., John Wiley & Sons : New York, 1 (1973).
- [120] L.G. Closs., P.P. Gaspar., S.G. Hammond., D.H. Hartzler., C. Macay., D. Seyferth., M.A. Trozzolo., E. Wasserman., *Carbenes* ; A.R. Moss., M. Jones & Jr., Eds., John Wiley & Sons : New York, II (1975).
- [121] W. Kirmse., *Carbene Chemistry* Academic Press, Inc : New York, 1 (1971).
- [122] J. Hine., *Divalent Carbon* ; The Ronald Rem Co : New York, (1964).
- [123] A.J. Arduengo III., R.L. Harlow & M. Kline., *J. Am. Chem. Soc*, 113 (1991) 361-363.
- [124] A.J. Arduengo III., M. Kline., J.C. Calabrese & F. Davidson., *J. Am. Chem. Soc*, 113 (1991) 9704-9705.
- [125] S. Diez-Gonzalez., N. Marion & P.S. Nolan., *Chem Rev*, 109 (2009) 3612.
- [126] A. Tudose., A. Demonceau & L. Delaude., *J. Organomet. Chem*, 691 (2006) 5356-5365.
- [127] D. Bourissou., O. Guerret., F.P. Gabbai & G. Bertrand., *Chem. Rev.* 100 (2000) 39-92.
- [128] a) A.J. Arduengo., R.L. Harlow & M. Kline., *J. Chem. Soc*, 113 (1991) 361 ; b) A.J. Arduengo., *Acc. Chem. Res*, 32 (1999) 913.
- [129] T. Weskamp., V.P. Böhm & W.A. Hermann, *J. Organomet. Chem.* 600 (2000) 12-22.
- [130] M.K. Denk., J.M. Rodezno., S. Gupta & A.J. Lough., *J. Organomet. Chem.* 617 (2001) 242-253.
- [131] J.A. Arduengo., L.R. Harlow & M. Kline., *J. Am. Chem. Soc*, 113 (1991) 361.
- [132] J.A. Arduengo., III., R.V.H. Dias., L.R. Harlow & M. Kline., *J. Am. Chem. Soc*, 114 (1992) 5530.
- [133] N. Kuhn & T. Kratz., *Synthesis* 1993 (1993) 561.

- [134] a) A.D. Dixon & J.A. Arduengo., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4180 ; b) J.A. Arduengo., III., R.V.H. Dias., A.D Dixon., L.R. Harlow., T.W. Klooster & F.T. Koetzle., *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6812.
- [135] a) A.D. Dixon., D.K. Dobbs., J.A. Arduengo., III & G. Bertrand., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1992) 8782 ; b) M. Soleilhavoup., A. Baceiredo., O. Treutler., R. Ahlrichs., M. Nieger & G. Bertrand., *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10959 ; **See also** : c) A. Igau., H. Grutzmacher., A. Baceiredo & G. Bertrand., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6463 ; d) A. Igau., A. Baceiredo., G. Trinquier & G. Bertrand., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 621.
- [136] C. Boehme & G. Frenking., *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2039.
- [137] C. Heinemann., T. Müller., Y. Apeloig & H. Schwarz., *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2023.
- [138] J. Kapp., C. Schade., A.M. El-Nahasa., P.V. Ragu & Schleyer., *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 2236.
- [139] N. Fröhlich., U. Pidum., M. Stahl & G. Frenking., *Organometallics*. 16 (1997) 442.
- [140] C. Boehme & G. Frenking., *Organometallics* 17 (1998) 5801.
- [141] J.C. Green., R.G. Scurr., P.L. Arnold & F.G.N. Cloke., *Chem. Commun.* (1997) 1963.
- [142] a) X. Hu., Y. Tang. P. Gantzel & K. Meyer., *Organometallics* 22 (2003) 612-614 ; b) D. Nemcsok., K. Wichmann & G. Frenking., *Organometallics* 23 (2004) 3640-3646 ; c) L. Cavallo., A. Correa., C. Costabile & H. Jacobsen., *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 5407-5413.
- [143] F. Wang., L.-J. Liu., W. Wang., S. Li & M. Shi., *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 804-853.
- [144] H.M.J. Wang & I.J.B. Lin., *Organometallics* 17 (1998) 972.
- [145] C.M. Perry & K. Burgess., *Tetrahedron : Asymmetry* 14 (2003) 951.
- [146] V. César., S. Bellemin-Laponnaz & H.L. Gade., *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 619.
- [147] T. Focken., G. Raabe & C. Bolm., *Tetrahedron : Asymmetry* 15 (2004) 1693.
- [148] M.H. Lee., L.O. Chiu & Y.J. Zeng., *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2004) 4313.

- [149] S. Gischig & A. Togni., *Organometallics* 24 (2005) 203.
- [150] P.L. Spencer., S. Winston & D.M. Fryzu., *Organometallics* 23 (2004) 3372.
- [151] A.S. Mungur., T.S. Liddle., C. Wilson., J.M. Sarsfield & L.P. Arnold., *Chem. Commun.* (2004) 2738.
- [152] D.A.A. Tulloch., A.A. Danopoulos., S. Kleinhenz., E.M. Light., B.M. Hursthouse & G. Eastham., *Organometallics* 20 (2001) 2027.
- [153] L.P. Anold., C.A. Scarisbrick., J.A. Blake & C. Wilson., *ChemCommun* (2001) 2340.
- [154] L.P. Anold., A.S. Mungur., J.A. Blake & C. Wilson., *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5981.
- [155] J.J. Van Veldhuizen., B.S. Garber., S.J. Kingsbury & J.H.A. Hoveyda., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2004) 4954.
- [156] Z. Fei., D.Zhao., J.T. Geldbach., R. Scopelliti & P. Dyson., *J. Chem. Eur. J.* 10 (2004) 4886.
- [157] A.Meyer., A.M. Taige & T. Strassner., *J. Organomet.Chem.* 694(2009)1861.
- [158] B. Kratochvil., J. Ondracek., J.Velisek & J. Hasek., *Acta Cryst C* 44 (1988) 1579.
- [159] M. Shi & X-H.Qian., *Appl. Organomet. Chem.* 19 (2005) 1083.
- [160] L. Ray., M.M. Shaikh & P.Ghosh., *Organometallics* 26 (2007) 958.
- [161] L. Ray., V. Katiyar., J.M. Raihan., H. Nanavati., M.M. Shaikh & P. Ghosh., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 3724.
- [162] M.A. Reynoso-Esparza., I.I. Rangel-Salas., A.A. Peregrina-Lucano., J.G. Alvarado-Rodriguez., F.A. Lopez-Dellamary-Toral., R. Manriquez-Gonzalez., M.L. Espinosa-Mcias & S.A. Cortes-Llmas., *J. Polyhedron.* 81 (2014) 564-571.
- [163] A.W. Herrmann., J.L. Goossen., C. Köcher & J.R.G. Artus., *Angew.Chem.Int.Ed.* 35 (1996) 2805.
- [164] H. Seo., D. Hirsch-Weli., A.K. Abboud & S. Hong., *J. Org. Chem.* 73 (2008) 1983.
- [165] M.T.Powell., D-R.Hou., M.C. Perry., X. Cui & K. Burgess., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8878.

- [166] A. Burgan., C.D. Doonan& C.J. Sumby., *J. Aust. Chem.* 66 (2012) 409-418.
- [167] S. Sen., N.N. Nair., T. Yamada., H. Kitagawa & P.K. Bharadwaj., *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 19432-19437.
- [168] G. Nickerl., A. Notzon., M. Heitbaum., I. Senkovska., F. Glorius& S. Kasel., *Crystal. Growth. Des* 13 (2012) 198-203.
- [169] J.M. Roberts., O.K. Farha., A.A. Sarjeant., J.T. Hupp& K.A. Scheidt., *Cryst. Growth.Des.* 11(2011) 4747-4750.
- [170]a) N. Marion & S. Diez-Gonzalez., S.P. N-Heterocyclic Carbenes as Organocatalysts.,*Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 2988-3000; b) D. Enders., O. Niemer& A. Henseler., Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* 107 (2007) 5606-5655 ; c) M. Fevre., J. Pinaud., Y. Gnanou., J. Vignolle& D. Taton., N-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis., *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2142-2172.
- [171] L.M. Stromyer., R.M. Southerland., U. Satyal., K.R. Sikder., D.J. Weader., A.J. Baughman & J.W. Youngs., Abbosh, P.H. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of a Triphenylphosphonium-Containing Imidazolium Salt Select Bladder Cancer Cell Lines. *Eur. J. Med. Chem.* 185 (2020).

Chapitre II : Techniques expérimentales et outils

II-1 Techniques de synthèse des complexes

Le détail des modes opératoires des synthèses des polymères de coordination présentés dans ce travail est exposé directement dans les chapitres les concernant.

II-2 Caractérisations des complexes

II-2-1 Diffraction des Rayons X sur monocristal

L'analyse par diffraction des rayons X des produits synthétisés a été effectuée à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'université Frères Mentouri Constantine 1 sur un diffractomètre Bruker APEX II (Figure II.1).

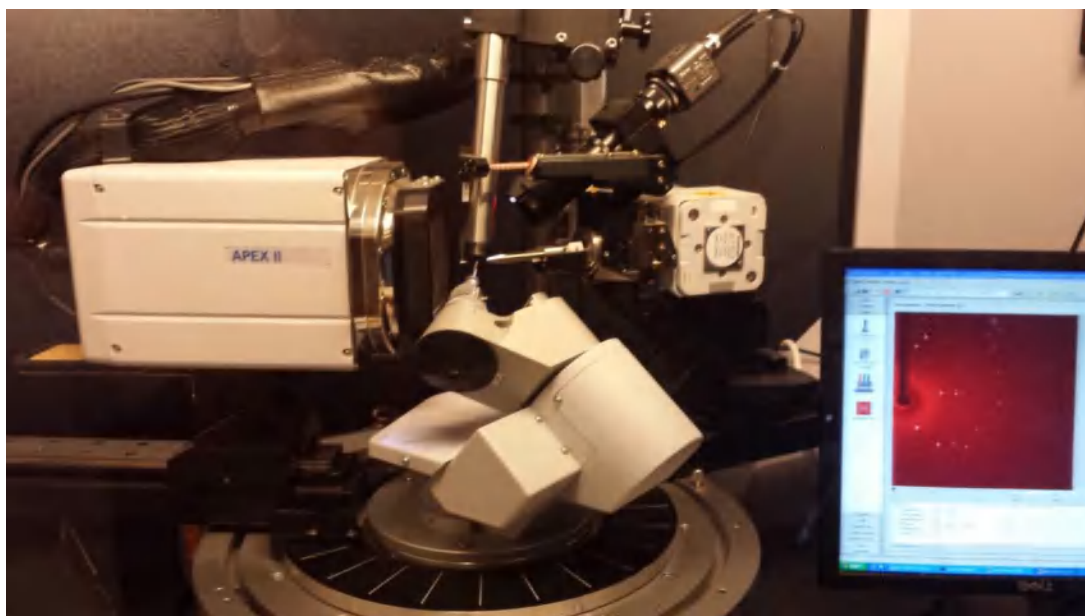


Figure II.1 : *Diffractomètre Bruker APEX II.*

Le diffractomètre Bruker Apex II avec des radiations $K\alpha$ du Molybdène monochromatique ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), équipé par un détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II). Une canne de réfrigération c'est un système basse température qui permet de maintenir le cristal à la température désirée et peut aller jusqu'à 80 K. La collecte des intensités ainsi réalisée permet la résolution de la structure de ces monocristaux.

II-2-2 Déterminations structurales

Dans une première étape, les intensités diffractées sont corrigées des effets de Lorentz polarisation et d'extinction, puis des corrections d'absorption sont réalisées à l'aide d'une méthode semi-empirique par la technique "Multi-scan" [1].

Les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide du programme SIR2002 [2]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x, y, z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F^2 , à l'aide du programme SHELXL-97 [3]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [4]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [5]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [6].

Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|}$$

$$wR = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

où:

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

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

II-2-3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses DRX sur poudre ont été réalisées à température ambiante un diffractomètre X PANalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation $K\alpha$ du Cuivre (1.54056 Å), dans le domaine angulaire de 5.00-60.00° en (2 θ) avec un pas de 0.013° (en 2 θ) et un temps de comptage de 5 secondes par pas.

II-2-4 Spectroscopie ultraviolet-visible UV-visible

L'analyse par spectroscopie ultraviolet s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits obtenus. Cette technique très pratique a été réalisée au laboratoire d'Analyse Des Aliments du Centre de Recherche en Biotechnologie C.R.B.T, lors d'un stage réalisé dans le cadre d'étudier les propriétés biologiques existantes aux nos composés.

Cette analyse est largement utilisée comme méthode de caractérisation, est une technique de spectroscopie mettent en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200nm-400nm), du visible (400nm-750nm) ou du proche infrarouge (750nm- 1400nm). Soumis un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde. Cette technique complémentaire de la spectroscopie fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde ou il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [7-8].

Appareillage

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre UV Agilent technologie modèle Cary 60. En employant une cuve de quartz (**Figure II.2**). Ensuite les spectres ont été traités avec le logiciel Cary-Win UV.



Figure II.2 : *Spectrophotomètre UV-visible.*

II-2-5 Spectrométrie de fluorescence

Les spectres de fluorescence des composés ont été réalisés par l'appareil Multimode Plate Reader Perkin-Elmer (**Figure II.3**) au sein du laboratoire Biochimie du Centre de Recherche en Biotechnologie C.R.B.T à l'université de Constantine 2. Les échantillons ont été préparés en solution, placés dans une plaque de 96 puits en quartz avec un volume de 300µl pour chaque échantillon, ensuite les spectres ont été traités avec le logiciel Spire Manager.



Figure II.3 : *L'appareil Multimode Plate Reader PerkinElmer.*

II-2-6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température dans une atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...) [9].

Principe

La thermogravimétrie est basée sur un passage de la masse-échantillon. Alors son principe consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène).

Appareillage

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au département de physique à l'université des frères Mentouri Constantine 1, utilisant un thermo-analyseur NETZSCH. Environ 6,91 mg de l'échantillon est déposé dans un creuset en alumine (Al_2O_3). L'échantillon subit une montée en température de 25 à 800 °C avec un débit de chauffage entre 10 à 25 K/min. Les analyseurs thermogravimétriques de la série 400 peuvent être équipés à tout moment de porte-échantillons DSC et / ou DTA afin de former des instruments TGA-DSC ou TGA-DTA (**Figure II.4**).



Figure II.4: Thermoanalyseur de type NETZSCH.

II-2-6 La spectroscopie infrarouge IR

D'une façon générale la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée en routine pour des identifications et comme analyse quantitative qui résulte des zones d'adsorption spécifiques par le matériau analysé, correspondent à certains modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [10-11].

Les spectres infrarouges pour la première partie de cette étude ont été effectués sur un spectromètre à transformée de Fourier JASCO FT-IR-6300 à l'Université de Constantine 1 dans la région de fréquence 4000 à 400cm^{-1} . pour la deuxième partie ils ont été effectués sur un spectrophotomètre FT-IR Spectrum 2 Perkin Elmer avec dispositif ATR au département de chimie inorganique de l'Université de Séville, en Espagne balayant le domaine de fréquence allant de 400 - 4000 cm^{-1} , le produit est placé sur une petite lentille et y est maintenu par une pointe de serrage (Figure II.5).

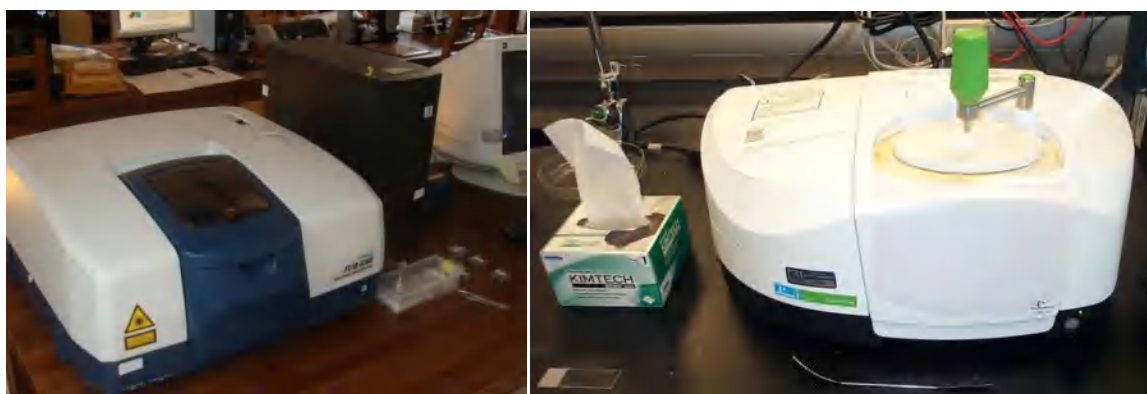


Figure II.5: Photos de deux spectrophotomètres utilisés :

IR JASCO 6300 (gauche) et Spectrum 2 Perkin Elmer (droite).

II-2-7 La Résonance Magnétique Nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil d'analyse permettant de discriminer les différents groupements chimiques d'un composé. Son application dans le domaine de la chimie est donc d'un grand intérêt. Il existe deux principales utilisations de la spectroscopie haute résolution en milieu solide et liquide. La différence entre ces deux milieux réside principalement dans les phénomènes de relaxation mis en jeu et l'apparition de

phénomènes dus à l'orientation des spins dans le milieu solide. Donc elle rapporte des renseignements extrêmement intéressants sur la structure des molécules dans différents domaines.

Les spectres RMN ont été réalisés au centre de recherche, technologie et innovation (CITIUS) de l'Université de Séville (Espagne), ils ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker en modèles AV-300 (**Figure II.6**). Les déplacements chimiques dans les spectres RMN ^1H ont été référencés par rapport au solvant tétraméthylsilane, en utilisant comme référence interne le signal de résonance résiduel du solvant utilisé.



Figure II.6 : *Spectromètre Bruker 300MHz AVANCE III HD.*

II-2-8 La spectroscopie de masse MS

La spectrométrie de masse (MS) est une méthode destructive donnant accès à des informations importantes sur les molécules d'un échantillon. Elle permet la mesure de la masse moléculaire d'une substance et d'obtenir des données structurales. Cette méthode mesure les rapports masse-sur-charge (m/z) de molécules ionisées ainsi que de leurs produits de fragmentation. La MS fournit des informations qualitatives et quantitatives sur la composition atomique et moléculaire.

Les spectres de masse à haute résolution ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de masse modèle Q-Exactive Hybrid Quadrupole Orbitrap au laboratoire CITIUS de l'Université de Séville (**Figure II.7**).



Figure II.7 : *Spectromètre de masse Q Exactive Hybrid Quadrupole Orbitrap.*

II-3 Analyse de la surface de Hirshfeld

L'analyse de la surface d'Hirshfeld est une analyse à la fois qualitative et quantitative des interactions non-covalentes au sein du cristal. Cette analyse va nous permettre de tirer un maximum d'informations sur les interactions intermoléculaires qui assurent la jonction et la cohésion du cristal [12].

La SH d'une molécule dans un cristal est construite en partitionnant l'espace dans le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la promolécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le procrystal) [13].

Les surfaces moléculaires d'Hirshfeld sont construites sur la base d'une distribution d'électrons calculée comme la somme des densités d'électrons des atomes sphériques [14-15]. Ainsi, une isosurface est obtenue, et pour chaque point de l'isosurface, deux distances

peuvent être définies: d_e , la distance du point à l'atome le plus proche à l'extérieur de la surface, et d_i , la distance à l'atome le plus proche à l'intérieur de la surface.

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

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

Où r_i^{vdw} et r_e^{vdw} sont les rayons de van der Waals des atomes [16]. La valeur de d_{norm} est négative ou positive lorsque les contacts intermoléculaires sont plus courts ou plus longs que respectivement. Les tracés graphiques des surfaces moléculaires d'Hirshfeld cartographiées avec d_{norm} utilisent le schéma de couleurs rouge, blanc et bleu où la couleur rouge indique les contacts intermoléculaires les plus courts, la couleur blanche montre les contacts autour de la séparation r_{vdw} et la couleur bleue est utilisée pour indiquer les distances de contact plus longues. En raison de la symétrie entre d_e et d_i dans l'expression de d_{norm} où deux surfaces d'Hirshfeld se touchent, les deux afficheront un point rouge identique en intensité de couleur ainsi qu'en taille et en forme [17].

La combinaison de d_e et d_i sous la forme de l'empreintes digitales 2D fournit un résumé des contacts intermoléculaires dans le cristal et complète les surfaces Hirshfeld [18]. De tels graphiques fournissent des informations sur les interactions intermoléculaires dans l'environnement immédiat de chaque molécule dans l'unité asymétrique. De plus, les contacts étroits entre des types d'atomes particuliers peuvent être mis en évidence dans des tracés dits d'empreintes digitales résolus [16], ce qui permet d'affecter facilement un contact intermoléculaire à un certain type d'interaction et de résumer quantitativement la nature et le type de contacts intermoléculaires.

Deux propriétés colorées supplémentaires (indice de forme et courbure) basées sur la courbure locale de la surface peuvent également être spécifiées [19]. Les surfaces d'Hirshfeld sont cartographiées avec des tracés d_{norm} , Shape index, courbure et empreintes digitales 2D (pleins et résolus) présentés qui ont été générés à l'aide de Crystal-Explorer 3.1 [20].

II-4 Analyse de topologie

L'analyse topologique des réseaux des polymères de coordination synthétisés, de leur interpénétration, et les figures de représentations simplifiées de ceux-ci ont été réalisées à l'aide de la suite logicielle TOPOS [21]. Dans une première étape, le logiciel AutoCN est utilisé pour déterminer la connectivité de tous les atomes de la structure, créant ainsi une "*adjacency matrix*" ("matrice de contiguïté"). Une deuxième étape consiste à réduire la structure à l'assemblage des nœuds du réseau à l'aide du programme ADS. Enfin, le "*vertex symbol*" ("symbole du sommet") du réseau est déterminé et comparé aux bases de données TTD (Topos TopologicalDatabase) et TTO (Topological Types Observed). Le cas échéant le degré d'interpénétration de la structure est calculé.

II-5 Méthodes de synthèses des complexes

a- Synthèse hydrothermale

La voie hydrothermale est une réaction qui se déroule dans un système approprié clos, appelé autoclave ou réacteur ou bombe en acier inoxydable placé à son niveau un Téflon cylindrique qui contient les réactifs du départ (**Figure II.8**), avec la présence d'un solvant au-delà de sa propre température d'ébullition [22]. L'ensemble est fermé hermétiquement puis chauffé dans une étuve.

Des propriétés physico-chimiques spécifiques du solvant peuvent induire des mécanismes réactionnels particuliers [23]. Lorsque le solvant employé est l'eau, la réaction est dite « hydrothermale » [24] (avec d'autres solvants organiques on parle de synthèse solvothermale). Cette voie sous conditions extrêmes de température moyenne, le plus souvent entre 100 et 350°C et sous pression supérieure à la pression ambiante. Son mécanisme se fonde sur la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits, la solubilité des réactifs étant plus élevée dans le milieu que celle des produits formés. Ces synthèses sont intéressantes car elles permettent de favoriser la cristallinité des particules solides formées et avoir accès à de nouveaux composés et à de nouvelles phases. Cependant, le contrôle de la structure du composé obtenu est moins facile que pour une réaction classique.

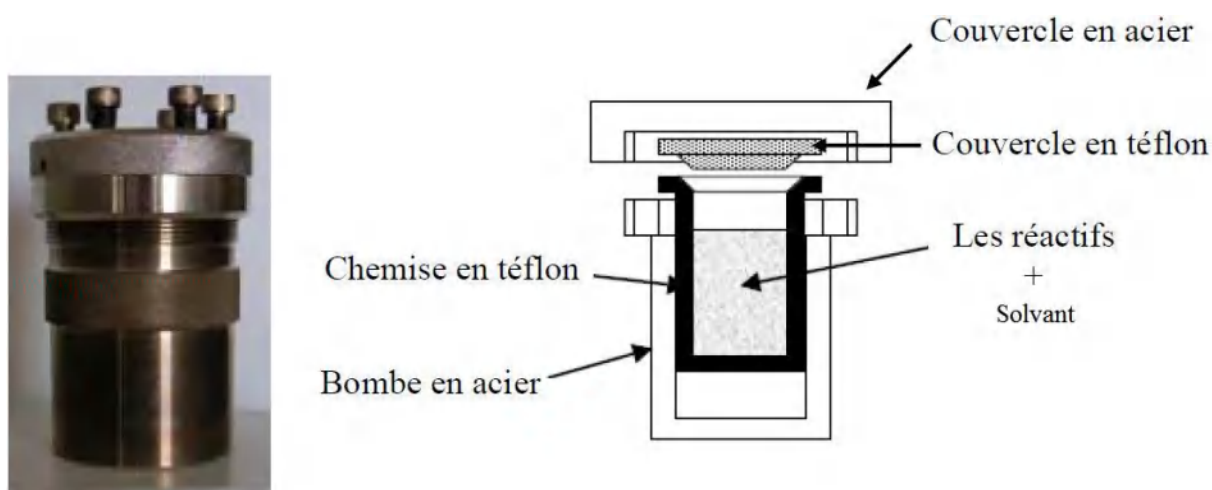


Figure II.8: Autoclave utilisé au laboratoire pour les synthèses hydrothermales.

b- par voie Aqueuse (en chimie douce)

Elle désigne les méthodes de synthèse de nanomatériaux inorganiques ou hybrides à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse avec (T variée de 20-80°C), dont la réaction consiste d'ajouter à une solution aqueuse ou de solvants organiques des sels de produits de départ par des réactions de polycondensation. De nombreuses réactions de la chimie supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées. Ceci permet de « compatibiliser », de manier efficacement le monde des polymères riche en composantes flexibles et fonctionnelles avec les matières très variées, robustes et durables constituant le monde minéral.

c- par Reflux

Pour la grande majorité des réactions chimiques, la vitesse de réaction augmente avec la température. Il n'est cependant pas possible de travailler à des températures trop élevées sans risquer, soit de dégrader les espèces chimiques du mélange, soit de permettre des réactions chimiques indésirables. Il est alors toujours utile de pouvoir travailler à température fixe et connue. Ceci est possible tout simplement grâce à l'utilisation d'un montage à reflux.

Le **reflux** est donc par définition l'état d'équilibre thermique obtenu lorsque le mélange réactionnel est à ébullition et que les vapeurs dégagées se condensent sur les parois froides du réfrigérant et retournent dans le mélange réactionnel. De cette manière, il n'y a pas de perte de matière.

Références bibliographiques

- [1] R.H. Blessing., *Acta Cryst.*, A51 (1995) 33.
- [2] M.C. Burla., M. Camalli., B. Carrozzini., G.L. Gascarano., C. Giacovazzo., G. Polidori & R. Spagna., *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 1103.
- [3] G.M. Sheldrick., SHELXL-97 : Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen (1997).
- [4] M. Nardelli., *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 563.
- [5] L.J. Farrugia., *J. App. Cryst.* 32 (1999) 837.
- [6] K. Brandenburg & M. Berndt., (2001). DIAMOND. Version 2.1e. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [7] Skoog et al., *Principales of Instrumental Analysis.*, 6 th ed., Thomson Brooks/Cole, 169 (2007) 173.
- [8] Skoog et al., *Principales of Instrumental Analysis.*, 6 th ed., Thomson Brooks/Cole, 349 (2007) 351.
- [9] P1 260, « Thermogravimétrie », J.L. Daudon, (2001).
- [10] J.M. Haudin & B. Monasse., « Cristallisation des polymères », in M. Rinaudo (éditeur), *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, Vol. 10, Physicochimie des polymères, *Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères*, Strasbourg (1996) 229.
- [11] F. Boullaert & A. Lemaçon., "Analyse de défaillance pièces plastiques, élastomères ou composites" Guide pratique, centre technique des industries mécaniques (CETIM) (1999).
- [12] C. Jelsch., K. Ejsmont & L. Huder., *IUCr* 1, (2014) 119-128.
- [13] F.L. Hirshfeld., *Their. Chim. Acta.* 44 (1977) 129-138.
- [14] M.A. Spackman., J.J. McKinnon & D. Jayatilaka., *Cryst Eng Comm.* 10 (2008) 377-388.
- [15] M.A. Spackman & G.P. Byrom., *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 215-220.
- [16] J.J. McKinnon., D. Jayatilaka & M.A. Spackman., *Chem. Comm.* (2007) 3814-3816.
- [17] D.I. Madura., J. Zachara., H. Hajmowicz & L. Synoradzki., *J. Mol. Struct.* 1017 (2012) 98-105.
- [18] M.A. Spackman & J.J. McKinnon., *Cryst Eng Comm.* 4 (2002) 378-392.
- [19] J.J. Koenderink & J.A. van Doorn., *Image Vision Comput.* 10 (1992) 557-564.
- [20] K.S. Wolff., J.D. Grimwood., J.J. McKinnon., J.M. Turner., D. Jayatilaka & M.A. Spackman., *Crystal Explorer*. Université de Western Australia (2012).
- [21] A.V. Blatov., P.A. Shevchenko & N.V. Serezhkin., *J. App. Cryst.* 33 (2000) 1193.

[22] R.C. Demazeau., Acad. Sci. Paris, T. 2, Série II c (1999) 685.

[23] Hydrothermal Reactions, in: Somiya S. (Ed.), Proceedings of the First International Symposium on Hydrothermal Reactions, Tokyo, Japon (1982).

[24]A. Wang., F. Captain., V. Monnier., S. Matar& G. Demazeau., J. Materials Synthesis and Processing 5 (1997) 235.

**Chapitre III : Polymères de
coordination à base du ligand
cinnamates**

III-1 Introduction

Très peu de travaux ont été consacrés à la conception et à l'élaboration de nouveaux polymères de coordination d'alcalino-terreux utilisant des ligands organiques carboxyliques "monoacides", y compris les cinnamates [1], nitrobenzoate [2], l'hydroxybenzoate [3] et 2-benzotriazolacétate [4]. Habituellement, les ligands N-donneurs tels que la bipyridine et la phénantroline sont couramment utilisés dans l'élaboration de nouveaux complexes des métaux de transition [5-6], et ou des lanthanides [7]. Ces ligands ont été beaucoup étudiés, due à leur aspect structurale ainsi qu'à leurs propriétés magnéto-chimiques et aussi pour leurs utilisations dans les complexes des métaux de transition à base de polypyridine, comme des photo-sensibilisateurs et d'espèces de relais électronique dans les systèmes photochimiques, dirigés vers la conversion et le stockage d'énergie solaire [8].

Dans ce chapitre, seront décrites successivement la synthèse, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal et poudre pour les trois complexes de coordination à base d'alcalino-terreux de ligand cinnamates et le Co-ligand chélatant 1,10-phénantroline de formules : $[AE(cin)_2(phen)]_n$ [AE= Ca(1), Sr(2) et Ba(3) ; cin= anion cinnamate; phen = 1,10-phenanthroline], par des études spectroscopiques IR, UV, la photoluminescence, et des analyses thermiques (ATG) qui ont été également envisagées.

III-2 Procédure générale de synthèse

Les complexes (1); (2) obtenus de formule $[M(C_9H_7O_2)_2(C_{12}H_8N_2)]_n$ sont iso-structuraux, synthétisés par voie solvothermale.

Ces complexes ont été synthétisés à partir d'une solution aqueuse de 30 ml qui contient l'acide cinnamique (60mg, 0.40 mmol) et nitrate de métal (Ca ou Sr) (0.13mmol) mélangés avec (24mg, 0.13 mmol) 1,10-phénantroline dissoute dans 10 mL éthanol, avec l'ajout d'une solution de soude NaOH (0,40mL, 1mol L⁻¹). Le mélange a été placé dans un autoclave scellé et chauffé à 393 K pour 48 heures, des cristaux incolores apparaissent après une évaporation sous l'air pendant 1h.

Pour le complexe (3) de formule $[Ba(C_9H_7O_2)_2(C_{12}H_8N_2)]_n$, a été synthétisé par reflux à partir d'un mélange de nitrate de baryum (0.13mmol) l'acide cinnamique (0.40 mmol) et 1,10-phénantroline (24mg, 0.13 mmol), le tout a été dissous dans un mélange d'eau et du méthanol (12mL) pendant 3h. Des cristaux incolores obtenus par filtration en forme de blocs, convenant à l'analyse par DRX se sont formés par évaporation lente du solvant à température ambiante, après 7jours se sont filtrés et lavés avec de l'eau distillée et laissés pour sécher à l'air.

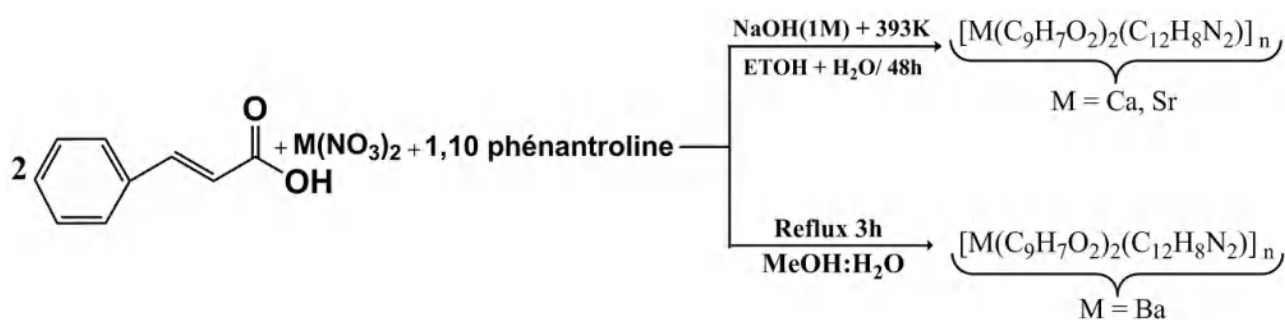


Schéma III-1: Schéma réactionnel simplifié la synthèse des complexes (1), (2), (3).

III-3Caractérisation préliminaire

a. spectroscopique Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹, réalisés sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier JASCO FT-IR-6300.Comme les composés (1) et

Chapitre III : Polymères de coordination à base du ligand cinnamates

(2) sont iso-structuraux au cours de nos études caractéristiques et structurales, on a choisi un de ces composés comme exemple pour éviter toute sorte de répétition.

Les spectres **IR** du Ca(1), Sr (2) et Ba(3), ont été comparés avec ceux du Nacin et la phen représentés dans la **Figure (III-2)**, ou certaines bandes les plus caractéristiques sont reportées dans le **Tableau III-1**, avec l'attribution des modes sont basés sur des composés relevés de la littérature [9,10].

Tableau III-1 : Quelques bandes caractéristiques de Nacin, 1,10 phénantroline et les complexes 1-3.

Nacin	1,10-phen	(1)	(2)	(3)	Assignement
-	-	486 (w)	486 (w)	486 (w)	ν (M–O)
-	-	572(w)	570 (w)	572 (w)	ν (M–N)
825 (w)	856 (s)	842 (m)	842 (m)	842 (m)	$\delta_{o-p}(\text{CH})$
-	1598 (m)	1612 (vs)	1613(vs)	1613(vs)	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1418 (vs)	-	1439 (vs)	1423 (vs)	1423 (vs)	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$
1553 (s)	-	1540 (w)	1524 (w)	1524 (w)	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$
2922 (s)	2986 (w)	2919 (w)	2917 (w)	2917 (w)	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$
3032 (m)	3064 (w)	3022 (w)	3020 (w)	3020 (w)	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$

La superposition de ces spectres témoigne d'une grande similitude entre ces complexes (1), (3). L'apparition de bandes de valence assignées faibles entre 3054 et 2914 cm^{-1} sont attribuées aux deux modes de vibrations d'élongation des liaisons $\nu(\text{C-H})$, sont réparties en $\nu(\text{C-H})_{\text{aliph}}$ des chaînes des ligands cinnamiques et des cycles aromatiques en mode $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$ correspond. En outre, L'absence de bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'élongations $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C-OH})$, confirme la déprotonation complète des groupements carboxylates.

Le spectre IR du Nacin, indique la présence du groupe carboxylate : COO^- confirmé par deux bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques à 1553 cm^{-1} et symétriques à 1439 cm^{-1} avec la valeur de $\Delta\nu [\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}]$ est à 135 cm^{-1} [10]. L'éclatement Δ entre $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ associé aux groupements carboxyles (COOH) permet de déterminer d'après la littérature le mode de coordination des fonctions carboxylates [11], respectivement. Le classement des valeurs Δ est (Δ (monodentate) $>$ Δ (ionique) $>$ Δ (bidentate pontant) $>$ Δ (bidentate chélatant)) [12], tels qu'a été défini par Deacon et Phillips [13].

Chapitre III : Polymères de coordination à base du ligand cinnamates

Les différences de fréquences de vibrations d'élongation sont similaires au niveau du groupe (COO^-) des complexes, ou $\Delta\nu \approx 101 \text{ cm}^{-1}$ ($1540\text{-}1439 \text{ cm}^{-1}(\text{Ca})$), ($1524\text{-}1423 \text{ cm}^{-1}(\text{Ba})$), indique une coordination de chélation pour les fonctions carboxylates qui a été confirmée par la diffraction des rayons X.

De même, les bandes caractéristiques de la phénantroline libre apparaissent dans les régions $3064, 2986, 1598$ et 856 cm^{-1} , ou la bande d'élongation du $\nu(\text{C}=\text{N})$ est assignée à 1598 cm^{-1} qui augmente aux niveaux des complexes aux valeurs ($1613\text{-}1614 \text{ cm}^{-1}$). Ce qui confirme que les centres métalliques sont liés aux phen via l'atome nitrogène appartenant au cycle pyridine de la phen, qui a été déjà observé dans plusieurs structures contenant du cycle pyridine [14], et pour les vibrations métal-ligand sont attendues à la région inférieure de 600 cm^{-1} . Nous observons que ces complexes de formule $[\text{M}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ ne contient aucune molécules d'eau ce qui a été confirmé par aucune présence d'absorption dans la région entre $3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$.

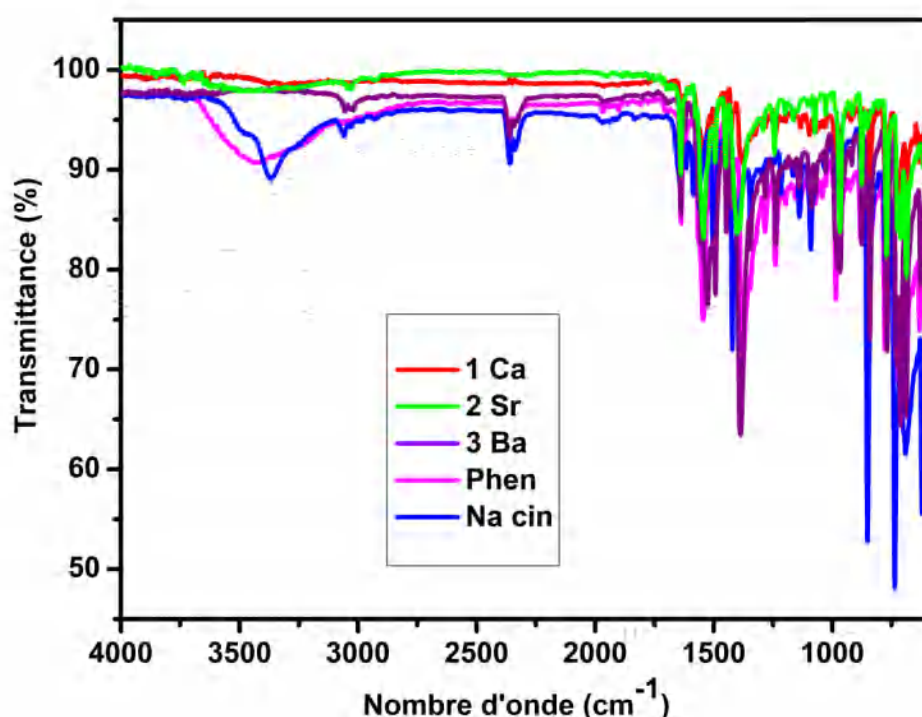


Figure III-2: Spectre infrarouge du Nacin (bleu), le co-ligand phen(mauve) et des composés 1(rouge), 2 (vert) et 3 (violet).

b. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorptions électroniques UV-Visible des composés **1-3** ont été enregistrés sur les trois échantillons à l'état liquide dans un mélange (éthanol-eau) étudié entre 200 à 800nm réalisés sur le spectrophotomètre du type Cary 60. Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions contenant les trois complexes (Ca, Sr, Ba) sont comparés avec ceux du phénantroline libre et du ligand représentés sur la **(Figure III-3a-c)**, montrent une grande similarité dans la région de 200-300 nm et qu'ils ne s'absorbent pas dans la région du visible, ce qui confirme la transparence des cristaux.

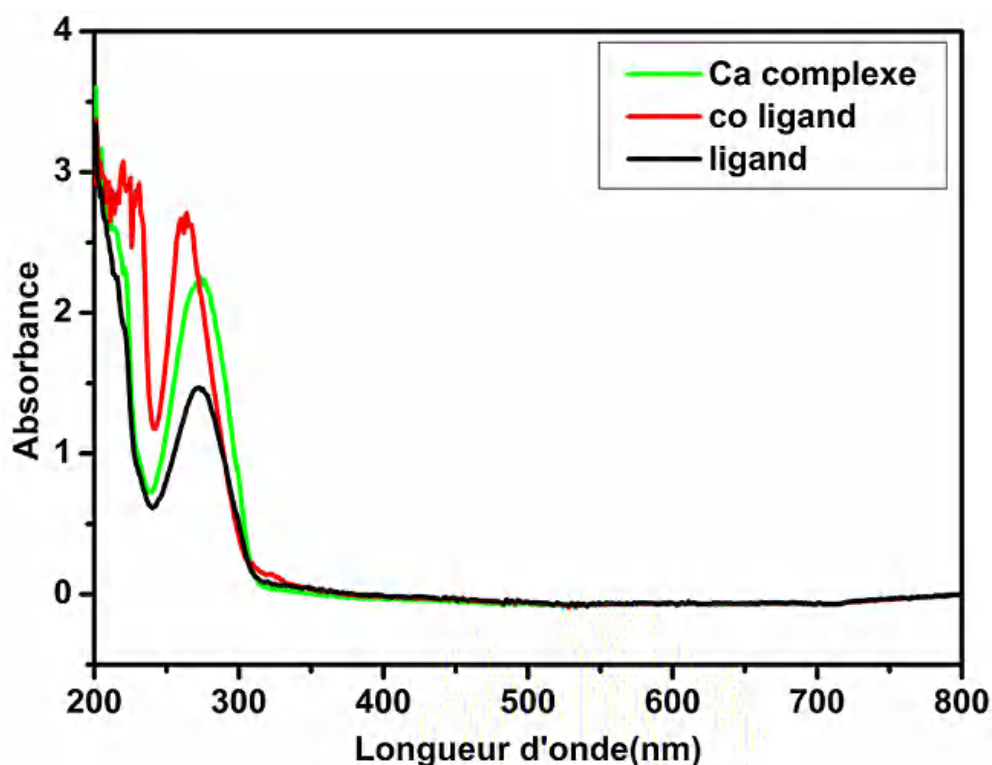


Figure III-3 : a) Spectres UV-visible du composé (**1**) à température ambiante

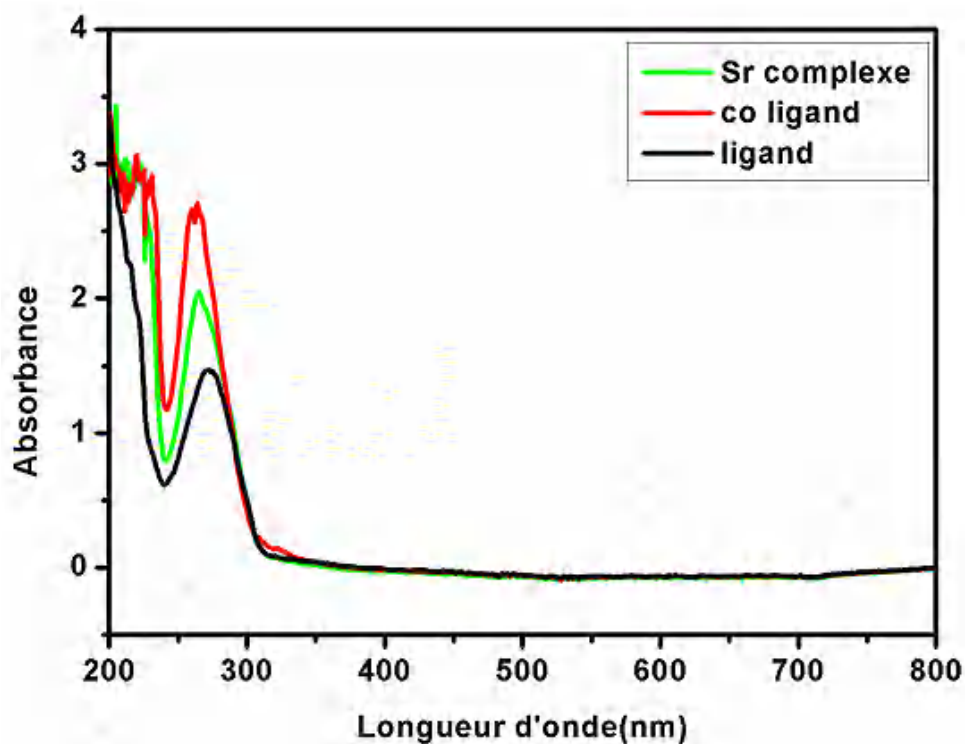


Figure III-3 : b) Spectres UV-visible du composé (2) à température ambiante

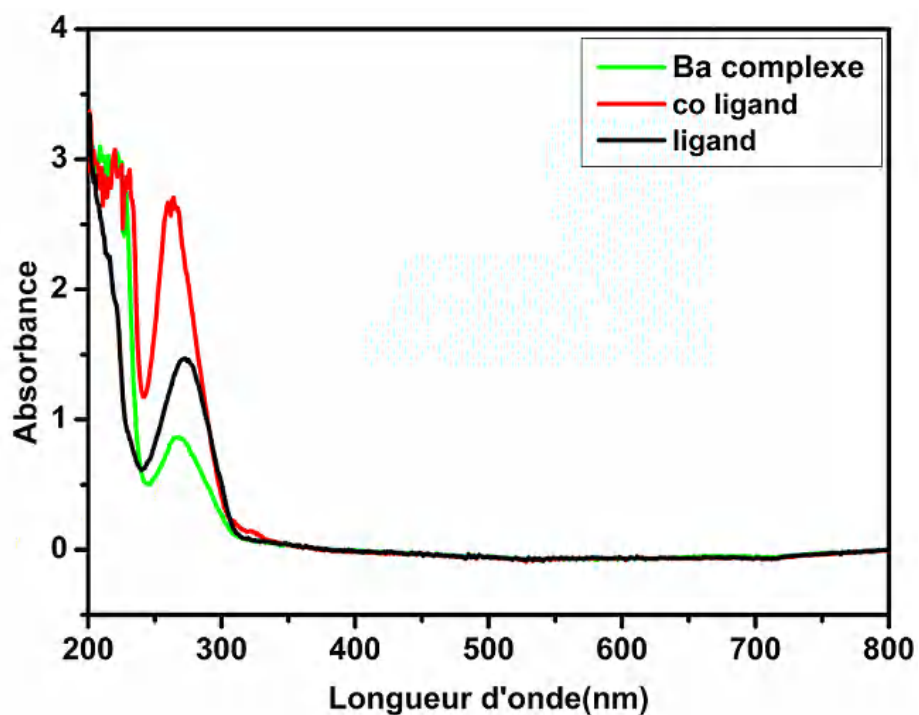


Figure III-3 : c) Spectres UV-visible du composé (3) à température ambiante

Le spectre d'absorption UV-visible du ligand présente trois bandes, une bande caractéristique principale avec une absorption maximale située à 203,77 nm et deux autres

bandes situées à 215,25nm, 273,57nm dédiées à une transition électronique du type ($\pi-\pi^*$) engendrée par le groupe carboxylique qui est séparé du cycle aromatique par une double liaison, ce qui provoque une conjugaison entre la double C=C et le système électronique π [15].

De même, la molécule du Co-ligand phen libre montre deux bandes faibles à 322 et 308nm, une bande d'intensité moyenne dans la région 274-284nm, avec deux bandes les plus intenses étant à 262nm et un épaulement à 230nm. Toutes ces bandes observées dans le spectre de la phen correspondent aux transitions électroniques ($\pi-\pi^*$) (de la double liaison C=C du cycle aromatique(ou C=N)) [16], aucune transition $n-\pi^*$ avec une intensité notable n'a été trouvée [17], cette conclusion est basée sur l'absence de l'effet du solvant avec la variation de sa polarité [18-19].

Nous remarquons que les spectres des complexes **1**, **2** et **3** (**Figure III-3: a-c**), la bande d'absorption $\pi-\pi^*$ s'est déplacée à une longueur d'onde inférieure à celle de l'acide cinnamique, ceci est dû au fait de la formation d'une liaison coordonnée entre le métal et le ligand [20]. De plus, une bande intense dans la région 255-287 nm est relative à des transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur 1,10 phen, ce qui est expliqué par la formation d'une liaison coordonnée entre le métal et phen qui nécessite plus d'énergie dominée par son absorption, apparaît ainsi un pic d'absorption caractéristique à 263,4nm supérieur à celui du ligand cinnamate [10].

c. Les propriétés photoluminescences

L'étude de mesures de fluorescence des complexes (**1**) et (**3**) sont effectuées en solution, avec la concentration des solutions est à 10^{-4} mol/L pour le ligand, Co-ligand phen ainsi pour les complexes (**1**) et (**3**) à analyser. L'enregistrement des spectres a été effectué avec un slit de 5nm, mesuré sur une plage de longueurs d'onde en excitant les molécules avec un rayonnement incident fixe à $\lambda_{ex} = 300$ nm. Seulement les spectres pertinents à l'analyse de fluorescence à température ambiante ont été reportés dans la **Figure III-4**.

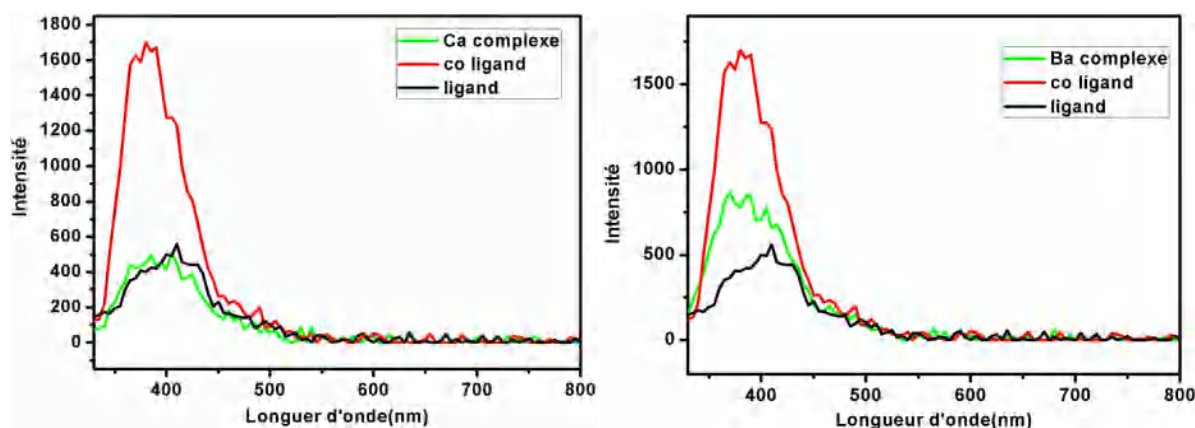


Figure III-4: Spectre d'émission de fluorescence des complexes (1) ; (3) ($\lambda_{ex} = 300\text{nm}$).

Le ligand montre plusieurs bandes d'émission multiples à 410nm qui peut être attribuée à la transition $n-\pi^*$ [21] et des épaules à 399, 430 nm lors d'une excitation à ($\lambda_{ex}=300\text{nm}$). La Phen libre montre que les spectres d'absorption et d'émission s'effectuent dans la zone UV [22-23]. Dont la région 365-388 nm présente une forte émission fluorescente qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ ainsi de plusieurs pics d'épaules sont observés [24].

Par conséquent, Les bandes d'émission fluorescentes principales pour les composés (1) ; (3) sont localisées aux mêmes positions 387,401 et deux bandes d'épaules à $\approx 403,41$ nm (1), 407,42 nm (3) provisoirement attribuées au transfert de charge intra ligand phen coordonnées, due à la configuration plane des molécules phen entreteenu par les centres métalliques. Ces bandes d'émission sont ni de type LMCT ni MLCT mais sont plutôt affectées à l'émission intraligand du phen coordonné [25].

d. Étude par DRX sur poudre des complexes (1), (2) et (3)

Les résultats des expériences de diffraction des RX sur poudre sont présents sur la **Figure III-5**, ils ont été enregistrés afin de vérifier la pureté des phases des complexes (1), (2), (3). Ces expériences ont été réalisées à température ambiante, et les diffractogrammes expérimentaux obtenus montrent que la position du pic principal des composés (1), (2) et (3) correspond avec ceux simulés générés par les résultats des données de diffraction des RX sur monocristal, ce qui confirme la présence d'une seule phase cristalline.

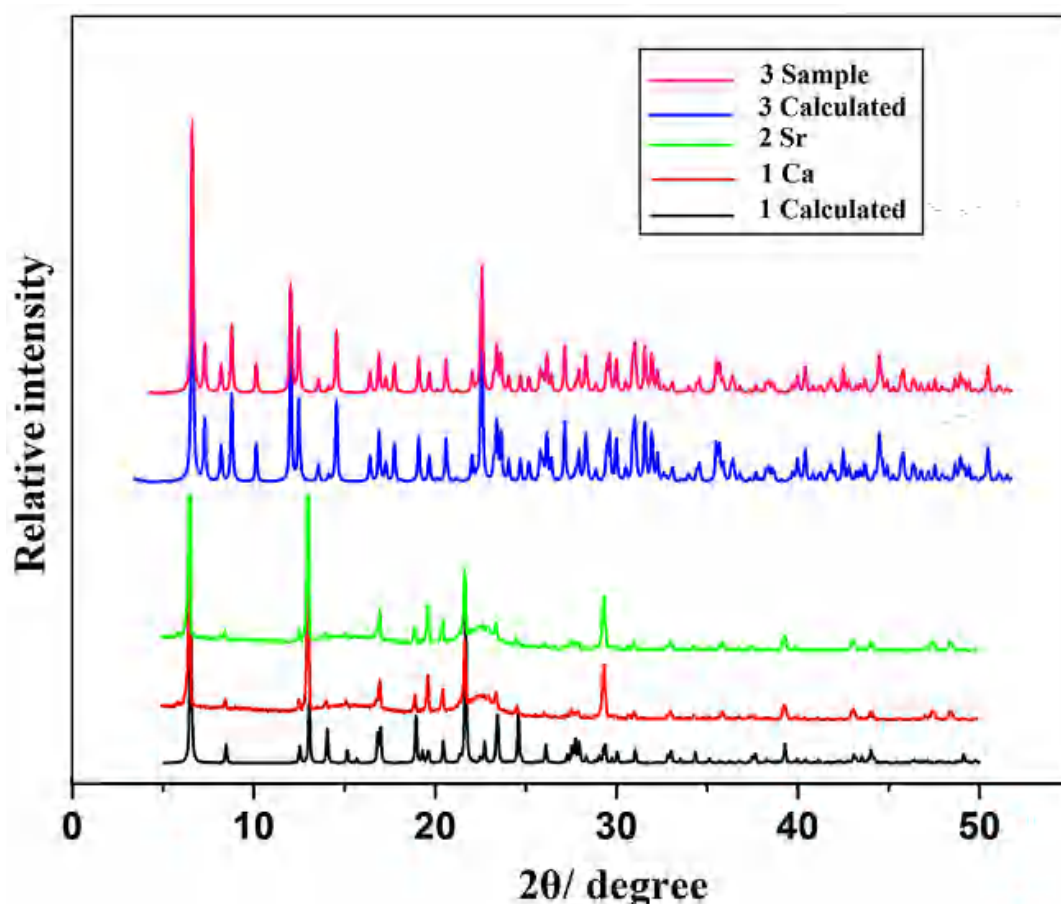


Figure III-5: Diagrammes de diffraction RX simulé et expérimental des composés (1), (2) et (3).

III-4 Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des trois complexes

Les cristaux des trois composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ($\text{MoK}\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$), à $T = 296 \text{ K}$. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de la suite logiciel SAINT [26]. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de $0,5^\circ$ en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme SIR-2002 [27], puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL 97[28]. Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents avec des distances C-H égales à $0,93 \text{ \AA}$; et des facteurs d'agitation thermique $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi

Chapitre III : Polymères de coordination à base du ligand cinnamates

que les angles de torsion sont données respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4, 5 et 6 (Annexe A-1). Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le tableau III-2.

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [29], Diamond [30] et Mercury [31].

Tableau III-2 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement des Composés (1), (2), (3) :

Formule chimique	$[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_n$	$[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_n$	$[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_n$
M_r	514.58	515.93	611.84
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Trigonal
Groupe d'espace	P_{bcn}	P_{bcn}	$R\bar{3}$
Température	295	295	295
$a(\text{\AA})$	27.0933 (11)	27.0036 (9)	36.4542 (7)
$b(\text{\AA})$	11.2988 (4)	11.2119 (3)	36.4542 (7)
$c(\text{\AA})$	7.8989 (3)	8.2221 (2)	10.3535 (6)
$V(\text{\AA}^3)$	2418.03 (16)	2489.34 (12)	11915.5 (6)
Z	4	4	18
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0.30	1.18	1.54
Dimensions du monocristal (mm^3)	0.25 X 0.17 X 0.15	0.24 X 0.16 X 0.17	0.16 X 0.14 X 0.13
Diffractomètre	Bruker APEXII	Bruker APEXII	Bruker APEXII
$T_{\min}, T_{\max}$	0.672, 0.746	0.908, 1.000	0.668, 0.764
Réflexions mesurées	10605	18969	66922
Réflexions indpt (R_{int})	2587 (0.061)	3863 (0.062)	7729 (0.060)
Réflexions observ	1617	2187	5619
Nombre de paramètres	168	166	334
$S (\text{GooF})$	1.04	1.03	1.02
$wR2 (\text{all data})$	0.1457	0.101	0.0868
$wR2$	0.1209	0.083	0.0758
$R1 (\text{all data})$	0.0920	0.126	0.0638
$R1$	0.0505	0.056	0.0357
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001	0.001	0.006
$\Delta\rho_{\min} (\text{e \AA}^{-3})$	-0.20	-0.22	-0.55
$\Delta\rho_{\min} (\text{e \AA}^{-3})$	0.28	0.27	1.98

III-4-1 Descriptions structurale du complexe (1) et (2)

La diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de deux composés iso-structuraux qui cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbcn$ et des paramètres de mailles presque identiques, possédant chacun une entité composée d'un complexe neutre $[[M^{2+}(\text{cin}^-)_2(\text{phen})]]_n$ où $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ pour **(1)** et **(2)** respectivement. Par conséquent, seuls les détails de la structure cristalline de complexe **(1)** $[\text{Ca}(\text{cin}^-)_2(\text{phen})]_n$ seront décrits dans cette partie.

L'unité asymétrique du composé **(1)** est constituée d'un atome de Ca situé en position spéciale $(0, y, \frac{1}{4})$ sur l'axe 2, lié à un ligand carboxylique (cin^-) et la moitié de la molécule 1,10-phenantroline, La **Figure III-6** montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

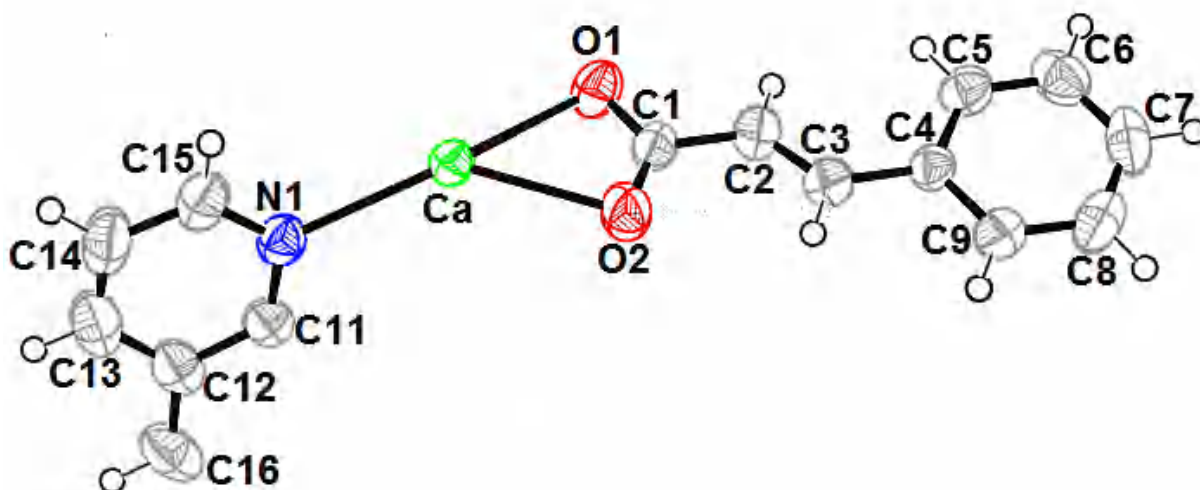


Figure III-6 : Représentation ORTEP de l'unité asymétrique $[\text{Ca}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La **Figure III-7** montre que la structure est unidimensionnelle (1D) caractérisée essentiellement par l'existence des chaînes linéaires infinies dont la composition $[\text{Ca}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ le long de l'axe $[0\ 01]$. La distance la plus courte entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 4.125 (1) Å avec un angle Ca–Ca–Ca de 146.429(1)°. Par ailleurs, la distance Ca–Ca inter-chaîne est de 14.677 (5) Å.

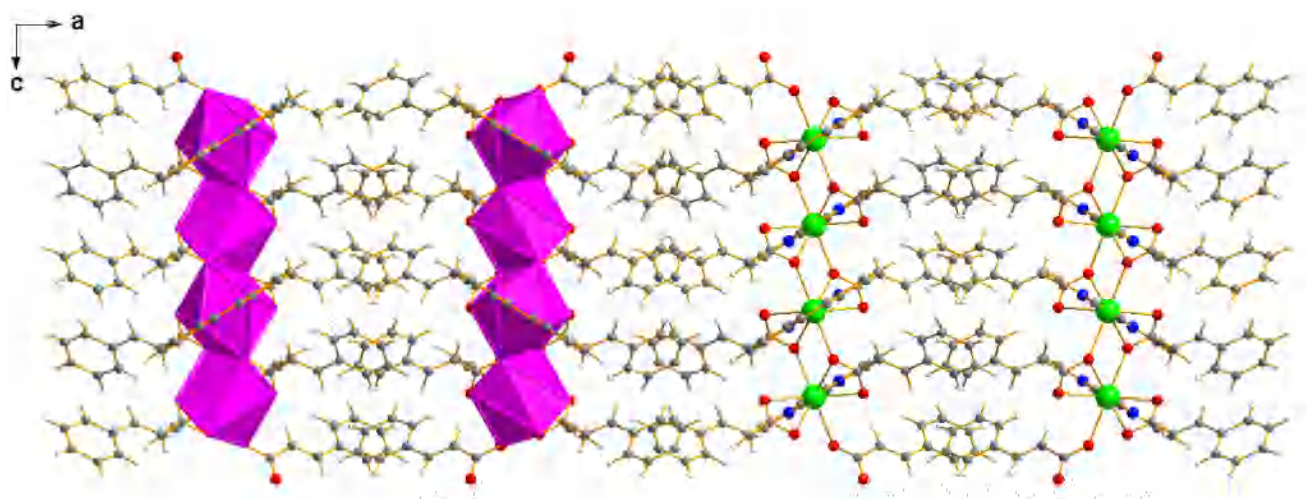


Figure III-7: Les chaînes unidimensionnelles formées par les cations Ca le long de l'axe $\vec{c}$ dans le composé (1).

a. Le polyèdre de coordination

L'atome de calcium est lié à six atomes d'oxygènes ($O1$, $O1^i$, $O2$, $O2^i$, $O1^{ii}$, $O1^{iii}$) provenant de deux ligands cinnamates, et de deux atomes d'azote ($N1$, $N1^i$) du Co-ligand 1,10-phenanthroline (**Figure III-8a**). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme trigonale bicapé (**Figure III-8b**). Les deux faces triangulaires sont formées par les atomes [$N1$, $O1^i$, $O2^i$ et $N1^i$, $O1$, $O2$ respectivement]. Deux faces rectangulaires sont capées par les deux atomes d'oxygène $O1^{ii}$; $O1^{iii}$. La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale C_{2v} . Les distances $Ca-O_{cin}$ et $Ca-N_{phen}$ sont comprises entre 2.4575(19)-2.5468(19) Å et 2.560(2) Å respectivement, où la distance moyenne $Ca-O$ est 2.4961 Å. Ces valeurs sont compatibles avec les résultats rapportés dans la littérature pour des polymères de coordination à base de calcium et de ligands carboxylates [14].

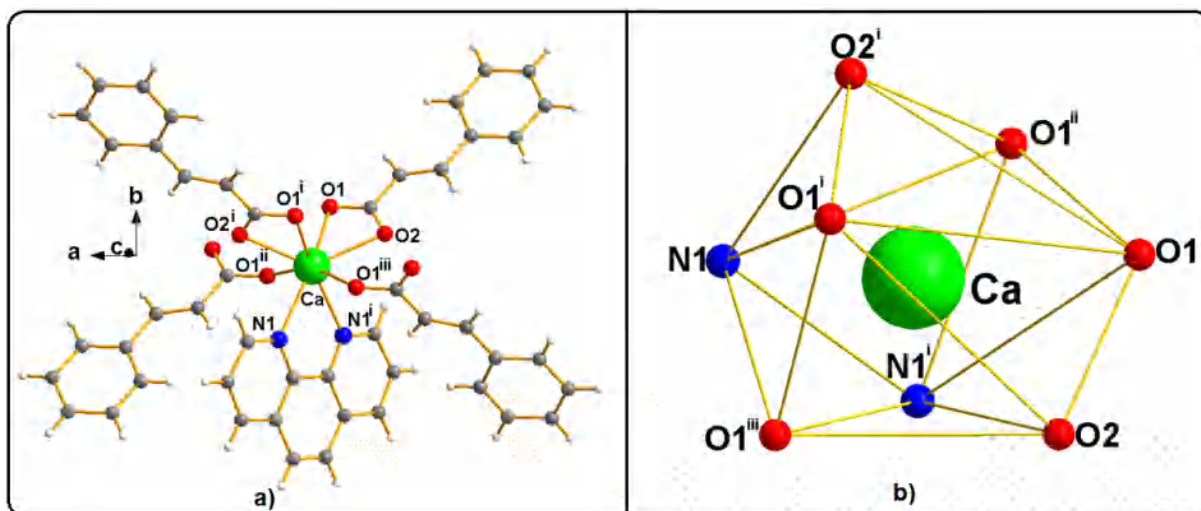


Figure III-8:a) L'environnement de l'atome Ca dans la structure $[Ca(cin)_2(phen)]_n$.

Codes de symétrie : (i) $-x, y, -z+1/2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$; (b) le polyèdre de coordination décrit comme un prisme trigonale bicapé.

b. Le ligand cinnamate

Dans la structure $[Ca(cin)_2(phen)]_n$, les anions cin^- se comporte comme un ligand bidentate par sa fonction carboxylique dans laquelle les deux atomes d'oxygènes O1, O2 sont liés au même ion métallique Ca1 ce qui donne une chélation, de même un pont par l'atome d'oxygène O1 est coordonné au deuxième centre métallique $Ca1^{iv}$. Ce qui correspond au mode de coordination « bidentate chélate-pontant » avec la configuration : $syn, syn, syn \eta^1 : \eta^2 : \mu_2$ (**Figure III-9**). Ce mode de coordination a été déjà observé dans la littérature [32-34]. Les distances C–O du groupement carboxylate appellent aux remarques particulières, sont égales à 1.246 (3) Å et 1.263 (3) Å et la plus longue dans le ligand est relative aux atomes d'oxygène pontant deux atomes de calcium [35].

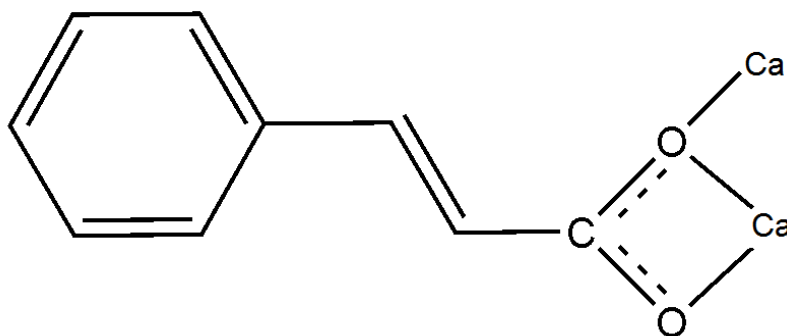


Figure III-9 : Mode de coordination du ligand (cin^-) dans le composé (1).

c. Etude des liaisons hydrogènes

L'étude détaillée des liaisons hydrogène au niveau du complexe **(1)** : $[\text{Ca}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ a démontré que la cohésion de la structure cristalline est assurée par un seul type de liaisons hydrogène intramoléculaires ont été observées dans le complexe **(1)** (**Figure III-10**).

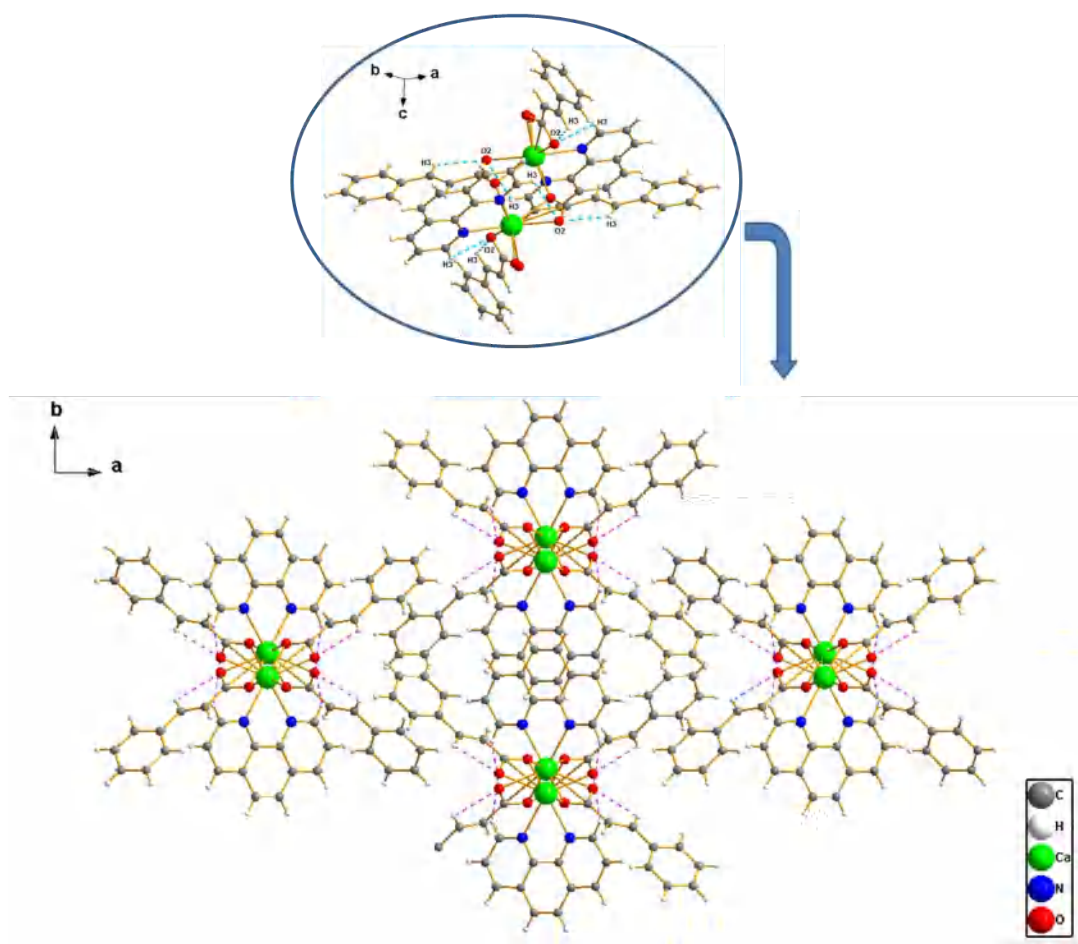


Figure III-10: *Liaisons hydrogène dans le composé (1).*

Ces liaisons hydrogène du type $\text{C—H} \cdots \text{O}$ sont formées au sein de la même molécule de la chaîne polymérique unidimensionnelle, qui provient de l'atome de carbone C(3) des liaisons oléfiniques $\text{C}=\text{C}$ des ligands cinnamates et de l'atome d'oxygène O(2) des groupements carboxylates via l'atome d'hydrogènes H(3) [$\text{C3} \cdots \text{O2} = 2.886(3)$, et un angle $\text{C3—H3} \cdots \text{O2} = 100^\circ$]. Ces liaisons hydrogène observées dans cette structure ont été générées à l'aide du programme PLATON et résumées dans le (**Tableau III-3**).

Tableau III-3 : Liaisons hydrogène dans le complexe (1)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C3—H3...O2	0.93	2.58	2.884(3)	100°

III-4-2. Description structurale du complexe $[Ba(cin)_2(phen)]_n$ (3)

L'analyse cristallographique du complexe :poly[(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')(μ_3 -3-phenylprop-2-enoato- $\kappa^4O:O,O':O'$)(μ -3-phenylprop-2-enoato- $\kappa^3O,O':O$)barium(II)], a révélé que le composé (3) cristallise dans le système cristallin Trigonal avec le groupe d'espace $R\bar{3}$ et les paramètres de maille mentionnés au (Tableau III-1).

L'unité asymétrique de ce composé contient un seul atome de baryum (Figure III-11), deux groupements cinnamates et une molécule du 1,10 phenanthroline, tous ces atomes sont situés en positions générales. La Figure III-11 montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

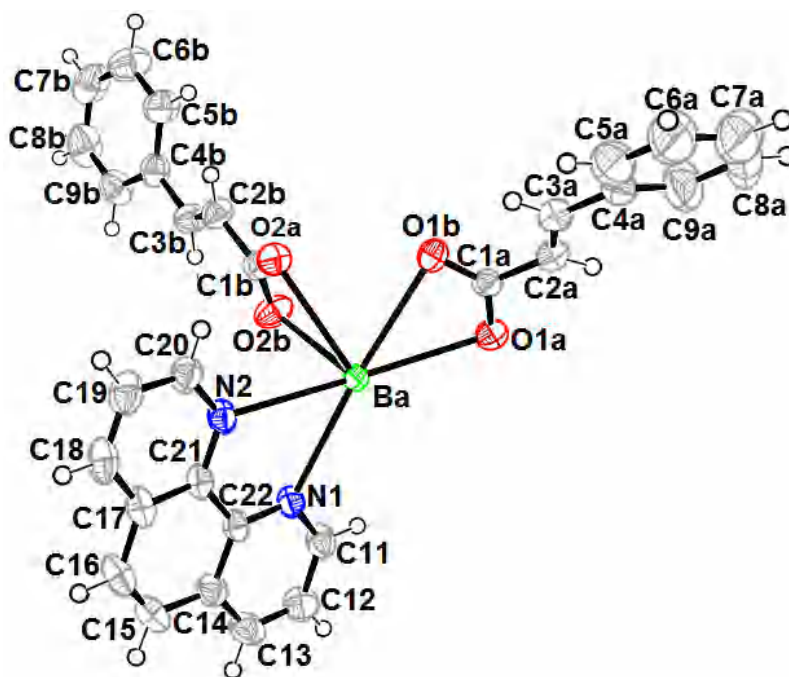


Figure III-11: Représentation ORTEP de l'unité asymétrique $[Ba(cin)_2(phen)]_n$.

Les ellipsoïdes sont donnés avec une probabilité de déplacement atomique 50%.

La **Figure III-12** montre que la structure est unidimensionnelle (1D) caractérisée essentiellement par l'existence des chaînes ondulées infinies dont la composition $[\text{Ba}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ le long de l'axe $[001]$. La distance la plus courte entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 4.2721(2) Å avec un angle Ba–Ba–Ba de 118.618(7) °. Par ailleurs, la distance Ba–Ba inter-chaîne est de 13.626 (4) Å.

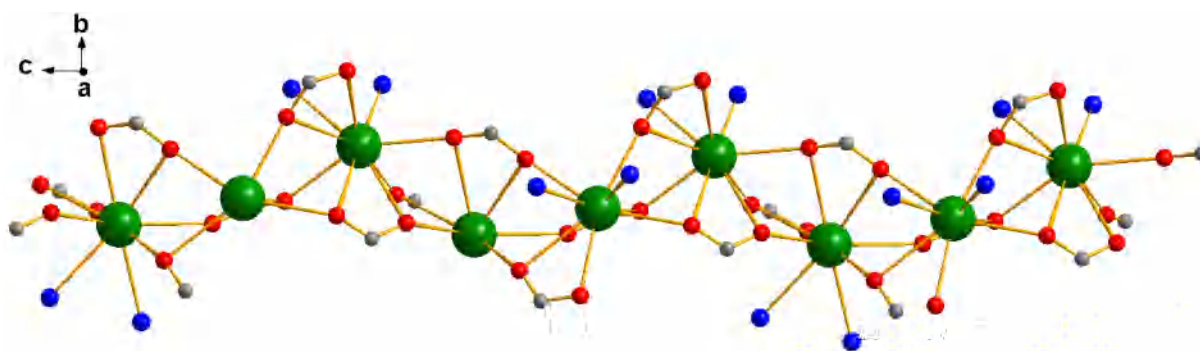
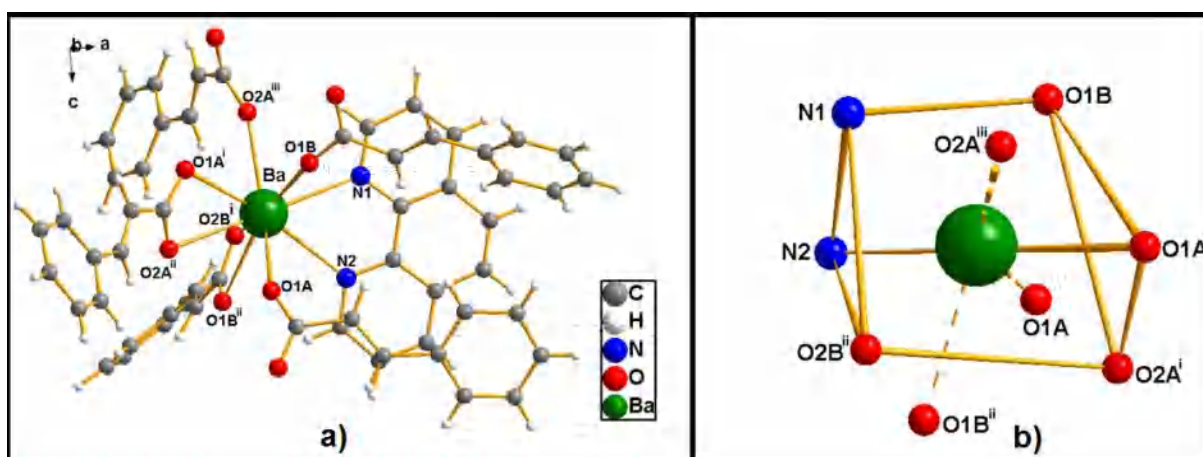


Figure III-12: Chaînes unidimensionnelles formées par les cations Ba le long de l'axe $\vec{c}$ dans le composé (3).

a. Le polyèdre de coordination

L'atome de baryum avec une coordinence ($\text{NC}=9$), entouré par sept atomes d'oxygènes (O1A , O1A^{i} , O1B , O1B^{ii} , O2B^{ii} , O2A^{i} , O2A^{iii}) provenant de deux groupements carboxyliques cinnamates et deux azotes (N1 , N2) d'une molécule phénanthroline montré dans la (**Figure III-13a**). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricapé (**Figure III-13b**). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes O1A , O2A^{iii} et O1B^{ii} occupent les trois positions capées (**Figure V-8c**) et ils sont distants des faces latérales du prisme respectivement de 1.20 Å, 1.52 Å et 1.77 Å. En effet, l'angle entre les deux faces triangulaires formées par les plans (O1B , O1A^{i} , O2A^{i}) et (O2B^{ii} , N1 , N2) est de 25.21°, et les angles entre ces faces et le plan formé par les atomes tricapés (O1A , O2A^{iii} , O1B^{ii}) sont de 59.32° et 35.58°, respectivement. Ce type de polyèdre de coordination est également observé pour les composés de baryum avec les carboxylates [36]. Les distances Ba– O_{cin} et Ba– N_{phen} sont comprises entre 2.692(19)-2.976(2) Å et 2.929(2)-2.956(2) Å respectivement. Ces valeurs sont compatibles avec les résultats rapportés dans la littérature pour des polymères de coordination à base de baryum et de ligands carboxylates.



b. Le groupement cinnamate

Dans la structure $[Ba(cin)_2(phen)]_n$, les deux groupements carboxylate cristallographiquement indépendants adoptent deux modes de coordination. La présence du ligand cinnamate cin^- donne à cette structure un intérêt particulier, dans la mesure où moins d'une dizaine de structures contenant a été décrite jusqu'à présent.

Le premier groupement cinnamate $cin1$, formé des atomes labellisés C1A à C9A et O1A à O1B, Les distances et angles au sein du ligand sont présentés dans (Tableau 3; ANNEXE-2). L'anion cinnamate est entouré de deux atomes métalliques et met en évidence une tridentité (**Figure III-14a**), est bidentate chélatant pontant, avec la configuration $syn, syn, syn : \eta^1-\eta^2 : \mu_2$. Ce mode de coordination est connu dans quelques autres structures rapportés dans la littérature [36].

Le deuxième groupement cinnamate $cin2$, formé des atomes labellisés C1B à C9B et O2A à O2B, Les distances et angles au sein du ligand sont présentés dans (Tableau 3; ANNEXE-2). L'anion cinnamate est entouré de trois atomes métalliques et met en évidence une tétradentité (**Figure III-14b**). Les deux oxygènes de la fonction carboxylate chélate l'ion Ba et forme deux ponts monoatomique qui relie paire des ions métalliques différents de $Ba1^i$ et $Ba1^{ii}$ selon la configuration $syn, syn, syn, syn : \eta^2 : \eta^2 : \mu_3$.

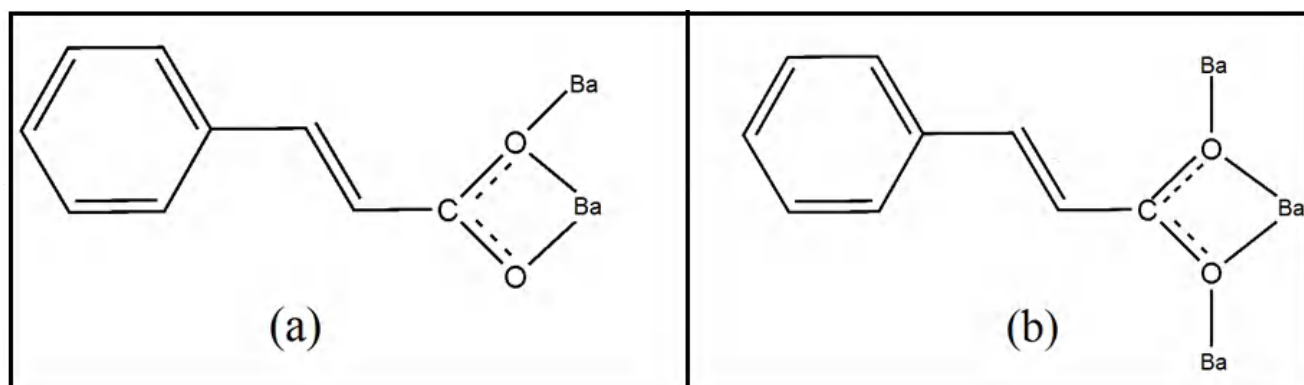


Figure III-14 : Mode de coordination du ligand Cin^- dans le composé (3).

c. Etude des liaisons hydrogène

Du point de vue supramoléculaire, la cohésion dans le cristal est principalement assurée par le biais des liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe $[\text{Ba}(\text{cin})_2\text{phen}]_n$.

Ces liaisons sont de type : $\text{C—H}\cdots\text{O}$ assurées entre un atome d'oxygène carboxylate via un atome d'hydrogène C—H provient du Co-ligand phénanthroline et des interactions du type $\pi\text{--}\pi$ qui relient deux cycles benzéniques appartenant à deux molécules de phénanthroline adjacentes (**Figure III-15**). Les principales liaisons hydrogène observées dans ce complexe ont été analysées au moyen du programme PLATON [37] sont regroupées dans le (**Tableau III-4**), respectivement.

Tableau III-4: liaisons hydrogène dans le complexe (3).

$D\text{—H}\cdots A$	$D\text{—H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{—H}\cdots A$
$\text{C3A—H3A}\cdots\text{O1A}$	0.93	2.52	2.838 (11)	100
$\text{C3B—H3B}\cdots\text{O3B}^{\text{i}}$	0.93	2.51	2.848 (11)	102
$\text{C3B—H3B}\cdots\text{O1A}$	0.93	2.59	2.432 (10)	150
$\text{C11—H11}\cdots\text{O1B}^{\text{ii}}$	0.93	2.54	2.307 (11)	140
$\text{C13—H13}\cdots\text{O1A}^{\text{iii}}$	0.93	2.58	2.371 (10)	143
$\text{C20—H20}\cdots\text{O2A}^{\text{iv}}$	0.93	2.54	2.251 (10)	133

Code de symétrie : (i) $x, y, z+1$; (ii) $-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3$; (iii) $-x-y+1/3, x-1/3, -z+5/3$; (iv) $-x+y+2/3, -x+1/3, z-2/3$.

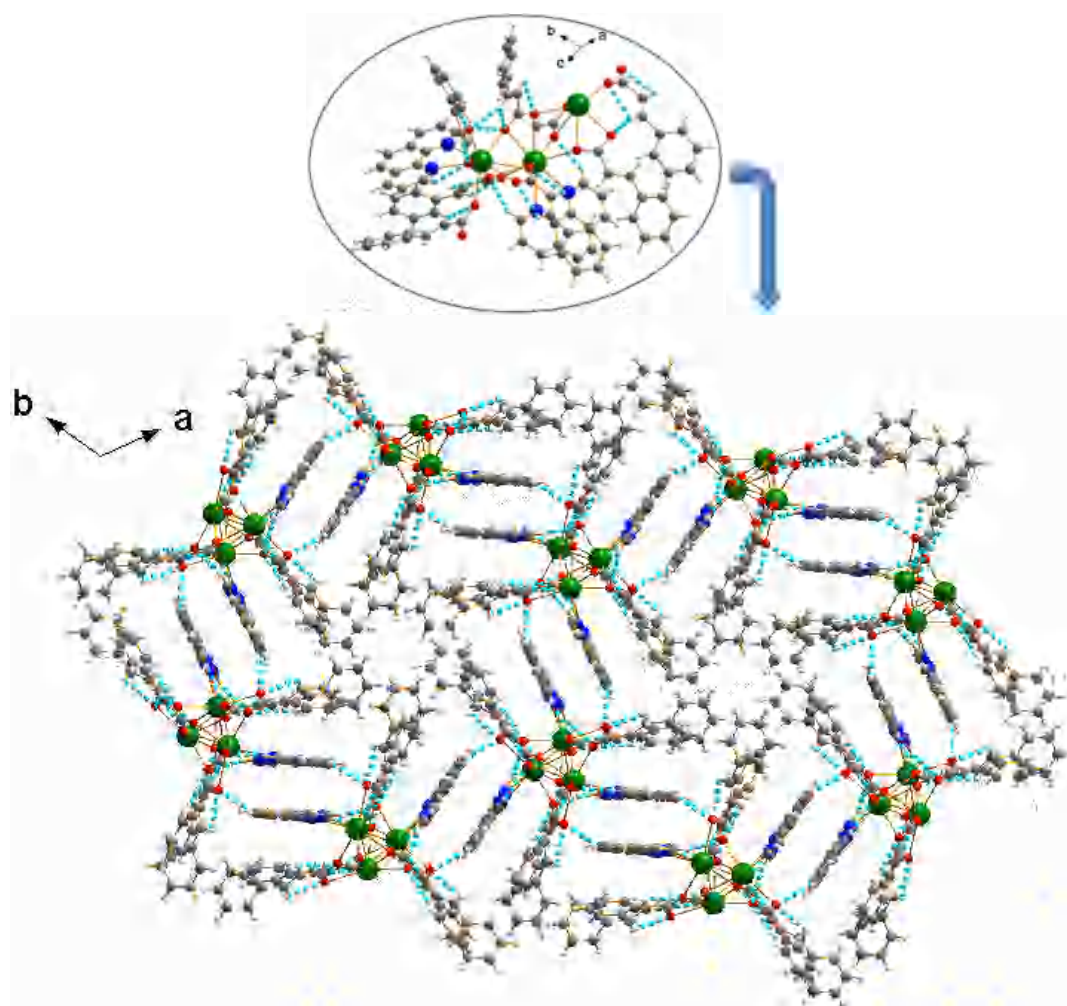


Figure III-15: Les liaisons hydrogène possible dans le complexe (3).

De plus, les interactions π - π stacking observées au niveau de ce composé (3) sont considérées faibles, qui varient de distances $\text{Cg1}—\text{Cg1} = 3.608 (2) \text{ \AA}$ et $\text{Cg1}—\text{Cg5} = 3.669 (2) \text{ \AA}$. Avec Cg1 est le centroïde du cycle N1–C21 et Cg5 est le centroïde du cycle C14–C21, comme le montre la **Figure III-16**.

La combinaison de ces deux interactions forment des chaînes unidimensionnelles infinies, et assurent de plus la cohésion dans la structure cristalline en reliant les différentes couches en réseau tridimensionnel ce qui se traduit par une architecture supramoléculaire tridimensionnelle.

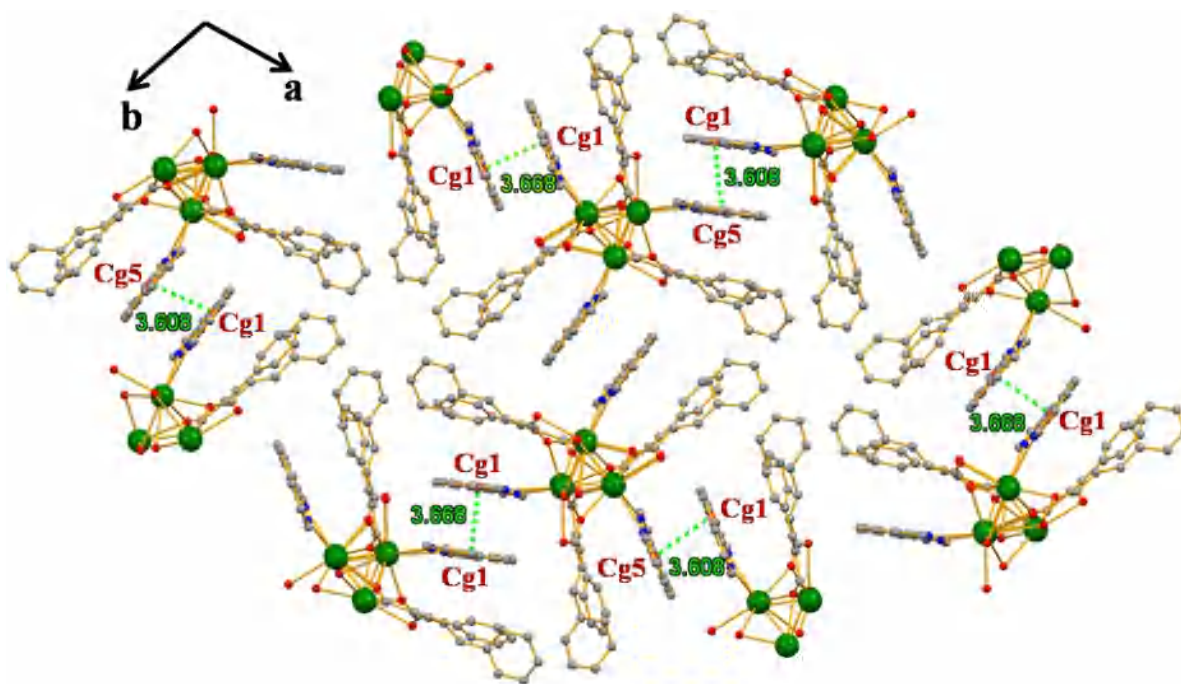


Figure III-16: Représentation des interactions type π - π du composé (3).

III-5 Etude de La surface Hirshfeld

Cette analyse (HS) est utilisée dans le but d'étudier et d'identifier les interactions intermoléculaires comme liaisons hydrogène présentes au sein de la structure cristalline [38].

La surface d'Hirshfeld pour l'unité asymétrique du complexe (1) a été effectuée en mode d_{norm} générée par le programme *CrystalExplorer3.1* [39-40] en utilisant une plage de résolution de surface standard de -1,226 à 1,076 Å révèle qu'un gradient de couleur est observé (**Figure III-17**) sert à quantifier et visualiser les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal. Qui varie du couleur bleu qui indique que les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir, et la distance séparant entre eux dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs. Passant par les zones blanches qui marquent que la distance séparant les atomes est à la limite de la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés, en arrivant aux taches rouges significatives aux interactions non covalentes (liaisons hydrogène) entre les atomes situés à leurs interfaces.

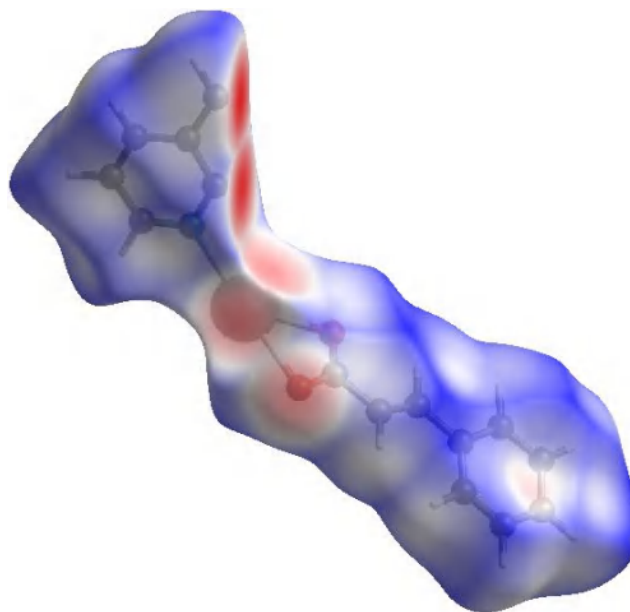


Figure III-17: Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (1).

La **Figure III-18** montre le graphique d’empreinte digitale 2D (FPs) de la totalité des contacts contribuant à la surface d’Hirshfeld des deux composés (1) : Ca et (3) : Ba.

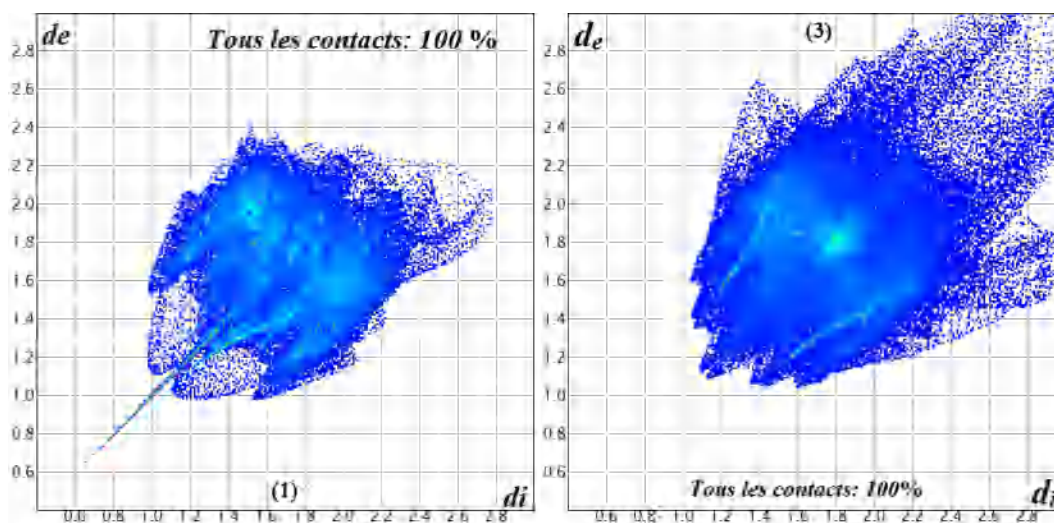


Figure III-18: Empreintes 2D représentant la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d’Hirshfeld des deux composés (1) et (3).

Les pourcentages de contribution, à la surface d’Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme en barre Figure III-19.

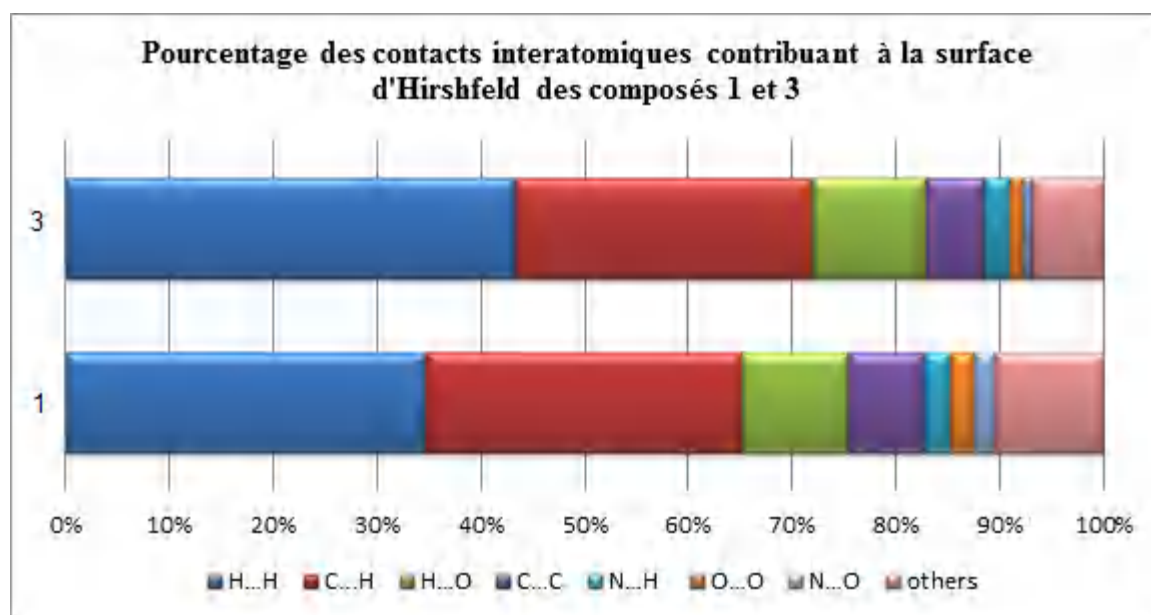


Figure III-19 : *Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld des composés (1) et (3).*

La contribution relative des différentes interactions sont illustrées dans la (Figure III-20: a-g). Ceux-ci représentent à la fois des tracés d'empreintes digitales 2D globaux qui représentent H...H (34,7%), C...H (30,4%), O...H/H...O (10,2 %), C...C (7,4%), N...H (2,5%), O...O (2,2%), N...O (2,1%) respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les interactions H...H (34,7%).

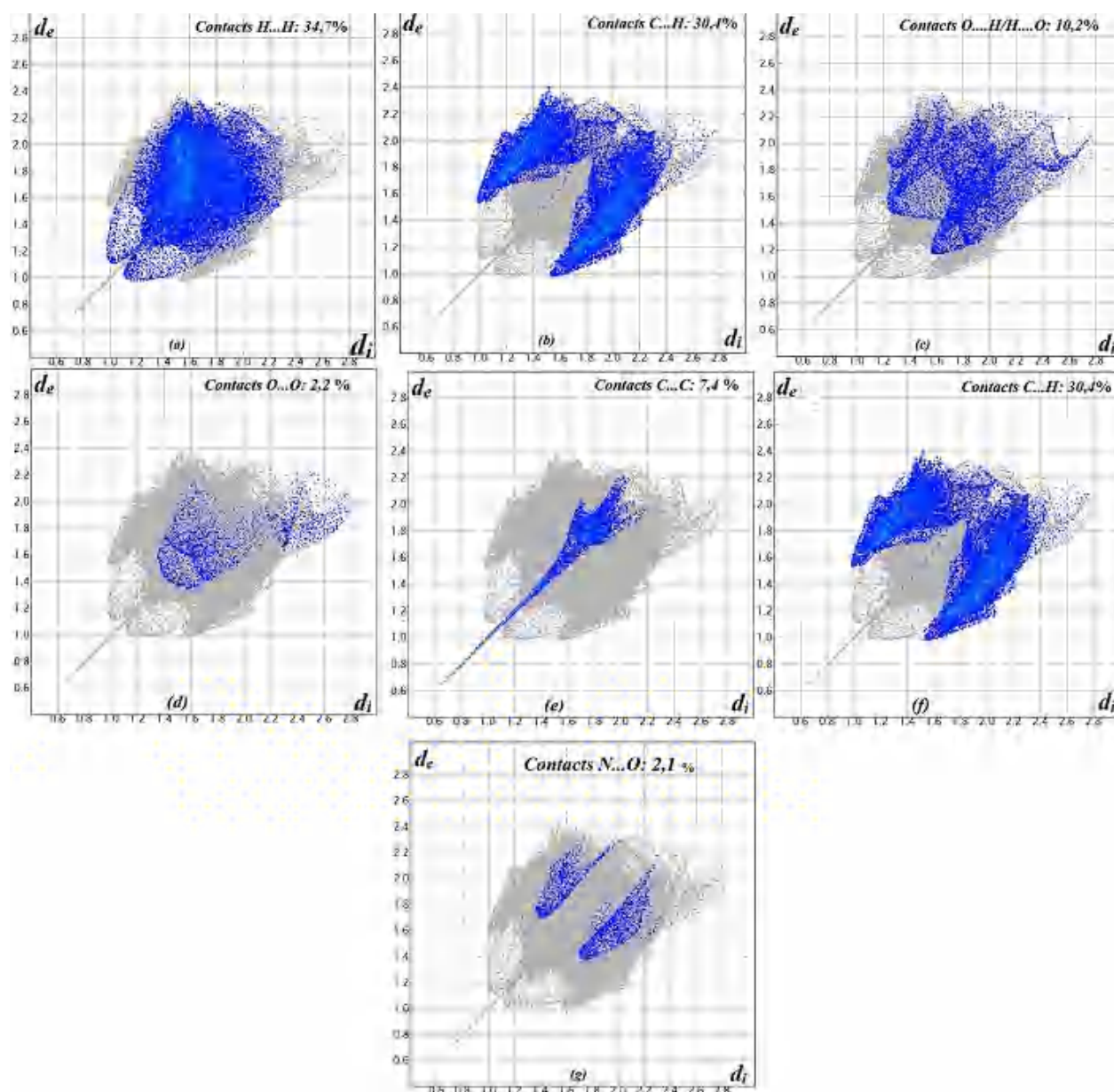


Figure III-20 : Empreinte digitale 2D du composé (1).

La surface de Hirshfeld pour l'unité asymétrique du complexe (3) a été effectuée en deux modes : (a) d_{norm} sur une plage de résolution de surface standard de -0,462 à 2,610 Å et en mode (b) Shape Index (-1.0 – 1.0 Å) générés par le programme *CrystalExplorer3.1* [39-40] révèle qu'un gradient de couleur illustré en **Figure III-21** qui sert à quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié.

La représentation de la surface dans la **(Figure III-21)**, en mode **(a)** montre l'interpénétration des rayons de van der Waals entre certains atomes du composé **(3)**.

En mode **(b)**, les deux triangles (bleu et orange) ayant un sommet en commun, indiquent la présence des interactions $\pi \dots \pi$ (π stacking). Quant à l'empilement de type π est situé entre les carbones appartenant aux cycles aromatiques de part et d'autre de la surface. La présence ou l'absence de ce type d'interactions est facilement repérable par la propriété *shape index* [38,41].

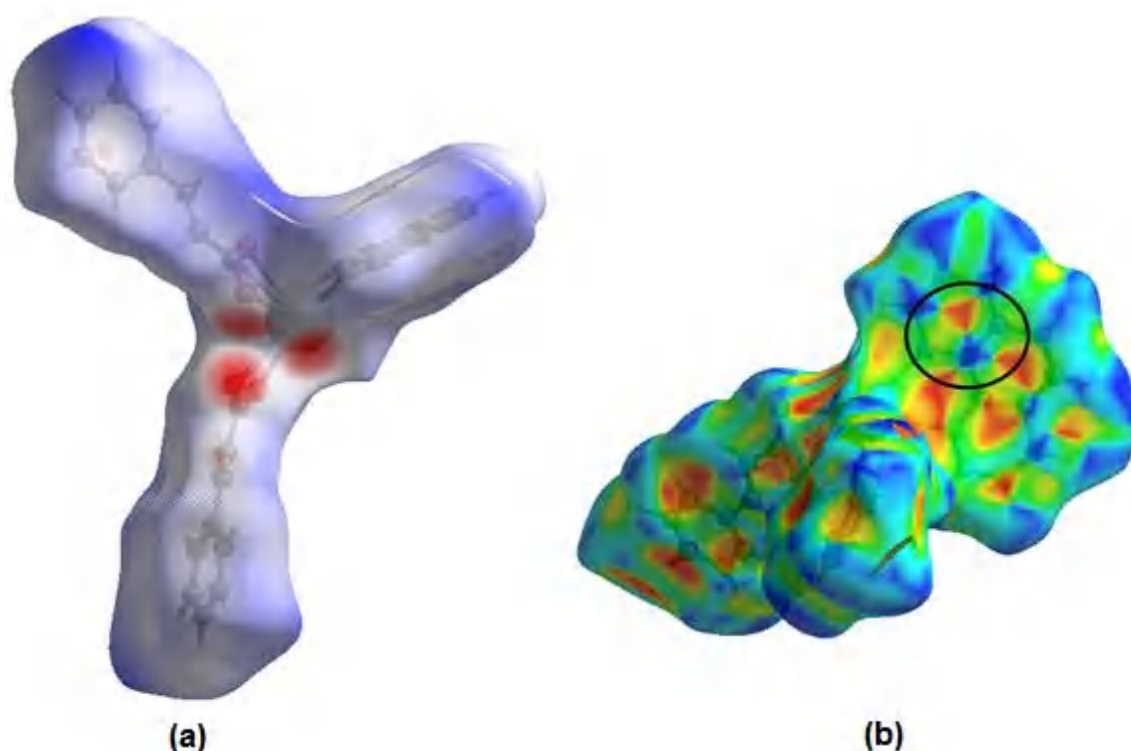


Figure III-21: Surface d'Hirshfeld en modes (a) d_{norm} ; (b) en mode shape-index du composé **(3)**.

La contribution relative des différentes interactions (Figure III-22 a-g). Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent H...H (43,4%), C...H (28,4%), O...H/H...O (11,1%), C...C (5,6%), N...H (2,4%), O...O (1,3%), N...O (0,8%), respectivement, dont les interactions les plus significatives sont de type H...H à 43,4%.

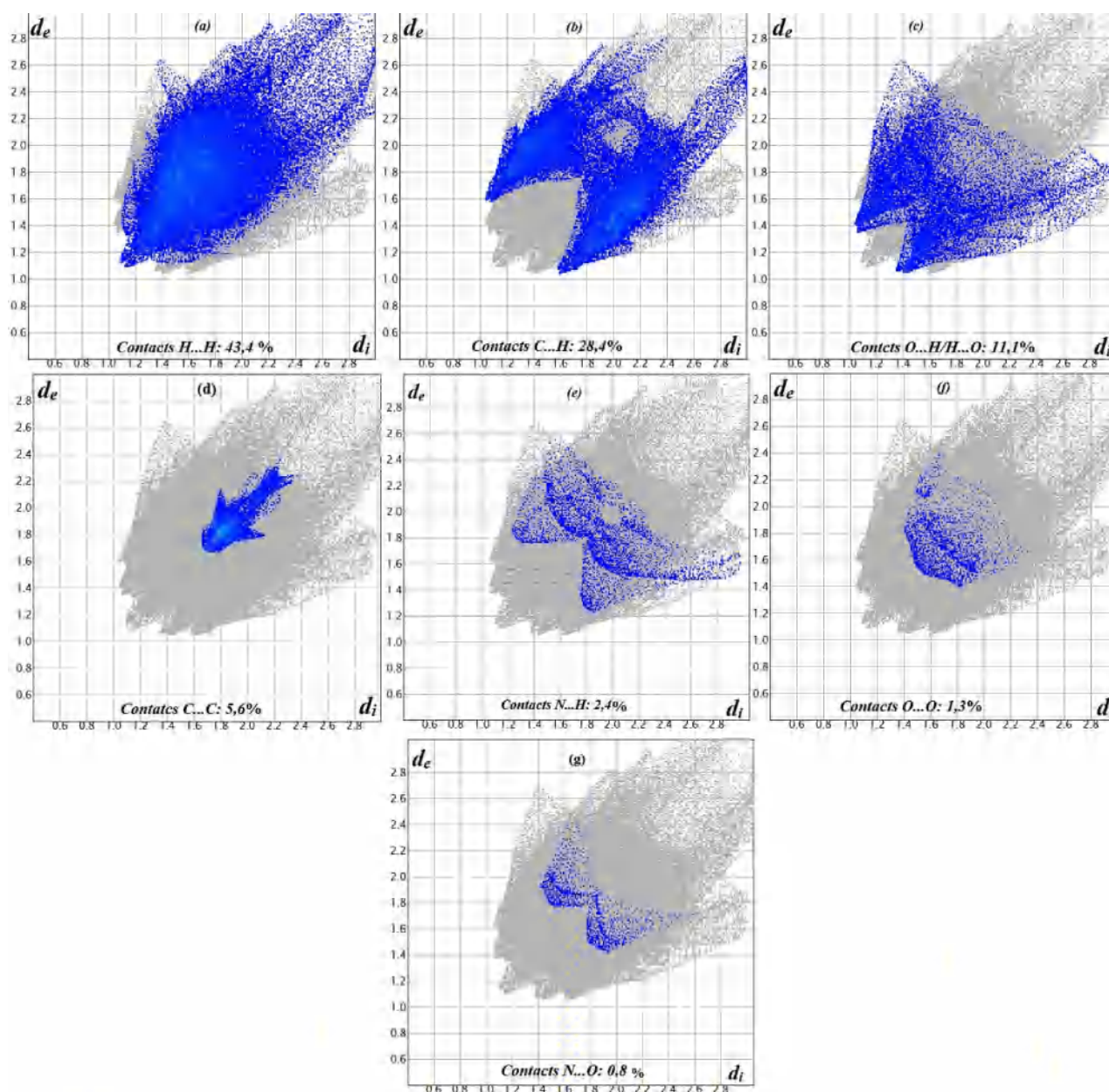


Figure III-22: Empreinte digitale 2D du composé (3).

III-6 L'analyse topologique

La simplification du réseau est un outil permettant une comparaison aisée de la structure avec les systèmes de type A_xB_y plus simple et représente une base commune pour comparer les topologies des polymères de coordinations, une même topologie pouvant laisser apparaître des structures très différentes chimiquement. L'étude de la topologie des polymères de coordination et des MOFs tout particulièrement, dont les bases ont été établies par A. F. Wells [42] tend à établir de façon rationnelle les liens entre les propriétés de tels complexes et les

réseaux qu'ils forment. Pour ce faire, il y a depuis deux dizaines d'années un effort de référencement de la topologie des polymères de coordination connus ayant permis d'énumérer un grand nombre, de définir des topologies « par défaut » pour un certain nombre de structures [43] et a établi les bases de la discipline visant à préparer des matériaux de géométries ciblées, nommée reticularchemistry. L'attribution mathématique de la topologie d'un réseau 3D peut se faire à l'aide de logiciel TOPOS [44], ce dernier permettant de retrouver d'autres structures à la même topologie à l'aide de bases de données intégrant notamment celles du « ReticularChemistry Structure Resource ».

Le polymère de coordination formé par $[\text{Ca}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$, montre que la structure de **(1)** peut être décrite comme un réseau à trois nœuds (1,2,5) avec le point symbole pour ce réseau $\{0\}\{4^2\}\{4\}_2$. Exclusion du ligand phen, l'analyse simplifie la structure **(1)** peut être décrite comme un réseau à deux nœuds connecté (2,4) avec le point symbole de point $\{4_2\}\{4\}_2$ (**Figure III-23a**).

Le polymère de coordination formé $[\text{Ba}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$, montre que chaque ligand cinn relie trois unités Ba (II) adjacentes, tandis que chaque atome Ba relie cinq ligands cinn. Sur la base de cette simplification, la structure de **(3)** peut être décrite comme un réseau à trois nœuds (2, 3,5) avec le point symbole pour ce réseau est: $\{4^2.6\}\{4^6.6^4\}\{4\}$ (**Figure III-23b**).

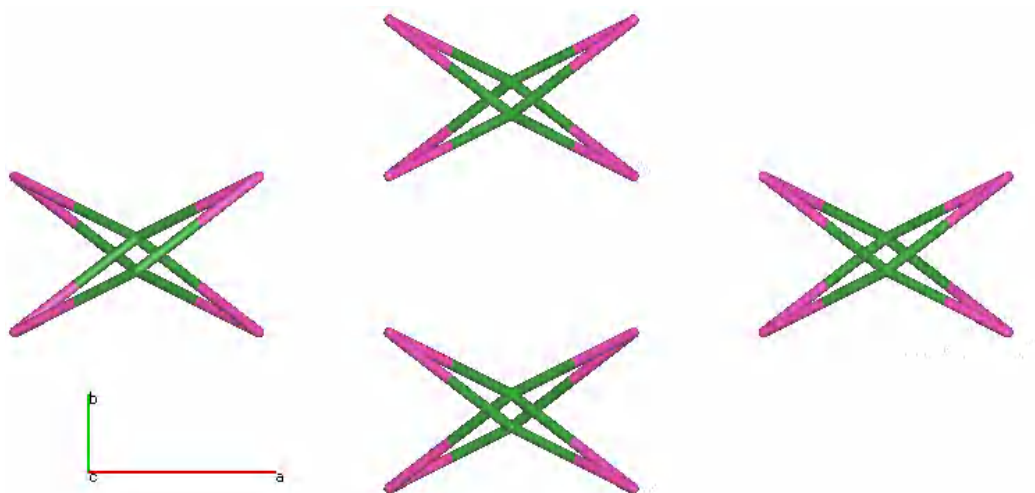


Figure III-23 : (a) Simplification de la structure $[\text{Ca}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$.

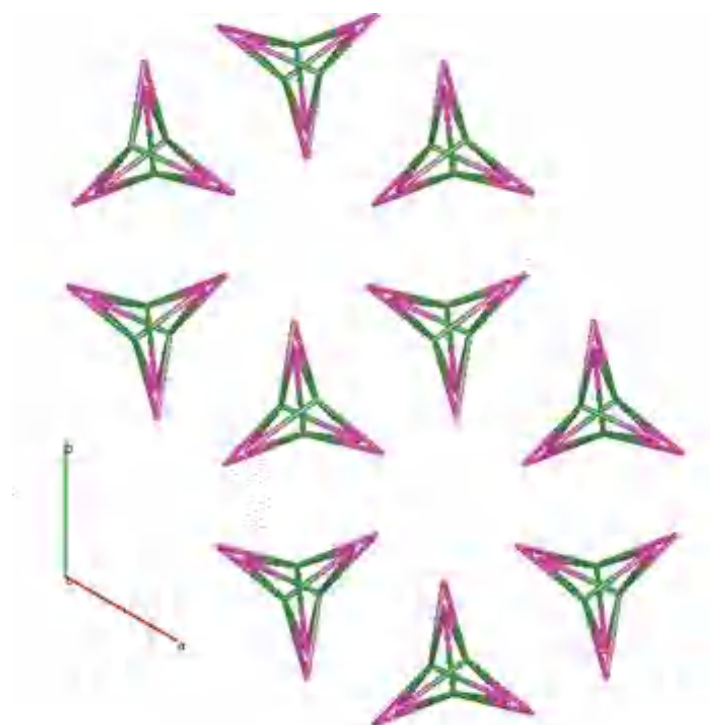


Figure III-23 : (b) *Simplification de la structure $[[Ba(cin)_2(phen)]_n$.*

III-7 Etude comparative

Une étude comparative des composés : $[AE (cin)_2(phen)]_n$ [$AE = Ca(1), Sr(2)$ et $Ba(3)$; cin = anion cinnamate ; phen = 1,10-phenanthroline] a été menée et nous avons relevé les points suivants:

Chapitre III : Polymères de coordination à base du ligand cinnamates

Formule chimique	Complexe (1)	Complexe (2)	Complexe (3)
Données cristallographiques	$a = 27.0933(11) \text{ \AA}$ $b = 11.2988(4) \text{ \AA}$ $c = 7.8989(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2418.03(16) \text{ \AA}^3$ P bcn Orthorhombique $Z = 4$ $R = 0.061$	$a = 27.0036(9) \text{ \AA}$ $b = 11.2119(3) \text{ \AA}$ $c = 8.2221(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2489.34(12) \text{ \AA}^3$ P bcn Orthorhombique $Z = 8$ $R = 0.0221$	$a = 36.4542(7) \text{ \AA}$ $b = 36.4542(7) \text{ \AA}$ $c = 10.3535(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 11915.6(6) \text{ \AA}^3$ R - 3 Trigonal $Z = 18$ $R = 0.060$
Nombre de coordinence	NC = 8	NC = 8	NC = 9
La géométrie	prisme trigonale bicapé	prisme trigonale bicapé	Prisme triangulaire tricapé
Mode de coordination	bidentate chélate-pontant	bidentate chélate-pontant	Bidentate chélatant- pontant
Distance $\text{\AA}$	$\text{Ca-Ca} = 4.125 (1) \text{ \AA}$ $\text{Ca-O} = 2.4961 (19) \text{ \AA}$ $\text{Ca-N} = 2.560 (2) \text{ \AA}$	$\text{Sr-Sr} = 4.2522 (2) \text{ \AA}$ $\text{Sr-O} = 2.6268(18) \text{ \AA}$ $\text{Sr-N} = 2.711 (2) \text{ \AA}$	$\text{Ba-Ba} = 4.2721(2) \text{ \AA}$ $\text{Ba-O} = 2.8231 (2) \text{ \AA}$ $\text{Ba-N} = 2.942 (2) \text{ \AA}$
Angles	$51.48 (6) \leq \text{O-Ca-O} \leq 158.06 (10)$ $75.08 (6) \leq \text{O-Ca-N} \leq$	$48.67 (12) \leq \text{O-Sr-O} \leq 158.46 (13)$ $75.64 (9) \leq \text{O-Sr-N}$	$45.83 (6) \leq \text{O-Ba-O} \leq 157.13 (6)$ $69.82 (6) \leq \text{O-Ba-N}$

	154.47 (7)	$\geq 152.38(9)$	$\geq 163.05 (7)$
	N-Ca-N = 64.54 (10)	N-Sr-N = 61.05(12)	N-Ba-N = 55.74 (7)

Les interconnexions centrosymétriques M-M entre deux ions métalliques adjacents au sein de la même couche variées entre 4.1252 (4) Å (**Ca**); 4.2522 (2) Å (**Sr**) et 4.2721 (2) Å (**Ba**), avec les codes de symétries (i) : $-x, -y+1, -z+1$; (ii) : $-x, -y+2, -z-1$ et (iii) : $-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3$. (Connexion à travers le pont conventionnel des carboxylates). Ou celle entre Ca-Caⁱ est légèrement la plus courte. Cette distance est un paramètre important, qui résulte la position de l'ion métallique dans la série d'alcalino-terreux (où le rayon ionique du Ca^{II} est de 1.06 Å contre celui du Ba^{II} ; Sr^{II} est de 1.43 Å ; 1.26 Å, respectivement) [45].

En comparant les longueurs de liaisons M-N et M-O des trois composés, la moyenne des distances M-N dans les composés (**1**), (**2**), (**3**) sont 2.560 (2) ; 2.711 (2) ; 2.942 (2) Å respectivement. Tandis que les distances M-O sont 2.4961 (19) ; 2.6268 (18) ; 2.8231 (2) Å.

Ainsi, en comparant les angles O-M-O, O-M-N et N-M-N des trois composés (**1**), (**2**), (**3**) qui varie entre 51.48 (6)° ; 48.67 (12)° ; 45.83 (6)° et 158.06 (10)° ; 158.46 (13)° ; 157.13 (6)°. Tandis que les angles O-M-N sont entre 75.08 (6)° ; 75.64 (9)° ; 69.82 (6)° et 154.47 (7)° ; 152.38(9)° ; 163.05 (7)°. Pour les angles de type N-M-N sont 64.54 (10)° ; 61.05 (12)° ; 55.74 (7)° respectivement. Ces longueurs de liaisons et angles assurées par les groupements carboxyliques sont également comprises dans la gamme trouvée avec d'autres polymères de coordination [14].

III-6 Décomposition thermique

Les courbes thermogravimétrique (**Figure II-24**) obtenues au cours de la décomposition des complexes (**1**) et (**3**) ont été réalisées au laboratoire de thermodynamique et traitement de surface des Matériaux à l'Université de Constantine à l'aide d'une thermobalance NETZSCH STA 449F3 sous courant d'azote entre la température ambiante et ~900°C. Les deux composés sont stables jusqu'à 243°C, indiquant l'absence de molécules d'eau dans leurs structures. À au moins trois pertes de masse bien définies peuvent être remarquées. La première perte, centrée à 243°C pour (**1**) et (**3**), due à la décomposition du ligand phénantroline [(**1**): observé 35,031%, calculé 34,79%; (**3**):(observé 32,68%, calculé 29,42%].

Ensuite, deux pertes de masse [à 307°C et 491°C pour **(1)**, et à 312 et 536°C pour **(3)**] correspondent à la décomposition du ligand cinnamate [(**1**): observé 42,447%, calculé : 45,47%, (**3**) ; observé 37,998%, calculé 38,24%]. À 800°C, le pourcentage de masse résiduel est cohérent avec CaO (observé 8,79%, calculé 10,89%) et BaO (observé 20,404%, calculé 25,061%), respectivement.

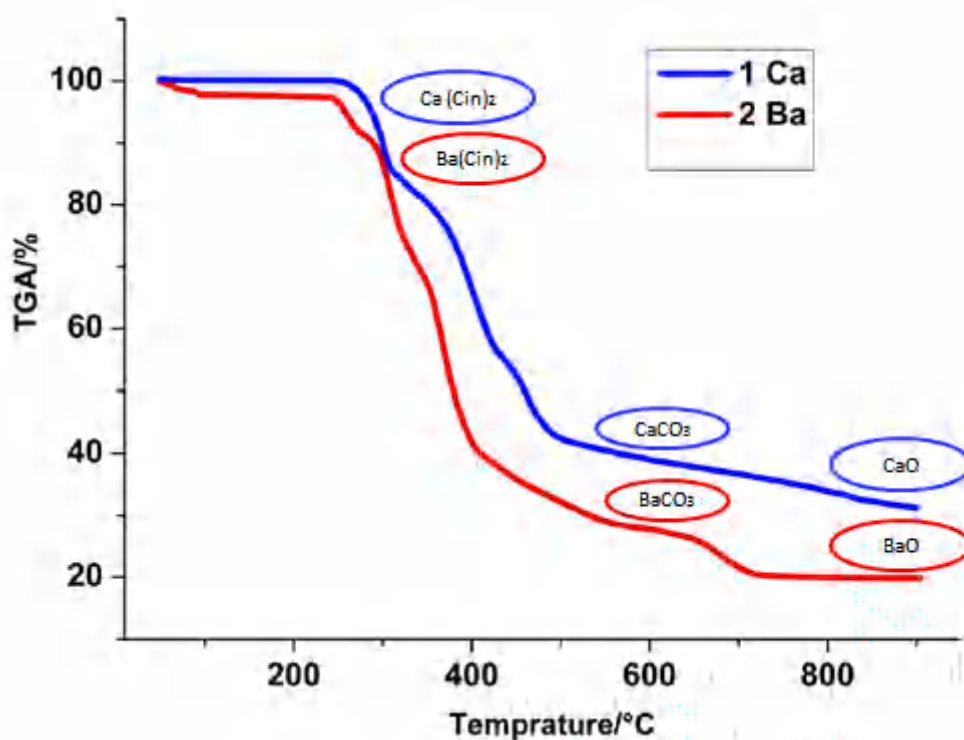


Figure III-24: Courbes ATG des complexes (**Ca**) et (**Ba**) sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

III-9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit synthèse par voie solvothermale et par reflux des trois nouveaux composés de coordination à base d'alcalino-terreux de formule : $[\text{AE}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ [AE= Ca(**1**), Sr(**2**) et Ba(**3**); cin= anion cinnamate; phen = 1,10-phenanthroline], respectivement. La caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination de l'ion métallique par le ligand cinnamate, La caractérisation par diffraction des RX sur poudre a permis de montrer que la phase étudiée est pure.

Les deux composés **(1)** et **(2)** sont iso-structuraux, cristallisent dans le groupe d'espace Pbcn, où l'ion métallique possède une coordination de 8 avec une géométrie d'un prisme

Chapitre III : Polymères de coordination à base du ligand cinnamates

trigonale bicapé. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type C–H...O.

Pour le composé à base de baryum, montre que la structure est unidimensionnelle (1D) caractérisée essentiellement par l'existence des chaînes ondulées infinies dont la composition $[\text{Ba}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ le long de l'axe [001], ou l'ion métallique possède une coordination de 9 avec une géométrie d'un prisme à base triangulaire tricapé. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type C–H...O et des interactions π – π .

La décomposition thermique de ces composés s'effectue en trois étapes et conduit à la formation des oxydes métalliques (CaO et BaO à 800°C).

Références bibliographiques

- [1] D. Growther., M. Chowdhury & B-M. Kariuki., *J. Mol. Stru*, 872 (2008) 64-71.
- [2] J.B. Arlin & A-R. Kennedy., *Acta. Cryst. C*, 68 (2012) m213-m218.
- [3] D.J. Xu., B.Y. Zhang., J.R. Su & J.J. Nie., *Acta. Cryst. C*, 63 (2007) m622-m624.
- [4] J.H. Wang., G.M. Tang., T.X. Qin., S.C. Yan., Y.T. Wang., Y.Z. Cui & S. Weng Ng., *J. Solid State Chem*, 219 (2014) 55-66.
- [5] X.W. Wang., F.P. Chen., L. Chen., J.Z. Chen., W.J. Jiang., T.J. Cai & . Deng., *J. Mol. Stru*, 842 (2007) 75-80.
- [6] A. Lehle., A. Beghidja., C. Beghidja., R. Welter & M. Kurmoo., *C. R. Chim.* 18 (2015) 530-539.
- [7] L.F. Marques., A. Cuin., G.S-G. Carvalho., M.V. Santos., S.J-L. Ribeiro & F.C. Machado., *Inorg. Chim. Acta.* 441 (2015) 67-77.
- [8] R. Cao., D. F. Sun., Y. C. Liang., M. C. Hong., K. Tatsumi & Q. Shi., *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [9] A.K. Narula., B. Singh., P.N. Kapoor & R.N. Kapoor., *Transition Met, Chem*, 8 (1983) 195-198.
- [10] B. Ravindran., G. Madhurambal., M. Mariappan., K. Ramamurthi & S.C. Mojumdar., *J. Therm. Anal. Calorim*, 104 (2011) 909-914.
- [11] K. Nakamoto., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourthed., Wiley Press, NY, (1986).
- [12] Z. Vargová., V. Zeleňák., I. Čisárová & K. Györyová., *Acta. Thermochim*, 423 (2004) 149-157.
- [13] G.B. Deacon & R.J. Phillips., *Coord. Chem*, 33 (1980) 227-250.
- [14] R. Murugavel & R. Korah., *Inorg. Chem*, 46(2007) 11048-11062.
- [15] Y. Shioya & M. Yagi., *Photochem. Photobiol. A. Chem*, 86 (1995) 97-102.
- [16] A. Gandon., *Thèse de Doctorat, Université de Limoges* (2014).
- [17] J. Tammiku., P. Burk & A. Tuulmets., *Main Group Metal Chemistry*, 23 (2000) 300-305.

- [18]T. Ito., N. Tanaka., I. Hanazaki& S. Nagakura., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 42 **(1969)** 702-709.
- [19]C.G. Sanchez., E.P.M. Leiva., S.A. Dassie& A.M. Baruzzi., *J. Electroanal. Chem*, 451 **(1998)** 111-119.
- [20]G. Madhurambal., B. Ravindran., M. Mariappan& S.C. Mojumdar., *J. Therm. Anal. Calorim*, 100 **(2010)** 811-815.
- [21]I.V. Kalinovskaya., V.E. Karasev., A.N. Zadorozhnaya& L.I. Lifar., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 7 **(2001)** 516-519.
- [22]N. Armaroli., L.D. Cola., V. Balzani.,J.-P.Sauvage., C. Dietrich-Buchecker& J.M. Kern., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 88 **(1992)** 553-556.
- [23]M.S. Henry & M.S. Hoffman., *J. Phys.Chem.* 83 **(1979)** 618-625.
- [24] X. Shi., G. Zhu., Q. Fang., G. Wu., G. Tian., R. Wang., D. Zhang., M. Xue & S. Qiu., *J. Eur. Inorg. Chem*, **(2004)** 185-191.
- [25]X. Shi., G. Zhu., X. Wang., G. Li., Q. Fang., G. Wu., G. Tian., M. Xue., X. Zhao., R. Wang & S. Qiu., *Cryst. Growth. Des*, 5 **(2005)** 207-213.
- [26]Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [27]M.C. Burla., R. Caliendo., M. Camalli., B. Carrozzini., G.L. Cascarano., L. De Caro., C. Giacovazzo., G. Polidori& R. Spagna., *J. Appl. Cryst*, 38 **(2005)** 381-388.
- [28]G.M. Sheldrick., *Acta Cryst*, A64 **(2008)** 112-122.
- [29]L.J. Farrugia., *J. Appl. Cryst*, 45 **(2012)** 849-854.
- [30]K. Brandenburg & M. Berndt **(2001)**. DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [31]CCDC**(2002)**. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [32]R. Murugavel& S. Banerjee., *Inorg.Chem. Commun*, 6 **(2003)** 810-814.
- [33]K. Lamberts& U. Englert., *Acta Cryst*, 71 **(2015)** 675-680.
- [34]L-C. Yu., Z-F. Chen., H. Liang., C-S. Zhou & Y. Li., *J. Molec. Stru*, 750 **(2005)** 35-38.

- [35]B. Benmered., Thèse de Doctorat, Université de Béjaïa (2007).
- [36]R. Murugavel., V.V. Karambelkar., G. Anantharaman& M. G. Walawalkar., *InorgChem*, 39 (2000) 1381-1390.
- [37]A.L. Spek., *J. Appl. Cryst*, 36 (2003) 7-13.
- [38]M.A. Spackman& D. Jayatilaka.,*Cryst. Eng. Chem*, 11 (2009) 19-32.
- [39]L.F. Hirshfeld., *Theor. Chim.Acta*, 44 (1977) 129-138.
- [40]H.R. Hovind.,*Analyst*, 100 (1975)769-796.
- [41]J.J. McKinnon, M.A. Spackman& A. S. Mitchell, *Acta.Crystallogr. Sect. B*, 60 (2004) 627-668.
- [42]A.F. Wells.,*Three-dimensional NetsandPolyhedra* ; Wiley- Intescience, (1977).
- [43]N.W. Ockwig., O. Delgado-Friedrichs., M. O’Keeffe& O. Yaghi., *Accounts Chem. Res.* 38 (2005) 176.
- [44]V.A. Blatov., A.P. Shevchenko & V.N. Serezhkin., *J. Appl. Cryst*, 33 (2000) 1193.
- [45]R.D. Shannon., *ActaCryst*, A32 (1976) 751-767.

Chapitre IV : Polymères de coordination à base du magnésium

IV-1 Introduction

Dans ce chapitre, seront décrites successivement la synthèse, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal de complexe à base de magnésium de ligand cinnamates et le Co-ligand chélatant 1,10-phénantroline de formules : $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2] \cdot 4(\text{Cin}^-) 2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$; cin⁻ = anion cinnamate; phen = 1,10-phenanthroline], par des études spectroscopiques UV, et la photoluminescence qui ont été également envisagées.

IV-2 Le complexe $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2] \cdot 4(\text{Cin}^-) 2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (4)

IV-2-1 Préparation de $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2] \cdot 4(\text{Cin}^-) 2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (4)

Des cristaux du nouveau composé (4) ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse qui contient (0,40mmol, 60mg) d'acide cinnamique et de nitrate de magnésium (0,13mmol, 50mg) dissous dans (10mL) d'eau distillée mélangés avec (0,13mmol, 24mg) 1,10-phénantroline dissoute dans 8 ml ETOH, avec l'ajout d'une solution de NaOH (0,40mL, 1mol l⁻¹). Le mélange a été bien homogénéisé et laissé sous agitation pendant 24heures, l'évaporation lente de la solution à température ambiante a conduit à l'obtention des cristaux incolores, qui ont été lavés à l'eau, ETOH, puis séchés à l'air.

La réaction effectuée est la suivante :



Schéma IV-1 : Schéma réactionnel simplifié la synthèse du complexe (4).

IV-2-2 Caractérisation préliminaire

a. Spectroscopie UV-visible

Le spectre d'absorption électronique UV-Visible du composé (4) a été réalisé avec un substrat analysé à l'état liquide dans un mélange (éthanol-eau), a été enregistré en utilisant pour les mesures à température ambiante un spectrophotomètre du type Cary 60.

Le spectre d'absorption du composé(4) a été comparé avec celui du phénanthroline ainsi du ligand cinnamique représentés sur la (Figure IV-2). La région du spectre située entre 200-250nm, présente essentiellement une bande très intense observée à 225,97nm et deux autres bandes distinctes à 205, 264nm peuvent être attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ du Co-ligand phen respectivement [1-2]. Au-delà, la forme de la bande large du composé ne diffère pas de celle observée dans le spectre d'absorption de l'acide cinnamique libre. Avec sans aucune preuve d'absorption dans le domaine visible qui confirme la transparence des cristaux du composé [3,4].

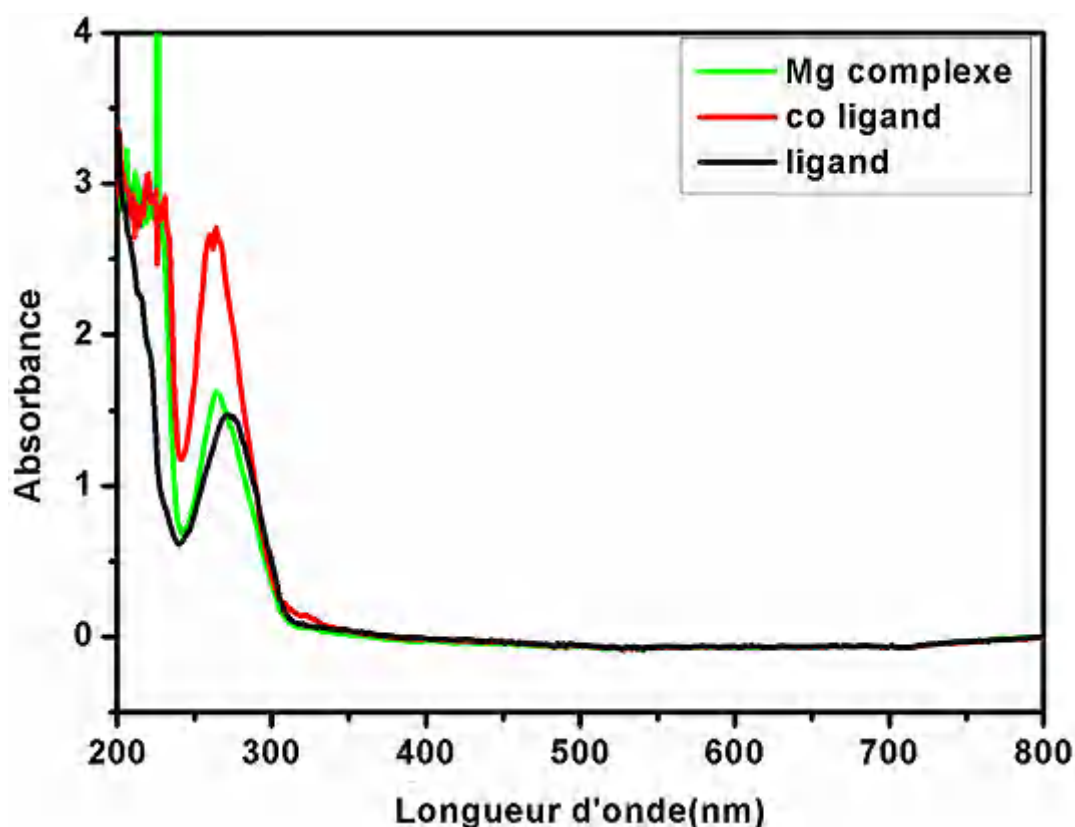


Figure IV-2 : Spectre UV-visible du composé (4) à température ambiante.

b. Les propriétés photoluminescences

Le spectre d'émission de fluorescence du composé (4) représenté sur la (Figure IV-3) a été effectué en utilisant l'appareillage Multimode Plate Reader Perkin-Elmer, dont l'échantillon a été préparé en solution avec une concentration de 10^{-4} mol/L. On note que les principaux pics du composé (4) et la phen sont localisés à peu près aux mêmes positions. De plus, la bande d'émission fluorescente à $\lambda_{\text{max}} = 385\text{nm}$ est nettement plus haute que celle du ligand cinnamique comparant aux composés (1) et (3). Cette augmentation significative de

l'intensité de fluorescence est attribuable aux transitions $\pi-\pi^*$ affectée à l'émission intra-ligand phen [5-7].

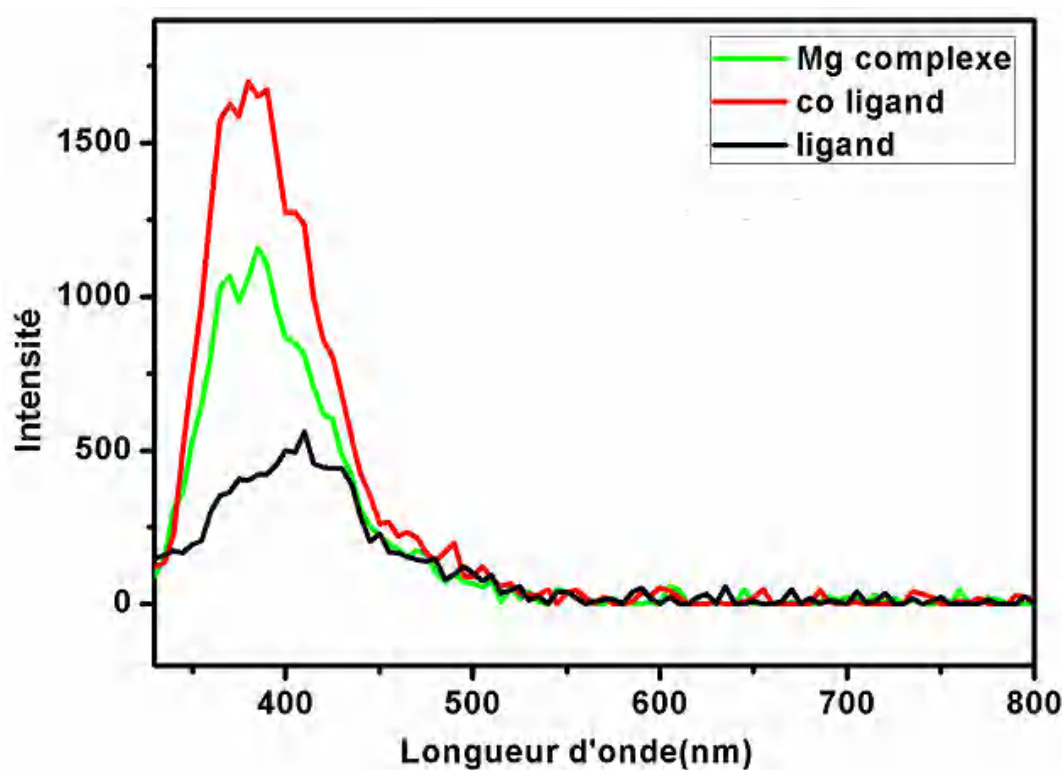


Figure IV-3 : Spectre d'émission de fluorescence du complexe (4) ($\lambda_{ex}=300nm$).

IV-3 Résolution de la structure du composé (4)

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé $[[Mg_2(H_2O)_8(phen)_2].2(phen) 4(Cin^-).2H_2O]]_n$ a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker APEX2 CCD ($MoK\alpha = 0,71073\text{\AA}$), en utilisant des scans de type $\omega - 2\theta$ à $T = 293K$. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de la suite logiciel SAINT [8]. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de $0,5^\circ$ en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme SIR-2002 [9] puis affinée sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL 97[10]. Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents avec des distances C-H égales à $0,93\text{\AA}$; et des facteurs d'agitation thermique $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}$. Les coordonnées atomiques, les facteurs

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont données respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4, 5 et 6 (Annexe B). Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement du composé obtenu sont reportées dans le tableau IV-1.

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [11], Diamond [12] et Mercury [13].

Tableau IV-1 : *Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du Composé (4)*

Formule chimique	$[[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$
M_r	1538.18
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P1
Température	293
$a(\text{\AA})$	12.0226(4)
$b(\text{\AA})$	13.8947(4)
$c(\text{\AA})$	14.4660(4)
$\alpha(^{\circ})$	111.490(2)
$\beta(^{\circ})$	105.433(2)
$\gamma(^{\circ})$	106.110(2)
$V(\text{\AA}^3)$	1968.98(12)
Z	1
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0.106
Dimensions du monocristal (mm^3)	0.15×0.13×0.09
$T_{\min}, T_{\max}$	0.989, 0.992
Réflexions mesurées	8006
Réflexions indpt (R_{int})	1098
Réflexions observ (R_{int})	4582 0.499
S (GooF)	1.03
$wR2$ (all data)	0.1008
$wR2$	0.0869
$R1$ (all data)	0.1036
$R1$	0.0458
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001
$\Delta\rho_{\min}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	-0.37
$\Delta\rho_{\min}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	0.65

IV-5 Description de la structure du composé (4)

IV-5-1 L'unité asymétrique

La diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation d'un nouveau composé de formule $[[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2] \cdot 4(\text{Cin}^-) \cdot 2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ qui cristallise dans le groupe d'espace P1 du système triclinique.

L'unité asymétrique est à structure dimérique constituée de deux ions magnésium cristallographiquement indépendants situés en positions générales. La **Figure IV-4** montre le système d'interconnexion des entités Mg, anions cinnamates (Cin^-), Co-ligand phen et les molécules d'eau.

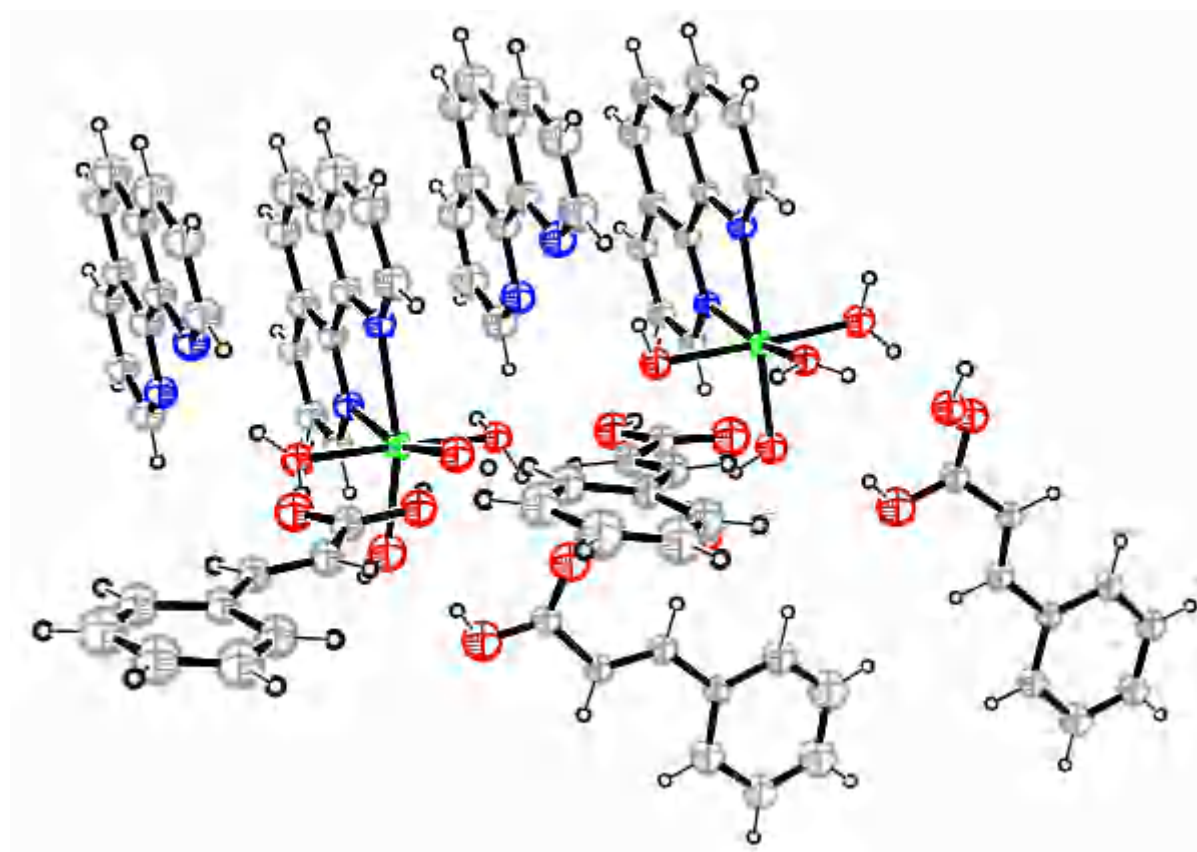


Figure IV-4: Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du composé (4). Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %. Atomes : Mg (vert) ; Azote (bleu) ; O (rouge) ; C (gris) ; Hydrogène (blanc).

La structure cristalline peut être décrite comme des chaînes unidimensionnelles caractérisée essentiellement par l'existence des chaînes infinies tout le long de l'axe *b* (**Figure IV-5**), dont la cohésion et la tridimensionnalité 3D de la structure sont assurées grâce à des

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

liaisons hydrogène inter et intramoléculaires ainsi à des interactions d'empilement π - π stacking.

La distance la plus courte entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 6.993 (2) Å avec un angle Mg–Mg–Mg de 177.02(3) °. Par ailleurs, la distance Mg–Mg inter-chaîne est de 12.022 (2) Å (**Figure IV-6**).

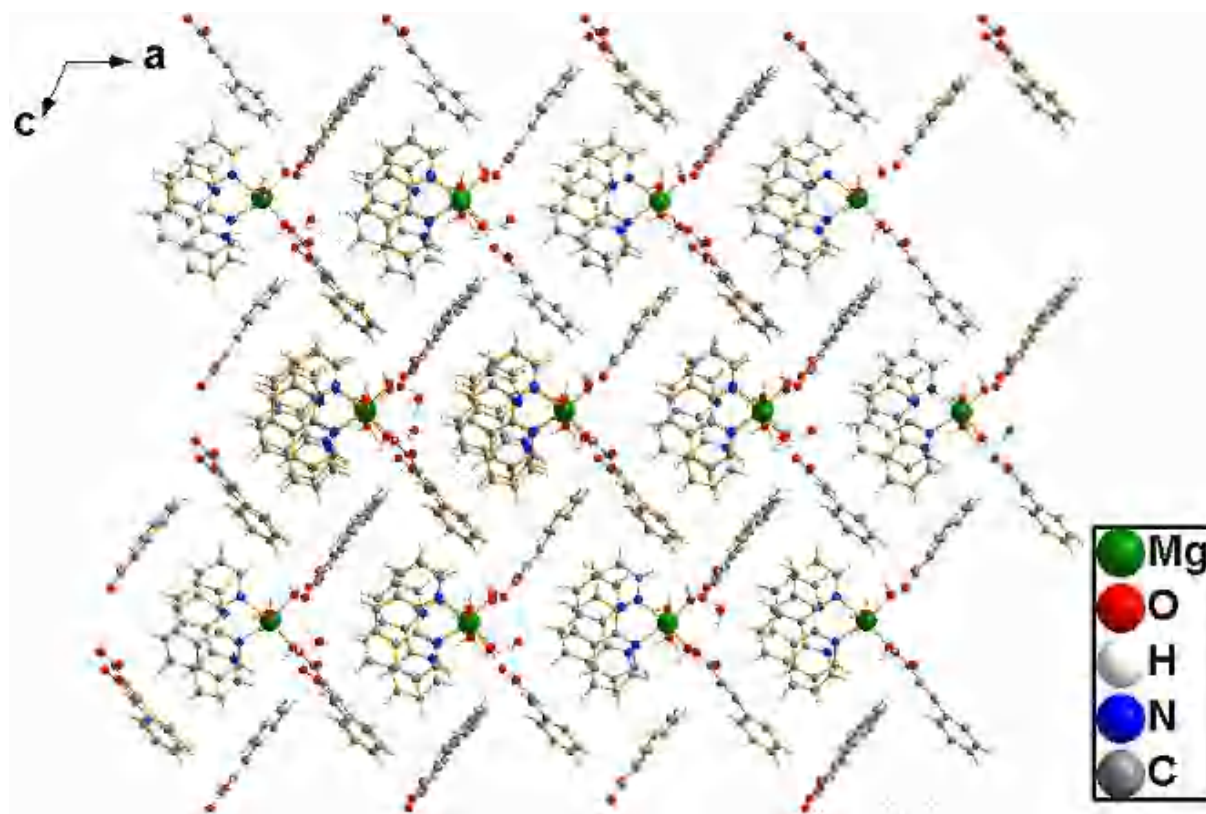


Figure IV-5 : *Projection de la structure suivant l'axe b.*

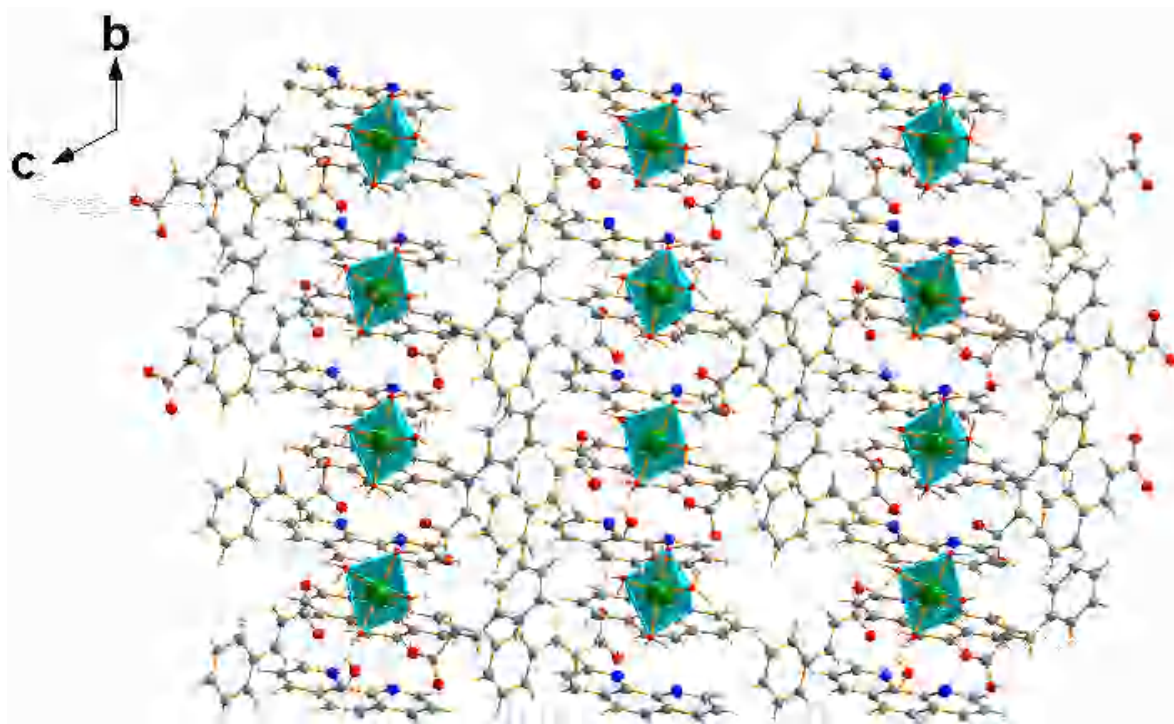


Figure IV-6 : les types des sous-couches dans la structure du composé(4).

IV-5-2 Le polyèdre de coordination

Chaque atome de magnésium associé à la sphère de coordination du composé **(4)** est hexacoordiné (NC=6) comme le montre les **Figures (IV-7,8)**, où l'environnement de :

- L'atome Mg1 est coordonné à une coordination d'environnement octaédrique formé de quatre atomes d'oxygènes provenant de quatre molécules d'eau de coordination, dont les atomes d'oxygènes O1W ; O4W sont en position apicales avec les distances Mg1–O(W) varies entre 2.052 (3) – 2.085 (3) Å. Ainsi lié à une molécule phenanthroline via deux atomes d'azotes (N1, N2) équatoriaux avec une distance qui varie de 2.217(3) Å et 2.224 (4) Å, dont les valeurs des angles [O1W-Mg1-O4W= 177.98 (14)°, O3W-Mg1-N2= 169.73 (15)°, O2W-Mg1-N1= 168.34 (16)°].

- L'atome Mg2 adopte une géométrie octaédrique distordue formée par deux atomes d'azote (N3, N4) du 1,10 phen et les oxygènes (O5W, O6W, O7W, O8W) de quatre molécules d'eau de coordination, avec les distances Mg2–O(W) en position apicales sont Mg2–O8W = 2.068 (3) Å; Mg2–O5W = 2.054 (3) Å, et en position équatorial sont à 2.044 (3) Å; 2.020 (3) Å respectivement. Avec des angles de liaisons [O8W-Mg2-O5W= 176.40 (15)°, O6W-Mg2-N3= 163.43 (15)°, O7W-Mg2-N4= 163.99 (15)°] au lieu de 180° pour un octaèdre régulier. Pour les distances de liaisons Mg2–N_{phen} sont comprises entre 2.234 (4) Å- 2.242 (4) Å.

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

On note que les valeurs moyennes des longueurs de liaisons Mg1–O et Mg2–O sont 2.0465 (4) Å et 2.0637 (3), et Mg1–N1 et Mg2–N2 sont 2.220 (4) Å ; 2.238 (4) Å respectivement. Ainsi, les angles N1-Mg1-N2 et N3-Mg2-N4 sont 74.52 (13) ; 73.36 (14), une sélection des distances et angles de la structure du composé **(4)** est reportée dans le (tableau 3 ; ANNEXE B). Ces valeurs sont en accord avec les résultats rapportés par la littérature pour celles des polymères de coordination à base de magnésium et de ligands carboxylates [14-17].

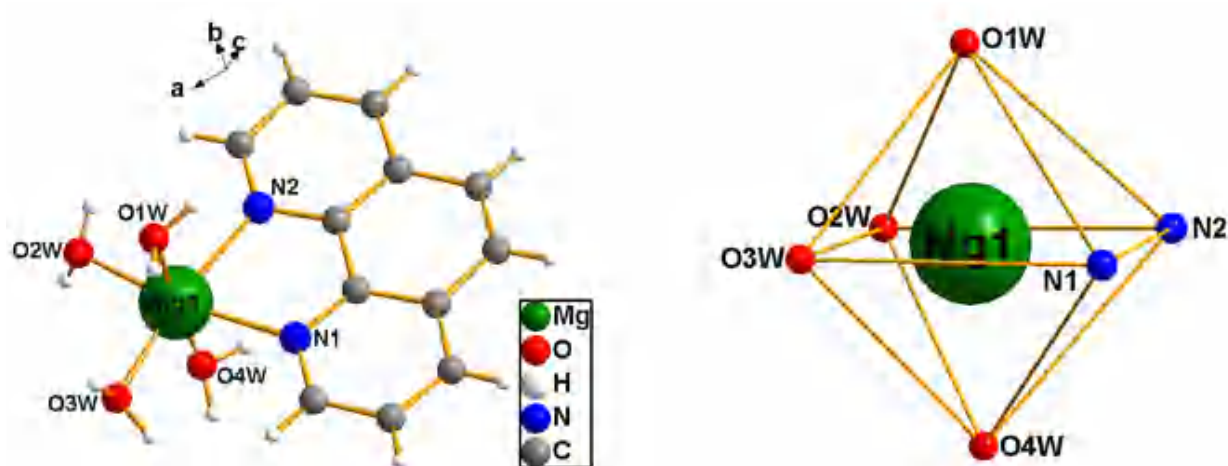


Figure IV-7: a) Environnement de l'atome de magnésium Mg1; b) le polyèdre de coordination $Mg1(H_2O)_4N_2$ dans la structure du complexe **(4)**.

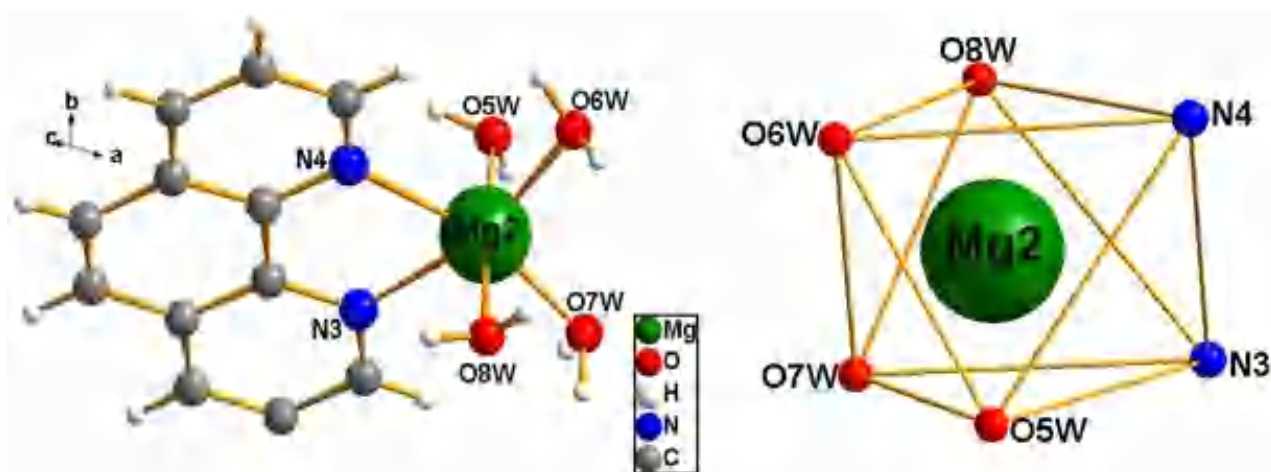


Figure IV-8 : a) Environnement de l'atome de magnésium Mg2; b) le polyèdre de coordination $Mg2(H_2O)_4N_2$ dans la structure du complexe **(4)**.

IV-6 Etude des liaisons hydrogènes

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé **(4)** nous a permis de mettre en évidence la présence d'un vaste réseau de liaisons hydrogène considérées modérées de type $O-H_{\text{eau}} \cdots N$, $O-H \cdots O$, $C-H \cdots O_{\text{eau}}$, $C-H \cdots O$ inter et intramoléculaires. Ces liaisons assurant la cohésion entre les molécules dans le cristal et l'ensemble de ces interactions forment un réseau tridimensionnel (**Figure IV-9,10**).

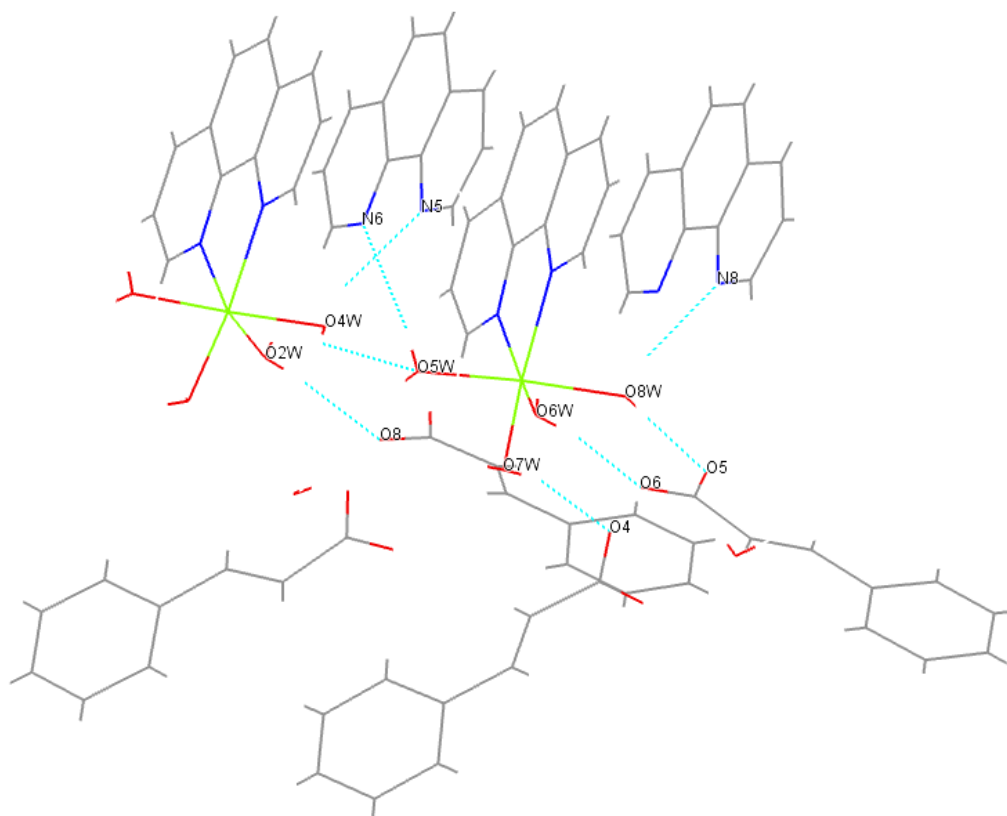


Figure IV-9: a) Représentation des liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du complexe **(4)**.

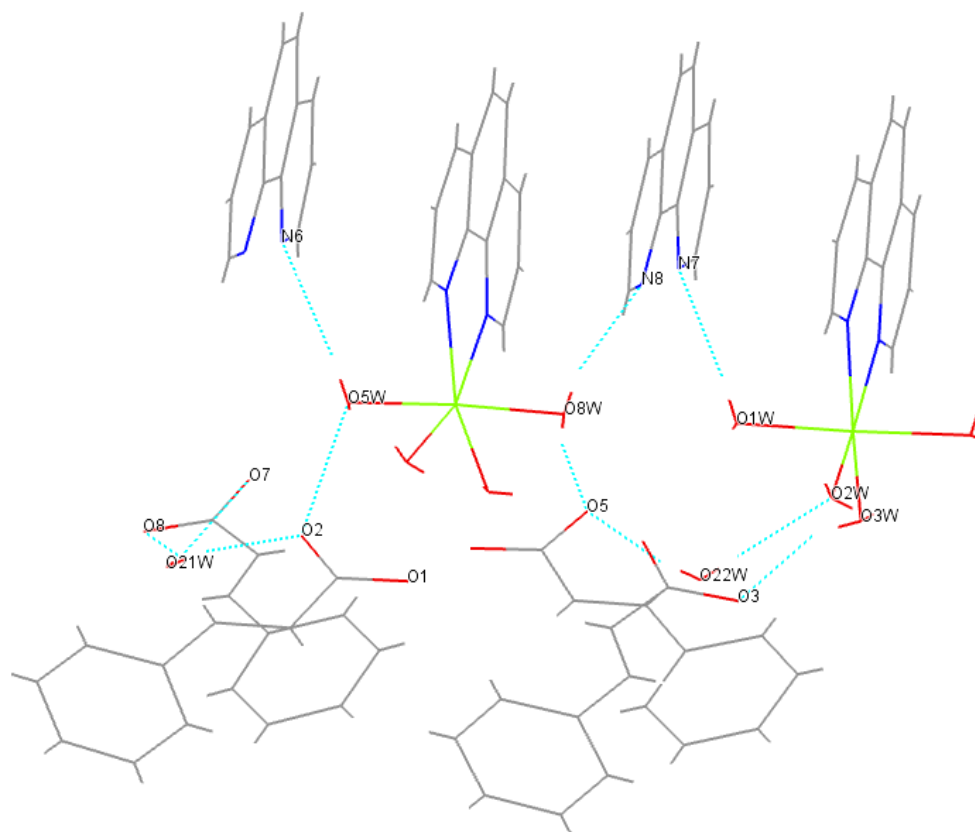


Figure IV-10 : Représentation des liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du complexe (4).

La majorité des liaisons sont de type O—H...O sont observées entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ligands cinnamates d'une part et aux autres molécules d'eau d'autre part variant des angles de 104° à 166° et des distances entre 2,661 (4) Å et 3,229(5) Å. Ainsi, des interactions de type O—H...N impliquant les molécules d'eau de coordination et les Co-ligands phénanthroline.

La liaison restante est de type C—H...O observée entre les groupements cinnamates d'une part, et d'autre part entre les groupements Cin^- et les molécules d'eau de solvation. Avec d'autres sont observées entre l'atome C57 de la phen et l'oxygène O22W d'une molécule d'eau de solvation via l'hydrogène H57 [$d(\text{C57}\dots\text{O22W}) = 3.413 \text{ \AA}$, $\text{C57—H57}\dots\text{O22W} = 150^\circ$]. De même, entre l'atome C70 de la phen et l'oxygène O6 du groupement Cin^- via l'hydrogène H70 [$d(\text{C70}\dots\text{O6}) = 3.283 \text{ \AA}$, $\text{C70—H70}\dots\text{O6} = 158^\circ$].

Pour les liaisons intramoléculaires sont formées au sein de la même molécule des ligands cinnamates de la chaîne polymérique unidimensionnelle.

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

Les molécules d'eau sont réparties comme suit :

- **O1W** est liée à l'atome du métal Mg1. Elle est donneuse de liaisons hydrogènes, d'une part vers l'azote d'une molécule phen et, d'autre part, vers les oxygènes d'un groupement cinnamate.

-**O2W** est liée à l'atome du métal Mg1. Elle est donneuse de liaison hydrogène, d'une part, vers un oxygène d'un groupement cinnamate. D'autre part, elle accepte une liaison hydrogène d'une molécule d'eau de solvation O22W.

-**O3W** est liée à l'atome du métal Mg1. Elle est seulement donneuse de liaison hydrogène vers un oxygène d'un groupement cinnamate.

-**O4W** est liée à l'atome du métal Mg1. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau (O5W) et, d'autre part, vers l'azote d'une molécule phen.

-**O5W** est liée à l'atome du métal Mg2. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part vers l'oxygène du groupement cinnamate et vers un atome d'azote du Co-ligand Phen et, d'autre part, elle accepte une liaison hydrogène d'une molécule d'eau de coordination (O4W).

-**O6W** est liée à l'atome du métal Mg2. Elle est donneuse de liaison hydrogène vers les oxygènes d'un groupement cinnamate.

-**O7W** est liée à l'atome du métal Mg2. Elle est donneuse de liaison hydrogène vers les oxygènes d'un groupement cinnamate.

-**O8W** est liée à l'atome du métal Mg2. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part vers l'azote d'une molécule phen et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement cinnamate.

-**O21W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation Mg1 ; Mg2. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part vers les oxygènes des groupements cinnamates et, d'autre part, elle est accepteuse via les hydrogène des groupements cinnamates.

-**O22W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation Mg1 ; Mg2. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part vers l'oxygène du

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

groupement cinnamate et l'oxygène d'une molécule d'eau de coordination (O2W) et, d'autre part, elle est accepteuse d'une liaison hydrogène de l'atome C57 d'un groupement Phen.

Ces principales liaisons hydrogène observées dans ce complexe ont été analysées au moyen du programme PLATON [18] qui sont regroupées dans le (Tableau IV-2), respectivement.

Tableau IV-2: liaisons hydrogène dans le complexe (4).

<i>D—H....A</i>	<i>D—H</i>	<i>H....A</i>	<i>D....A</i>	<i>D—H....A</i>
O1W—H1WA...N7 ⁱ	0.86	2.04	2.879 (4)	166
O2W—H2WA...O8	0.85	1.89	2.716(4)	161
O4W—H4WB...O5W	0.85	2.65	3.242 (4)	127
O4W—H4WB...N5	0.85	2.09	2.902 (5)	159
O3W—H3WA...O3 ⁱ	0.86	1.88	2.692 (4)	155
O8W—H8WB...N8	0.86	2.00	2.836 (4)	164
O8W—H8WA...O5	0.86	1.87	2.690 (4)	161
O5W—H5WA...N6	0.85	2.19	3.037 (5)	173
O6W—H6WA...O6	0.86	1.88	2.661 (4)	149
O7W—H7WB...O4	0.85	1.99	2.813 (4)	161
O21W—H21A...O7	0.85	2.37	3.145 (5)	151
O21W—H21A...O8	0.85	2.48	3.229 (5)	148
O21W—H21B...O2	0.85	1.91	2.729 (4)	165
O22W—H22A...O2W ⁱⁱ	0.85	1.93	2.689 (4)	149
O22W—H22B...O5	0.85	1.91	2.742 (5)	166
C57—H57...O22W ⁱⁱⁱ	0.93	2.57	3.413 (2)	150
C70—H70...O6 ⁱⁱⁱ	0.93	2.40	3.283 (2)	158
C84—H84...Cg27	0.93	2.79	3.624(4)	149

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

Cg27 : C23-C24-C25-C26-C27-C28

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

Les interactions π - π stacking sont considérées comme l'agent influent pour l'organisation en couches supramoléculaires à liaisons hydrogène responsables du renforcement de l'assemblage moléculaire. Elles sont présentes au sein de la même molécule du composé (4), entre les centroïdes (**Cg1**) et (**Cg14**) des cycles pyridiniques pontant l'azote N1 et N6 et les centroïdes (**Cg2**) et (**Cg13**) des cycles pyridiniques pontant l'azote N2 et N5, avec les distances: **Cg1...Cg14** de 3.683 (3) Å et **Cg2...Cg13** de 3.482 (3) Å. Ainsi, entre les centroïdes (**Cg7**) et (**Cg19**) des cycles pyridiniques pontant l'azote N3 et N7 et les centroïdes (**Cg8**) et (**Cg20**) des cycles pyridiniques pontant l'azote N4 et N8, avec les distances: **Cg7...Cg19** de 3.556 (3) Å et **Cg8...Cg20** de 3.613 (3) Å voir **Figure IV-11**.

De même, d'autres interactions π - π stacking sont formées avec les distances centroïde-centroïde **Cg3...Cg15** = 3.572 (3)Å, **Cg13...Cg8** = 3.630 (3)Å, **Cg9...Cg21** = 3.605 (3)Å. [(**Cg3**) est le centroïde du cycle C44-C52, (**Cg15**) est le centroïde du cycle C68-C76, (**Cg13**) est le centroïde du cycle N5-C75, (**Cg8**) est le centroïde du cycle N4-C64, (**Cg9**) est le centroïde du cycle C56-C64, (**Cg21**) est le centroïde du cycle C80-C88] comme le montre **Figure IV-12**.

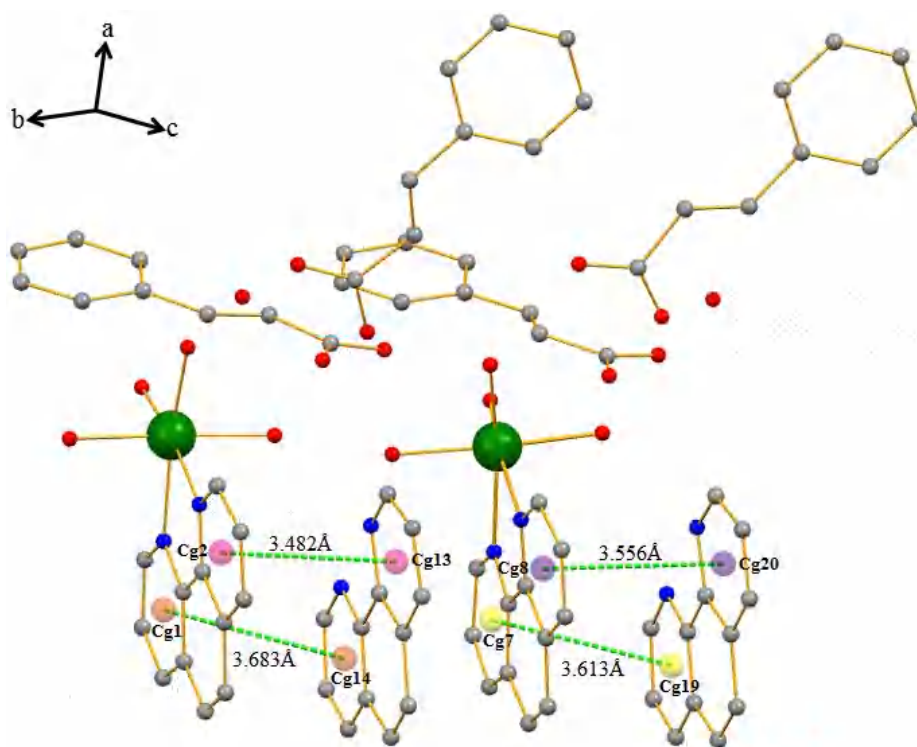


Figure IV-11 : Représentation des interactions type π - π du composé (4).

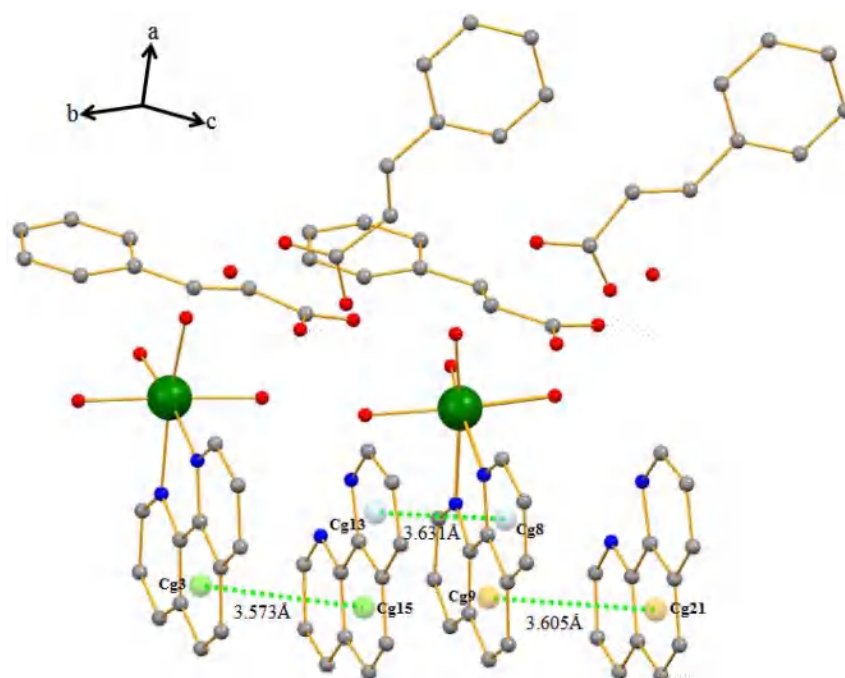


Figure IV-12: Représentation des interactions type π - π du composé (4).

En plus des liaisons hydrogènes observées, on observe la présence des interactions intermoléculaires du type C—H... π , qui sert à stabiliser l'empilement cristallin, ce type d'interactions est présent entre le C-H(84) du Co-ligand phénanthroline et le cycle Cg27 du ligand Cin⁻ avec une distance H... π égale à 2.790 Å et un angle [C84-H84... π = 149°], comme le montre la **Figure IV-13**.

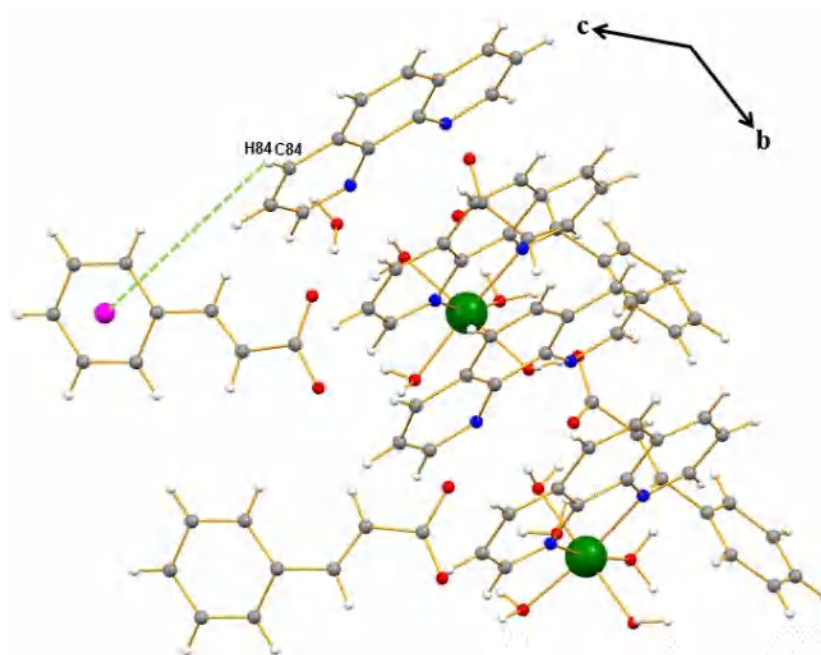


Figure IV-13: Représentation des interactions type C—H... π du composé (4).

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

Les molécules d'eau de coordination jouent un rôle très important dans l'enchainement de la structure du composé **(4)**, qui renforcent la jonction entre les couches formées par deux motifs différents de type cyclique le premier R_1^2 **(6)** contient six atomes avec un atome donneur et deux atomes accepteurs (**Figure IV-14**), cette liaison aussi forme le deuxième motif R_2^2 **(8)** contient un total de 8 atomes comme le montre la (**Figure IV-15**).

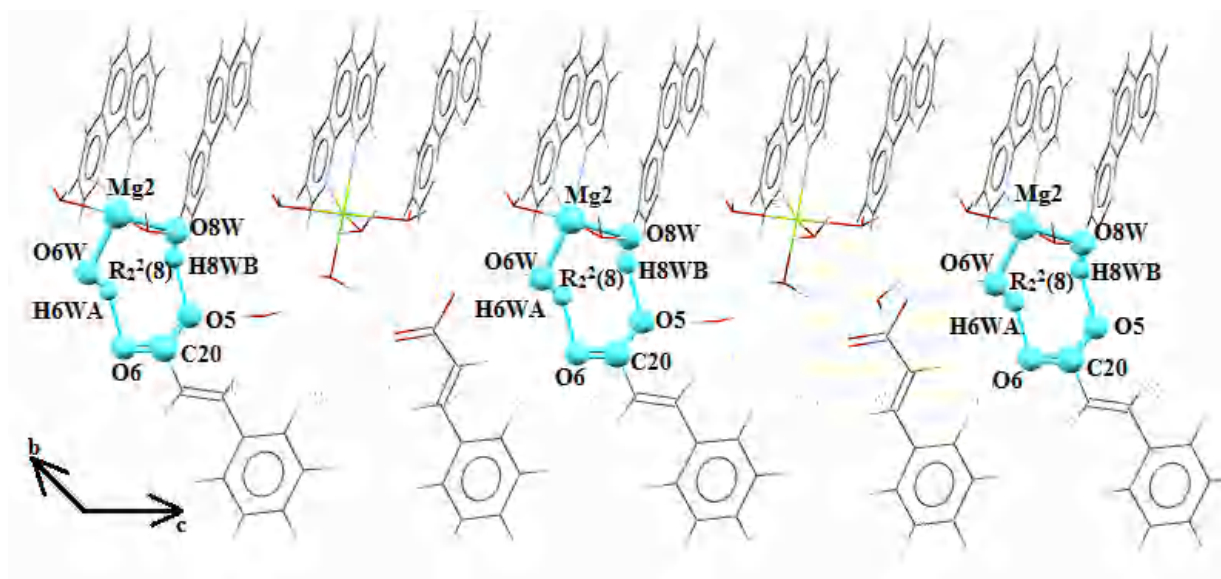


Figure IV-14: Les chaines R_2^2 **(8)** dans le composé **(4)**.

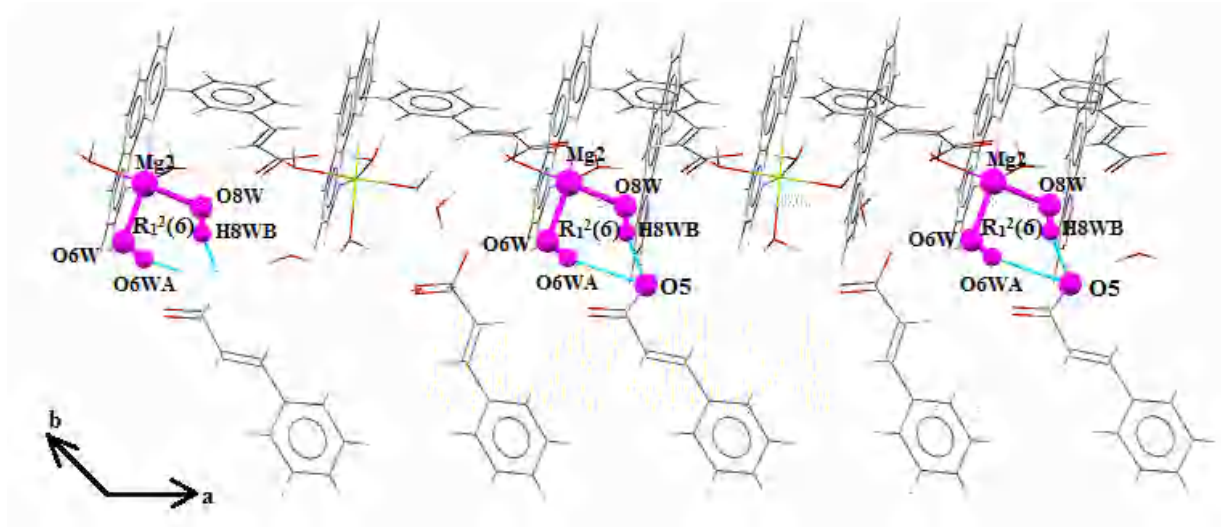


Figure IV-15: Les chaines R_1^2 **(6)** dans le composé **(4)**.

IV-7 Surface d'Hirshfeld du composé (4)

La surface d'Hirshfeld pour l'unité asymétrique du composé **(4)** a été cartographiée en mode d_{norm} générée par le programme *CrystalExplorer3.1* [19,20]. Avec une plage de résolution de surface standard de -0,646 à 1,778 Å. La contribution relative des différentes interactions (**Figure IV-16: a-h**). Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent H...H (52,8%), C...H (27,9%), O...H/H...O (13,8%), C...C (2,8%), N...H (1,5%), O...O (0,6%), C...N (0,5%), respectivement, dont les interactions les plus significatives sont de type H...H à 52,8%.

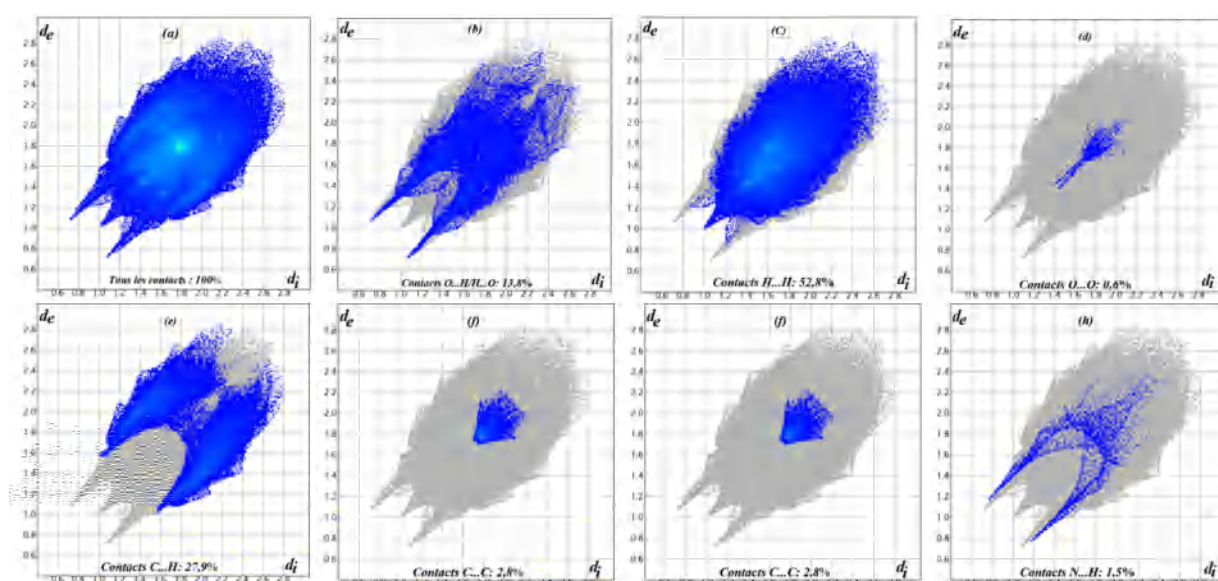


Figure IV-16: Empreinte digitale 2D du composé **(4)**. [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface d'Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

La surface (HS) est représentée en deux modes (**Figure IV-17**) du composé **(4)** comme transparente pour permettre la visualisation de l'unité asymétrique associée à cette surface :

-En mode **(a)**: le moyen impartial d'identifier tous les contacts proches [21,22] démontre l'interpénétration des rayons de van der Waals entre les atomes du composé à des contacts intermoléculaires étroits apparaissent comme taches rouges [23], visible sur les vues avant et arrières de la surface indiquant des contacts de liaisons hydrogène sont dues aux contacts H...H la plus dominante est entre des liaisons auto complémentaires du type C-H...O [24].

- En mode **(b)** : l'inspection de deux triangles adjacents (bleu et orange) sur la même région de la surface par la propriété *Shape Index* [25] ayant le sommet en commun indiquent la présence des interactions de type $\pi\cdots\pi$ (π stacking) d'empilement appartenant aux cycles aromatiques du ligand cinnamate et entre les cycles pyridiniques de la phénantroline [26].

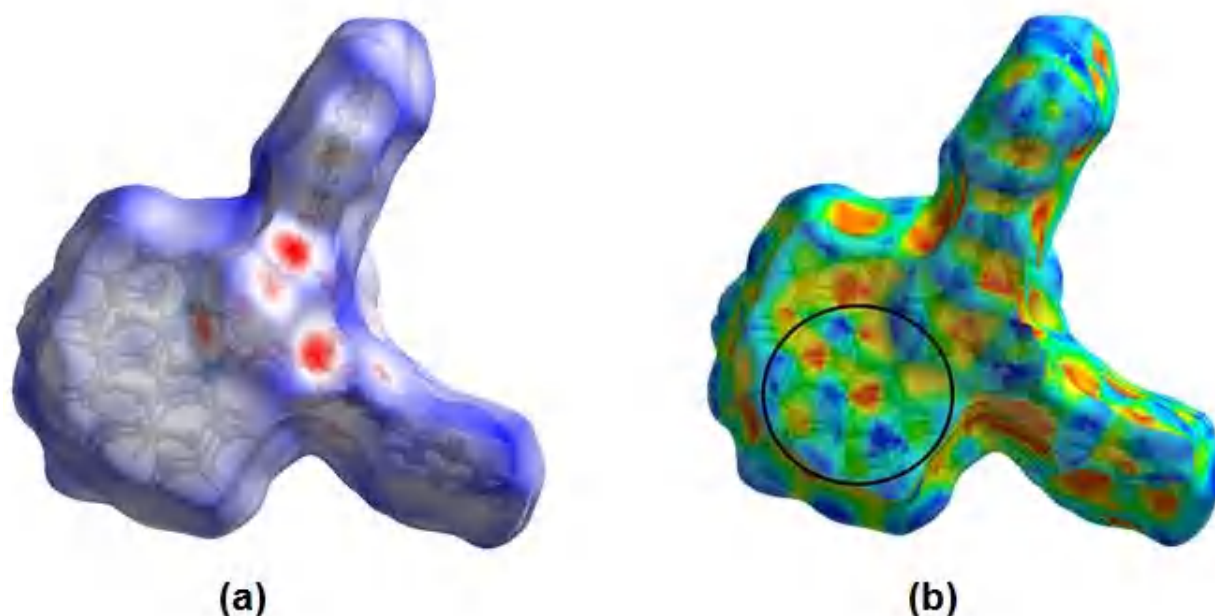


Figure IV-17: Surface d'Hirshfeld en modes **(a)** d_{norm} ; **(b)** en mode shape-index du composé **(4)**.

IV-8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la formation d'un nouveau composé de coordination à base du l'ion métallique magnésium Mg^{II} de formule $[[Mg_2(H_2O)_8(phen)_2] \cdot 4(Cin^-) \cdot 2(phen) \cdot 2H_2O]_n$ synthétisé par voie aqueuse avec le ligand acide cinnamique et ligand azoté 1,10-phenanthroline comme ligand chélateur, caractérisé par diffraction des rayons X et par méthodes spectroscopiques (UV-Vis et photoluminescence).

La résolution par diffraction des rayons X sur monocristal a montré que le composé **(4)** est à structure dimérique, qui cristallise dans le groupe d'espace P1 du système triclinique. Sa structure cristalline est constituée par des cations bivalents Mg^{II} hexa-coordonnés, cristallographiquement indépendants qui sont situés en positions générales.

La structure du composé **(4)** possède un arrangement tridimensionnel par des chaînes unidimensionnelles 1D tout le long de l'axe b, et la jonction entre ces différentes entités est

Chapitre IV : Polymère de coordination à base de magnésium

assurée par la présence des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires ainsi à des interactions d'empilement π - π stacking.

Références bibliographiques

- [1]G. Accorsi., A. Listorti., K. Yoosaf & N. Armaroli., *J. Chem. Soc. Rev*, 38 **(2009)** 1690-1700.
- [2]B.N. Bandyopadhyay & A. Harriman., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **(1977)** 663-674.
- [3] S. Evariste., Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 **(2016)**.
- [4]G.S. Hu., J.M. Jia., Y.J. Hur., Y.Z. Chung., J.H. Lee., D.J. Yun., W.S. Chung., G.H. Yi., T.H. Kim & D.H. Kim.,*Mol. Biol. Rep.* 38 **(2011)** 3741-3750.
- [5] X. Shi., G. Zhu., Q. Fang., G. Wu., G. Tian., R. Wang., D. Zhang., M. Xue& S. Qiu., *J. Eur. Inorg. Chem*, **(2004)** 185-191.
- [6] X. Shi., G. Zhu., X. Wang., G. Li., Q. Fang., G. Wu., G. Tian., M. Xue., X. Zhao., R. Wang & S. Qiu., *Cryst. Growth. Des*, 5 **(2005)** 207-213.
- [7]J-Y.Wu., C.H. Chang., T-W. Tseng& K-L.Lu.,*J. Mol. Struc.* 796**(2006)** 69-75.
- [8]Bruker**(2011)**. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [9]M.C. Burla., R. Caliendo., M. Camalli., B. Carrozzini., G.L. Cascarano., L. De Caro., C. Giacovazzo., G. Polidori& R. Spagna., *J. Appl. Cryst*, 38 **(2005)** 381-388.
- [10]G.M. Sheldrick., *Acta Cryst*, A64 **(2008)** 112-122.
- [11]L.J. Farrugia., *J. Appl. Cryst*, 45 **(2012)** 849-854.
- [12]K. Brandenburg & M. Berndt **(2001)**. DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [13]CCDC**(2002)**. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [14] T.L. Liu., J-H. Deng & S-J. Sun.,*Acta. Cryst*, E66 **(2010)** m979.
- [15]Y. Shi & B. Lou., *Acta. Cryst*, E71 **(2015)** 321-323.
- [16]A-X. Chen., G. Liu., H. Li., J-D. Wang & F. Yue., *J. Chem. Crystallogr.* 41 **(2011)** 143-146.
- [17]X-M. Hao., C-S. Gu., W-D. Song & J-W. Liu., *Acta. Cryst. E.* 64 **(2008)**m1052.

- [18] A.L. Spek., *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 7-13.
- [19] S.K. Wolff., D.J. Grimwood., J.J. McKinnon., M.J. Turner., D. Jayatilaka & M.A. Spackman., *Crystal Explorer 3.0*. Université de Western Australia (2012).
- [20] L.F. Hirshfeld., *Theor. Chim. Acta*, 44 (1977) 129-138.
- [21] A.L. Rohl., M. Moret., W. Kaminsky., K. Claborn., J.J. McKinnon & B. Kahr., *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 4517-4525.
- [22] M.A. Spackman & D. Jayatilaka., *Cryst. Eng. Chem.*, 11 (2009) 19-32.
- [23] M.A. Spackman & J.J. McKinnon., *Cryst. Eng. Comm.* 4 (2002) 378-392.
- [24] S.K. Seth., D. Sarkar & T. Kar., *Cryst. Eng. Comm.* 13 (2011) 4528-4535.
- [25] J.J. McKinnon., M.A. Spackman & A.S. Mitchell, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 60 (2004) 627-668.
- [26] F.B.A. Fabbiani., L.T. Byrne., J.J. McKinnon & M.A. Spackman., *Cryst. Eng. Comm* 9 (2007) 728-731.

**Chapitre V : Elaboration des composés
d'Alcalino-terreux avec un ligand
dicarboxylate d'imidazolium**

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

V-1.Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse d'un ligand à partir du L-leucine, un acide aminé peu coûteux et disponible commercialement par le protocole de Debus-Radziszewski. Ainsi, les complexes effectués avec des ions métalliques Baryum, Strontium d'alcalino-terreux (AE) divalents (+II) ce qui nous intéresse le plus dans ce travail. Nous nous sommes intéressés à la discussion des résultats obtenus et leurs déterminations par des analyses spectroscopiques à base IR, RMN et spectrométrie de masse (EM-SM). Mais malheureusement, les structures cristallines n'ont pas pu être caractérisées par diffraction DRX.

V-2.Les ligands dicarboxylates à base d'imidazolium

Nous sommes désormais en mesure de définir une classe distincte de ligands avec N-substituants contenant des centres de chiralité. Suite à la synthèse d'une série de ligands dérivés d'imidazolium précédents dans la littérature obtenus par modification de la réaction de Debus-Radziwski[1] (**Figure V.1**).

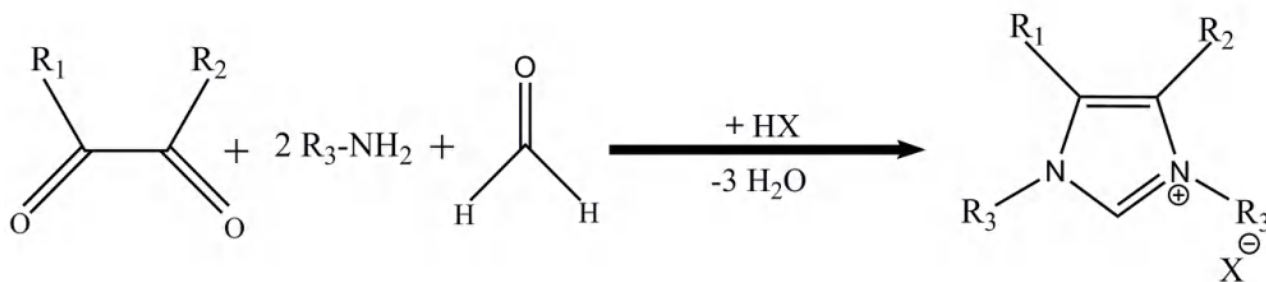


Figure V.1: Synthèse d'imidazolium.

En 1988 Kratochvil et al. On synthétisé le premier dérivé de cette série le : 1,3-bis (carboxyméthyl) imidazolium avec l'acide aminé glycine (achiral) qui a été caractérisé par diffraction des RX[2]. Cette stratégie qui sert de préparer des précurseurs de sels d'imidazolium soluble dans l'eau, par l'utilisation comme matière première des acides aminés peu coûteux et solubles dans l'eau [3] possèdent à la fois des centres chiraux, ouvrant la possibilité d'obtenir des ligands chiraux. Déjà vu aux travaux d'Ölaf Kühl et al [4-5] décrivant la synthèse des zwitterions

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

imidazolium à partir des L-acides aminés: L-alanine (R= CH₃), L-phénylalanine (R = CH₂Ph), L-Valine (R= iPr), L-Leucine (R= C₄H₉), dont les ligands correspondants sont obtenus, avec des groupes carboxyliques substituants en position α du groupe de bout d'aile, qui favorise la solubilité dans l'eau[4]. Malgré ces caractéristiques attrayantes, il y a eu peu de complexes avec ces ligands[6-7], citant quelques comme le complexe du strontium avec le ligand 1,3-bis (carboxyméthyl) imidazolium, plus des complexes à base des métaux de transition M= (Mn²⁺; Zn²⁺; Cu²⁺)[8-9] obtenus et caractérisés avec le ligand dérivé de L-alanine(HL^R).

Ainsi, en 2014, M.A. Reynoso-Esparza et al, ont synthétisé des complexes supportés par une série de ligands dicarboxylates d'imidazolium précurseurs NHC dérivés des L-acides aminés : la glycine, l'alanine, méthionine, phénylalanine (1-4) respectivement de formules [Au(NHC)₂]/ Au(I) et Au(III) obtenus par transmétallation des complexes d'argent comme il est illustré dans la **Figure V.2**), toutes ces synthèses sont effectuées selon la procédure originale breveté par Arduengo[10].

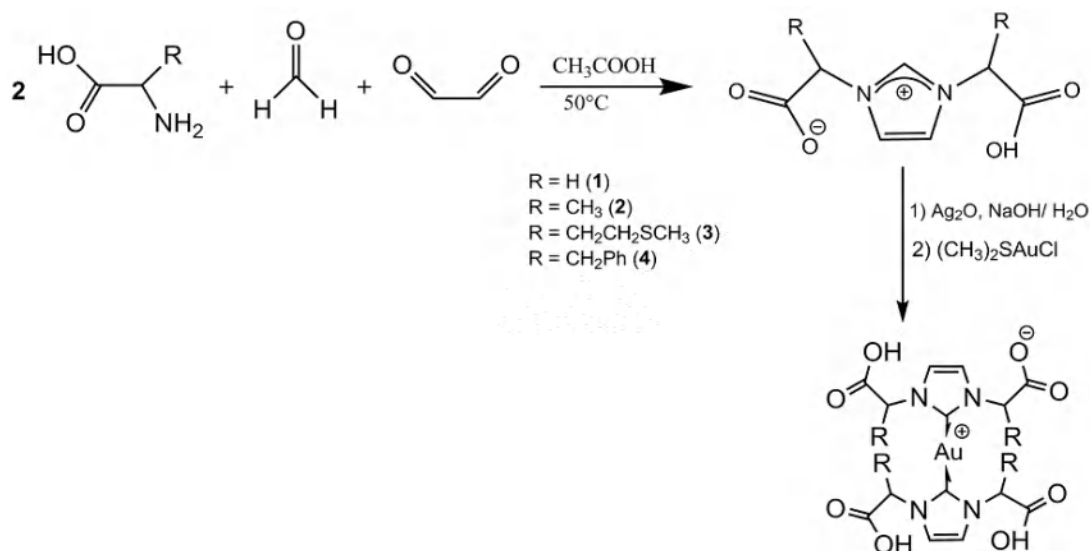


Figure V. 2: Synthèse des complexes.

V-2-1.Applications

Cette voie d'accès aux carboxylates d'imidazolium précurseurs des NHCs a nettement augmenté ces dernières années[11] été réalisée pour des réactions catalytiques[12,4-5]. L'application d'être des précurseurs de départ pratiques pour la synthèse des substrats énantio-purs tels que les liquides ioniques[13] comme catalyseurs bifonctionnels acide-base[14], précurseurs de matériaux carbonés poreux N dopés[14], ainsi comme des liants ditopiques pour construire des polymères de

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

coordination [15-17] MOFs [17a-18]. Les principaux intérêts résident dans la synthèse et la séparation de composés optiquement purs, soit par la synthèse d'un énantiomère unique soit de séparer un mélange racémique.

Comme exemples la formation de complexes Ag-NHC a montré un énorme potentiel autant qu'agents antimicrobiens [19-20], ainsi les complexes Au-NHC comme agents efficaces dans les applications médicales telles que métallo-drogues antitumorales [21-24]. Des liquides ioniques capables de solubiliser la cellulose [25], le bois [26] tels que l'un des liquides ioniques dérivés de L-alanine montre la capacité de dissoudre 16,9 % en poids de cellulose microcristalline, ces espèces caractéristiques considérées comme prometteuses pour toutes sortes d'applications dans une optique d'une chimie plus verte.

V-2-2.Synthèse

Généralement, les carboxylates métalliques sont préparés par des méthodes de fusion, de précipitation ou par des réactions en milieu non aqueux [27]. Le procédé de fusion consiste à chauffer au reflux un métal ou un oxyde, hydroxyde ou carbonate métallique avec un rapport molaire approprié d'un acide carboxylique, selon les réactions suivantes montrées dans la **Figure V.3**:

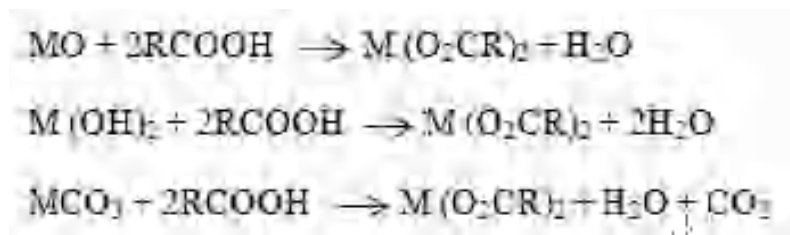


Figure V.3: Réactions par méthode de fusion.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

V-3.Experimental

V-3-1.Synthèse du ligand dicarboxylate à base d'imidazolium de formule $[HL^R]$

Nous avons décidés de poursuivre les travaux d'Ölaf Kühl et Antonio Nicasio [28] avec une procédure de synthèse qui existe déjà dans la littérature [1] (**Figure V.4**).

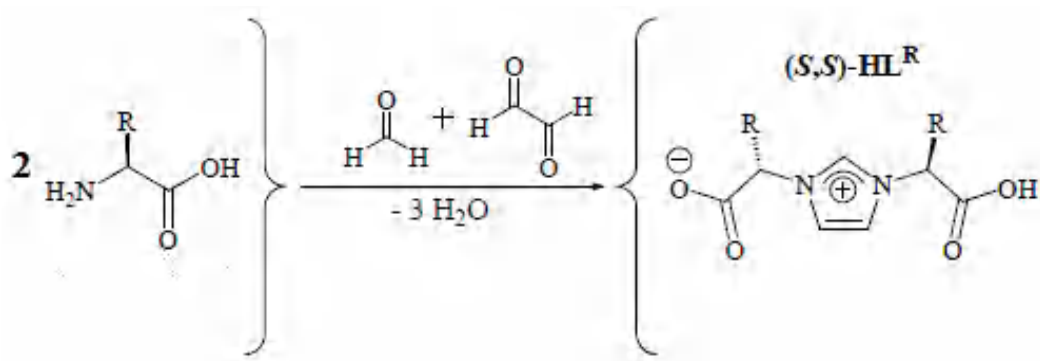


Figure V.4 : Synthèse de ligands HL^R chiraux.

On a utilisé un ligand ditopique dérivé du 1,3-bis (1-carboxylate-1-alkyl) imidazolium (de formule HL^R / $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$) [2-29] sous forme zwitterionique. La réaction de synthèse est de Velisek et al [30] appliquée avec de légères modifications par rapport à celle décrite dans la bibliographie[31], par l'emploi d'un acide aminé L-leucine comme une source de chiralité, du formaldéhyde et glyoxal selon le mode opératoire décrit dans la (**Figure V.5**). C'est une réaction de condensation, tous les réactifs sont rajoutés dans un ballon à fond rond avec les proportions (2/1/1) [5]:

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

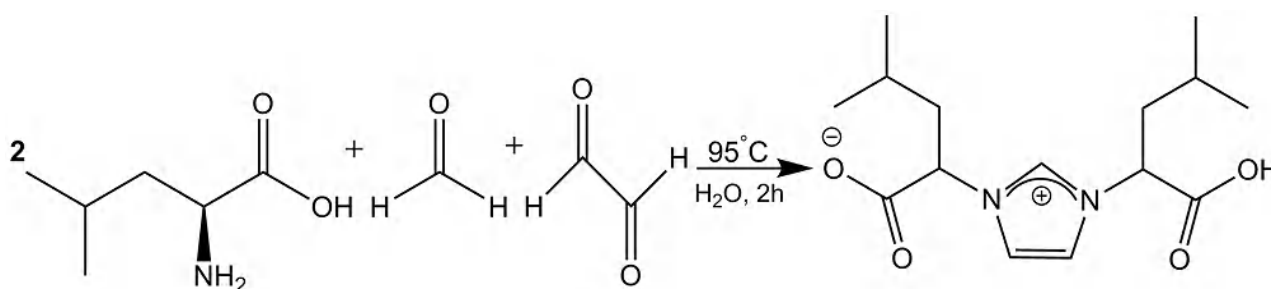


Figure V.5 : Synthèse du ligand *H(S,S-diLeuIm)*.

On a rajouté (6.65g, 50mmol) d'acide aminé L-leucine de formule chimique $C_6H_{13}NO_2$ avec glyoxal (40%) (3.36g, 25mmol) et para-formaldéhyde 37% (2g, 25mmol), le tout dans une solution aqueuse de 25mL, la réaction a été effectuée à 95°C au reflux sous agitation pour 2heures de temps. Les changements apparus au mélange réactionnel, au départ la solution été incolore et fur et à mesure la couleur change vers le jaune, se termine par une teinte brune sombre.

Notons que le temps de réaction est un facteur important et ne doit pas prolonger plus de 3h car il se produit un assombrissement important du mélange réactionnel (coloration brune accompagné de complication croissante dans l'isolement et la purification du produit final). Ensuite le mélange réactionnel est amené à sec dans un évaporateur rotatif à 70°C, une fois séché le produit formé est extrait avec du MeOH, ensuite lavé et filtré avec deux solvants MeOH et Ether.

Suite à cette procédure expérimentale le dérivé dicarboxylate d'imidazolium obtenue est le : *H(S, S)-1(1-carboxy-3methylbutyl)-3-(1-carboxylate-3-methylbutyl) imidazolium* abrégé *H [(S, S)-diLeuIm]*, de formule chimique $C_{15}H_{24}N_2O_4$ avec masse moléculaire $M_m = 296,38$ g/mole accordée au spectre de masse (ES-MS) (**Figure V.6**), avec un rendement de 64,5%(4.328g, 16,15mmol).

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

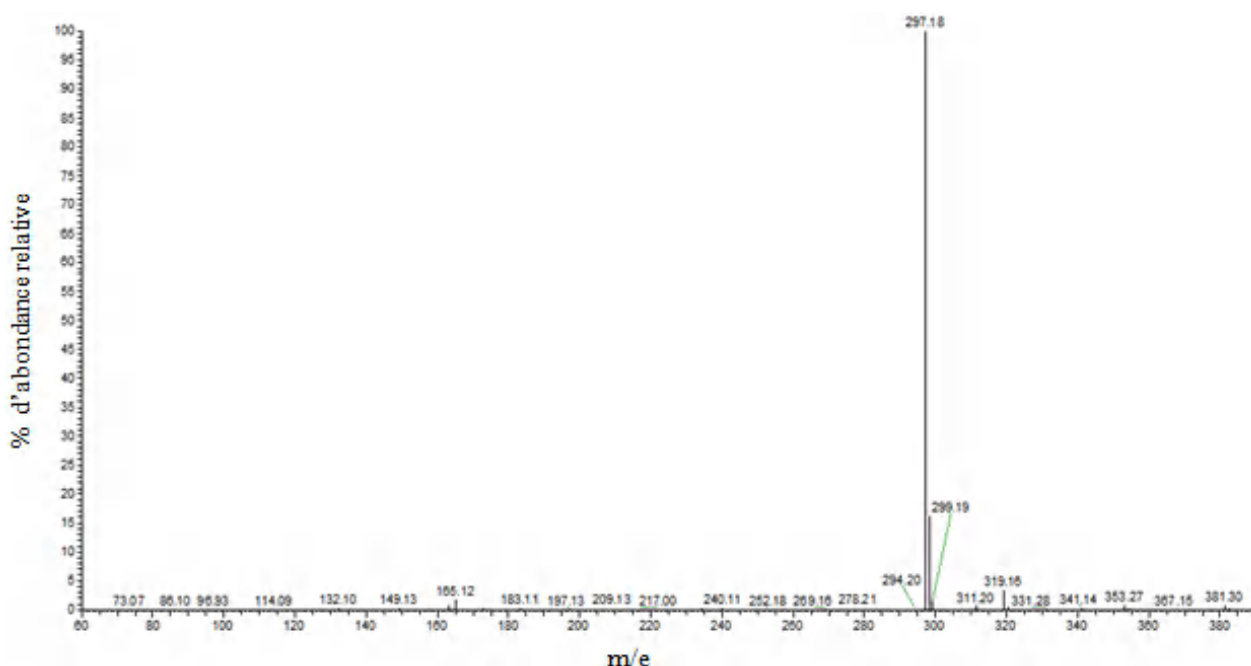


Figure V.6 : Spectre de masse du ligand *H[S,S-diLeuIm]*.

Les spectres IR, RMN du ligand ont été réalisés pour le but d'être comparés à celui du ligand d'intérêt qui a été déjà préparé précédemment dans la littérature et ils déterminent qu'il s'agit du même composé.

IR (cm^{-1}) : 3030,2957, 1665, 1557, 1469,1371, 1269, 1220, 1175, 890, 761,732, 686, 646.

RMN ^1H (CH_3OD , 300 MHz) : δ 0,98 (dd 12H, $J=6,6$ Hz, $4\times\text{CH}_3$), 1,44 (m, 2H, $J= 6,6$ Hz, $2\times\text{CH}$), 2,08-2,18 (m, 4H), 5,09-5,17 (m, 2H, $2\times\text{CH}$), 7,64 (s, 2H), 9,36 (s, 1H, CH)

V-3-2. Synthèse des complexes

Les synthèses apparues dans la littérature lors de la formation des complexes à base des ligands NHCs dicarboxyliques avec les sels métalliques de la 1 ère série des métaux de transition sont été effectuées dans des conditions hydrothermales[32], mais notre intérêt vise à obtenir de bon rendement avec des procédures expérimentales alternatives dans des conditions douces en faisant réaction au milieu aqueux ou EtOH, selon le schéma suivant(Figure V.7).

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

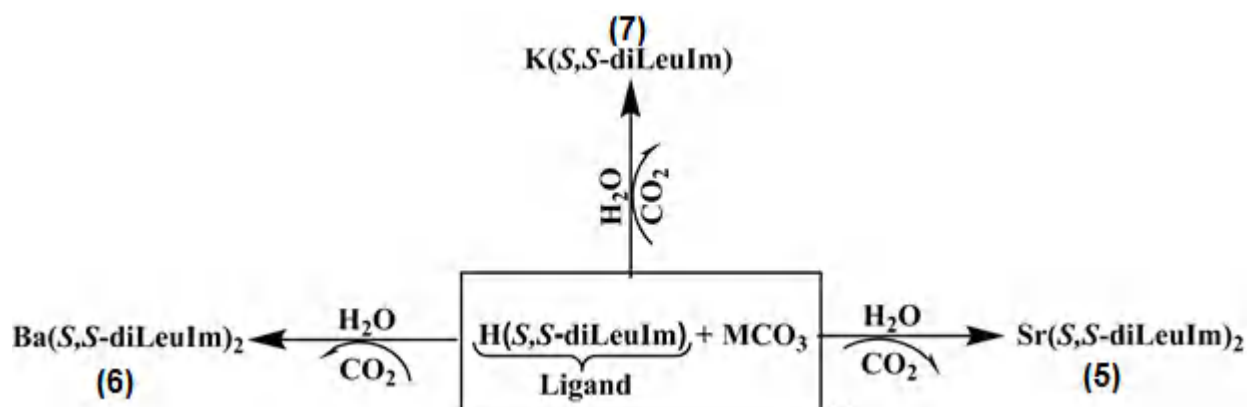


Figure V.7: Schéma globale des synthèses effectuées pour les complexes (5), (6) et (7).

Le complexe 5:

Par voie aqueuse, on a dissout 1mmole du ligand $\text{H}(\text{S,S-diLeuIm})$ dans une minimum quantité d'eau possible, d'autre part 1mmole du sel métallique SrCO_3 est dissoute dans 20mL H_2O , ensuite les deux solutions sont mélangées sous agitation. Après quelques minutes d'agitation, des bulles d'air sont formées résultant un dégagement du gaz le dioxyde de carbone (CO_2), la solution apparue trouble va être laissée pour agir 24h.

Une solution de couleur marron brune trouble a été filtrée, ensuite le précipité récupéré et lavé avec d'eau et ensuite du MeOH. Le filtrat laissé sécher à l'air, a permis de former après quelques jours un solide cristallin.

IR (cm^{-1}) : 3378,2957,2872,1601,1467,1383,1284,1167,897,838,694.

Le complexe 6 :

Le même mode opératoire est effectué avec le sel métallique BaCO_3 avec rapport stœchiométrique (1 :1) dans une solution aqueuse de 20mL pendant 24heures. Après quelques minutes d'agitation, la formation des bulles d'air résultant le dégagement du gaz CO_2 , après 24 heures d'agitation un précipité de couleur brune miel a apparue, qui a été filtré et lavé avec H_2O et recristallisé dans un mélange ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$), on obtient 73mg du composé solide.

IR (cm^{-1}) : 3391, 2957, 2872, 1597, 1468, 1382, 1287, 1235, 1168, 1010, 938, 897, 836, 696.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

Le complexe 7:

Pour cette synthèse on l'a effectuée avec le rapport (1:0,5) avec le sel métallique K_2CO_3 dans le minimum d'eau, sous agitation pendant 3heures. Au départ toujours une apparition des bulles d'air, ensuite la solution est de plus en plus trouble, après sa filtration une petite quantité de précipité est formée, le filtrat laissé sécher à l'air a conduit à la formation d'un solide cristallin.

IR (cm^{-1}) : 3147,2957,1614, 1464,1372,1343,1291,1166,897,835,757,708.

Le complexe 8:

On a essayé de synthétiser un complexe avec le sel d'argent (**Figure V.8**) sous atmosphère inerte, mais malheureusement ce mode de réaction n'a abouti à aucun résultat.



Figure V.8 : *Synthèse du complexe d'argent.*

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

V-4.Résultats et Discussions

V-4-1.Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin FT-IR Modèle Elmer Spectrum Two avec dispositif ATR. Ces spectres ont été enregistrés en Transmittance dans une zone de fréquence de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Cette analyse spectroscopique est très utile, elle permet d'une manière rapide à donner des informations de premier choix de nos produits, et confirme la présence de certaines molécules ou des groupes caractéristiques présents dans le solide obtenu, de même la présence des molécules d'eau et interactions.

On commence par les absorptions caractéristiques d'acide aminé L-leucine ensuite du ligand représentées dans les Figures (V.9 et V.10) suivantes :

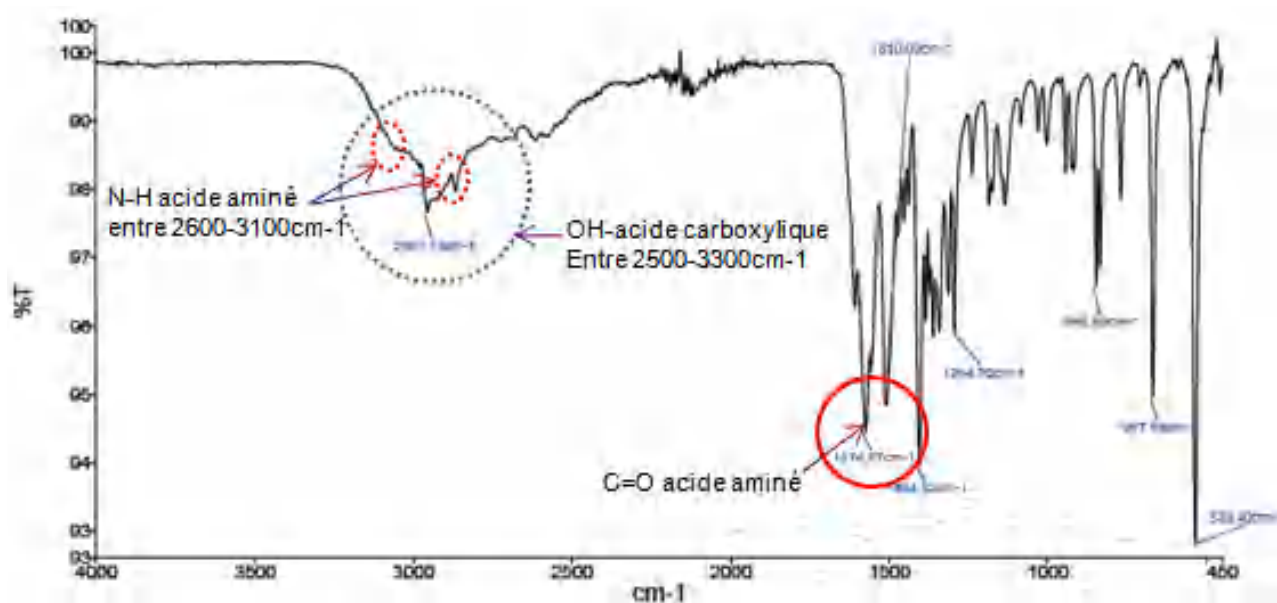


Figure V.9: Spectre infrarouge de L-leucine.

Dans le spectre IR d'acide aminé L-leucine on remarque que les bandes d'absorption des deux liaisons N-H sont difficiles à identifier car elles se confondent à la bande large O-H du groupement carboxyle.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

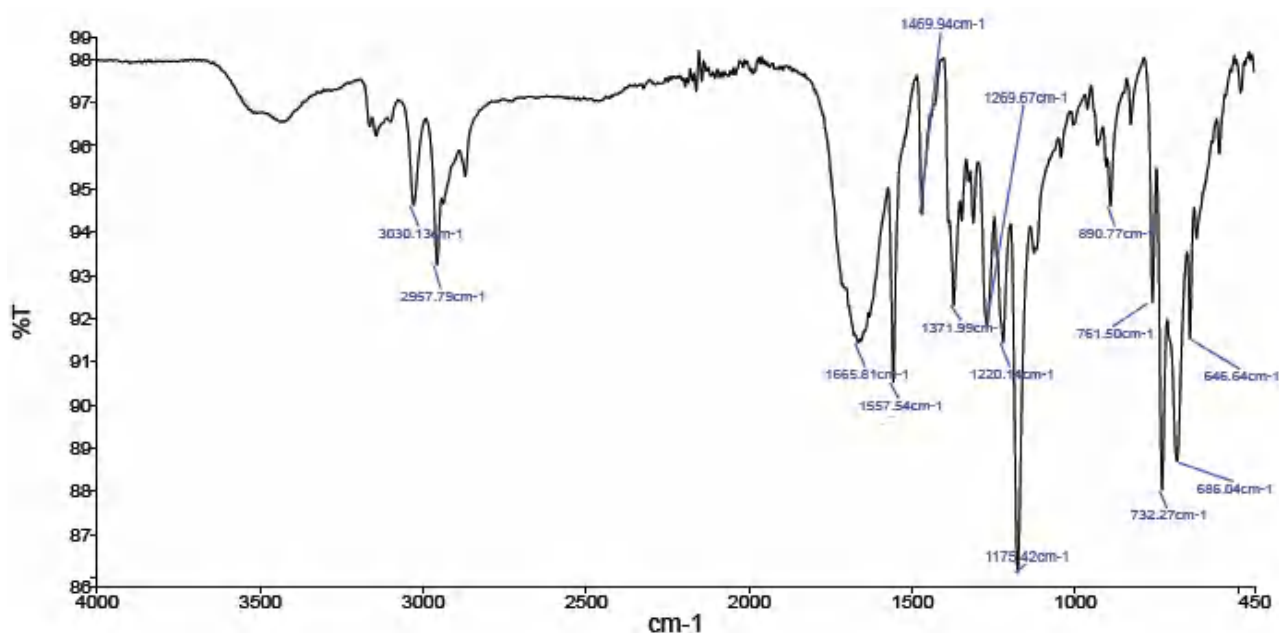


Figure V.10: Spectre du ligand H[S,S-diLeuIm].

La région entre 1700-1300 cm^{-1} correspond essentiellement aux bandes d'absorption des groupes carboxylates du ligand, associées aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques. Leur éclatement ($\Delta\nu$: la différence entre les bandes de vibration du groupe COO^- asymétrique et symétrique) est caractéristique aux modes de connexion des ligands carboxylates aux cations liés [33]. D'après la littérature si $\Delta\nu$ est inférieur à 100 cm^{-1} le mode coordination proposé au ligand est bidentate, si $\Delta\nu$ varie entre 100-200 cm^{-1} généralement le mode est dit pont carboxylate, $\Delta\nu$ supérieur à 200 cm^{-1} le comportement du ligand sera considéré monodentate.

D'après le spectre IR du ligand H[S,S-diLeuIm], les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) \approx 1658,90 \text{ cm}^{-1}$, symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) \approx 1371,98 \text{ cm}^{-1}$. Avec $\Delta\nu \approx 1658,90 - 1371,98 \approx 286,92 \text{ cm}^{-1}$.

V-4-2. Etude spectroscopique des complexes

Les spectres IR des composés $[\text{M}(\text{S,S-diLeuIm})_2]$ (5):Sr ; (6):Ba et (7) : $[\text{K}(\text{S,S-diLeuIm})]$ sont représentés au (Annexe E), on portera seulement celui du composé à base de strontium comme modèle explicatif montré dans la Figure V.11.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

Une large bande de valence qui apparait dans la région $3510\text{--}3420\text{cm}^{-1}$ correspond aux élongations $\nu(\text{OH})$ d'interactions associées aux liaisons hydrogènes, une deuxième bande intense et très faible apparait à environ 3123cm^{-1} associée au $\nu(\text{N-H})$, ainsi deux autres bandes situées à 2957cm^{-1} – 2872cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation du groupement $\nu_{\text{C-H}}$ ($\text{C}=\text{C}$) et $\nu_{\text{C-H}}$ (CH_2).

En outre, l'absence de bandes caractéristiques entre $1670\text{--}1730\text{cm}^{-1}$ signifie la déprotonation complète du groupement carboxylique. Ainsi l'absorption dans le complexe donne une bande intense associée à la vibration d'élongation antisymétrique de la fonction carboxylate $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \approx 1601\text{cm}^{-1}$, alors que la bande d'élongation symétrique est observée à $1383,05\text{cm}^{-1}$, dans ce cas $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^- - \nu_{\text{s}}\text{CO}_2^- \approx 218\text{cm}^{-1})$ (5) qui est en accord avec le mode de coordination « monodentate », nous observons deux bandes situées à 622cm^{-1} et 579cm^{-1} dues à la déformation des liaisons C-O et aux élongations des liaisons Sr-O respectivement [34].

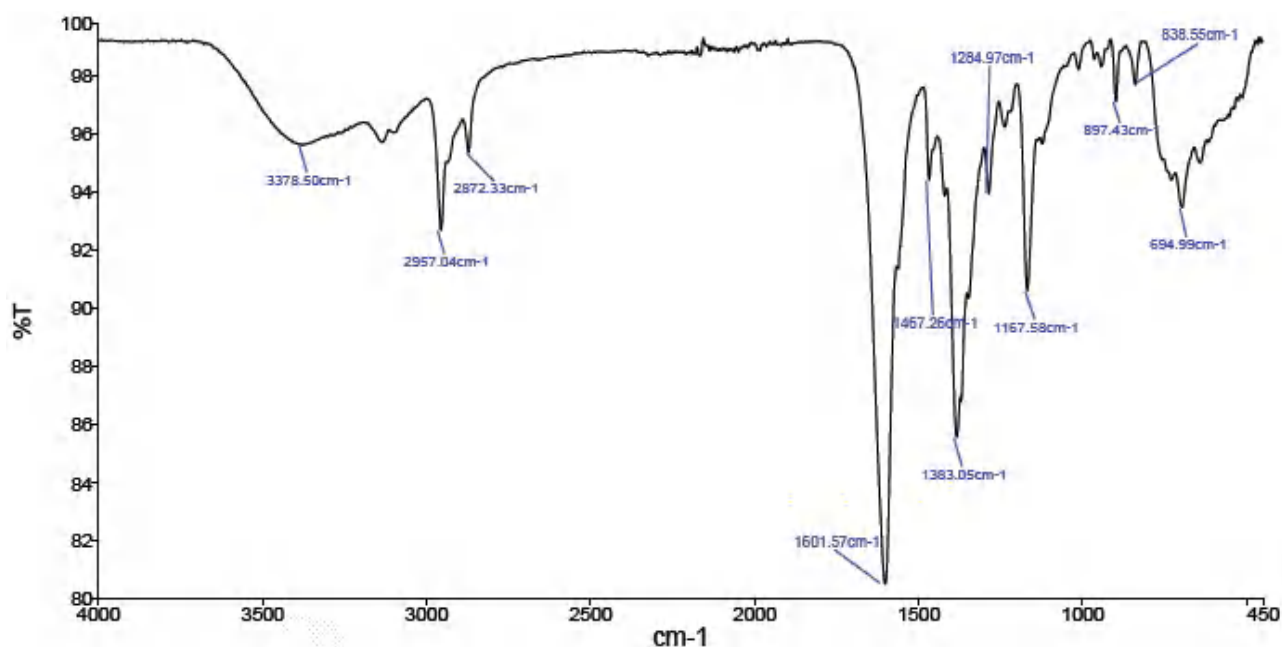


Figure V.11: Spectre IR du composé (5).

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

Le (Tableau V.1) contient les valeurs associées aux bandes de vibration d'élongation $\nu_{\text{asymétrique}}$ et $\nu_{\text{symétrique}}$ des fonctions carboxylates des complexes (5), (6) et (7) sont observés avec leurs écarts $\Delta\nu$.

Tableau V.1 : comparaison de mode de coordination des trois complexes

Complexes	$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{asym}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
Acide H(S,S-diLeuIm)	1658,90	1371,98	286,92
[Sr(S,S-diLeuIm) ₂]	1601,57	1383,05	218
[Ba(S,S-diLeuIm) ₂]	1589,23	1382,24	216
[K(S,S-diLeuIm)]	1614,88	1372,75	242

V-4-3.Spectroscopie de masse

La Figure V.12 présente la spectrométrie de masse (ES-MS) nous a permis de confirmer la formation du composé (5) à base du strontium avec un rapport m/z de 383,07 g/mole correspond à l'espèce chargée $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Sr}$.

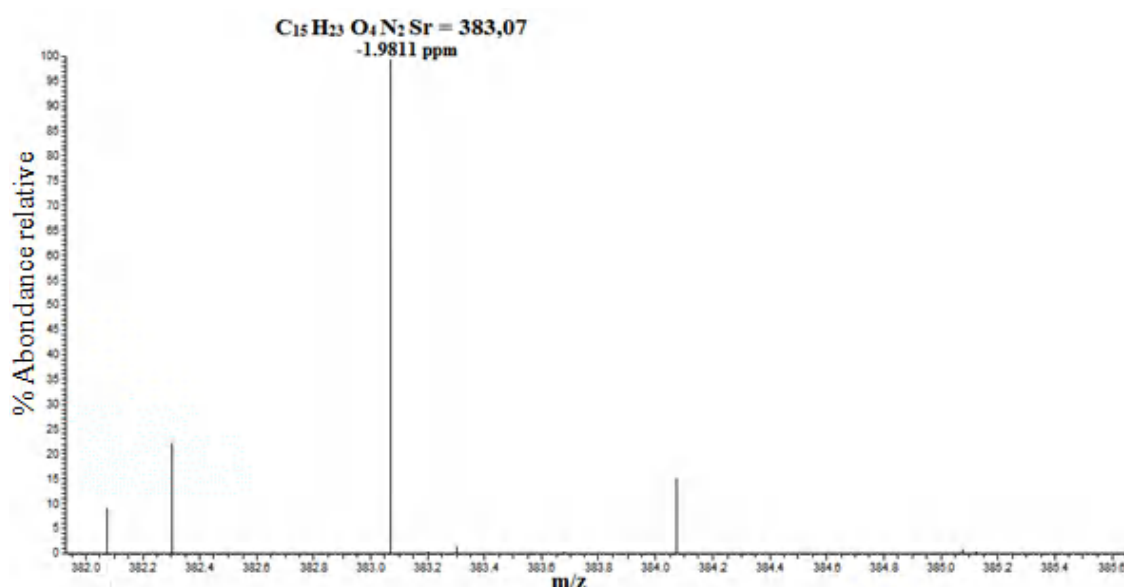


Figure V.12: Spectre de masse du composé (5).

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

V-4-4. Discussion des résultats des spectres RMN ^1H :

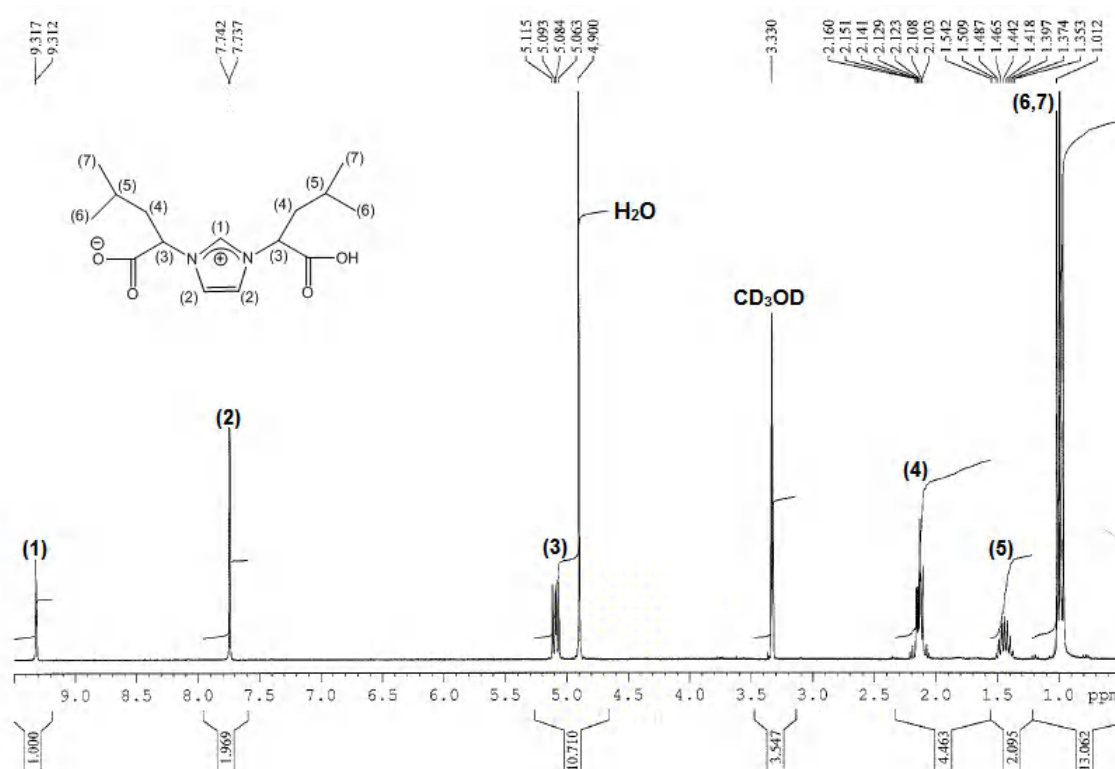


Figure V.13 : ^1H -RMN du ligand $\text{H}(\text{S},\text{S}-\text{diLeuIm})$.

Sur le spectre RMN- ^1H présenté dans **Figure V.13** et **V.14**, on remarque que les deux protons (CH) en position 3 résonnent à 5,09-5,17 ppm et ils sont légèrement déblindés en comparaison avec le spectre de ligand avant complexation. D'autre part, les autres signaux ont maintenus leurs déplacements chimiques dont le signal doublet dédoublé, attribué aux deux groupements ($\text{C}-\text{CH}_3$) magnétiquement équivalents (6,7), est observé à 0,98ppm, ainsi le proton $\text{C}-\text{H}(5)$ sort à 1,44ppm sous forme d'un signal nonatuplet. Tandis que, les 2 protons du groupement $\text{CH}_2(4)$ résonnent dans l'intervalle 2,08-2,18ppm sous forme d'un signal multiplet d'intégration 2H. Par ailleurs, les trois protons du cycle imidazolium résonnent sous forme de : un doublet d'intégration 2H à 7,64ppm attribué aux deux protons magnétiquement équivalents $\text{CH}(2)$, et un signal singulet à 9,36ppm attribué au proton $\text{CH}(1)$ situé entre les deux atomes d'azote du noyau imidazolium.

En comparant les spectres ^1H -RMN des complexes **(5)**, **(6)** et **(7)** représentés dans (Annexe E) avec celui du ligand (**Figure V.14**), on remarque que le signal du proton en position 3 ($\text{N}-\text{CH}-\text{COO}$) est affecté après complexation en devenant plus blindé (caché par le signal du solvant deutéré).

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

Ainsi que, pour le signal des deux protons des groupements CH en position 2 du noyau imidazolium, qu'ils sont aperçus légèrement plus blindé par rapport à celui du ligand. Aussi, l'allure des signaux du reste de la chaîne alkyle ramifiée a été remarquablement affectée par la présence des métaux **Sr** et **Ba** contrairement à ceux en présence de **K**.

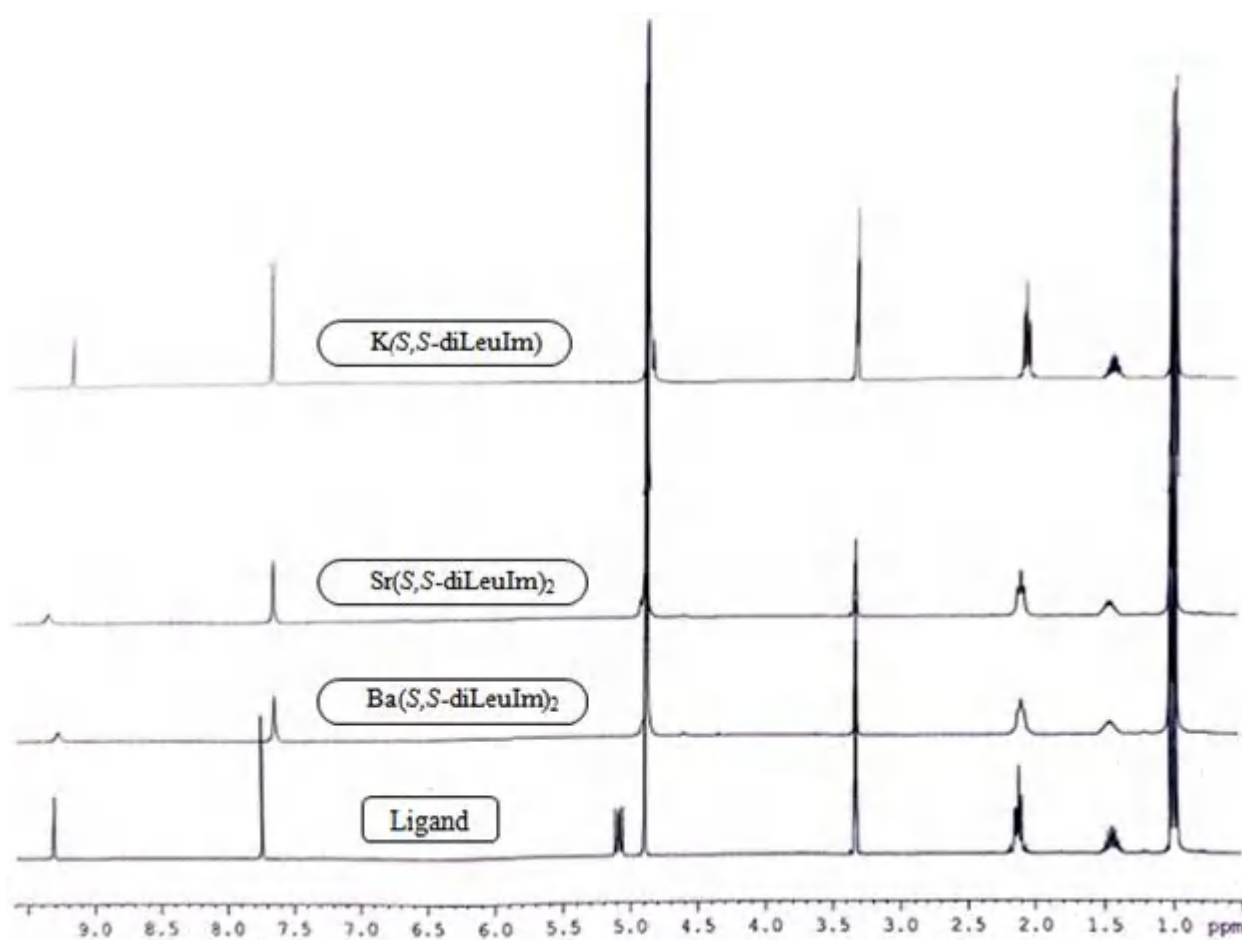


Figure V.14: Spectres RMN du ligand & des complexes Sr, Ba et K.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

V-5.Conclusion

Nos travaux selon le concept de la chimie verte, dont toutes nos réactions ont été réalisées dans un milieu aqueux H_2O , qui est considéré comme solvant non toxique, écologique et idéal pour des systèmes catalytiques hydrosolubles.

Les carbènes NHCs considérés de bons ligands σ -donneurs, capables de stabiliser un grand nombre de complexes organométalliques par des liaisons fortes métal-carbène précurseurs des ligands dicarboxylates d'imidazolium sous forme zwitterionique, ont été utilisés comme source pour des systèmes de pontage mixtes ainsi que pour préparer des liquides ioniques qui servent d'éliminer l'utilisation de solvants organiques ou cette alternative est dans l'un des perspectives de la chimie verte.

En cours de cette expansion et compréhension de facteurs clés pour la conception de matériaux cristallins est encore incomplète, le grand inconvénient des complexes est que la plupart sont hygroscopiques, ce qui rend la manipulation difficile et certains deviennent même des huiles. Il est donc conseillé de conserver ces composés sous atmosphère inerte d'azote.

Malheureusement aucun résultat par diffraction des RX est obtenu même suite à plusieurs essais de recristallisations pour les produits obtenus, qui permettra de suggérer si les observations obtenues par spectroscopies IR et RMN sont en accord ou non.

Ce travail au plus tard est dans l'objectif de trouver de bons moyens d'assurer une bonne cristallisation et des résultats qui seront bons pour les tests de réactions de transestérification ou d'oxydation d'alcools, ainsi pour des réactions de synthèse asymétrique d' α -aminophosphonate.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

Références bibliographiques

- [1] O. kühl & G. Palm., *Tetrahedron, Asymm*, 21 (2010) 393-397.
- [2] H. Debus., *Ander ChemieundPharm*, 107(1858) 199-208.
- [3] B. Altava., D.S. Barbosa., M. Isabel Burguete., J. Escorihuela & S.V. Luis., *Tetrahedron. Asummetry*, 20 (2009) 999-1003.
- [4] O. Kühl & G. Palm., *Tetrahedron. Asymmetry*, 21 (2010) 393-397.
- [5] O. Kühl., S. Millinghaus & P. Wehage., *Cent. Eur. J. Chem*, 8 (2010) 1223-1226.
- [6] O. Kühl., Chiral N-HeterocycleCarbene Transition Metal Complexes as Catalysts for Asymmetric Olefin Metathesis, Allylic Alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions, Patent DE102009040234 (2011).
- [7] A. Meyer., A.M. Taige & T. Strassner., *J. Organomet. Chem.* 694(2009)1861.
- [8] X. Wang., X-B. Li., R-H Yan., Y-Q Wang & E-Q. Gao., *Dalton Trans*, 42 (2013) 10000-10010.
- [9] C.N. Babu., A. Sathyanarayana., S.M. Mohin & G. Prabusanar., *Inorg. Chem. Commun*, 37 (2013) 222-224.
- [10] A.J. Arduengo., Preparation of 1, 3- DisubstitutedImidazolium Salts, US Patent 5, (1991).
- [11] Z. Fei., D. Zhao., T.J. Geldbach., R. Scopelliti & P.J. Dayson., *Chem. Eur. J*, 10 (2004) 4886-4893.
- [12] D. Esposito., S. Kitchhecker & M. Antonietti., *Chem. Eur. J*, 19 (2013) 15097-15100.
- [13] S. Kirchhecker., M. Antonietto & D. Esposito., *GreenChem*, 16 (2014) 3705-3709.
- [14] J. Sun., L. Han., W. Cheng., J. Wang., X. Zhang & S. Zhang., *ChemSusChem*, 4 (2001) 502-507.
- [15] S.J. Yang., R. Rothe., S. Kirchhecker., D. Esposito., M. Antonietti & N. Fechler., *Carbon*, 94 (2015) 641-645.
- [16] a) Z. Fei., W.H. Ang., T.J. Geldbach., R. Scopelliti & P.J. Dyson., *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 4014-4020
b) Z. Fei., T.J. Geldbach., D. Zhao., R. Scopelliti & P.J. Dyson., *Inorg. Chem*, 44 (2005) 5200-5202
c) Z. Fei., D. Zhao., T.J. Geldbach., R. Scopelliti., P.J. Dyson., S. Antonijevic & G. Bodenhausen., *Angew. Chem. Int. Ed*, 44 (2005) 5720-5725.
- [17] a) P. Suresh., C.N. Babu., N. Sampath & G. Prabusankar., *Dalton. Trans*, 44 (2015) 7338-7346
b) P. Suresh., C.N. Babu & G. Prabusankar., *Polyhedron*, 89 (2015) 322-329

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

- c) P. Suresh., S. Radhakrishnan., C.N. Babu., A. Sathyanarayana., N. Sampath & G. Prabusankar., *Dalton Trans*, 42 (2013) 10838-10846
- d) B.F. Abrahams., H.E. Maynard-Casely., R. Robson & K.F. White., *Cryst. Eng. Comm*, 15 (2013) 9729-9737.
- [18]a) L. Han., S. Zhang., Y. Wang., X. Yan & X. Lu., *Inorg. Chem*, 48 (2009) 786-788
- b) X.W. Wang., L.Han., T.J. Cai., Y.Q. Zheng., J.Z. Chen & Q. Deng., *Cryst Growth Des*, 7 (2007) 1027-1030
- c) X-C. Chai., Y-Q. Sun., R. Lei., Y-P. Chen., S. Zhang., Y-N. Cao & H-H. Zhang., *Cryst. Growth. Des*, 10 (2010) 658-668.
- [19]N. P. Shan., N.K. Shan. A.J. Smolen., A.J. Tagaev., J. Torrealba. L. Zhou., S. Zhang., F. Zhang., O.P. Wagers., J.M. Panzner., J.W. Youngs., L.K. Wooley & L.C. Cannon., *Sci. Rep.* 8 (2018) 1-14.
- [20]A.D. Medvetz., M.K. Hindi., J.M. Panzner., J.A. Ditto., H.Y. Yun & J.W. Youngs., *Met. Based. Drugs*, 2008 (2008) 384010-384016.
- [21]K.M. Hindi., M.J. Panzner., C.A. Tessier., C.L. Cannon & W.J. Youngs., *J. Chem.Rev*, 109 (2009) 3859-3884.
- [22]B. Bertrand & A. Casini., *Dalton Trans*, 43 (2014) 4209-4219.
- [23]W. Liu & R. Gust., *Chem. Soc. Rev*, 42 (2013) 755-773.
- [24]L. Oehninger., R. Rubbiani & I. Ott., *Dalton Trans*, 42 (2013) 3269-3284.
- [25]R.P. Swatlosi., K.S. Spear., D.J. Holbrey & D.R. Rogers., *J. Am. Chem. Soc*, 124 (2002) 4974-4975
- [26]N. Sun., M. Rahman., Y. Qin., L.M. Maxim., H. Rodriguez & D.R. Rogers., *Green Chem.* 11 (2009) 646-655.
- [27] R.C. Mehrotra & R. Bohra., *MetalCarboxyates*, Academicpress, NewYork, (1983).
- [28]A.I. Nicasio., F. Montilla., E. Álvarez., R.P. Coloradrero & A. Galindo., *Dalton Trans*, 46 (2016) 471-482.
- [29]B. Radzisevski., *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 15 (1882) 2706-2708.
- [30] B. Kratochvil., J. Ondracek., J. Velisek & J. Hasek., *ActaCryst*, C44 (1988) 1579-1582.
- [31]C.J. Carrasco., thèse de doctorat, Université de Séville, 2017.
- [32]G. Zhang., S-Y Yao., D-W Guo & Y-Q Tian., *Crystal Growth and Design* 10 (2010) 2355-2359.

Chapitre V : Elaboration des composés d'Alcalino-terreux avec un ligand dicarboxylate d'imidazolium

[33]K. Nakamoto., *John Wiley Sons* (2009).

[34]G.B. Deacon & R.J. Phillips., *Coordination Chemistry Reviews*, 33 (1980) 227-250.

Conclusion Générale

Conclusion générale & perspectives

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail focalise sur la synthèse, la caractérisation et les propriétés aux nouveaux complexes de coordination selon différentes voies de synthèse à base des ligands à fonctions carboxylates et des métaux d'alcalino-terreux.

Le travail réalisé a abouti deux parties, dans la première partie l'utilisation d'un ligand monoacide l'acide cinnamique associé à un Co-ligand du type poly-pyridine 1,10-phénanthroline, a conduit à quatre complexes de coordination qui ont été caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que par un ensemble de différentes méthodes spectroscopiques et complétés par l'analyse de la surface Hirshfeld.

Avec les trois composés **(1)**, **(2)**, **(3)** se présentent sous la forme de complexes mononucléaires de même formule chimique $[M(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$. Les deux premiers composés sont iso-structuraux élaborés par voie solvothermale de formule $[M(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ avec $M = \text{Ca}^{2+}$ (**1**) ; Sr^{2+} (**2**), ont été résolus par la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, l'étude structurale révèle qu'ils cristallisent dans le groupe d'espace P_{bcn} du système Orthorhombique. Formés par un seul atome central situé en position spéciale $(0, y, \frac{1}{4})$ sur l'axe 2, avec un ligand cinnamate (Cin^-) et la moitié d'une molécule 1,10-phénanthroline. L'atome central adopte une coordinence de 8 avec une géométrie d'un prisme trigonale bicapé, et le ligand cinnamate est bidentate chélate-pontant avec une configuration : *syn, syn, syn* $\eta^1 : \eta^2 : \mu_2$. La stabilité des édifices cristallins dans ces complexes est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

Ensuite, un troisième complexe mononucléaire de formule $[\text{Ba}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ (**3**) a été synthétisé par reflux et résolu par diffraction des rayons x sur monocristal et poudre, cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ du système Trigonal. La sphère de coordination de l'atome central Ba^{2+} est décrite comme un prisme à base triangulaire tricapé, composée de deux groupements cinnamates cristallographiquement indépendants adoptent deux modes de coordination et une molécule 1,10-phénanthroline. La connexion entre les monomères est assurée par des liaisons à caractère hydrogène de type $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ et des interactions intermoléculaires de type $\pi-\pi$ stacking.

Conclusion générale & perspectives

Le quatrième complexe à base de magnésium est un dimère synthétisé par voie aqueuse, caractérisé par la diffraction des rayons x sur monocristal. Ce complexe de formule $[[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_2].4(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2).2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**) cristallise dans le groupe d'espace P1 du système cristallin Triclinique. La sphère de coordination du cation Mg adopte une géométrie octaédrique, avec chaque géométrie est formée par quatre atomes d'oxygènes provenant de quatre molécules d'eau de coordination et une molécule de 1,10-phénanthroline.

La structure polymérique de ce composé possède un arrangement tridimensionnel à partir des chaînes unidimensionnelles 1D infinies. L'édifice cristallin est basé essentiellement sur des interactions intermoléculaires de type O—H...O, O—H...N, C—H...O intra et intermoléculaires. De plus, à des interactions intermoléculaires de type π - π stacking et C—H... π .

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons utilisé une autre catégorie de ligands carboxylate concerne la préparation d'un ligand dicarboxylate-d'imidazolium obtenue est le : H(S,S)-1(1-carboxy-3-methylbutyl)-3-(1-carboxylate-3-methylbutyl)imidazolium abrégé : H[(S,S)-diLeuIm], et trois composés hétérocycliques de formules $[\text{M}(\text{S,S-diLeuIm})_2]$ (**5**):Sr ; (**6**):Ba et (**7**) : $[\text{K}(\text{S,S-diLeuIm})]$ synthétisés par voie douce, ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN ^1H) et de masse (ES-MS).

En perspective pour ce travail, nous envisageons de synthétiser d'autres nouveaux complexes de coordination à base d'alcalino-terreux associant d'autres types de ligands carboxylates selon différentes stratégies et d'explorer nouvelles propriétés.

Concernant les complexes de la deuxième partie, des études approfondies seront menées pour trouver de bons moyens garantissant une bonne cristallisation et leurs structures seront confirmées par diffraction des rayons X et autres analyses élémentaires, ces résultats qui seront bons pour des tests de réactions catalytiques.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A

Tableau 1 : *Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé* $[Ca(cin)_2(phen)]_n$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C1	-0.07507 (9)	0.5961 (2)	0.3964 (3)	0.0418 (6)
C2	-0.11192 (10)	0.6796 (2)	0.4654 (4)	0.0515 (7)
H2	-0.1031	0.7224	0.5613	0.062*
C3	-0.15583 (10)	0.6980 (2)	0.4023 (4)	0.0484 (7)
H3	-0.1648	0.6514	0.3103	0.058*
C4	-0.19290 (9)	0.7848 (2)	0.4610 (3)	0.0411 (6)
C5	-0.18367 (10)	0.8693 (2)	0.5833 (3)	0.0521 (7)
H5	-0.1533	0.8697	0.6382	0.063*
C6	-0.21802 (13)	0.9519 (3)	0.6248 (4)	0.0641 (9)
H6	-0.2104	1.0093	0.705	0.077*
C7	-0.26384 (12)	0.9521 (3)	0.5506 (4)	0.0644 (9)
H7	-0.2871	1.009	0.5801	0.077*
C8	-0.27482 (10)	0.8667 (3)	0.4316 (4)	0.0639 (9)
H8	-0.306	0.8641	0.3821	0.077*
C9	-0.23904 (10)	0.7846 (2)	0.3862 (4)	0.0534 (7)
H9	-0.2462	0.7284	0.3038	0.064*
C11	0.02276 (9)	0.1500 (2)	0.2029 (3)	0.0436 (6)
C12	0.04485 (12)	0.0408 (2)	0.1608 (4)	0.0552 (8)
C13	0.08922 (13)	0.0451 (3)	0.0717 (4)	0.0711 (10)
H13	0.1056	-0.0249	0.0453	0.085*
C14	0.10861 (11)	0.1497 (3)	0.0234 (4)	0.0686 (9)
H14	0.1378	0.1525	-0.0382	0.082*
C15	0.08385 (10)	0.2544 (3)	0.0679 (4)	0.0554 (7)
H15	0.0972	0.3263	0.0331	0.066*
C16	0.02101 (12)	-0.0679 (3)	0.2095 (4)	0.0712 (11)
H16	0.0359	-0.1397	0.1826	0.085*
Ca1	0	0.44729 (6)	0.25	0.0390 (2)
N1	0.04254 (8)	0.25573 (18)	0.1570 (3)	0.0456 (6)
O1	-0.03319 (6)	0.59409 (17)	0.4666 (2)	0.0552 (5)
O2	-0.08423 (8)	0.53279 (18)	0.2711 (3)	0.0637 (6)

ANNEXES

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

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0369 (13)	0.0426 (14)	0.0458 (15)	0.0012 (11)	0.0001 (12)	0.0045 (12)
C2	0.0469 (16)	0.0558 (16)	0.0519 (17)	0.0055 (13)	0.0015 (13)	-0.0011 (13)
C3	0.0457 (15)	0.0458 (15)	0.0538 (16)	-0.0014 (12)	-0.0004 (13)	0.0009 (13)
C4	0.0362 (13)	0.0403 (13)	0.0467 (15)	-0.0007 (11)	0.0037 (11)	0.0055 (12)
C5	0.0473 (15)	0.0578 (17)	0.0513 (16)	-0.0050 (13)	0.0051 (13)	0.0004 (14)
C6	0.076 (2)	0.0515 (17)	0.065 (2)	-0.0042 (16)	0.0192 (18)	-0.0078 (15)
C7	0.064 (2)	0.0546 (18)	0.074 (2)	0.0212 (16)	0.0251 (17)	0.0180 (17)
C8	0.0399 (16)	0.079 (2)	0.073 (2)	0.0069 (15)	0.0026 (14)	0.0232 (19)
C9	0.0468 (16)	0.0526 (16)	0.0609 (18)	-0.0019 (13)	0.0017 (14)	-0.0041 (13)
C11	0.0465 (15)	0.0457 (15)	0.0387 (14)	0.0031 (12)	-0.0144 (12)	-0.0030 (11)
C12	0.0640 (19)	0.0530 (16)	0.0488 (17)	0.0115 (15)	-0.0191 (15)	-0.0087 (13)
C13	0.072 (2)	0.073 (2)	0.068 (2)	0.0259 (18)	-0.0170 (18)	-0.0219 (18)
C14	0.0492 (17)	0.094 (3)	0.062 (2)	0.0184 (18)	0.0006 (15)	-0.0211 (19)
C15	0.0433 (15)	0.069 (2)	0.0535 (17)	0.0035 (14)	0.0000 (13)	-0.0019 (14)
C16	0.095 (3)	0.0459 (16)	0.072 (2)	0.0126 (14)	-0.029 (2)	-0.0073 (15)
Ca1	0.0344 (4)	0.0420 (4)	0.0407 (4)	0	-0.0027 (3)	0
N1	0.0407 (12)	0.0518 (13)	0.0444 (13)	0.0033 (10)	-0.0026 (10)	-0.0017 (10)
O1	0.0445 (11)	0.0700 (12)	0.0512 (11)	0.0057 (9)	-0.0077 (9)	-0.0002 (9)
O2	0.0552 (12)	0.0676 (13)	0.0682 (14)	0.0123 (10)	-0.0097 (10)	-0.0243 (11)

ANNEXES

Tableau 3: Distances interatomique ($\text{\AA}$), les angles et les angles de torsions ($^{\circ}$)

C1—O2	1.246 (3)	C11—C11 ⁱ	1.440 (5)
C1—O1	1.263 (3)	C12—C13	1.394 (4)
C1—C2	1.478 (4)	C12—C16	1.439 (4)
C1—Ca1	2.881 (3)	C13—C14	1.349 (5)
C2—C3	1.307 (4)	C13—H13	0.93
C2—H2	0.93	C14—C15	1.405 (4)
C3—C4	1.478 (3)	C14—H14	0.93
C3—H3	0.93	C15—N1	1.322 (3)
C4—C5	1.381 (4)	C15—H15	0.93
C4—C9	1.383 (4)	C16—C16 ⁱ	1.306 (7)
C5—C6	1.358 (4)	C16—H16	0.93
C5—H5	0.93	Ca1—O1 ⁱⁱ	2.4575 (19)
C6—C7	1.373 (5)	Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	2.4575 (19)
C6—H6	0.93	Ca1—O2 ⁱ	2.484 (2)
C7—C8	1.380 (5)	Ca1—O2	2.484 (2)
C7—H7	0.93	Ca1—O1	2.5468 (19)
C8—C9	1.389 (4)	Ca1—O1 ⁱ	2.5468 (19)
C8—H8	0.93	Ca1—N1	2.560 (2)
C9—H9	0.93	Ca1—N1 ⁱ	2.560 (2)
C11—N1	1.359 (3)	Ca1—C1 ⁱ	2.881 (3)
C11—C12	1.411 (4)	O1—Ca1 ⁱⁱ	2.4575 (19)
O2—C1—O1	121.1 (2)	O2—Ca1—O1 ⁱ	96.67 (7)
O2—C1—C2	121.7 (2)	O1—Ca1—O1 ⁱ	98.72 (9)
O1—C1—C2	117.2 (2)	O1 ⁱⁱ —Ca1—N1	86.31 (7)
O2—C1—Ca1	59.13 (14)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1	75.08 (6)
O1—C1—Ca1	62.06 (13)	O2 ⁱ —Ca1—N1	84.03 (7)
C2—C1—Ca1	175.95 (18)	O2—Ca1—N1	139.63 (7)
C3—C2—C1	125.2 (3)	O1—Ca1—N1	154.47 (6)
C3—C2—H2	117.4	O1 ⁱ —Ca1—N1	101.48 (6)
C1—C2—H2	117.4	O1 ⁱⁱ —Ca1—N1 ⁱ	75.08 (6)
C2—C3—C4	127.2 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1 ⁱ	86.31 (7)
C2—C3—H3	116.4	O2 ⁱ —Ca1—N1 ⁱ	139.63 (7)
C4—C3—H3	116.4	O2—Ca1—N1 ⁱ	84.03 (7)
C5—C4—C9	117.6 (2)	O1—Ca1—N1 ⁱ	101.48 (6)
C5—C4—C3	123.7 (2)	O1 ⁱ —Ca1—N1 ⁱ	154.47 (7)

ANNEXES

C9—C4—C3	118.6 (2)	N1—Ca1—N1 ⁱ	64.54 (10)
C6—C5—C4	121.3 (3)	O1 ⁱⁱ —Ca1—C1 ⁱ	102.61 (7)
C6—C5—H5	119.3	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—C1 ⁱ	90.21 (7)
C4—C5—H5	119.3	O2 ⁱ —Ca1—C1 ⁱ	25.50 (6)
C5—C6—C7	121.2 (3)	O2—Ca1—C1 ⁱ	116.65 (8)
C5—C6—H6	119.4	O1—Ca1—C1 ⁱ	97.97 (7)
C7—C6—H6	119.4	O1 ⁱ —Ca1—C1 ⁱ	25.99 (6)
C6—C7—C8	119.0 (3)	N1—Ca1—C1 ⁱ	93.46 (7)
C6—C7—H7	120.5	N1 ⁱ —Ca1—C1 ⁱ	157.89 (7)
C8—C7—H7	120.5	O1 ⁱⁱ —Ca1—C1	90.21 (7)
C7—C8—C9	119.5 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—C1	102.61 (7)
C7—C8—H8	120.2	O2 ⁱ —Ca1—C1	116.65 (8)
C9—C8—H8	120.2	O2—Ca1—C1	25.50 (6)
C4—C9—C8	121.3 (3)	O1—Ca1—C1	25.99 (6)
C4—C9—H9	119.3	O1 ⁱ —Ca1—C1	97.97 (7)
C8—C9—H9	119.3	N1—Ca1—C1	157.89 (7)
N1—C11—C12	122.6 (2)	N1 ⁱ —Ca1—C1	93.46 (7)
N1—C11—C11 ⁱ	118.39 (14)	C1 ⁱ —Ca1—C1	108.60 (10)
C12—C11—C11 ⁱ	119.01 (17)	O1 ⁱⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	35.19 (4)
C13—C12—C11	117.0 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	157.99 (4)
C13—C12—C16	123.5 (3)	O2 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	87.24 (5)
C11—C12—C16	119.5 (3)	O2—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	79.83 (5)
C14—C13—C12	120.6 (3)	O1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	33.78 (4)
C14—C13—H13	119.7	O1 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	117.07 (5)
C12—C13—H13	119.7	N1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	121.25 (5)
C13—C14—C15	118.8 (3)	N1 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	88.25 (5)
C13—C14—H14	120.6	C1 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	102.46 (6)
C15—C14—H14	120.6	C1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	56.45 (5)
N1—C15—C14	123.2 (3)	O1 ⁱⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	157.99 (4)
N1—C15—H15	118.4	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	35.19 (4)
C14—C15—H15	118.4	O2 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	79.83 (5)
C16 ⁱ —C16—C12	121.47 (18)	O2—Ca1—Ca1 ^{iv}	87.24 (5)
C16 ⁱ —C16—H16	119.3	O1—Ca1—Ca1 ^{iv}	117.07 (5)
C12—C16—H16	119.3	O1 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	33.78 (4)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	158.06 (10)	N1—Ca1—Ca1 ^{iv}	88.25 (5)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O2 ⁱ	78.40 (6)	N1 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	121.25 (5)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O2 ⁱ	110.43 (7)	C1 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	56.45 (5)

ANNEXES

O1 ⁱⁱ —Ca1—O2	110.43 (7)	C1—Ca1—Ca1 ^{iv}	102.46 (6)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O2	78.40 (6)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	146.43 (4)
O2 ⁱ —Ca1—O2	134.22 (10)	C15—N1—C11	117.8 (2)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O1	68.97 (7)	C15—N1—Ca1	122.92 (19)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1	127.35 (7)	C11—N1—Ca1	119.31 (16)
O2 ⁱ —Ca1—O1	96.67 (7)	C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	137.05 (17)
O2—Ca1—O1	51.48 (6)	C1—O1—Ca1	91.95 (15)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O1 ⁱ	127.35 (7)	Ca1 ⁱⁱ —O1—Ca1	111.03 (7)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1 ⁱ	68.97 (7)	C1—O2—Ca1	95.37 (16)
O2 ⁱ —Ca1—O1 ⁱ	51.48 (6)		
O2—C1—C2—C3	-2.0 (4)	O1 ⁱ —Ca1—N1—C15	23.0 (2)
O1—C1—C2—C3	175.8 (3)	N1 ⁱ —Ca1—N1—C15	-179.6 (2)
C1—C2—C3—C4	-176.5 (2)	C1 ⁱ —Ca1—N1—C15	-1.9 (2)
C2—C3—C4—C5	7.4 (4)	C1—Ca1—N1—C15	174.2 (2)
C2—C3—C4—C9	-174.9 (3)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C15	-108.77 (19)
C9—C4—C5—C6	-2.1 (4)	Ca1 ^{iv} —Ca1—N1—C15	54.29 (19)
C3—C4—C5—C6	175.7 (3)	O1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C11	74.37 (17)
C4—C5—C6—C7	2.1 (4)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1—C11	-93.90 (17)
C5—C6—C7—C8	-0.1 (5)	O2 ⁱ —Ca1—N1—C11	153.08 (18)
C6—C7—C8—C9	-1.7 (5)	O2—Ca1—N1—C11	-43.3 (2)
C5—C4—C9—C8	0.2 (4)	O1—Ca1—N1—C11	60.1 (2)
C3—C4—C9—C8	-177.7 (3)	O1 ⁱ —Ca1—N1—C11	-158.23 (17)
C7—C8—C9—C4	1.7 (4)	N1 ⁱ —Ca1—N1—C11	-0.85 (12)
N1—C11—C12—C13	1.4 (4)	C1 ⁱ —Ca1—N1—C11	176.81 (17)
C11 ⁱ —C11—C12—C13	-179.1 (3)	C1—Ca1—N1—C11	-7.1 (3)
N1—C11—C12—C16	-178.2 (2)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C11	69.98 (18)
C11 ⁱ —C11—C12—C16	1.3 (4)	Ca1 ^{iv} —Ca1—N1—C11	-126.96 (17)
C11—C12—C13—C14	-2.4 (4)	O2—C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	-122.0 (3)
C16—C12—C13—C14	177.1 (3)	C2—C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	60.2 (3)
C12—C13—C14—C15	1.4 (5)	Ca1—C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	-124.3 (2)
C13—C14—C15—N1	0.8 (4)	O2—C1—O1—Ca1	2.3 (3)
C13—C12—C16—C16 ⁱ	-178.8 (4)	C2—C1—O1—Ca1	-175.5 (2)
C11—C12—C16—C16 ⁱ	0.7 (6)	O1 ⁱⁱ —Ca1—O1—C1	-142.91 (18)
O2—C1—Ca1—O1 ⁱⁱ	-143.41 (17)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1—C1	20.18 (17)
O1—C1—Ca1—O1 ⁱⁱ	34.26 (17)	O2 ⁱ —Ca1—O1—C1	142.27 (15)
O2—C1—Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	18.65 (18)	O2—Ca1—O1—C1	-1.28 (14)
O1—C1—Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	-163.68 (13)	O1 ⁱ —Ca1—O1—C1	90.32 (15)

ANNEXES

O2—C1—Ca1—O2 ⁱ	139.48 (15)	N1—Ca1—O1—C1	-127.64 (18)
O1—C1—Ca1—O2 ⁱ	-42.85 (17)	N1 ⁱ —Ca1—O1—C1	-73.98 (15)
O1—C1—Ca1—O2	177.7 (3)	C1 ⁱ —Ca1—O1—C1	116.59 (15)
O2—C1—Ca1—O1	-177.7 (3)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—O1—C1	-142.91 (18)
O2—C1—Ca1—O1 ⁱ	88.78 (17)	Ca1 ^{iv} —Ca1—O1—C1	60.31 (15)
O1—C1—Ca1—O1 ⁱ	-93.56 (16)	O1 ⁱⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	0
O2—C1—Ca1—N1	-62.7 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	163.08 (7)
O1—C1—Ca1—N1	115.0 (2)	O2 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	-74.82 (8)
O2—C1—Ca1—N1 ⁱ	-68.34 (17)	O2—Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	141.62 (12)
O1—C1—Ca1—N1 ⁱ	109.33 (15)	O1 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	-126.77 (9)
O2—C1—Ca1—C1 ⁱ	113.20 (18)	N1—Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	15.27 (18)
O1—C1—Ca1—C1 ⁱ	-69.13 (14)	N1 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	68.93 (8)
O2—C1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	-153.94 (18)	C1 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	-100.51 (8)
O1—C1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	23.73 (12)	C1—Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	142.91 (18)
O2—C1—Ca1—Ca1 ^{iv}	54.73 (17)	Ca1 ^{iv} —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	-156.78 (5)
O1—C1—Ca1—Ca1 ^{iv}	-127.61 (14)	O1—C1—O2—Ca1	-2.4 (3)
C14—C15—N1—C11	-1.9 (4)	C2—C1—O2—Ca1	175.4 (2)
C14—C15—N1—Ca1	176.9 (2)	O1 ⁱⁱ —Ca1—O2—C1	39.50 (18)
C12—C11—N1—C15	0.7 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O2—C1	-161.42 (18)
C11 ⁱ —C11—N1—C15	-178.8 (3)	O2 ⁱ —Ca1—O2—C1	-54.12 (15)
C12—C11—N1—Ca1	-178.07 (18)	O1—Ca1—O2—C1	1.31 (15)
C11 ⁱ —C11—N1—Ca1	2.4 (3)	O1 ⁱ —Ca1—O2—C1	-94.55 (17)
O1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C15	-104.4 (2)	N1—Ca1—O2—C1	148.90 (15)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1—C15	87.4 (2)	N1 ⁱ —Ca1—O2—C1	111.13 (17)
O2 ⁱ —Ca1—N1—C15	-25.7 (2)	C1 ⁱ —Ca1—O2—C1	-77.1 (2)
O2—Ca1—N1—C15	137.96 (19)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—O2—C1	21.84 (16)
O1—Ca1—N1—C15	-118.6 (2)	Ca1 ^{iv} —Ca1—O2—C1	-127.05 (16)

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

ANNEXES

ANNEXE B

Tableau 1 : *Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé*[Sr(cin)₂(phen)]_n

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sr1	0.5	0.44983 (2)	0.75	0.02882 (15)
O1	0.46165 (10)	0.4072 (2)	1.0285 (3)	0.0517 (6)
N1	0.54220 (10)	0.2410 (3)	0.8448 (3)	0.0421 (7)
C11	0.52234 (12)	0.1355 (3)	0.7980 (3)	0.0395 (8)
C12	0.54357 (15)	0.0250 (3)	0.8421 (5)	0.0517 (10)
C2	0.38385 (15)	0.3199 (3)	1.0186 (5)	0.0488 (9)
H2	0.3928	0.2829	0.9217	0.059*
C3	0.33993 (14)	0.2957 (3)	1.0794 (5)	0.0464 (9)
H3	0.331	0.3367	1.1732	0.056*
C14	0.60630 (17)	0.1357 (4)	0.9815 (6)	0.0661 (12)
H15	0.6349	0.1384	1.0445	0.079*
C15	0.58215 (14)	0.2402 (4)	0.9346 (5)	0.0509 (9)
H14	0.5951	0.3128	0.969	0.061*
C4	0.30329 (13)	0.2100 (3)	1.0144 (5)	0.0432 (8)
C5	0.25643 (14)	0.2073 (4)	1.0835 (6)	0.0574 (11)
H5	0.2483	0.2609	1.1656	0.069*
C13	0.58681 (19)	0.0291 (4)	0.9321 (6)	0.0681 (13)
H13	0.6028	-0.0416	0.9594	0.082*
C6	0.31362 (15)	0.1282 (3)	0.8913 (5)	0.0500 (9)
H6	0.3446	0.1306	0.842	0.06*
C7	0.28055 (17)	0.0455 (4)	0.8404 (6)	0.0615 (11)
H7	0.2891	-0.0093	0.7603	0.074*
C9	0.22135 (15)	0.1245 (4)	1.0302 (7)	0.0677 (13)
H9	0.1898	0.1236	1.0755	0.081*
C8	0.23378 (19)	0.0438 (4)	0.9097 (7)	0.0686 (14)
H8	0.2106	-0.0119	0.8749	0.082*
C16	0.52041 (16)	-0.0844 (3)	0.7081 (5)	0.0634 (15)
H16	0.5323	-0.1246	0.6172	0.076*
C1	0.41993 (13)	0.4023 (3)	1.0945 (4)	0.0406 (8)
O2	0.40969 (11)	0.4615 (3)	1.2171 (7)	0.077 (2)

ANNEXES

Tableau 2: *Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($A^{\circ 2}$).*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0.0299 (2)	0.02996 (18)	0.0266 (2)	0	-0.0071 (19)	0
O1	0.0472 (16)	0.0656 (16)	0.0423 (14)	-0.0161 (12)	0.0065 (13)	-0.0035 (12)
N1	0.0386 (16)	0.0459 (17)	0.0419 (16)	0.0022 (13)	-0.0001 (15)	0.0048 (13)
C11	0.0457 (16)	0.0404 (16)	0.033 (2)	0.0022 (14)	0.0111 (12)	0.0027 (11)
C12	0.059 (2)	0.047 (2)	0.049 (2)	0.0135 (18)	0.012 (2)	0.0100 (17)
C2	0.051 (2)	0.048 (2)	0.047 (2)	-0.0028 (16)	0.003 (2)	-0.0026 (17)
C3	0.041 (2)	0.0458 (19)	0.052 (2)	-0.0001 (16)	0.0041 (18)	-0.0025 (16)
C14	0.052 (3)	0.085 (3)	0.062 (3)	0.014 (2)	-0.003 (2)	0.022 (3)
C15	0.041 (2)	0.060 (2)	0.052 (2)	-0.0019 (17)	-0.0037 (19)	0.0085 (18)
C4	0.0393 (19)	0.0367 (17)	0.054 (2)	-0.0007 (14)	-0.0067 (18)	0.0049 (17)
C5	0.044 (2)	0.056 (2)	0.072 (3)	0.0001 (19)	0.003 (2)	-0.0005 (19)
C13	0.071 (3)	0.063 (3)	0.070 (3)	0.022 (2)	0.012 (3)	0.024 (2)
C6	0.044 (2)	0.056 (2)	0.050 (2)	-0.0001 (17)	-0.0042 (19)	0.0000 (17)
C7	0.064 (3)	0.056 (2)	0.065 (3)	-0.0058 (19)	-0.016 (2)	-0.0064 (19)
C9	0.037 (2)	0.082 (3)	0.084 (3)	-0.011 (2)	-0.006 (2)	0.031 (3)
C8	0.073 (3)	0.057 (3)	0.075 (3)	-0.023 (2)	-0.031 (3)	0.014 (2)
C16	0.086 (3)	0.0425 (17)	0.061 (4)	0.0079 (17)	-0.017 (2)	-0.0072 (16)
C1	0.038 (2)	0.0408 (18)	0.043 (2)	-0.0045 (15)	0.0027 (17)	0.0011 (15)
O2	0.0534 (15)	0.099 (2)	0.078 (5)	-0.0243 (13)	0.020 (2)	-0.047 (3)

ANNEXES

Tableau 3: Distances interatomique ($\text{\AA}$), les angles et les angles de torsions ($^{\circ}$)

Sr1—O1	2.559 (3)	C3—C4	1.479 (5)
Sr1—O1 ⁱ	2.559 (3)	C3—H3	0.93
Sr1—O1 ⁱⁱ	2.638 (3)	C14—C13	1.368 (7)
Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	2.638 (3)	C14—C15	1.395 (6)
Sr1—O2 ⁱⁱ	2.647 (3)	C14—H15	0.93
Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	2.647 (3)	C15—H14	0.93
Sr1—N1	2.718 (3)	C4—C5	1.387 (6)
Sr1—N1 ⁱ	2.718 (3)	C4—C6	1.394 (5)
Sr1—C1 ⁱⁱ	3.009 (4)	C5—C9	1.397 (6)
Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	3.009 (4)	C5—H5	0.93
Sr1—Sr1 ⁱⁱ	4.2622 (2)	C13—H13	0.93
Sr1—Sr1 ^{iv}	4.2622 (2)	C6—C7	1.354 (5)
O1—C1	1.252 (4)	C6—H6	0.93
O1—Sr1 ⁱⁱ	2.638 (3)	C7—C8	1.386 (7)
N1—C15	1.307 (5)	C7—H7	0.93
N1—C11	1.355 (4)	C9—C8	1.383 (7)
C11—C12	1.412 (5)	C9—H9	0.93
C11—C11 ⁱ	1.442 (7)	C8—H8	0.93
C12—C13	1.383 (7)	C16—C16 ⁱ	1.300 (9)
C12—C16	1.763 (6)	C16—H16	0.93
C2—C3	1.315 (5)	C1—O2	1.238 (6)
C2—C1	1.481 (5)	C1—Sr1 ⁱⁱ	3.009 (4)
C2—H2	0.93	O2—Sr1 ⁱⁱ	2.647 (3)
O1—Sr1—O1 ⁱ	158.46 (13)	N1—Sr1—Sr1 ^{iv}	120.26 (6)
O1—Sr1—O1 ⁱⁱ	69.80 (9)	N1 ⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	87.18 (6)
O1 ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱ	124.93 (10)	C1 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	105.32 (7)
O1—Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	124.93 (10)	C1 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	56.28 (7)
O1 ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	69.79 (9)	Sr1 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	149.391 (14)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	105.14 (13)	C1—O1—Sr1	139.5 (2)
O1—Sr1—O2 ⁱⁱ	110.58 (13)	C1—O1—Sr1 ⁱⁱ	94.6 (2)
O1 ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱ	77.81 (13)	Sr1—O1—Sr1 ⁱⁱ	110.20 (9)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱ	48.67 (12)	C15—N1—C11	118.8 (3)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱ	101.78 (12)	C15—N1—Sr1	120.9 (3)
O1—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	77.81 (13)	C11—N1—Sr1	120.3 (2)
O1 ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	110.58 (13)	N1—C11—C12	122.2 (3)

ANNEXES

O1 ⁱⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	101.78 (12)	N1—C11—C11 ⁱ	119.14 (18)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	48.67 (12)	C12—C11—C11 ⁱ	118.7 (2)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	135.90 (14)	C13—C12—C11	116.8 (4)
O1—Sr1—N1	75.64 (9)	C13—C12—C16	131.1 (3)
O1 ⁱ —Sr1—N1	85.76 (8)	C11—C12—C16	107.8 (3)
O1 ⁱⁱ —Sr1—N1	99.27 (9)	C3—C2—C1	124.2 (4)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—N1	152.38 (9)	C3—C2—H2	117.9
O2 ⁱⁱ —Sr1—N1	84.71 (10)	C1—C2—H2	117.9
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—N1	137.64 (9)	C2—C3—C4	126.9 (4)
O1—Sr1—N1 ⁱ	85.75 (8)	C2—C3—H3	116.6
O1 ⁱ —Sr1—N1 ⁱ	75.64 (9)	C4—C3—H3	116.6
O1 ⁱⁱ —Sr1—N1 ⁱ	152.38 (9)	C13—C14—C15	118.2 (4)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—N1 ⁱ	99.26 (9)	C13—C14—H15	120.9
O2 ⁱⁱ —Sr1—N1 ⁱ	137.64 (9)	C15—C14—H15	120.9
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—N1 ⁱ	84.71 (10)	N1—C15—C14	123.2 (4)
N1—Sr1—N1 ⁱ	61.05 (12)	N1—C15—H14	118.4
O1—Sr1—C1 ⁱⁱ	90.78 (9)	C14—C15—H14	118.4
O1 ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	101.09 (9)	C5—C4—C6	117.7 (3)
O1 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	24.49 (9)	C5—C4—C3	118.5 (4)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	103.91 (9)	C6—C4—C3	123.7 (3)
O2 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	24.21 (13)	C4—C5—C9	120.3 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	119.90 (11)	C4—C5—H5	119.8
N1—Sr1—C1 ⁱⁱ	92.95 (9)	C9—C5—H5	119.8
N1 ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	153.83 (9)	C14—C13—C12	120.8 (4)
O1—Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	101.09 (9)	C14—C13—H13	119.6
O1 ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	90.78 (9)	C12—C13—H13	119.6
O1 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	103.91 (9)	C7—C6—C4	122.9 (4)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	24.49 (9)	C7—C6—H6	118.5
O2 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	119.90 (11)	C4—C6—H6	118.5
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	24.21 (13)	C6—C7—C8	118.9 (4)
N1—Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	153.83 (10)	C6—C7—H7	120.6
N1 ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	92.95 (9)	C8—C7—H7	120.6
C1 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱⁱ	113.15 (14)	C8—C9—C5	119.7 (4)
O1—Sr1—Sr1 ⁱⁱ	35.51 (6)	C8—C9—H9	120.2
O1 ⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	155.88 (6)	C5—C9—H9	120.2
O1 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	34.29 (6)	C9—C8—C7	120.5 (4)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	120.36 (6)	C9—C8—H8	119.8

ANNEXES

O2 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	78.60 (11)	C7—C8—H8	119.8
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	89.97 (12)	C16 ⁱ —C16—C12	88.3 (3)
N1—Sr1—Sr1 ⁱⁱ	87.18 (6)	C16 ⁱ —C16—H16	135.9
N1 ⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	120.26 (6)	C12—C16—H16	135.9
C1 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	56.28 (7)	O2—C1—O1	122.0 (3)
C1 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱⁱ	105.32 (7)	O2—C1—C2	122.1 (3)
O1—Sr1—Sr1 ^{iv}	155.88 (6)	O1—C1—C2	115.9 (3)
O1 ⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	35.51 (6)	O2—C1—Sr1 ⁱⁱ	61.3 (2)
O1 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	120.36 (6)	O1—C1—Sr1 ⁱⁱ	60.89 (18)
O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	34.29 (6)	C2—C1—Sr1 ⁱⁱ	174.6 (3)
O2 ⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	89.97 (12)	C1—O2—Sr1 ⁱⁱ	94.5 (2)
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	78.60 (11)		
C15—N1—C11—C12	-0.4 (5)	C16—C12—C13—C14	156.4 (4)
Sr1—N1—C11—C12	178.9 (2)	C5—C4—C6—C7	-1.7 (6)
C15—N1—C11—C11 ⁱ	178.6 (4)	C3—C4—C6—C7	175.7 (4)
Sr1—N1—C11—C11 ⁱ	-2.1 (5)	C4—C6—C7—C8	2.0 (6)
N1—C11—C12—C13	-1.9 (5)	C4—C5—C9—C8	0.9 (7)
C11 ⁱ —C11—C12—C13	179.1 (4)	C5—C9—C8—C7	-0.7 (7)
N1—C11—C12—C16	-161.1 (3)	C6—C7—C8—C9	-0.8 (7)
C11 ⁱ —C11—C12—C16	19.8 (5)	C13—C12—C16—C16 ⁱ	126.9 (5)
C1—C2—C3—C4	-176.7 (3)	C11—C12—C16—C16 ⁱ	-77.9 (3)
C11—N1—C15—C14	1.8 (6)	Sr1—O1—C1—O2	-124.9 (4)
Sr1—N1—C15—C14	-177.5 (3)	Sr1 ⁱⁱ —O1—C1—O2	4.0 (4)
C13—C14—C15—N1	-0.7 (6)	Sr1—O1—C1—C2	56.0 (5)
C2—C3—C4—C5	-172.0 (4)	Sr1 ⁱⁱ —O1—C1—C2	-175.1 (3)
C2—C3—C4—C6	10.5 (6)	Sr1—O1—C1—Sr1 ⁱⁱ	-128.9 (4)
C6—C4—C5—C9	0.2 (6)	C3—C2—C1—O2	-5.2 (6)
C3—C4—C5—C9	-177.4 (4)	C3—C2—C1—O1	173.9 (4)
C15—C14—C13—C12	-1.8 (7)	O1—C1—O2—Sr1 ⁱⁱ	-4.0 (4)
C11—C12—C13—C14	3.0 (6)	C2—C1—O2—Sr1 ⁱⁱ	175.0 (3)

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

ANNEXES

ANNEXE C

Tableau 1 : *Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé $[Ba(cin)_2(phen)]_n$*

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C1A	0.37461 (9)	0.05822 (9)	1.3496 (3)	0.0332 (6)
C1B	0.42708 (9)	0.10078 (9)	0.8721 (3)	0.0361 (6)
C2A	0.42061 (11)	0.09183 (10)	1.3431 (3)	0.0473 (8)
H2A	0.433	0.1016	1.2626	0.057*
C2B	0.46905 (10)	0.12678 (10)	0.9366 (3)	0.0409 (7)
H2B	0.475	0.1157	1.0093	0.049*
C3A	0.44365 (11)	0.10765 (10)	1.4460 (3)	0.0472 (8)
H3A	0.4293	0.0993	1.5243	0.057*
C3B	0.49809 (10)	0.16460 (10)	0.8960 (3)	0.0441 (7)
H3B	0.4906	0.1757	0.8265	0.053*
C4A	0.48975 (11)	0.13723 (11)	1.4543 (4)	0.0558 (9)
C4B	0.54107 (10)	0.19127 (10)	0.9487 (3)	0.0440 (7)
C5A	0.51003 (13)	0.13953 (14)	1.5686 (5)	0.0729 (12)
H5A	0.494	0.1231	1.6379	0.088*
C5B	0.56149 (12)	0.17450 (12)	1.0195 (4)	0.0584 (10)
H5B	0.5476	0.1456	1.0366	0.07*
C6A	0.55259 (16)	0.16488 (18)	1.5842 (6)	0.0986 (18)
H6A	0.5655	0.1653	1.6622	0.118*
C6B	0.60215 (13)	0.20007 (14)	1.0650 (4)	0.0716 (12)
H6B	0.6156	0.1882	1.1106	0.086*
C7A	0.57595 (17)	0.1896 (2)	1.4837 (8)	0.125 (3)
H7A	0.6052	0.2065	1.4923	0.15*
C7B	0.62277 (13)	0.24273 (14)	1.0435 (5)	0.0732 (12)
H7B	0.6499	0.26	1.0762	0.088*
C8A	0.55688 (19)	0.1899 (2)	1.3701 (7)	0.127 (3)
H8A	0.5729	0.2079	1.3036	0.152*
C9B	0.60304 (13)	0.26010 (12)	0.9725 (5)	0.0709 (12)
H9B	0.617	0.2891	0.9572	0.085*
C10A	0.51308 (15)	0.16288 (16)	1.3537 (5)	0.0978 (18)

ANNEXES

H10A	0.5001	0.1624	1.2759	0.117*
C10B	0.56295 (12)	0.23465 (11)	0.9247 (4)	0.0554 (9)
H10B	0.5502	0.2466	0.8756	0.066*
C11	0.46767 (10)	0.03124 (11)	0.8532 (3)	0.0439 (7)
H11	0.4458	0.0207	0.793	0.053*
C12	0.50933 (11)	0.05264 (12)	0.8076 (3)	0.0506 (8)
H12	0.5148	0.0561	0.7193	0.061*
C13	0.54152 (11)	0.06817 (11)	0.8933 (4)	0.0506 (8)
H13	0.5694	0.0822	0.8645	0.061*
C14	0.53275 (10)	0.06311 (10)	1.0260 (3)	0.0409 (7)
C15	0.56511 (11)	0.07948 (12)	1.1230 (4)	0.0526 (9)
H15	0.5934	0.0937	1.098	0.063*
C16	0.55558 (11)	0.07484 (12)	1.2474 (4)	0.0554 (9)
H16	0.5773	0.0867	1.308	0.066*
C17	0.51261 (10)	0.05196 (10)	1.2904 (3)	0.0428 (7)
C18	0.50107 (12)	0.04412 (13)	1.4216 (3)	0.0557 (9)
H18	0.5219	0.0552	1.4852	0.067*
C19	0.45939 (13)	0.02022 (13)	1.4559 (3)	0.0559 (9)
H19	0.4516	0.0146	1.5423	0.067*
C20	0.42900 (11)	0.00459 (11)	1.3587 (3)	0.0446 (8)
H20	0.4007	-0.0116	1.3828	0.054*
C21	0.47915 (9)	0.03451 (9)	1.1999 (3)	0.0344 (6)
C22	0.48975 (9)	0.04100 (9)	1.0638 (3)	0.0339 (6)
N1	0.45755 (7)	0.02511 (8)	0.9766 (2)	0.0351 (5)
N2	0.43772 (8)	0.01131 (8)	1.2350 (2)	0.0372 (6)
O1A	0.35922 (7)	0.03538 (7)	1.2511 (2)	0.0443 (5)
O1B	0.39982 (6)	0.06800 (6)	0.9313 (2)	0.0399 (5)
O2A	0.35425 (7)	0.05311 (7)	1.4510 (2)	0.0438 (5)
O2B	0.42084 (7)	0.11185 (7)	0.7640 (2)	0.0496 (6)
Ba1	0.368903 (5)	-0.007544 (5)	1.049353 (15)	0.02866 (6)

ANNEXES

Tableau 2: *Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($A^{\circ 2}$).*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1A	0.0411 (16)	0.0282 (14)	0.0334 (15)	0.0196 (13)	0.0030 (12)	0.0032 (12)
C1B	0.0387 (16)	0.0299 (15)	0.0389 (17)	0.0166 (13)	-0.0008 (13)	0.0000 (12)
C2A	0.0506 (19)	0.0420 (18)	0.0426 (19)	0.0180 (16)	0.0094 (15)	-0.0072 (15)
C2B	0.0428 (17)	0.0385 (16)	0.0365 (17)	0.0165 (14)	-0.0047 (13)	0.0022 (13)
C3A	0.0469 (19)	0.0421 (18)	0.050 (2)	0.0204 (16)	0.0070 (15)	-0.0040 (15)
C3B	0.0414 (17)	0.0397 (17)	0.0487 (19)	0.0184 (15)	-0.0035 (14)	0.0036 (14)
C4A	0.0436 (19)	0.0442 (19)	0.069 (3)	0.0140 (16)	0.0059 (18)	-0.0175 (18)
C4B	0.0401 (17)	0.0392 (17)	0.0458 (19)	0.0147 (14)	0.0011 (14)	-0.0039 (14)
C5A	0.051 (2)	0.073 (3)	0.078 (3)	0.019 (2)	-0.005 (2)	-0.019 (2)
C5B	0.052 (2)	0.0428 (19)	0.071 (3)	0.0168 (17)	-0.0123 (19)	0.0008 (18)
C6A	0.055 (3)	0.114 (4)	0.099 (4)	0.021 (3)	-0.009 (3)	-0.035 (3)
C6B	0.050 (2)	0.076 (3)	0.079 (3)	0.024 (2)	-0.014 (2)	0.005 (2)
C7A	0.048 (3)	0.142 (6)	0.133 (6)	0.009 (3)	0.002 (3)	-0.071 (5)
C7B	0.043 (2)	0.065 (3)	0.085 (3)	0.007 (2)	-0.009 (2)	-0.013 (2)
C8A	0.077 (4)	0.126 (5)	0.099 (5)	-0.008 (3)	0.036 (3)	-0.024 (4)
C9B	0.048 (2)	0.040 (2)	0.102 (3)	0.0049 (18)	0.008 (2)	-0.010 (2)
C10A	0.063 (3)	0.095 (4)	0.077 (3)	-0.003 (3)	0.009 (2)	-0.022 (3)
C10B	0.050 (2)	0.0376 (18)	0.074 (3)	0.0184 (16)	0.0056 (18)	0.0018 (17)
C11	0.0433 (18)	0.062 (2)	0.0325 (16)	0.0306 (17)	-0.0021 (13)	-0.0016 (14)
C12	0.051 (2)	0.066 (2)	0.0402 (19)	0.0328 (18)	0.0099 (16)	0.0019 (16)
C13	0.0384 (18)	0.056 (2)	0.060 (2)	0.0258 (16)	0.0090 (16)	0.0018 (17)
C14	0.0363 (16)	0.0445 (17)	0.0489 (19)	0.0255 (14)	0.0023 (14)	-0.0005 (14)
C15	0.0314 (17)	0.060 (2)	0.065 (2)	0.0213 (16)	-0.0060 (16)	-0.0061 (18)
C16	0.0380 (18)	0.067 (2)	0.060 (2)	0.0254 (17)	-0.0181 (16)	-0.0142 (19)
C17	0.0440 (18)	0.0485 (18)	0.0441 (18)	0.0293 (15)	-0.0136 (14)	-0.0103 (14)
C18	0.062 (2)	0.073 (3)	0.041 (2)	0.040 (2)	-0.0215 (17)	-0.0121 (18)
C19	0.069 (3)	0.075 (3)	0.0335 (18)	0.044 (2)	-0.0061 (17)	-0.0010 (17)
C20	0.0479 (19)	0.056 (2)	0.0361 (17)	0.0304 (16)	-0.0003 (14)	0.0029 (15)
C21	0.0365 (15)	0.0364 (15)	0.0366 (16)	0.0230 (13)	-0.0084 (12)	-0.0050 (12)
C22	0.0352 (15)	0.0351 (15)	0.0382 (16)	0.0226 (13)	-0.0049 (12)	-0.0033 (12)
N1	0.0337 (13)	0.0442 (14)	0.0322 (13)	0.0229 (11)	-0.0012 (10)	-0.0003 (11)
N2	0.0368 (14)	0.0460 (15)	0.0323 (13)	0.0234 (12)	-0.0050 (10)	-0.0015 (11)

ANNEXES

O1A	0.0504 (13)	0.0427 (12)	0.0346 (12)	0.0194 (11)	0.0036 (10)	-0.0057 (9)
O1B	0.0371 (11)	0.0330 (11)	0.0437 (12)	0.0132 (9)	0.0011 (9)	0.0068 (9)
O2A	0.0509 (13)	0.0445 (12)	0.0306 (11)	0.0199 (11)	0.0088 (10)	0.0012 (9)
O2B	0.0450 (13)	0.0493 (13)	0.0406 (13)	0.0132 (11)	-0.0053 (10)	0.0118 (10)
Ba1	0.03078 (9)	0.03180 (10)	0.02337 (9)	0.01563 (7)	0.00041 (6)	0.00206 (6)

ANNEXES

Tableau 3: Distances interatomique ($\text{\AA}$), les angles et les angles de torsions ($^{\circ}$)

C1A—O2A	1.244 (3)	C11—H11	0.93
C1A—O1A	1.258 (3)	C12—C13	1.350 (5)
C1A—C2A	1.505 (4)	C12—H12	0.93
C1A—Ba1 ⁱ	3.279 (3)	C13—C14	1.402 (5)
C1B—O2B	1.249 (4)	C13—H13	0.93
C1B—O1B	1.266 (3)	C14—C22	1.413 (4)
C1B—C2B	1.495 (4)	C14—C15	1.433 (5)
C1B—Ba1 ⁱⁱ	3.209 (3)	C15—C16	1.322 (5)
C2A—C3A	1.300 (5)	C15—H15	0.93
C2A—H2A	0.93	C16—C17	1.429 (5)
C2B—C3B	1.318 (4)	C16—H16	0.93
C2B—H2B	0.93	C17—C18	1.408 (5)
C3A—C4A	1.477 (5)	C17—C21	1.413 (4)
C3A—H3A	0.93	C18—C19	1.367 (5)
C3B—C4B	1.475 (4)	C18—H18	0.93
C3B—H3B	0.93	C19—C20	1.391 (5)
C4A—C10A	1.374 (6)	C19—H19	0.93
C4A—C5A	1.375 (6)	C20—N2	1.313 (4)
C4B—C5B	1.386 (5)	C20—H20	0.93
C4B—C10B	1.392 (5)	C21—N2	1.361 (4)
C5A—C6A	1.361 (6)	C21—C22	1.449 (4)
C5A—H5A	0.93	C22—N1	1.359 (4)
C5B—C6B	1.381 (5)	N1—Ba1	2.929 (2)
C5B—H5B	0.93	N2—Ba1	2.956 (2)
C6A—C7A	1.361 (9)	O1A—Ba1	2.736 (2)
C6A—H6A	0.93	O1A—Ba1 ⁱ	2.893 (2)
C6B—C7B	1.365 (6)	O1B—Ba1	2.692 (2)
C6B—H6B	0.93	O1B—Ba1 ⁱⁱ	2.908 (2)
C7A—C8A	1.369 (9)	O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	2.779 (2)
C7A—H7A	0.93	O2A—Ba1 ⁱ	2.976 (2)
C7B—C9B	1.383 (6)	O2B—Ba1 ⁱⁱ	2.778 (2)
C7B—H7B	0.93	Ba1—O2B ⁱ	2.778 (2)
C8A—C10A	1.405 (7)	Ba1—O2A ^{iv}	2.779 (2)
C8A—H8A	0.93	Ba1—O1A ⁱⁱ	2.893 (2)
C9B—C10B	1.373 (5)	Ba1—O1B ⁱ	2.908 (2)

ANNEXES

C9B—H9B	0.93	Ba1—O2Aⁱⁱ	2.975 (2)
C10A—H10A	0.93	Ba1—C1Bⁱ	3.209 (3)
C10B—H10B	0.93	Ba1—C1Aⁱⁱ	3.279 (3)
C11—N1	1.318 (4)	Ba1—Ba1ⁱⁱ	4.2721 (2)
C11—C12	1.398 (5)		
O2A—C1A—O1A	123.4 (3)	C19—C20—H20	118
O2A—C1A—C2A	119.9 (3)	N2—C21—C17	122.9 (3)
O1A—C1A—C2A	116.7 (3)	N2—C21—C22	118.9 (2)
O2A—C1A—Ba1ⁱ	65.01 (16)	C17—C21—C22	118.2 (3)
O1A—C1A—Ba1ⁱ	61.26 (15)	N1—C22—C14	122.3 (3)
C2A—C1A—Ba1ⁱ	159.5 (2)	N1—C22—C21	118.2 (3)
O2B—C1B—O1B	123.7 (3)	C14—C22—C21	119.4 (3)
O2B—C1B—C2B	119.3 (3)	C11—N1—C22	117.6 (3)
O1B—C1B—C2B	117.0 (3)	C11—N1—Ba1	118.45 (19)
O2B—C1B—Ba1ⁱⁱ	58.89 (15)	C22—N1—Ba1	123.01 (18)
O1B—C1B—Ba1ⁱⁱ	64.90 (15)	C20—N2—C21	117.8 (3)
C2B—C1B—Ba1ⁱⁱ	175.3 (2)	C20—N2—Ba1	119.5 (2)
C3A—C2A—C1A	122.3 (3)	C21—N2—Ba1	121.33 (18)
C3A—C2A—H2A	118.9	C1A—O1A—Ba1	148.8 (2)
C1A—C2A—H2A	118.9	C1A—O1A—Ba1ⁱ	96.34 (17)
C3B—C2B—C1B	123.6 (3)	Ba1—O1A—Ba1ⁱ	98.70 (6)
C3B—C2B—H2B	118.2	C1B—O1B—Ba1	156.17 (19)
C1B—C2B—H2B	118.2	C1B—O1B—Ba1ⁱⁱ	91.89 (17)
C2A—C3A—C4A	128.2 (3)	Ba1—O1B—Ba1ⁱⁱ	99.37 (6)
C2A—C3A—H3A	115.9	C1A—O2A—Ba1ⁱⁱⁱ	154.8 (2)
C4A—C3A—H3A	115.9	C1A—O2A—Ba1ⁱ	92.71 (17)
C2B—C3B—C4B	127.2 (3)	Ba1ⁱⁱⁱ—O2A—Ba1ⁱ	95.81 (6)
C2B—C3B—H3B	116.4	C1B—O2B—Ba1ⁱⁱ	98.47 (18)
C4B—C3B—H3B	116.4	O1B—Ba1—O1A	82.49 (6)
C10A—C4A—C5A	118.7 (4)	O1B—Ba1—O2Bⁱ	157.13 (6)
C10A—C4A—C3A	123.0 (4)	O1A—Ba1—O2Bⁱ	118.04 (6)
C5A—C4A—C3A	118.4 (4)	O1B—Ba1—O2A^{iv}	71.95 (7)
C5B—C4B—C10B	117.8 (3)	O1A—Ba1—O2A^{iv}	147.88 (7)
C5B—C4B—C3B	122.2 (3)	O2Bⁱ—Ba1—O2A^{iv}	91.27 (7)
C10B—C4B—C3B	120.0 (3)	O1B—Ba1—O1Aⁱⁱ	73.92 (6)
C6A—C5A—C4A	122.6 (5)	O1A—Ba1—O1Aⁱⁱ	90.240 (18)
C6A—C5A—H5A	118.7	O2Bⁱ—Ba1—O1Aⁱⁱ	113.42 (7)

ANNEXES

C4A—C5A—H5A	118.7	O2A ^{iv} —Ba1—O1A ⁱⁱ	64.53 (6)
C6B—C5B—C4B	121.0 (4)	O1B—Ba1—O1B ⁱ	155.46 (7)
C6B—C5B—H5B	119.5	O1A—Ba1—O1B ⁱ	73.03 (6)
C4B—C5B—H5B	119.5	O2B ⁱ —Ba1—O1B ⁱ	45.83 (6)
C7A—C6A—C5A	118.8 (6)	O2A ^{iv} —Ba1—O1B ⁱ	131.45 (6)
C7A—C6A—H6A	120.6	O1A ⁱⁱ —Ba1—O1B ⁱ	107.26 (6)
C5A—C6A—H6A	120.6	O1B—Ba1—N1	69.82 (6)
C7B—C6B—C5B	120.5 (4)	O1A—Ba1—N1	113.29 (7)
C7B—C6B—H6B	119.8	O2B ⁱ —Ba1—N1	91.50 (7)
C5B—C6B—H6B	119.8	O2A ^{iv} —Ba1—N1	76.15 (6)
C6A—C7A—C8A	120.7 (5)	O1A ⁱⁱ —Ba1—N1	132.85 (6)
C6A—C7A—H7A	119.7	O1B ⁱ —Ba1—N1	118.29 (6)
C8A—C7A—H7A	119.7	O1B—Ba1—N2	100.66 (7)
C6B—C7B—C9B	119.5 (4)	O1A—Ba1—N2	73.01 (7)
C6B—C7B—H7B	120.3	O2B ⁱ —Ba1—N2	77.90 (7)
C9B—C7B—H7B	120.3	O2A ^{iv} —Ba1—N2	129.86 (7)
C7A—C8A—C10A	120.1 (6)	O1A ⁱⁱ —Ba1—N2	163.05 (7)
C7A—C8A—H8A	119.9	O1B ⁱ —Ba1—N2	70.89 (7)
C10A—C8A—H8A	119.9	N1—Ba1—N2	55.74 (7)
C10B—C9B—C7B	120.2 (4)	O1B—Ba1—O2A ⁱⁱ	104.64 (6)
C10B—C9B—H9B	119.9	O1A—Ba1—O2A ⁱⁱ	63.90 (6)
C7B—C9B—H9B	119.9	O2B ⁱ —Ba1—O2A ⁱⁱ	94.17 (7)
C4A—C10A—C8A	119.0 (5)	O2A ^{iv} —Ba1—O2A ⁱⁱ	103.62 (5)
C4A—C10A—H10A	120.5	O1A ⁱⁱ —Ba1—O2A ⁱⁱ	44.06 (6)
C8A—C10A—H10A	120.5	O1B ⁱ —Ba1—O2A ⁱⁱ	66.22 (6)
C9B—C10B—C4B	121.0 (4)	N1—Ba1—O2A ⁱⁱ	174.33 (6)
C9B—C10B—H10B	119.5	N2—Ba1—O2A ⁱⁱ	125.69 (6)
C4B—C10B—H10B	119.5	O1B—Ba1—C1B ⁱ	174.52 (7)
N1—C11—C12	123.8 (3)	O1A—Ba1—C1B ⁱ	95.98 (7)
N1—C11—H11	118.1	O2B ⁱ —Ba1—C1B ⁱ	22.64 (7)
C12—C11—H11	118.1	O2A ^{iv} —Ba1—C1B ⁱ	111.18 (7)
C13—C12—C11	119.1 (3)	O1A ⁱⁱ —Ba1—C1B ⁱ	111.41 (7)
C13—C12—H12	120.5	O1B ⁱ —Ba1—C1B ⁱ	23.22 (6)
C11—C12—H12	120.5	N1—Ba1—C1B ⁱ	106.20 (7)
C12—C13—C14	119.7 (3)	N2—Ba1—C1B ⁱ	73.86 (7)
C12—C13—H13	120.1	O2A ⁱⁱ —Ba1—C1B ⁱ	79.23 (7)
C14—C13—H13	120.1	O1B—Ba1—C1A ⁱⁱ	86.61 (7)

ANNEXES

C13—C14—C22	117.5 (3)	O1A—Ba1—C1A ⁱⁱ	73.36 (7)
C13—C14—C15	123.1 (3)	O2B ⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	108.06 (7)
C22—C14—C15	119.4 (3)	O2A ^{iv} —Ba1—C1A ⁱⁱ	85.76 (7)
C16—C15—C14	121.3 (3)	O1A ⁱⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	22.41 (6)
C16—C15—H15	119.3	O1B ⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	88.00 (6)
C14—C15—H15	119.3	N1—Ba1—C1A ⁱⁱ	153.69 (7)
C15—C16—C17	121.3 (3)	N2—Ba1—C1A ⁱⁱ	144.25 (7)
C15—C16—H16	119.3	O2A ⁱⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	22.28 (6)
C17—C16—H16	119.3	C1B ⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	98.03 (7)
C18—C17—C21	116.5 (3)	O1B—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	42.19 (4)
C18—C17—C16	123.3 (3)	O1A—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	104.02 (5)
C21—C17—C16	120.2 (3)	O2B ⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	131.02 (5)
C19—C18—C17	120.2 (3)	O2A ^{iv} —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	43.86 (5)
C19—C18—H18	119.9	O1A ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	39.28 (4)
C17—C18—H18	119.9	O1B ⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	146.35 (4)
C18—C19—C20	118.5 (3)	N1—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	94.03 (5)
C18—C19—H19	120.7	N2—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	141.58 (5)
C20—C19—H19	120.7	O2A ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	82.19 (4)
N2—C20—C19	124.1 (3)	C1B ⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	143.09 (5)
N2—C20—H20	118	C1A ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	59.91 (5)
O2A—C1A—C2A—C3A	20.4 (5)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O1A	-120.62 (7)
O1A—C1A—C2A—C3A	-156.8 (3)	C1B—O1B—Ba1—O2B ⁱ	-32.9 (6)
Ba1 ⁱ —C1A—C2A—C3A	-77.9 (7)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O2B ⁱ	84.22 (18)
O2B—C1B—C2B—C3B	11.0 (5)	C1B—O1B—Ba1—O2A ^{iv}	-77.5 (5)
O1B—C1B—C2B—C3B	-169.9 (3)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O2A ^{iv}	39.68 (6)
C1A—C2A—C3A—C4A	173.1 (3)	C1B—O1B—Ba1—O1A ⁱⁱ	-145.3 (5)
C1B—C2B—C3B—C4B	-176.1 (3)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O1A ⁱⁱ	-28.19 (6)
C2A—C3A—C4A—C10A	21.6 (6)	C1B—O1B—Ba1—O1B ⁱ	118.2 (4)
C2A—C3A—C4A—C5A	-159.3 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O1B ⁱ	-124.62 (13)
C2B—C3B—C4B—C5B	22.1 (6)	C1B—O1B—Ba1—N1	4.0 (5)
C2B—C3B—C4B—C10B	-159.7 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—N1	121.13 (8)
C10A—C4A—C5A—C6A	-2.8 (7)	C1B—O1B—Ba1—N2	51.2 (5)
C3A—C4A—C5A—C6A	178.0 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—N2	168.33 (6)
C10B—C4B—C5B—C6B	0.2 (6)	C1B—O1B—Ba1—O2A ⁱⁱ	-177.3 (5)
C3B—C4B—C5B—C6B	178.4 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O2A ⁱⁱ	-60.16 (7)
C4A—C5A—C6A—C7A	1.3 (8)	C1B—O1B—Ba1—C1A ⁱⁱ	-164.1 (5)
C4B—C5B—C6B—C7B	1.5 (7)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—C1A ⁱⁱ	-46.97 (7)

ANNEXES

C5A—C6A—C7A—C8A	1.8 (10)	C1B—O1B—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	-117.1 (5)
C5B—C6B—C7B—C9B	-1.7 (7)	C1A—O1A—Ba1—O1B	-88.1 (4)
C6A—C7A—C8A—C10A	-3.3 (11)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O1B	153.97 (8)
C6B—C7B—C9B—C10B	0.3 (7)	C1A—O1A—Ba1—O2B ⁱ	81.2 (4)
C5A—C4A—C10A—C8A	1.3 (8)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O2B ⁱ	-36.69 (10)
C3A—C4A—C10A—C8A	-179.6 (5)	C1A—O1A—Ba1—O2A ^{iv}	-125.2 (3)
C7A—C8A—C10A—C4A	1.7 (10)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O2A ^{iv}	116.88 (11)
C7B—C9B—C10B—C4B	1.4 (6)	C1A—O1A—Ba1—O1A ⁱⁱ	-161.9 (4)
C5B—C4B—C10B—C9B	-1.6 (6)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O1A ⁱⁱ	80.22 (5)
C3B—C4B—C10B—C9B	-179.9 (3)	C1A—O1A—Ba1—O1B ⁱ	90.2 (4)
N1—C11—C12—C13	0.0 (5)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O1B ⁱ	-27.77 (6)
C11—C12—C13—C14	-0.8 (5)	C1A—O1A—Ba1—N1	-23.9 (4)
C12—C13—C14—C22	0.9 (5)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—N1	-141.85 (6)
C12—C13—C14—C15	-178.6 (3)	C1A—O1A—Ba1—N2	15.5 (4)
C13—C14—C15—C16	178.6 (4)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—N2	-102.42 (8)
C22—C14—C15—C16	-1.0 (5)	C1A—O1A—Ba1—O2A ⁱⁱ	161.5 (4)
C14—C15—C16—C17	2.3 (6)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O2A ⁱⁱ	43.57 (6)
C15—C16—C17—C18	176.2 (4)	C1A—O1A—Ba1—C1B ⁱ	86.6 (4)
C15—C16—C17—C21	-1.4 (5)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—C1B ⁱ	-31.33 (8)
C21—C17—C18—C19	0.9 (5)	C1A—O1A—Ba1—C1A ⁱⁱ	-176.8 (4)
C16—C17—C18—C19	-176.8 (4)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—C1A ⁱⁱ	65.28 (7)
C17—C18—C19—C20	-1.0 (6)	C1A—O1A—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	-124.7 (4)
C18—C19—C20—N2	0.0 (6)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	117.40 (5)
C18—C17—C21—N2	0.1 (4)	C11—N1—Ba1—O1B	-61.9 (2)
C16—C17—C21—N2	177.9 (3)	C22—N1—Ba1—O1B	106.4 (2)
C18—C17—C21—C22	-178.6 (3)	C11—N1—Ba1—O1A	-133.9 (2)
C16—C17—C21—C22	-0.8 (4)	C22—N1—Ba1—O1A	34.5 (2)
C13—C14—C22—N1	-0.3 (4)	C11—N1—Ba1—O2B ⁱ	104.6 (2)
C15—C14—C22—N1	179.3 (3)	C22—N1—Ba1—O2B ⁱ	-87.1 (2)
C13—C14—C22—C21	179.2 (3)	C11—N1—Ba1—O2A ^{iv}	13.6 (2)
C15—C14—C22—C21	-1.2 (4)	C22—N1—Ba1—O2A ^{iv}	-178.0 (2)
N2—C21—C22—N1	2.9 (4)	C11—N1—Ba1—O1A ⁱⁱ	-20.0 (3)
C17—C21—C22—N1	-178.4 (3)	C22—N1—Ba1—O1A ⁱⁱ	148.41 (19)
N2—C21—C22—C14	-176.7 (3)	C11—N1—Ba1—O1B ⁱ	143.5 (2)
C17—C21—C22—C14	2.0 (4)	C22—N1—Ba1—O1B ⁱ	-48.1 (2)
C12—C11—N1—C22	0.6 (5)	C11—N1—Ba1—N2	178.8 (3)
C12—C11—N1—Ba1	169.7 (3)	C22—N1—Ba1—N2	-12.8 (2)

ANNEXES

C14—C22—N1—C11	-0.5 (4)	C11—N1—Ba1—C1B ⁱ	122.0 (2)
C21—C22—N1—C11	-180.0 (3)	C22—N1—Ba1—C1B ⁱ	-69.6 (2)
C14—C22—N1—Ba1	-169.0 (2)	C11—N1—Ba1—C1A ⁱⁱ	-34.3 (3)
C21—C22—N1—Ba1	11.5 (3)	C22—N1—Ba1—C1A ⁱⁱ	134.1 (2)
C19—C20—N2—C21	1.0 (5)	C11—N1—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	-26.8 (2)
C19—C20—N2—Ba1	-166.1 (3)	C22—N1—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	141.6 (2)
C17—C21—N2—C20	-1.0 (4)	C20—N2—Ba1—O1B	124.2 (2)
C22—C21—N2—C20	177.6 (3)	C21—N2—Ba1—O1B	-42.3 (2)
C17—C21—N2—Ba1	165.8 (2)	C20—N2—Ba1—O1A	45.6 (2)
C22—C21—N2—Ba1	-15.6 (3)	C21—N2—Ba1—O1A	-121.0 (2)
O2A—C1A—O1A—Ba1	-138.8 (3)	C20—N2—Ba1—O2B ⁱ	-79.0 (2)
C2A—C1A—O1A—Ba1	38.4 (5)	C21—N2—Ba1—O2B ⁱ	114.4 (2)
Ba1 ⁱ —C1A—O1A—Ba1	-118.5 (4)	C20—N2—Ba1—O2A ^{iv}	-160.4 (2)
O2A—C1A—O1A—Ba1 ⁱ	-20.3 (3)	C21—N2—Ba1—O2A ^{iv}	33.0 (2)
C2A—C1A—O1A—Ba1 ⁱ	156.9 (2)	C20—N2—Ba1—O1A ⁱⁱ	54.7 (4)
O2B—C1B—O1B—Ba1	122.3 (4)	C21—N2—Ba1—O1A ⁱⁱ	-111.9 (3)
C2B—C1B—O1B—Ba1	-56.7 (6)	C20—N2—Ba1—O1B ⁱ	-31.9 (2)
Ba1 ⁱⁱ —C1B—O1B—Ba1	118.5 (5)	C21—N2—Ba1—O1B ⁱ	161.5 (2)
O2B—C1B—O1B—Ba1 ⁱⁱ	3.8 (3)	C20—N2—Ba1—N1	-179.3 (3)
C2B—C1B—O1B—Ba1 ⁱⁱ	-175.3 (2)	C21—N2—Ba1—N1	14.09 (19)
O1A—C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	129.4 (4)	C20—N2—Ba1—O2A ⁱⁱ	7.4 (3)
C2A—C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	-47.7 (6)	C21—N2—Ba1—O2A ⁱⁱ	-159.21 (19)
Ba1 ⁱ —C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	109.8 (4)	C20—N2—Ba1—C1B ⁱ	-56.1 (2)
O1A—C1A—O2A—Ba1 ⁱ	19.6 (3)	C21—N2—Ba1—C1B ⁱ	137.4 (2)
C2A—C1A—O2A—Ba1 ⁱ	-157.5 (2)	C20—N2—Ba1—C1A ⁱⁱ	25.1 (3)
O1B—C1B—O2B—Ba1 ⁱⁱ	-4.0 (3)	C21—N2—Ba1—C1A ⁱⁱ	-141.46 (19)
C2B—C1B—O2B—Ba1 ⁱⁱ	175.0 (2)	C20—N2—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	136.9 (2)
C1B—O1B—Ba1—O1A	122.2 (5)	C21—N2—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	-29.7 (2)

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

ANNEXES

ANNEXE D

Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé $[[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{phen})_2] \cdot 4(\text{Cin}^-) 2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mg1	0.34251 (12)	0.81687 (11)	0.47918 (15)	0.0454 (3)
O1W	0.3242 (3)	0.9465 (2)	0.4481 (3)	0.0592 (7)
H1WA	0.2609	0.9580	0.4592	0.060 (13)*
H1WB	0.3034	0.9263	0.3798	0.43 (10)*
O2W	0.5172 (3)	0.9258 (2)	0.6056 (2)	0.0589 (7)
H2WA	0.5555	0.8872	0.6222	0.084 (16)*
H2WB	0.5082	0.9624	0.6631	0.58 (15)*
O4W	0.3551 (3)	0.6848 (2)	0.5113 (2)	0.0556 (7)
H4WA	0.3331	0.6255	0.4518	0.9 (3)*
H4WB	0.2997	0.6652	0.5352	0.079 (16)*
O3W	0.4082 (3)	0.7716 (3)	0.3596 (2)	0.0598 (8)
H3WA	0.4170	0.8206	0.3356	0.20 (4)*
H3WB	0.3523	0.7083	0.3025	0.56 (14)*
N1	0.1393 (3)	0.7035 (3)	0.3690 (3)	0.0469 (8)
N2	0.2374 (3)	0.8459 (3)	0.5840 (3)	0.0479 (8)
C41	0.0903 (4)	0.6356 (4)	0.2632 (4)	0.0622 (12)
H41	0.1448	0.6337	0.2281	0.102 (19)*
C42	-0.0385 (5)	0.5665 (4)	0.2012 (4)	0.0738 (14)
H42	-0.0695	0.5219	0.1262	0.076 (14)*
C43	-0.1187 (5)	0.5655 (4)	0.2522 (4)	0.0736 (13)
H43	-0.2049	0.5181	0.2121	0.063 (12)*
C44	-0.0729 (4)	0.6342 (4)	0.3633 (4)	0.0563 (11)
C45	-0.1504 (5)	0.6398 (4)	0.4230 (5)	0.0723 (14)
H45	-0.2375	0.5951	0.3861	0.082 (15)*
C46	-0.1006 (5)	0.7079 (4)	0.5311 (5)	0.0654 (13)
H46	-0.1530	0.7077	0.5682	0.075 (14)*
C47	0.0321 (4)	0.7805 (4)	0.5898 (4)	0.0571 (11)
C48	0.0896 (5)	0.8542 (4)	0.7020 (4)	0.0675 (13)
H48	0.0409	0.8571	0.7425	0.071 (13)*
C49	0.2162 (6)	0.9215 (4)	0.7523 (4)	0.0691 (13)

ANNEXES

H49	0.2550	0.9705	0.8270	0.055 (12)*
C50	0.2864 (4)	0.9157 (4)	0.6896 (4)	0.0574 (11)
H50	0.3726	0.9636	0.7240	0.060 (13)*
C51	0.1115 (4)	0.7791 (3)	0.5341 (3)	0.0448 (9)
C52	0.0585 (4)	0.7033 (3)	0.4188 (3)	0.0462 (9)
Mg2	0.35003 (13)	0.32116 (11)	0.49390 (15)	0.0482 (3)
O8W	0.3914 (3)	0.2194 (2)	0.5597 (2)	0.0540 (7)
H8WA	0.3399	0.2020	0.5880	0.088 (17)*
H8WB	0.4643	0.2576	0.6136	0.18 (3)*
O5W	0.3184 (3)	0.4226 (2)	0.4258 (2)	0.0603 (8)
H5WA	0.2515	0.4314	0.4285	0.11 (2)*
H5WB	0.3006	0.3888	0.3576	0.66 (19)*
O6W	0.5109 (3)	0.4600 (2)	0.6148 (3)	0.0768 (9)
H6WA	0.5594	0.4385	0.6499	0.12 (2)*
H6WB	0.4932	0.5033	0.6632	0.7 (2)*
O7W	0.4155 (3)	0.2489 (3)	0.3842 (3)	0.0757 (9)
H7WA	0.3620	0.2252	0.3200	0.48 (12)*
H7WB	0.4177	0.1886	0.3855	0.087 (17)*
N3	0.1477 (3)	0.2006 (3)	0.3830 (3)	0.0520 (8)
N4	0.2366 (4)	0.3513 (3)	0.5934 (3)	0.0535 (9)
C53	0.2830 (6)	0.4203 (4)	0.6987 (4)	0.0735 (14)
H53	0.3691	0.4687	0.7346	0.087 (18)*
C54	0.2106 (8)	0.4248 (6)	0.7590 (5)	0.0904 (19)
H54	0.2474	0.4739	0.8336	0.11 (2)*
C55	0.0849 (8)	0.3559 (6)	0.7067 (6)	0.0916 (19)
H55	0.0346	0.3581	0.7457	0.082 (15)*
C56	0.0299 (5)	0.2818 (5)	0.5952 (5)	0.0696 (13)
C57	-0.1003 (6)	0.2079 (6)	0.5351 (7)	0.0901 (18)
H57	-0.1548	0.2068	0.5703	0.101 (18)*
C58	-0.1461 (5)	0.1390 (5)	0.4274 (7)	0.0911 (18)
H58	-0.2327	0.0927	0.3892	0.082 (15)*
C59	-0.0666 (5)	0.1341 (4)	0.3695 (5)	0.0675 (13)
C60	-0.1082 (6)	0.0634 (5)	0.2596 (6)	0.0879 (17)
H60	-0.1942	0.0164	0.2175	0.077 (14)*
C61	-0.0255 (6)	0.0620 (4)	0.2128 (5)	0.0886 (17)

ANNEXES

H61	-0.0539	0.0159	0.1383	0.077 (14)*
C62	0.1029 (5)	0.1301 (4)	0.2770 (4)	0.0715 (13)
H62	0.1600	0.1264	0.2447	0.098 (19)*
C63	0.0636 (4)	0.2036 (3)	0.4282 (4)	0.0506 (10)
C64	0.1128 (5)	0.2816 (4)	0.5425 (4)	0.0533 (11)
N5	0.2201 (5)	0.6153 (4)	0.6312 (4)	0.0809 (12)
N6	0.0780 (4)	0.4574 (4)	0.4166 (4)	0.0709 (11)
C65	0.0063 (6)	0.3839 (5)	0.3126 (6)	0.0883 (16)
H65	0.0456	0.3706	0.2647	0.078 (17)*
C66	-0.1245 (8)	0.3255 (6)	0.2710 (7)	0.112 (2)
H66	-0.1715	0.2766	0.1967	0.091 (19)*
C67	-0.1824 (7)	0.3406 (7)	0.3398 (10)	0.127 (3)
H67	-0.2696	0.2998	0.3134	0.21 (4)*
C68	-0.1122 (7)	0.4168 (6)	0.4498 (8)	0.103 (2)
C69	-0.1668 (11)	0.4386 (10)	0.5306 (12)	0.156 (5)
H69	-0.2538	0.4008	0.5082	0.19 (3)*
C70	-0.0953 (14)	0.5104 (11)	0.6336 (12)	0.168 (6)
H70	-0.1332	0.5211	0.6826	0.20 (4)*
C71	0.0395 (10)	0.5735 (7)	0.6744 (8)	0.115 (3)
C72	0.1209 (14)	0.6523 (9)	0.7862 (10)	0.146 (4)
H72	0.0893	0.6645	0.8395	0.13 (2)*
C73	0.2444 (13)	0.7082 (8)	0.8120 (8)	0.144 (4)
H73	0.2986	0.7611	0.8842	0.14 (3)*
C74	0.2914 (10)	0.6896 (6)	0.7361 (6)	0.107 (2)
H74	0.3776	0.7304	0.7576	0.26 (7)*
C75	0.0965 (7)	0.5566 (5)	0.6001 (5)	0.0794 (16)
C76	0.0190 (5)	0.4749 (5)	0.4854 (6)	0.0758 (16)
N7	0.0958 (3)	-0.0239 (3)	0.4456 (3)	0.0570 (9)
N8	0.2463 (4)	0.1352 (3)	0.6610 (3)	0.0617 (10)
C77	0.0198 (5)	-0.0988 (4)	0.3425 (4)	0.0676 (13)
H77	0.0564	-0.1139	0.2928	0.058 (12)*
C78	-0.1111 (5)	-0.1562 (4)	0.3033 (5)	0.0781 (15)
H78	-0.1601	-0.2058	0.2294	0.074 (15)*
C79	-0.1664 (5)	-0.1382 (5)	0.3758 (5)	0.0810 (15)
H79	-0.2535	-0.1770	0.3522	0.089 (16)*

ANNEXES

C80	-0.0890 (5)	-0.0597 (4)	0.4872 (5)	0.0677 (13)
C81	-0.1416 (6)	-0.0389 (5)	0.5655 (6)	0.0867 (16)
H81	-0.2287	-0.0755	0.5435	0.066 (13)*
C82	-0.0671 (6)	0.0326 (5)	0.6702 (6)	0.0851 (16)
H82	-0.1028	0.0433	0.7208	0.114 (19)*
C83	0.0668 (5)	0.0938 (4)	0.7072 (5)	0.0663 (13)
C84	0.1458 (7)	0.1697 (5)	0.8158 (5)	0.0847 (16)
H84	0.1122	0.1818	0.8679	0.074 (14)*
C85	0.2719 (7)	0.2264 (5)	0.8466 (5)	0.0869 (16)
H85	0.3258	0.2771	0.9194	0.092 (17)*
C86	0.3183 (6)	0.2063 (5)	0.7659 (5)	0.0788 (14)
H86	0.4048	0.2451	0.7870	0.11 (2)*
C87	0.1220 (5)	0.0773 (4)	0.6314 (4)	0.0580 (11)
C88	0.0407 (4)	-0.0035 (4)	0.5181 (4)	0.0553 (11)
O1	0.4773 (4)	0.3052 (3)	0.2446 (3)	0.0904 (11)
O2	0.4653 (4)	0.4685 (3)	0.3254 (3)	0.0899 (11)
C1	0.4862 (4)	0.4003 (4)	0.2561 (4)	0.0625 (11)
C2	0.5198 (4)	0.4333 (4)	0.1759 (4)	0.0616 (12)
H2	0.5447	0.3872	0.1285	0.076 (14)*
C3	0.5157 (4)	0.5238 (4)	0.1695 (4)	0.0588 (11)
H3	0.4936	0.5692	0.2202	0.076 (14)*
C4	0.5414 (4)	0.5635 (4)	0.0929 (3)	0.0580 (11)
C5	0.5847 (5)	0.5121 (5)	0.0186 (4)	0.0787 (14)
H5	0.5999	0.4492	0.0157	0.060 (12)*
C6	0.6066 (6)	0.5536 (6)	-0.0532 (5)	0.1005 (19)
H6	0.6389	0.5197	-0.1016	0.12 (2)*
C7	0.5815 (8)	0.6401 (6)	-0.0520 (5)	0.121 (2)
H7	0.5939	0.6663	-0.1007	0.12 (2)*
C8	0.5370 (8)	0.6919 (6)	0.0211 (6)	0.140 (3)
H8	0.5192	0.7530	0.0215	0.14 (2)*
C9	0.5186 (6)	0.6549 (5)	0.0928 (4)	0.0974 (19)
H9	0.4901	0.6921	0.1428	0.12 (2)*
O3	0.4938 (3)	-0.0916 (3)	0.2784 (3)	0.0833 (10)
O4	0.4664 (3)	0.0597 (3)	0.3712 (2)	0.0708 (9)
C10	0.4909 (4)	0.0031 (4)	0.2965 (3)	0.0566 (11)

ANNEXES

C11	0.5149 (4)	0.0496 (4)	0.2224 (3)	0.0524 (10)
H11	0.5130	0.1198	0.2361	0.081 (15)*
C12	0.5383 (4)	-0.0019 (4)	0.1402 (4)	0.0640 (12)
H12	0.5431	-0.0703	0.1304	0.062 (13)*
C13	0.5585 (4)	0.0348 (4)	0.0594 (3)	0.0593 (11)
C14	0.5355 (5)	0.1237 (4)	0.0525 (4)	0.0736 (14)
H14	0.5064	0.1639	0.1002	0.068 (13)*
C15	0.5551 (5)	0.1542 (5)	-0.0243 (4)	0.0831 (15)
H15	0.5395	0.2152	-0.0274	0.073 (15)*
C16	0.5966 (5)	0.0968 (6)	-0.0954 (4)	0.0861 (17)
H16	0.6084	0.1178	-0.1475	0.099 (17)*
C18	0.6211 (5)	0.0083 (5)	-0.0905 (4)	0.0877 (16)
H18	0.6502	-0.0312	-0.1388	0.083 (15)*
C19	0.6023 (5)	-0.0228 (4)	-0.0122 (4)	0.0763 (14)
H19	0.6195	-0.0829	-0.0084	0.062 (12)*
O5	0.6235 (3)	0.2935 (3)	0.7138 (3)	0.0889 (11)
O6	0.7159 (3)	0.4744 (3)	0.7572 (2)	0.0697 (8)
C20	0.7155 (5)	0.3883 (4)	0.7650 (4)	0.0616 (11)
C21	0.8342 (4)	0.4007 (4)	0.8442 (4)	0.0640 (12)
H21	0.9040	0.4708	0.8807	0.088 (16)*
C22	0.8469 (4)	0.3210 (4)	0.8657 (4)	0.0646 (12)
H22	0.7767	0.2510	0.8250	0.076 (14)*
C23	0.9576 (4)	0.3247 (5)	0.9461 (3)	0.0669 (13)
C24	0.9413 (7)	0.2353 (7)	0.9708 (5)	0.0947 (18)
H24	0.8634	0.1724	0.9343	0.15 (3)*
C25	1.0408 (9)	0.2401 (9)	1.0493 (6)	0.128 (3)
H25	1.0295	0.1814	1.0674	0.22 (5)*
C26	1.1564 (9)	0.3316 (11)	1.1006 (5)	0.140 (4)
H26	1.2236	0.3343	1.1530	0.14 (2)*
C27	1.1739 (8)	0.4176 (9)	1.0761 (6)	0.130 (3)
H27	1.2531	0.4788	1.1116	0.17 (4)*
C28	1.0744 (5)	0.4164 (6)	0.9979 (4)	0.0909 (18)
H28	1.0869	0.4761	0.9813	0.081 (19)*
O7	0.5615 (3)	0.6723 (3)	0.6295 (3)	0.0884 (11)
O8	0.6836 (3)	0.8501 (3)	0.6889 (3)	0.0837 (10)

ANNEXES

C29	0.6622 (4)	0.7617 (4)	0.6934 (3)	0.0561 (11)
C30	0.7580 (4)	0.7552 (4)	0.7773 (3)	0.0568 (11)
H30	0.7407	0.6860	0.7779	0.088 (16)*
C31	0.8646 (4)	0.8409 (4)	0.8500 (3)	0.0606 (11)
H31	0.8786	0.9089	0.8474	0.080 (15)*
C32	0.9661 (4)	0.8438 (4)	0.9360 (3)	0.0643 (12)
C33	1.0847 (5)	0.9329 (5)	0.9904 (4)	0.0882 (16)
H33	1.1001	0.9915	0.9723	0.047 (12)*
C34	1.1811 (6)	0.9374 (8)	1.0710 (5)	0.122 (3)
H34	1.2603	0.9987	1.1063	0.13 (2)*
C35	1.1619 (8)	0.8536 (9)	1.0994 (6)	0.129 (3)
H35	1.2273	0.8571	1.1540	0.18 (3)*
C36	1.0444 (7)	0.7631 (7)	1.0466 (5)	0.107 (2)
H36	1.0299	0.7052	1.0658	0.12 (2)*
C37	0.9487 (5)	0.7585 (5)	0.9656 (4)	0.0779 (15)
H37	0.8702	0.6964	0.9297	0.058 (13)*
O21W	0.5857 (3)	0.7004 (3)	0.4287 (3)	0.0651 (8)
H21A	0.6069	0.7125	0.4942	0.17 (3)*
H21B	0.5369	0.6299	0.3905	0.14 (3)*
O22W	0.6393 (3)	0.1024 (2)	0.5808 (3)	0.0747 (9)
H22A	0.6192	0.0653	0.6137	0.47 (10)*
H22B	0.6350	0.1651	0.6140	0.24 (5)*

Tableau 2: *Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2$).*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg1	0.0419 (7)	0.0488 (7)	0.0585 (8)	0.0232 (6)	0.0259 (6)	0.0314 (6)
O1W	0.056 (2)	0.0608 (18)	0.086 (2)	0.0349 (16)	0.0406 (17)	0.0446 (16)
O2W	0.0496 (17)	0.0601 (18)	0.0674 (18)	0.0241 (15)	0.0196 (14)	0.0330 (16)
O4W	0.0495 (18)	0.0564 (18)	0.085 (2)	0.0282 (15)	0.0380 (16)	0.0458 (16)
O3W	0.064 (2)	0.0658 (19)	0.0685 (19)	0.0366 (17)	0.0383 (16)	0.0360 (17)
N1	0.046 (2)	0.0464 (19)	0.057 (2)	0.0229 (16)	0.0238 (18)	0.0273 (17)
N2	0.055 (2)	0.0488 (19)	0.059 (2)	0.0303 (18)	0.0292 (18)	0.0327 (18)
C41	0.059 (3)	0.065 (3)	0.060 (3)	0.026 (3)	0.021 (3)	0.029 (2)
C42	0.068 (4)	0.073 (3)	0.056 (3)	0.020 (3)	0.010 (3)	0.025 (3)

ANNEXES

C43	0.046 (3)	0.067 (3)	0.084 (4)	0.016 (3)	0.011 (3)	0.029 (3)
C44	0.039 (3)	0.056 (3)	0.081 (3)	0.020 (2)	0.024 (2)	0.041 (3)
C45	0.044 (3)	0.075 (3)	0.113 (4)	0.026 (3)	0.036 (3)	0.056 (3)
C46	0.054 (3)	0.077 (3)	0.108 (4)	0.039 (3)	0.057 (3)	0.062 (3)
C47	0.066 (3)	0.067 (3)	0.081 (3)	0.043 (3)	0.050 (3)	0.053 (3)
C48	0.094 (4)	0.078 (3)	0.085 (4)	0.058 (3)	0.066 (3)	0.054 (3)
C49	0.089 (4)	0.083 (3)	0.059 (3)	0.054 (3)	0.041 (3)	0.036 (3)
C50	0.055 (3)	0.058 (3)	0.058 (3)	0.027 (2)	0.019 (2)	0.027 (2)
C51	0.047 (3)	0.046 (2)	0.067 (3)	0.027 (2)	0.033 (2)	0.039 (2)
C52	0.050 (3)	0.044 (2)	0.062 (3)	0.027 (2)	0.027 (2)	0.033 (2)
Mg2	0.0476 (8)	0.0487 (7)	0.0609 (8)	0.0232 (6)	0.0284 (7)	0.0321 (7)
O8W	0.0537 (19)	0.0605 (18)	0.0704 (18)	0.0308 (15)	0.0362 (18)	0.0408 (15)
O5W	0.056 (2)	0.0596 (18)	0.081 (2)	0.0308 (16)	0.0306 (16)	0.0422 (16)
O6W	0.052 (2)	0.060 (2)	0.099 (2)	0.0151 (16)	0.0067 (17)	0.0411 (18)
O7W	0.107 (3)	0.082 (2)	0.100 (2)	0.066 (2)	0.073 (2)	0.0625 (19)
N3	0.055 (2)	0.053 (2)	0.058 (2)	0.0227 (18)	0.0268 (19)	0.0347 (18)
N4	0.065 (3)	0.059 (2)	0.055 (2)	0.037 (2)	0.0294 (19)	0.0326 (19)
C53	0.099 (5)	0.072 (3)	0.068 (3)	0.056 (4)	0.036 (3)	0.035 (3)
C54	0.143 (6)	0.106 (5)	0.072 (4)	0.090 (5)	0.064 (4)	0.048 (4)
C55	0.144 (6)	0.118 (5)	0.118 (5)	0.102 (5)	0.104 (5)	0.090 (5)
C56	0.082 (4)	0.079 (3)	0.110 (4)	0.059 (3)	0.064 (3)	0.069 (3)
C57	0.082 (5)	0.103 (5)	0.167 (6)	0.064 (4)	0.091 (5)	0.099 (5)
C58	0.046 (3)	0.095 (4)	0.164 (6)	0.036 (3)	0.043 (4)	0.088 (5)
C59	0.049 (3)	0.068 (3)	0.106 (4)	0.027 (3)	0.032 (3)	0.059 (3)
C60	0.055 (4)	0.078 (4)	0.112 (5)	0.012 (3)	0.009 (4)	0.057 (4)
C61	0.099 (5)	0.063 (3)	0.063 (4)	0.015 (3)	0.002 (4)	0.027 (3)
C62	0.074 (4)	0.067 (3)	0.063 (3)	0.018 (3)	0.022 (3)	0.032 (3)
C63	0.048 (3)	0.051 (2)	0.074 (3)	0.024 (2)	0.030 (2)	0.045 (2)
C64	0.062 (3)	0.058 (3)	0.083 (3)	0.040 (2)	0.044 (3)	0.055 (3)
N5	0.101 (4)	0.089 (3)	0.102 (4)	0.060 (3)	0.059 (3)	0.067 (3)
N6	0.066 (3)	0.084 (3)	0.096 (3)	0.041 (2)	0.042 (3)	0.062 (3)
C65	0.083 (4)	0.096 (4)	0.113 (5)	0.051 (4)	0.040 (4)	0.066 (4)
C66	0.089 (6)	0.085 (4)	0.141 (7)	0.026 (4)	0.015 (5)	0.062 (5)
C67	0.062 (5)	0.113 (6)	0.240 (11)	0.035 (5)	0.051 (6)	0.126 (7)
C68	0.079 (5)	0.112 (5)	0.205 (8)	0.063 (4)	0.086 (5)	0.126 (6)

ANNEXES

C69	0.131 (8)	0.184 (10)	0.362 (16)	0.124 (8)	0.193 (11)	0.228 (11)
C70	0.231 (15)	0.208 (12)	0.329 (15)	0.182 (12)	0.244 (14)	0.229 (12)
C71	0.180 (8)	0.139 (6)	0.196 (8)	0.131 (6)	0.158 (7)	0.141 (6)
C72	0.295 (15)	0.131 (8)	0.158 (9)	0.151 (10)	0.168 (11)	0.114 (8)
C73	0.268 (13)	0.114 (7)	0.112 (7)	0.109 (9)	0.104 (9)	0.075 (6)
C74	0.178 (8)	0.090 (4)	0.081 (5)	0.074 (5)	0.061 (5)	0.049 (4)
C75	0.113 (5)	0.092 (4)	0.128 (5)	0.079 (4)	0.091 (5)	0.089 (4)
C76	0.069 (4)	0.092 (4)	0.147 (5)	0.055 (3)	0.074 (4)	0.098 (4)
N7	0.060 (2)	0.065 (2)	0.076 (3)	0.037 (2)	0.037 (2)	0.048 (2)
N8	0.062 (3)	0.069 (3)	0.078 (3)	0.030 (2)	0.038 (2)	0.050 (2)
C77	0.077 (4)	0.071 (3)	0.085 (4)	0.046 (3)	0.043 (3)	0.049 (3)
C78	0.071 (4)	0.062 (3)	0.091 (4)	0.029 (3)	0.020 (3)	0.035 (3)
C79	0.054 (3)	0.072 (3)	0.135 (5)	0.030 (3)	0.045 (4)	0.060 (4)
C80	0.064 (3)	0.061 (3)	0.099 (4)	0.033 (3)	0.042 (3)	0.047 (3)
C81	0.069 (4)	0.094 (4)	0.141 (6)	0.046 (3)	0.067 (4)	0.074 (4)
C82	0.098 (5)	0.099 (4)	0.127 (5)	0.063 (4)	0.085 (4)	0.078 (4)
C83	0.076 (4)	0.075 (3)	0.095 (4)	0.048 (3)	0.056 (3)	0.061 (3)
C84	0.118 (5)	0.087 (4)	0.095 (5)	0.064 (4)	0.069 (4)	0.055 (4)
C85	0.109 (5)	0.097 (4)	0.074 (4)	0.055 (4)	0.043 (4)	0.047 (3)
C86	0.080 (4)	0.083 (4)	0.077 (4)	0.034 (3)	0.032 (3)	0.042 (3)
C87	0.071 (3)	0.061 (3)	0.081 (3)	0.041 (3)	0.046 (3)	0.051 (3)
C88	0.056 (3)	0.059 (3)	0.098 (3)	0.038 (2)	0.050 (3)	0.060 (3)
O1	0.142 (3)	0.083 (2)	0.106 (3)	0.066 (2)	0.084 (3)	0.067 (2)
O2	0.142 (3)	0.078 (2)	0.100 (2)	0.054 (2)	0.086 (3)	0.060 (2)
C1	0.065 (3)	0.065 (3)	0.071 (3)	0.028 (2)	0.036 (2)	0.040 (3)
C2	0.070 (3)	0.067 (3)	0.067 (3)	0.032 (3)	0.038 (2)	0.040 (2)
C3	0.057 (3)	0.065 (3)	0.058 (3)	0.021 (2)	0.030 (2)	0.032 (2)
C4	0.063 (3)	0.056 (3)	0.052 (2)	0.020 (2)	0.027 (2)	0.025 (2)
C5	0.097 (4)	0.079 (4)	0.080 (3)	0.042 (3)	0.048 (3)	0.046 (3)
C6	0.129 (5)	0.114 (5)	0.089 (4)	0.051 (4)	0.076 (4)	0.056 (4)
C7	0.194 (8)	0.105 (5)	0.092 (4)	0.055 (5)	0.077 (5)	0.067 (4)
C8	0.266 (10)	0.101 (5)	0.123 (5)	0.097 (6)	0.117 (6)	0.082 (4)
C9	0.169 (6)	0.082 (4)	0.086 (4)	0.066 (4)	0.079 (4)	0.055 (3)
O3	0.123 (3)	0.083 (2)	0.106 (2)	0.066 (2)	0.081 (2)	0.066 (2)
O4	0.101 (3)	0.071 (2)	0.078 (2)	0.0495 (19)	0.062 (2)	0.0459 (17)

ANNEXES

C10	0.056 (3)	0.062 (3)	0.061 (3)	0.028 (2)	0.026 (2)	0.034 (2)
C11	0.054 (3)	0.057 (3)	0.058 (3)	0.023 (2)	0.032 (2)	0.032 (2)
C12	0.065 (3)	0.064 (3)	0.067 (3)	0.027 (2)	0.030 (2)	0.032 (2)
C13	0.060 (3)	0.065 (3)	0.046 (2)	0.016 (2)	0.026 (2)	0.025 (2)
C14	0.089 (4)	0.087 (4)	0.056 (3)	0.041 (3)	0.036 (3)	0.039 (3)
C15	0.097 (4)	0.100 (4)	0.073 (3)	0.043 (3)	0.040 (3)	0.056 (3)
C16	0.078 (4)	0.107 (5)	0.058 (3)	0.015 (3)	0.021 (3)	0.047 (3)
C18	0.091 (4)	0.096 (4)	0.068 (3)	0.025 (3)	0.047 (3)	0.031 (3)
C19	0.089 (4)	0.075 (3)	0.077 (3)	0.035 (3)	0.046 (3)	0.040 (3)
O5	0.063 (2)	0.066 (2)	0.111 (3)	0.0212 (19)	0.004 (2)	0.042 (2)
O6	0.066 (2)	0.071 (2)	0.080 (2)	0.0323 (17)	0.0288 (17)	0.0422 (17)
C20	0.058 (3)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.030 (3)	0.031 (3)	0.035 (3)
C21	0.051 (3)	0.068 (3)	0.069 (3)	0.025 (3)	0.023 (2)	0.030 (3)
C22	0.047 (3)	0.065 (3)	0.071 (3)	0.019 (3)	0.017 (2)	0.031 (3)
C23	0.048 (3)	0.097 (4)	0.054 (2)	0.037 (3)	0.021 (2)	0.030 (3)
C24	0.091 (5)	0.146 (6)	0.106 (4)	0.071 (5)	0.055 (4)	0.091 (4)
C25	0.121 (6)	0.245 (10)	0.125 (6)	0.129 (7)	0.077 (5)	0.134 (7)
C26	0.100 (7)	0.272 (13)	0.073 (4)	0.117 (8)	0.035 (4)	0.076 (6)
C27	0.078 (6)	0.187 (8)	0.096 (5)	0.077 (6)	0.020 (4)	0.035 (5)
C28	0.061 (4)	0.110 (5)	0.078 (4)	0.043 (3)	0.020 (3)	0.023 (4)
O7	0.076 (2)	0.061 (2)	0.092 (2)	0.027 (2)	-0.010 (2)	0.0336 (19)
O8	0.061 (2)	0.086 (2)	0.125 (3)	0.0303 (19)	0.0291 (19)	0.077 (2)
C29	0.052 (3)	0.062 (3)	0.055 (3)	0.025 (2)	0.021 (2)	0.028 (2)
C30	0.062 (3)	0.057 (3)	0.055 (3)	0.026 (2)	0.023 (2)	0.031 (2)
C31	0.056 (3)	0.061 (3)	0.057 (3)	0.020 (2)	0.022 (2)	0.024 (2)
C32	0.051 (3)	0.074 (3)	0.048 (2)	0.023 (3)	0.016 (2)	0.016 (2)
C33	0.061 (4)	0.086 (4)	0.085 (4)	0.018 (3)	0.018 (3)	0.027 (3)
C34	0.054 (4)	0.144 (6)	0.093 (5)	0.031 (5)	-0.005 (4)	0.017 (5)
C35	0.097 (6)	0.174 (8)	0.078 (4)	0.065 (6)	0.000 (4)	0.042 (5)
C36	0.101 (5)	0.133 (6)	0.078 (4)	0.057 (5)	0.013 (4)	0.053 (4)
C37	0.063 (4)	0.097 (4)	0.058 (3)	0.031 (3)	0.008 (3)	0.036 (3)
O21W	0.0602 (19)	0.080 (2)	0.073 (2)	0.0377 (19)	0.0370 (16)	0.0408 (17)
O22W	0.060 (2)	0.068 (2)	0.095 (2)	0.0169 (16)	0.0290 (17)	0.0454 (18)

ANNEXES

Tableau 3: Distances interatomique ($\text{\AA}$), les angles et les angles de torsions ($^{\circ}$)

Mg1—O2W	2.052 (3)	N7—C77	1.324 (6)
Mg1—O3W	2.054 (3)	N7—C88	1.370 (5)
Mg1—O1W	2.064 (3)	N8—C86	1.325 (6)
Mg1—O4W	2.085 (3)	N8—C87	1.342 (5)
Mg1—N2	2.217 (4)	C77—C78	1.389 (7)
Mg1—N1	2.224 (3)	C77—H77	0.9300
O1W—H1WA	0.8626	C78—C79	1.370 (7)
O1W—H1WB	0.8624	C78—H78	0.9300
O2W—H2WA	0.8542	C79—C80	1.415 (7)
O2W—H2WB	0.8545	C79—H79	0.9300
O4W—H4WA	0.8529	C80—C88	1.392 (6)
O4W—H4WB	0.8529	C80—C81	1.418 (7)
O3W—H3WA	0.8649	C81—C82	1.329 (8)
O3W—H3WB	0.8670	C81—H81	0.9300
N1—C41	1.316 (5)	C82—C83	1.432 (7)
N1—C52	1.355 (5)	C82—H82	0.9300
N2—C50	1.319 (5)	C83—C84	1.385 (7)
N2—C51	1.350 (5)	C83—C87	1.408 (6)
C41—C42	1.389 (6)	C84—C85	1.355 (8)
C41—H41	0.9300	C84—H84	0.9300
C42—C43	1.361 (7)	C85—C86	1.396 (7)
C42—H42	0.9300	C85—H85	0.9300
C43—C44	1.382 (6)	C86—H86	0.9300
C43—H43	0.9300	C87—C88	1.447 (6)
C44—C52	1.407 (6)	O1—C1	1.239 (5)
C44—C45	1.428 (6)	O2—C1	1.240 (5)
C45—C46	1.343 (7)	C1—C2	1.502 (6)
C45—H45	0.9300	C2—C3	1.308 (6)
C46—C47	1.429 (6)	C2—H2	0.9300
C46—H46	0.9300	C3—C4	1.469 (6)
C47—C48	1.398 (6)	C3—H3	0.9300
C47—C51	1.403 (5)	C4—C5	1.371 (6)
C48—C49	1.357 (7)	C4—C9	1.372 (6)
C48—H48	0.9300	C5—C6	1.408 (7)
C49—C50	1.390 (6)	C5—H5	0.9300

ANNEXES

C49—H49	0.9300	C6—C7	1.314 (8)
C50—H50	0.9300	C6—H6	0.9300
C51—C52	1.439 (5)	C7—C8	1.371 (9)
Mg2—O7W	2.020 (3)	C7—H7	0.9300
Mg2—O6W	2.044 (3)	C8—C9	1.357 (7)
Mg2—O5W	2.054 (3)	C8—H8	0.9300
Mg2—O8W	2.068 (3)	C9—H9	0.9300
Mg2—N3	2.234 (4)	O3—C10	1.257 (5)
Mg2—N4	2.242 (4)	O4—C10	1.245 (5)
O8W—H8WA	0.8563	C10—C11	1.489 (6)
O8W—H8WB	0.8561	C11—C12	1.293 (5)
O5W—H5WA	0.8548	C11—H11	0.9300
O5W—H5WB	0.8550	C12—C13	1.484 (6)
O6W—H6WA	0.8594	C12—H12	0.9300
O6W—H6WB	0.8601	C13—C14	1.370 (6)
O7W—H7WA	0.8523	C13—C19	1.382 (6)
O7W—H7WB	0.8524	C14—C15	1.378 (6)
N3—C62	1.329 (5)	C14—H14	0.9300
N3—C63	1.344 (5)	C15—C16	1.355 (7)
N4—C53	1.316 (6)	C15—H15	0.9300
N4—C64	1.338 (5)	C16—C18	1.364 (8)
C53—C54	1.384 (7)	C16—H16	0.9300
C53—H53	0.9300	C18—C19	1.400 (7)
C54—C55	1.352 (8)	C18—H18	0.9300
C54—H54	0.9300	C19—H19	0.9300
C55—C56	1.391 (8)	O5—C20	1.244 (5)
C55—H55	0.9300	O6—C20	1.241 (5)
C56—C64	1.408 (6)	C20—C21	1.492 (6)
C56—C57	1.411 (8)	C21—C22	1.292 (6)
C57—C58	1.344 (8)	C21—H21	0.9300
C57—H57	0.9300	C22—C23	1.490 (6)
C58—C59	1.428 (8)	C22—H22	0.9300
C58—H58	0.9300	C23—C28	1.380 (7)
C59—C60	1.379 (7)	C23—C24	1.391 (7)
C59—C63	1.400 (6)	C24—C25	1.380 (8)
C60—C61	1.344 (8)	C24—H24	0.9300
C60—H60	0.9300	C25—C26	1.371 (11)

ANNEXES

C61—C62	1.387 (7)	C25—H25	0.9300
C61—H61	0.9300	C26—C27	1.345 (11)
C62—H62	0.9300	C26—H26	0.9300
C63—C64	1.438 (6)	C27—C28	1.402 (9)
N5—C74	1.332 (8)	C27—H27	0.9300
N5—C75	1.334 (7)	C28—H28	0.9300
N6—C65	1.322 (7)	O7—C29	1.262 (5)
N6—C76	1.359 (6)	O8—C29	1.213 (5)
C65—C66	1.387 (9)	C29—C30	1.483 (6)
C65—H65	0.9300	C30—C31	1.298 (6)
C66—C67	1.347 (10)	C30—H30	0.9300
C66—H66	0.9300	C31—C32	1.472 (6)
C67—C68	1.386 (10)	C31—H31	0.9300
C67—H67	0.9300	C32—C33	1.376 (7)
C68—C76	1.400 (8)	C32—C37	1.383 (6)
C68—C69	1.466 (12)	C33—C34	1.376 (8)
C69—C70	1.307 (15)	C33—H33	0.9300
C69—H69	0.9300	C34—C35	1.353 (10)
C70—C71	1.438 (13)	C34—H34	0.9300
C70—H70	0.9300	C35—C36	1.377 (10)
C71—C75	1.406 (8)	C35—H35	0.9300
C71—C72	1.427 (12)	C36—C37	1.375 (7)
C72—C73	1.341 (12)	C36—H36	0.9300
C72—H72	0.9300	C37—H37	0.9300
C73—C74	1.341 (11)	O21W—H21A	0.8500
C73—H73	0.9300	O21W—H21B	0.8500
C74—H74	0.9300	O22W—H22A	0.8501
C75—C76	1.456 (8)	O22W—H22B	0.8502
O2W—Mg1—O3W	96.24 (14)	C73—C72—H72	121.0
O2W—Mg1—O1W	91.55 (13)	C71—C72—H72	121.0
O3W—Mg1—O1W	89.09 (14)	C74—C73—C72	121.5 (11)
O2W—Mg1—O4W	89.55 (13)	C74—C73—H73	119.3
O3W—Mg1—O4W	92.48 (13)	C72—C73—H73	119.3
O1W—Mg1—O4W	177.98 (14)	N5—C74—C73	122.9 (10)
O2W—Mg1—N2	94.02 (14)	N5—C74—H74	118.6
O3W—Mg1—N2	169.73 (15)	C73—C74—H74	118.6
O1W—Mg1—N2	90.23 (12)	N5—C75—C71	121.8 (7)

ANNEXES

O4W—Mg1—N2	88.00 (13)	N5—C75—C76	118.5 (5)
O2W—Mg1—N1	168.34 (16)	C71—C75—C76	119.7 (7)
O3W—Mg1—N1	95.24 (14)	N6—C76—C68	122.4 (7)
O1W—Mg1—N1	90.64 (12)	N6—C76—C75	118.0 (5)
O4W—Mg1—N1	87.95 (12)	C68—C76—C75	119.5 (6)
N2—Mg1—N1	74.52 (13)	C77—N7—C88	117.1 (4)
Mg1—O1W—H1WA	110.1	C86—N8—C87	117.9 (4)
Mg1—O1W—H1WB	110.3	N7—C77—C78	124.5 (5)
H1WA—O1W—H1WB	103.8	N7—C77—H77	117.7
Mg1—O2W—H2WA	109.4	C78—C77—H77	117.7
Mg1—O2W—H2WB	109.9	C79—C78—C77	118.7 (5)
H2WA—O2W—H2WB	104.2	C79—C78—H78	120.7
Mg1—O4W—H4WA	109.7	C77—C78—H78	120.7
Mg1—O4W—H4WB	109.0	C78—C79—C80	118.9 (5)
H4WA—O4W—H4WB	104.3	C78—C79—H79	120.5
Mg1—O3W—H3WA	109.6	C80—C79—H79	120.5
Mg1—O3W—H3WB	111.2	C88—C80—C79	118.2 (5)
H3WA—O3W—H3WB	103.5	C88—C80—C81	120.7 (5)
C41—N1—C52	117.3 (4)	C79—C80—C81	121.1 (5)
C41—N1—Mg1	127.7 (3)	C82—C81—C80	120.3 (5)
C52—N1—Mg1	115.0 (3)	C82—C81—H81	119.8
C50—N2—C51	117.9 (4)	C80—C81—H81	119.8
C50—N2—Mg1	126.8 (3)	C81—C82—C83	121.7 (5)
C51—N2—Mg1	115.3 (3)	C81—C82—H82	119.2
N1—C41—C42	123.5 (5)	C83—C82—H82	119.2
N1—C41—H41	118.3	C84—C83—C87	117.9 (5)
C42—C41—H41	118.3	C84—C83—C82	122.5 (5)
C43—C42—C41	118.8 (5)	C87—C83—C82	119.6 (5)
C43—C42—H42	120.6	C85—C84—C83	120.3 (5)
C41—C42—H42	120.6	C85—C84—H84	119.8
C42—C43—C44	120.4 (4)	C83—C84—H84	119.8
C42—C43—H43	119.8	C84—C85—C86	118.0 (6)
C44—C43—H43	119.8	C84—C85—H85	121.0
C43—C44—C52	116.7 (4)	C86—C85—H85	121.0
C43—C44—C45	124.1 (4)	N8—C86—C85	123.8 (6)
C52—C44—C45	119.2 (4)	N8—C86—H86	118.1
C46—C45—C44	121.6 (4)	C85—C86—H86	118.1

ANNEXES

C46—C45—H45	119.2	N8—C87—C83	122.1 (5)
C44—C45—H45	119.2	N8—C87—C88	119.6 (4)
C45—C46—C47	120.7 (4)	C83—C87—C88	118.3 (4)
C45—C46—H46	119.6	N7—C88—C80	122.5 (5)
C47—C46—H46	119.6	N7—C88—C87	118.1 (4)
C48—C47—C51	116.9 (4)	C80—C88—C87	119.4 (4)
C48—C47—C46	123.5 (4)	O1—C1—O2	125.6 (4)
C51—C47—C46	119.6 (4)	O1—C1—C2	117.0 (4)
C49—C48—C47	120.3 (4)	O2—C1—C2	117.4 (4)
C49—C48—H48	119.8	C3—C2—C1	123.2 (4)
C47—C48—H48	119.8	C3—C2—H2	118.4
C48—C49—C50	118.5 (4)	C1—C2—H2	118.4
C48—C49—H49	120.7	C2—C3—C4	128.7 (4)
C50—C49—H49	120.7	C2—C3—H3	115.7
N2—C50—C49	123.6 (5)	C4—C3—H3	115.7
N2—C50—H50	118.2	C5—C4—C9	117.3 (4)
C49—C50—H50	118.2	C5—C4—C3	123.4 (4)
N2—C51—C47	122.8 (4)	C9—C4—C3	119.2 (4)
N2—C51—C52	117.6 (3)	C4—C5—C6	120.8 (5)
C47—C51—C52	119.6 (4)	C4—C5—H5	119.6
N1—C52—C44	123.3 (4)	C6—C5—H5	119.6
N1—C52—C51	117.4 (4)	C7—C6—C5	120.0 (6)
C44—C52—C51	119.3 (4)	C7—C6—H6	120.0
O7W—Mg2—O6W	101.96 (16)	C5—C6—H6	120.0
O7W—Mg2—O5W	90.86 (15)	C6—C7—C8	120.0 (6)
O6W—Mg2—O5W	87.47 (13)	C6—C7—H7	120.0
O7W—Mg2—O8W	86.08 (13)	C8—C7—H7	120.0
O6W—Mg2—O8W	91.30 (14)	C9—C8—C7	120.7 (6)
O5W—Mg2—O8W	176.40 (15)	C9—C8—H8	119.6
O7W—Mg2—N3	93.23 (16)	C7—C8—H8	119.6
O6W—Mg2—N3	163.43 (15)	C8—C9—C4	121.1 (6)
O5W—Mg2—N3	85.71 (12)	C8—C9—H9	119.4
O8W—Mg2—N3	96.35 (13)	C4—C9—H9	119.4
O7W—Mg2—N4	163.99 (15)	O4—C10—O3	124.1 (4)
O6W—Mg2—N4	92.50 (16)	O4—C10—C11	117.6 (4)
O5W—Mg2—N4	96.67 (13)	O3—C10—C11	118.2 (4)
O8W—Mg2—N4	86.76 (13)	C12—C11—C10	123.9 (4)

ANNEXES

N3—Mg2—N4	73.36 (14)	C12—C11—H11	118.0
Mg2—O8W—H8WA	110.3	C10—C11—H11	118.0
Mg2—O8W—H8WB	109.6	C11—C12—C13	128.1 (4)
H8WA—O8W—H8WB	104.1	C11—C12—H12	116.0
Mg2—O5W—H5WA	109.5	C13—C12—H12	116.0
Mg2—O5W—H5WB	110.3	C14—C13—C19	118.2 (4)
H5WA—O5W—H5WB	104.1	C14—C13—C12	122.9 (4)
Mg2—O6W—H6WA	109.6	C19—C13—C12	118.9 (4)
Mg2—O6W—H6WB	110.8	C13—C14—C15	120.7 (5)
H6WA—O6W—H6WB	103.9	C13—C14—H14	119.6
Mg2—O7W—H7WA	109.8	C15—C14—H14	119.6
Mg2—O7W—H7WB	108.7	C16—C15—C14	121.0 (6)
H7WA—O7W—H7WB	104.2	C16—C15—H15	119.5
C62—N3—C63	117.6 (4)	C14—C15—H15	119.5
C62—N3—Mg2	126.3 (3)	C15—C16—C18	119.8 (5)
C63—N3—Mg2	116.0 (3)	C15—C16—H16	120.1
C53—N4—C64	117.9 (4)	C18—C16—H16	120.1
C53—N4—Mg2	125.9 (4)	C16—C18—C19	119.5 (5)
C64—N4—Mg2	115.6 (3)	C16—C18—H18	120.2
N4—C53—C54	123.5 (6)	C19—C18—H18	120.2
N4—C53—H53	118.2	C13—C19—C18	120.7 (5)
C54—C53—H53	118.2	C13—C19—H19	119.7
C55—C54—C53	118.4 (6)	C18—C19—H19	119.7
C55—C54—H54	120.8	O6—C20—O5	125.2 (4)
C53—C54—H54	120.8	O6—C20—C21	117.1 (4)
C54—C55—C56	120.9 (5)	O5—C20—C21	117.7 (4)
C54—C55—H55	119.6	C22—C21—C20	124.6 (5)
C56—C55—H55	119.6	C22—C21—H21	117.7
C55—C56—C64	116.1 (5)	C20—C21—H21	117.7
C55—C56—C57	124.1 (6)	C21—C22—C23	129.4 (5)
C64—C56—C57	119.8 (5)	C21—C22—H22	115.3
C58—C57—C56	120.4 (5)	C23—C22—H22	115.3
C58—C57—H57	119.8	C28—C23—C24	119.9 (5)
C56—C57—H57	119.8	C28—C23—C22	121.0 (5)
C57—C58—C59	122.5 (5)	C24—C23—C22	119.1 (5)
C57—C58—H58	118.8	C25—C24—C23	120.0 (7)
C59—C58—H58	118.8	C25—C24—H24	120.0

ANNEXES

C60—C59—C63	117.0 (5)	C23—C24—H24	120.0
C60—C59—C58	124.8 (6)	C26—C25—C24	119.8 (8)
C63—C59—C58	118.1 (5)	C26—C25—H25	120.1
C61—C60—C59	120.5 (5)	C24—C25—H25	120.1
C61—C60—H60	119.7	C27—C26—C25	120.8 (8)
C59—C60—H60	119.7	C27—C26—H26	119.6
C60—C61—C62	119.2 (5)	C25—C26—H26	119.6
C60—C61—H61	120.4	C26—C27—C28	121.0 (9)
C62—C61—H61	120.4	C26—C27—H27	119.5
N3—C62—C61	122.6 (5)	C28—C27—H27	119.5
N3—C62—H62	118.7	C23—C28—C27	118.6 (8)
C61—C62—H62	118.7	C23—C28—H28	120.7
N3—C63—C59	122.9 (4)	C27—C28—H28	120.7
N3—C63—C64	117.2 (4)	O8—C29—O7	123.6 (4)
C59—C63—C64	119.9 (4)	O8—C29—C30	119.7 (4)
N4—C64—C56	123.2 (4)	O7—C29—C30	116.7 (4)
N4—C64—C63	117.6 (4)	C31—C30—C29	123.6 (4)
C56—C64—C63	119.2 (4)	C31—C30—H30	118.2
C74—N5—C75	118.7 (7)	C29—C30—H30	118.2
C65—N6—C76	117.4 (5)	C30—C31—C32	128.1 (5)
N6—C65—C66	123.4 (7)	C30—C31—H31	115.9
N6—C65—H65	118.3	C32—C31—H31	115.9
C66—C65—H65	118.3	C33—C32—C37	116.8 (5)
C67—C66—C65	119.1 (8)	C33—C32—C31	120.6 (5)
C67—C66—H66	120.5	C37—C32—C31	122.6 (4)
C65—C66—H66	120.5	C34—C33—C32	121.7 (7)
C66—C67—C68	120.1 (7)	C34—C33—H33	119.2
C66—C67—H67	120.0	C32—C33—H33	119.2
C68—C67—H67	120.0	C35—C34—C33	120.7 (7)
C67—C68—C76	117.6 (7)	C35—C34—H34	119.7
C67—C68—C69	123.9 (9)	C33—C34—H34	119.7
C76—C68—C69	118.5 (9)	C34—C35—C36	119.3 (7)
C70—C69—C68	121.1 (11)	C34—C35—H35	120.4
C70—C69—H69	119.5	C36—C35—H35	120.4
C68—C69—H69	119.5	C37—C36—C35	119.8 (8)
C69—C70—C71	122.8 (11)	C37—C36—H36	120.1
C69—C70—H70	118.6	C35—C36—H36	120.1

ANNEXES

C71—C70—H70	118.6	C36—C37—C32	121.8 (6)
C75—C71—C72	117.1 (9)	C36—C37—H37	119.1
C75—C71—C70	118.4 (10)	C32—C37—H37	119.1
C72—C71—C70	124.5 (9)	H21A—O21W—H21B	104.5
C73—C72—C71	118.0 (9)	H22A—O22W—H22B	104.5
C52—N1—C41—C42	1.2 (6)	C70—C71—C75—C76	-1.3 (8)
Mg1—N1—C41—C42	179.2 (3)	C65—N6—C76—C68	1.2 (6)
N1—C41—C42—C43	-2.3 (7)	C65—N6—C76—C75	-179.3 (4)
C41—C42—C43—C44	1.7 (7)	C67—C68—C76—N6	-1.1 (7)
C42—C43—C44—C52	-0.2 (6)	C69—C68—C76—N6	178.1 (5)
C42—C43—C44—C45	179.0 (4)	C67—C68—C76—C75	179.4 (5)
C43—C44—C45—C46	179.7 (4)	C69—C68—C76—C75	-1.3 (7)
C52—C44—C45—C46	-1.1 (6)	N5—C75—C76—N6	3.9 (6)
C44—C45—C46—C47	2.2 (7)	C71—C75—C76—N6	-177.4 (4)
C45—C46—C47—C48	179.3 (4)	N5—C75—C76—C68	-176.6 (4)
C45—C46—C47—C51	-1.2 (6)	C71—C75—C76—C68	2.1 (7)
C51—C47—C48—C49	1.0 (6)	C88—N7—C77—C78	0.8 (6)
C46—C47—C48—C49	-179.5 (4)	N7—C77—C78—C79	-2.4 (7)
C47—C48—C49—C50	0.3 (6)	C77—C78—C79—C80	1.7 (7)
C51—N2—C50—C49	2.0 (5)	C78—C79—C80—C88	0.3 (7)
Mg1—N2—C50—C49	-173.6 (3)	C78—C79—C80—C81	-179.4 (4)
C48—C49—C50—N2	-1.9 (6)	C88—C80—C81—C82	-1.7 (7)
C50—N2—C51—C47	-0.6 (5)	C79—C80—C81—C82	178.0 (5)
Mg1—N2—C51—C47	175.5 (3)	C80—C81—C82—C83	2.2 (8)
C50—N2—C51—C52	179.9 (3)	C81—C82—C83—C84	179.2 (5)
Mg1—N2—C51—C52	-4.1 (4)	C81—C82—C83—C87	-0.6 (7)
C48—C47—C51—N2	-0.9 (5)	C87—C83—C84—C85	0.6 (7)
C46—C47—C51—N2	179.5 (4)	C82—C83—C84—C85	-179.3 (5)
C48—C47—C51—C52	178.7 (3)	C83—C84—C85—C86	0.4 (8)
C46—C47—C51—C52	-0.9 (5)	C87—N8—C86—C85	-1.6 (7)
C41—N1—C52—C44	0.4 (5)	C84—C85—C86—N8	0.1 (8)
Mg1—N1—C52—C44	-177.8 (3)	C86—N8—C87—C83	2.6 (6)
C41—N1—C52—C51	-178.8 (3)	C86—N8—C87—C88	-178.3 (4)
Mg1—N1—C52—C51	3.0 (4)	C84—C83—C87—N8	-2.1 (6)
C43—C44—C52—N1	-0.9 (6)	C82—C83—C87—N8	177.8 (4)
C45—C44—C52—N1	179.9 (4)	C84—C83—C87—C88	178.8 (4)
C43—C44—C52—C51	178.3 (3)	C82—C83—C87—C88	-1.4 (6)

ANNEXES

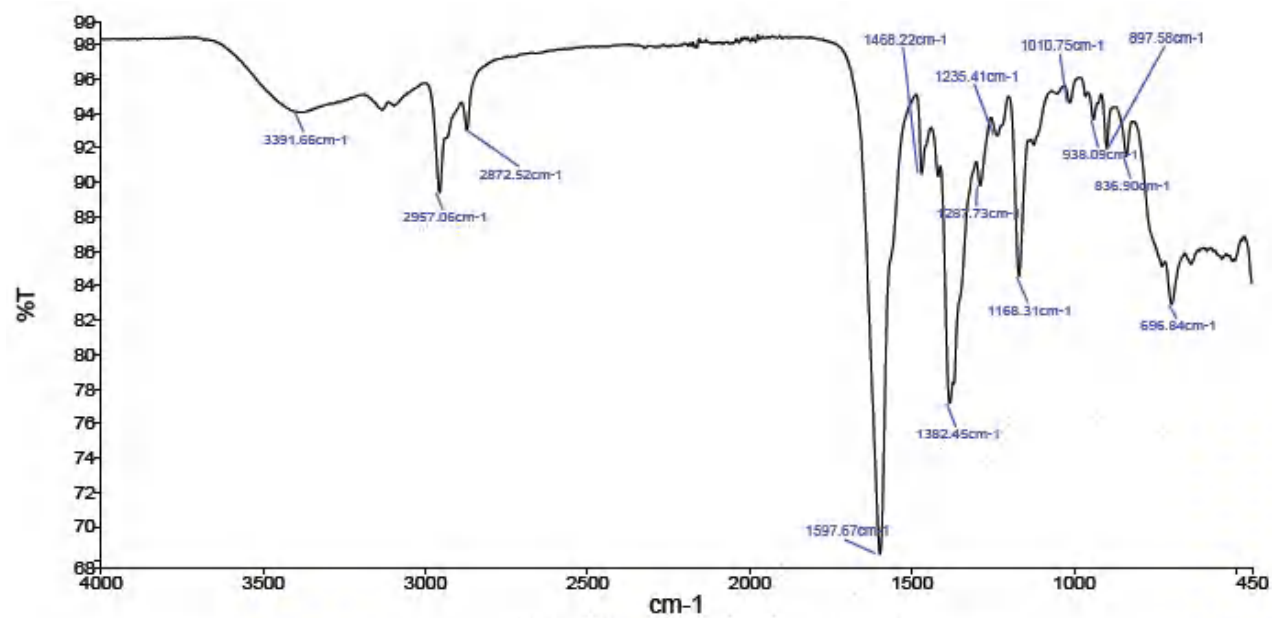
C45—C44—C52—C51	-1.0 (5)	C77—N7—C88—C80	1.4 (5)
N2—C51—C52—N1	0.7 (5)	C77—N7—C88—C87	179.6 (4)
C47—C51—C52—N1	-178.9 (3)	C79—C80—C88—N7	-1.9 (6)
N2—C51—C52—C44	-178.5 (3)	C81—C80—C88—N7	177.8 (4)
C47—C51—C52—C44	1.9 (5)	C79—C80—C88—C87	179.9 (4)
C64—N4—C53—C54	-0.3 (6)	C81—C80—C88—C87	-0.4 (6)
Mg2—N4—C53—C54	-171.1 (3)	N8—C87—C88—N7	4.4 (5)
N4—C53—C54—C55	-1.1 (7)	C83—C87—C88—N7	-176.4 (3)
C53—C54—C55—C56	0.4 (8)	N8—C87—C88—C80	-177.3 (4)
C54—C55—C56—C64	1.4 (7)	C83—C87—C88—C80	1.8 (5)
C54—C55—C56—C57	-179.7 (5)	O1—C1—C2—C3	170.6 (5)
C55—C56—C57—C58	179.9 (5)	O2—C1—C2—C3	-6.9 (7)
C64—C56—C57—C58	-1.3 (7)	C1—C2—C3—C4	-177.6 (4)
C56—C57—C58—C59	2.0 (8)	C2—C3—C4—C5	-5.3 (8)
C57—C58—C59—C60	178.7 (5)	C2—C3—C4—C9	173.2 (5)
C57—C58—C59—C63	0.4 (7)	C9—C4—C5—C6	1.0 (8)
C63—C59—C60—C61	0.6 (7)	C3—C4—C5—C6	179.5 (5)
C58—C59—C60—C61	-177.7 (5)	C4—C5—C6—C7	-2.2 (9)
C59—C60—C61—C62	1.8 (8)	C5—C6—C7—C8	1.6 (11)
C63—N3—C62—C61	0.8 (6)	C6—C7—C8—C9	0.1 (12)
Mg2—N3—C62—C61	-176.6 (3)	C7—C8—C9—C4	-1.4 (12)
C60—C61—C62—N3	-2.6 (8)	C5—C4—C9—C8	0.7 (9)
C62—N3—C63—C59	1.8 (6)	C3—C4—C9—C8	-177.8 (6)
Mg2—N3—C63—C59	179.5 (3)	O4—C10—C11—C12	-178.2 (4)
C62—N3—C63—C64	-178.9 (3)	O3—C10—C11—C12	0.2 (6)
Mg2—N3—C63—C64	-1.2 (4)	C10—C11—C12—C13	177.4 (4)
C60—C59—C63—N3	-2.5 (6)	C11—C12—C13—C14	-10.2 (7)
C58—C59—C63—N3	175.9 (4)	C11—C12—C13—C19	169.7 (5)
C60—C59—C63—C64	178.2 (4)	C19—C13—C14—C15	0.4 (7)
C58—C59—C63—C64	-3.4 (6)	C12—C13—C14—C15	-179.7 (4)
C53—N4—C64—C56	2.4 (5)	C13—C14—C15—C16	0.4 (8)
Mg2—N4—C64—C56	174.2 (3)	C14—C15—C16—C18	-0.8 (8)
C53—N4—C64—C63	-177.8 (3)	C15—C16—C18—C19	0.4 (8)
Mg2—N4—C64—C63	-6.0 (4)	C14—C13—C19—C18	-0.8 (7)
C55—C56—C64—N4	-2.9 (5)	C12—C13—C19—C18	179.3 (4)
C57—C56—C64—N4	178.2 (4)	C16—C18—C19—C13	0.4 (8)
C55—C56—C64—C63	177.3 (4)	O6—C20—C21—C22	176.5 (4)

ANNEXES

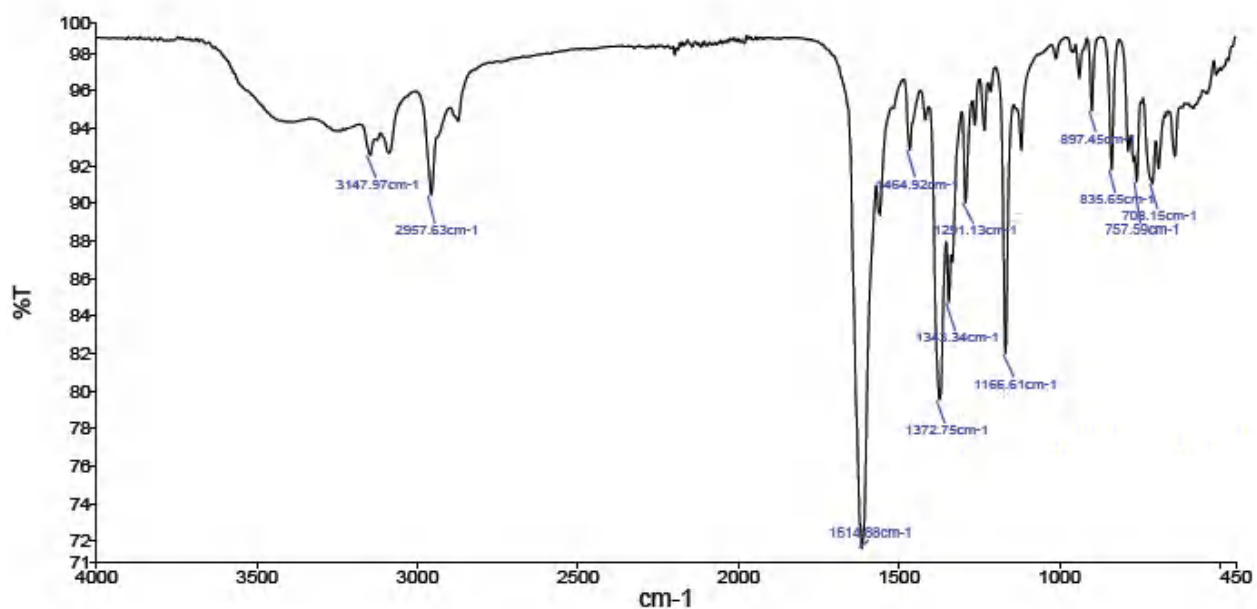
C57—C56—C64—C63	-1.6 (5)	O5—C20—C21—C22	-2.1 (7)
N3—C63—C64—N4	4.9 (5)	C20—C21—C22—C23	-176.9 (4)
C59—C63—C64—N4	-175.8 (3)	C21—C22—C23—C28	-11.3 (7)
N3—C63—C64—C56	-175.3 (3)	C21—C22—C23—C24	167.1 (5)
C59—C63—C64—C56	4.0 (5)	C28—C23—C24—C25	1.9 (7)
C76—N6—C65—C66	0.5 (7)	C22—C23—C24—C25	-176.5 (5)
N6—C65—C66—C67	-2.4 (9)	C23—C24—C25—C26	-1.8 (9)
C65—C66—C67—C68	2.4 (10)	C24—C25—C26—C27	0.7 (11)
C66—C67—C68—C76	-0.8 (9)	C25—C26—C27—C28	0.3 (11)
C66—C67—C68—C69	-179.9 (6)	C24—C23—C28—C27	-1.0 (7)
C67—C68—C69—C70	179.0 (9)	C22—C23—C28—C27	177.4 (5)
C76—C68—C69—C70	-0.2 (13)	C26—C27—C28—C23	-0.1 (9)
C68—C69—C70—C71	1.0 (17)	O8—C29—C30—C31	1.9 (7)
C69—C70—C71—C75	-0.3 (14)	O7—C29—C30—C31	-178.4 (4)
C69—C70—C71—C72	-179.8 (9)	C29—C30—C31—C32	-179.6 (4)
C75—C71—C72—C73	2.8 (10)	C30—C31—C32—C33	165.1 (5)
C70—C71—C72—C73	-177.6 (8)	C30—C31—C32—C37	-14.3 (7)
C71—C72—C73—C74	-1.4 (13)	C37—C32—C33—C34	-0.5 (7)
C75—N5—C74—C73	0.0 (8)	C31—C32—C33—C34	-179.9 (5)
C72—C73—C74—N5	-0.1 (12)	C32—C33—C34—C35	-0.1 (10)
C74—N5—C75—C71	1.7 (7)	C33—C34—C35—C36	0.1 (11)
C74—N5—C75—C76	-179.7 (4)	C34—C35—C36—C37	0.4 (11)
C72—C71—C75—N5	-3.1 (8)	C35—C36—C37—C32	-1.0 (9)
C70—C71—C75—N5	177.4 (6)	C33—C32—C37—C36	1.0 (7)
C72—C71—C75—C76	178.3 (5)	C31—C32—C37—C36	-179.6 (5)

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

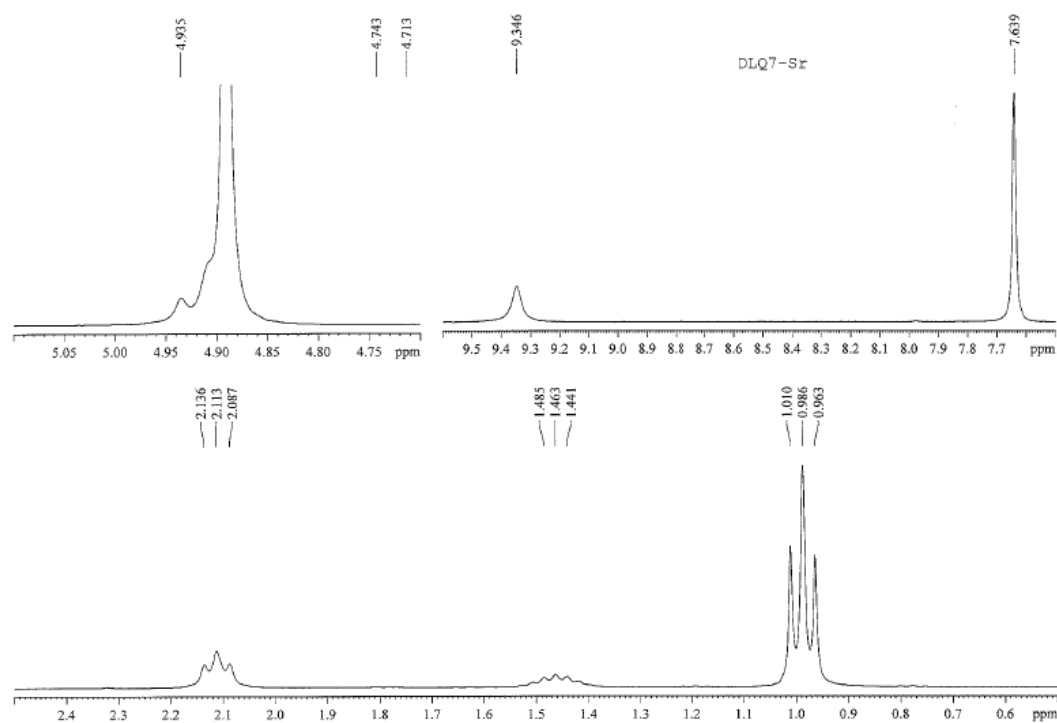
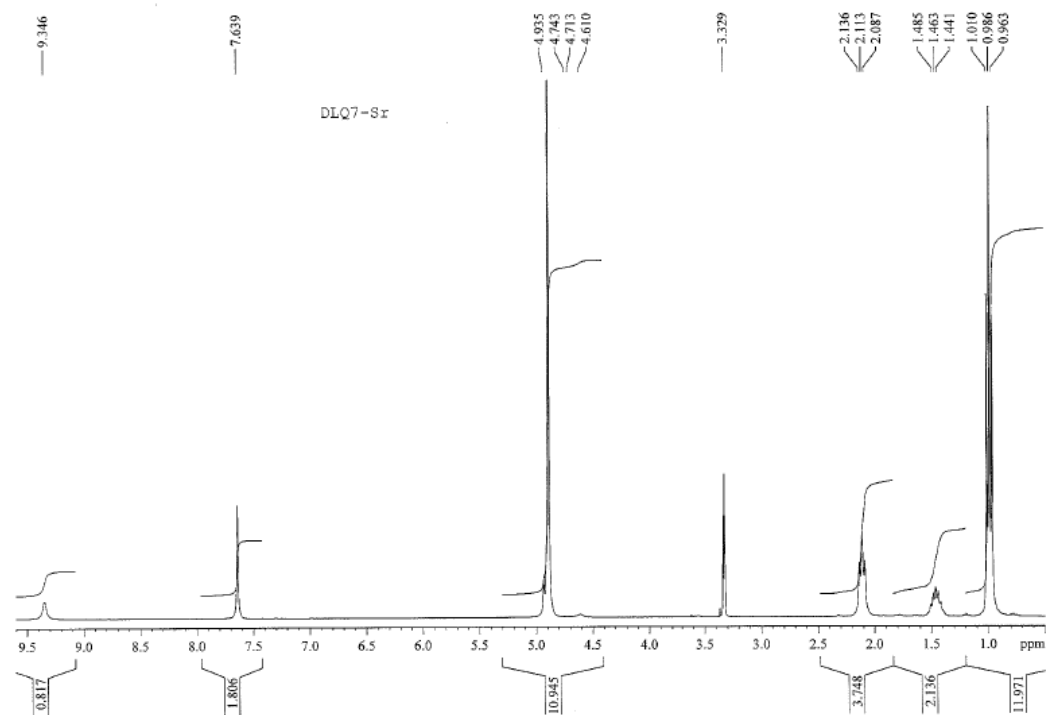
ANNEXE E



Spectre IR du composé (6).

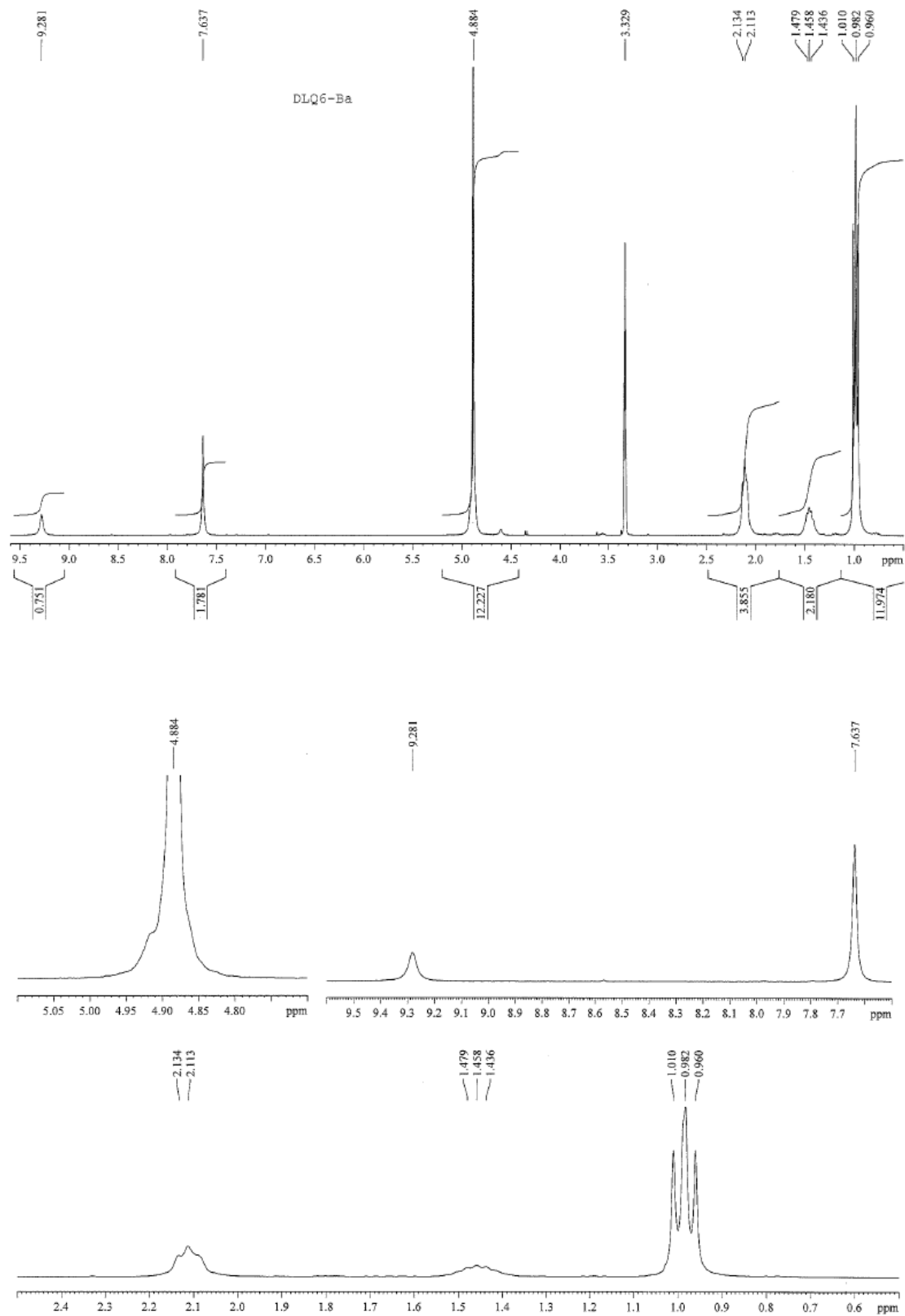


Spectre IR du composé (7).

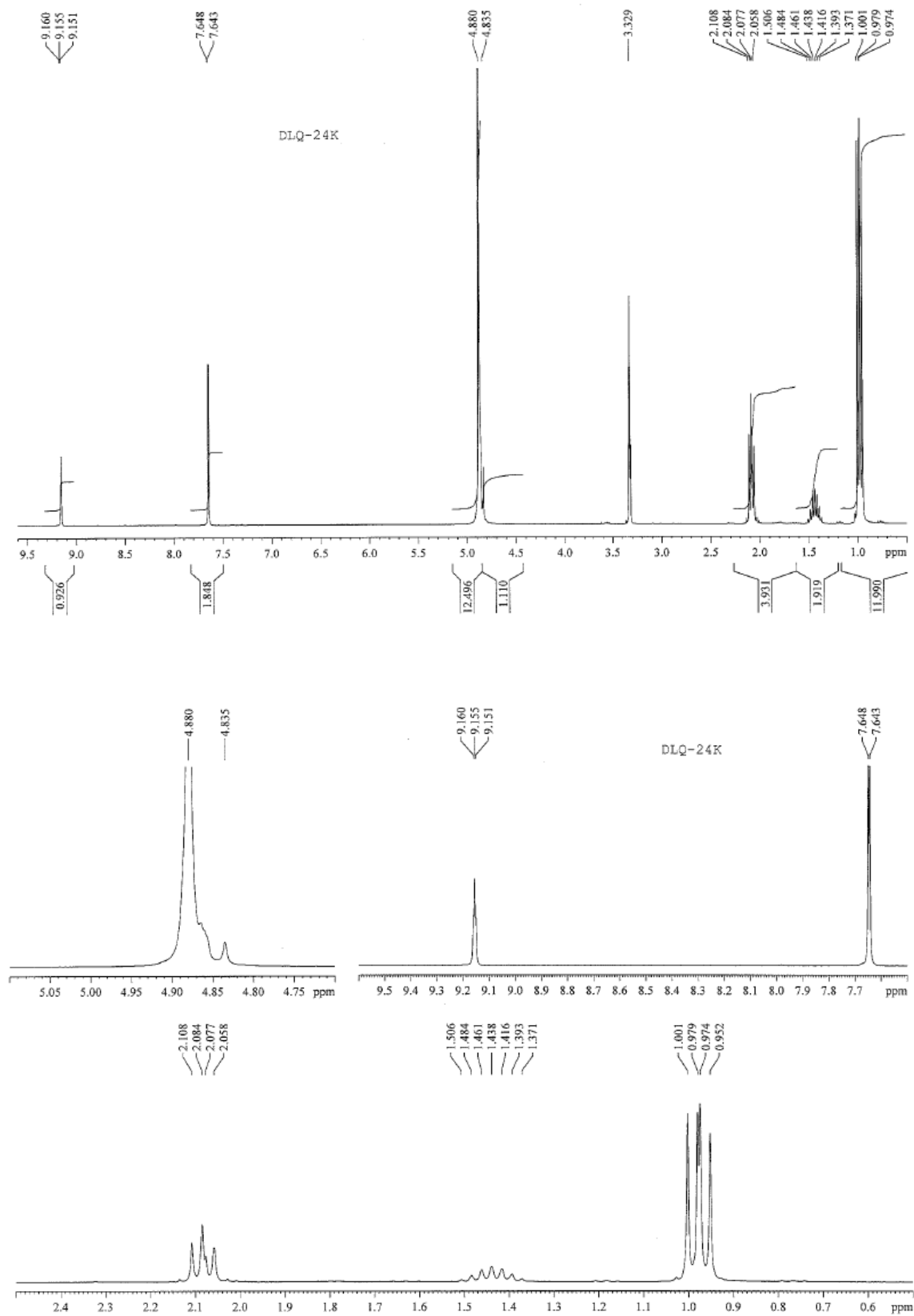


Spectre RMN (1H) du composé (5).

ANNEXES



spectre RMN (^1H) du composé (6).

Spectre RMN(^1H) du composé (7).

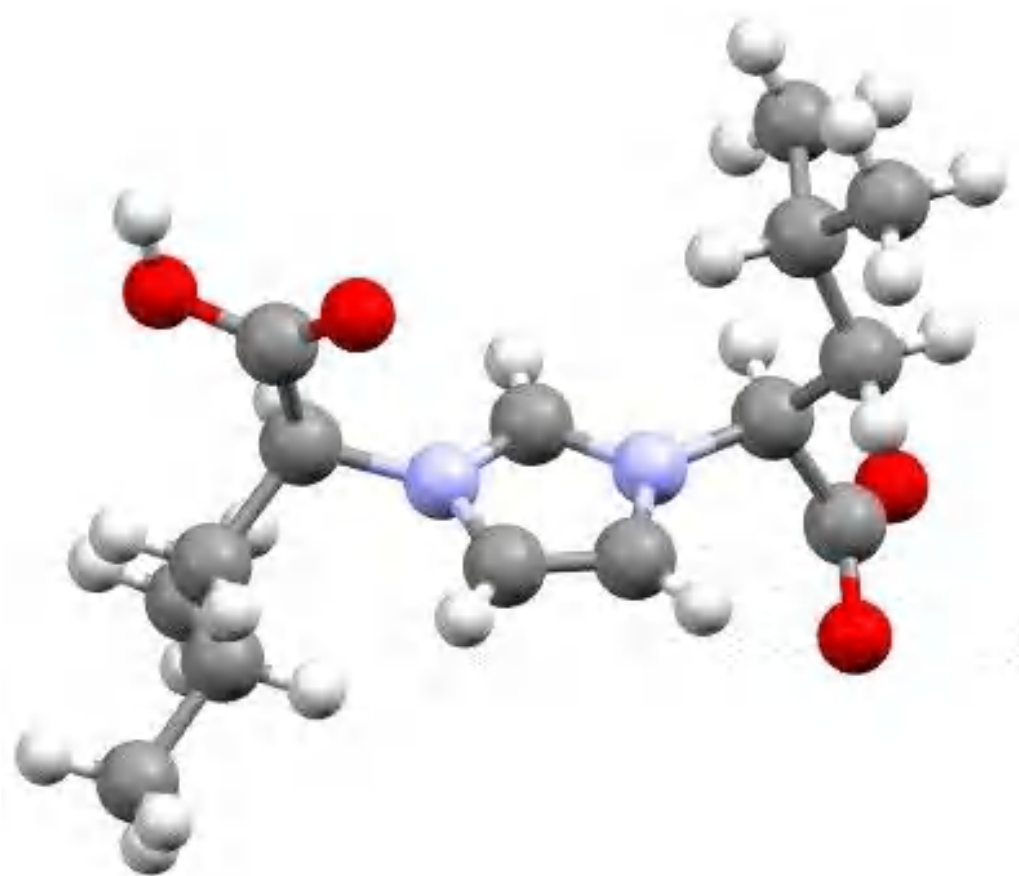
ANNEXES

Le dérivé dicarboxylate d'imidazolium obtenue le :

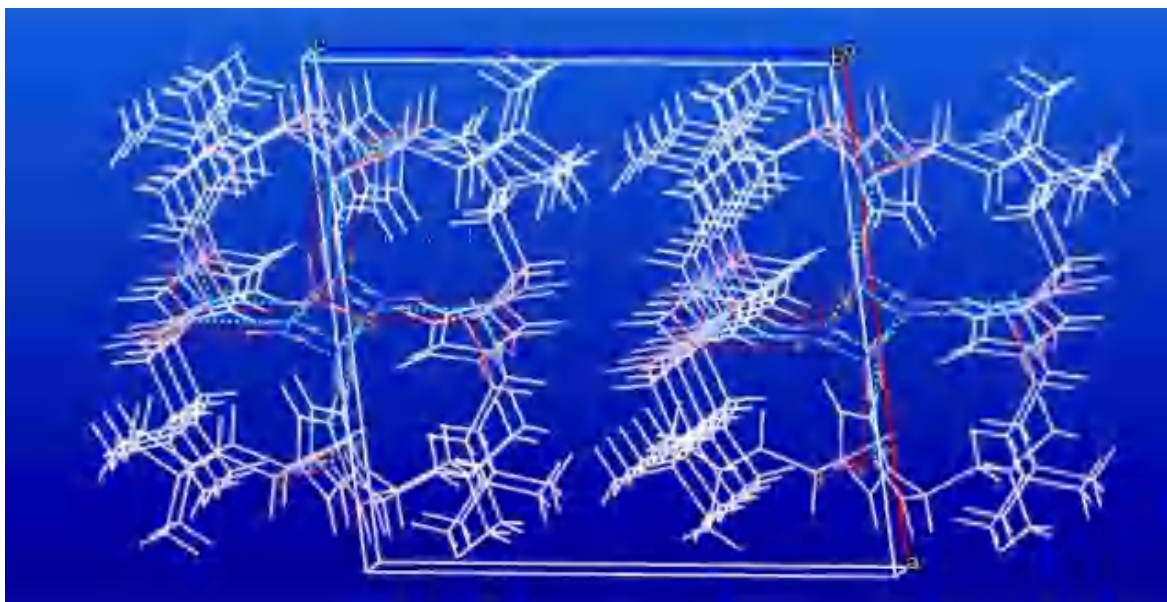
H(S,S)-1(1-carboxy-3methylbutyl)-3-(1-carboxylate-3-methylbutyl) imidazolium abrégé :

H [(S, S)-diLeuIm], de formule chimique $C_{15}H_{24}N_2O_4$, cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ du système cristallin Monoclinique avec les paramètres de maille suivant :

$a = 13.0178(6) \text{ \AA}$, $b = 10.1795(3) \text{ \AA}$, $c = 13.3511(6) \text{ \AA}$, $V = 1753.38 \text{ \AA}^3$; $Z=4$ avec $R(\%) = 3.37$



Ortep du deuxième ligand.



Représentation de l'enchaînement des liaisons hydrogènes du deuxième ligand.

ANNEXES

Tableau 1: Distances interatomique ($\text{\AA}$), les angles et les angles de torsions ($^\circ$)

O(1)-C(5)	1.217(3)	N(3)-C(18)	1.379(3)
O(2)-C(5)	1.254(4)	N(3)-C(19)	1.477(3)
O(3)-C(11)	1.198(3)	N(4)-C(16)	1.324(3)
O(4)-C(11)	1.296(3)	N(4)-C(17)	1.375(3)
O(4)-H(104)	0.952(7)	N(4)-C(25)	1.480(3)
N(1)-C(1)	1.327(3)	C(16)-H(16)	0.9500
N(1)-C(3)	1.373(3)	C(17)-C(18)	1.346(4)
N(1)-C(4)	1.479(3)	C(17)-H(17)	0.9500
N(2)-C(1)	1.322(3)	C(18)-H(18)	0.9500
N(2)-C(2)	1.375(3)	C(19)-C(21)	1.522(4)
N(2)-C(10)	1.474(3)	C(19)-C(20)	1.536(4)
C(1)-H(1)	0.9500	C(19)-H(19)	1.0000
C(2)-C(3)	1.346(4)	C(21)-C(22)	1.529(4)
C(2)-H(2)	0.9500	C(21)-H(21A)	0.9900
C(3)-H(3)	0.9500	C(21)-H(21B)	0.9900
C(4)-C(6)	1.520(4)	C(22)-C(24)	1.507(5)
C(4)-C(5)	1.536(4)	C(22)-C(23)	
C(4)-H(4)	1.0000	C(22)-H(22)	1.0000
C(6)-C(7)	1.533(4)	C(23)-H(23A)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9900	C(23)-H(23B)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9900	C(23)-H(23C)	0.9800
C(7)-C(8)	1.510(5)	C(24)-H(24A)	0.9800
C(7)-C(9)	1.514(5)	C(24)-H(24B)	0.9800
C(7)-H(7)	1.0000	C(24)-H(24C)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(25)-C(26)	1.516(4)
C(8)-H(8B)	0.9800	C(25)-C(27)	1.531(4)
C(8)-H(8C)	0.9800	C(25)-H(25)	1.0000
C(9)-H(9A)	0.9800	C(27)-C(28)	1.522(4)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9900
C(9)-H(9C)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9900
C(10)-C(12)	1.520(4)	C(28)-C(29)	1.502(4)
C(10)-C(11)	1.521(4)	C(28)-C(30)	1.522(4)
C(10)-H(10)	1.0000	C(28)-H(28)	1.0000
C(12)-C(13)	1.529(4)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9900	C(29)-H(29B)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9900	C(29)-H(29C)	0.9800
C(13)-C(15)	1.505(6)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.511(5)	C(30)-H(30B)	0.9800
C(13)-H(13)	1.0000	C(30)-H(30C)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800	O(9)-H(109)	0.950(7)
C(14)-H(14B)	0.9800	O(9)-H(209)	0.952(7)
C(14)-H(14C)	0.9800	O(10)-H(101)	0.954(7)
C(15)-H(15A)	0.9800	O(10)-H(201)	0.950(7)
C(15)-H(15B)	0.9800	N(3)-C(18)	1.379(3)
C(15)-H(15C)	0.9800	N(3)-C(19)	1.477(3)
O(5)-C(20)	1.224(3)	N(4)-C(16)	1.324(3)
O(6)-C(20)	1.251(3)	N(4)-C(17)	1.375(3)

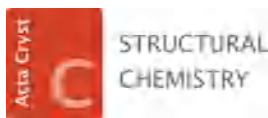
ANNEXES

O(7)-C(26)	1.300(3)	N(4)-C(25)	1.480(3)
O(7)-H(107)	0.951(7)	C(16)-H(16)	0.9500
O(8)-C(26)	1.198(3)	C(17)-C(18)	1.346(4)
N(3)-C(16)	1.325(3)	C(17)-H(17)	0.9500
C(11)-O(4)-H(104)	115(3)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(1)-N(1)-C(3)	108.6(2)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(1)-N(1)-C(4)	123.1(2)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5
C(3)-N(1)-C(4)	128.1(2)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5
C(1)-N(2)-C(2)	108.6(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(1)-N(2)-C(10)	123.4(2)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5
C(2)-N(2)-C(10)	127.7(2)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
N(2)-C(1)-N(1)	108.6(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(2)-C(1)-H(1)	125.7	N(2)-C(10)-C(12)	111.1(2)
N(1)-C(1)-H(1)	125.7	N(2)-C(10)-C(11)	109.6(2)
C(3)-C(2)-N(2)	107.1(2)	C(12)-C(10)-C(11)	113.7(2)
C(3)-C(2)-H(2)	126.5	N(2)-C(10)-H(10)	107.4
N(2)-C(2)-H(2)	126.5	C(12)-C(10)-H(10)	107.4
C(2)-C(3)-N(1)	107.0(2)	C(11)-C(10)-H(10)	107.4
C(2)-C(3)-H(3)	126.5	O(3)-C(11)-O(4)	126.0(3)
N(1)-C(3)-H(3)	126.5	O(3)-C(11)-C(10)	123.2(3)
N(1)-C(4)-C(6)	109.8(2)	O(4)-C(11)-C(10)	110.8(2)
N(1)-C(4)-C(5)	112.3(2)	C(10)-C(12)-C(13)	115.0(2)
C(6)-C(4)-C(5)	111.9(2)	C(10)-C(12)-H(12A)	108.5
N(1)-C(4)-H(4)	107.5	C(13)-C(12)-H(12A)	108.5
C(6)-C(4)-H(4)	107.5	C(10)-C(12)-H(12B)	108.5
C(5)-C(4)-H(4)	107.5	C(13)-C(12)-H(12B)	108.5
O(1)-C(5)-O(2)	126.7(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	107.5
O(1)-C(5)-C(4)	115.8(3)	C(15)-C(13)-C(14)	110.9(3)
O(2)-C(5)-C(4)	117.4(2)		
C(4)-C(6)-C(7)	114.8(2)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(4)-C(6)-H(6A)	108.6	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	108.6	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5
C(4)-C(6)-H(6B)	108.6	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6B)	108.6	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.5	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5
C(8)-C(7)-C(9)	111.1(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	111.0(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(9)-C(7)-C(6)	111.2(3)	N(2)-C(10)-C(12)	111.1(2)
C(8)-C(7)-H(7)	107.8	N(2)-C(10)-C(11)	109.6(2)
C(9)-C(7)-H(7)	107.8	C(12)-C(10)-C(11)	113.7(2)
C(6)-C(7)-H(7)	107.8	N(2)-C(10)-H(10)	107.4
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	C(12)-C(10)-H(10)	107.4
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	C(11)-C(10)-H(10)	107.4
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	O(3)-C(11)-O(4)	126.0(3)
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	O(3)-C(11)-C(10)	123.2(3)
C(20)-C(19)-H(19)	107.3	O(7)-C(26)-C(25)	111.3(2)
O(5)-C(20)-O(6)	126.5(3)	C(28)-C(27)-C(25)	114.3(2)
O(5)-C(20)-C(19)	115.5(2)	C(28)-C(27)-H(27A)	108.7

ANNEXES

O(6)-C(20)-C(19)	117.9(2)	C(25)-C(27)-H(27A)	108.7
C(19)-C(21)-C(22)	115.0(2)	C(28)-C(27)-H(27B)	108.7
C(19)-C(21)-H(21A)	108.5	C(25)-C(27)-H(27B)	108.7
C(22)-C(21)-H(21A)	108.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	107.6
C(19)-C(21)-H(21B)	108.5	C(29)-C(28)-C(27)	112.7(3)
C(22)-C(21)-H(21B)	108.5	C(29)-C(28)-C(30)	110.0(3)
H(21A)-C(21)-H(21B)	107.5	C(27)-C(28)-C(30)	110.2(3)
C(24)-C(22)-C(23)	111.1(3)	C(29)-C(28)-H(28)	108.0
C(24)-C(22)-C(21)	110.3(3)	C(27)-C(28)-H(28)	108.0
C(23)-C(22)-C(21)	111.1(3)	C(30)-C(28)-H(28)	108.0
C(24)-C(22)-H(22)	108.1	C(28)-C(29)-H(29A)	109.5
C(23)-C(22)-H(22)	108.1	C(28)-C(29)-H(29B)	109.5
C(21)-C(22)-H(22)	108.1	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23A)	109.5	C(28)-C(29)-H(29C)	109.5
C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(28)-C(30)-H(30A)	109.5
C(22)-C(24)-H(24A)	109.5	C(28)-C(30)-H(30B)	109.5
C(22)-C(24)-H(24B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(28)-C(30)-H(30C)	109.5
C(22)-C(24)-H(24C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	H(109)-O(9)-H(209)	116.4(12)
N(4)-C(25)-C(26)	108.8(2)	H(101)-O(10)-H(201)	116.3(12)
N(4)-C(25)-C(27)	111.8(2)	C(20)-C(19)-H(19)	107.3
C(26)-C(25)-C(27)	112.9(2)	O(5)-C(20)-O(6)	126.5(3)
N(4)-C(25)-H(25)	107.7	O(5)-C(20)-C(19)	115.5(2)
C(26)-C(25)-H(25)	107.7	O(6)-C(20)-C(19)	117.9(2)
C(27)-C(25)-H(25)	107.7	C(19)-C(21)-C(22)	115.0(2)
O(8)-C(26)-O(7)	125.2(3)	C(19)-C(21)-H(21A)	108.5
O(8)-C(26)-C(25)	123.5(2)	C(22)-C(21)-H(21A)	108.5

Publications



ISSN: 2053-2296

journals.iucr.org/c

Two novel alkaline earth coordination polymers constructed from cinnamic acid and 1,10-phenanthroline: synthesis and structural and thermal properties

Nassima Bendjellal, Chahrazed Trifa, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren, Mhamed Boudraa and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2018). **C74**, 240–247

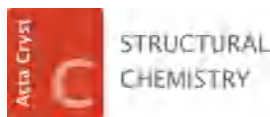


IUCr Journals
CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see <http://journals.iucr.org/services/authorrights.html>



ISSN 2053-2296

Two novel alkaline earth coordination polymers constructed from cinnamic acid and 1,10-phenanthroline: synthesis and structural and thermal properties

Nassima Bendjellal,^a Chahrazed Trifa,^a Sofiane Bouacida,^{b,*} Mhamed Boudraa^a and Hocine Merazig^a

Received 8 November 2017

Accepted 22 January 2018

Edited by F. A. Almeida Paz, University of Aveiro, Portugal

Keywords: alkaline earth complexes; cinnamic acid; spectroscopic analysis; three-dimensional coordination polymer; crystal structure; network topology; thermal analysis.

CCDC references: 1818540; 1818539

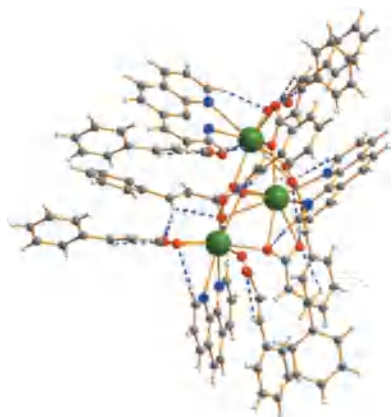
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/c

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri Constantine 1, 25000, Algeria, and ^bDépartement Sciences de la matière, Faculté des Sciences exactes et Sciences de la nature et de la vie, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algeria. *Correspondence e-mail: bouacida_sofiane@yahoo.fr

In coordination chemistry and crystal engineering, many factors influence the construction of coordination polymers and the final frameworks depend greatly on the organic ligands used. The diverse coordination modes of N-donor ligands have been employed to assemble metal–organic frameworks. Carboxylic acid ligands can deprotonate completely or partially when bonding to metal ions and can also act as donors or acceptors of hydrogen bonds; they are thus good candidates for the construction of supramolecular architectures. We synthesized under reflux or hydrothermal conditions two new alkaline earth(II) complexes, namely poly[(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')bis(μ -3-phenylprop-2-enoato- $\kappa^3O,O':O$)calcium(II)], [Ca(C₁₀H₇O₂)₂(C₁₀H₈N₂)]_n, (1), and poly[(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')(μ_3 -3-phenylprop-2-enoato- $\kappa^4O:O,O':O'$)(μ -3-phenylprop-2-enoato- $\kappa^3O,O':O$)barium(II)], [Ba(C₁₀H₇O₂)₂(C₁₀H₈N₂)]_n, (2), and characterized them by FT–IR and UV–Vis spectroscopies, thermogravimetric analysis (TGA) and single-crystal X-ray diffraction analysis, as well as by powder X-ray diffraction (PXRD) analysis. Complex (1) features a chain topology of type 2,4 C4, where the Ca atoms are connected by O and N atoms, forming a distorted bicapped trigonal prismatic geometry. Complex (2) displays chains of topology type 2,3,5 C4, where the Ba atom is nine-coordinated by seven O atoms of bridging/chelating carboxylate groups from two cinnamate ligands and by two N atoms from one phenanthroline ligand, forming a distorted tricapped prismatic arrangement. Weak C–H...O hydrogen bonds and π – π stacking interactions between phenanthroline ligands are responsible to the formation of a supramolecular three-dimensional network. The thermal decompositions of (1) and (2) in the temperature range 297–1173 K revealed that they both decompose in three steps and transform to the corresponding metal oxide.

1. Introduction

Considerable attention has been devoted to the rational design and synthesis of alkaline earth (AE) metal coordination polymers due to their fascinating architectures along with their potential applications in the fields of catalysis, materials science and biochemistry (Chandler *et al.*, 1993; Fromm *et al.*, 2006, 2008; Kobayashi *et al.*, 2011). Similar to the most reported transition-metal coordination polymers, the assembly of AE metal coordination polymers is affected by many intricate influencing factors (Wang *et al.*, 2005, 2006; Zheng *et al.*, 2005; Go *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006; Chen, Cheng *et al.*, 2007; Forster *et al.*, 2004; Tong *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2007; Chen, Wu *et al.*, 2007), among which the judicious selection of multifunctional organic ligands is an effective



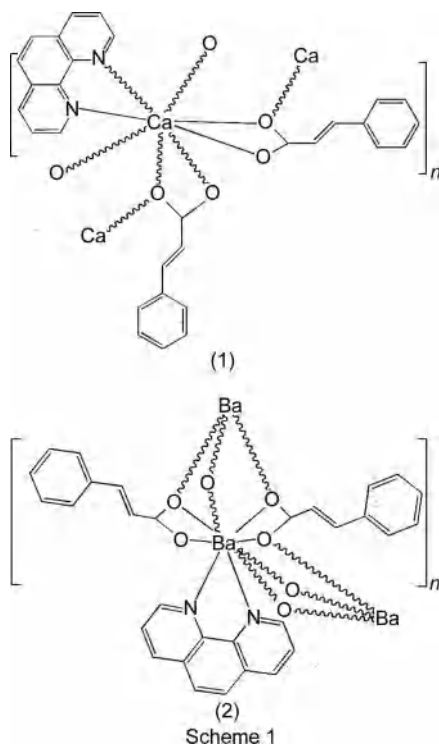
© 2018 International Union of Crystallography

Table 1
Experimental details.

	(1)	(2)
Crystal data		
Chemical formula	$[\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$	$[\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$
M_r	514.58	611.84
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Pbcn</i>	Trigonal, $R\bar{3}$
Temperature (K)	295	295
a, b, c (Å)	27.0933 (11), 11.2988 (4), 7.8989 (3)	36.4542 (7), 36.4542 (7), 10.3535 (2)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 90, 120
V (Å ³)	2418.03 (16)	11915.5 (6)
Z	4	18
Radiation type	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.30	1.54
Crystal size (mm)	0.25 × 0.17 × 0.15	0.16 × 0.14 × 0.13
Data collection		
Diffractometer	Bruker APEXII	Bruker APEXII
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Sheldrick, 2002)	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Sheldrick, 2002)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.672, 0.746	0.668, 0.764
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	10605, 2587, 1617	66922, 7729, 5619
R_{int}	0.061	0.060
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.639	0.705
Refinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.051, 0.146, 1.04	0.036, 0.087, 1.02
No. of reflections	2585	7729
No. of parameters	168	334
H-atom treatment	H-atom parameters constrained	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.28, -0.20	1.98, -0.55

Computer programs: *APEX2* (Bruker, 2011), *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *SHELXT* (Sheldrick, 2015), *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012), *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001), *WinGX* (Farrugia, 2012) and *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program).

approach for the construction of metal–organic complexes with unique architectures and functions (Wu *et al.*, 2007; Liu



et al., 2008; Guo *et al.*, 2009; Mu *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009). It is well known that carboxylic acids are excellent candidates for the construction of new architectures because of their

versatile coordination modes and variable degree of deprotonation induced by different amounts of alkali (Cao *et al.*, 2002; Yan *et al.*, 2005; Anokhina *et al.*, 2005; Zang *et al.*, 2006). Recently, one such important carboxylic acid has been 3-phenylprop-2-enoic acid, also known as cinnamic acid (Hcin), is biologically derived from phenylalanine (Moss *et al.*, 1970) and can be synthesized from cinnamaldehyde (Muller *et al.*, 1999). Despite its structural simplicity, there have been very few studies of complexes incorporating cinnamic acid (Najjar *et al.*, 1989; Dubler *et al.*, 1984). Phenanthroline can serve as a cochelating and cosensitizing ligand, and can also circumvent solubility or volatility problems by forming new molecular geometries. Previous studies of cinnamic acid and 1,10-phenanthroline have focused mainly on complexes with transition (Wang *et al.*, 2007; Lehle *et al.*, 2015) or lanthanide elements (Marques *et al.*, 2015). In the present article, we report the synthesis, vibrational spectroscopy, structural characterization and thermal analysis of two novel alkaline-earth three-dimensional coordination polymers of the general formula $[\text{AE}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$, where AE = Ca for (1) and Ba for (2), cin is the cinnamate anion and phen is 1,10-phenanthroline (see Scheme 1).

2. Experimental

2.1. Materials and general methods

All reagents were purchased from commercial sources and were used as received without further purification. IR spectra were recorded with a JASCO FT-IR-6300 spectrometer in the

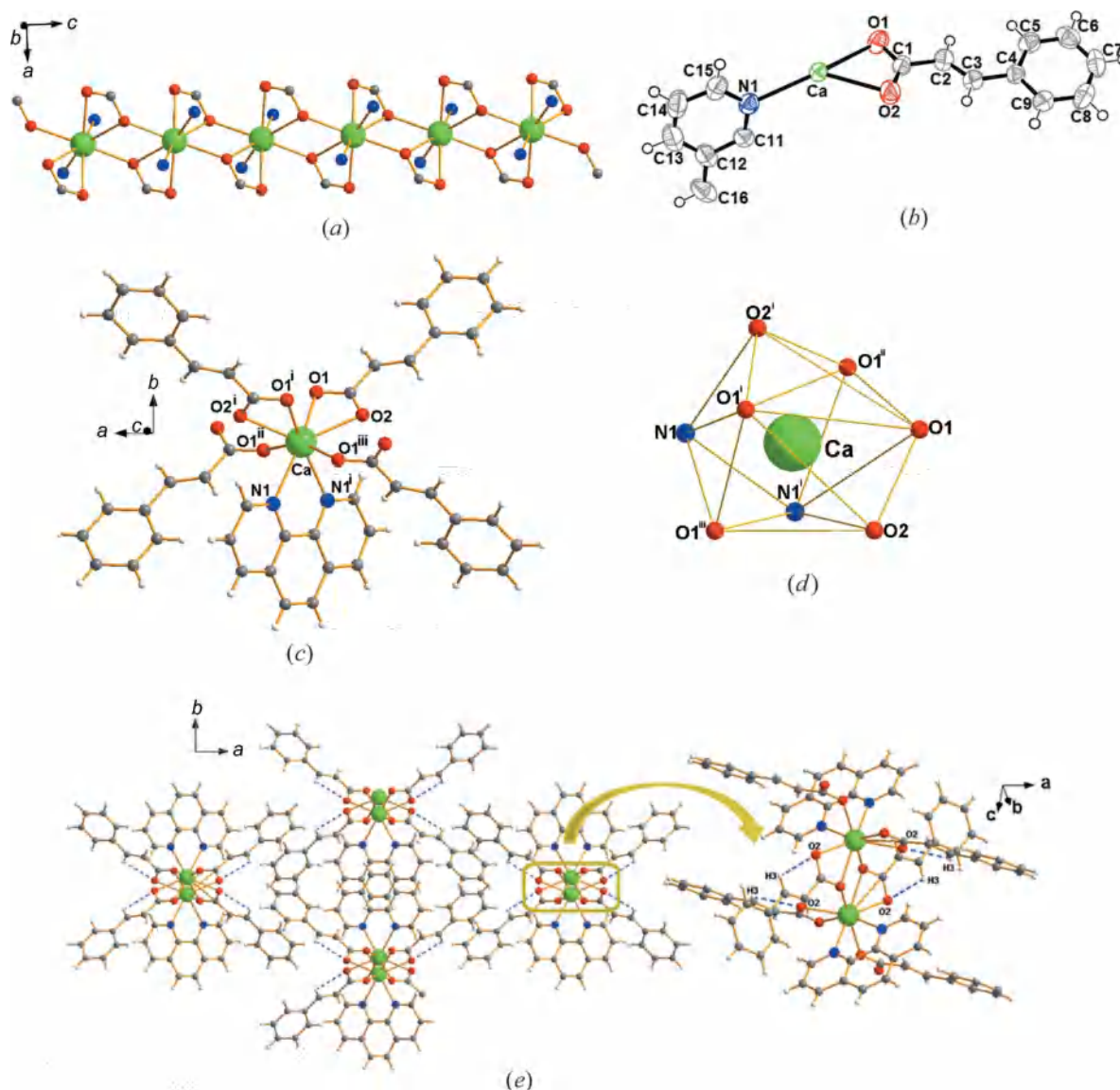


Figure 1

(a) The one-dimensional polymer chains of (1), extending along the *c* axis. (b) The asymmetric unit, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (c) The coordination environment of the Ca atom. [Symmetry codes: (i) $-x, y, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x, -y + 1, z - \frac{1}{2}$.] (d) A view of the distorted bicapped trigonal prismatic geometry around the Ca^{II} ion. (e) The three-dimensional supramolecular architecture linked by hydrogen bonds.

region 4000–600 cm⁻¹. Powder X-ray diffraction data were collected on a PANalytical X'Pert PRO X-ray powder diffractometer at room temperature. The 2 θ scan range was 5–50°, with a step size of 0.013°. UV spectra were recorded on a UV–Vis Spectrophotometer Optizen 1220. The thermogravimetric (TG) curves were recorded on a NETZCH STA 449 F3 instrument under the following conditions: temperature range = 24–1000 K; heating rate = 5 K min⁻¹; nitrogen atmosphere. The crystal was coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection.

2.2. Synthesis and crystallization

2.2.1. Preparation of [Ca(cin)₂(phen)]_n (1). An ethanol solution (10 ml) of 1,10-phenanthroline (24 mg, 0.13 mmol) was added slowly to an aqueous suspension (30 ml) containing

cinnamic acid (60 mg, 0.40 mmol), Ca(NO₃)₂ (50 mg, 0.13 mmol) and an NaOH aqueous solution (0.40 ml, 1 mol l⁻¹). The mixture was placed in a Teflon-lined autoclave, sealed and heated to 393 K for 2 d. After this time, the reaction vessel was cooled to room temperature over a period of 1 h. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were filtered off, washed with water and dried in air.

2.2.2. Preparation of [Ba(cin)₂(phen)]_n (2). A mixture of Ba(NO₃)₂ (0.13 mmol), cinnamic acid (0.40 mmol) and 1,10-phenanthroline (24 mg, 0.13 mmol) was dissolved in a water–methanol mixed solvent (12 ml, 1:1 v/v). The solution was refluxed for 3 h, allowed to evaporate for 7 d and finally colourless block-shaped crystals were formed. The crystalline product was obtained after filtration and was washed with distilled water.

2.3. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. H atoms were located in difference Fourier maps but were placed in geometrically idealized positions and refined using a riding model, with $C-H = 0.93 \text{ \AA}$ with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

3. 3. Results and discussion

3.1. Description of the crystal structures

3.1.1. Crystal structure of $[Ca(cin)_2(phen)]_n$ (1). X-ray diffraction analysis reveals that calcium complex (1) belongs to the orthorhombic system and space group $Pbcn$. As can be seen in Fig. 1(a), the crystal structure consists of one periodic Ca^{II} complex extending along the c axis, and the asymmetric unit (Fig. 1b) contains a Ca^{II} ion sitting on a twofold axis of symmetry, one cinnamate (cin^-) ligand and half a 1,10-phenanthroline (phen) ligand. Each Ca^{II} centre is eight-coordinated by six O atoms from cin^- ligands and by two N atoms from phen ligands (Fig. 1c). The coordination geometry of Ca^{II} is distorted bicapped trigonal prismatic (Fig. 1d). The carboxylate groups of the cin^- ligands present the coordination modes shown in Scheme 2. Complex (1) adopts mode (a), with the carboxylate O atoms acting as bidentate/chelating and atom O1 (or $O1^i$; Table 2) coordinated to another Ca^{II} ion, forming a monoatomic or μ -oxide bridge. Topological analysis using the *TOPOS* software identified that the structure has a topological network that can be viewed as a (1,2,5)-connected 3-nodal net, which can be represented as point symbol $\{0\}\{4^2\}\{4\}_2$. Exclusion of the phen ligand from the analysis simplifies the description to a (2,4)-connected 2-nodal net having point symbol $\{4^2\}\{4\}_2$ (see Fig. S1 in the supporting information) (Blatov *et al.*, 2014).

3.1.2. Crystal structure of $[Ba(cin)_2(phen)]_n$ (2). Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that complex (2) crystallizes in the trigonal space group $R\bar{3}$ and each asymmetric unit comprises one Ba^{II} ion, one phen ligand and two cin^- ligands (Fig. 2a). The central Ba^{2+} ion is nine-coordinated by seven O atoms from two cin^- ligands and by two N atoms from phen ligands (Fig. 2b), forming a distorted tricapped prismatic arrangement (Fig. 2c). Here, the carboxylate groups of the two crystallographically independent cin^- ligands present the two different coordination modes shown in Scheme 2. In mode (a), the carboxylate O atoms act as bidentate/chelating; however, one of the O atoms, *i.e.* O1B (or $O1B^{ii}$; Table 3) is coordinated to another Ba^{II} ion, forming a monoatomic or μ -oxide bridge. In mode (b), the carboxylate group bridges a pair of Ba^{II} ion in bidentate/chelating bridging mode, with two nearly equivalent C—O distances [$C1A-O1A = 1.258(3) \text{ \AA}$ and $C1A-O2A = 1.244(3) \text{ \AA}$]. The latter coordination mode is relatively rare in metal cinnamate coordination polymers. As shown in Fig. 2(d), three carboxylate groups bridge two Ba^{II} ions, giving rise to one-dimensional wave-like chains based on $[Ba(cin)_2(phen)]$ units, which propagate along the c axis. The whole structure of complex (2) can thus be viewed as a (2,3,5)-connected trinodal

Table 2

Selected bond lengths ($\text{\AA}$) for (1).

Ca1—O1 ⁱ	2.4575 (19)	Ca1—N1	2.560 (2)
Ca1—O1	2.5468 (19)	Ca1—Cl ⁱⁱ	2.881 (3)
Ca1—O2	2.484 (2)		

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

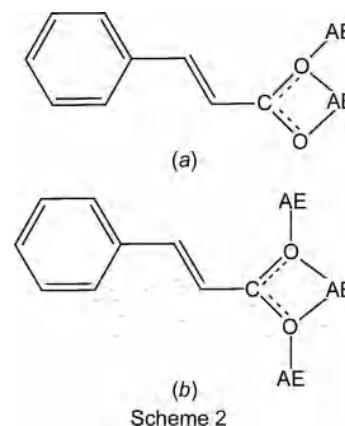
Table 3

Selected bond lengths ($\text{\AA}$) for (2).

Ba1—N1	2.929 (2)	Ba1—O2A ⁱ	2.975 (2)
Ba1—N2	2.956 (2)	Ba1—O2B ⁱⁱ	2.778 (2)
Ba1—O1A ⁱ	2.893 (2)	Ba1—C1A ⁱ	3.279 (3)
Ba1—O1B ⁱⁱ	2.908 (2)	Ba1—C1B ⁱⁱⁱ	3.209 (3)
Ba1—O2A ⁱⁱⁱ	2.779 (2)	Ba1—Ba1 ⁱ	4.2721 (2)

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

net with point symbol $\{4^2.6\}\{4^6.6^4\}\{4\}$ (see Fig. S2 in the supporting information).



Scheme 2

Besides the $M-N$ and $M-O$ lengths, the distance between M^{2+} ions is also an important parameter. For (1), the $Ca \cdots Ca^i$ [symmetry code: (i) $-x, -y + 1, -z + 1$] distance of $4.1252(4) \text{ \AA}$ is slightly shorter than the $Ba \cdots Ba^{ii}$ [symmetry code: (ii) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$] distance of $4.2721(2) \text{ \AA}$ as a result of its position in the alkaline earth series (the ionic radii are $1.06 \text{ \AA}$ for Ca^{II} versus $1.43 \text{ \AA}$ for Ba^{II}) (Shannon *et al.*, 1976). From the literature (Murugavel *et al.*, 2007), $Ca-N$ and $Ca-O$ bond lengths are about 2.504 and $2.362 \text{ \AA}$, respectively, and the average $M-N$ distances in compounds (1) and (2) are $2.560(2)$ and $2.9425(2) \text{ \AA}$, respectively, while the $M-O$ distances are $2.4961(19)$ and $2.8231(2) \text{ \AA}$. The main bond lengths in (1) and (2) are listed in Tables 2 and 3, respectively.

In complex (1), there is one $C-H \cdots O$ hydrogen-bond interaction between a carboxylate O atom and a cinnamate C—H group [$C3 \cdots O2 = 2.886(3) \text{ \AA}$; see Table 4 and Fig. 1e]; this interaction is due to the coplanar geometry of the cinnamic acid group and results in a close contact between the olefinic H3 atom and the carboxylate O2 atom. Carboxylate bridging in complex (2) results in the formation of a one-dimensional polymeric chain which is further stabilized by hydrogen bonds between aromatic C—H groups of the phen ligand and a carboxylate O atom (Table 5 and Fig. 2e), and we also note the presence of $\pi-\pi$ stacking interactions between phen ligands, the separations between rings being $3.608(2)$

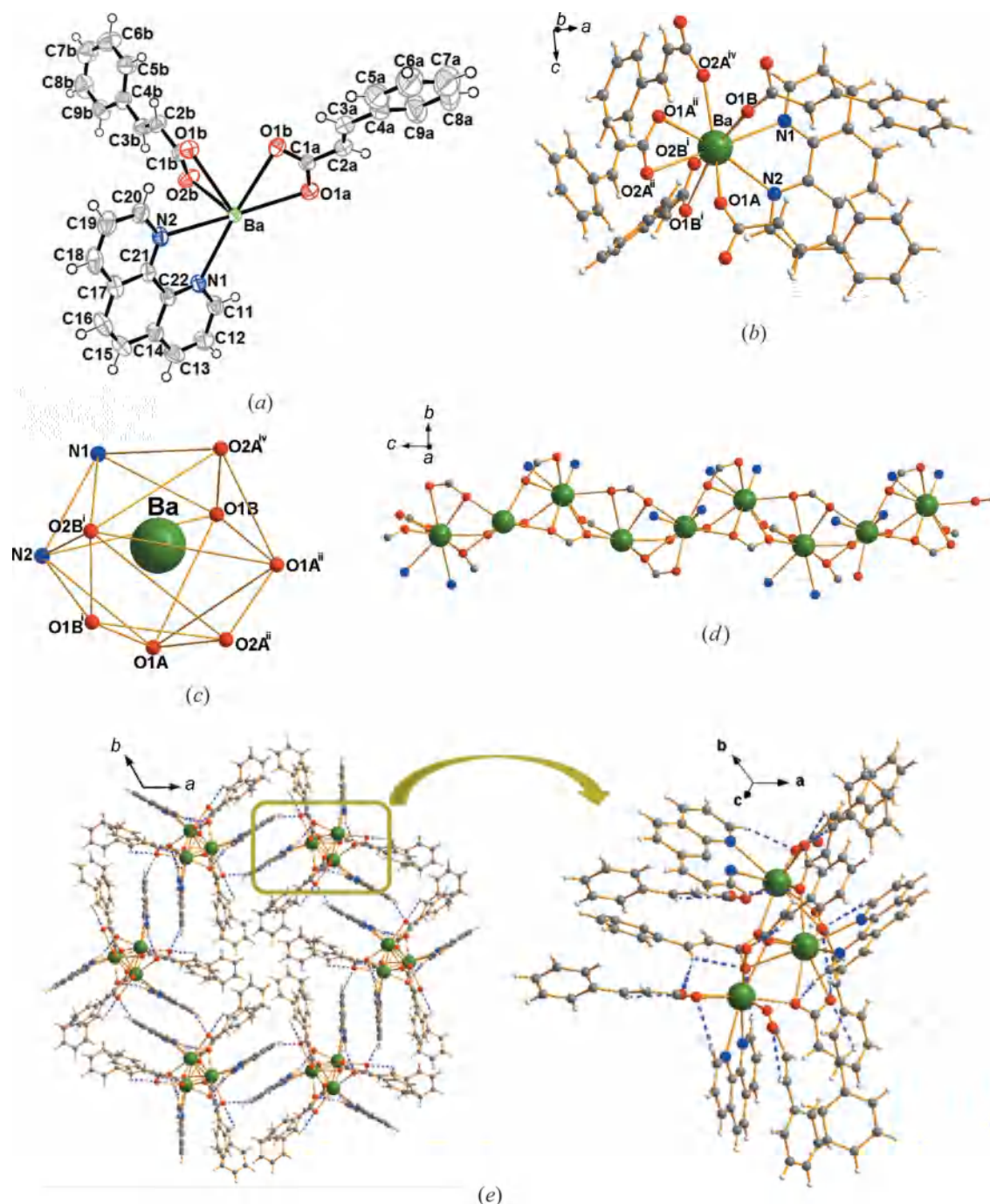


Figure 2

(a) The asymmetric unit of (2), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) The coordination environment of the Ba atom. [Symmetry codes: (i) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$; (ii) $-y + \frac{1}{3}, x - y - \frac{1}{3}, z - \frac{1}{3}$; (iv) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z - \frac{2}{3}$.] (c) A view of the distorted tricapped prismatic geometry around the Ba^{II} ion. (d) The one-dimensional polymer chains, extending along the *c* axis. (e) The three-dimensional supramolecular structure architecture linked by hydrogen bonds.

and 3.669 (2) Å. These π - π and bonding interactions result in the formation of a supramolecular three-dimensional network, and although these interactions are weaker than those of the coordination bonds, they play an essential role in the construction of multidimensional networks in the solid state, as in the present case.

The analysis of solvent-accessible voids in (2), performed by calculating the packing coefficient *via* the SQUEEZE module (Spek, 2015) of the PLATON program (Spek *et al.*, 2009),

provided a typical value, suggesting the absence of any solvent-accessible voids.

Generally, alkaline earth complexes of monoacids can form coordination polymers with bridging carboxylate groups, including cinnamate (Crowther *et al.*, 2008), nitrobenzoate (Arlin *et al.*, 2012), hydroxybenzoate (Xu *et al.*, 2007) and 2-benzotriazolacetate (Wang *et al.*, 2014). On the other hand, alkaline earth complexes can be obtained when carboxylate ligands are used along with 1,10-phenanthroline (phen), as

Table 4
Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (1).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C3-H3\cdots O2$	0.93	2.58	2.886 (3)	100

Table 5
Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (2).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C3A-H3A\cdots O2A$	0.93	2.51	2.846 (5)	102
$C3A-H3A\cdots O2B^i$	0.93	2.57	3.418 (4)	152
$C3B-H3B\cdots O2B$	0.93	2.53	2.843 (5)	100
$C11-H11\cdots O2A^{ii}$	0.93	2.54	3.303 (5)	140
$C13-H13\cdots O2B^{iii}$	0.93	2.60	3.379 (6)	142
$C20-H20\cdots O1B^{iv}$	0.93	2.54	3.248 (5)	133

Symmetry codes: (i) $x, y, z + 1$; (ii) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$; (iii) $x - y + \frac{1}{3}, x - \frac{1}{3}, -z + \frac{5}{3}$; (iv) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z - \frac{2}{3}$.

exemplified by $[Ca(SA)_2(phen)]_n$ and $[Ba(SA)_2(phen)_2]_n$ (SA is salicylate) (Murugavel *et al.*, 2007). Data on the synthesis and crystal structures of complexes with alkaline earth metals and the cinnamate anion are very scarce. To the best of our knowledge, the title complexes are the first examples of a nitrogen adduct and a cinnamate anion coordinating with alkaline earth ions.

3.2. IR spectroscopy

The IR spectra of compounds (1) and (2), as well as of Nacin and phen, are shown in Fig. S3 in the supporting information, and the IR spectra of complexes (1) and (2) display some similarities. The main vibrational modes are summarized in Table 6, together with tentative assignments. The weak bands near 3054 and 2914 cm^{-1} correspond to the $\nu(\text{C}-\text{H})$ stretching modes of the aromatic ring and the aliphatic chain of the cinnamate ligands, respectively. The absence of the $\nu(\text{C}-\text{OH})$ absorption bands of Hcin in the 1274–1298 cm^{-1} range in the spectra of the complexes indicates the complete deprotonation of this ligand upon coordination to the alkaline earth centres. Particular attention was paid to the separation between the asymmetric and symmetric stretching frequency values of the COO^- groups. In this class of compounds, the difference ($\Delta\nu$) between $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, *i.e.* $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, in comparison with the corresponding values in the ionic species is currently employed to propose the carboxylate group coordination mode (Deacon *et al.*, 1980). This is an important tool since alkaline earth carboxylates usually contain a variety of different coordination modes as a result of their large coordination numbers. In the IR spectrum of the cin^- ligand in the ionic form Nacin, two absorption bands at 1553 and 1418 cm^{-1} are attributed to the $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ stretching modes, respectively, giving a $\Delta\nu$ value of 135 cm^{-1} . The FT-IR spectra of complex (1) show a band attributed to the $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ vibrational mode at 1540 cm^{-1} , while $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ appears at 1439 cm^{-1} , and in the IR spectrum of (2), the $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ stretching vibrations appear at 1524 and 1423 cm^{-1} , respectively. The $\Delta\nu$ values of

Table 6
IR wavenumbers (in cm^{-1}) and tentative assignment of the most important bands for ligands Nacin and 1,10-phen, and complexes (1) and (2).

Abbreviations: *vs* is very strong, *s* is strong, *m* is medium, *w* is weak, *asym* is asymmetric, *sym* is symmetric, *aliph* is aliphatic and *arom* is aromatic.

Nacin	1,10-Phen	(1)	(2)	Assignment
–	–	486 (<i>w</i>)	486 (<i>w</i>)	$\nu(M-O)$
–	–	572 (<i>w</i>)	572 (<i>w</i>)	$\nu(M-N)$
825 (<i>w</i>)	856 (<i>s</i>)	842 (<i>m</i>)	842 (<i>m</i>)	$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$
–	1598 (<i>m</i>)	1612 (<i>vs</i>)	1613 (<i>vs</i>)	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1418 (<i>vs</i>)	–	1439 (<i>vs</i>)	1423 (<i>vs</i>)	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$
1553 (<i>s</i>)	–	1540 (<i>w</i>)	1524 (<i>w</i>)	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$
2922 (<i>s</i>)	2986 (<i>w</i>)	2919 (<i>w</i>)	2917 (<i>w</i>)	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph}}$
3032 (<i>m</i>)	3064 (<i>w</i>)	3022 (<i>w</i>)	3020 (<i>w</i>)	$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$

101 cm^{-1} for complexes (1) and (2) are close to the value expected for a chelating coordination mode of a carboxylate group, in agreement with the X-ray diffraction analysis results. Additionally, the absorption at 1598 cm^{-1} of the $\text{C}=\text{N}$ stretching frequencies in free phen are shifted to higher wavenumbers (1612 and 1613 cm^{-1} , respectively) in (1) and (2). This indicates that the nitrogen ligand coordinates to the alkaline earth centres through the pyridine N atom, as observed for previously structurally characterized compounds containing pyridyl rings (Murugavel *et al.*, 2007). The absence of a broad band absorption at 3200–3500 cm^{-1} confirms that both the title $[\text{AE}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ complexes are devoid of water molecules, in accordance with the thermal analysis discussed below.

3.3. Thermal analysis

The thermal analysis (TGA; see Fig. S4 in the supporting information) was carried out using polycrystalline samples of (1) and (2) in the temperature range 297–1173 K under an N_2 atmosphere. Both compounds are stable up to 516 K, indicating the absence of water molecules in their structures. At least three well-defined weight losses can be noticed. The first step, centred at 516 K for (1) and (2), accounts for the phen ligand [(1): observed 35.031%, calculated 34.79%; (2): observed 32.68%, calculated 29.42%]. Afterwards, two consecutive mass losses [at 317 and 764 K for (1), and at 347 and 809 K for (2)] correspond to approximately two coordinated cinnamate ligands [(1): observed 42.447%, calculated 45.47%; (2): observed 37.998%, calculated 38.24%]. At 1073 K, the residual percentage weight is consistent with CaO (observed 8.79%, calculated 10.89%) and BaO (observed 20.404%, calculated 25.061%).

3.4. X-ray powder diffraction

In order to check the phase purities and to confirm that the crystal structures are truly representative of the bulk materials, powder X-ray diffraction (PXRD) experiments were carried out for complexes (1) and (2) at room temperature. As shown in Fig. S5 in the supporting information, the main peak positions of the experimental patterns of (1) and (2) match well with those of the corresponding simulated patterns

obtained from the single-crystal data, which is consistent with the presence of only one crystalline phase and the synthesized bulk material being the same as the single crystal.

3.5. UV–Vis absorption spectra

In order to further characterize complexes (1) and (2), the UV–Vis absorption spectra of the complexes, together with those of free phen and Hcin, were investigated in methanol solution (see Fig. S6 in the supporting information). The UV–Vis spectra of (1) and (2) are similar and show two major absorptions around 240 and 265 nm, and a shoulder around 335 nm. The absorption maxima of free phen and Hcin appear in the UV region at 235, 255 and 270 nm, and at 230 and 270 nm, respectively, which are assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic ring, belonging to the K band (Hong *et al.*, 1981). Thus, it is evident from the spectra that the UV absorption of the complexes is dominated by the absorption of phen, due to the fact that the absorptions of Hcin appear as a shoulder at 215 nm, while phen still shows its characteristic absorption peak at 265 nm. No obvious change of wavelength and band shape is found between the spectra of the complex and that of the free ligands except for a slight red shift, which confirms that the UV spectra of the complexes reflect essentially the absorption of the ligands. The red shift of the band can be explained by the fact that the phen N atoms in $[\text{AE}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$ (AE = Ca and Ba) contribute fewer electrons to the formation of the coordination bond with the AE^{II} ion. This means that both Hcin and phen take part in the formation of $[\text{AE}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$, not Hcin alone or phen alone.

4. Conclusion

In this work, two new complexes of alkaline earth ions with the cinnamate ligand are presented. The complexes, of general formula $[\text{AE}(\text{cin})_2(\text{phen})]_n$, were synthesized, fully characterized by FT–IR and UV–Vis spectroscopies, thermogravimetric analysis (TGA) and single-crystal and powder X-ray diffraction (PXRD) analysis. Hydrogen bonding plays an important role in the stabilization of the three-dimensional supramolecular frameworks. PXRD investigation of complexes (1) and (2) demonstrates that they have high phase purity. The thermal decomposition processes of the two complexes includes dehydration and pyrolysis of the ligands, and the final residues at about 1073 K are CaO and BaO. These results have motivated us to develop new inorganic–organic hydride materials using carboxylate anions and different nitrogen ligands, which have been subject of intense studies particularly related to photoluminescence properties and catalysis.

Acknowledgements

This work is supported by the ‘Unité de recherche de Chimie de l’Environnement et Moléculaire Structurale’, CHEMS, Université des Frères Mentouri Constantine, Algeria. Thanks are due to MESRS (Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique). In addition, the authors

acknowledge Professor Ali Kara (Thermodynamique et traitements de surface des Matériaux) for thermogravimetric analysis and the laboratoire de cristallographie, Université des Frères Mentouri, Algérie, for IR and RAMAN measurements and powder X-ray diffraction data collection.

References

- Anokhina, E. V., Vougo-Zanda, M., Wang, X. Q. & Jacobson, A. J. (2005). *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15000–15001.
- Arlin, J.-B. & Kennedy, A. R. (2012). *Acta Cryst.* **C68**, m213–m218.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. & Proserpio, D. M. (2014). *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576–3586.
- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2011). *APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Casciarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Cao, R., Sun, D. F., Liang, Y. C., Hong, M. C., Tatsumi, K. & Shi, Q. (2002). *Inorg. Chem.* **41**, 2087–2094.
- Chandler, C. D., Roger, C. & Hampden-Smith, M. J. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1205–1241.
- Chen, C. Y., Cheng, P. Y., Wu, H. H. & Lee, H. M. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 5691–5699.
- Chen, Z. L., Jiang, C. F., Yan, W. H., Liang, F. P. & Batten, S. R. (2009). *Inorg. Chem.* **48**, 4674–4684.
- Chen, J. X., Ohba, M., Zhao, D. Y., Kaneko, W. & Kitagawa, S. (2006). *Cryst. Growth Des.* **6**, 664–668.
- Chen, W. X., Wu, S. T., Long, L. S., Huang, R. B. & Zheng, L. S. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 1171–1175.
- Crowther, D., Chowdhury, M. & Kariuki, B. M. (2008). *J. Mol. Struct.* **872**, 64–71.
- Deacon, G. B. & Phillips, R. J. (1980). *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227–250.
- Dubler, E., Haering, U. K., Scheller, K. H., Baltzer, P. H. & Sigel, H. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3785–3792.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Forster, P. M., Burbank, A. R., Livage, C., Férey, G. & Cheetham, A. K. (2004). *Chem. Commun.* pp. 368–369.
- Fromm, K. M. (2006). *Dalton Trans.* pp. 5103–5112.
- Fromm, K. M. (2008). *Coord. Chem. Rev.* **252**, 856–885.
- Go, Y. B., Wang, X. Q., Anokhina, E. V. & Jacobson, A. J. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 8265–8271.
- Guo, H. D., Guo, X. M., Wang, X., Li, G. H., Guo, Z. Y., Su, S. Q. & Zhang, H. J. (2009). *CrystEngComm*, **11**, 1509–1511.
- Hong, S. H. (1981). In *The Application of Spectral Analysis in Organic Chemistry*. Beijing: Science Publishing House.
- Kobayashi, S. & Yamashita, Y. (2011). *Acc. Chem. Res.* **44**, 58–71.
- Lehleh, A., Beghidja, A., Beghidja, C., Welter, R. & Kurmoo, M. (2015). *C. R. Chim.* **18**, 530–539.
- Liu, C. M., Gao, S., Zhang, D. Q. & Zhu, D. B. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 1312–1317.
- Liu, G. F., Ren, Z. G., Chen, Y., Liu, D., Li, H. X., Zhang, Y. & Lang, J. P. (2008). *Inorg. Chem. Commun.* **11**, 221–225.
- Marques, L. F., Cuin, A., Carvalho, G. S. G., Santos, M. V., Ribeiro, S. J. L. & Machado, F. C. (2015). *Inorg. Chim. Acta*, **441**, 67–77.
- Moss, C. W. & Lambert, M. A. (1970). *Appl. Microbiol.* **19**, 375–378.
- Mu, B., Li, F. & Walton, K. S. (2009). *Chem. Commun.* pp. 2493–2495.
- Muller, A. J., Bowers, J. S., Eubanks, J. R., Geiger, C. C. & Santobianco, J. G. (1999). US Patent 5 939 581.
- Murugavel, M. & Korah, M. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 11048–11062.
- Najjar, R., de Oliveira, W., Batista Carducci, J. & Watanabe, M. (1989). *Polyhedron*, **8**, 1157–1161.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Spek, A. L. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 9–18.
- Tong, M. L., Kitagawa, S., Chang, H. C. & Ohba, M. (2004). *Chem. Commun.* pp. 418–419.
- Wang, X. W., Chen, F. P., Chen, L., Chen, J. Z., Jiang, W. J., Cai, T. J. & Deng, Q. (2007). *J. Mol. Struct.* **842**, 75–80.
- Wang, X. L., Qin, C., Wang, E. B., Li, Y. G., Su, Z. M., Xu, L. & Carlucci, L. (2005). *Angew. Chem.* **117**, 5974–5977.
- Wang, J.-H., Tang, G.-M., Qin, T.-X., Yan, S.-C., Wang, Y.-T., Cui, Y.-Z. & Weng Ng, S. (2014). *J. Solid State Chem.* **219**, 55–66.
- Wang, R. H., Yuan, D. Q., Jiang, F. L., Han, L., Gong, Y. Q. & Hong, M. C. (2006). *Cryst. Growth Des.* **6**, 1351–1360.
- Wu, S. T., Long, L. S., Huang, R. B. & Zheng, L. S. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 1746–1752.
- Xu, D.-J., Zhang, B.-Y., Su, J.-R. & Nie, J.-J. (2007). *Acta Cryst.* **C63**, m622–m624.
- Yan, Y., Wu, C. D., He, X., Sun, Y. Q. & Lu, C. Z. (2005). *Cryst. Growth Des.* **5**, 821–827.
- Zang, S. Q., Su, Y., Li, Y. Z., Ni, Z. P. & Meng, Q. J. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 174–180.
- Zheng, P. Q., Ren, Y. P., Long, L. S., Huang, R. B. & Zheng, L. S. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 1190–1192.

supporting information

Acta Cryst. (2018). **C74**, 240-247 [https://doi.org/10.1107/S2053229618001420]

Two novel alkaline earth coordination polymers constructed from cinnamic acid and 1,10-phenanthroline: synthesis and structural and thermal properties

Nassima Bendjellal, Chahrazed Trifa, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren, Mhamed Boudraa and Hocine Merazig

Computing details

For both structures, data collection: *APEX2* (Bruker, 2011); cell refinement: *APEX2* (Bruker, 2011); data reduction: *APEX2* (Bruker, 2011); program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005). Program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008) for Ca; *SHELXT* (Sheldrick, 2015) for Ba. For both structures, molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program).

Poly[(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')bis(μ -3-phenylprop-2-enoato- κ^3O,O' :O)calcium(I)] (Ca)

Crystal data

[Ca(C₁₀H₇O₂)₂(C₁₀H₈N₂)]
 $M_r = 514.58$
 Orthorhombic, *Pbcn*
 Hall symbol: -P 2n 2ab
 $a = 27.0933$ (11) Å
 $b = 11.2988$ (4) Å
 $c = 7.8989$ (3) Å
 $V = 2418.03$ (16) Å³
 $Z = 4$

$F(000) = 1072$
 $D_x = 1.414$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 1362 reflections
 $\theta = 3.0$ – 23.0°
 $\mu = 0.30$ mm⁻¹
 $T = 295$ K
 Prism, colorless
 $0.25 \times 0.17 \times 0.15$ mm

Data collection

Bruker APEXII
 diffractometer
 Graphite monochromator
 CCD rotation images, thick slices scans
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.672$, $T_{\max} = 0.746$
 10605 measured reflections

2587 independent reflections
 1617 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.061$
 $\theta_{\max} = 27^\circ$, $\theta_{\min} = 3.2^\circ$
 $h = -31 \rightarrow 34$
 $k = -10 \rightarrow 14$
 $l = -10 \rightarrow 10$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.051$
 $wR(F^2) = 0.146$
 $S = 1.04$
 2585 reflections
 168 parameters

0 restraints
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 Hydrogen site location: inferred from
 neighbouring sites

H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0695P)^2 + 0.1557P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.28 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.20 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

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

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

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	−0.07507 (9)	0.5961 (2)	0.3964 (3)	0.0418 (6)
C2	−0.11192 (10)	0.6796 (2)	0.4654 (4)	0.0515 (7)
H2	−0.1031	0.7224	0.5613	0.062*
C3	−0.15583 (10)	0.6980 (2)	0.4023 (4)	0.0484 (7)
H3	−0.1648	0.6514	0.3103	0.058*
C4	−0.19290 (9)	0.7848 (2)	0.4610 (3)	0.0411 (6)
C5	−0.18367 (10)	0.8693 (2)	0.5833 (3)	0.0521 (7)
H5	−0.1533	0.8697	0.6382	0.063*
C6	−0.21802 (13)	0.9519 (3)	0.6248 (4)	0.0641 (9)
H6	−0.2104	1.0093	0.705	0.077*
C7	−0.26384 (12)	0.9521 (3)	0.5506 (4)	0.0644 (9)
H7	−0.2871	1.009	0.5801	0.077*
C8	−0.27482 (10)	0.8667 (3)	0.4316 (4)	0.0639 (9)
H8	−0.306	0.8641	0.3821	0.077*
C9	−0.23904 (10)	0.7846 (2)	0.3862 (4)	0.0534 (7)
H9	−0.2462	0.7284	0.3038	0.064*
C11	0.02276 (9)	0.1500 (2)	0.2029 (3)	0.0436 (6)
C12	0.04485 (12)	0.0408 (2)	0.1608 (4)	0.0552 (8)
C13	0.08922 (13)	0.0451 (3)	0.0717 (4)	0.0711 (10)
H13	0.1056	−0.0249	0.0453	0.085*
C14	0.10861 (11)	0.1497 (3)	0.0234 (4)	0.0686 (9)
H14	0.1378	0.1525	−0.0382	0.082*
C15	0.08385 (10)	0.2544 (3)	0.0679 (4)	0.0554 (7)
H15	0.0972	0.3263	0.0331	0.066*
C16	0.02101 (12)	−0.0679 (3)	0.2095 (4)	0.0712 (11)
H16	0.0359	−0.1397	0.1826	0.085*
Ca1	0	0.44729 (6)	0.25	0.0390 (2)
N1	0.04254 (8)	0.25573 (18)	0.1570 (3)	0.0456 (6)
O1	−0.03319 (6)	0.59409 (17)	0.4666 (2)	0.0552 (5)
O2	−0.08423 (8)	0.53279 (18)	0.2711 (3)	0.0637 (6)

Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0369 (13)	0.0426 (14)	0.0458 (15)	0.0012 (11)	0.0001 (12)	0.0045 (12)
C2	0.0469 (16)	0.0558 (16)	0.0519 (17)	0.0055 (13)	0.0015 (13)	−0.0011 (13)
C3	0.0457 (15)	0.0458 (15)	0.0538 (16)	−0.0014 (12)	−0.0004 (13)	0.0009 (13)
C4	0.0362 (13)	0.0403 (13)	0.0467 (15)	−0.0007 (11)	0.0037 (11)	0.0055 (12)
C5	0.0473 (15)	0.0578 (17)	0.0513 (16)	−0.0050 (13)	0.0051 (13)	0.0004 (14)
C6	0.076 (2)	0.0515 (17)	0.065 (2)	−0.0042 (16)	0.0192 (18)	−0.0078 (15)
C7	0.064 (2)	0.0546 (18)	0.074 (2)	0.0212 (16)	0.0251 (17)	0.0180 (17)
C8	0.0399 (16)	0.079 (2)	0.073 (2)	0.0069 (15)	0.0026 (14)	0.0232 (19)
C9	0.0468 (16)	0.0526 (16)	0.0609 (18)	−0.0019 (13)	0.0017 (14)	−0.0041 (13)
C11	0.0465 (15)	0.0457 (15)	0.0387 (14)	0.0031 (12)	−0.0144 (12)	−0.0030 (11)
C12	0.0640 (19)	0.0530 (16)	0.0488 (17)	0.0115 (15)	−0.0191 (15)	−0.0087 (13)
C13	0.072 (2)	0.073 (2)	0.068 (2)	0.0259 (18)	−0.0170 (18)	−0.0219 (18)
C14	0.0492 (17)	0.094 (3)	0.062 (2)	0.0184 (18)	0.0006 (15)	−0.0211 (19)
C15	0.0433 (15)	0.069 (2)	0.0535 (17)	0.0035 (14)	0.0000 (13)	−0.0019 (14)
C16	0.095 (3)	0.0459 (16)	0.072 (2)	0.0126 (14)	−0.029 (2)	−0.0073 (15)
Ca1	0.0344 (4)	0.0420 (4)	0.0407 (4)	0	−0.0027 (3)	0
N1	0.0407 (12)	0.0518 (13)	0.0444 (13)	0.0033 (10)	−0.0026 (10)	−0.0017 (10)
O1	0.0445 (11)	0.0700 (12)	0.0512 (11)	0.0057 (9)	−0.0077 (9)	−0.0002 (9)
O2	0.0552 (12)	0.0676 (13)	0.0682 (14)	0.0123 (10)	−0.0097 (10)	−0.0243 (11)

Geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$)

C1—O2	1.246 (3)	C11—C11 ⁱ	1.440 (5)
C1—O1	1.263 (3)	C12—C13	1.394 (4)
C1—C2	1.478 (4)	C12—C16	1.439 (4)
C1—Ca1	2.881 (3)	C13—C14	1.349 (5)
C2—C3	1.307 (4)	C13—H13	0.93
C2—H2	0.93	C14—C15	1.405 (4)
C3—C4	1.478 (3)	C14—H14	0.93
C3—H3	0.93	C15—N1	1.322 (3)
C4—C5	1.381 (4)	C15—H15	0.93
C4—C9	1.383 (4)	C16—C16 ⁱ	1.306 (7)
C5—C6	1.358 (4)	C16—H16	0.93
C5—H5	0.93	Ca1—O1 ⁱⁱ	2.4575 (19)
C6—C7	1.373 (5)	Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	2.4575 (19)
C6—H6	0.93	Ca1—O1	2.5468 (19)
C7—C8	1.380 (5)	Ca1—O1 ⁱ	2.5468 (19)
C7—H7	0.93	Ca1—O2 ⁱ	2.484 (2)
C8—C9	1.389 (4)	Ca1—O2	2.484 (2)
C8—H8	0.93	Ca1—N1	2.560 (2)
C9—H9	0.93	Ca1—N1 ⁱ	2.560 (2)
C11—N1	1.359 (3)	Ca1—C1 ⁱ	2.881 (3)
C11—C12	1.411 (4)	O1—Ca1 ⁱⁱ	2.4575 (19)
O2—C1—O1	121.1 (2)	O2—Ca1—O1 ⁱ	96.67 (7)

O2—C1—C2	121.7 (2)	O1—Ca1—O1 ⁱ	98.72 (9)
O1—C1—C2	117.2 (2)	O1 ⁱⁱ —Ca1—N1	86.31 (7)
O2—C1—Ca1	59.13 (14)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1	75.08 (6)
O1—C1—Ca1	62.06 (13)	O2 ⁱ —Ca1—N1	84.03 (7)
C2—C1—Ca1	175.95 (18)	O2—Ca1—N1	139.63 (7)
C3—C2—C1	125.2 (3)	O1—Ca1—N1	154.47 (6)
C3—C2—H2	117.4	O1 ⁱ —Ca1—N1	101.48 (6)
C1—C2—H2	117.4	O1 ⁱⁱ —Ca1—N1 ⁱ	75.08 (6)
C2—C3—C4	127.2 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1 ⁱ	86.31 (7)
C2—C3—H3	116.4	O2 ⁱ —Ca1—N1 ⁱ	139.63 (7)
C4—C3—H3	116.4	O2—Ca1—N1 ⁱ	84.03 (7)
C5—C4—C9	117.6 (2)	O1—Ca1—N1 ⁱ	101.48 (6)
C5—C4—C3	123.7 (2)	O1 ⁱ —Ca1—N1 ⁱ	154.47 (7)
C9—C4—C3	118.6 (2)	N1—Ca1—N1 ⁱ	64.54 (10)
C6—C5—C4	121.3 (3)	O1 ⁱⁱ —Ca1—C1 ⁱ	102.61 (7)
C6—C5—H5	119.3	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—C1 ⁱ	90.21 (7)
C4—C5—H5	119.3	O2 ⁱ —Ca1—C1 ⁱ	25.50 (6)
C5—C6—C7	121.2 (3)	O2—Ca1—C1 ⁱ	116.65 (8)
C5—C6—H6	119.4	O1—Ca1—C1 ⁱ	97.97 (7)
C7—C6—H6	119.4	O1 ⁱ —Ca1—C1 ⁱ	25.99 (6)
C6—C7—C8	119.0 (3)	N1—Ca1—C1 ⁱ	93.46 (7)
C6—C7—H7	120.5	N1 ⁱ —Ca1—C1 ⁱ	157.89 (7)
C8—C7—H7	120.5	O1 ⁱⁱ —Ca1—C1	90.21 (7)
C7—C8—C9	119.5 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—C1	102.61 (7)
C7—C8—H8	120.2	O2 ⁱ —Ca1—C1	116.65 (8)
C9—C8—H8	120.2	O2—Ca1—C1	25.50 (6)
C4—C9—C8	121.3 (3)	O1—Ca1—C1	25.99 (6)
C4—C9—H9	119.3	O1 ⁱ —Ca1—C1	97.97 (7)
C8—C9—H9	119.3	N1—Ca1—C1	157.89 (7)
N1—C11—C12	122.6 (2)	N1 ⁱ —Ca1—C1	93.46 (7)
N1—C11—C11 ⁱ	118.39 (14)	C1 ⁱ —Ca1—C1	108.60 (10)
C12—C11—C11 ⁱ	119.01 (17)	O1 ⁱⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	35.19 (4)
C13—C12—C11	117.0 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	157.99 (4)
C13—C12—C16	123.5 (3)	O2 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	87.24 (5)
C11—C12—C16	119.5 (3)	O2—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	79.83 (5)
C14—C13—C12	120.6 (3)	O1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	33.78 (4)
C14—C13—H13	119.7	O1 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	117.07 (5)
C12—C13—H13	119.7	N1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	121.25 (5)
C13—C14—C15	118.8 (3)	N1 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	88.25 (5)
C13—C14—H14	120.6	C1 ⁱ —Ca1—Ca1 ⁱⁱ	102.46 (6)
C15—C14—H14	120.6	C1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	56.45 (5)
N1—C15—C14	123.2 (3)	O1 ⁱⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	157.99 (4)
N1—C15—H15	118.4	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	35.19 (4)
C14—C15—H15	118.4	O2 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	79.83 (5)
C16 ⁱ —C16—C12	121.47 (18)	O2—Ca1—Ca1 ^{iv}	87.24 (5)
C16 ⁱ —C16—H16	119.3	O1—Ca1—Ca1 ^{iv}	117.07 (5)
C12—C16—H16	119.3	O1 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	33.78 (4)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	158.06 (10)	N1—Ca1—Ca1 ^{iv}	88.25 (5)

O1 ⁱⁱ —Ca1—O2 ⁱ	78.40 (6)	N1 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	121.25 (5)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O2 ⁱ	110.43 (7)	C1 ⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	56.45 (5)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O2	110.43 (7)	C1—Ca1—Ca1 ^{iv}	102.46 (6)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O2	78.40 (6)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—Ca1 ^{iv}	146.43 (4)
O2 ⁱ —Ca1—O2	134.22 (10)	C15—N1—C11	117.8 (2)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O1	68.97 (7)	C15—N1—Ca1	122.92 (19)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1	127.35 (7)	C11—N1—Ca1	119.31 (16)
O2 ⁱ —Ca1—O1	96.67 (7)	C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	137.05 (17)
O2—Ca1—O1	51.48 (6)	C1—O1—Ca1	91.95 (15)
O1 ⁱⁱ —Ca1—O1 ⁱ	127.35 (7)	Ca1 ⁱⁱ —O1—Ca1	111.03 (7)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1 ⁱ	68.97 (7)	C1—O2—Ca1	95.37 (16)
O2 ⁱ —Ca1—O1 ⁱ	51.48 (6)		
O2—C1—C2—C3	−2.0 (4)	O1 ⁱ —Ca1—N1—C15	23.0 (2)
O1—C1—C2—C3	175.8 (3)	N1 ⁱ —Ca1—N1—C15	−179.6 (2)
C1—C2—C3—C4	−176.5 (2)	C1 ⁱ —Ca1—N1—C15	−1.9 (2)
C2—C3—C4—C5	7.4 (4)	C1—Ca1—N1—C15	174.2 (2)
C2—C3—C4—C9	−174.9 (3)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C15	−108.77 (19)
C9—C4—C5—C6	−2.1 (4)	Ca1 ^{iv} —Ca1—N1—C15	54.29 (19)
C3—C4—C5—C6	175.7 (3)	O1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C11	74.37 (17)
C4—C5—C6—C7	2.1 (4)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1—C11	−93.90 (17)
C5—C6—C7—C8	−0.1 (5)	O2 ⁱ —Ca1—N1—C11	153.08 (18)
C6—C7—C8—C9	−1.7 (5)	O2—Ca1—N1—C11	−43.3 (2)
C5—C4—C9—C8	0.2 (4)	O1—Ca1—N1—C11	60.1 (2)
C3—C4—C9—C8	−177.7 (3)	O1 ⁱ —Ca1—N1—C11	−158.23 (17)
C7—C8—C9—C4	1.7 (4)	N1 ⁱ —Ca1—N1—C11	−0.85 (12)
N1—C11—C12—C13	1.4 (4)	C1 ⁱ —Ca1—N1—C11	176.81 (17)
C11 ⁱ —C11—C12—C13	−179.1 (3)	C1—Ca1—N1—C11	−7.1 (3)
N1—C11—C12—C16	−178.2 (2)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C11	69.98 (18)
C11 ⁱ —C11—C12—C16	1.3 (4)	Ca1 ^{iv} —Ca1—N1—C11	−126.96 (17)
C11—C12—C13—C14	−2.4 (4)	O2—C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	−122.0 (3)
C16—C12—C13—C14	177.1 (3)	C2—C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	60.2 (3)
C12—C13—C14—C15	1.4 (5)	Ca1—C1—O1—Ca1 ⁱⁱ	−124.3 (2)
C13—C14—C15—N1	0.8 (4)	O2—C1—O1—Ca1	2.3 (3)
C13—C12—C16—C16 ⁱ	−178.8 (4)	C2—C1—O1—Ca1	−175.5 (2)
C11—C12—C16—C16 ⁱ	0.7 (6)	O1 ⁱⁱ —Ca1—O1—C1	−142.91 (18)
O2—C1—Ca1—O1 ⁱⁱ	−143.41 (17)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1—C1	20.18 (17)
O1—C1—Ca1—O1 ⁱⁱ	34.26 (17)	O2 ⁱ —Ca1—O1—C1	142.27 (15)
O2—C1—Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	18.65 (18)	O2—Ca1—O1—C1	−1.28 (14)
O1—C1—Ca1—O1 ⁱⁱⁱ	−163.68 (13)	O1 ⁱ —Ca1—O1—C1	90.32 (15)
O2—C1—Ca1—O2 ⁱ	139.48 (15)	N1—Ca1—O1—C1	−127.64 (18)
O1—C1—Ca1—O2 ⁱ	−42.85 (17)	N1 ⁱ —Ca1—O1—C1	−73.98 (15)
O1—C1—Ca1—O2	177.7 (3)	C1 ⁱ —Ca1—O1—C1	116.59 (15)
O2—C1—Ca1—O1	−177.7 (3)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—O1—C1	−142.91 (18)
O2—C1—Ca1—O1 ⁱ	88.78 (17)	Ca1 ^{iv} —Ca1—O1—C1	60.31 (15)
O1—C1—Ca1—O1 ⁱ	−93.56 (16)	O1 ⁱⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	0
O2—C1—Ca1—N1	−62.7 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	163.08 (7)
O1—C1—Ca1—N1	115.0 (2)	O2 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	−74.82 (8)

O2—C1—Ca1—N1 ⁱ	−68.34 (17)	O2—Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	141.62 (12)
O1—C1—Ca1—N1 ⁱ	109.33 (15)	O1 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	−126.77 (9)
O2—C1—Ca1—C1 ⁱ	113.20 (18)	N1—Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	15.27 (18)
O1—C1—Ca1—C1 ⁱ	−69.13 (14)	N1 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	68.93 (8)
O2—C1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	−153.94 (18)	C1 ⁱ —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	−100.51 (8)
O1—C1—Ca1—Ca1 ⁱⁱ	23.73 (12)	C1—Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	142.91 (18)
O2—C1—Ca1—Ca1 ^{iv}	54.73 (17)	Ca1 ^{iv} —Ca1—O1—Ca1 ⁱⁱ	−156.78 (5)
O1—C1—Ca1—Ca1 ^{iv}	−127.61 (14)	O1—C1—O2—Ca1	−2.4 (3)
C14—C15—N1—C11	−1.9 (4)	C2—C1—O2—Ca1	175.4 (2)
C14—C15—N1—Ca1	176.9 (2)	O1 ⁱⁱ —Ca1—O2—C1	39.50 (18)
C12—C11—N1—C15	0.7 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—O2—C1	−161.42 (18)
C11 ⁱ —C11—N1—C15	−178.8 (3)	O2 ⁱ —Ca1—O2—C1	−54.12 (15)
C12—C11—N1—Ca1	−178.07 (18)	O1—Ca1—O2—C1	1.31 (15)
C11 ⁱ —C11—N1—Ca1	2.4 (3)	O1 ⁱ —Ca1—O2—C1	−94.55 (17)
O1 ⁱⁱ —Ca1—N1—C15	−104.4 (2)	N1—Ca1—O2—C1	148.90 (15)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca1—N1—C15	87.4 (2)	N1 ⁱ —Ca1—O2—C1	111.13 (17)
O2 ⁱ —Ca1—N1—C15	−25.7 (2)	C1 ⁱ —Ca1—O2—C1	−77.1 (2)
O2—Ca1—N1—C15	137.96 (19)	Ca1 ⁱⁱ —Ca1—O2—C1	21.84 (16)
O1—Ca1—N1—C15	−118.6 (2)	Ca1 ^{iv} —Ca1—O2—C1	−127.05 (16)

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

Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}$, $^\circ$)

$D\cdots H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C3—H3 $\cdots$ O2	0.93	2.58	2.886 (3)	100

Poly[(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')(μ -3-phenylprop-2-enoato- κ^3O,O')(μ -3-phenylprop-2-enoato- $\kappa^4O:O,O':O'$)barium(I)] (Ba)

Crystal data

$[\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$

$M_r = 611.84$

Trigonal, $R\bar{3}$

Hall symbol: $-R\ 3$

$a = 36.4542$ (7) $\text{\AA}$

$c = 10.3535$ (2) $\text{\AA}$

$V = 11915.5$ (6) $\text{\AA}^3$

$Z = 18$

$F(000) = 5472$

$D_x = 1.535$ Mg m^{-3}

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ $\text{\AA}$

Cell parameters from 9950 reflections

$\theta = 2.6\text{--}26.4^\circ$

$\mu = 1.54$ mm^{-1}

$T = 295$ K

Prism, colorless

$0.16 \times 0.14 \times 0.13$ mm

Data collection

Bruker APEXII

diffractometer

Radiation source: Enraf Nonius FR590

Graphite monochromator

CCD rotation images, thick slices scans

Absorption correction: multi-scan

(SADABS; Sheldrick, 2002)

$T_{\min} = 0.668$, $T_{\max} = 0.764$

66922 measured reflections

7729 independent reflections

5619 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.060$

$\theta_{\max} = 30.1^\circ$, $\theta_{\min} = 3.1^\circ$

$h = -51 \rightarrow 51$

$k = -45 \rightarrow 51$

$l = -14 \rightarrow 14$

*Refinement*Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$ $wR(F^2) = 0.087$ $S = 1.02$

7729 reflections

334 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
direct methodsSecondary atom site location: difference Fourier
mapHydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H-atom parameters constrained

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0391P)^2 + 16.9728P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.006$ $\Delta\rho_{\max} = 1.98 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.55 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ *Special details*

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

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

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1A	0.37461 (9)	0.05822 (9)	1.3496 (3)	0.0332 (6)
C1B	0.42708 (9)	0.10078 (9)	0.8721 (3)	0.0361 (6)
C2A	0.42061 (11)	0.09183 (10)	1.3431 (3)	0.0473 (8)
H2A	0.433	0.1016	1.2626	0.057*
C2B	0.46905 (10)	0.12678 (10)	0.9366 (3)	0.0409 (7)
H2B	0.475	0.1157	1.0093	0.049*
C3A	0.44365 (11)	0.10765 (10)	1.4460 (3)	0.0472 (8)
H3A	0.4293	0.0993	1.5243	0.057*
C3B	0.49809 (10)	0.16460 (10)	0.8960 (3)	0.0441 (7)
H3B	0.4906	0.1757	0.8265	0.053*
C4A	0.48975 (11)	0.13723 (11)	1.4543 (4)	0.0558 (9)
C4B	0.54107 (10)	0.19127 (10)	0.9487 (3)	0.0440 (7)
C5A	0.51003 (13)	0.13953 (14)	1.5686 (5)	0.0729 (12)
H5A	0.494	0.1231	1.6379	0.088*
C5B	0.56149 (12)	0.17450 (12)	1.0195 (4)	0.0584 (10)
H5B	0.5476	0.1456	1.0366	0.07*
C6A	0.55259 (16)	0.16488 (18)	1.5842 (6)	0.0986 (18)
H6A	0.5655	0.1653	1.6622	0.118*
C6B	0.60215 (13)	0.20007 (14)	1.0650 (4)	0.0716 (12)
H6B	0.6156	0.1882	1.1106	0.086*
C7A	0.57595 (17)	0.1896 (2)	1.4837 (8)	0.125 (3)
H7A	0.6052	0.2065	1.4923	0.15*
C7B	0.62277 (13)	0.24273 (14)	1.0435 (5)	0.0732 (12)
H7B	0.6499	0.26	1.0762	0.088*
C8A	0.55688 (19)	0.1899 (2)	1.3701 (7)	0.127 (3)

H8A	0.5729	0.2079	1.3036	0.152*
C9B	0.60304 (13)	0.26010 (12)	0.9725 (5)	0.0709 (12)
H9B	0.617	0.2891	0.9572	0.085*
C10A	0.51308 (15)	0.16288 (16)	1.3537 (5)	0.0978 (18)
H10A	0.5001	0.1624	1.2759	0.117*
C10B	0.56295 (12)	0.23465 (11)	0.9247 (4)	0.0554 (9)
H10B	0.5502	0.2466	0.8756	0.066*
C11	0.46767 (10)	0.03124 (11)	0.8532 (3)	0.0439 (7)
H11	0.4458	0.0207	0.793	0.053*
C12	0.50933 (11)	0.05264 (12)	0.8076 (3)	0.0506 (8)
H12	0.5148	0.0561	0.7193	0.061*
C13	0.54152 (11)	0.06817 (11)	0.8933 (4)	0.0506 (8)
H13	0.5694	0.0822	0.8645	0.061*
C14	0.53275 (10)	0.06311 (10)	1.0260 (3)	0.0409 (7)
C15	0.56511 (11)	0.07948 (12)	1.1230 (4)	0.0526 (9)
H15	0.5934	0.0937	1.098	0.063*
C16	0.55558 (11)	0.07484 (12)	1.2474 (4)	0.0554 (9)
H16	0.5773	0.0867	1.308	0.066*
C17	0.51261 (10)	0.05196 (10)	1.2904 (3)	0.0428 (7)
C18	0.50107 (12)	0.04412 (13)	1.4216 (3)	0.0557 (9)
H18	0.5219	0.0552	1.4852	0.067*
C19	0.45939 (13)	0.02022 (13)	1.4559 (3)	0.0559 (9)
H19	0.4516	0.0146	1.5423	0.067*
C20	0.42900 (11)	0.00459 (11)	1.3587 (3)	0.0446 (8)
H20	0.4007	−0.0116	1.3828	0.054*
C21	0.47915 (9)	0.03451 (9)	1.1999 (3)	0.0344 (6)
C22	0.48975 (9)	0.04100 (9)	1.0638 (3)	0.0339 (6)
N1	0.45755 (7)	0.02511 (8)	0.9766 (2)	0.0351 (5)
N2	0.43772 (8)	0.01131 (8)	1.2350 (2)	0.0372 (6)
O1A	0.35922 (7)	0.03538 (7)	1.2511 (2)	0.0443 (5)
O1B	0.39982 (6)	0.06800 (6)	0.9313 (2)	0.0399 (5)
O2A	0.35425 (7)	0.05311 (7)	1.4510 (2)	0.0438 (5)
O2B	0.42084 (7)	0.11185 (7)	0.7640 (2)	0.0496 (6)
Ba1	0.368903 (5)	−0.007544 (5)	1.049353 (15)	0.02866 (6)

Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1A	0.0411 (16)	0.0282 (14)	0.0334 (15)	0.0196 (13)	0.0030 (12)	0.0032 (12)
C1B	0.0387 (16)	0.0299 (15)	0.0389 (17)	0.0166 (13)	−0.0008 (13)	0.0000 (12)
C2A	0.0506 (19)	0.0420 (18)	0.0426 (19)	0.0180 (16)	0.0094 (15)	−0.0072 (15)
C2B	0.0428 (17)	0.0385 (16)	0.0365 (17)	0.0165 (14)	−0.0047 (13)	0.0022 (13)
C3A	0.0469 (19)	0.0421 (18)	0.050 (2)	0.0204 (16)	0.0070 (15)	−0.0040 (15)
C3B	0.0414 (17)	0.0397 (17)	0.0487 (19)	0.0184 (15)	−0.0035 (14)	0.0036 (14)
C4A	0.0436 (19)	0.0442 (19)	0.069 (3)	0.0140 (16)	0.0059 (18)	−0.0175 (18)
C4B	0.0401 (17)	0.0392 (17)	0.0458 (19)	0.0147 (14)	0.0011 (14)	−0.0039 (14)
C5A	0.051 (2)	0.073 (3)	0.078 (3)	0.019 (2)	−0.005 (2)	−0.019 (2)
C5B	0.052 (2)	0.0428 (19)	0.071 (3)	0.0168 (17)	−0.0123 (19)	0.0008 (18)

C6A	0.055 (3)	0.114 (4)	0.099 (4)	0.021 (3)	−0.009 (3)	−0.035 (3)
C6B	0.050 (2)	0.076 (3)	0.079 (3)	0.024 (2)	−0.014 (2)	0.005 (2)
C7A	0.048 (3)	0.142 (6)	0.133 (6)	0.009 (3)	0.002 (3)	−0.071 (5)
C7B	0.043 (2)	0.065 (3)	0.085 (3)	0.007 (2)	−0.009 (2)	−0.013 (2)
C8A	0.077 (4)	0.126 (5)	0.099 (5)	−0.008 (3)	0.036 (3)	−0.024 (4)
C9B	0.048 (2)	0.040 (2)	0.102 (3)	0.0049 (18)	0.008 (2)	−0.010 (2)
C10A	0.063 (3)	0.095 (4)	0.077 (3)	−0.003 (3)	0.009 (2)	−0.022 (3)
C10B	0.050 (2)	0.0376 (18)	0.074 (3)	0.0184 (16)	0.0056 (18)	0.0018 (17)
C11	0.0433 (18)	0.062 (2)	0.0325 (16)	0.0306 (17)	−0.0021 (13)	−0.0016 (14)
C12	0.051 (2)	0.066 (2)	0.0402 (19)	0.0328 (18)	0.0099 (16)	0.0019 (16)
C13	0.0384 (18)	0.056 (2)	0.060 (2)	0.0258 (16)	0.0090 (16)	0.0018 (17)
C14	0.0363 (16)	0.0445 (17)	0.0489 (19)	0.0255 (14)	0.0023 (14)	−0.0005 (14)
C15	0.0314 (17)	0.060 (2)	0.065 (2)	0.0213 (16)	−0.0060 (16)	−0.0061 (18)
C16	0.0380 (18)	0.067 (2)	0.060 (2)	0.0254 (17)	−0.0181 (16)	−0.0142 (19)
C17	0.0440 (18)	0.0485 (18)	0.0441 (18)	0.0293 (15)	−0.0136 (14)	−0.0103 (14)
C18	0.062 (2)	0.073 (3)	0.041 (2)	0.040 (2)	−0.0215 (17)	−0.0121 (18)
C19	0.069 (3)	0.075 (3)	0.0335 (18)	0.044 (2)	−0.0061 (17)	−0.0010 (17)
C20	0.0479 (19)	0.056 (2)	0.0361 (17)	0.0304 (16)	−0.0003 (14)	0.0029 (15)
C21	0.0365 (15)	0.0364 (15)	0.0366 (16)	0.0230 (13)	−0.0084 (12)	−0.0050 (12)
C22	0.0352 (15)	0.0351 (15)	0.0382 (16)	0.0226 (13)	−0.0049 (12)	−0.0033 (12)
N1	0.0337 (13)	0.0442 (14)	0.0322 (13)	0.0229 (11)	−0.0012 (10)	−0.0003 (11)
N2	0.0368 (14)	0.0460 (15)	0.0323 (13)	0.0234 (12)	−0.0050 (10)	−0.0015 (11)
O1A	0.0504 (13)	0.0427 (12)	0.0346 (12)	0.0194 (11)	0.0036 (10)	−0.0057 (9)
O1B	0.0371 (11)	0.0330 (11)	0.0437 (12)	0.0132 (9)	0.0011 (9)	0.0068 (9)
O2A	0.0509 (13)	0.0445 (12)	0.0306 (11)	0.0199 (11)	0.0088 (10)	0.0012 (9)
O2B	0.0450 (13)	0.0493 (13)	0.0406 (13)	0.0132 (11)	−0.0053 (10)	0.0118 (10)
Ba1	0.03078 (9)	0.03180 (10)	0.02337 (9)	0.01563 (7)	0.00041 (6)	0.00206 (6)

Geometric parameters (Å, °)

C1A—O2A	1.244 (3)	C11—H11	0.93
C1A—O1A	1.258 (3)	C12—C13	1.350 (5)
C1A—C2A	1.505 (4)	C12—H12	0.93
C1A—Ba1 ⁱ	3.279 (3)	C13—C14	1.402 (5)
C1B—O2B	1.249 (4)	C13—H13	0.93
C1B—O1B	1.266 (3)	C14—C22	1.413 (4)
C1B—C2B	1.495 (4)	C14—C15	1.433 (5)
C1B—Ba1 ⁱⁱ	3.209 (3)	C15—C16	1.322 (5)
C2A—C3A	1.300 (5)	C15—H15	0.93
C2A—H2A	0.93	C16—C17	1.429 (5)
C2B—C3B	1.318 (4)	C16—H16	0.93
C2B—H2B	0.93	C17—C18	1.408 (5)
C3A—C4A	1.477 (5)	C17—C21	1.413 (4)
C3A—H3A	0.93	C18—C19	1.367 (5)
C3B—C4B	1.475 (4)	C18—H18	0.93
C3B—H3B	0.93	C19—C20	1.391 (5)
C4A—C10A	1.374 (6)	C19—H19	0.93
C4A—C5A	1.375 (6)	C20—N2	1.313 (4)

C4B—C5B	1.386 (5)	C20—H20	0.93
C4B—C10B	1.392 (5)	C21—N2	1.361 (4)
C5A—C6A	1.361 (6)	C21—C22	1.449 (4)
C5A—H5A	0.93	C22—N1	1.359 (4)
C5B—C6B	1.381 (5)	Ba1—N1	2.929 (2)
C5B—H5B	0.93	Ba1—N2	2.956 (2)
C6A—C7A	1.361 (9)	O1A—Ba1	2.736 (2)
C6A—H6A	0.93	O1A—Ba1 ⁱ	2.893 (2)
C6B—C7B	1.365 (6)	O1B—Ba1	2.692 (2)
C6B—H6B	0.93	O1B—Ba1 ⁱⁱ	2.908 (2)
C7A—C8A	1.369 (9)	O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	2.779 (2)
C7A—H7A	0.93	O2A—Ba1 ⁱ	2.976 (2)
C7B—C9B	1.383 (6)	O2B—Ba1 ⁱⁱ	2.778 (2)
C7B—H7B	0.93	Ba1—O1A ⁱⁱ	2.893 (2)
C8A—C10A	1.405 (7)	Ba1—O1B ⁱ	2.908 (2)
C8A—H8A	0.93	Ba1—O2A ^{iv}	2.779 (2)
C9B—C10B	1.373 (5)	Ba1—O2A ⁱⁱ	2.975 (2)
C9B—H9B	0.93	Ba1—O2B ⁱ	2.778 (2)
C10A—H10A	0.93	Ba1—C1A ⁱⁱ	3.279 (3)
C10B—H10B	0.93	Ba1—C1B ⁱ	3.209 (3)
C11—N1	1.318 (4)	Ba1—Ba1 ⁱⁱ	4.2721 (2)
C11—C12	1.398 (5)		
O2A—C1A—O1A	123.4 (3)	C19—C20—H20	118
O2A—C1A—C2A	119.9 (3)	N2—C21—C17	122.9 (3)
O1A—C1A—C2A	116.7 (3)	N2—C21—C22	118.9 (2)
O2A—C1A—Ba1 ⁱ	65.01 (16)	C17—C21—C22	118.2 (3)
O1A—C1A—Ba1 ⁱ	61.26 (15)	N1—C22—C14	122.3 (3)
C2A—C1A—Ba1 ⁱ	159.5 (2)	N1—C22—C21	118.2 (3)
O2B—C1B—O1B	123.7 (3)	C14—C22—C21	119.4 (3)
O2B—C1B—C2B	119.3 (3)	C11—N1—C22	117.6 (3)
O1B—C1B—C2B	117.0 (3)	C11—N1—Ba1	118.45 (19)
O2B—C1B—Ba1 ⁱⁱ	58.89 (15)	C22—N1—Ba1	123.01 (18)
O1B—C1B—Ba1 ⁱⁱⁱ	64.90 (15)	C20—N2—C21	117.8 (3)
C2B—C1B—Ba1 ⁱⁱⁱ	175.3 (2)	C20—N2—Ba1	119.5 (2)
C3A—C2A—C1A	122.3 (3)	C21—N2—Ba1	121.33 (18)
C3A—C2A—H2A	118.9	C1A—O1A—Ba1	148.8 (2)
C1A—C2A—H2A	118.9	C1A—O1A—Ba1 ⁱ	96.34 (17)
C3B—C2B—C1B	123.6 (3)	Ba1—O1A—Ba1 ⁱ	98.70 (6)
C3B—C2B—H2B	118.2	C1B—O1B—Ba1	156.17 (19)
C1B—C2B—H2B	118.2	C1B—O1B—Ba1 ⁱⁱ	91.89 (17)
C2A—C3A—C4A	128.2 (3)	Ba1—O1B—Ba1 ⁱⁱ	99.37 (6)
C2A—C3A—H3A	115.9	C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	154.8 (2)
C4A—C3A—H3A	115.9	C1A—O2A—Ba1 ⁱ	92.71 (17)
C2B—C3B—C4B	127.2 (3)	Ba1 ⁱⁱⁱ —O2A—Ba1 ⁱ	95.81 (6)
C2B—C3B—H3B	116.4	C1B—O2B—Ba1 ⁱⁱ	98.47 (18)
C4B—C3B—H3B	116.4	O1B—Ba1—O1A	82.49 (6)
C10A—C4A—C5A	118.7 (4)	O1B—Ba1—O2B ⁱ	157.13 (6)

C10A—C4A—C3A	123.0 (4)	O1A—Ba1—O2B ⁱ	118.04 (6)
C5A—C4A—C3A	118.4 (4)	O1B—Ba1—O2A ^{iv}	71.95 (7)
C5B—C4B—C10B	117.8 (3)	O1A—Ba1—O2A ^{iv}	147.88 (7)
C5B—C4B—C3B	122.2 (3)	O2B ⁱ —Ba1—O2A ^{iv}	91.27 (7)
C10B—C4B—C3B	120.0 (3)	O1B—Ba1—O1A ⁱⁱ	73.92 (6)
C6A—C5A—C4A	122.6 (5)	O1A—Ba1—O1A ⁱⁱ	90.240 (18)
C6A—C5A—H5A	118.7	O2B ⁱ —Ba1—O1A ⁱⁱ	113.42 (7)
C4A—C5A—H5A	118.7	O2A ^{iv} —Ba1—O1A ⁱⁱ	64.53 (6)
C6B—C5B—C4B	121.0 (4)	O1B—Ba1—O1B ⁱ	155.46 (7)
C6B—C5B—H5B	119.5	O1A—Ba1—O1B ⁱ	73.03 (6)
C4B—C5B—H5B	119.5	O2B ⁱ —Ba1—O1B ⁱ	45.83 (6)
C7A—C6A—C5A	118.8 (6)	O2A ^{iv} —Ba1—O1B ⁱ	131.45 (6)
C7A—C6A—H6A	120.6	O1A ⁱⁱ —Ba1—O1B ⁱ	107.26 (6)
C5A—C6A—H6A	120.6	O1B—Ba1—N1	69.82 (6)
C7B—C6B—C5B	120.5 (4)	O1A—Ba1—N1	113.29 (7)
C7B—C6B—H6B	119.8	O2B ⁱ —Ba1—N1	91.50 (7)
C5B—C6B—H6B	119.8	O2A ^{iv} —Ba1—N1	76.15 (6)
C6A—C7A—C8A	120.7 (5)	O1A ⁱⁱ —Ba1—N1	132.85 (6)
C6A—C7A—H7A	119.7	O1B ⁱ —Ba1—N1	118.29 (6)
C8A—C7A—H7A	119.7	O1B—Ba1—N2	100.66 (7)
C6B—C7B—C9B	119.5 (4)	O1A—Ba1—N2	73.01 (7)
C6B—C7B—H7B	120.3	O2B ⁱ —Ba1—N2	77.90 (7)
C9B—C7B—H7B	120.3	O2A ^{iv} —Ba1—N2	129.86 (7)
C7A—C8A—C10A	120.1 (6)	O1A ⁱⁱ —Ba1—N2	163.05 (7)
C7A—C8A—H8A	119.9	O1B ⁱ —Ba1—N2	70.89 (7)
C10A—C8A—H8A	119.9	N1—Ba1—N2	55.74 (7)
C10B—C9B—C7B	120.2 (4)	O1B—Ba1—O2A ⁱⁱ	104.64 (6)
C10B—C9B—H9B	119.9	O1A—Ba1—O2A ⁱⁱ	63.90 (6)
C7B—C9B—H9B	119.9	O2B ⁱ —Ba1—O2A ⁱⁱ	94.17 (7)
C4A—C10A—C8A	119.0 (5)	O2A ^{iv} —Ba1—O2A ⁱⁱ	103.62 (5)
C4A—C10A—H10A	120.5	O1A ⁱⁱ —Ba1—O2A ⁱⁱ	44.06 (6)
C8A—C10A—H10A	120.5	O1B ⁱ —Ba1—O2A ⁱⁱ	66.22 (6)
C9B—C10B—C4B	121.0 (4)	N1—Ba1—O2A ⁱⁱ	174.33 (6)
C9B—C10B—H10B	119.5	N2—Ba1—O2A ⁱⁱ	125.69 (6)
C4B—C10B—H10B	119.5	O1B—Ba1—C1B ⁱ	174.52 (7)
N1—C11—C12	123.8 (3)	O1A—Ba1—C1B ⁱ	95.98 (7)
N1—C11—H11	118.1	O2B ⁱ —Ba1—C1B ⁱ	22.64 (7)
C12—C11—H11	118.1	O2A ^{iv} —Ba1—C1B ⁱ	111.18 (7)
C13—C12—C11	119.1 (3)	O1A ⁱⁱ —Ba1—C1B ⁱ	111.41 (7)
C13—C12—H12	120.5	O1B ⁱ —Ba1—C1B ⁱ	23.22 (6)
C11—C12—H12	120.5	N1—Ba1—C1B ⁱ	106.20 (7)
C12—C13—C14	119.7 (3)	N2—Ba1—C1B ⁱ	73.86 (7)
C12—C13—H13	120.1	O2A ⁱⁱ —Ba1—C1B ⁱ	79.23 (7)
C14—C13—H13	120.1	O1B—Ba1—C1A ⁱⁱ	86.61 (7)
C13—C14—C22	117.5 (3)	O1A—Ba1—C1A ⁱⁱ	73.36 (7)
C13—C14—C15	123.1 (3)	O2B ⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	108.06 (7)
C22—C14—C15	119.4 (3)	O2A ^{iv} —Ba1—C1A ⁱⁱ	85.76 (7)
C16—C15—C14	121.3 (3)	O1A ⁱⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	22.41 (6)

C16—C15—H15	119.3	O1B ⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	88.00 (6)
C14—C15—H15	119.3	N1—Ba1—C1A ⁱⁱ	153.69 (7)
C15—C16—C17	121.3 (3)	N2—Ba1—C1A ⁱⁱ	144.25 (7)
C15—C16—H16	119.3	O2A ⁱⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	22.28 (6)
C17—C16—H16	119.3	C1B ⁱ —Ba1—C1A ⁱⁱ	98.03 (7)
C18—C17—C21	116.5 (3)	O1B—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	42.19 (4)
C18—C17—C16	123.3 (3)	O1A—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	104.02 (5)
C21—C17—C16	120.2 (3)	O2B ⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	131.02 (5)
C19—C18—C17	120.2 (3)	O2A ^{iv} —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	43.86 (5)
C19—C18—H18	119.9	O1A ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	39.28 (4)
C17—C18—H18	119.9	O1B ⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	146.35 (4)
C18—C19—C20	118.5 (3)	N1—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	94.03 (5)
C18—C19—H19	120.7	N2—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	141.58 (5)
C20—C19—H19	120.7	O2A ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	82.19 (4)
N2—C20—C19	124.1 (3)	C1B ⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	143.09 (5)
N2—C20—H20	118	C1A ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ⁱⁱ	59.91 (5)
O2A—C1A—C2A—C3A	20.4 (5)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O1A	−120.62 (7)
O1A—C1A—C2A—C3A	−156.8 (3)	C1B—O1B—Ba1—O2B ⁱ	−32.9 (6)
Ba1 ⁱ —C1A—C2A—C3A	−77.9 (7)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O2B ⁱ	84.22 (18)
O2B—C1B—C2B—C3B	11.0 (5)	C1B—O1B—Ba1—O2A ^{iv}	−77.5 (5)
O1B—C1B—C2B—C3B	−169.9 (3)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O2A ^{iv}	39.68 (6)
C1A—C2A—C3A—C4A	173.1 (3)	C1B—O1B—Ba1—O1A ⁱⁱ	−145.3 (5)
C1B—C2B—C3B—C4B	−176.1 (3)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O1A ⁱⁱ	−28.19 (6)
C2A—C3A—C4A—C10A	21.6 (6)	C1B—O1B—Ba1—O1B ⁱ	118.2 (4)
C2A—C3A—C4A—C5A	−159.3 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O1B ⁱ	−124.62 (13)
C2B—C3B—C4B—C5B	22.1 (6)	C1B—O1B—Ba1—N1	4.0 (5)
C2B—C3B—C4B—C10B	−159.7 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—N1	121.13 (8)
C10A—C4A—C5A—C6A	−2.8 (7)	C1B—O1B—Ba1—N2	51.2 (5)
C3A—C4A—C5A—C6A	178.0 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—N2	168.33 (6)
C10B—C4B—C5B—C6B	0.2 (6)	C1B—O1B—Ba1—O2A ⁱⁱ	−177.3 (5)
C3B—C4B—C5B—C6B	178.4 (4)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—O2A ⁱⁱ	−60.16 (7)
C4A—C5A—C6A—C7A	1.3 (8)	C1B—O1B—Ba1—C1A ⁱⁱ	−164.1 (5)
C4B—C5B—C6B—C7B	1.5 (7)	Ba1 ⁱⁱ —O1B—Ba1—C1A ⁱⁱ	−46.97 (7)
C5A—C6A—C7A—C8A	1.8 (10)	C1B—O1B—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	−117.1 (5)
C5B—C6B—C7B—C9B	−1.7 (7)	C1A—O1A—Ba1—O1B	−88.1 (4)
C6A—C7A—C8A—C10A	−3.3 (11)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O1B	153.97 (8)
C6B—C7B—C9B—C10B	0.3 (7)	C1A—O1A—Ba1—O2B ⁱ	81.2 (4)
C5A—C4A—C10A—C8A	1.3 (8)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O2B ⁱ	−36.69 (10)
C3A—C4A—C10A—C8A	−179.6 (5)	C1A—O1A—Ba1—O2A ^{iv}	−125.2 (3)
C7A—C8A—C10A—C4A	1.7 (10)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O2A ^{iv}	116.88 (11)
C7B—C9B—C10B—C4B	1.4 (6)	C1A—O1A—Ba1—O1A ⁱⁱ	−161.9 (4)
C5B—C4B—C10B—C9B	−1.6 (6)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O1A ⁱⁱ	80.22 (5)
C3B—C4B—C10B—C9B	−179.9 (3)	C1A—O1A—Ba1—O1B ⁱ	90.2 (4)
N1—C11—C12—C13	0.0 (5)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O1B ⁱ	−27.77 (6)
C11—C12—C13—C14	−0.8 (5)	C1A—O1A—Ba1—N1	−23.9 (4)
C12—C13—C14—C22	0.9 (5)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—N1	−141.85 (6)
C12—C13—C14—C15	−178.6 (3)	C1A—O1A—Ba1—N2	15.5 (4)

C13—C14—C15—C16	178.6 (4)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—N2	−102.42 (8)
C22—C14—C15—C16	−1.0 (5)	C1A—O1A—Ba1—O2A ⁱⁱ	161.5 (4)
C14—C15—C16—C17	2.3 (6)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—O2A ⁱⁱ	43.57 (6)
C15—C16—C17—C18	176.2 (4)	C1A—O1A—Ba1—C1B ⁱ	86.6 (4)
C15—C16—C17—C21	−1.4 (5)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—C1B ⁱ	−31.33 (8)
C21—C17—C18—C19	0.9 (5)	C1A—O1A—Ba1—C1A ⁱⁱ	−176.8 (4)
C16—C17—C18—C19	−176.8 (4)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—C1A ⁱⁱ	65.28 (7)
C17—C18—C19—C20	−1.0 (6)	C1A—O1A—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	−124.7 (4)
C18—C19—C20—N2	0.0 (6)	Ba1 ⁱ —O1A—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	117.40 (5)
C18—C17—C21—N2	0.1 (4)	C11—N1—Ba1—O1B	−61.9 (2)
C16—C17—C21—N2	177.9 (3)	C22—N1—Ba1—O1B	106.4 (2)
C18—C17—C21—C22	−178.6 (3)	C11—N1—Ba1—O1A	−133.9 (2)
C16—C17—C21—C22	−0.8 (4)	C22—N1—Ba1—O1A	34.5 (2)
C13—C14—C22—N1	−0.3 (4)	C11—N1—Ba1—O2B ⁱ	104.6 (2)
C15—C14—C22—N1	179.3 (3)	C22—N1—Ba1—O2B ⁱ	−87.1 (2)
C13—C14—C22—C21	179.2 (3)	C11—N1—Ba1—O2A ^{iv}	13.6 (2)
C15—C14—C22—C21	−1.2 (4)	C22—N1—Ba1—O2A ^{iv}	−178.0 (2)
N2—C21—C22—N1	2.9 (4)	C11—N1—Ba1—O1A ⁱⁱ	−20.0 (3)
C17—C21—C22—N1	−178.4 (3)	C22—N1—Ba1—O1A ⁱⁱ	148.41 (19)
N2—C21—C22—C14	−176.7 (3)	C11—N1—Ba1—O1B ⁱ	143.5 (2)
C17—C21—C22—C14	2.0 (4)	C22—N1—Ba1—O1B ⁱ	−48.1 (2)
C12—C11—N1—C22	0.6 (5)	C11—N1—Ba1—N2	178.8 (3)
C12—C11—N1—Ba1	169.7 (3)	C22—N1—Ba1—N2	−12.8 (2)
C14—C22—N1—C11	−0.5 (4)	C11—N1—Ba1—C1B ⁱ	122.0 (2)
C21—C22—N1—C11	−180.0 (3)	C22—N1—Ba1—C1B ⁱ	−69.6 (2)
C14—C22—N1—Ba1	−169.0 (2)	C11—N1—Ba1—C1A ⁱⁱ	−34.3 (3)
C21—C22—N1—Ba1	11.5 (3)	C22—N1—Ba1—C1A ⁱⁱ	134.1 (2)
C19—C20—N2—C21	1.0 (5)	C11—N1—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	−26.8 (2)
C19—C20—N2—Ba1	−166.1 (3)	C22—N1—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	141.6 (2)
C17—C21—N2—C20	−1.0 (4)	C20—N2—Ba1—O1B	124.2 (2)
C22—C21—N2—C20	177.6 (3)	C21—N2—Ba1—O1B	−42.3 (2)
C17—C21—N2—Ba1	165.8 (2)	C20—N2—Ba1—O1A	45.6 (2)
C22—C21—N2—Ba1	−15.6 (3)	C21—N2—Ba1—O1A	−121.0 (2)
O2A—C1A—O1A—Ba1	−138.8 (3)	C20—N2—Ba1—O2B ⁱ	−79.0 (2)
C2A—C1A—O1A—Ba1	38.4 (5)	C21—N2—Ba1—O2B ⁱ	114.4 (2)
Ba1 ⁱ —C1A—O1A—Ba1	−118.5 (4)	C20—N2—Ba1—O2A ^{iv}	−160.4 (2)
O2A—C1A—O1A—Ba1 ⁱ	−20.3 (3)	C21—N2—Ba1—O2A ^{iv}	33.0 (2)
C2A—C1A—O1A—Ba1 ⁱ	156.9 (2)	C20—N2—Ba1—O1A ⁱⁱ	54.7 (4)
O2B—C1B—O1B—Ba1	122.3 (4)	C21—N2—Ba1—O1A ⁱⁱ	−111.9 (3)
C2B—C1B—O1B—Ba1	−56.7 (6)	C20—N2—Ba1—O1B ⁱ	−31.9 (2)
Ba1 ⁱⁱ —C1B—O1B—Ba1	118.5 (5)	C21—N2—Ba1—O1B ⁱ	161.5 (2)
O2B—C1B—O1B—Ba1 ⁱⁱ	3.8 (3)	C20—N2—Ba1—N1	−179.3 (3)
C2B—C1B—O1B—Ba1 ⁱⁱ	−175.3 (2)	C21—N2—Ba1—N1	14.09 (19)
O1A—C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	129.4 (4)	C20—N2—Ba1—O2A ⁱⁱ	7.4 (3)
C2A—C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	−47.7 (6)	C21—N2—Ba1—O2A ⁱⁱ	−159.21 (19)
Ba1 ⁱ —C1A—O2A—Ba1 ⁱⁱⁱ	109.8 (4)	C20—N2—Ba1—C1B ⁱ	−56.1 (2)
O1A—C1A—O2A—Ba1 ⁱ	19.6 (3)	C21—N2—Ba1—C1B ⁱ	137.4 (2)
C2A—C1A—O2A—Ba1 ⁱ	−157.5 (2)	C20—N2—Ba1—C1A ⁱⁱ	25.1 (3)

O1B—C1B—O2B—Ba1 ⁱⁱ	−4.0 (3)	C21—N2—Ba1—C1A ⁱⁱ	−141.46 (19)
C2B—C1B—O2B—Ba1 ⁱⁱ	175.0 (2)	C20—N2—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	136.9 (2)
C1B—O1B—Ba1—O1A	122.2 (5)	C21—N2—Ba1—Ba1 ⁱⁱ	−29.7 (2)

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

Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}$, $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C3A—H3A $\cdots$ O2A	0.93	2.51	2.846 (5)	102
C3A—H3A $\cdots$ O2B ^v	0.93	2.57	3.418 (4)	152
C3B—H3B $\cdots$ O2B	0.93	2.53	2.843 (5)	100
C11—H11 $\cdots$ O2A ^{iv}	0.93	2.54	3.303 (5)	140
C13—H13 $\cdots$ O2B ^{vi}	0.93	2.60	3.379 (6)	142
C20—H20 $\cdots$ O1B ⁱ	0.93	2.54	3.248 (5)	133

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

Abstract

The main purpose of this thesis is based on the synthesis and characterization of new coordination compounds based on alkaline-earth metals. Two synthesis methods were used to prepare these materials: synthesis by way of chemistry in solution and by solvothermal route. The structural study and physico-chemical characterization of these compounds was achieved by several techniques such as: spectroscopie IR, UV spectroscopy, X-ray fluorescence, crystal structures of materials hybrids have been solved by X-ray single crystal and thermal behaviors were studied by thermogravimetry, has fully describe the mechanisms of the decomposition of the solid. Likewise, the influence of the bond strength within the hydrogen-bonding network on both the structure stability has been evidenced within these architectures.

Initially, the synthesis and the structural characterization by X-ray diffraction as well as the study of the physico-chemical and photophysical properties and the thermal stability by the use of cinnamic acid associated with the Co-ligand 1, 10'-phenanthroline led to the production of four coordination polymers.

In a second step, we describe the preparation of a dicarboxylate ligand on imidazolium H(S,S-diLeuIm) and the synthesis of three complexes by aqueous solution method based on K, Sr, Ba and characterized by methods IR, RMN spectroscopy and EM-MS mass.

Key words: coordination polymers, alkaline earths metals, crystalline structure, 1,10'-phenanthroline, imidazolium, IR, RMN, EM-MS, thermal analysis, topologies analysis.

الملخص

يعتمد الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة على تصنيع مركبات على أساس المعادن الأرضية القلوية وذلك عن طريق كيمياء المحاليل و المذيبات الحرارية.

في الجزء الأول, أدى التركيب والتوصيف الهيكلي بواسطة حيود الأشعة السينية ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية بطرق التحليل الطيفي المختلفة وكذلك الثبات الحراري باستخدام حمض السيناميك ومخلب ثانوي من نوع متعدد البيريدين المتمثل في : 1,10'-phénanthroline الحصول على أربع مركبات تنسيق.

في الجزء الثاني, نصف تحضير مخلب ثنائي الكربوكسيل من نوع $H(S,S-diLeuIm)$ وثلاثة مركبات على أساس البوتاسيوم والسترونسيوم والباريوم بطريقة المحلول المائي وتحليلها بواسطة طرق التحاليل الطيفية تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي وقياس الطيف الكتلي.

الكلمات المفتاحية : المعادن الأرضية القلوية, حيود الأشعة السينية, مذيب حراري, 1,10'-phénanthroline, $H(S,S-diLeuIm)$, الطرق الطيفية بالأشعة تحت الحمراء, الرنين المغناطيسي, مطياف الكتلة.

Résumé

L'objet principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés de coordination à base d'alcalino-terreux synthétisés par voie de chimie en solution et par voie solvothermale. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés a été réalisée par plusieurs techniques telles que : la spectroscopie IR, la spectroscopie UV, la fluorescence X, les structures cristallines de ces matériaux ont été résolues par diffraction des rayons X par monocristal et les comportements thermiques ont été étudiés par thermogravimétrie qui nous a permis de décrire totalement les mécanismes de la décomposition de ces solides. De même, l'influence de la force du réseau de liaisons hydrogène sur la stabilité de l'édifice cristallin a été mise en évidence au sein des architectures.

Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation structurale ainsi l'étude des propriétés physico-chimiques, photophysiques et la stabilité thermique par l'utilisation de l'acide cinnamique associé au Co-ligand 1,10-phenanthroline a conduit l'obtention de quatre polymères de coordination.

Dans un second temps, nous décrivons la préparation d'un ligand dicarboxylate à base d'imidazolium H(S,S-diLeuIm) et la synthèse de trois complexes à base de Ba, Sr, K, par méthode de solution aqueuse caractérisés par méthodes spectroscopiques IR et RMN et masse EM-MS.

Mots clés : Polymères de coordination ; métaux alcalino-terreux, 1,10-phenanthroline, imidazolium, spectroscopiques IR et RMN et masse EM-MS, structure cristalline, analyse thermique, surface Hirshfeld, topologies.