

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Frères Mentouri Constantine-1  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

N° d'ordre : .....

Série : .....

## **THÈSE**

Présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de doctorat en sciences  
Option: Cristalochimie  
Par

**Nasreddine HADJADJ**

Intitulée

### **Synthèse, caractérisation et propriétés de nouveaux matériaux à base de Bore**

---

**Soutenue le 20/05/2021**

**Devant le jury composé de**

**Mr. H. MERAZIG**..... Président

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

**Mme L. BENDJEDDOU** .....Rapporteur

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

**Mr. L. KABOUB** .....Examineur

Professeur. Université Ferhat-Abbas Setif 1

**Mr. S. BOUACIDA** .....Examineur

Professeur. Université Larbi Ben M'hidi O.E.B

*Je dédie cette thèse*

*A mes PARENTS, mes FRERES et SOEURS*

*A ma FEMME*

*A ma grande fille IKRAM*

*et*

*Le petit homme DJED*

## *Remerciement :*

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l'unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 'URCHEMS, sous la direction de Madame **Lamia BENDJEDDOU** Professeur à l'université frères Mentouri qui a fait preuve durant ces années de patience, gentillesse et de disponibilité à mon égard. J'ai pu bénéficier de son expérience et de sa compétence dans le domaine.

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Hocine MERAZIG** Professeur à l'université frères Mentouri et directeur de l'unité URCHEMS, pour son aide et ses conseils précieux au niveau professionnel que privé.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur **Lekhmissi KABOUB**, professeur à l'université Ferhat-Abbas Setif-1 et à monsieur **Soufiane. BOUACIDA** Professeur à Université Larbi Ben M'hidi O.E.B pour avoir accepté de juger ce travail.

Tous mes sincères remerciement vont aussi à mes collègues du laboratoire.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, durant toutes ces années.

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
Références.....	3

## Partie I

### Bibliographie sur le Bore et ses composés

1. Introduction.....	4
2. Historique du Bore.....	5
3. Les composés du Bore.....	9
3.1 Acide Borique.....	9
3.2 Les Borures.....	10
3.2.1 Les Borures métalliques.....	10
3.3 Les Borates.....	14
4. Les propriétés des composés du Bore.....	17
4.1 Magnétiques.....	17
4.2 Luminescence.....	18
4.3 Optique Non linéaire (ONL).....	20
4.4 Electrochimiques.....	20
4.5 Microporosité.....	21
Références.....	22

## Partie II

### Résultats expérimentaux et discussions

#### Chapitre I : Synthèse, caractérisations et propriétés de trois Borates non métalliques

1. Introduction.....	25
2. Synthèse des trois nouveaux composés.....	25
3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	26
4. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	29
4.1 Collecte des données.....	29
4.2 Résolution et affinement des structures.....	29
4.3 Étude structurale des trois composés.....	31
4.3.1 Description de la structure cristalline du composé (I), diethylammonium bis (2-oxidobenzoato- $k^2O^1,O^2$ )borate, $[C_4H_{12}N]^+$ , $[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$ .....	32

4.3.2	Description de la structure cristalline du composé(II), propylammoniumbis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1, O^2$ )-borate, $[C_3H_{10}N]^+ [BO_4(C_7H_4O)_2]^-$ .....	35
4.3.3	Description de la structure cristalline du composé (III); pyridinium bis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1, O^2$ )-borate, $[C_5H_6N]^+ [BO_4(C_7H_4O)_2]^-$ .....	37
<b>5.</b>	Analyse des surfaces Hirshfeld.....	<b>40</b>
5.1	Introduction et définition.....	40
5.2	Analyse des surfaces Hirshfeld des trois composés.....	41
6.	Spectrophotométrie UV-Visible.....	44
7.	Étude des propriétés spectroscopiques par fluorimétrie.....	45
8.	Étude par calculs théoriques (TDDFT) l'absorption des composés.....	46
8.1.	Méthodologie des calculs.....	46
8.2.	Discussion.....	48
9.	Conclusion.....	51
	Références.....	52

## **Chapitre II : Synthèses, caractérisations et propriétés de deux oxoborates**

1.	Introduction.....	55
2.	Synthèse, caractérisation, étude structurale, analyse de surface Hirshfeld et luminescence d'un nouveau composé hybride organique-inorganique trans-(dichloro-bis(ethylenediamine)-cobalt(III)) chloride boric acid monohydrate.....	
2.1	Synthèse.....	55
2.2	Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge.....	56
2.3	Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	57
2.3.1	Enregistrement des intensités.....	57
2.3.2	Résolution et affinement de la structure.....	57
2.4	Étude structurale du complexe (I) .....	58
2.4.1	Description de la structure cristalline .....	58
2.4.2	Les liaisons hydrogène.....	61
2.5	Analyse des surfaces Hirshfeld du composé trans-dichloro-bis(éthane-1,2-diamine)-cobalt(III) acide borique monohydraté.....	65
2.6	Étude des propriétés spectroscopiques par fluorimétrie.....	66
2.7	Étude par calculs théoriques DFT et TDDFT.....	67
3.	Synthèse, caractérisation, étude structurale du Borate de zinc $B_2O_6Zn_3$ .....	69

3.1	Introduction.....	69
3.2.1	Synthèse du Borate de zinc $B_2O_6Zn_3$ .....	69
3.3	Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	70
3.3.1	Enregistrement des intensités.....	70
3.3.2	Résolution et affinement de la structure.....	70
3.4	Description de la structure cristalline du Borate de zinc $B_2O_6Zn_3$ .....	71
4.	Conclusion.....	75
	Références.....	77
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>81</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>83</b>

# **Introduction Générale**

## **Introduction générale**

La cristallographie est une science aux multiples facettes, qui se focalise sur la détermination et la compréhension des structures cristallines, éventuellement par les filiations structurales, mais qui vise usuellement l'établissement de relations composition-structure-propriétés. La cristallographie est rarement une activité exclusive, et le cristallographe verra fréquemment ses activités s'orienter vers la chimie, par exemple pour comprendre l'influence de diverses voies de synthèse sur la structure cristalline d'un matériau, ou en rationalisant celle-ci sur la base de la liaison chimique. Le cristallographe peut aussi s'orienter vers la physique, pour avoir une connaissance approfondie des propriétés auxquelles il s'intéresse, voire tirer avantage de leur modélisation. La science des matériaux est également un domaine d'une grande influence sur la cristallographie, car la mise en forme d'un matériau peut grandement influencer sur les propriétés de celui-ci, voire donner accès à des informations clés pour sa compréhension fondamentale. Finalement, parce que la structure cristalline des solides peut difficilement faire l'objet de prévisions, la cristallographie est une activité empirique qui s'appuie essentiellement sur l'étude comparative des faits expérimentaux, pour extraire des tendances au sein d'une famille de matériaux, voire entre différentes familles. C'est cette démarche cristallographique qui a conduit les chercheurs à isoler la famille des borates, des matériaux à multiples propriétés et divers applications. Parmi elles, la fabrication des lampes fluorescentes, dans les écrans à tube cathodique, les écrans électroluminescents, et les écrans et panneaux à plasma. Les borates sont aussi utilisés dans les équipements médicaux comme les écrans renforceurs de rayons X, les caméras gamma, et la tomographie d'émission de positons, ils sont aussi largement utilisés dans le domaine scientifique comme pour la détection en physique des particules de hautes énergies, dans la calorimétrie électromagnétique et en industrie dans le contrôle de procédés, et des systèmes de sécurité [1]. Les borates sont des matériaux qui présentent souvent des propriétés en optique non-linéaire, et dans certains cas, ils associent effet laser et doubleur de fréquence [2]. La chimie des borates se caractérise par l'auto-assemblage du bore en structures polyborates complexes, qui implique la condensation d'espèces d'hydroxy borate avec des cations métalliques : alcalins, alcalino-terreux, des terres rares et de transition [3], ou non métalliques [4] dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. En termes d'aspect structurel les borates présentent, des atomes de bore liés à trois ou quatre atomes d'oxygène, formant respectivement une géométrie trigonale  $\text{BO}_3$ , ou tétraédrique  $\text{BO}_4$  [5]. Les groupes  $\text{BO}_4$  et  $\text{BO}_3$  forment des structures anioniques polynucléaires constituées généralement d'anneaux isolés, de cage ou de chaîne infinies et des structures en couches [6].



L'objectif de notre travail est d'élaborer de nouvelles familles de matériaux à base de bore présentant des propriétés physiques, basés sur l'auto-assemblage d'entités organiques et inorganiques et de complexation.

Ce manuscrit est organisé en deux parties distinctes, l'une théorique et l'autre expérimentale.

- La première partie présente une recherche bibliographique très approfondie sur le Bore et ces différents composés, ainsi que leurs différentes propriétés.

- La deuxième partie est formée de deux chapitres.

- Le premier chapitre de cette partie consiste en la synthèse, caractérisation par différentes méthodes spectroscopiques IR et UV-visible, diffraction de RX sur monocristal, analyse des surfaces Hirshfeld, fluorescence et calculs par TD-DFT d'une nouvelle famille de borate non métallique : diethylammonium bis(2-oxidobenzoato-  $\kappa^2O^1, O^2$ )borate, **(I)**, propylammonium bis(2-oxidobenzoato-  $\kappa^2O^1, O^2$ )borate, **(II)**, pyridinium bis(2-oxidobenzoato-  $\kappa^2O^1, O^2$ )borate **(III)**.

- Le deuxième chapitre est relatif respectivement à la synthèse, caractérisation par spectroscopie IR, diffraction de RX sur monocristal, analyse de surface Hirshfeld, fluorescence et calculs par TD-DFT d'un nouveau complexe de coordination à base de Co(III), et la synthèse et caractérisation d'un nouveau polymère inorganique à base de zinc.

Enfin la conclusion générale sera l'occasion de faire un bilan de ce travail, et de discuter des perspectives ouvertes de ce travail de doctorat.

Les résultats obtenus durant ce travail ont fait l'objet d'une publication internationale. (Acta Crystallographica C (2018)).

## Références

- [1] (a) P. Maestro et D. Huguenin, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 520-528 ; (b) G. Blasse, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 529-533 ; (c) G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Ed. Springer-Verlag (1994); (d) A. Morell et N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.* 140(7) (1993) 2019-2021; (e) I. Koiwa, Y. Terao et H. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 138(7) (1991) 2075-2081; (f) J. Koike, T. Kojima, R. Toyonago, A. Kagami, T. Hase, S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.* 126(6) (1979) 1008-1010.
- [2] (a) D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, *Solid State Comm.* vol. 114 1 (2000) 21-25; (b) E.V. Koporulina, N.I. Leonyuk, S.N. Barilo, L.A., Kurnevich, G.L. Bychkov, A.V. Mokhov, G. Bocelli, L. Righi, *J. Cryst. Growth.* 198/199 (1999) 460-465; (c) A. Majchrowski et J. Zmija, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1378 (1997) 52-5; (d) G. Aka, A. Kahn-Arari, D. Vivien, J.M. Benitez, F. Salin et J. Godard, *Eur. J. Solid State Inorg Chem.* 33 8 (1996) 727-736. (e) C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng et L. Yui, *Nature.* 373 (1995) 322-324.
- [3] (a) D.M. Schubert, M.Z. Visi, S. Khan, C.B. Knobler. *Inorganic chemistry* 47(11) (2008) 4740-4745; (b) Z.-H. Liu, J.-J. Zhang, W.-J. Zhang. *Inorganica chimica acta* 359(2) (2006) 519-524; (c) G.-M. Wang, Y.-Q. Sun, G.-Y. Yang. *Journal of Solid State Chemistry* 179(5) (2006) 1545-1553; (d) G.-M. Wang, Y.-Q. Sun, G.-Y. Yang. *Journal of Solid State Chemistry* 178(3) (2005) 729-735; (e) H.-X. Zhang, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 60(6) (2004) m241-m243 ; (f) H.H.-Y. Sung, M. Wu, I.D. Williams. *Inorganic Chemistry Communications* 3(8) (2000) 401-404.
- [4] (a) Z. Yang, S. Yang, G. Li, J. Lin. *Acta Physico-Chimica Sinica* 23(3) (2007) 284-288; (b) S. Yang, G. Li, S. Tian, F. Liao, M. Xiong, J. Lin. *Journal of Solid State Chemistry* 180(8) (2007) 2225-2232; (c) Z.-H. Liu, L.-Q. Li, W.-J. Zhang. *Inorganic chemistry* 45(4) (2006) 1430-1432; (d) M.Z. Visi, C.B. Knobler, J.J. Owen, M.I. Khan, D.M. Schubert. *Crystal growth & design* 6(2) (2006) 538-545; (e) C.J. Carmalt, W. Clegg, A.H. Cowley, F.J. Lawlor, T.B. Marder, N.C. Norman, C.R. Rice, O.J. Sandoval, A.J. Scott. *Polyhedron* 16(13) (1997) 2325-2328; (f) T. Weakley. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 41(3) (1985) 377-379; (g) A. Batsanov, E. Nava, Y.T. Struchkov, V. Akimov. *Crystal structure communications* 11(4) (1982) 1629-1633/
- [5] (a) M.A. Beckett, S.J. Coles, R.A. Davies, P.N. Horton, C.L. Jones. *Dalton Transactions* 44(15) (2015) 7032-7040; (b) M.A. Beckett, P.N. Horton, S.J. Coles, D.W. Martin. *Inorganic chemistry* 50(23) (2011) 12215-12218; (c) D.M. Schubert, M.Z. Visi, C.B. Knobler. *Inorganic chemistry* 39(11) (2000) 2250-2251; (d) M. Touboul, N. Penin, G. Nowogrocki. *Journal of solid state chemistry* 143(2) (1999) 260-265.
- [6] (a) N. Penin, M. Touboul, G. Nowogrocki. *Journal of Solid State Chemistry* 168(1) (2002) 316-321; (b) H. Huppertz, B. von der Eltz. *Journal of the American Chemical Society* 124(32) (2002) 9376-9377.

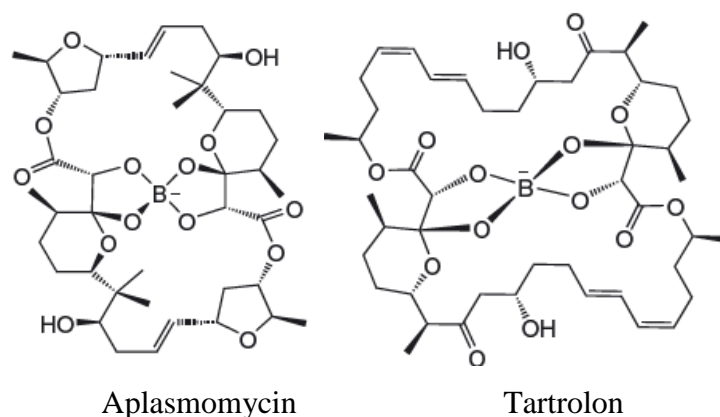
# **Partie I**

## **Bibliographie sur le Bore et ses composés**

## 1 Introduction

Le bore, cinquième élément dans le 13<sup>ème</sup> groupe du tableau périodique, avec l'aluminium, le gallium, l'indium, et le thallium, a un nombre atomique de 5 et une masse atomique relative de 10.81 amu, représentant un mélange d'isotopes de 19% de <sup>10</sup>B et 81% de <sup>11</sup>B. Dans la nature le bore n'est jamais trouvé sous sa forme élémentaire, il est généralement lié avec l'oxygène ou d'autres éléments non métalliques formant différents composés appelés Borate. Le bore possède certaines propriétés métalliques et est parfois classifié comme métalloïde. Contrairement aux autres éléments du groupe 13, le bore est un élément du groupe des semi-conducteurs, dont les températures de fusion et d'ébullition sont très élevées (respectivement 2300°C et 2550°C).

Le bore qui est connu comme un oligo-élément et nécessaire à la croissance et développement des mammifères et des plantes [1]. Il joue un rôle important dans le fonctionnement des parois cellulaires des plantes grâce à la réticulation via la formation d'ester avec des glucides (Figure. 1) et dans l'absorption du fer chez les bactéries marines [2], tout comme il a une importance nutritionnelle pour les vertébrés, car il contribue à la formation de l'os [3].



**Figure 1.** Antibiotique à activité antipaludique

Le bore d'origine naturelle est largement distribué dans l'environnement. À l'exception de quelques rares minéraux fluorures de bore, seuls les composés bore-oxygène se trouvent dans la nature. Le bore a également été identifié dans l'espace, le soleil et d'autres étoiles. À une concentration d'environ 0,001% seulement de la croûte terrestre. Le bore est un élément relativement rare, cependant, il est largement distribué et se trouve à des niveaux mesurables dans pratiquement toutes les eaux naturelles, où il existe principalement sous forme d'acide borique,  $B(OH)_3$ , et dans une moindre mesure comme base conjuguée,  $B(OH)_4^-$ . Les eaux océaniques contiennent environ 4,6 mg/L d'acide borique, ce qui en fait le 10<sup>ème</sup> élément le

plus abondant dans l'eau de mer après l'hydrogène et l'oxygène [4]. Les lacs et les rivières d'eau douce ont généralement des concentrations beaucoup plus faibles, près de  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  de bore, mais peuvent contenir des niveaux significativement plus élevés [5]. Le bore se trouve généralement dans les sols à des niveaux de quelques microgrammes par gramme, bien que les concentrations varient considérablement. Plus de 230 minéraux de borate ont été caractérisés, mais les grands gisements de minerais de borate de qualité suffisante pour une exploitation rentable sont rares. Ces dépôts se trouvent principalement dans les régions volcaniques [6].

Le bore est unique et présente une chimie inhabituelle dans tous ses composés, qui ressemble plus à celle du silicium et du carbone qu'aux éléments métalliques du groupe 13. La structure électronique du bore,  $1s^2 2s^2 2p^1$ , suggère qu'il devrait former des composés univalents, mais c'est rarement le cas et ces composés sont difficiles à préparer et à isoler. Le bore utilise ses trois électrons de valence pour former des composés covalents de type  $\text{BR}_3$ , où l'atome de bore est hybridé  $sp^2$  et R peut être un hydroxyle, alcoxyle, alkyle, halo, etc., ou des composés contenant des liaisons multicentriques déficitaires en électrons, comme on le trouve dans les hydrures de bore. La formation de trois liaisons covalentes fournit plus que suffisamment d'énergie pour compenser l'énergie requise pour l'hybridation  $sp^2$ . Les composés du type  $\text{BR}_3$  sont des molécules planes trigonales à six électrons, ayant une orbitale  $2p_z$  vide ou partiellement occupée. Ainsi, ils présentent une tendance à accepter des espèces donneurs d'électrons pour former des complexes tétraédriques souvent anioniques conformes à la règle d'octet. Le caractère acide de Lewis de nombreux composés du bore et la capacité du bore à participer aux liaisons multicentriques conduisent à une chimie vaste et complexe. Le bore forme exclusivement des liaisons covalentes dans une immense variété de composés. Il forme de fortes liaisons covalentes avec les éléments électronégatifs, notamment avec l'oxygène, et seul le fluor forme une liaison plus forte avec le bore. Une grande partie de la chimie du bore peut être considérée comme iono-covalente dans la mesure où le bore se trouve lié par covalence dans de nombreux anions complexes qui à leur tour forment des sels avec des espèces cationiques.

## 2 Historique du Bore

Les composés du bore étaient connus depuis l'antiquité, et son utilisation remonte à très loin dans l'histoire des civilisations. Par exemple, dans l'antiquité, les égyptiens utilisaient une roche évaporitique hydratée contenant des sels de borates pour le processus de momification,

due aux vertus antiseptiques du bore (collyre). Puis, en l'an 300 avant J-C, les chinois utilisaient les composés du bore par le biais de la glaise de borax. Les romains les ont ensuite utilisés pour la fabrication de verre puisque les propriétés cristallographiques du bore en font un excellent constructeur de réseau par substitution au Si. Ce procédé encore d'actualité puisque le pyrex est principalement composé de borosilicates. De nos jours, le bore est omniprésent puisqu'il est utilisé comme agent de blanchiment, dans les effets pyrotechniques (couleur verte), la fabrication d'engrais et les savons, dans l'industrie nucléaire et il est même pressenti comme futur combustible thermonucléaire dans la fusion aneutronique. Le bore lui-même a été produit pour la première fois sous une forme impure à 50% par Sir Humphry Davy en 1808 par électrolyse de l'acide borique et par Louis Joseph Gay-Lussac et Louis Jacques Thenard par réaction du potassium avec l'acide borique, et en 1824 par Jöns Jacob Berzélius par réduction métallique du borax (Figure. 2a) le tétraborate de sodium décahydraté  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , où le bore est tri et tétravalent. En 1895, Moissan produit du bore à 90%, par réduction du sesquioxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$  avec du magnésium métallique. Le bore a été également préparé pur à 99% à partir de sesquioxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Figure. 2b), en 1908 par le chimiste américain, Ezekiel Weintraub.

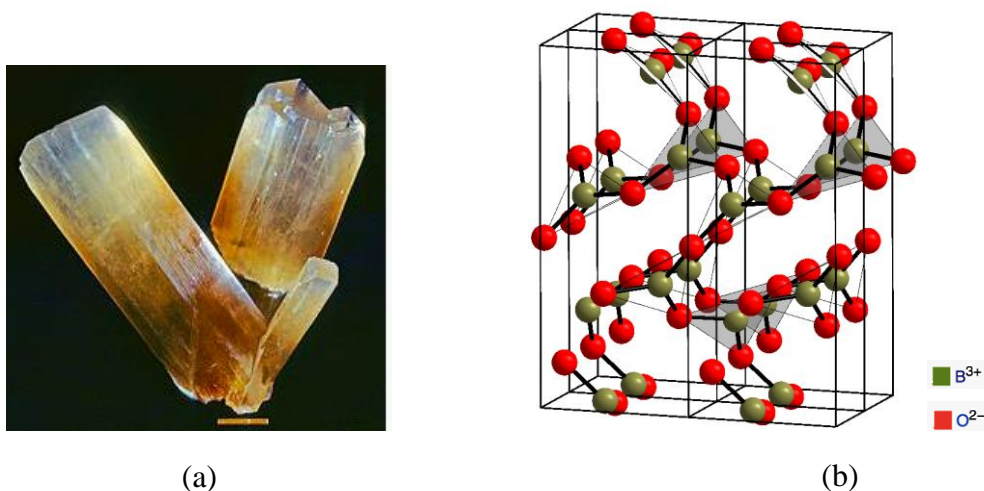


Figure 2. (a) Les cristaux de Borax (b) Sesquioxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$

Le bore continu à défier chimistes et physiciens, en effet en 2004, Jihua Chen et Vladimir Solozhenko ont obtenu un étrange matériau à base de bore à une pression de 200.000 atmosphères mais ne pouvaient en préciser ni la structure ni la composition. ils se sont alors tournés vers le grand théoricien de la cristallographie Artem Oganov, qui a utilisé un programme informatique faisant intervenir les équations de la mécanique quantique pour simuler ce qui avait dû se passer durant ces expériences à hautes pressions. Il a pu faire une

série de prédictions ensuite confirmées par les analyses de Carlo Gatti que c'est un cristal ionique de bore ! [7]. Un tel résultat semble de prime abord absurde car un cristal ionique nécessite deux atomes avec des électronégativités différentes. Mais la nature est astucieuse. deux types d'amas d'atomes se forment, présentant des propriétés électroniques bien différentes. Ainsi apparaissent des associations d'icosaèdres  $B_{12}$  et de paires  $B_2$  (Figure. 3) qui s'organisent comme les atomes de sodium et de chlore dans le sel de cuisine, l'archétype du cristal ionique.

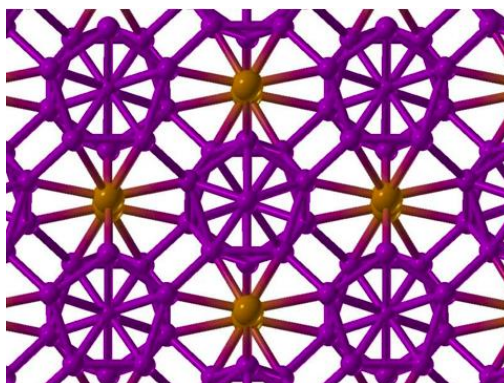


Figure. 3: Cristal ionique de bore

Le bore élémentaire est généralement isolé sous la forme d'un solide cristallin noir brillant et dur (9.4 sur l'échelle de Mohs) (Figure. 4a) ou d'un solide amorphe plus doux, brun et moins pur qui peut prendre la forme d'un matériau vitreux dense (Figure. 4b).

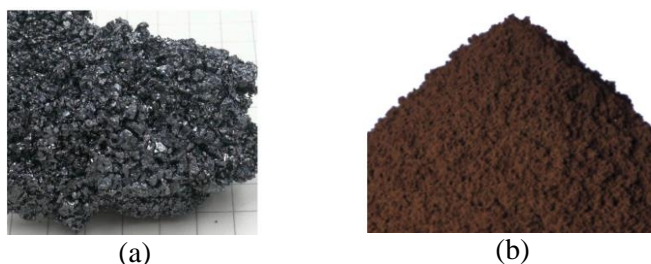
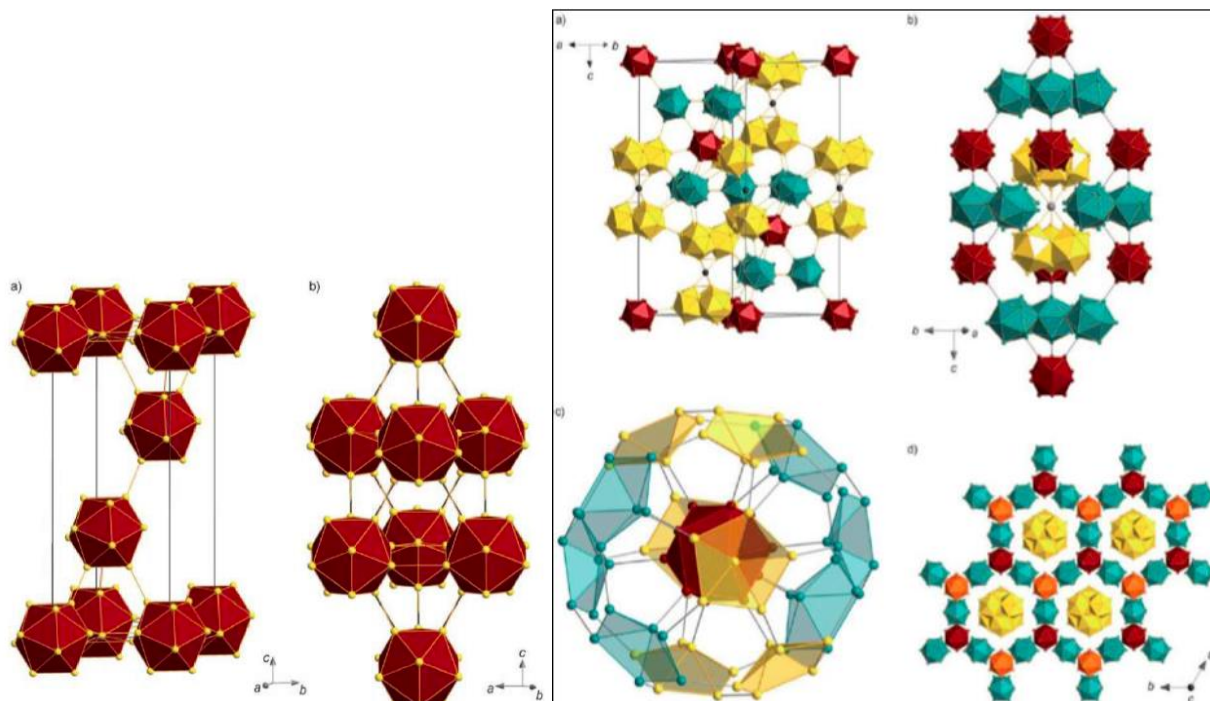


Figure 4. Les variétés allotropiques du Bore

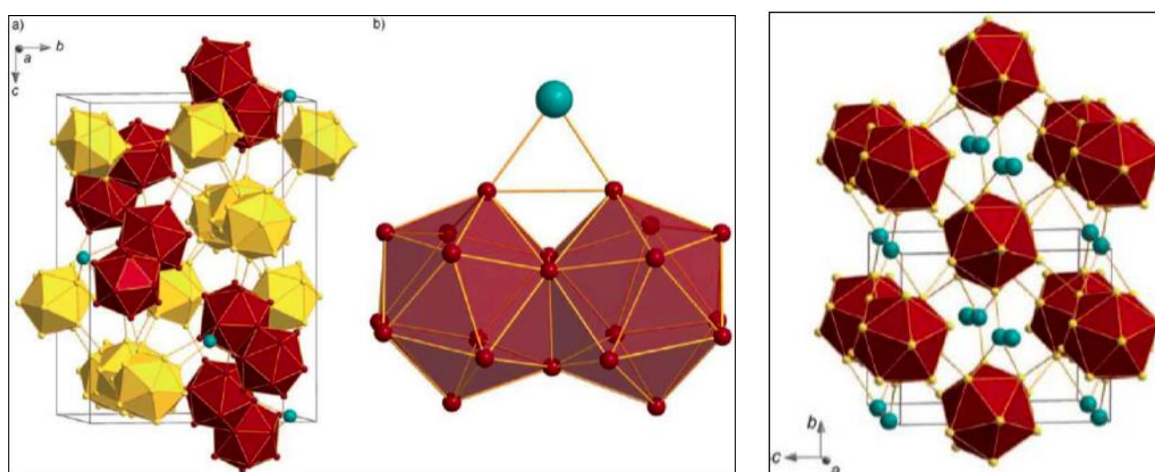
Les structures cristallines des diverses variétés du bore comptent parmi les plus complexes, cependant la difficulté de préparer ces composés avec un haut degré de pureté est bien souvent à l'origine des controverses suscitées par les nombreux travaux effectués dans ce domaine. C'est ainsi qu'a été attribué au bore un grand nombre de variétés cristallines, souvent stabilisées par la présence de faibles traces d'impuretés difficiles à éliminer, comme le carbone ou l'azote. Cependant, l'obtention de monocristaux de bore très pur a permis, de préciser les structures des variétés rhomboédriques (Figure . 5)  $\alpha$  [8] et  $\beta$  [9] (Figure . 5) de cet élément, la phase  $\alpha$ -rhomboédrique étant la phase de basse température, la phase  $\beta$  celle de

haute température. La transformation de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  est non réversible et s'effectue à 700°C.



**Figure 5.** La maille élémentaire de  $\alpha$ -B et  $\beta$ -B:  
**(a)** arrangement hexagonal et **(b)** arrangement rhomboédrique.  
**(c)** l'unité  $B_{84}$ , **(d)** réseau d'icosaèdres.

On note aussi la présence de la phase **t-II** [10], qui cristallise dans le système quadratique (Figure. 6a, 6b) et la phase  $\gamma$ - $B_{28}$  [11] obtenue sous une pression d'environ 20 GPa et 2000 K (Figure. 6c).



**Figure 6.** Structure de type t-II :  
**(a)** maille élémentaire, **(b)** l'unité  $B_{20}$ .  
**(c)** Arrangement d'icosaèdre et les paires B2 dans  $\gamma$ - $B_{28}$ .

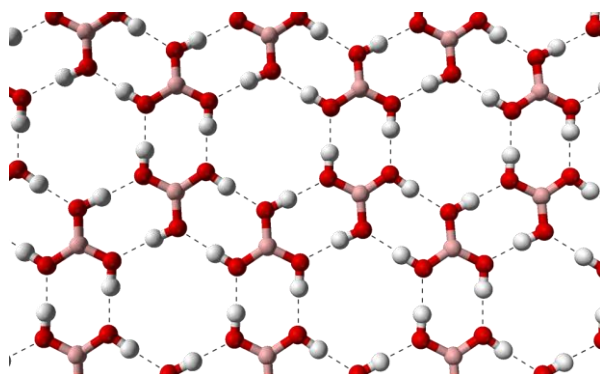


### 3 Les composés du Bore

Le Bore étant très réactif, il peut former en plus de l'acide borique, divers composés à savoir les borures, les borates.

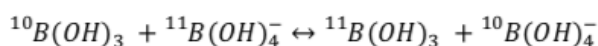
#### 3.1 L'acide Borique

La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique. L'acide borique, aussi appelé acide boracique ou acide orthoborique, est un corps minéral composé de formule brute  $H_3BO_3$  ou structurelle  $B(OH)_3$ , nommé autrefois sassoline. Ce solide blanc, parfois légèrement coloré, cristallise dans un réseau triclinique. Il se présente sous forme d'un solide cristallisé en paillettes nacrées. Il est souvent employé comme antiseptique, insecticide, absorbeur de neutrons dans les centrales nucléaires pour contrôler le taux de fission de l'uranium et comme précurseur d'autres composés chimiques. L'acide borique moléculaire peut provenir de la simple décomposition du minéral naturel nommée sassoline  $(B_2O_3)3H_2O$  qui, décrit par sa formule  $B(OH)_3$ , n'est qu'un assemblage de plans d'acide borique stabilisés par des liaisons hydrogène (Figure. 7).



**Figure 7.** Plan moléculaire d'acide borique dans la structure de la sassolite

Une fois mis en solution, il va principalement se retrouver sous la forme d'acide borique  $B(OH)_3$ , ou d'ion borate,  $B(OH)_4^-$ . Ce couple acide faible/base faible a une constante de dissociation de  $5.89 \times 10^{-10}$ , soit un pKa de 9.23 à 25°C dans un milieu infiniment dilué [12]. La différence de structure entre l'acide borique et l'ion borate donne lieu, en milieu aqueux, à la réaction d'échange isotopique suivante.



La constante d'équilibre de cette réaction, notée  $\alpha$ , prédit une signature isotopique en solution contrôlée par la répartition relative des espèces trigonales ( $B(OH)_3$ ), qui vont accumuler

l'isotope lourd, et tétraédriques ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ) qui vont accumuler l'isotope léger. Cette constante a été évaluée à 1.017 [13] puis à 1.0308 [14]. Ceci signifie que la composition isotopique de l'acide borique est 30.3‰ supérieure à celle de l'ion borate.

## 3.2 Les Borures

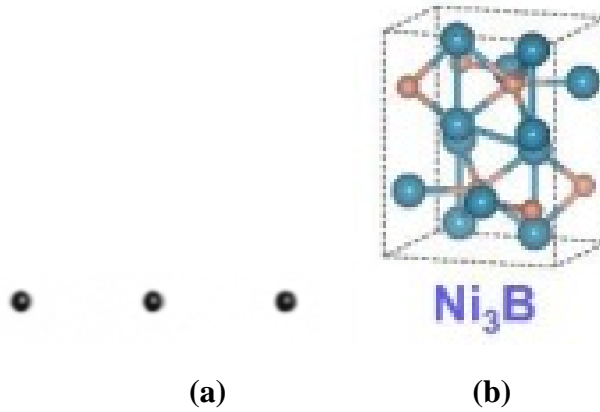
Un borure est un composé chimique du bore avec un deuxième élément chimique d'électronégativité plus faible. De nombreux composés du bore ont été préparés et caractérisés, y compris les borures métalliques, les carbures de bore, les nitrures de bore et divers alliages bore-métal.

### 3.2.1 Les Borures métalliques

Avec l'augmentation de la teneur en bore dans les composés de borure, les atomes de bore forment des haltères  $\text{B}_2$  (une paire), des chaînes linéaires ou en zig-zig, ou des doubles chaînes en zig-zig encapsulés dans des canaux métalliques, qui dominent pour des faibles teneurs en bore. Pour des teneurs plus importantes, des feuillets bidimensionnels plans ou ondulés et divers arrangements tridimensionnels sont rencontrés à savoir octaédriques  $\text{B}_6$ , cubooctaédriques  $\text{B}_{12}$  et icosaoédriques  $\text{B}_{12}$ . Il est important de noter que quel que soit l'arrangement, les distances B–B varient peu et sont de l'ordre de 1,8 Å. Les borures métalliques présentent des propriétés mécaniques [15], magnétiques [16], optiques [16<sup>(b)</sup>], catalytiques [17], comme ils présentent une haute conductivité électrique [18] et thermique [19]. Ils sont des matériaux extrêmement durs, non volatils, à haut point de fusion et chimiquement inertes qui ont une grande importance industrielle comme matériaux réfractaires utilisés dans les cônes de fusées et ailettes des turbines, c'est-à-dire des composants qui doivent résister à des tensions et à des chocs extrêmes ainsi qu'à des températures élevées. Les borures  $\text{LaB}_6$  et  $\text{CeB}_6$  sont d'excellentes sources d'émission thermo-ionique d'électrons, et on utilise leurs monocristaux comme matériaux de cathode dans les microscopes électroniques. Les borures métalliques binaires, peuvent être riches en bore ou en métal, et les diverses familles comprennent respectivement  $\text{MB}_2$ ,  $\text{MB}_3$ ,  $\text{MB}_4$ ,  $\text{MB}_6$ ,  $\text{MB}_{10}$ ,  $\text{MB}_{12}$ ,  $\text{M}_2\text{B}_5$ ,  $\text{M}_3\text{B}_4$ ; et  $\text{M}_3\text{B}$ ,  $\text{M}_4\text{B}$ ,  $\text{M}_5\text{B}$ ,  $\text{M}_3\text{B}_2$ ,  $\text{M}_7\text{B}_3$ . Les structures à l'état solide des borures métalliques peuvent être classées comme suit :

- Atomes B isolés tels que  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Mn}_4\text{B}$ ,  $\text{Pd}_5\text{B}_2$ ,  $\text{RuB}_3$  etc.....

Le borure de Nickel  $\text{Ni}_3\text{B}$  qui a une structure orthorhombique (Figure . 8), présente des propriétés physiques et mécaniques [20], ainsi que catalytiques [13].



**Figure 8.** (a) atomes isolés de Bore, (b) Structure de  $Ni_3B$

- Paires de Bore tel que  $CrB_3$

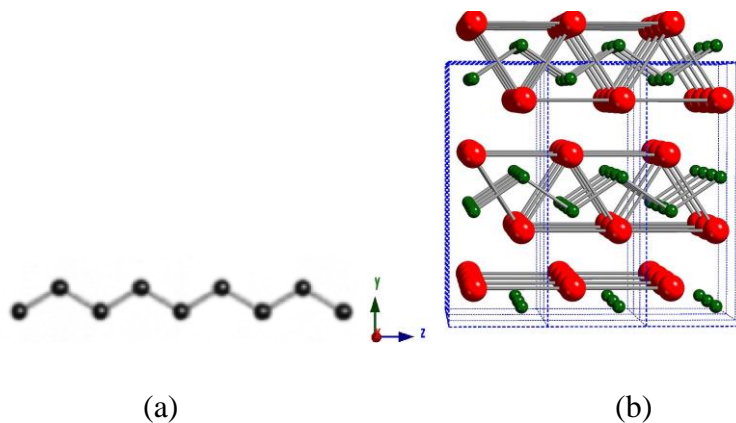
Le borure de chrome  $CrB_3$  présente des propriétés élastiques [21] (Figure . 9).



**Figure 9.** paires de bore

- Des chaines à savoir :  $V_3B_4$ ,  $Cr_3B_4$ ,  $HfB$ ,  $CrB$ ,  $FeB$ , etc.... ;

Le borure de chrome  $CrB$  est une céramique ultra réfractaire avec un point de fusion de  $2100^\circ C$ , très dure et très résistant. Il présente une conductivité électrique et thermique comparable à celle de nombreux alliages métalliques [22]. Le borure de chrome est paramagnétique avec une susceptibilité magnétique qui ne dépend faiblement de la température [23].



**Figure 10.** (a) chaîne en zigzag, (b) Structure de  $CrB$

- Des chaînes doubles liées telles que le borure de tantale  $Ta_3B_4$ .

Le borure de tantale  $Ta_3B_4$  est une céramique ultra réfractaire très dure de l'ordre de 30GPa et résistant à la corrosion [24] (Figure . 11).

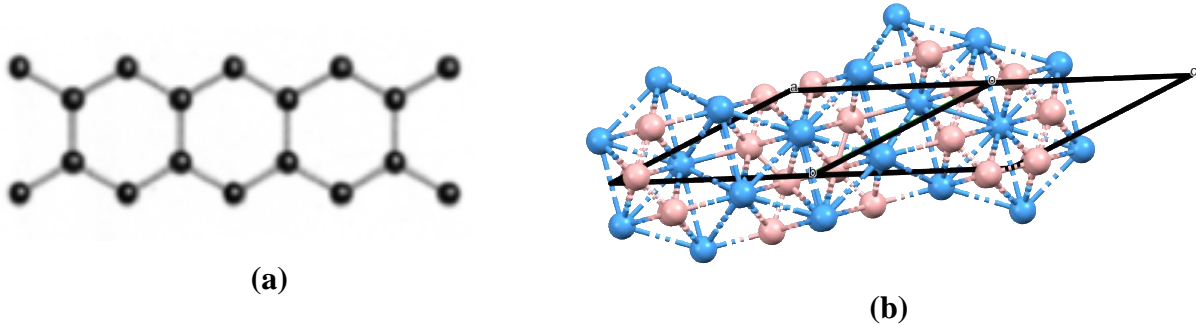


Figure 11. (a) Chaines doubles liées, (b) Structure de  $Ta_3B_4$

- Des feuillets à savoir :  $MgB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Ti_2B_5$ ,  $W_2B_5$ , etc....

- Le borure de magnésium  $MgB_2$  qui est une céramique et qui présente une structure en couche (Figure12), a suscité un intérêt considérable, c'est un supraconducteur de type II avec une température de transition de 39K (-234°C) [25], où un champ magnétique croissant pénètre progressivement à l'intérieur du matériau.

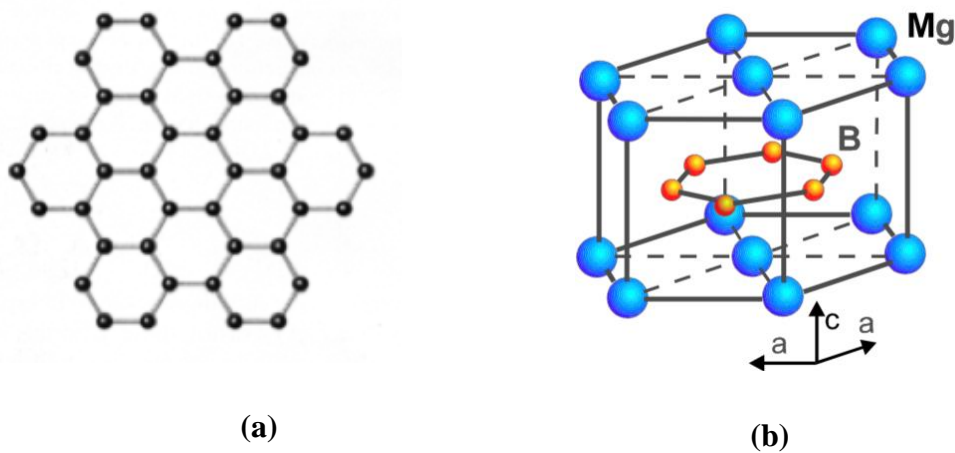


Figure 12. (a) Feuilletts, (b) Structure de  $MgB_2$

- Le borure de titane  $TiB_2$  présente une dureté proche de celle du diamant, avec une excellente résistance aux frottements [26], et des propriétés électroniques [27]. Il peut donc être utilisé comme cathode pour la production de l'aluminium par électrolyse et mise en forme par électroérosion.

- Octaèdres B<sub>6</sub> enchainés tels que : Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, CaB<sub>6</sub>, LaB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub>, etc..... ;

Le borure de calcium présente des propriétés élastiques et thermodynamiques sous haute pression (100GPa) [28].

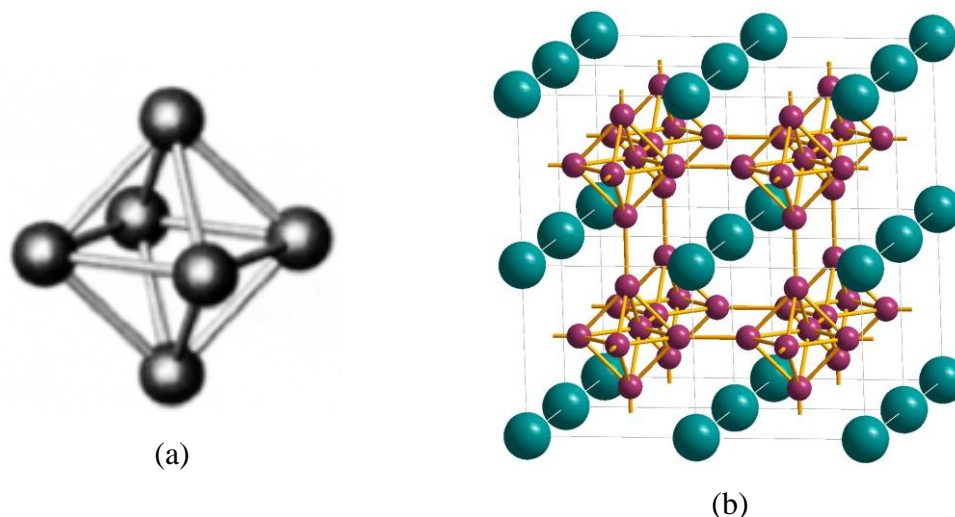


Figure 13. (a) Octaèdre, (b) Structure de CaB<sub>6</sub>

- Icosaèdres B<sub>12</sub> enchainés à savoir : ZrB<sub>12</sub>, UB<sub>12</sub>

Le borure de zirconium **ZrB<sub>12</sub>** qui a une structure cubique, possède à la fois une dureté élevée  $\approx 27.0$  GPa et une résistivité électrique ultra-faible  $\approx 18 \mu\Omega$  cm à température ambiante. La conductivité [18, 29]. et la dureté supérieures du ZrB<sub>12</sub> sont associées au réseau de liaison covalente B-B tridimensionnel, car il est non seulement favorable pour atteindre une dureté élevée, mais fournit également des canaux conducteurs pour le transport d'électrons.

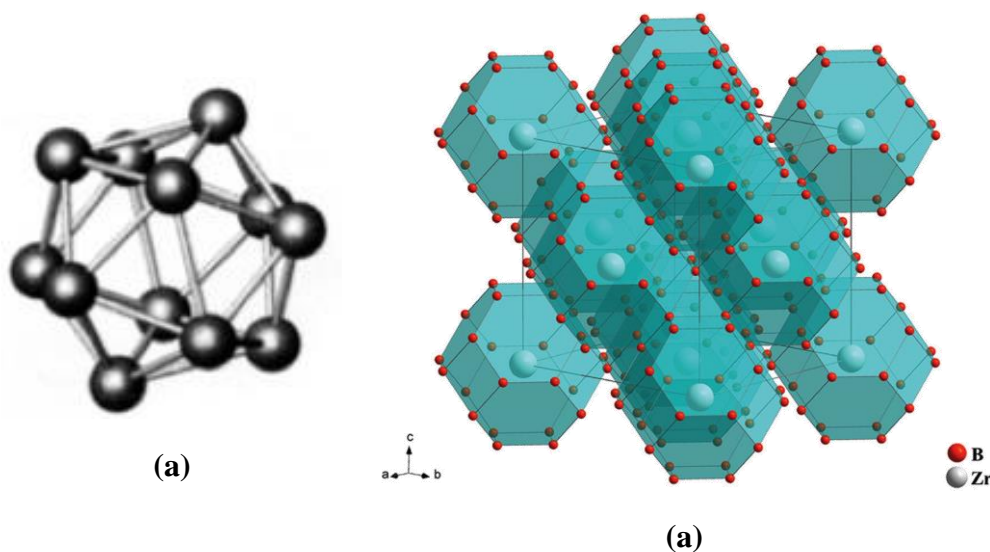


Figure 14. (a) Icosaèdres, (b) Structure de ZrB<sub>12</sub>

Les borures ternaires de métaux de transitions et de terres-rares suscitent une attention considérable car ils présentent souvent des propriétés magnétiques et/ou supraconductrices très intéressantes [30]. L'étude des systèmes ternaires TR–M–B par Parthé et Chabot [31] et Kuz'ma [32] ont permis de synthétiser un grand nombre de composés à savoir : les composés  $TRRh_3B_x$  (TR = La ( $x = 1$ ), Gd ( $0,55 \leq x \leq 1$ ), Lu ( $0,30 \leq x \leq 1$ ), et Sc ( $0 \leq x \leq 1$ )).

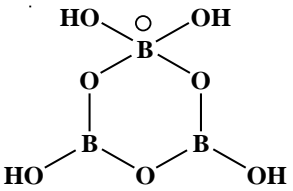
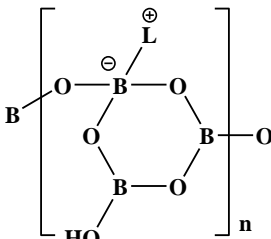
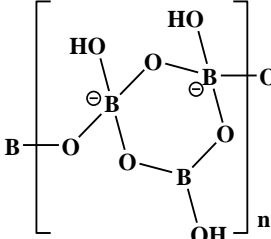
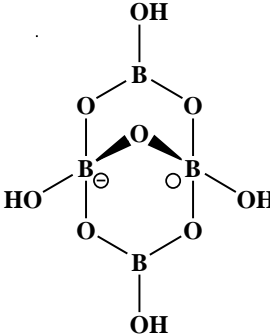
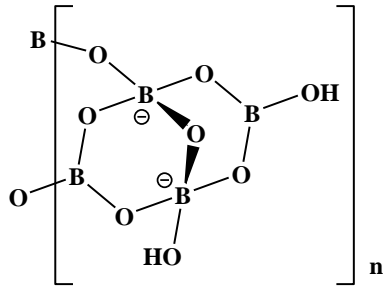
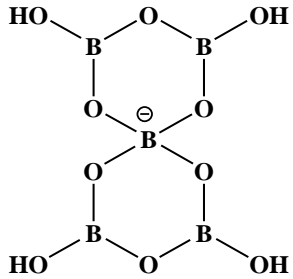
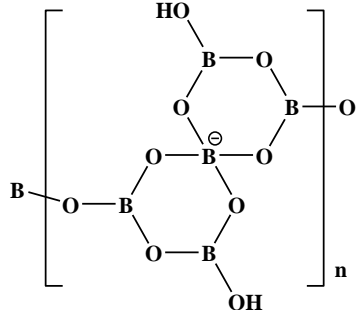
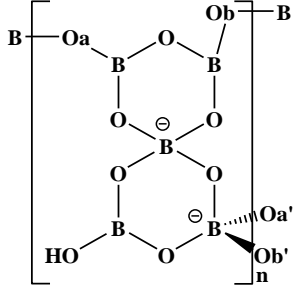
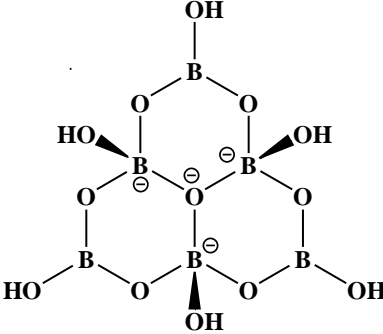
### 3.3 Les Borates

Les borates constituent une famille vaste et varié de composés chimiques, ils sont parmi les minéraux industriels les plus intéressants du monde, étant connus et utilisés depuis la plus ancienne histoire dans la céramique et la verrerie.

Borate est le nom général donné pour les composés oxoborate/oxyborate, dont les anions sont constitués d'atomes de bores liés à des atomes d'oxygène ou groupement hydroxy formant des unités trigonales  $BO_3$  ou tétraogonales  $BO_4$ . Les structures des anions borates vont du simple ion plan trigonal  $BO_3^{3-}$  aux structures plutôt complexes contenant des chaînes, des anneaux et des cages, de trois et quatre atomes de bore coordonnés voir plus, ou encore peuvent se condenser pour former des chaînes polymériques, des feuillets ou des réseaux tridimensionnels, ces composés sont appeler poly-borates.

La cristalochimie des borates est très complexe et la description de leurs structures été très difficile ce qui a pousser plusieurs chercheurs à concevoir un moyen de les décrire et les classifiés [33]. Les borates sont classifiés selon le nombre d'atomes de bore, formant des blocs (tableau 1).

Tableau 1 : Classification et Nomenclature des Borates

Triborates			Tetraborates	
				
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$[B_3O_3(OH)_4]^-$ 3:(2Δ+T) ou 2Δ□:<2Δ□>	$\{B_3O_4(OH)\}_n$ 3:∞ <sub>1</sub> (2Δ+T) ou 2Δ□:2<Δ□>	$\{[B_3O_4(OH)_3]_n\}^{2n-}$ 3:∞ <sub>1</sub> (Δ+2T) ou Δ2□:<Δ2□>	$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 4: 2Δ+2T ou 2Δ2□:<Δ2□>=Δ2□>	$\{[B_4O_5(OH)_4]_n\}^{2n-}$ 4: ∞ <sub>1</sub> (2Δ+ 2T) ou 2Δ2□:<Δ2□>=Δ2□>
Pentaborates			Hexaborates	
				
(f)	(g)	(h)	(i)	
$[B_5O_6(OH)_4]^-$ 5 :4Δ+T ou 4Δ□:<2Δ□>-<2Δ□>	$\{[B_5O_7(OH)_2]_n\}^{n-}$ 5: ∞ <sub>1</sub> (4Δ+T) ou 4Δ□: <2Δ□>-<2Δ□>	$\{[B_5O_8(OH)]_n\}^{2n-}$ 5: ∞ <sub>2</sub> (3Δ+2T) ou 3Δ2□:<Δ2□>-<2Δ□>	$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ 6: 3Δ+3T ou 3Δ3□:[φ]< Δ2□> <Δ2□> <Δ2□>	

Heptaborate				
<b>(j)</b>	<b>(k)</b>	<b>(l)</b>	<b>(m)</b>	<b>(n)</b>
$[B_7O_9(OH)_5]^{2-}$ 7:5 $\Delta$ +2T ou 5 $\Delta$ 2 $\square$ :<2 $\Delta$ $\square$ >-< $\Delta$ 2 $\square$ >-<2 $\Delta$ $\square$ >	$[B_7O_9(OH)_5]^{2-}$ 6:(3 $\Delta$ +3T)+ $\Delta$ ou 4 $\Delta$ 3 $\square$ : $[\phi]$ < $\Delta$ 2 $\square$ > < $\Delta$ 2 $\square$ > < $\Delta$ 2 $\square$ >= $\Delta$ 2 $\square$ >	$[B_7O_9(OH)_6]^{3-}$ 7:4 $\Delta$ +3T ou 4 $\Delta$ 3 $\square$ :<2 $\Delta$ $\square$ >-< $\Delta$ 2 $\square$ >-< $\Delta$ 2 $\square$ >	$[\{B_7O_{10}(OH)_3\}_n]^{2n-}$ $\infty_2\{3:(2\Delta+T)+\Delta+3:(2\Delta+T)\}$ ou 5 $\Delta$ 2 $\square$ :<2 $\Delta$ $\square$ > $\Delta$ <2 $\Delta$ $\square$ >	$[\{B_7O_{10}(OH)_3\}_n]^{2n-}$ $\infty_2\{6:(3\Delta+3T)+\Delta\}$ 4 $\Delta$ 3 $\square$ : $[\phi]$ < $\Delta$ 2 $\square$ > < $\Delta$ 2 $\square$ > < $\Delta$ 2 $\square$ >  $\Delta$
Octaborates			Nanoborates	
<b>(o)</b>	<b>(p)</b>	<b>(q)</b>	<b>(r)</b>	
$[B_8O_{10}(OH)_6]^{2-}$ 5:(4 $\Delta$ +T)+3:(2 $\Delta$ +T) ou 6 $\Delta$ 2 $\square$ :<2 $\Delta$ $\square$ >-<2 $\Delta$ $\square$ ><2 $\Delta$ $\square$ >	$[B_8O_{10}(OH)_6]^{2-}$ 8:5 $\Delta$ +3T ou 5 $\Delta$ 3 $\square$ :< $\Delta$ 2 $\square$ >= $\Delta$ 2 $\square$ >-< $\Delta$ 2 $\square$ >-<2 $\Delta$ $\square$ >	$[\{B_8O_{11}(OH)_4\}_n]^{2n-}$ $\infty_1\{5:(4\Delta+T)+3:(2\Delta+T)\}$ ou 6 $\Delta$ 2 $\square$ :<2 $\Delta$ $\square$ >-<2 $\Delta$ $\square$ ><2 $\Delta$ $\square$ >	$[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$ 9: 6 $\Delta$ +3T ou 6 $\Delta$ 3 $\square$ :<2 $\Delta$ $\square$ >-< $\Delta$ 2 $\square$ >-< $\Delta$ 2 $\square$ >-<2 $\Delta$ $\square$ >	

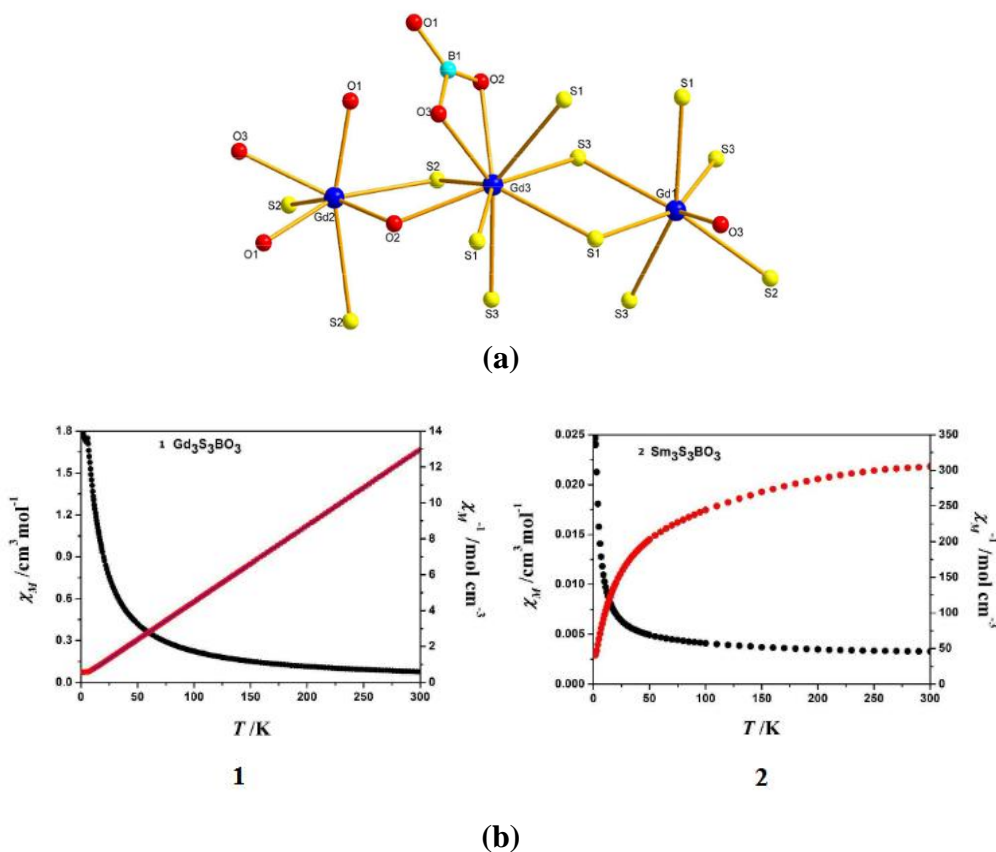


## 4 Les Propriétés des composés de Bore

Les borates présentent différentes propriétés physiques à savoir:

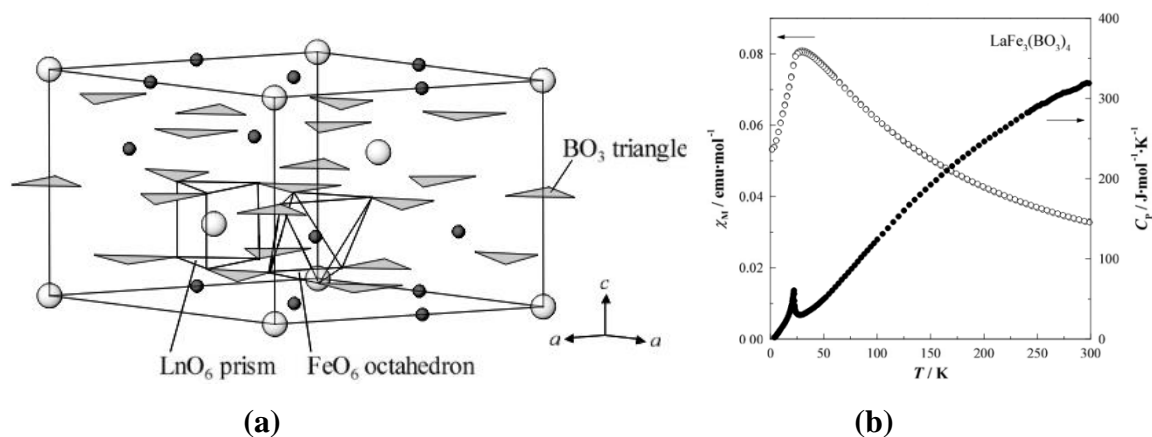
### 4.1 Magnétiques.

Deux borates  $Gd_3S_3BO_3$  (1) et  $Sm_3S_3BO_3$  (2), synthétisés par voie solide et élaborés par Yang Chi et ses collaborateurs [34], présentent respectivement un comportement antiferromagnétique à 5,9 K, et paramagnétisme de type Van Vleck (diamagnétisme de Larmor et le paramagnétisme de Curie, lorsque seul l'état fondamental soit occupé) (Figure 15b).



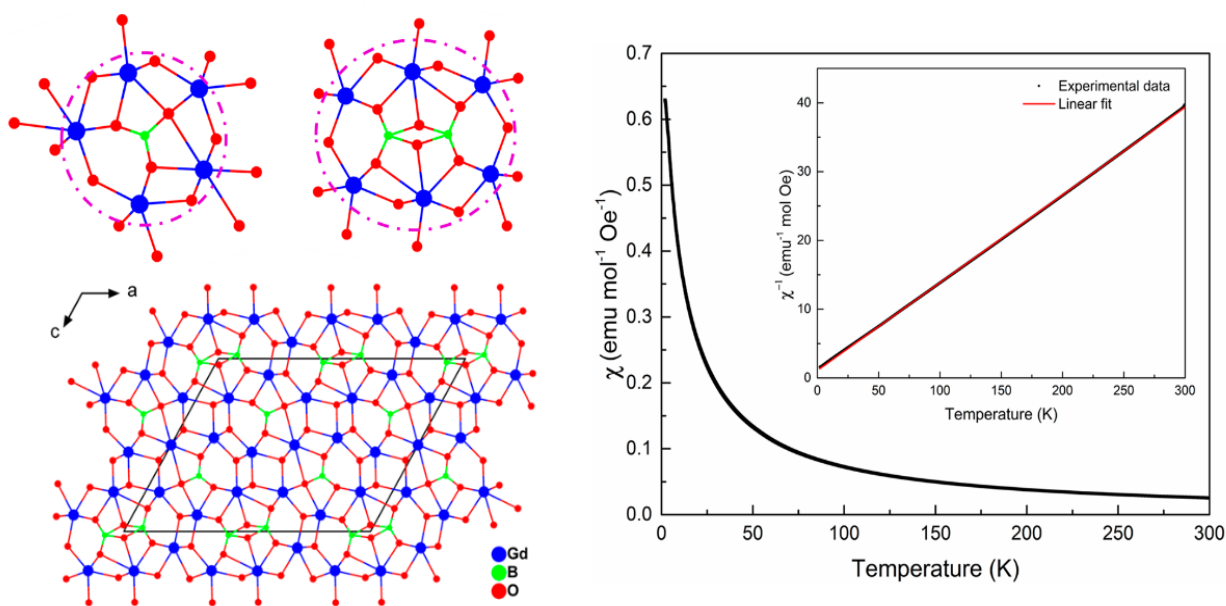
**Figure 15 :** (a) Géométrie autour du métal dans  $M_3S_3BO_3$  M= Gd, Sm, (b) variation de la susceptibilité magnétique et son inverse en fonction de la température

Une série de borates de type  $LnFe_3(BO_3)_4$  (Ln = Y, La – Nd, Sm – Ho) (Figure 16a) élaborée par Yukio Hinatsu et ses collaborateurs, présente un comportement antiferromagnétique à 22 K pour le composé  $LaFe_3(BO_3)_4$  et à 40K pour le composé  $TbFe_3(BO_3)_4$  [35].



**Figure 16 :** (a) Vue en perspective des composés de type  $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , (b) variation de la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique du composé  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Un borate  $\text{Gd}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$  ayant les unités  $[\text{B}_2\text{O}_5]$  et  $[\text{BO}_3]$  (Figure 18a) isolées, élaboré par Huimin Song et ses collaborateurs [36], présente un comportement antiferromagnétique.



**Figure 17 :** (a) structure cristalline, (b) variation de la susceptibilité magnétique et son inverse en fonction de la température

## 4.2 Luminescence

le di-borate  $\text{KSbOB}_2\text{O}_5$  élaboré par D. Zhao [37], présente une émission de la lumière rouge à 635 nm (Figure 18b).

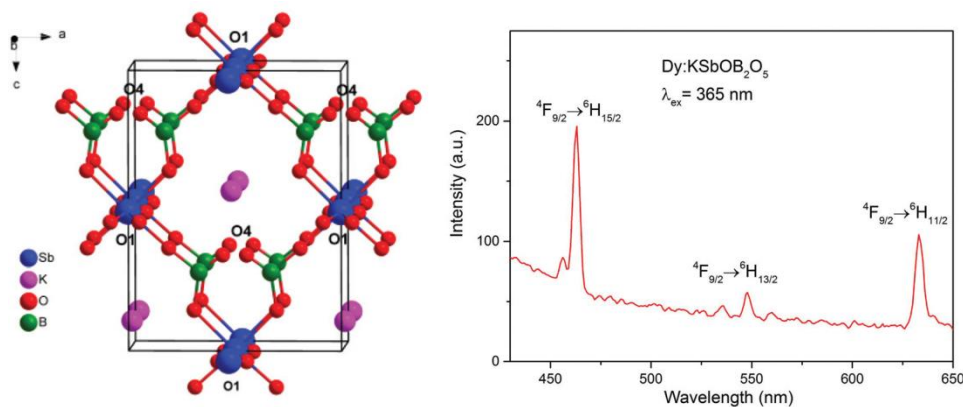


Figure 18: (a) Vue en perspective, (b) Spectre d'émission du composé  $\text{KSbOB}_2\text{O}_5$ .

Les composés  $\text{PbMB}_7\text{O}_{13}$  ( $M=\text{Tb, Eu}$ ) (Figure 19), ayant un anion hepta-borate élaboré par D. Zhao [38], présentent respectivement une émission de la lumière verte et rouge à 543 nm et 613 nm (Figure 20).

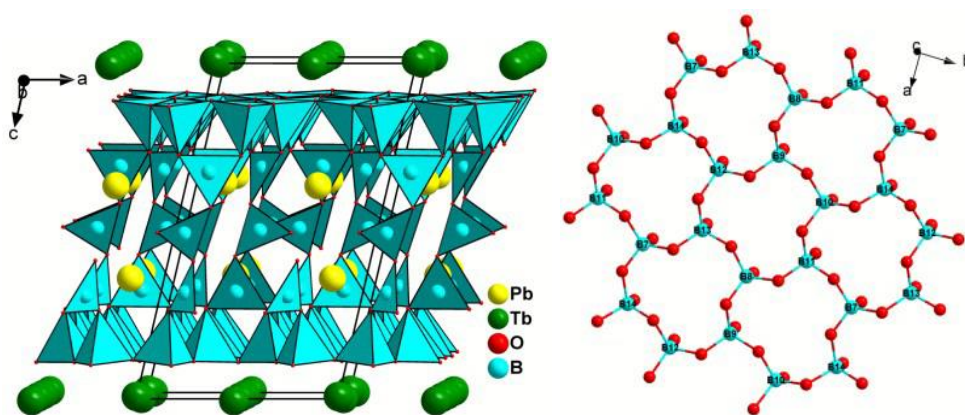


Figure 19: (a) Vue en perspective du composé  $\text{PbTbB}_7\text{O}_{13}$ , (b) rangement des ions borates

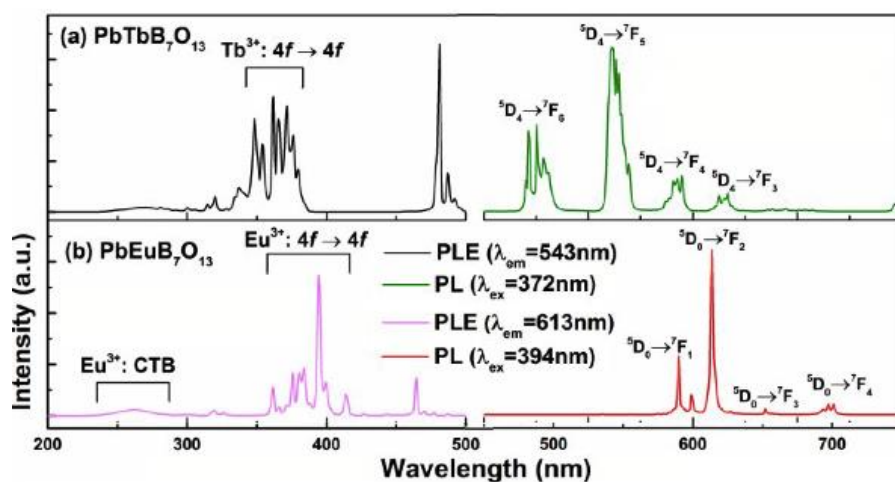


Figure 20: Spectres d'excitation et d'émission des composés  $\text{PbMB}_7\text{O}_{13}$  ( $M=\text{Tb, Eu}$ )

Les composés quaternaires de type  $MMeR(BO_3)_2$  ( $M$ =alcalin,  $Me$ = alcalino-terreux,  $R$ = terre rare), synthétisés et caractérisés par B. Uralbekov et ses collaborateurs [39], présentent d'excellentes propriétés photoluminescentes, et peuvent être utilisés comme des émetteurs de lumière (LEP), dans la conversion des diodes électroluminescentes (wLED) et dans les écrans plasma (PDP).

### 4.3 Optique non linéaire (ONL)

Les borates  $\beta$ - $BaB_2O_4$  (BBO),  $KBe_2BO_3F_2$  (KBBF),  $Sr_2Be_2B_2O_7$  (SBBO),  $GdCa_4(BO_3)_3O$ ,  $SrAl_2B_2O_7$ , élaborés par Petra Becker [40], présentent d'excellentes propriétés optiques non linéaires. La combinaison de l'anion penta-borate avec le soufre ou bien l'iode en présence de l'euprimum a conduit aux composés  $Eu_2B_5O_9S$  et  $Eu_{4.5}(B_5O_9)_2I$  (Figure 21) élaborés par Yang Chi et ses collaborateurs, et dont les propriétés ONL ont été améliorées [41].

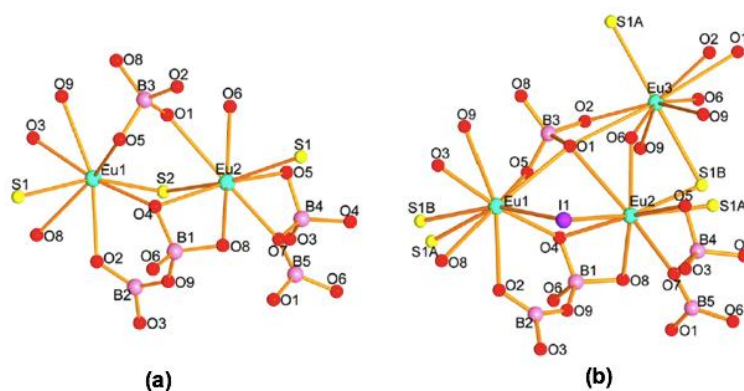


Figure 21: Structures des composés (a)  $Eu_2B_5O_9S$  et (b)  $Eu_{4.5}(B_5O_9)_2I$ .

### 4.4 Electrochimiques

Les composés de type  $MBO_3$  ( $M = Fe$  ou  $V$ ) élaborés par Maolin Dong et ses collaborateurs sont utilisés comme matériaux d'anode pour les batteries (Li-ion), le composé  $FeVBO_3$  (Figure 22) est utilisé comme matériau d'anode dans les batteries rechargeables [42].

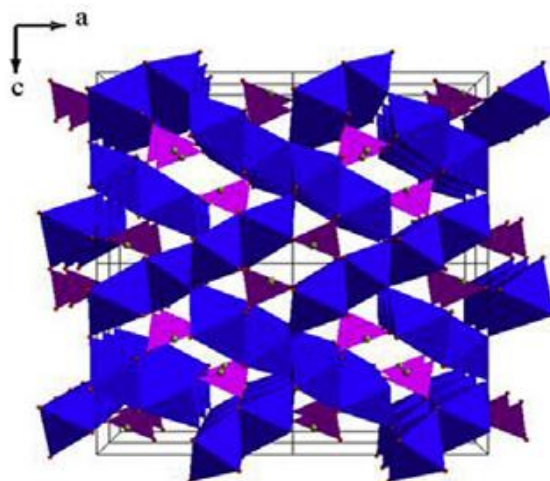
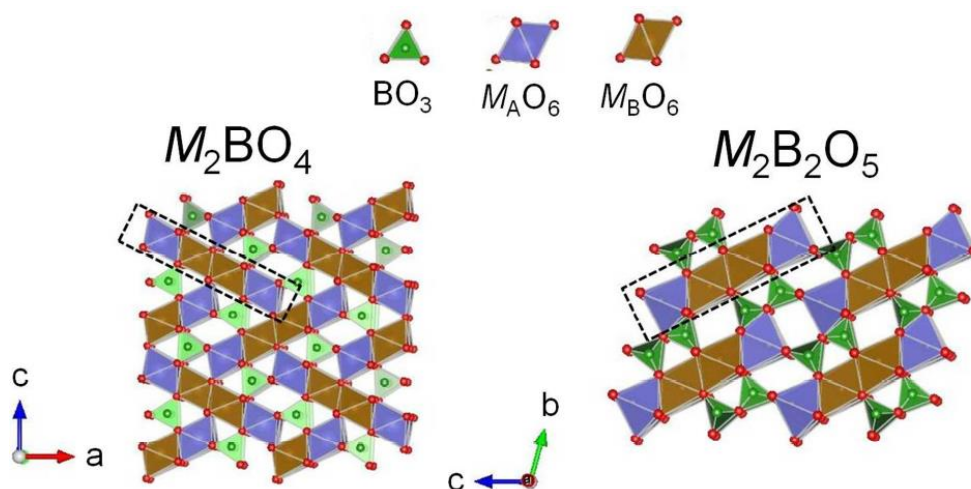


Figure 22 : vue en perspective du composé  $FeVBO_3$

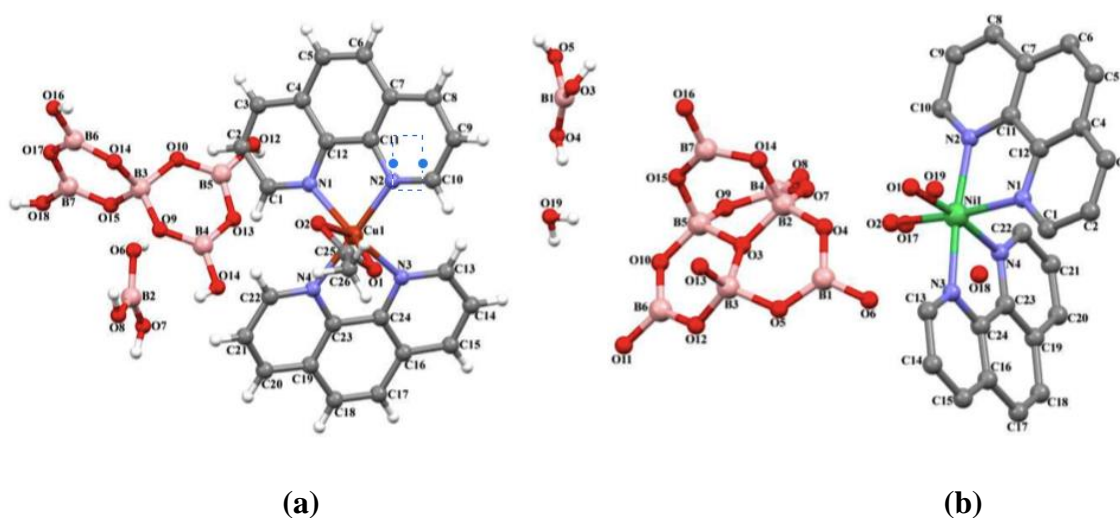
Les composés  $Mg_xFe_{2-x}B_2O_5$  et  $MgVBO_4$  (Figure 23) présentent d'excellentes propriétés électrochimiques, ils sont utilisés comme cathode dans les batteries [43].



**Figure 23:** Structure des composés  $Mg_xFe_{2-x}B_2O_5$  et  $MgVBO_4$

#### 4.5 Microporosité

Les composés  $C_{26}H_{31}B_7CuN_4O$  et  $C_{24}H_{31}B_7N_4NiO_{19}$  élaborés par D. A. Köse et ses collaborateurs (Figure 24) sont d'excellents adsorbants [44].



**Figure 24:** Unité asymétrique (a)  $C_{26}H_{31}B_7CuN_4O$ , (b)  $C_{24}H_{31}B_7N_4NiO_{19}$

## Références

- [1] K. Warrington, *Ann. Bot.* (1923), 37, 629.
- [2] (a) A. J. Weerasinghe, S. A. Amin, R. A. Barker, T. Othman, A. N. Romano, C. J. Parker Siburt, J. Tisnado, L. A. Lambert, T. Huxford, C. J. Carrano, and A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 14504; (b) X. Chen, S. Schauder, N. Potier, A. Van Dorsselaer, I. Pelczer, B. L. Bassler, and F. M. Hughson, *Nature*. 415 (2013) 545; (c) J. Lewin, *J. Phycol.* 2 (2007) 160.
- [3] (a) H. E. Goldbach, P. H. Brown, B. Rerkasem, M. Thellier, M. A. Wimmer, and R.W. Bell (eds), *Boron in Plant and Animal Nutrition*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2002); (b) F. H. Nielsen, *Nutrition*. 16 (2000) 512; (a) D. J. Fort, E. L. Stover, P. L. Strong, F. J. Murray, and C. L. Keen, *J. Nutr.*, (1999), 129, 2055; (b) C. D. Eckhert, *J. Nutr.*, (1998), 128, 2488.
- [4] International Programme on Chemical Safety (1998) *Environmental Health Criteria* 204, Boron. 201 p. OMS (World Health Organisation), Genève
- [5] P. Argust, *Biol. Trace Elem. Res.* 66 (1998) 131.
- [6] G. L. Smith and M. D. Medrano, in *Reviews in Mineralogy*, eds E. S. Grew and L. M. Anovitz, Mineralogical Society of America, Washington, DC, (1996), Vol. 33, Chap. Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry, p.263 Chap. 6.
- [7] A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V; L. Solozhenko. *Letters* 457(2009) 863–867.
- [8] (a) J. Etourneau, Thèse Université Bordeaux, (1970) ; (c) R. Naslain, "Crystal. Chemistry of Boron and Some Boron-Rich Phases, Ed. V. I. Matkovich, Springer Verlag, New York (1977), 139; (b) S. M. Richards, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25, (1969), 237.
- [9] (a) D. Geist, R. Kloss, H. Follner, *Acta Crystallgr. Sect. B* 26, (1970), 1800-1802 ; (b) J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* 1, (1970), 268-277; (c) B. Kolakowski, *Acta Phys. Pol.* 22, (1962), 439-440.
- [10] (a) M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, K. Ploog, *J. Solid State Chem.* 28, (1979), 289-301; (b) M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* 67, (1979), 1-6 ; (c) J. Donohue, *The structures of the elements*, Wiley, New York, (1974), pp. 48 – 82
- [11] (a) A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* 457, (2009), 863-867 ; (b) V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, A. R. Oganov, *J. Superhard Mater.* 30. (2008), 428-429.
- [12] Billo, E. J. *Modern Inorganic Chemistry* (Jolly, William L.): *Journal of Chemical Education*, v. 62 (1985), no. 4, p. A137.
- [13] Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M., and Okamoto, M., (1977), *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v. 50, no. 1, p. 158-163.
- [14] Klochko, K., Kaufman, A. J., Yao, W., Byrne, R. H., and Tossell, J. A., (2006). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 248, no.1–2, p. 276-285.

- [15] (a) G. Akopov, M. T. Yeung, and R. B. Kaner, *Adv. Mater.* **29**, 1604506 (2017); (b) M. T. Yeung, R. Mohammadi, and R. B. Kaner, *Annu. Rev. Mater. Res.* **46**(1), 465–485 (2016); (c) B. P. T. Fokwa, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (2014); (d) B. Albert and H. Hillebrecht, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**(46), 8640–8668 (2009).
- [16] (a) J. P. Scheifers, Y. Zhang, and B. P. T. Fokwa, *Acc. Chem. Res.* **50**(9) (2017) 2317–2325; (b) M.C. Cadeville, E. Daniel. *Journal de Physique*, (1966), 27 (7-8), pp.449-457.
- [17] M. Fahao; W., Shuhua; L. Xizhuang; W. Cong; T. Fengxia; W. Zeyan; W. Peng; L. Yuanyuan; D. Ying; Z. Zhaoke; H. Baibiao. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279 (2020) 119371-119378
- [18] T. Ma, H. Li, X. Zheng, S. Wang, Xiancheng Wang, H. Zhao, S. Han, J. Liu, R. Zhang, P. Zhu, Y. Long, J. Cheng, Y. Ma, Y. Zhao, C. Jin, and X. Yu. *Adv. Mater.* (2016) 1-7
- [19] G. V. Samsonov, T. I. Serebriakova, and V. A. Neronov, *Borides* (1975).
- [20] C.B. Finch; O.B. Cavin; P.F. Becher. *Journal of Crystal growth* 67(3) (1984) 556–558.
- [21] B. Wang, D. Y. Wang, Z. Cheng, X. Wang, and Y. X. Wang. *ChemPhysChem* (2013), 14, 1245 – 1255.
- [22] (a) Y. Ohishi, M. Sugizaki, Y. Sun, H. Muta et K. Kurosaki, , *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 56, n<sup>os</sup> 9-10, (2019), p. 859-865; (b) S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Kudaka, I. Higashi et T. Lundström, *Journal of Crystal Growth*, vol. 166, n<sup>os</sup> 1-4, septembre (1996), p. 429-435. (c) S. N. L'vov, V. F. Nemchenko, P. S. Kislyi, T. S. Verkhoglyadova et T. Ya. Kosolapova, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 1, juillet (1962), p. 243–247;
- [23] (a) S. Kota, W. Wang, J. Lu, V. Natu, C. Opagiste, G. Ying, L. Hultman, S. J. May, M. W. Barsoum, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 767, (2018), p. 474-482; (b) C. N. Guy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 37, no 11, (1976), p. 1005-1009.
- [24] S. Okada, K. Kudou, I. Higashi & T. Lundström, *Journal of Crystal Growth*, vol. 128, (1993) p. 1120-1124.
- [25] C. Buzea, & T. Yamashita. *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) R115–R146
- [26] J. Schmidt; M. Boehling, U. Burkhardt & Y. Grin *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 376.
- [27] R. Kumar; M.C. Mishra; B.K.Sharma; V. Sharma; J.E. Lowther; V. Vyas; G. Sharma. *J. commatsci* (2012) 150-157.
- [28] Y-K. Wei; J-X. Yu; Z-G. Li; Y. Cheng; G-F. Ji. *Physica B* 406 (2011), 4476–4482.
- [29] S.,Thakur, D. Biswas, N. Sahadev, P. K. Biswas, G. Balakrishnan, K. Maiti. *Scientific Reports*, (3) (2013)3343
- [30] D. C. Johnston, H. F. Braun, *Systematics of Superconductivity in Ternary Compounds*, Springer, Berlin, 2, (1980).
- [31] E. Parthé, B. Chabot, dans : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. A. Gschneidner, L. Eyring, Amsterdam 113, (1984) 6. 49.
- [32] (a) Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, dans : *Binary and Ternary Systems Containing Boron*, Metall. Moscow (1990); (b) Yu. B. Kuz'ma, dans: *Crystal Chemistry of Borides*, Vyshcha Shkola Press, Lvov,

- (1983); (c) P. Rogl, dans : Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K. Gschneidner, L. Eyring, J. Less-Common Met. 13, (1967) 385.
- [33] (a) P. Becker, Adv. Mater. 10 (1998) 979–992; (b) G. Heller, Top. Curr. Chem. 131 (1986) 39–98; (c) J.B. Farmer, Adv. Inorg. Radiochem. 25 (1982) 187–237; (d) Christ, C. L., Clark, J. R.: Phys. Chem. Min. 2, (1977) 59-87; (e) Clark, J. R., Christ, C. L. : Am. Mineralogist 56 (1971) 1934-1954; (f) Heller, G.: Top. Curr. Chem. 15 (2) (1970)206/80; (g) Krogh-Moe, J. : Acta Chem. Scand. 18 (1964) 2055/60; (h) Tennyson, Ch. : Fortschr. Mineral. 41(1963) 64/91; (i) Christ, C. L. : Am. Mineralogist 45(1960) 334/40; (j) Fang, S. M. Z.Krystallogr. 99 (1938) 1; (k) Goldschmidt, V.M. & Hauptmann, H. Nachr. Ges. Wiss. Gettingen, Math, Phys. K1 (1932) 53; (l) Zachariasen. W.H. Z.Krystallogr. 76 (1931) 289; (m) H Z.Anorg Allgem. Chem. 164 (1927) 22; (n) Hermans. P.H, Z.Anorg Allgem. Chem. 142 (1925) 83.
- [34] Y. Chi, S. Guo, H. Kong and H. Xue, *New J. Chem.* 40 (2016) 6720-6727
- [35] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, *J. of Sol. State Chem.* 172 (2003) 438–445.
- [36] H. Song, N. Wang, W. Liu, J. Feng, J. Shen, W. Dai, Z. Lin, J. Yao, and G. Zhang, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 15, 11071–11078.
- [37] D. Zhao, R. Zhang, F. Li, J. Yang, B. Liu and Y. Fan, *Dalton Trans.* 44 (2015) 6277-6287.
- [38] D. Zhao, F. Ma, Y. Fan, L. Zhang, R. Zhang and P. Duan, *Dalton Trans.* 46 (2017) 8673-8679.
- [39] B. Uralbekov, V. Shevchenko, A. Kuznetsov, A. Kokh, N. Kononova, A. Bolatov, K. Kokh, *Journal of Luminescence.* 216 (2019) 116712.
- [40] P. Becker, *Adv. Mater.* 10 (1998) 979–992.
- [41] Y. Chi, H. Xue, and S. Guo, *Inorganic Chemistry.* 59 (2020) 2 1547-1555.
- [42] M. Dong, Q. Kuang, X. Zeng, L. Chen, J. Zhu, Q. Fan, Y. Dong, Y. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds.* 812 (2020) 152165.
- [43] S-H. Bo, C. P. Grey, and P. G. Khalifah, *Chem. Mater.* 27 (2015) 13 4630–4639
- [44] D. A. Köse, Ö. Yurdakul, O. Şahin, Z. Öztürk *J. Mol Struct.* 1134 (2017) 806–813



# **Partie II**

## **Résultats expérimentaux**

### **et discussions**

# **Chapitre I**

## **Synthèses, caractérisations et propriétés de trois borates non métalliques**

## 1 Introduction

Au cours des dernières décennies, les matériaux à base de borate ont constitué un domaine de recherche actif en raison de la richesse de leur chimie structurale et de leur grande variété d'applications dans des domaines aussi divers que la minéralogie, l'industrie [1], la fluorescence [2] et l'optique non linéaire (NLO) [3]. En raison de la complexité des structures qui peuvent exister, le bore peut former une grande variété de composés, parmi lesquels les composés non métalliques [4,2<sup>(c)</sup>]. Les structures de ces composés sont formées par une entité anionique et une entité cationique. Les cations non métalliques jouent quant à eux un rôle différent des cations métalliques, ils sont des donneurs de liaison hydrogène. L'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) est un acide  $\alpha$ -hydroxy où le groupe -OH est adjacent au groupement acide carboxylique. Ces groupes font de l'acide salicylique un ligand intéressant en chimie de coordination, c'est un agent complexant bien connu avec l'acide borique [5,2<sup>(c)</sup>] et peuvent participer dans la formation de liaisons hydrogène avec d'autres molécules.

Le processus d'auto-assemblage d'entités organiques et inorganiques nous a permis d'obtenir trois nouveaux borates avec des amines organiques, à savoir le diéthylammonium bis (2-oxidobenzoato-  $k^2O^1, O^2$ ) borate, le propylammonium bis (2-oxidobenzoato-  $k^2O^1, O^2$ ) borate et pyridinium bis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1, O^2$ )-borate. Nous détaillons ci-après l'étude par diffraction des rayons X complétée par une étude qualitative et quantitative par l'établissement de la surface d'Hirshfeld. Des mesures spectroscopiques IR, UV-Vis et des études par fluorescence ont été effectuées. En plus des calculs TD-DFT afin de déterminer la nature des transitions électroniques responsables de la photoluminescence.

## 2 Synthèse des trois nouveaux composés



Les trois composés ont été obtenus à partir d'un mélange de l'acide salicylique (1.39g, 10mmol) dissous dans une solution mixte d'éthanol/H<sub>2</sub>O (20ml, v/v=1/1) et d'un mélange d'acide borique (0.33g, 5mmol) dissout dans 5ml H<sub>2</sub>O. La solution est portée à une température de 80°C sous agitation pendant 20mn, en versant respectivement goutte à goutte 0.523ml (5mmoles) de diéthylamine (I), 0.41ml (5 mmoles) de propylamine (II) et 0.4ml (5 mmoles) de la pyridine (III). Le PH de chaque solution est respectivement de 8; 8 et 6. L'évaporation lente a conduit, quelques semaines après, à des cristaux incolores prismatiques.

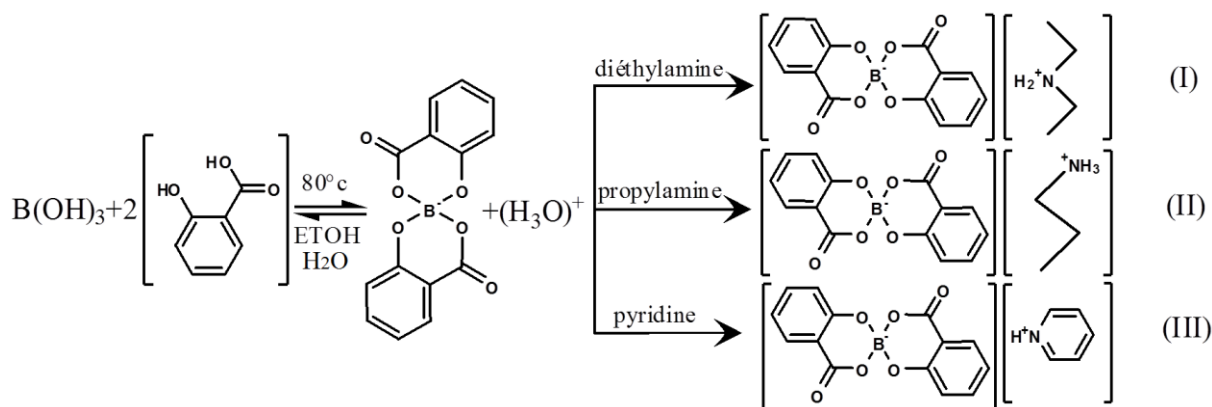


Schéma réactionnelle des composés (I), (II) et (III)

### 3 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges pour la diéthylamine, la propylamine et la pyridine ainsi que pour les trois composés synthétisés, ont été enregistrés sur ATR contenant le produit pur à température ambiante. L'analyse a été réalisée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Cary 660 (FTIR) dans un domaine de  $400$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouge des produits de départ à savoir diéthylamine et propylamine (Figure 1 et 2), présentent respectivement des bandes situées à  $3279\text{cm}^{-1}$  et  $3291\text{cm}^{-1}$ ;  $1138\text{cm}^{-1}$  et  $1071\text{cm}^{-1}$ ;  $2813\text{-}2966\text{cm}^{-1}$  et  $2872\text{-}2959\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons N-H, C-N ainsi que des liaisons C-H des groupements  $CH_2$ , et  $CH_3$ .

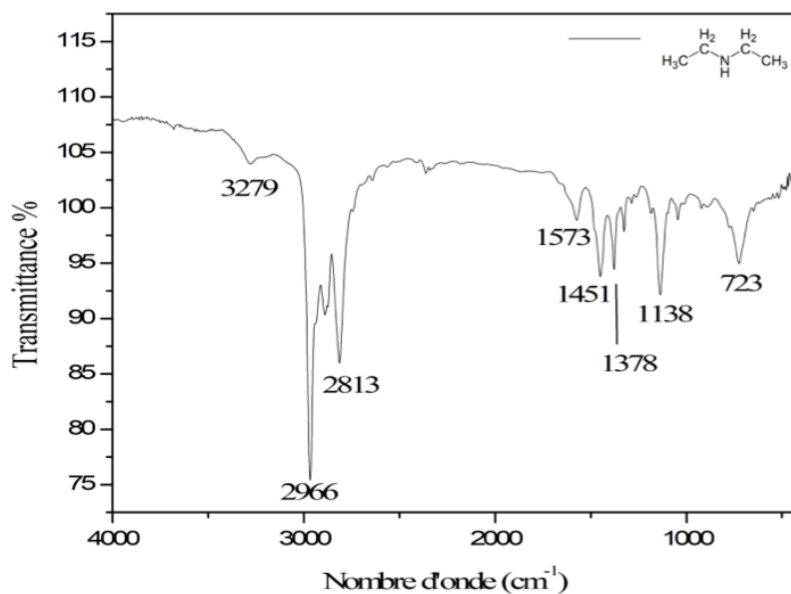
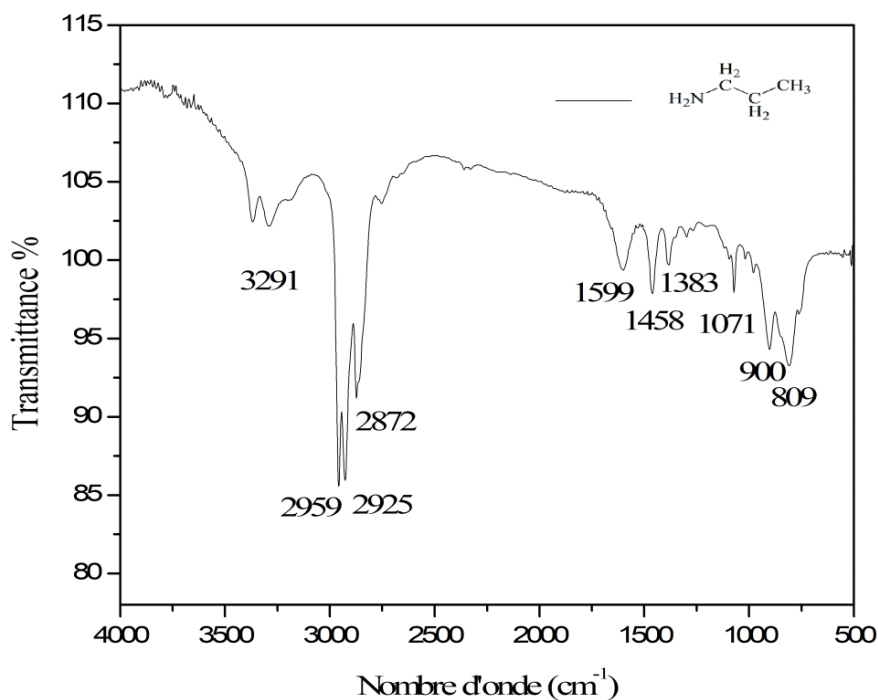
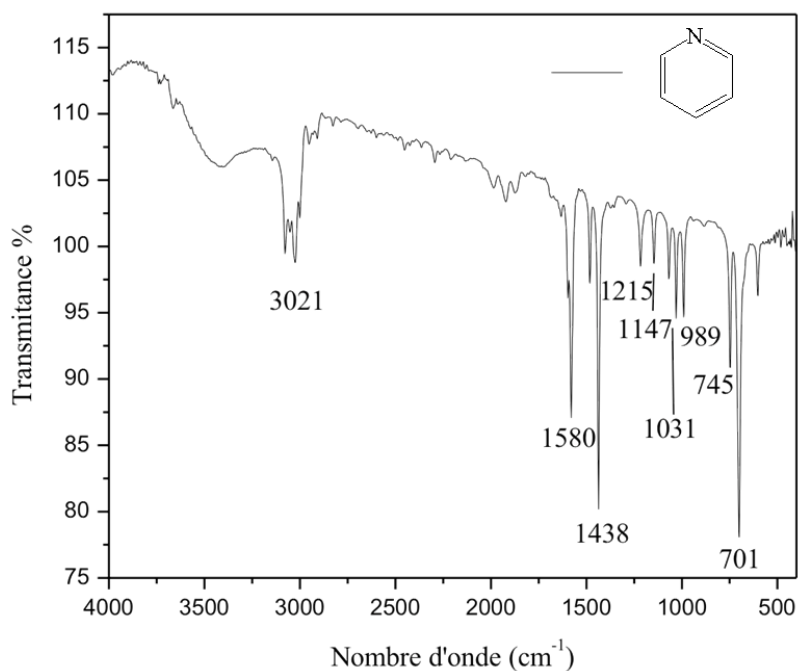


Figure 1. Spectre IR de la diéthylamine



**Figure 2.** Spectre IR de la propylamine

Le spectre IR de la pyridine (Figure 3), présente des bandes entre 3100-2900cm<sup>-1</sup>, 1600-1580cm<sup>-1</sup> et entre 1147-1215cm<sup>-1</sup> qui sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons C<sub>sp2</sub>-H, C=N/C=C et C-N du cycle aromatique. Les vibrations de déformation angulaire dans le plan et hors plan des liaisons C-H sont observées dans la région 701-989 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 3.** Spectre IR de la pyridine

Les spectres infrarouge des trois composés (Figure 4-6), présentent les mêmes bandes de vibrations que ceux des produits de départ avec un déplacement vers les basses fréquences, qui est due à la participation aux liaisons hydrogène. Les bandes situées à 3137, 3066 et 3193  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison N-H [2<sup>(c)</sup>, 6], et ceux situées à 1654 $\text{cm}^{-1}$ , 1656 $\text{cm}^{-1}$ , 1657 $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C=O [2<sup>(c)</sup>, 7]. Les vibrations d'élongation symétrique, asymétrique et de déformation du groupe  $\text{BO}_4$  sont respectivement caractérisées par les bandes situées entre 950-1140  $\text{cm}^{-1}$ ; 750-850 $\text{cm}^{-1}$  et 520-640  $\text{cm}^{-1}$  [2<sup>(c)</sup>, 8].

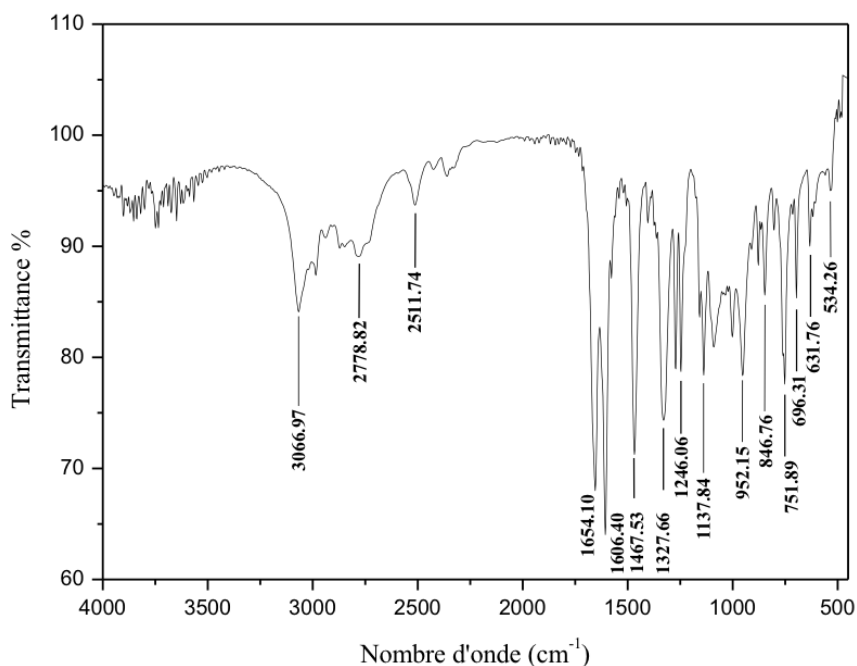


Figure 4. Spectre IR du composé (I)

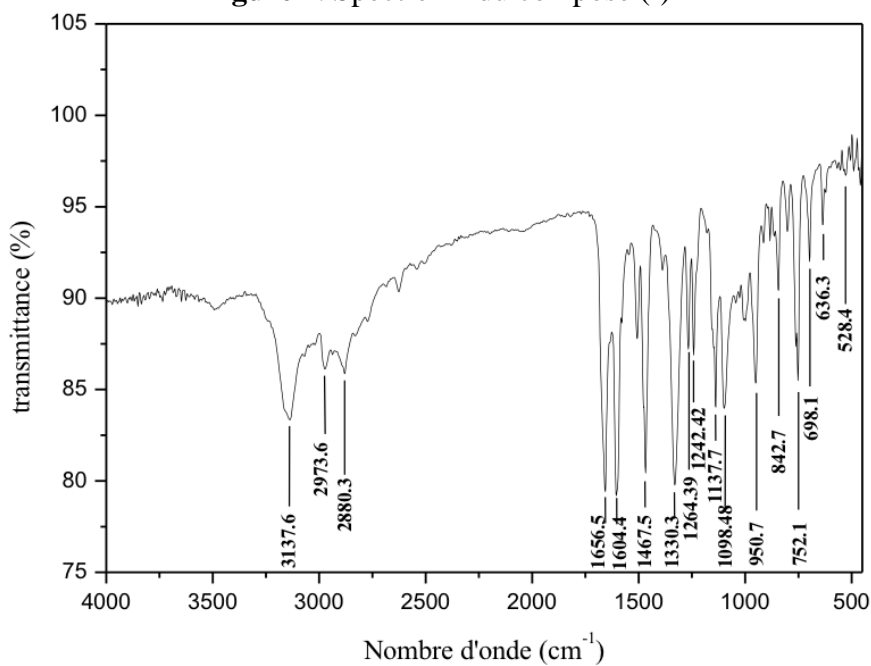


Figure 5. Spectre IR du composé (II)

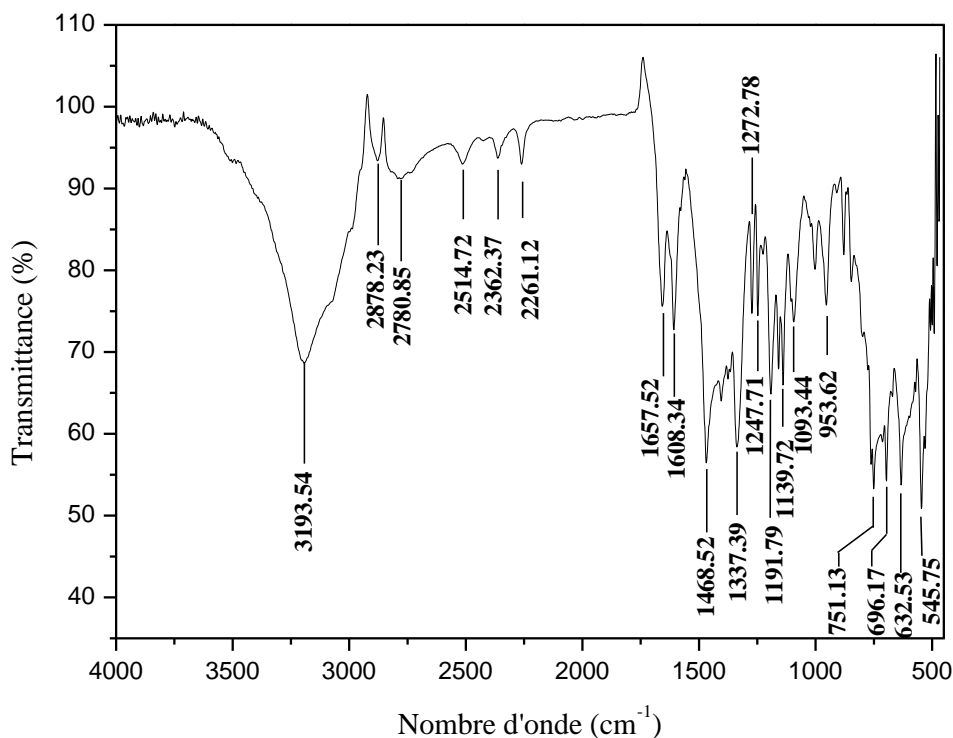


Figure 6. Spectre IR du composé (III)

## 4 Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

### 4.1 Collecte des données

La collecte des données a été réalisée à température ambiante, sur un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [9], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

### 4.2 Résolution et affinement des trois structures

La structure de chaque composé a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX [10]. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92 [11]. La détermination structurale du composé (I) a mis en évidence la présence d'un phénomène de désordre dû essentiellement à l'occupation alternative des atomes de carbone C3, C4, C5 et C6; et les atomes d'hydrogène H3, H4, H5 et H6 du cycle aromatique de deux sites cristallographiques avec une occupation de 0.66 et 0.33. Tous les atomes d'hydrogène des trois composés ont été placés par calcul géométrique avec: C-H = 0.93, 0.97 et 0.96  $\text{\AA}$  (aromatique,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) et N-H = 0.89 et 0.90  $\text{\AA}$  ( $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3$ ), tel que

Uiso(H) = 1.2Ueq (C, N). L'affinement final de chaque modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [12], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les annexes 1, 2 et 3.

**Tableau 1** : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et affinement des trois structures.

Composés	(I)	(II)	(III)
<b>Formule chimique</b>	[C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N] <sup>+</sup> [BO <sub>4</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N] <sup>+</sup> [BO <sub>4</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N] <sup>+</sup> [BO <sub>4</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	357.16	343.13	363.09
<b>Diffractomètre</b>	Bruker Apex II		
<b>T(K)</b>	298	298	298
<b>Système cristallin,</b>	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca
<b>a (Å)</b>	9.050 (5)	11.529 (5)	13.439 (5)
<b>b (Å)</b>	10.006 (5)	8.885 (5)	14.675 (5)
<b>c (Å)</b>	11.082 (5)	17.216 (5)	17.566 (5)
<b>α (°)</b>	69.207 (5)	90	90
<b>β (°)</b>	79.497(5)	108.308 (5)	90
<b>γ (°)</b>	82.267 (5)	90	90
<b>Z</b>	2	4	8
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	919.8 (8)	1674.3 (13)	3464(2)
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.096	0.102	0.104
<b>Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I&gt;2σ(I)]</b>	13321, 3606, 2284	13759, 2937, 2395	11886, 2888, 1904
<b>Nombre de paramètres</b>	275	226	244
<b>R<sub>(int)</sub></b>	0.039	0.021	0.0656
<b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</b>	0.043, 0.109, 1.01	0.050, 0.154, 1.09	0.1006, 0.1971, 1.024
<b>Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	0.190, -0.187	0.227, -0.248	0.598, -0.201



### 4.3 Étude structurale des trois composés

Dans chaque structure l'atome de bore hybridé sp<sup>3</sup> est chélaté par deux molécules d'acide salicylique (Figure 7a, 7b) via quatre atomes d'oxygène, phénolates et carboxylate formant ainsi un environnement tétraédrique déformé. On note que l'anion bis(salicylatoborate) présente une configuration S dans les composés (I) et (III) (Figure 7a), et R dans le composé (II) (Figure 7b), où les distances B-O (phenolate) (O1 et O3) sont plus courtes que les distances B-O (carboxylate) (O2 et O4) (tableaux 3). Toute fois on note que dans le troisième composé, la distance B-O4 (carboxylate) a légèrement diminué, ceci est dû aux interactions intermoléculaires établies dans cette direction. Les angles de liaisons O-B-O des trois composés varient respectivement de 105.24 (15) à 113.45 (16); de 106.79 (13) à 113.28 (14) et de 106.6 (2) à 112.5 (2). Ces distances et angles de liaison sont en accord avec ceux relevés de la littérature [13-2<sup>(c)</sup>].

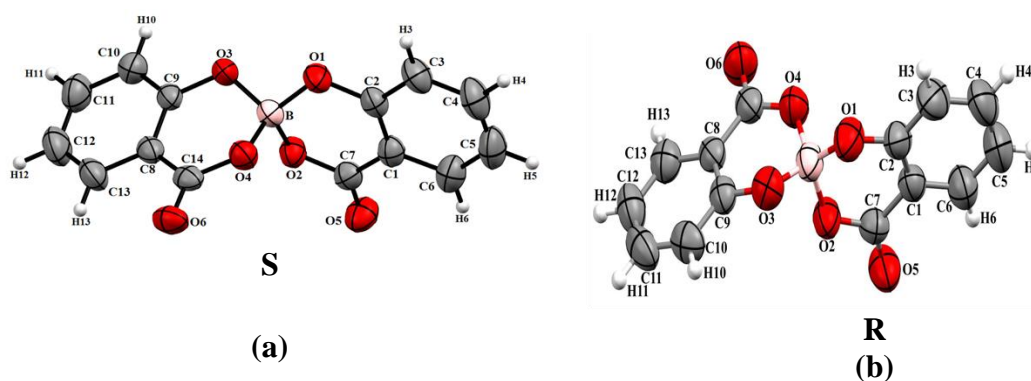


Figure 7. Structure du bis(salicylato)borate [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BO<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

Tableau 3 : Distances et angles de liaisons autour de l'atome de Bore.

		Composé I	Composé II	Composé III
B-O phenolate (Å)	B-O1	1.431 (3)	1.434 (2)	1.440(3)
	B-O3	1.445 (3)	1.450 (2)	1.464(4)
B-O carboxylate (Å)	B-O2	1.500 (3)	1.484 (2)	1.503(3)
	B-O4	1.478 (3)	1.488 (2)	1.454(4)
O-B-O (°)	O1-B-O2	113.50 (16)	113.28 (14)	112.5 (2)
	O1-B-O3	108.92 (16)	108.55 (13)	108.5 (2)
	O1-B-O4	109.57 (19)	108.69 (14)	109.4 (2)
	O2-B-O3	107.46 (18)	108.04 (13)	106.6 (2)
	O2-B-O4	105.20 (15)	106.79 (13)	107.5 (2)
	O3-B-O4	112.22 (15)	111.53 (14)	112.3 (2)

La déviation par rapport au plan moyen des cycles B(sal1) et B(sal2), formés respectivement par les atomes B(sal1): B/O1/O2/C1/C2/C7 et B(sal2) : B/O3/O4/C8/C9/C/C14 des trois

composés, est respectivement de 0.042 et 0.129 ; 0.112 et 0.146 ; et 0.1015 et 0.1371 Å. L'angle dièdre entre les deux plans contenant ces deux cycles pour les trois composés est respectivement de l'ordre de 85.9 (5), 80.34 (5) et 83.93(5)° (Figure 8). Ces résultats sont en accords avec ceux qui ont été rapporté dans la littérature [14].

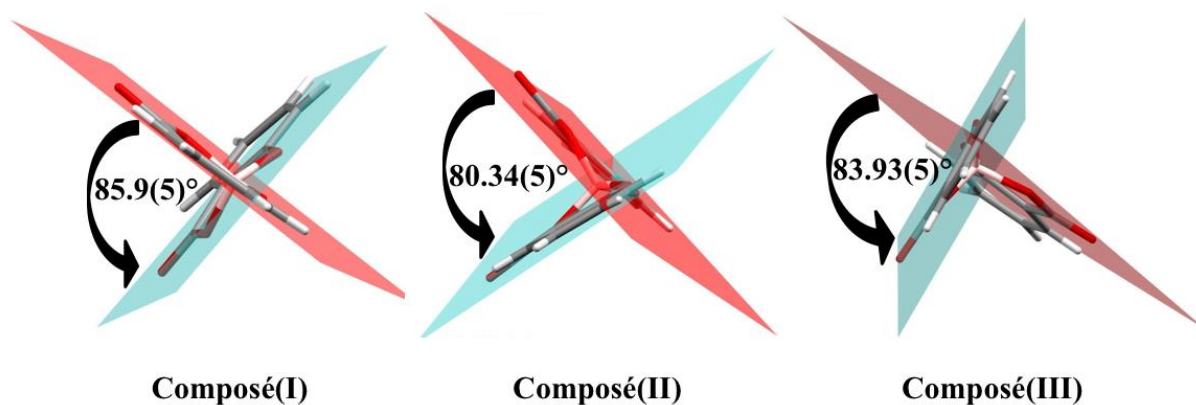


Figure 8. Angle dièdre entre les deux cycles B(sal1) et B(sal2)

#### 4.3.1 Description de la structure cristalline du composé (I),

##### diethylammonium bis (2-oxidobenzoato- $k^2O^1, O^2$ )borate, $[C_4H_{12}N]^+, [BO_4(C_7H_4O)_2]^-$

L'unité asymétrique du composé (I) (Figure 9) est formée d'une entité cationique monoprotoné le diethylammonium  $[C_4H_{12}N]^+$  et d'une entité anionique bis(salicylato)borate  $[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$ .

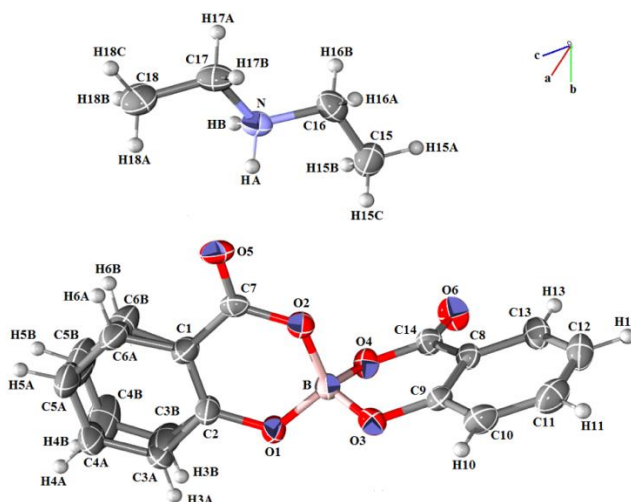
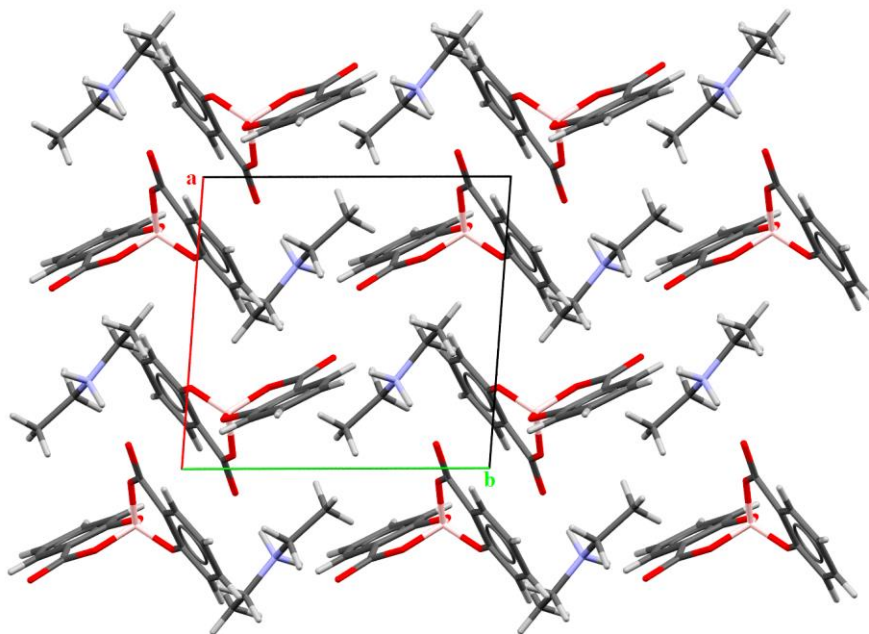


Figure 9. Unité asymétrique du composé (I),  $[C_4H_{12}N]^+[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$

L'empilement cristallin est formé de doubles files mixtes d'entités cationiques et anioniques qui se développent le long de l'axe cristallographique  $\vec{b}$  (Figure 10).



**Figure 10.** Empilement cristallin

*Les atomes désordonnés ont été omis par soucis de clarté*

• **Étude des interactions intermoléculaires :**

Le composé (I) présente quatre liaisons hydrogène générées essentiellement par les deux groupes fonctionnels amine et carboxylate. Ces liaisons sont regroupées dans le tableau 4.

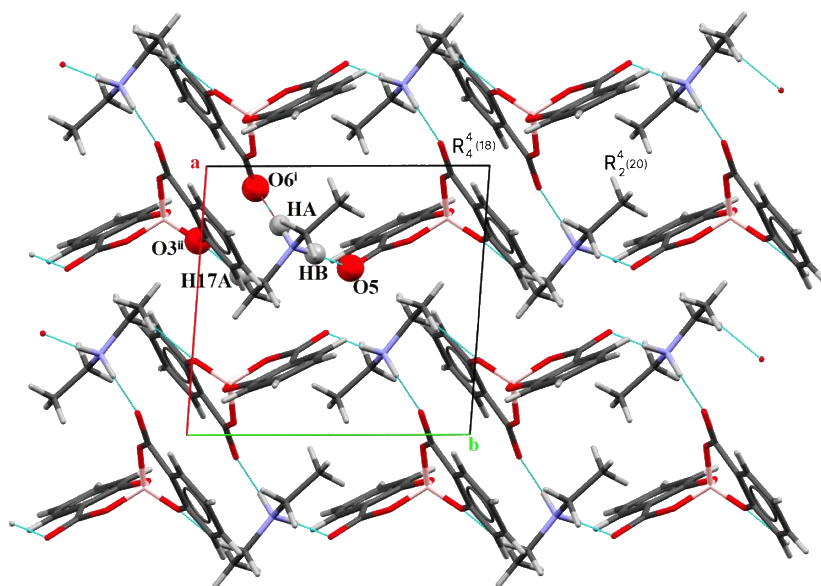
**Tableau 4:** Liaisons hydrogène dans le composé (I);  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]^+[\text{BO}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{O})_2]^-$

<b>D—H···A</b>	<b>D—H (Å)</b>	<b>H···A(Å)</b>	<b>D···A (Å)</b>	<b>D—H···A (°)</b>
N1—HA···O5	0.90	1.91	2.779 (3)	162
N1—HB···O6 <sup>i</sup>	0.90	1.89	2.783 (3)	171
C17—H17A···O3 <sup>ii</sup>	0.97	2.47	3.383 (3)	157
C18—H18C··· Cg1 <sup>iii</sup>	0.96	2.68	3.573 (3)	155

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

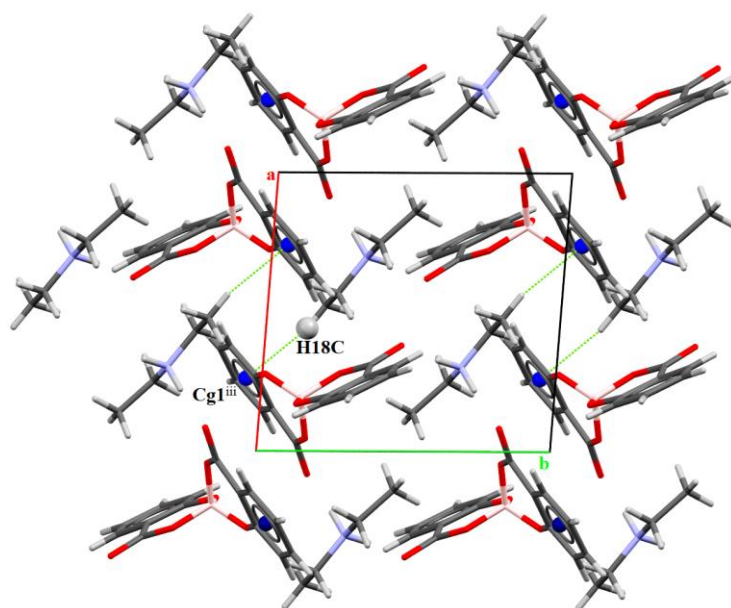
*Cg1 : C8-C13*

La jonction entre les entités cationiques et anioniques appartenant à la même double file est assurée par les deux liaisons hydrogène de type N-H...O et la liaison de type C-H...O, mettant en jeu respectivement les atomes d'oxygène O5 et O6 du groupement carboxyle et O3 du groupement hydroxyle générant ainsi une chaîne de cycles  $\text{R}_4^4(18)$  et  $\text{R}_2^4(20)$  [15], qui se déploie le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure 11).



**Figure 11.** Réseau unidimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H...O  
*Les atomes désordonnés ont été omis par soucis de clarté*

L'empilement cristallin est stabilisé également par la présence d'une liaison hydrogène intermoléculaires de type C-H... $\pi$ , dont la liaison C18—H18C  $\cdots$  Cg1<sup>iii</sup> est établie entre le centroïde du cycle benzénique Cg1<sup>iii</sup> (C8-C13) (iii:  $-x+1; -y+1; -z+1$ ) et l'atome d'hydrogène H18C du groupement méthyle de l'entité cationique diéthylaminium, avec une distance Cg1<sup>iii</sup>-H18C de 2.68Å et un angle égale à 155(1)°. Cette interaction assure la jonction entre deux doubles files mixtes générant ainsi un réseau bidimensionnel (Figure 12).



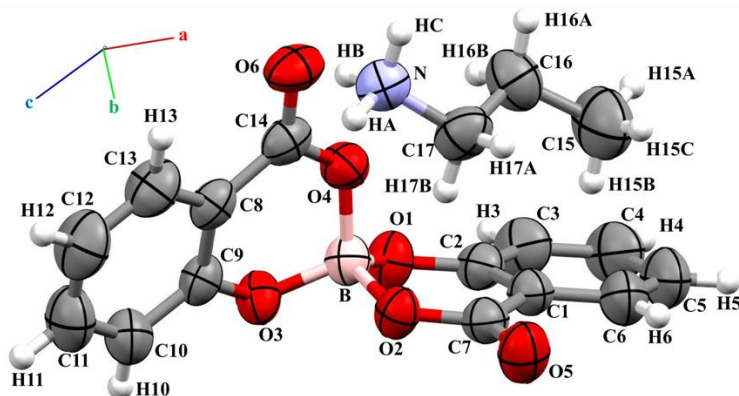
**Figure 12.** Interactions intermoléculaires de type C-H... $\pi$

*Les atomes désordonnés ont été omis par soucis de clarté*

### 4.3.2 Description de la structure cristalline du composé(II),

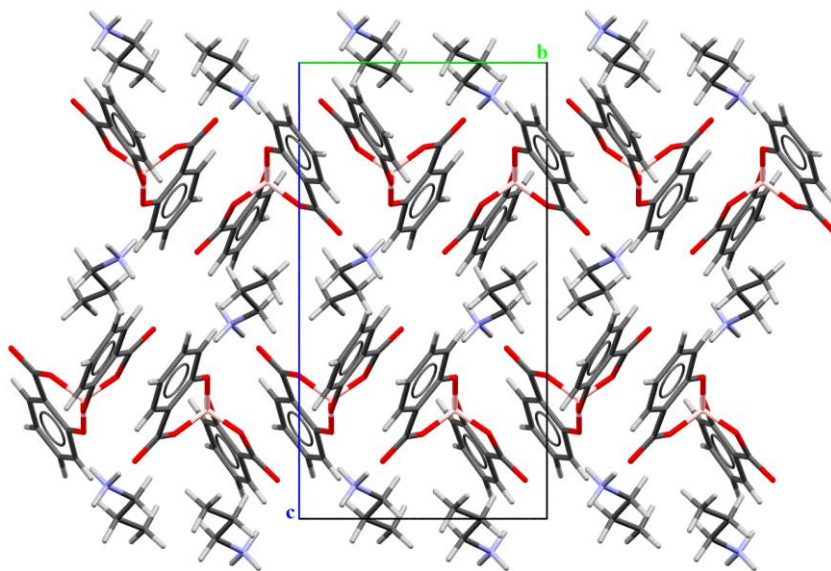
**propylammoniumbis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1,O^2$ )-borate,  $[C_3H_{10}N]^+[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$**

L'unité asymétrique de la structure cristalline du composé (II) est formée d'une entité cationique monoprotoné propylammonium  $[C_3H_{10}N]^+$  et d'une entité anionique bis(salicylato)borate  $[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$  (Figure 13).



**Figure 13.** Unité asymétrique du composé (II) ;  $[C_3H_{10}N]^+[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$

L'empilement cristallin de la structure est formé par une alternance de chaînes anioniques et de chaînes cationiques le long de l'axe  $\vec{c}$ , qui se déploient en zigzag le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure 14).



**Figure 14.** Empilement cristallin

• **Étude des interactions intermoléculaires :**

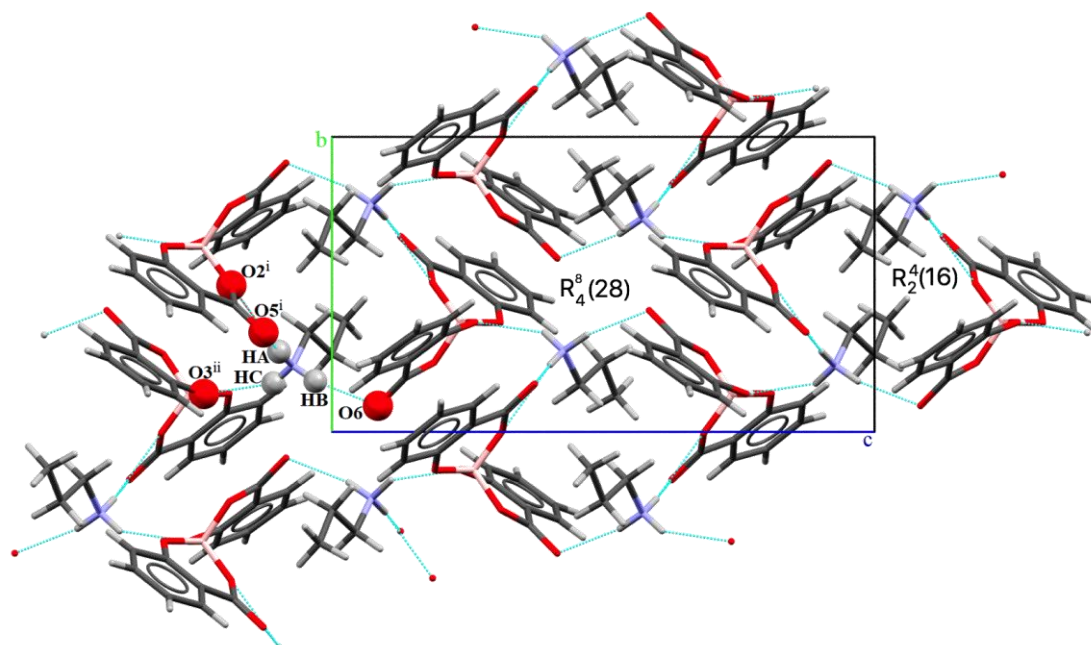
Le composé (II) établit quatre liaisons hydrogène de type N-H...O (tableau 5). L'ensemble de ces liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin en formant un réseau tridimensionnel.

**Tableau 5:** Liaisons hydrogène dans le composé (II) ;  $[C_3H_{10}N]^+[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$

D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A (°)
N1—HA...O2 <sup>i</sup>	0.89	2.50	3.233 (3)	140
N1—HA...O5 <sup>i</sup>	0.89	1.97	2.833 (3)	161
N1—HB...O6	0.89	2.06	2.919 (2)	163
N1—HC...O3 <sup>ii</sup>	0.89	2.17	2.935 (2)	144

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

La jonction entre les chaînes cationiques et les chaînes anioniques est assurée via les liaisons hydrogène de type N-H...O mettant en jeu les atomes d'oxygène O2<sup>i</sup>, O5<sup>i</sup> et O6 du groupement carboxyle et l'atome O3<sup>ii</sup> du groupement hydroxyle, générant ainsi deux cycles R<sub>2</sub><sup>4</sup>(16) et R<sub>4</sub><sup>8</sup>(28) qui se déploient et s'intercalent formant un réseau bidimensionnel parallèlement au plan ( $\vec{b}, \vec{c}$ ) (Figure 15). Contrairement au premier composé (I), le composé (II) ne présente aucune interaction de type C-H...  $\pi$ .

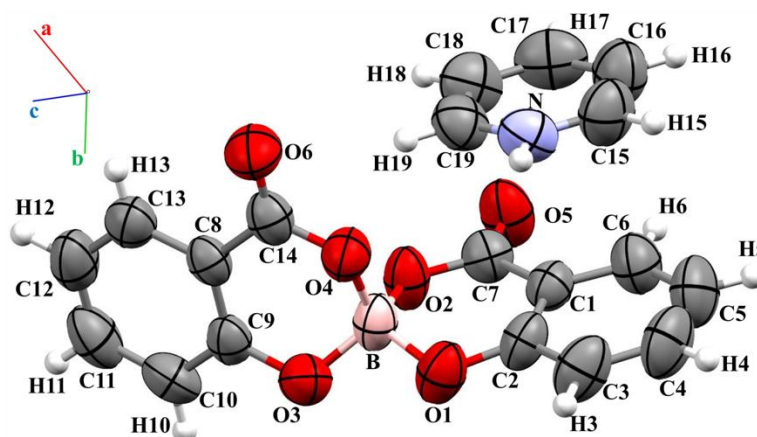


**Figure 15.** Réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène.

### 4.3.3 Description de la structure cristalline du composé (III);

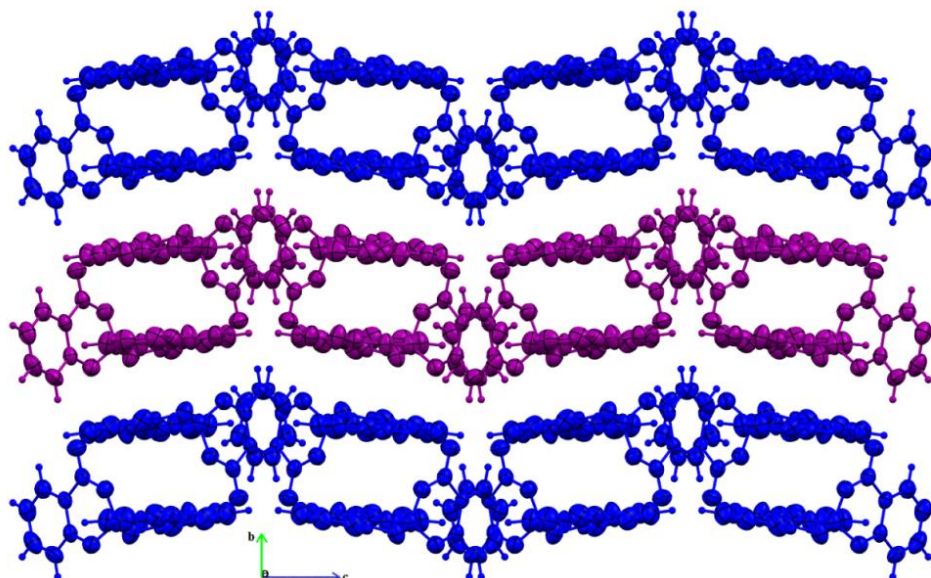
#### pyridinium bis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1,O^2$ )-borate, $[C_5H_6N]^+ [BO_4(C_7H_4O)_2]^-$

L'unité asymétrique du composé (III) est formée d'une entité cationique monoproté pyridinium  $[C_5H_6N]^+$  et d'une entité anionique bis(salicylato)borate  $[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$  (Figure 16).



**Figure 16.** Unité asymétrique du composé (III);  $[C_5H_6N]^+[BO_4(C_7H_4O)_2]^-$

L'empilement cristallin du composé (III) est formé par des doubles couches cationiques et anioniques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{c}$  (Figure 17).



**Figure 17.** Empilement cristallin

Chaque couche est formée par une alternance d'entité cationique et anionique suivant les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  (Figure 18).

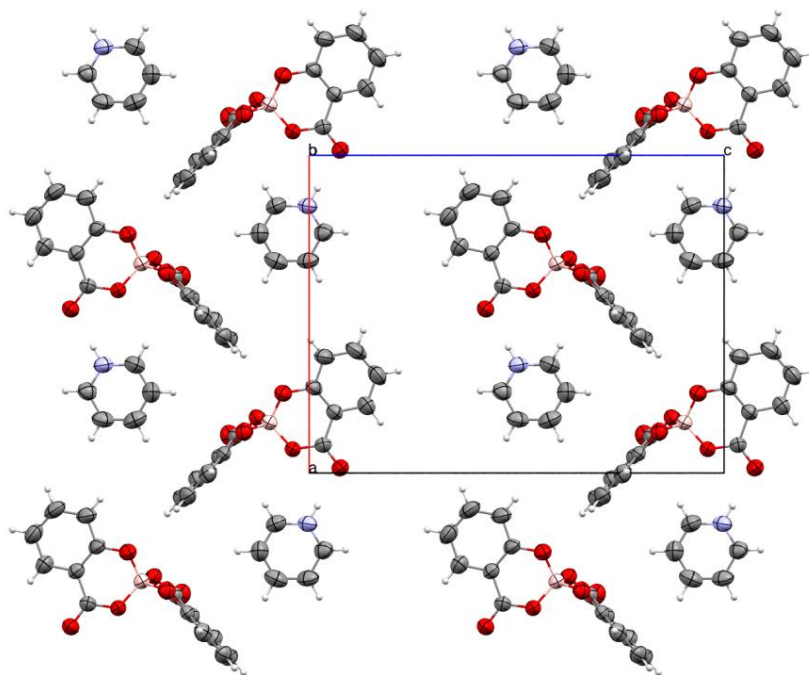


Figure 18. Projection de la structure suivant le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ )

• **Étude des interactions intermoléculaires :**

Le composé (III) établit cinq liaisons hydrogène, dont une fortes de type N-H...O et quatre faibles de type C-H...O et C-H...  $\pi$  (tableau 6).

**Tableau 6:** Liaisons hydrogène dans le composé (III) ;  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+[\text{BO}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{O})_2]^-$

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N-H...O5 <sup>i</sup>	0.860	1.888	2.745(3)	174.25
C4-H4...O6 <sup>i</sup>	0.930	2.634	3.533(4)	162.76
C6-H6 ...O6 <sup>ii</sup>	0.930	2.522	3.322(4)	144.43
C15-H15...Cg2 <sup>i</sup>	0.930	2.92	3.707(4)	143
C17-H17...Cg2 <sup>i</sup>	0.930	2.88	3.731(5)	152

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

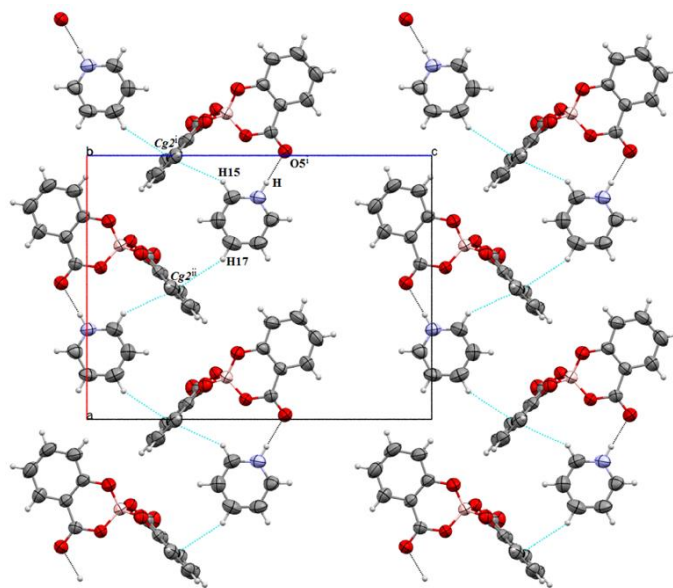
Cg2 : C8-C13

La jonction entre les entités cationiques et anioniques appartenant à la même couche est assurée via la liaison hydrogène de type N-H...O, mettant en jeu l'atome d'oxygène O5<sup>i</sup> du groupement hydroxyle (i:  $x-1/2, -y+1/2, -z$ ) (Figure 19).

La jonction entre ces entités est renforcée par la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H... $\pi$ , dont les liaisons C15-H15...Cg2<sup>i</sup> et C17-H17...Cg2<sup>i</sup> (i:  $x-1/2, -y+1/2, -z$ ) sont établies entre le centroïde du cycle benzénique Cg2 (C8-C13) et

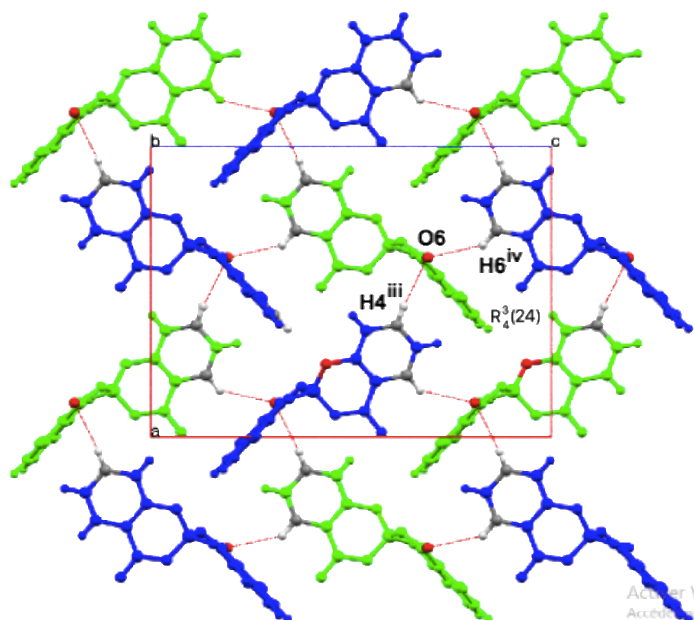


les atomes d'hydrogène H15 et H17 de l'entité cationique pyridinium, avec une distance Cg<sup>2i</sup>-H15 de 2.92Å et un angle égale à 143°; Cg<sup>i</sup>-H17 de 2.88Å et un angle égale à 152°.



**Figure 19.** Jonction entre les différentes entités

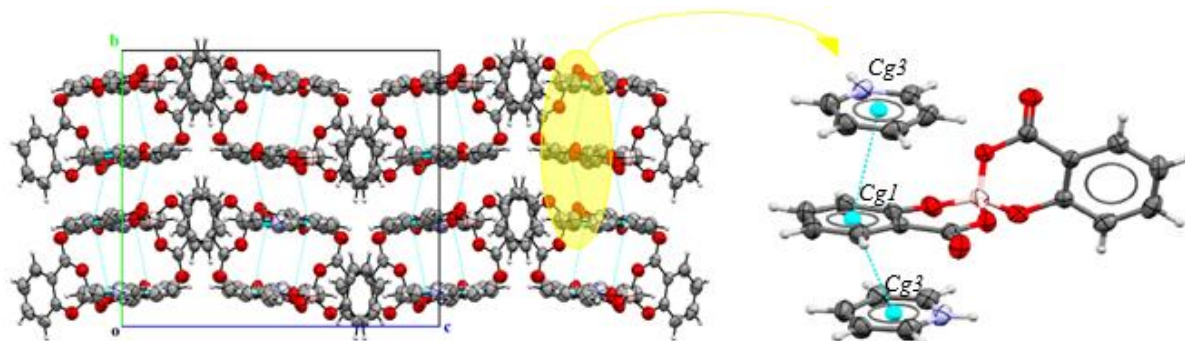
Les deux liaisons hydrogène de type C-H...O assurent la jonction entre les entités cationiques des doubles couches cationiques, générant ainsi des cycles R<sup>3</sup><sub>4</sub>(24) qui se développent suivant le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ) (Figure 20).



**Figure 20.** Jonction entre les entités cationiques appartenant à une double couche

Le composé (III) présente deux interactions intermoléculaires de type  $\pi$ ... $\pi$ , mises en jeu entre le centroïde du cycle benzénique (C1-C6) (Cg1) et le centroïde du cycle de la pyridine (C15-C19/N) (Cg3) avec une distance Cg1...Cg3 = 3.867Å(2) (On note que cette

interaction est responsable du rétrécissement de la distance B-O4) et  $Cg1...Cg3 = 3.714(2)\text{\AA}$  (Figure 21). Ces interactions intermoléculaires assurent respectivement la jonction entre les doubles couches et entre deux doubles couches.



**Figure 21.** Interactions intermoléculaires de type  $\pi... \pi$ .

## 5 Analyse des surfaces Hirshfeld

### 5.1 Introduction et définitions

L'analyse de surface d'Hirshfeld a été développée pour expliquer l'espace occupé par une molécule dans une structure cristalline en partitionnant la densité électronique cristalline en fragments moléculaires. La surface d'Hirshfeld est devenue un outil unique dans la prédiction et l'étude de la structure cristalline et son empilement cristallin. Cette méthode est appelée : Analyse, parce qu'elle s'est avérée être une meilleure méthode pour découvrir les facteurs et les caractéristiques infimes qui contribuent à une structure cristalline spécifique, contrairement à une simple étude structurale classique. Cette analyse permet de distinguer divers types d'interactions telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène, les contacts intermoléculaires avec les atomes d'halogène, l'interaction d'empilement  $\pi... \pi$ , etc, et de mieux comprendre leur impact dans la structure cristalline. Chaque molécule a un ensemble unique de densité électronique ; ainsi, deux molécules n'ont pas la même surface d'Hirshfeld. Spackman et son collègue ont également déclaré que :

«... La surface d'Hirshfeld enveloppe la molécule est définit le volume de l'espace où la densité électronique de la promolécule dépasse celle de toutes les molécules voisines. Il garantit une proximité maximale des volumes moléculaires voisins, mais les volumes ne se chevauchent jamais en raison de la nature de la fonction pondérée [16]. Les surfaces Hirshfeld peuvent être générées pour les complexes de coordinations ou des composés organiques, dépeintes selon les différentes fonctions  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , et les propriétés *shape index* et *curvedness*, entre autres. La surface de Hirshfeld (HS) en mode  $d_{norm}$ , *distance de contact*

normalisée, est calculée à l'aide des rayons de Van der Waals ainsi que les distances ( $d_e$ ) et ( $d_i$ ) selon la relation:

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

$d_e$  et  $d_i$  sont les distances entre chaque point de la surface et l'atome le plus proche à l'extérieur et à l'intérieur de la surface respectivement

La surface Hirshfeld générée en mode  $d_{norm}$ , est cartographier suivant un jeu de couleurs : rouge-blanc-bleu; respectivement pour des contacts interatomiques plus court que le rayon de Van Der Waals, Egal au rayon de VDW et contacts plus longs de le rayon de VDW.

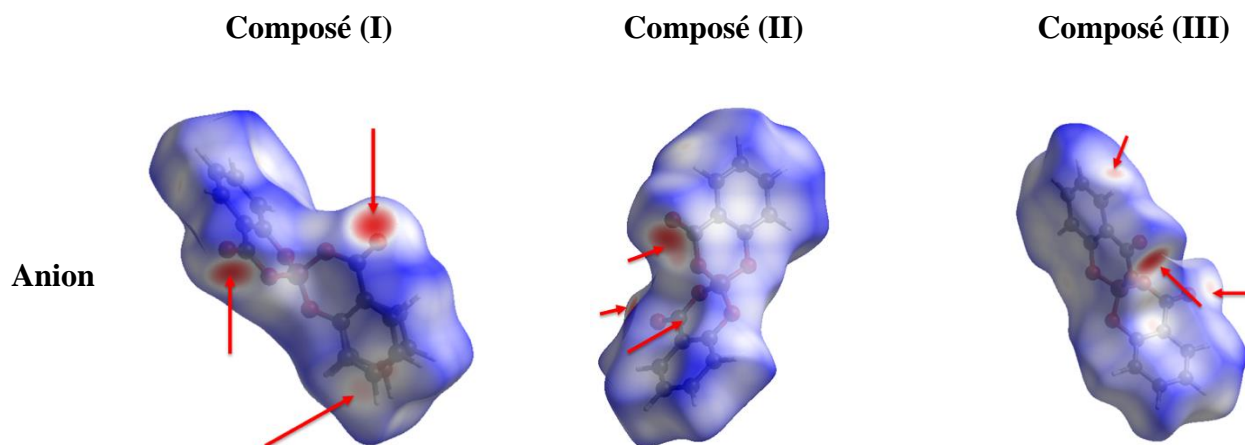
L'analyse de surface Hirshfeld permet une analyse quantitative des interactions de la molécule par le biais d'un graphique à deux dimensions (2D) généré par la combinaison de  $d_e$  et  $d_i$ , en rapportant tous les points correspondant à une paire unique ( $d_i$ ,  $d_e$ ). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Les points qui seront représentés en couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Dans ces graphiques a 2D la présence de contacts rapprochés est confirmé lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes impliqués.

Ce critère est exprimé par l'équation :  $d_i + d_e \leq r_i^{vdw} + r_e^{vdw}$

L'analyse des surfaces Hirshfeld des composés étudié dans ce manuscrit a été réalisée à l'aide du logiciel *CrystalExplorer 3.1* [17]. Les surfaces sont représentées en mode transparent pour permettre la visualisation des molécules à l'intérieur de la surface.

## 5.2 Analyse des surfaces Hirshfeld des trois composés

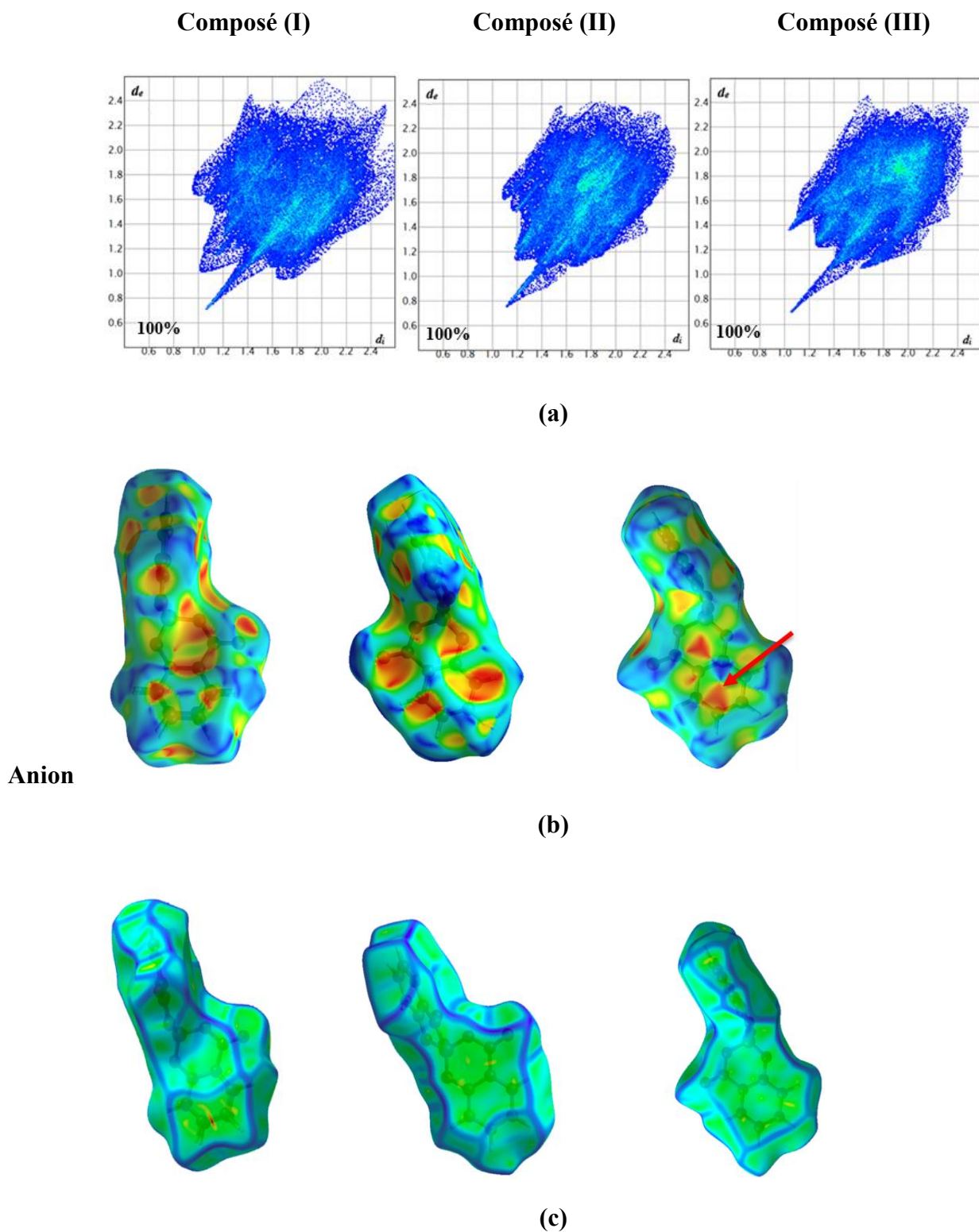
L'analyse des surfaces Hirshfeld nous a permis de réaliser une étude qualitative et quantitative des interactions intermoléculaires de la molécule de chaque composé étudié. La figure 22 représente la surface  $d_{norm}$  des entités anioniques des trois composés, générant des taches rouges d'intensité variable, qui sont attribuées à des contacts intermoléculaires rapprochés de type (H...C et H...O) indiquant des positions des atomes donneurs et accepteurs d'hydrogène dans les liaisons C-H...O, N-H...O et C-H... $\pi$ , et des contacts de type (C...C) pour les interactions  $\pi$  (Cg...Cg), et (H...H).



**Figure 22.** Surface Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  des entités anioniques des trois composés

Les graphes d'empreintes digitales 2D des interactions des entités anioniques des trois composés, et les surfaces Hirshfeld en mode Shape- index et Curvedness sont représentés sur les figures 23. Les graphes d'empreinte 2D pour chaque composé, montrent un nuage distinct entre les deux extrémités correspondant à l'empreinte d'interactions H... H (Figures 23a). L'absence de taches de couleurs verte-bleu sur les graphes 2DFPs des composés (I) et (II) indique l'absence d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . Cette observation est d'autant vérifiée par l'absence de triangle bleu-rouge sur leur surfaces respectives dépeinte en mode shape-index (Figures 23b) ainsi que par l'absence de zones plates faiblement délimité sur la surface Hirshfeld dépeinte en mode curvedness, où les surfaces autour des cycles aromatiques sont bien délimités (Figure 23c). Cependant on note la présence d'interactions C-H...  $\pi$  pour le composé (I), identifiées par leur empreinte caractéristique en forme d'ailes sur l'empreinte digitale de ce dernier. (Figure 23a).

Contrairement aux graphes 2DFPs des deux entités du composé (I) et (II), le graphe 2DFPs du composé (III) présente une tache verte-bleu, attribuée aux interactions  $\pi$ - $\pi$ , leurs présences ainsi que celle de triangles convexe bleu-rouge sur la surface en shape-index de l'entité anionique, suivie de surface plate faiblement délimitée sur la surface en curvedness. Ces observations indiquent clairement l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  au sein de la structure du composé (III), ces dernières représentent plus de 5% des interactions totale de la surface.



**Figure 23.** Graphe de l’empreinte digitale 2D-FPs et Surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index et Curvedness des entités anioniques

La contribution relative des différents types d'interactions dans les trois composés est représentée sur la figure 24 où on note une prédominance d'interactions de type : **H...H** pour les composés (I) et (II); et de type **H...O/O...H** suivie de très près des interactions de type **H...H** pour le composé (III) avec des contributions respectives de 39.3 et 35.3%.

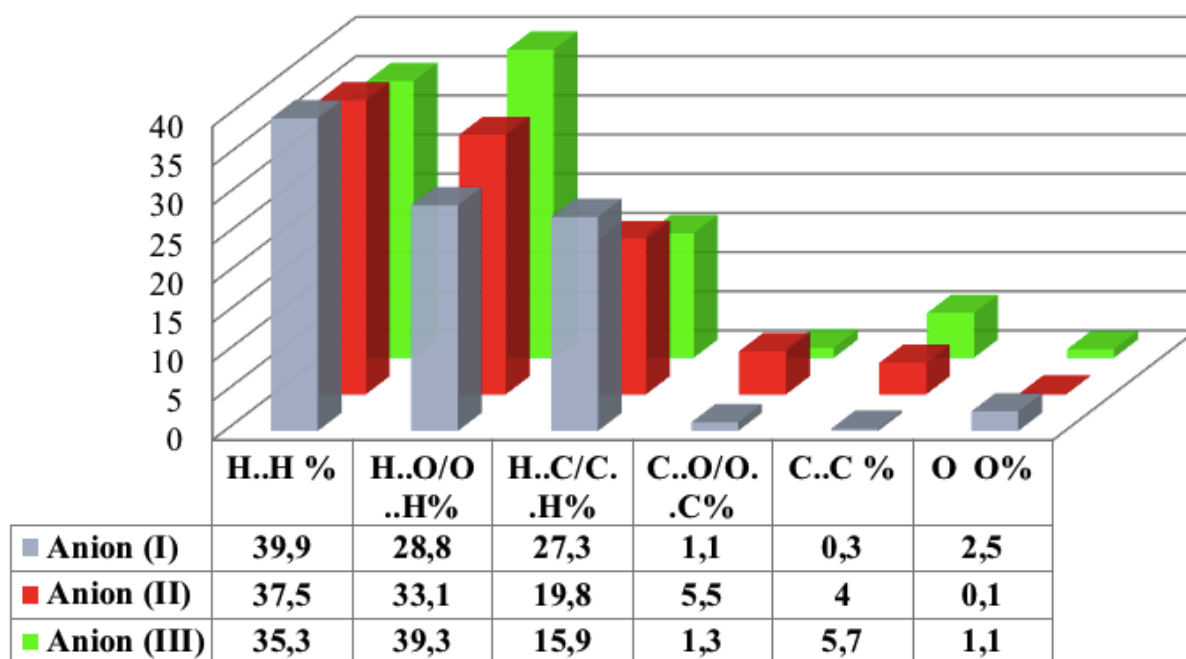


Figure 24. Taux de contribution des différents contacts intermoléculaire de la surface Hirshfeld.

## 6 Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres UV-visible des trois composés ont été enregistrés en solution aqueuse à l'aide d'un spectrophotomètre de type Varian Cary 60 Bio UV-Vis. Le compartiment échantillon est doté de cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. Le spectre d'absorption électronique des trois composés étudiés (Figure 25), présente des bandes de haute énergie observés à 302, 300 et 304nm respectivement pour les composés (I), (II) et (III), qui peuvent être assignées à des transitions de transfert de charge intramoléculaire (ICT) de type  $\pi - \pi^*$  [2<sup>(c)</sup>]. Pour confirmer la nature des transitions électroniques responsables de cette transition nous avons étudié par calcul théorique l'absorption de ces composés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT)

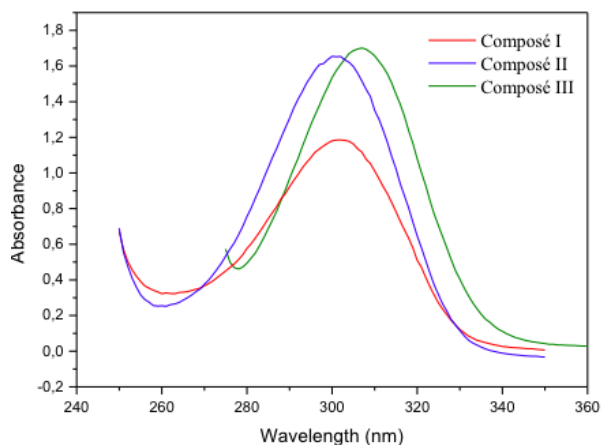


Figure 25. Spectres UV-Vis des trois composés

## 7 Étude des propriétés spectroscopiques par fluorimétrie

La luminescence est l'émission de photons ultraviolet, visible ou infrarouge par une espèce électroniquement excitée. Les différents types de luminescence existants dépendent du mode d'excitation. Le terme électroluminescence, est utilisé lorsqu'une espèce est excitée par un champ électrique. D'autres sources peuvent être à l'origine de l'état excité : processus chimique (chimioluminescence) ; ultrasons (sonoluminescence) ; radiation ionisante (radioluminescence). La photoluminescence, quand à elle, provient de l'interaction entre la matière et la lumière entraînant une absorption de photons. Les composés luminescents peuvent être de différentes natures : composés organiques, inorganiques ou organométalliques.

Les spectres de fluorescence des trois composés (Figure 26) ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre à fluorescence, Cary Eclipse d'Agilent dans une cellule en quartz équipée d'une lampe au xénon et un double monochromateur. Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec une fente ex/em = 10/10 nm. Les mesures de la photoluminescence des trois composés effectuées en solution (mélange éthanol/eau avec un rapport en volume de 1: 1), ont été étudiées dans la région du visible.

Les trois composés présentent respectivement une forte émissions à 489 (excité à 242 nm), 491 (excité à 241 nm) et 409.07 nm (exciter à 270 nm) (Figure 25), qui peuvent être attribués aux transitions électroniques de type  $\pi - \pi^*$ . L'intensité du composé (III) est beaucoup plus forte que celle du composé (I) et (II), elle est due à la présence de l'entité cationique pyridinium qui favorise la formation d'interactions intermoléculaires de type  $\pi \dots \pi$ , avec le cycle benzénique. Bien qu'il n'y ait que de petites différences structurales relatives aux différents substituants du groupe amine des cations [18],

l'intensité du composé (II) est un peu plus forte que celle du composé (I). Cette différence est probablement due au cation propylammonium ayant un niveau d'énergie inférieur à celui du cation diéthylammonium; et que l'anion bis (salicylato) borate a un faible niveau d'énergie excité [19]. De ce fait, les trois composés peuvent être des candidats pour les matériaux luminescents de lumière bleue pour le composé (I, II) et violet pour le composé (III).

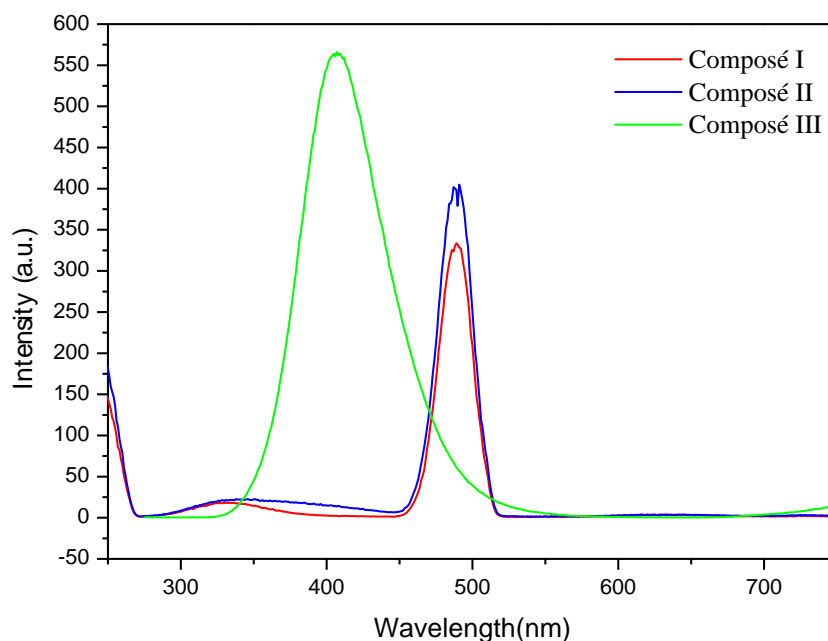


Figure 26. Spectres d'émission des trois composés

## 8 Étude par calculs théoriques (TDDFT) l'absorption des composés

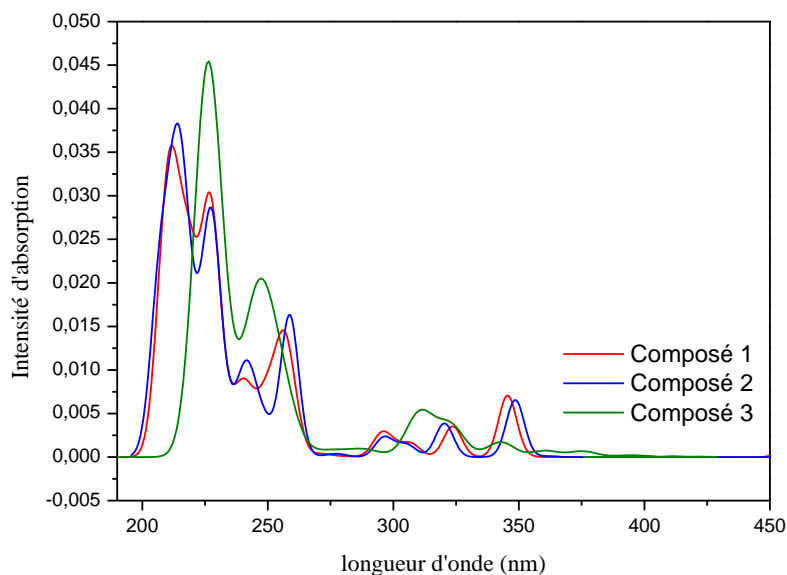
L'analyse par spectro fluorescence a mis en évidence que les trois composés (I), (II) et (III), émettent respectivement de la lumière bleue et violet à des longueurs d'ondes de 489, 491 et 409.07 nm. Pour déterminer la nature des transitions électroniques responsables de ce phénomène, nous avons étudié par calcul théorique l'absorption de ces composés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT)[20].

### 8.1 Méthodologie des calculs

Tous les calculs d'optimisation des géométries des trois structures ont été effectués par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant le logiciel ADF (Amsterdam Density function) [21]. La méthode choisie est basée sur la fonctionnelle GGA, PBE (Generalized Gradient Approximation :Perdew-Burke-Ernzerhof) et l'ensemble de base TZP (Triple Zetapolarised) [22].



Les géométries de l'état fondamental des trois composés ont été adaptées à partir des données de la diffraction par Rayons X, conduisant aux spectres d'absorption UV-visible représentés ci-dessous (Figure 27).



**Figure 27.** Spectre d'absorption UV-visible des composés (I),(II) et (III)

D'après les spectres d'absorption calculés des trois composés, on remarque que:

- L'absorption apparaît dans le même domaine de longueurs d'onde (200-450 nm).
- L'absorption est forte dans le domaine 190-250nm.
- Les valeurs des longueurs d'ondes des transitions électroniques les plus pertinentes sont 212-227-257; 215-228-259 et 225-246nm respectivement pour les trois composés.
- Les composés étudiés absorbent de la lumière dans l'ultraviolet (tableau.7).

**Tableau.7 :** Domaines d'absorption

Domaine	Sous-domaine	nm
Ultraviolet (UV)	UV extrême	1 – 100
	UV à vide	100 – 190
	UV profond	190 – 280
	UV moyen	280 – 315
	UV proche	315 – 380
Visible (Vis)	Violet	380 – 435
	Bleu	435 – 500
	Cyan	500 – 520
	Vert	520 – 565
	Jaune	565 – 590
	Orange	590 – 625
	Rouge	625 – 780

## 8.2 Discussion

L'analyse de l'allure des spectres théoriques d'absorption en fonction des structures, a mis en évidence la nature des transitions électroniques des trois composés (tableau.8).

**Tableau.8** : Les transitions électroniques les plus pertinentes des trois composés (I), (II) et (III); et leurs caractères

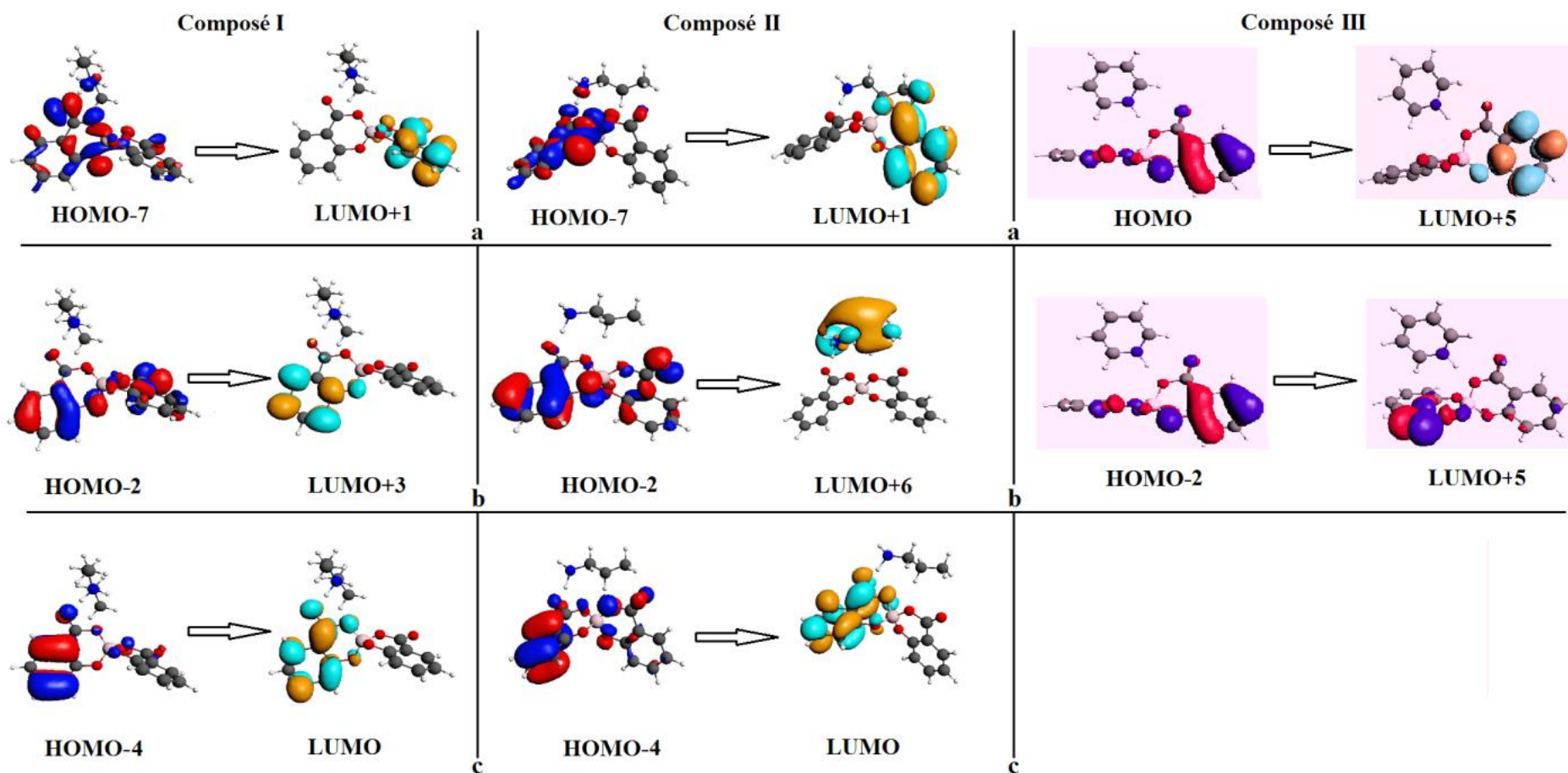
$\lambda$ (nm)	$f$	E (ev)	Transition	Caractère
<b>Diethylammonium bis(salicylato)borate, I</b>				
257	0.095	4.83	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	$\pi \rightarrow \pi^*$
227	0.214	5.45	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3	$\pi \rightarrow \pi^*$
212	0.130	5.84	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>Propylammonium bis(salicylato)borate, II</b>				
259	0.090	4.79	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	$\pi \rightarrow \pi^*$
228	0.130	5.43	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+6	$\pi \rightarrow \pi^*$
215	0.170	5.76	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>pyridinium bis(salicylato)borate, III</b>				
246	0.105	5.05	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+5	$\pi \rightarrow \pi^*$
225	0.268	5.50	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5	$\pi \rightarrow \pi^*$

D'après le tableau 8 on constate que :

- Les trois composés présentent des transitions de même nature  $\pi \rightarrow \pi^*$ .
- Les pics d'énergie les plus hauts et les plus intenses respectivement des composés I, II et III à savoir (212, 215 et 225nm), correspondent à une transition de type ICT (intramolecular charge transfer), c'est un transfert de charge vers un cycle benzénique, de l'HOMO-7 à LUMO+1 pour le composé I et II et de l'HOMO à LUMO+5 pour le composé III (Figure 28a)
- Le pic d'absorption situé à 227nm pour le composé (I) correspond aussi à une transition de type ICT, qui est de l'HOMO-2 à LUMO+3. C'est un transfert de charge vers l'autre cycle benzénique (Figure 28b).
- -Le pic ayant une longueur d'onde de 228 nm pour le composé (II), qui est attribué à une transition de l'HOMO-2 à LUMO+6 correspond à un transfert de charge vers l'entité cationique propylammonium (Figure 28b).

- Le pic ayant une longueur d'onde de 246nm pour le composé (III), qui est attribué à une transition de l'HOMO-2 à LUMO+5 correspond à un transfert de charge vers l'autre cycle benzénique (Figure 28b).
- Des absorptions modérément intenses des composés (I), (II) sont respectivement observées à 257, 259. Ils correspondent à la transition de type ITC de la HOMO-4 à LUMO (Figure 28c). Les orbitales responsables de ces transitions électroniques sont illustrées sur la Figure ci-dessous (Figure 28).

Les calculs TDDFT ont mis en évidence que la transition du caractère ITC est la responsable de l'émission de la couleur bleue pour les composés I et II; et violet pour le composé III.



**Figure 28:** Représentation des orbitales responsables des transitions électroniques des composés I,II et III.

## **9 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse, la caractérisation préliminaire par différentes méthodes spectroscopiques et l'étude cristallographique par diffraction des rayons X sur monocristal de trois nouveaux composés non métalliques à base de bore. La formation de ces composés a été faite selon une réaction d'auto assemblage.

L'étude structurale des trois composés a montré que dans chaque structure, l'atome de bore adopte un environnement tétraédrique déformé, il est chélaté par deux molécules d'acide salicylique via quatre atomes d'oxygène.

La cohésion tridimensionnelle est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles de type N-H...O, C-H...  $\pi$  et C-H...O, et est renforcée par des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ ... $\pi$ . ceci a été corrélé par une étude qualitative qui justifie le caractère fort des liaisons hydrogène de type N-H...O par la présence des taches rouges intenses sur la surface Hirshfeld, et quantitative par une contribution majoritaire moyenne autour de 40% pour les contacts de type H...H pour le composé I qui sont attribués à des liaisons hydrogène.

L'analyse de fluorescence montre que les trois composés présentent une forte émission de la lumière bleue pour (I, II) et violet pour (III). Les calculs par la méthode TD-DFT ont mis en évidence que la transition de caractère ITC est la responsable sur les émissions des différentes couleurs

## Références

- [1] (a) G. M. Wang, Y. Q. Sun, G. Y. Yang, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 729–735 ; (b) J. D. Grice, P. C. Burns, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* 37 (1999) 731–762 ; (c) P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* 33 (1995) 1131–1151; (d) G. Heller, *Top. Curr. Chem.* 131 (1986) 39–98; (e) C. L. Christ, J. R. Clark, *Phys. Chem. Miner.* 2 (1977) 59–87.
- [2] (a) E. Yu. Borovikova, K. N. Boldyrev, S. M. Aksenov, E. A. Dobretsova, V. S. Kurazhkovskaya, N. I. Leonyuk, A. E. Savon, D. V. Deyneko, D. A. Ksenofontov, *Opt. Mater.* 49 (2015) 304–311; (b) C. Y. Pan, L. J. Zhong, J. Lu, D. G. Li, F. H. Zhao, H. M. Yang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 640 (2014) 352–356; (c) Y. Yang, S. Pan, X. Hou, J. Guo, F. Li, J. Han, J. Guo, D. Jia, *Inorg. Chim. Acta*, 365 (2011) 20–24 ; (d) T. Ju<sup>st</sup>el, H. Nikol, & C. Ronda, (1998). *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 3084–3103.
- [3] (a) M. A. Ouis, H. A. ElBatal, *Silicon*, 9 (2017) 703–710; (b) E. R. Wang, J. H. Huang, S. J. Yu, Y. Z. Lan, J. W. Cheng, G. Y. Yang, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 6780–6783; (c) Q. Wei, L. Sun, J. Zhang, G. Y. Yang, *Dalton Trans.* 46 (2017) 7911–7916; (d) T. T. Tran, H. Yu, J. M. Rondinelli, K. R. Poeppelmeier, P. S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5238–5258; (e) Y. Wang, S. Pan, *Coord. Chem. Rev.* 323 (2016) 15–35; (f) W. Yao, R. He, X. Wang, Z. Lin, C. Chen, *Adv. Opt. Mater.* 2 (2014) 411–417; (g) M. Touboul, N. Penin, G. Nowogrocki, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1327–1342; (h) P. Becker, *Z. Kristallogr.* 216 (2001) 523–533; (i) Smith, R. A. (1997). *Borate Glasses, Crystals and Melts*, edited by A. C. Wright, S. A. Feller & A. C. Hannon, pp. 313–322. Sheffield: Society of Glass Technology; (j) P. C. Burns, *Can. Mineral.* 33 (1995) 1167–1176; (k) C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, L. Yu, *Nature*. 373 (1995) 322–324.
- [4] (a) M. A. Beckett, S. J. Coles, R. A. Davies, P. N. Horton, C. L. Jones, *Dalton Trans.* 44 (2015) 7032–7040; (b) S. G. Yang, G. Li, S. Tian, F. Liao, J. Lin, *Cryst. Growth. Des.* 7 (2007) 1246–1250; (c) C. Y. Pan, G. M. Wang, S. T. Zheng, G. Y. Yang, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1553–1558; (d) M. Z. Visi, C. B. Knobler, J. J. Owen, M. I. Khan, D. M. Schubert, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 538–545; (e) D. M. Schubert, R. A. Smith, M. Z. Visi, *Glass Technol.* 44 (2003) 63–70; (f) Q. Li, F. Xue, T. C. Mak, *W. Inorg. Chem.* 38 (1999) 4121–4123; (g) C. C. Freyhardt, M. Wiebcke, J. Felsche, G. Engelhardt, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 18 (1994) 161–175; (h) M. Wiebcke, C. C. Freyhardt, J. Felsche, G. Engelhardt, *Z. Naturforsch. Teil B.* 48 (1993) 978–985; (i) S. Merlino, F. Sartori, *Science*. 171 (1971) 377–379.
- [5] (a) Z. H. Tang, C. Huang, *Acta Cryst.* E65 (2009) o171; (b) P. Li, Z. H. Liu, *Z. Kristallogr.* 221 (2006) 179–180; (c) A. Queen, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 3035–3039; (d) J. Boeseken,

- A. Niks, Recl Trav. Chim. 59 (1940) 1062–1078; (e) J. Boeseseken, J. Meulenhoff, Proc. Acad. Sci. 27 (1924) 174–177.
- [6] N. Raman, A. Kulandaisamy, A. Shunmugasundaram, K. Jeyasubramanian, Transition Met. Chem. 26 (2001) 131–135.
- [7] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E.J. Culea, J. Mater. Sci. Mater. Electro. 19 (5) (2008) 424–428
- [8] Z.Y. Yang, R. D. Yang, F.S. Li, K.B. Yu, Polyhedron. 19 (2000) 2599–2604.
- [9] Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [10] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst 45 (2012) 849–854.
- [11] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 343–350.
- [12] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A64 (2008) 112–122.
- [13](a) L.W.-Y Wong, A.S.-F. Au Yeung, G.S.-S Tam, J.W.-H Kan, H.H.-Y Sung, Fu Kit Sheong, Zhenyang Lin, I.D. Williams, RSC Advances 8, (2018), 1451; (b) S.H. Zottnick, J.A.P. Sprenger, M. Finze, K. Muller-Buschbaum, Eur. J. Inorg. Chem. (2017), 1355; (c) S.H. Zottnick, J.R. Sorg, J.A.P. Sprenger, M. Finze, K. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 641, (2015), 164; (d) Hai-Xing Liu, Qing Liu, Huan-Mei Guo, Kai-Qi Ye, Jing-Zhong Xiao, Xi-Shi Tai, Guang Zeng, Asian J. Chem. 25, (2013), 10601; (e) F. U. Shah, S. Glavatskih, P. M. Dean, D. R. MacFarlane, M. Forsyth and O. N. Antzutkin, J. Mater. Chem., 22, (2012), 6928–6938; (f) Yun Yang, Shilie Pan, Xueling Hou, Jing Guo, Feng Li, Jian Han, Jixi Guo, Dianzeng Jia, Inorg. Chim. Acta, 365, (2011), 20; (g) D.A. Kose, B. Zumreoglu-Karan, T. Hokelek, Inorg. Chim. Acta, 375 (2011) 236–241; (h) Zhi-Hua Tang, Chaojun Huang, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 65, (2009), o171; (i) M. Tombul, K. Guven, I. Svoboda, Acta Cryst. E64 (2008) o309–o310; (j) Wei-He Han, Ping Li, Zhi-Hong Liu, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 63, (2007), o3946; (k) Ping Li, Zhi-Hong Liu, Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct, 221, (2006), 179; (l) J. Zhang, J. Wang, X.Y. Huang, J.T. Chen, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 220 (2005) 261–262; (m) A. Downard, M. Nieuwenhuyzen, K.R. Seddon, J. van den Berg, M.A. Schmidt, J.F.S. Vaughan, U. Welz-Biermann, Cryst. Growth Des. 2 (2002) 111–119.
- [14] (a) Y. Yang, S. Pan, X. Hou, J. Guo, F. Li, J. Han, J. Guo, D. Jia, Inorg. Chim. Acta, 365 (2011) 20–24; (b) M. Tombul, K. Guven, I. Svoboda, Acta Cryst. E64 (2008) o309–o310; (c) D.A. Kose, B. Zumreoglu-Karan, T. Hokelek, Inorg. Chim. Acta. 375 (2011) 236–241; (d) J. Zhang, J. Wang, X.Y. Huang, J.T. Chen, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 220 (2005) 261–262; (e) A. Downard, M. Nieuwenhuyzen, K.R. Seddon, J. van den Berg, M.A. Schmidt,

J.F.S. Vaughan, U.Welz-Biermann, Cryst. Growth Des. 2 (2002) 111–119.

[15] J. Bernstein, R.E. Davis, L.Shimoni, N.L. Chang, Angew. Chem. Int. ED.Engl. 34 (1995) 1555-1573

[16] M.A. Spackman,. D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, CrystEngComm , 11, (2009), 19-32

[17] (a) J.J. Mckinnon, D.Jayatilaka, M.A. Spackman, Chem. Commun. (2007) 3814-3816;

(b) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, CrystEngComm, 10 (2008) 377–388; (c)

T.S. Moore, T.F. Winmill, J.Chem.Soc.Trans. 101 (1912) 1635-1676.

[18] (a) S. Mitra, S. Mukherjee, J. Lumin. 118 (2006) 1–11; (b) M. Fore's, S. Scheiner, Chem. Phys. 246 (1999) 65-74.

[19] (a) Wang, Z., Zhang, H., Chen, Y., Huang, C., Sun, R., Cao, Y. & Yu, X.. J. Solid State Chem. 179 (2006)1536–1544; (b) Gao, S., Lu, Z. Z., Huo, L. H., Zhao, H. & Zhao, J. G. Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 96–98.

[20] (a) G. A. Grrobsy, Acc. Chem. Res,1975, 8, 231 ; (b) M. E. Casida, H. Chermette, D. Jacquemin, THEOCHEM. 914 (2009) 1.

[21] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros,"Self-consistent molecular Hartree Fock Slater calculations I. The computational procedure", J.Chem. Phys. 2(1) (1973) 41-51

[22] (a) E.U.K. Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka, Density Functional Theory, In Springer Series "Topics in Current Chemistry", Nalewajski, R. F., Ed., Springer: Heidelberg, (1996) 81-172; (b) D.C. Langreth, S.H. Vosko, Response Functions and Nonlocal Approximations.

Adv.Quantum Chem. 21 (1990) 175-199.



# **Chapitre II**

## **Synthèses, caractérisations et propriétés de deux oxoborates**

## 1 Introduction

Les borates de métaux qui sont classés en composés organiques-inorganiques et en composés inorganiques, ont attiré l'attention des chimistes par leurs large domaine d'application qui les distinguent des autres composés. Ils peuvent être synthétisés respectivement par voie hydro(solvo)thermale [1], aqueuse [2], et voie solide [3], hydrothermale [4]. Le premier type de borates de métaux présente des propriétés catalytiques, magnétiques, électriques, biologiques, optiques non linéaires, luminescences et peuvent être des matériaux microporeux et supramoléculaires [5]. Les composés métal-organiques sont bien connue pour leurs propriété d'adsorption physique des gaz [6], propriété qui peut être amélioré par l'ajout d'additifs. En effet il a été rapporté que, les additifs pourraient améliorer les performances de stockage des adsorbants [7]. Dans un cas, l'additif pourrait bloquer l'entrée des pores et remplir les espaces vides qui provoquent une diminution du stockage d'hydrogène, dans un autre cas, les additifs pourraient améliorer la surface, former des pores supplémentaires et affecter les charges atomiques du matériau hôte provoquant une augmentation de la capacité de stockage d'hydrogène. Le bore peut être un additif préformant pour l'amélioration de stockage de l'hydrogène [2(b)-8]. Les borates inorganiques quant à eux présentent des propriétés optiques non linéaires [4(a)-9], de luminescences [3-10], piézoélectriques [11], catalytiques [3-12].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux oxoborates utilisant les métaux de transition suivants Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Al et Tl ; et l'éthylène diamine comme ligand. Nous avons pu obtenir deux composés respectivement à base de cobalt(II) et zinc(II); trans-(dichloro-bis(ethylenediamine)-cobalt(III)) chloride boric acid monohydrate :  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]^+ \text{Cl}^- [\text{B}(\text{OH})_3] (\text{H}_2\text{O})$  et le borate de zinc :  $\text{B}_2\text{O}_6\text{Zn}_3$ .

## 2 Synthèse, caractérisation, étude structurale, analyse de surface Hirshfeld et luminescence d'un nouveau composé hybride organique-inorganique trans-(dichloro-bis(ethylenediamine)-cobalt(III)) chloride boric acid monohydrate

### 2.1 Synthèse

Le composé (I) a été obtenus par voix douce, en faisant dissoudre l'acide borique (2.00g, 30mmol) dans un mélange d'EtOH/H<sub>2</sub>O (20/30ml). La solution est portée à une température de 40°C sous agitation pendant 15mn, en versant le chlorure de cobalt hexa hydraté CoCl<sub>2</sub>.

6H<sub>2</sub>O (0.8g, 6.16mmol), 0.45g (7mmol) d'éthylènediamine et 1ml (0.982g, 12mmol) de la pyridine. Le PH de la solution est de 9.5. Après quelques semaines, l'évaporation lente du filtrat à l'air libre et à température ambiante conduit à des cristaux prismatiques verts, lavés avec l'eau bi-distillée contenant le complexe [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl .B(OH)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.

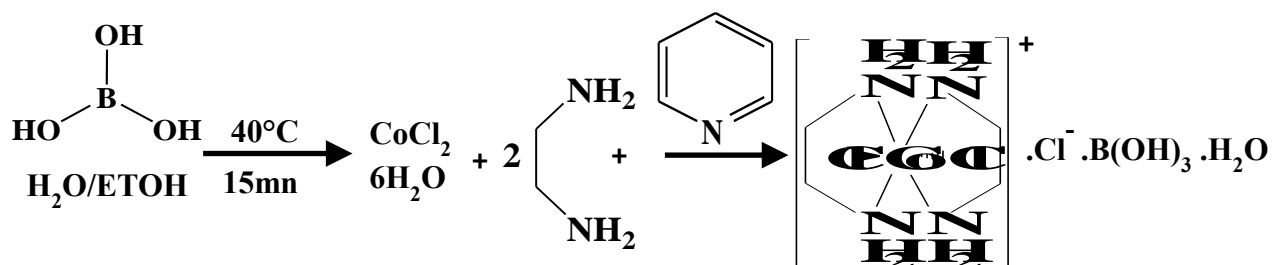
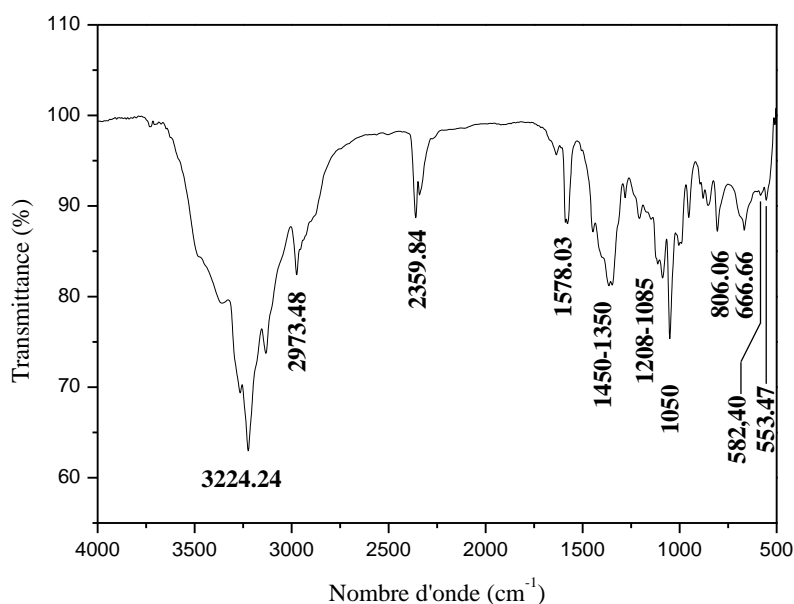


Schéma réactionnel du complexe (I)

## 2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe (I) a été enregistré sur une pastille contenant le produit pur à température ambiante. L'analyse a été réalisée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Cary 660 (FTIR) dans un domaine de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Les bandes caractéristiques pour le complexe (I) sont représentées sur la figure 1. Les bandes observées à 3481, 3224 et 3132 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des groupements OH de la molécule d'eau de solvation, NH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub> du ligand éthylènediamine [13]. Les bandes situées à 1364, 1447 et 1050 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du bore à coordination trigonale [14]. Les vibrations de déformation angulaires dans le plan et hors plan de la liaison B-O sont observés respectivement à 1208 et 666.66 cm<sup>-1</sup> [15]. La bande à 529 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la flexion de la liaison B-O dans BO<sub>3</sub> [16]. La coordination du ligand diéthylamine au cobalt, est confirmée par l'apparition d'une bande à 550 cm<sup>-1</sup> [17].



**Figure 1** : Spectres infrarouge du complexe (I)

## 2.3 Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

### 2.3.1 Enregistrement des intensités

La collecte des données a été réalisée à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

### 2.3.2 Résolution et affinement de la structure

La structure du complexe (I) a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone, d'azote et l'oxygène de l'acide borique, ont été placés par calcul géométrique tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)$  et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés sur des cartes de Fourier différences tel que  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97, en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe 4.

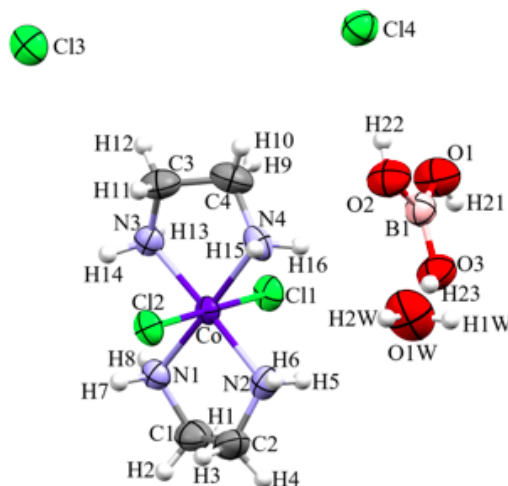
**Tableau 1:** Données cristallographiques et affinements de la structure du complexe I

Composé	trans-(dichloro-bis(ethylenediamine)-cobalt(III)) chloride boric acid monohydrate
Formule chimique	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]^+ \text{Cl}^- [\text{B}(\text{OH})_3] (\text{H}_2\text{O})$
Masse moléculaire	365.34
Température	298K
Système cristallin,	Quadratique
Groupe d'espace	P 4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.557(5), 12.557(5), 18.699(5)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 90, 90
<i>Z</i>	8
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2948.5(18)
Type de radiation	Mo <i>Kα</i>
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.10
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Nombre de réflexion mesurées/indépendantes/observées [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	15811/3017/2465
Nombre de paramètres	161
<i>R</i> <sub>(int)</sub>	0.0212
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.0373, 0.0628, 1.021
Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> , Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.281, -0.23

## 2.4 Étude structurale du complexe (I):

### 2.4.1 Description de la structure cristalline

L'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique trans-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, où l'atome de cobalt (III) est chélaté par deux molécules d'éthylendiamine, via les atomes d'azote et coordonné à deux atomes de chlore en position trans, une molécule d'acide borique, une molécule d'eau de solvation. La neutralité de la structure est assurée par l'existence de deux anions chlorure en position spéciale (Figure 2).



**Figure 2:** Unité asymétrique du complexe (I)

L'ion Co (III) occupe une position générale, il est entouré par quatre atomes d'azote et deux atomes de chlore formant un octaèdre  $\text{CoN}_4\text{Cl}_2$  légèrement déformé (Figure 3). Les quatre atomes d'azote des deux ligands éthylènediamine occupent la position équatoriale de l'octaèdre avec des distances Co-N de 1.948(2) et 1.965(2) Å. La position axiale est occupée par les deux atomes de chlore Cl1 et Cl2 avec des distances Co-Cl1 de 2.2576(8) Å et Co-Cl2 de 2.2569(8) Å. Les angles de liaisons N-Co-N varient de 86.06(8) à 178.01(8)°. Les valeurs des distances et des angles de liaison dans la sphère de coordination (tableau 2), sont en accord avec celles reportées dans la littérature [13<sup>(a)</sup>-14<sup>(c)</sup>-18].

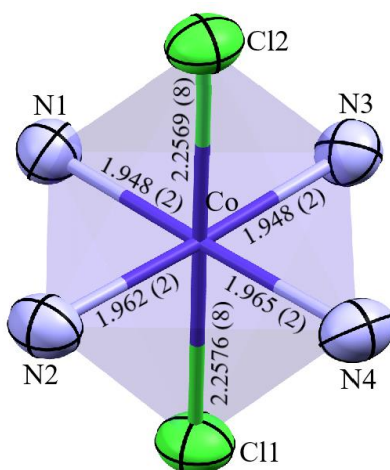


Figure 3 : Sphère de coordination de l'ion Co(III).

Les distances B-O qui sont de 1.35(3) Å et 1.366(3) Å ; et les angles de liaisons O-B-O qui varient respectivement de 119.6(2)° à 120.5(2)° (Figure 4) sont en accord avec d'autre acide orthoborique [19].26

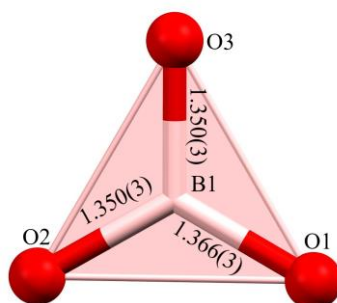
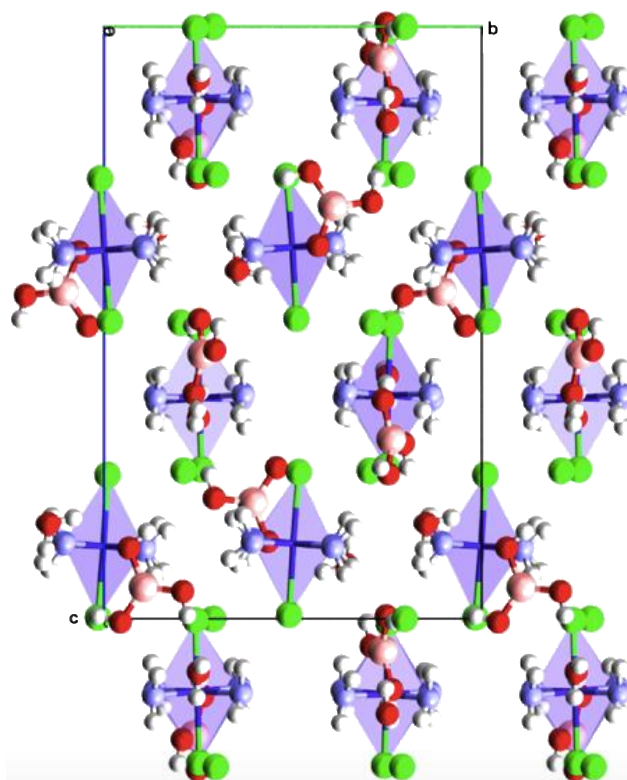


Figure 4 : Distances autour de l'acide borique

**Tableau 2: Distances et angles de liaisons les plus pertinentes du complexe (I).**

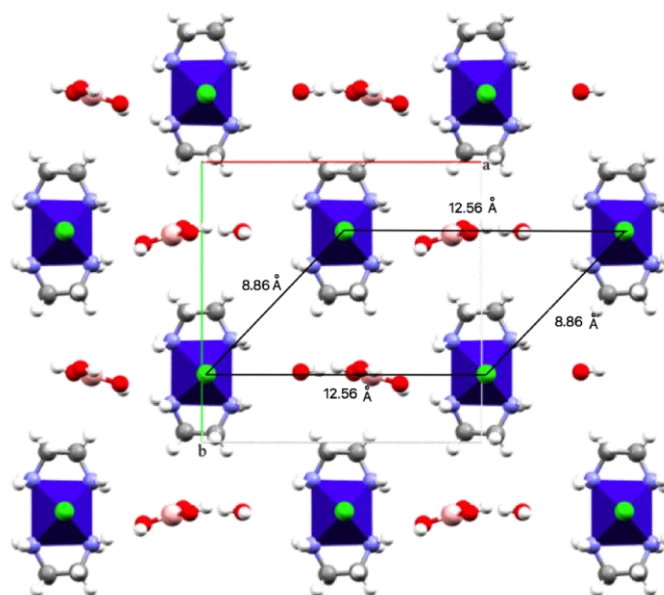
Distances (Å)		Angle°	
Co—N1	1.948 (2)	N1—Co—N2	86.12 (8)
Co—N3	1.948 (2)	N1—Co—N3	91.96 (8)
Co—N2	1.962 (2)	N2—Co—N4	95.86 (8)
Co—N4	1.965 (2)	N3—Co—N4	86.06 (8)
Co—Cl1	2.257 (8)	N1—Co—N4	178.01(8)
Co—Cl2	2.256 (8)	N2—Co—N3	177.97(8)
B1—O1	1.366 (3)	Cl2—Co—Cl1	178.70 (2)
B1—O2	1.350 (3)	O1—B1—O2	120.5 (2)
B1—O3	1.350 (3)	O1—B1—O3	119.6 (2)
		O2—B1—O3	120.0(2)

La structure peut être décrite comme une alternance de couches mixtes de monomères  $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$ , molécules d'acide borique et molécules d'eau à  $c = 1/8$  et  $3/8$ ; et de couches d'ions chlorures à  $c = 1/4$  et  $1/2$  (Figure 5).



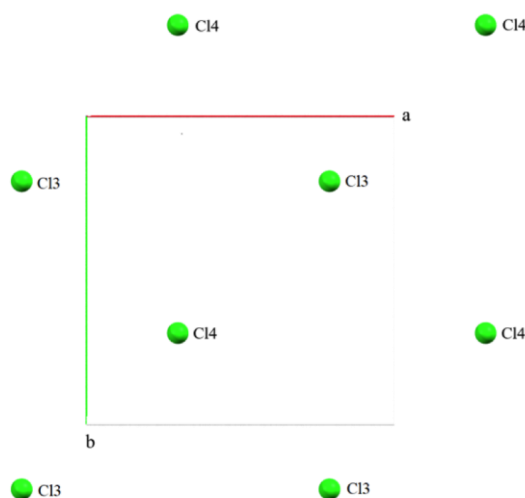
**Figure 5 : Empilement cristallin du complexe (I)**

Dans chaque couche, les entités monomériques se déploient et s'intercalent avec les molécules d'eau et d'acide borique suivant les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (Figure 6) avec une plus courte distance Co-Co de 8.86 Å.



**Figure 6 :** Projection de la couche mixte suivant le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

Les ions chlorures Cl3 et Cl4 se déploient et s'intercalent respectivement suivants les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  à  $b = 1/4$  et  $3/4$  formant ainsi des couches d'ions chlorures (Figure 7).



**Figure 7 :** Enchaînement des ions chlorures

#### 2.4.2 Les liaisons hydrogène :

Le complexe (I) établit neuf liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, O-H...Cl, N-H...O et N-H...Cl, (tableau 3) entre les monomères, les ions chlorure, les molécules d'acide borique et les molécules d'eau de solvatation. L'ensemble de ces liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin en formant un réseau tridimensionnel. L'acide



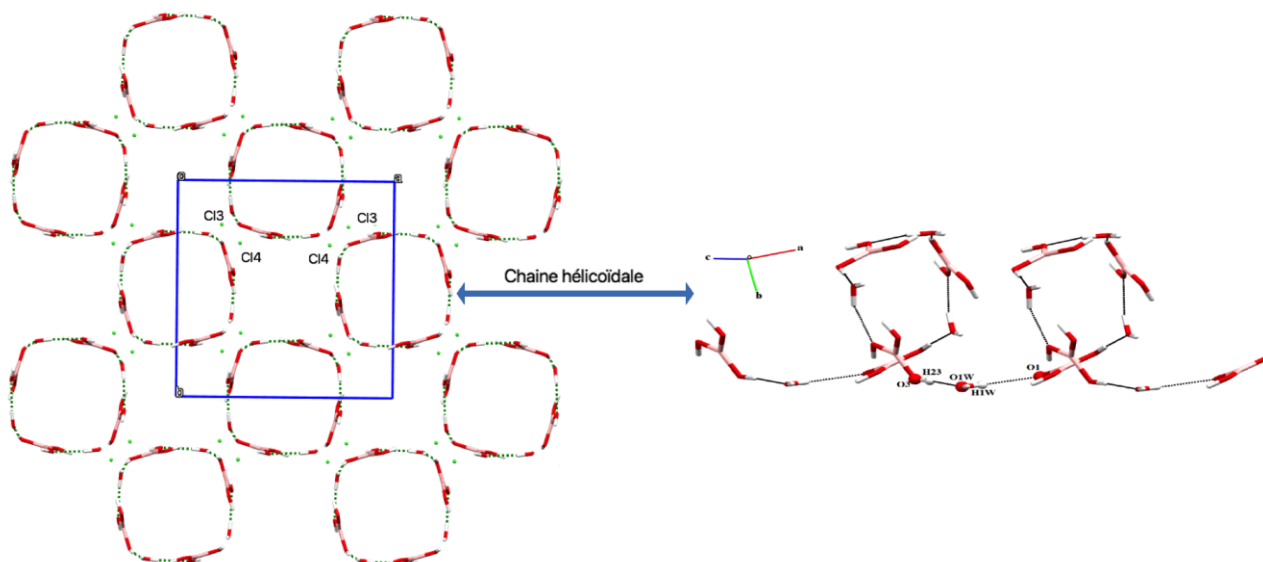
borique,  $B(OH)_3$  devrait être un bon élément constitutif des structures supramoléculaires liées à l'hydrogène en raison de la présence de trois groupements -OH orientés d'une manière triangulaire.

**Tableau 3: Liaisons hydrogène dans le complexe (I)**

D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1W—H1W...O1 <sup>i</sup>	0.858 (19)	2.10 (2)	2.781 (3)	136 (3)
O3—H23...O1W	0.82	1.88	2.702 (3)	176
O1W—H2W...Cl4 <sup>i</sup>	0.842 (12)	2.345 (18)	3.144 (3)	159 (3)
O1—H21...Cl3 <sup>iii</sup>	0.82	2.28	3.059 (2)	158
O2—H22...Cl4	0.82	2.39	3.165 (2)	159
N3—H14...O3 <sup>ii</sup>	0.90	2.04	2.937 (3)	174
N4—H16...O2	0.90	2.41	3.162 (3)	141
N2—H6...Cl4 <sup>vi</sup>	0.90	2.54	3.438 (2)	172
N1—H8...Cl3 <sup>v</sup>	0.90	2.38	3.275 (2)	173

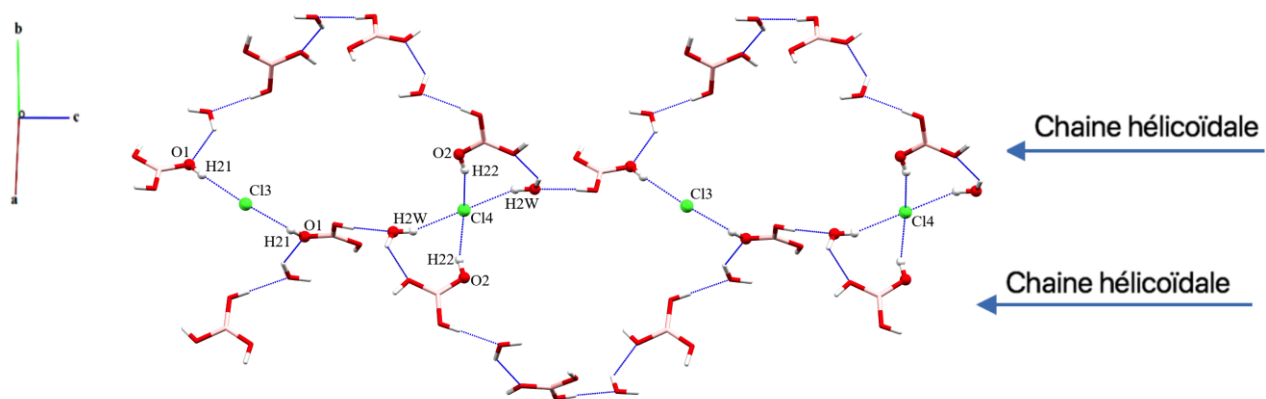
Codes de symétrie: (i)  $-y+3/2, x+1/2, z+1/4$ ; (ii)  $-y+3/2, x-1/2, z+1/4$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, z-1/2$ ; (vi)  $-y+3/2, x+1/2, z+1/4$ ; (v)  $y+1/2, -x+1/2, z-1/4$

La jonction entre les molécules alternées d'eau et l'acide borique via les deux liaisons hydrogène fortes et moyennes de type O-H...O donne naissance à des chaînes hélicoïdales qui se déploient le long de l'axe cristallographique  $\vec{c}$  à  $a = 1/2$  et  $b = 1/2$  (Figure 8) suite à l'existence des axes hélicoïdaux  $4_1$ .



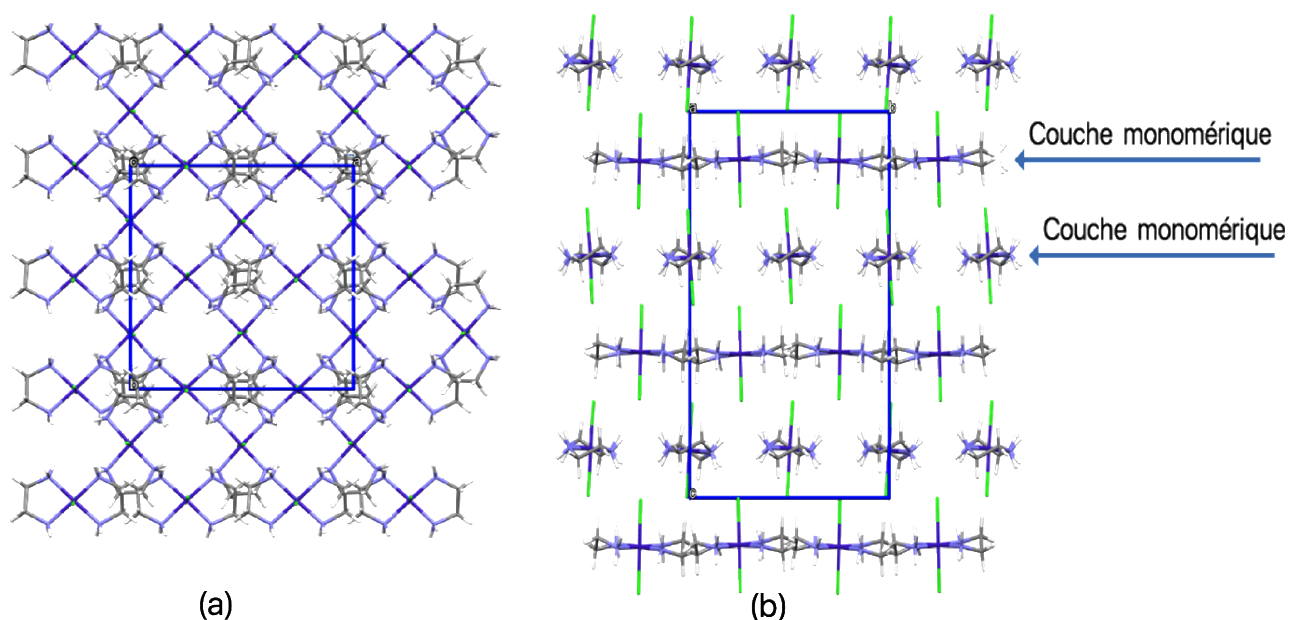
**Figure 8 : Chaîne hélicoïdales et liaisons hydrogène de type O-H...O**

La jonction entre les chaînes hélicoïdales est assurée par les deux ions chlorures Cl3 et Cl4 via des liaisons hydrogène moyennes de type O-H...Cl (Figure 9).



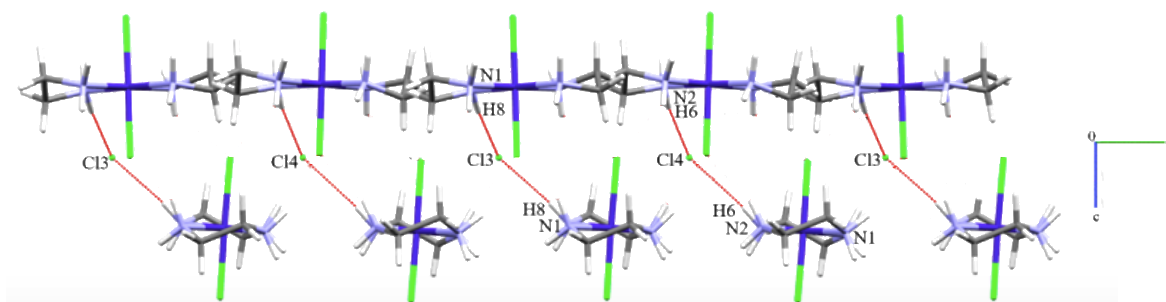
**Figure 9 :** Jonction entre les chaînes hélicoïdales via les ions chlorures

Les entités monomériques se déploient suivant les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (Figure 10a), formant ainsi des couches parallèles et décalées (Figure 10b).



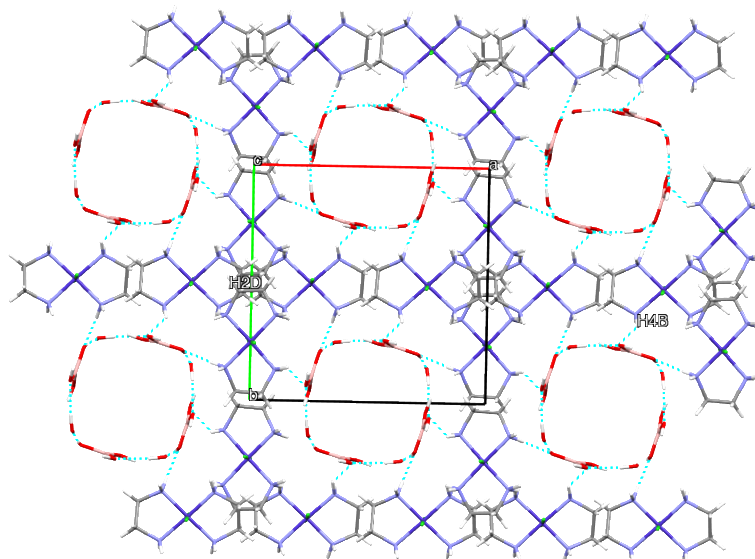
**Figure 10 :** Enchaînement des entités monomériques  $[\text{CO}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$

La jonction entre les couches monomères est assurée par les ions chlorures Cl3, Cl4 via des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...Cl (Figure 11).



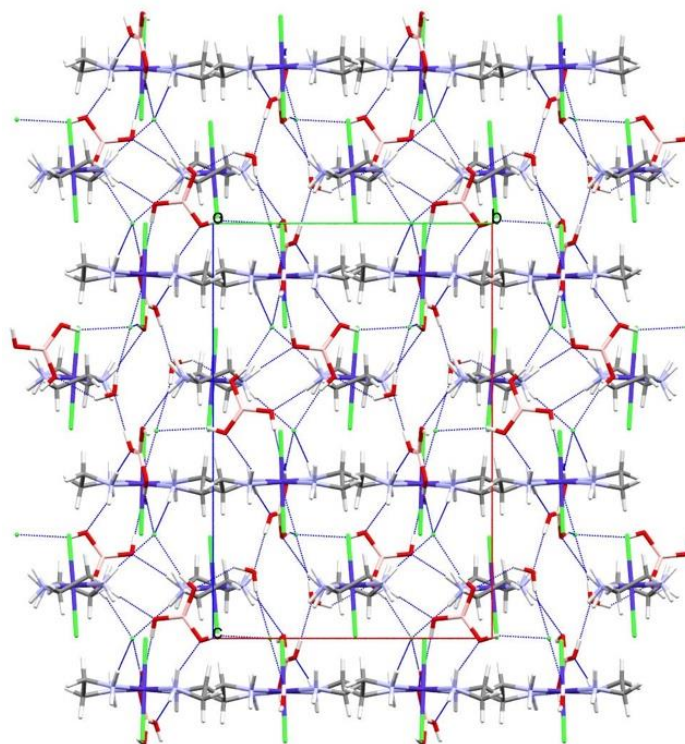
**Figure 11 :** Jonction entre couches monomériques

La jonction entre les chaînes hélicoïdales est aussi assurée par les deux liaisons hydrogène de type N-H...O via les entités monomériques (Figure 12).



**Figure 12 :** Jonction entre les chaînes hélicoïdales via les entités monomériques

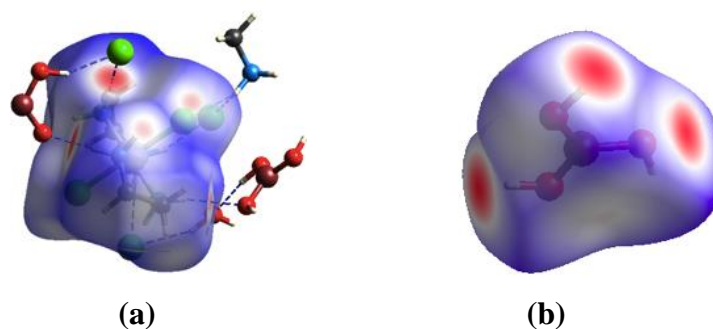
L'ensemble des liaisons hydrogène présentes dans ce composé forme un réseau tridimensionnel (Figure 13).



**Figure 13 :** Réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène

## 2.5 Analyse des surfaces Hirshfeld du composé trans-dichloro-bis(éthane-1,2-diamine)-cobalt(III) acide borique monohydraté

Pour avoir un aperçu supplémentaire des interactions intermoléculaires qui régissent l'édifice cristallin du complexe (I), nous avons utilisé la surface Hirshfeld et ses empreintes digitales bidimensionnelles qui sont calculés à l'aide du programme CrystalExplorer 13.1. La figure 14 représente la surface Hirshfeld dépeinte en mode  $d_{norm}$  de l'entité cationique et de la molécule de l'acide borique, où les taches rouges entourées par des couronnes blanches sont attribuées aux contacts rapprochés de type H...O et H...Cl qui sont dus aux liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et N-H...Cl. Les zones blanches, marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés, elles indiquent des interactions de type H...H. Les zones bleues illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.



**Figure 14.** Surface Hirshfeld dépeinte en mode  $d_{norm}$

(a) de l'entité cationique et (b) de la molécule de l'acide borique du complexe (I)

Pour pouvoir quantifier ces interactions intermoléculaires, un examen des graphiques 2D-FPs permet de les relier à des valeurs numériques représentant la contribution de ces interactions à la surface Hirshfeld. La Figure 15a illustre le graphique 2D de la totalité des contacts de la surface Hirshfeld représentés en mode  $d_{norm}$ . Le graphique représenté dans la figure 15b est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l'origine et qui correspond à  $d_i = d_e = 1.2\text{\AA}$  ce qui révèle la présence des contacts rapprochés H...H au sein du composé étudié. Ces contacts H...H représentent 48.4% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires de la surface.

Le graphique exposé dans la figure 15c représente les contacts H...Cl/Cl...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes de chlore situés à l'extérieur de la surface Hirshfeld et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en

haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 2.5 \text{ \AA}$ . Ces données sont attribuées aux liaisons hydrogène de type N-H...Cl et O-H...Cl. Elles ont une contribution 34.7% de la totalité de la surface. Les interactions de type O...O représentées sur le graphique de la figure 15d sont des interactions qui ont lieu entre les molécules d'eau et l'acide borique se trouvant à une distance d'environ 1.9  $\text{\AA}$ .

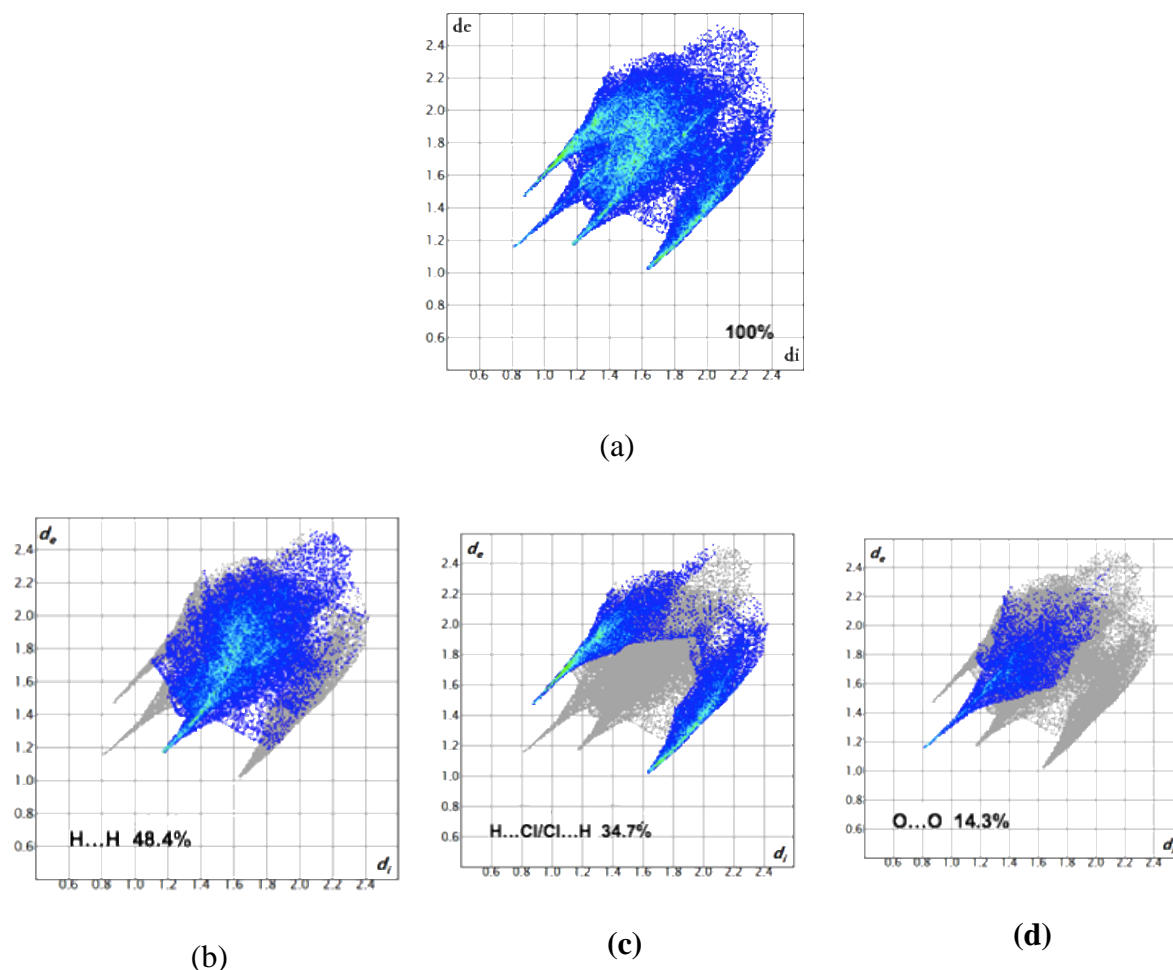


Figure 15. Empreinte digitale 2D (2DFPs) des interactions dans le complexe (I)

## 2.6. Étude des propriétés spectroscopiques par fluorimétrie

Le spectre de photoluminescence du complexe (I) a été mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre à fluorescence, Cary Eclipse d'Agilent dans une cellule en quartz équipée d'une lampe au xénon et un double monochromateur. La mesure a été réalisée à température ambiante (298 K) avec une fente ex/em = 10/10 nm. La mesure de la photoluminescence du complexe effectuée en solution (mélange éthanol/eau avec un rapport en volume de 1: 1), a été étudiée dans la région du visible. Le composé I, présente une forte émission à 780 (excité à 647.97 nm) (Figure 16), qui peut être attribués à la

présence de molécules d'acide orthoborique [20], d'une part et à la transition de type MLTC d'autre part. De ce fait, le complexe (I) peut être un candidat pour les matériaux luminescents de lumière rouge.

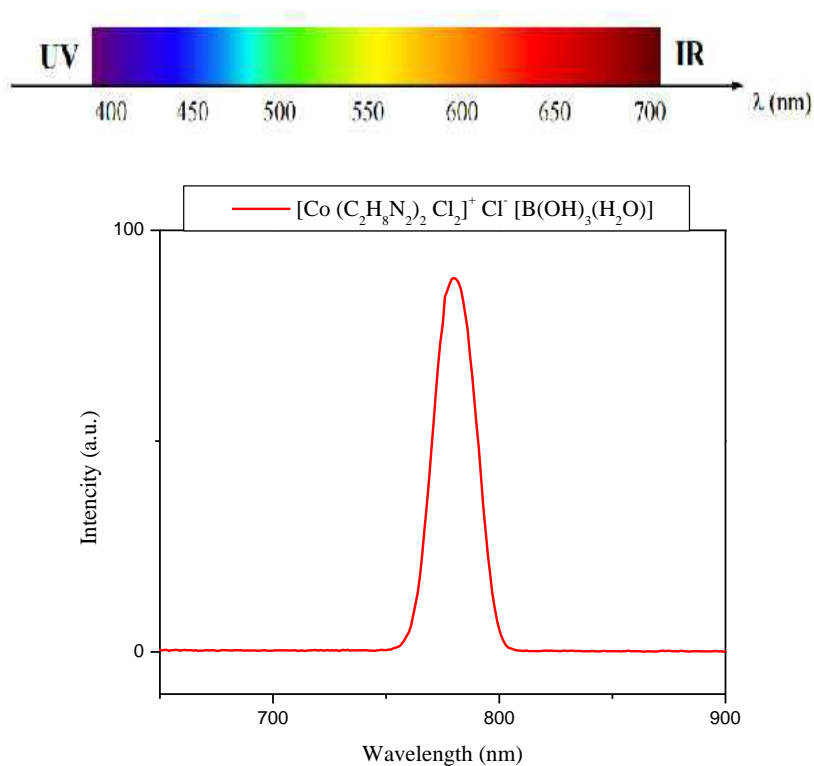


Figure 16. Spectre d'émission du complexe I

## 2.7 Étude par calculs théoriques DFT et TD-DFT

L'optimisation de la géométrie du complexe (I) effectuée par la méthode DFT/B3LYP reconduit parfaitement les données expérimentales concernant les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles de torsion comme le montre la figure 17.

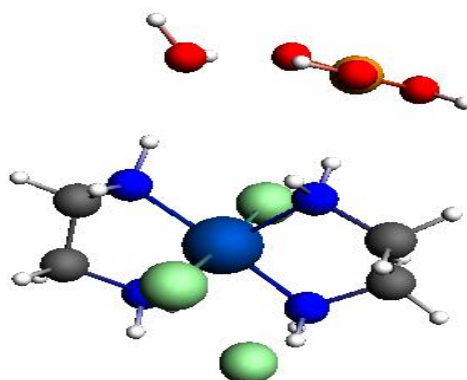
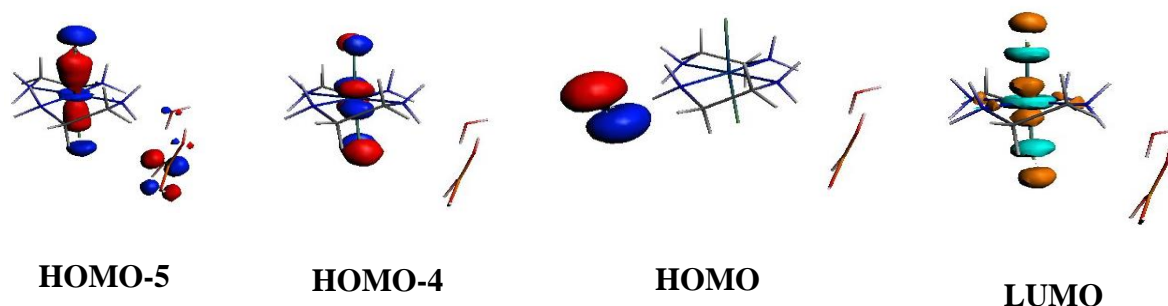


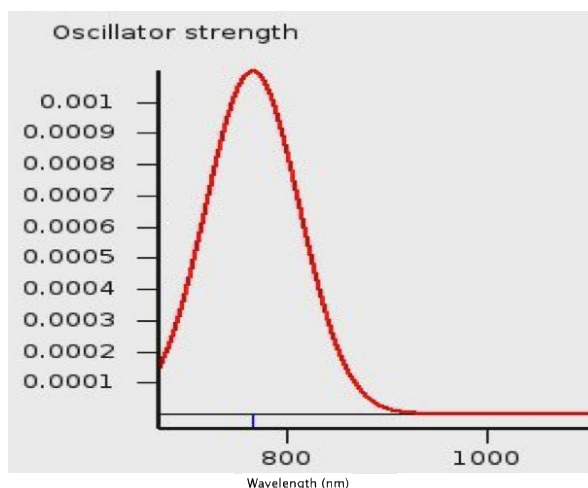
Figure 17. Structure optimisée du complexe (I).

La structure expérimentale montre un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1.66 eV. La HOMO est principalement localisée sur les chlores, par contre la LUMO est équitablement répartie sur le métal et les atomes de chlore avec un caractère anti liant métal-chlore (Figure. 18). Il est à noter que la molécule d'acide orthoborique est présente dans les orbitales moléculaires plus basses en énergies que la HOMO.



**Figure 18.** Représentation des orbitales moléculaires impliquées dans l'émission.

Le spectre d'émission théorique obtenu par la méthode TDDFT dépendante du temps montre un seul pic à 768 nm qui reproduit précisément le spectre expérimental (Figure. 19). Ce pic est composé de plusieurs transitions électroniques donnant lieu à une émission correspondant à une valeur de la force de l'oscillateur de 0.01 a.u. Les différentes transitions montrent l'implication de plusieurs orbitales moléculaires occupées et une seule orbitale moléculaire vacante (LUMO). L'orbitale HOMO-4 (15%) est plus présente dans l'émission suivie par la HOMO (13%) puis la HOMO-5 (11%). Cette dernière orbitale moléculaire montre bien la participation de l'acide borique dans l'émission dans le visible du complexe (I). Cette émission est aussi dû à la transition de type MLTC entre la HOMO-4 et la LUMO.



**Figure 19.** Spectre théorique d'émission obtenu par TDDFT pour le complexe

### 3 Synthèse, caractérisation, étude structurale du Borate de zinc $B_2O_6Zn_3$

#### 3.1 Introduction

Les borates métalliques sont classés comme des structures métalliques, telles que les borates de sodium, les borates de calcium, les borates de magnésium et les borates de zinc. Ces derniers présentent une excellente résistance thermique. Ils sont généralement utilisés dans le plastique, la céramique réfractaires, la peinture, le verre, l'isolation électrique, le bois, le fil, le ciment, le caoutchouc, les produits pharmaceutiques, la médecine, la construction, l'automobile et les retardateurs de flamme [21]. De plus, les borates de zinc sont utilisés comme additifs pour huile lubrifiante, les matériaux optiques non linéaires et les matériaux d'électrodes solides, comme un fongicide/insecticide dans les accessoires en bois, comme pigments anticorrosifs dans les revêtements et comme additifs polymères pour favoriser la formation de charbon pour supprimer la fumée et retarder la combustion. L'utilisation des borates de zinc dans les produits ignifuges tels que le PVC, le polyester halogéné et le nylon, est son application la plus typique [22]. Le borate de zinc est d'origine naturelle mais il est aussi synthétisé et est utilisé comme matériau ignifuge inorganique en raison de sa grande surface spécifique et de ses bonnes propriétés mécaniques. Il a été démontré que l'ajout de borate de zinc améliore les propriétés ignifuges des polymères [23], cependant le composé  $4ZnOB_2O_3H_2O$  est le plus important car il peut être incorporé dans des polymères à des températures beaucoup plus élevées en raison de sa température de déshydratation exceptionnellement élevée (environ  $415^\circ C$ ).

#### 3.2 Synthèse du Borate de zinc $B_2O_6Zn_3$

Le borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$  a été obtenu par voie solide, à partir d'un mélange de carbonate de zinc  $ZnCO_3$  (3.75g, 30mmol) et d'acide borique  $H_3BO_3$  (1.33g, 20mmol), broyé dans un mortier en porcelaine. Le mélange est mis dans un creusé en platine puis chauffé dans un four programmable à une température de  $900^\circ C$  pendant 24h. des cristaux transparents ont été obtenus après refroidissement à température ambiante avec un pas de  $10^\circ C$  par heure.





### 3.3 Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

#### 3.3.1 Enregistrement des intensités

La collecte des données a été réalisée à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

#### 3.3.2 Résolution et affinement de la structure

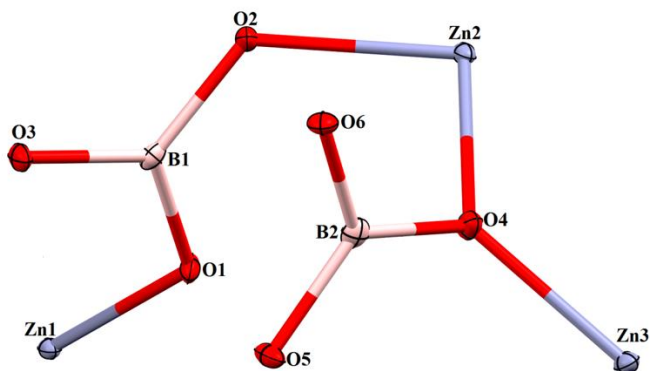
La structure du composé a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92. L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97, en considérant les facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 4. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe 5.

**Tableau 4:** Données cristallographiques et affinements de la structure du borate de zinc

Composé	Borate de zinc
Formule chimique	$B_2O_6Zn_3$
Masse moléculaire	313.73
Température	100K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/a$
$a, b, c$ (Å)	8.3577 (2), 5.0391 (2), 23.4716 (6)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 97.682 (2), 90
Z	8
$V$ (Å <sup>3</sup> )	979.64 (5)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Nombre de réflexions, mesurées, indépendantes, observées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	17975, 1210, 1126
Nombre de paramètre	100
$R_{(int)}$	0.046
$R[F_2 > 2\sigma(F_2)], wR(F_2), S$	0.018, 0.051, 1.13
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.60, -0.52

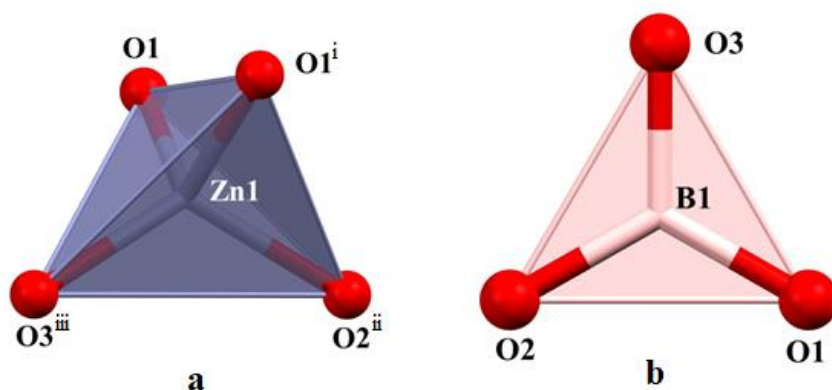
### 3.4 Description de la structure cristalline du Borate de zinc $B_2O_6Zn_3$

L'unité asymétrique est constituée de trois atomes de zinc et deux atomes de bore lié entre eux par des atomes d'oxygène (Figure 20).



**Figure 20.** Unité asymétrique du borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$

Chaque atome de Zn (II) qui occupent une position générale est coordonné à quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre  $ZnO_4$  déformé (Figure 21a), avec des distances Zn-O et angles de liaisons respectivement comprises entre 1.911(2)-2.007(2) Å et entre 85.79(8)-132.67(8)° (tableau 5). Ces valeurs sont en bon accord avec ceux relevés de la littérature [24<sup>(a)</sup>]. Chaque atome de bore qui occupe une position générale est coordonné à trois atomes d'oxygène présentant ainsi une géométrie trigonale plane (Figure 21b), avec des distances et angle de liaisons qui varient respectivement entre 1.363(4)-1.385(4)Å et entre 118.3(3)-122.7(3)° (tableau 5). Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature [24].



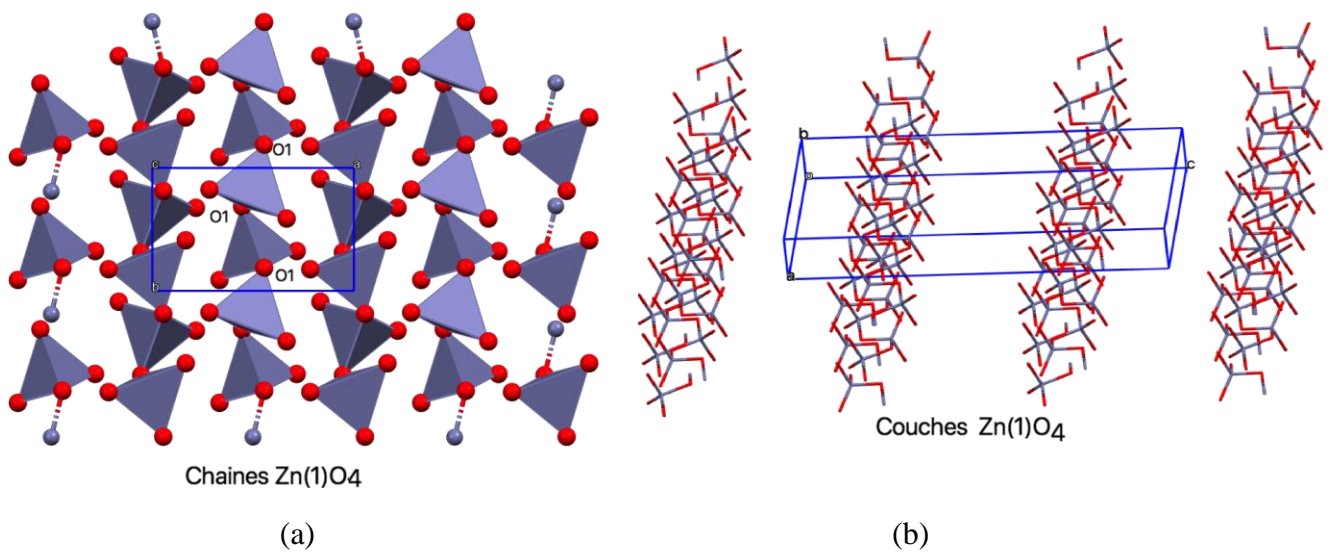
**Figure 21 :** Sphères de coordination des ions Zn et B  
(code de symétrie : (i) 1-x, y+1/2, 1/2-z; (ii) 1/2+x, 1-y, z; (iii) x, 1+y, z)

**Tableau 5 :** Distances et angles de liaisons les plus pertinentes du borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$

Distances (Å)		Angle (°)	
Zn1—O1	1.9556 (17)	O1—Zn1—O2	100.96 (7)
Zn1—O1 <sup>i</sup>	1.9782 (19)	O1—Zn1—O3	113.83 (8)
Zn1—O2	1.9809 (19)	O1—Zn1—O1 <sup>i</sup>	109.08 (6)
Zn1—O3	1.9334 (19)	O2—Zn1—O1 <sup>i</sup>	101.78 (8)
Zn2—O2 <sup>iii</sup>	1.9984(17)	O3—Zn1—O1 <sup>i</sup>	110.27 (8)
Zn2—O3	1.9604 (19)	O2—Zn1—O3	119.80 (8)
Zn2—O4	1.9877 (18)	O3—Zn2—O2 <sup>iii</sup>	106.93 (8)
Zn2—O5	1.9110 (2)	O4—Zn2—O2 <sup>iii</sup>	93.97 (8)
Zn3—O4	1.9218 (19)	O5—Zn2—O2 <sup>iii</sup>	119.49 (8)
Zn3—O5 <sup>iv</sup>	1.9296 (18)	O3—Zn2—O4	99.01 (8)
Zn3—O6	2.0071 (19)	O3—Zn2—O5	120.46 (8)
Zn3—O6 <sup>v</sup>	1.9799 (19)	O4—Zn2—O5	111.92 (8)
B1—O1	1.378 (4)	O4—Zn3—O5 <sup>iv</sup>	112.95 (8)
B1—O2 <sup>iii</sup>	1.385 (4)	O4—Zn3—O6	106.63 (8)
B1—O3 <sup>x</sup>	1.373 (3)	O4—Zn3—O6 <sup>v</sup>	132.67 (8)
B2—O4	1.380 (3)	O6—Zn3—O5 <sup>iv</sup>	116.13 (8)
B2—O5 <sup>vi</sup>	1.367 (4)	O5 <sup>iv</sup> —Zn3—O6 <sup>v</sup>	100.58 (8)
B2—O6 <sup>vii</sup>	1.363 (4)	O6—Zn3—O6 <sup>v</sup>	85.79 (8)
		O1—B1—O2 <sup>iii</sup>	120.8(2)
		O1—B1—O3 <sup>x</sup>	119.6(3)
		O2 <sup>iii</sup> —B1—O3 <sup>x</sup>	120.8(2)
		O6—B2—O5	119.0 (2)
		O6—B2—O4	122.7 (3)
		O5—B2—O4	118.3 (3)

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

Les tétraèdres  $Zn(1)O_4$  qui sont liés entre eux via l'atome d'oxygène O1, se déploient suivant des chaînes parallèles à la rangée [010] à  $a = 0$  et  $1/2$  (Figure 22a), formant ainsi des couches parallèles à  $c = 1/4$  et  $3/4$  (Figure 22b).



**Figure 22.** Enchainement des tétraèdres  $Zn(1)O_4$

Les tétraèdres  $Zn(2)O_4$  se déploient suivant les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (Figure 23a), formant ainsi des couches parallèles à  $c = 1/8, 3/8, 5/8$  et  $7/8$  (Figure 23b). La jonction entre ces tétraèdres est assurée via les ions borates  $B(1)O_3$  qui forment des chaînes  $-O(3)-Zn(2)-O(2)-B-O(3)-$  qui se développent le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure 23c).

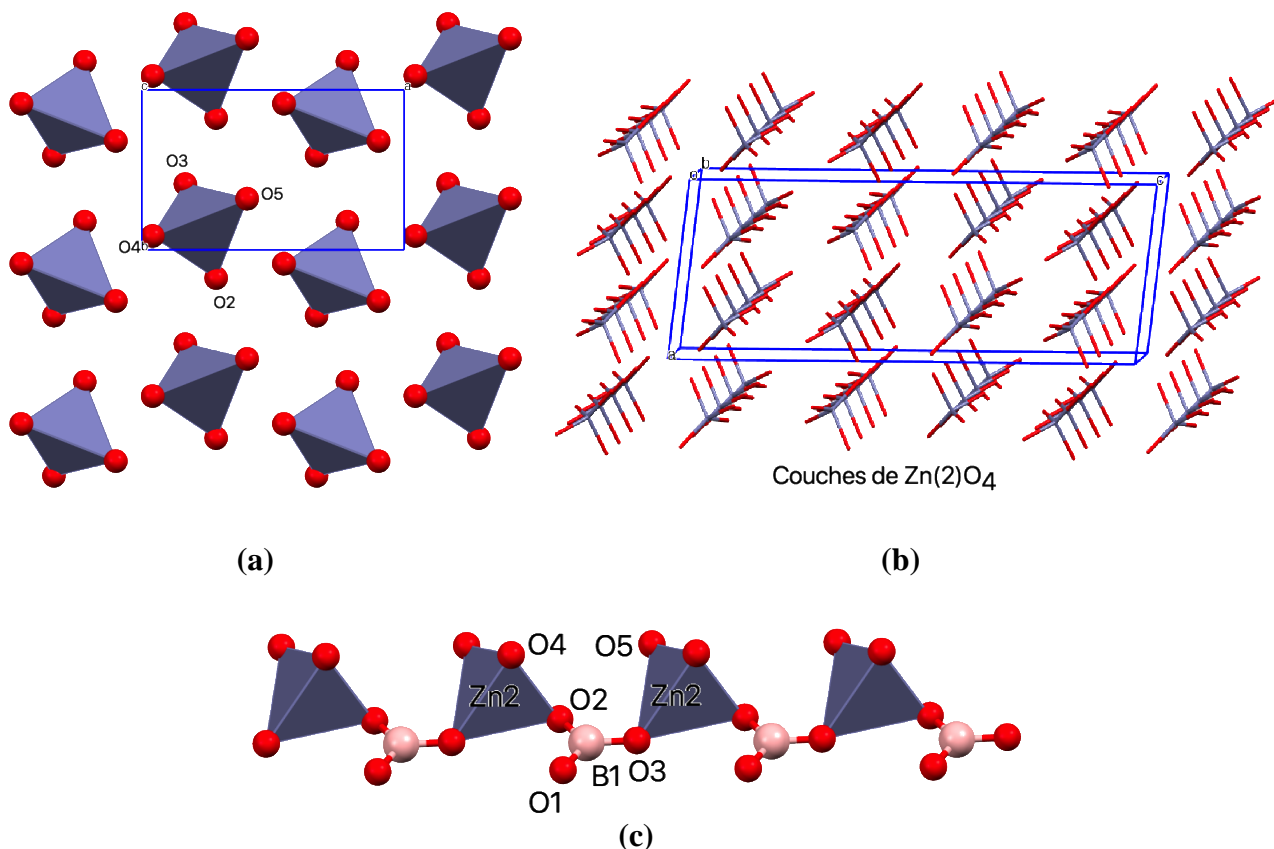


Figure 23. Enchainement des tétraèdres  $Zn(2)O_4$

Les chaînes  $-O(3)-B(1)-O(2)-Zn(2)-O(3)-$  assurent la jonction entre deux chaînes tétraédriques  $Zn(1)O_4$  (Figure 24).

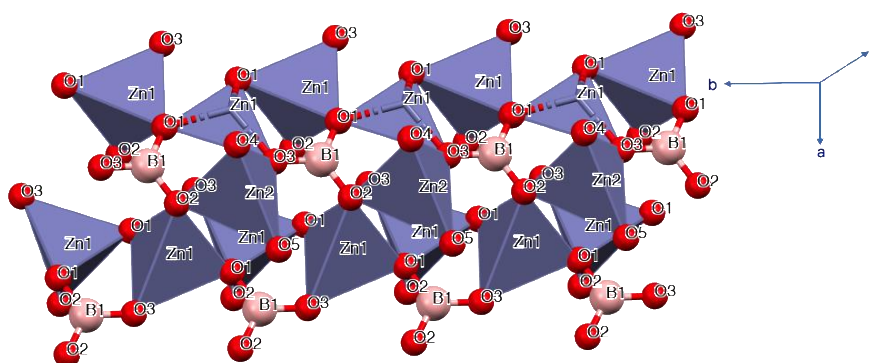
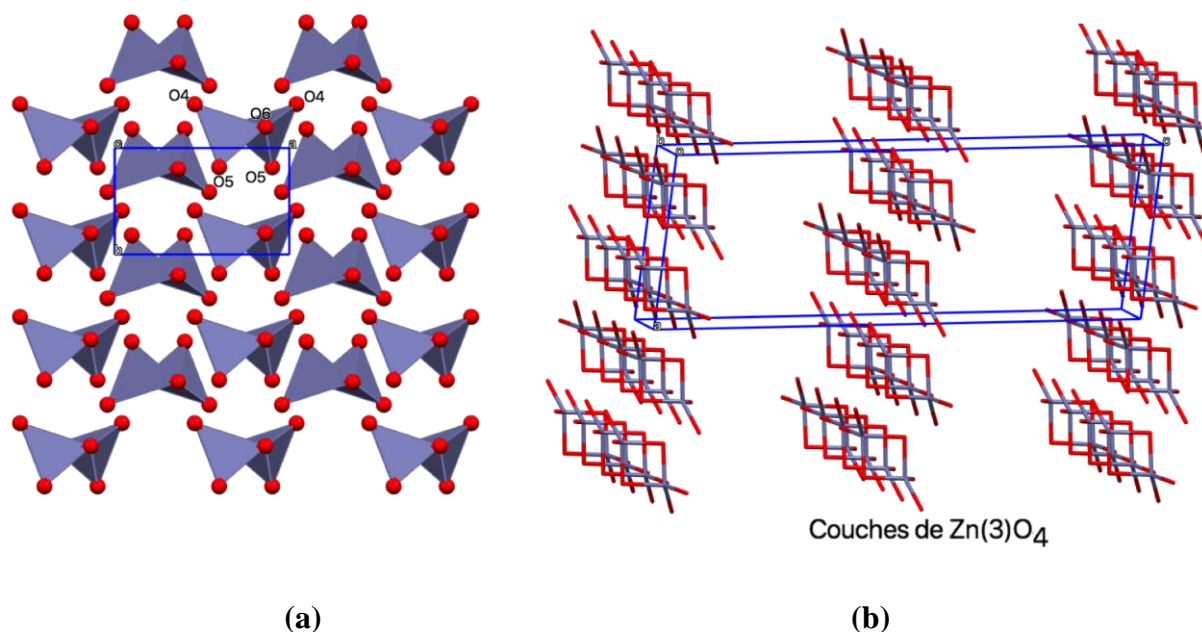


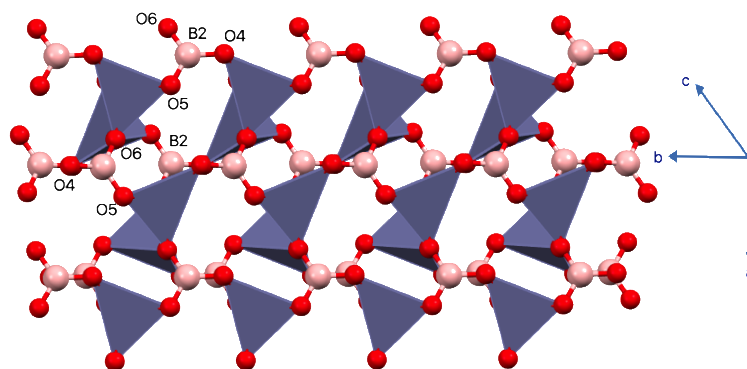
Figure 24. Jonction entre chaînes tétraédriques  $Zn(1)O_4$

Les tétraèdres  $Zn(3)O_4$  qui se regroupent par paires via une arête (O6-O6), se déploient suivant des chaînes parallèles à la rangée [010] à  $a = 1/4$  et  $3/4$  (Figure 25a), formant ainsi des couches parallèles à  $c = 0$  et  $1/2$  (Figure 25b).



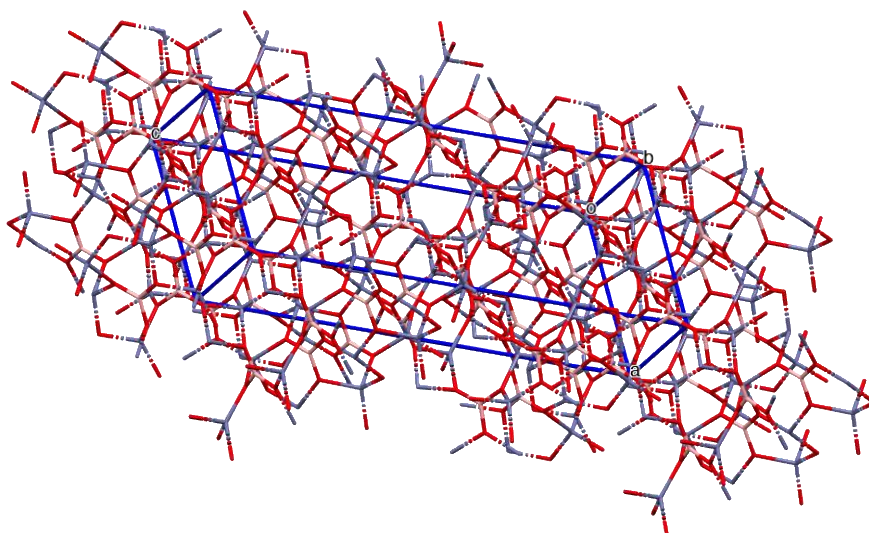
**Figure 25.** Enchainement des tétraèdres  $Zn(3)O_4$

La jonction entre les paires tétraédriques est assurée via les ions borate  $B(2)O_3$  (Figure 26).



**Figure 26.** Jonction entre les paires de tétraèdres  $Zn(3)O_4$

La structure de ce composé peut être décrite comme un arrangement de couches intercalés  $Zn(3)O_4B(2)O_3$ - $Zn(2)O_4B(1)O_3$ - $Zn(1)O_4B(1)O_3$ - $Zn(2)O_4B(1)O_3$ . $Zn(3)O_4B(2)O_3$ - $Zn(2)O_4B(1)O_3$ - $Zn(1)O_4B(1)O_3$ - $Zn(2)O_4B(1)O_3$ - $Zn(3)O_4$ , parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  générant ainsi un polymère inorganique tridimensionnel (Figure 27).



**Figure 27.** Vue en perspective du borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$

#### 4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés deux nouveaux composés à base de bore: le chlorure de trans-dichloro-bis(éthane-1,2-diamine)-cobalt(III) acide borique monohydraté et le borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$ , respectivement synthétisés par voie douce et solide. Le premier composé a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et diffraction des RX sur monocristal. L'analyse des surfaces Hirshfeld de ce composé nous a permis de réaliser une étude structurale qualitative et quantitative. Nous avons rapporté aussi dans ce chapitre l'investigation des propriétés de luminescence. Le deuxième composé a été caractérisé par diffraction des RX.

- Le composé chlorure de trans-dichloro-bis(éthane-1,2-diamine)-cobalt(III) acide borique monohydraté cristallise dans le groupe d'espace  $P 4_12_12$  du système orthorhombique. L'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique trans- $[Co(en)_2 Cl_2]^+$ , deux ions chlorure une molécule d'acide borique et une molécule d'eau de solvation. La structure cristalline est constituée par des couches mixtes de monomères, molécules d'acide borique et molécules d'eau, alternées par des couches d'ions. Ces couches sont liées entre elles via des liaisons hydrogène fortes et moyennes, qui sont confirmées par l'analyse de la surface d'Hirshfeld, qui montre une contribution de 48.4% des contacts H...H et 34.7% des contacts H...Cl.

L'analyse de fluorescence a montré que ce composé présente une forte émission de la lumière rouge. Les calculs par la méthode TD-DFT ont mis en évidence que la transition de caractère

MLTC et la présence de molécules d'acide orthoborique sont responsables de l'émission de la couleur rouge.

▪ Le borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$  qui est un polymère inorganique tridimensionnel, cristallise dans le groupe d'espace  $I2/a$  du système monoclinique. L'unité asymétrique est constituée de trois atomes de zinc et deux atomes de bore liés entre eux par des atomes d'oxygène. Chaque atome de zinc et de bore présente respectivement une géométrie tétraédrique ( $ZnO_4$ ) déformée et trigonale ( $BO_3$ ) plane. La structure de ce composé est décrite par un arrangement de couches intercalés  $Zn(3)O_4B(2)O_3-Zn(2)O_4B(1)O_3-Zn(1)O_4B(1)O_3-Zn(2)O_4B(1)O_3-Zn(3)O_4B(2)O_3-Zn(2)O_4B(1)O_3-Zn(1)O_4B(1)O_3-Zn(2)O_4B(1)O_3-Zn(3)O_4$  parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  liés entre elles via les deux ions borates, générant ainsi un polymère inorganique tridimensionnel.

## Références

- [1] (a) J.-J. Wang, G.-Y. Yang. *Inorg. Chem. Commun.* (2017), 10.1016/j.inoche.2017.07.004 ; (b) Q. Wei, Y.-J. Zhang, Y. Song, G.-Y. Yang and X. Zou. *Dalton Trans.* 45 (2016) 13937–13943; (c) G. Huang, R. Pan, H. He, B.-F. Yang, G.-Y. Yang. *J Clust Sci* 26 (2015) 1993–2003; (d) Q. Meng, G.-M. Wang, H. He, B.-F. Yang, G.-Y. Yang. *J Clust Sci.* 25(5) (2014) 1295–1305; (e) Y. Yang, D.-S. Fu, G.-F. Li, Y. Zhang, Z. Anorg. Allg. Chem. 639 (2013) 722–727; (f) P. Zhao, L. Cheng, G.-Y. Yang. *Inorganic Chemistry Communications* 20 (2012) 138–141 ; (g) C.-Y. Pan, S. Hu, D.-G. Li, P. Ouyang, F.H. Zhou, Y.-Y. Zheng, *Dalton Trans.* 39 (2010) 5772–5773; (h) G.-M. Wang, J.-H. Li, Z.-X. Li, P. Wang, and H. Li. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1192-1196; (i) H.-X. Liu, Y.-X. Liang, X. Jiang, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3243–3247; (j) S. Yang, G. Li, S. Tian, F. Liao, J. Lin, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1246–1250; (k) Z.-H. Liu, H.-j. Li / *Journal of Alloys and Compounds* 426 (2006) 97–100; (l) G.-M. Wang, Y.-Q. Sun, G.-Y. Yang. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1545–1553; (m) Y.-J. Zhong, Y.-M. Chen, Y.-Q. Sun and G.-Y. Yang. *CrystEngComm*, 7(37) (2005) 237–242; (n) G.-M. Wang, Y.-Q. Sun, G.-Y. Yang. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 729–735; (o) J. Yu and R. Xu, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 481; (p) D.M. Schubert, F. Alam, M.Z. Vizi, C.B. Knobler, *Chem. Mater.* 15 (2003) 866–871; (q) C. N. R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj and A. A. Ayi, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 80; (r) A. K. Cheetham, G. Férey and T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3268; (s) P. Becker, P. Held, L. Bohaty, *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 1251–1261.
- [2] (a) D. Ozer, D. A. Kose, O. Sahin, N. A. Oztas. *J. Mol Struct*, 1157 (2018) 159-164; (b) D. A. Köse, Ö. Yurdakul, O. Şahin, Z. Öztürk. *J. Mol Struct*, 1134 (2017) 806–813; (c) M. A. Altahan, M.A. Beckett, S. J. Coles, P. N. Horton. *Inorganic Chemistry Communications* 59 (2015) 95–98; (d) G.-G. Luo, D.-L. Wu, L. Liu, J.-X. Xia, D.-X. Li, C. Peng, Z.-J. Xiao, J.-C. Dai \* *Inorganic Chemistry Communications* 15 (2012) 272–276 ; (e) L. An, X. Liu, J. Zhou, F. Hu, and L. Zhu. *Z. Naturforsch.* 67b (2012) 860 – 864; (f) Yang Yang, Yu Wang, Jiang Zhu, Rui-Bin Liu, Jun Xu, Chang-Gong Meng. *Inorganica Chimica Acta* 376 (2011) 401–407; (g) H.-X. Zhang, S.-T. Zheng and G.-Y. Yang. *Acta Cryst. C*60 (2004) m241-m243; (h) H. H.-Y. Sung, M. M. Wu, I. D. Williams. *Inorganic Chemistry Communications* 3 (2000). 401–404.
- [3] (a) Y. Yang, S. Pan. *Royal Society of Chemistry* (2018). doi:10.1039/C8QI00915E; (b) D. Zhou, L.-X. Pang, D.-W. Wang, Z.-M. Qi, I. M. Reaney. *American Chemical Society*



- (2018). doi:10.1021/acssuschemeng.8b02755; (c) Li, Darong; Wang, Yin Hai; Xu, Ke; Zhao, Hui; Hu, Zhengfa. *Optical Materials*, 36(11) (2014) 1836–1840; (d) D. A. Spassky, V. S. Levushkina, V. V. Mikhailin, B. I. Zadneprovski, M. S. Tret'yakova. *Optical properties* 55(1) (2013) 150–159; (e) D.-G. Chen, W.-D. Cheng, D.-S. Wu, H. Zhang, Y.-C. Zhang, Y.-J. Gong, Z.-G. Kan. *Solid State Sciences* 7 (2005) 179–188.
- [4] G.-M. Wang, Y.-Q. Sun, G.-Y. Yang. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 398–403
- [5] (a) M. Kitamura, T. Suzuki, R. Abe, T. Ueno, & S. Aoki. *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11568–11580; (b) A. K. Ghosh, D. Ghoshal, E. Zangrando, J. Ribas, and N. Ray Chaudhuri, *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, No. 8, (2007) 3057-3071; (c) H.W. Roesky, I. Haiduc, N.S. Hosmane, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2579; (d) D.F. Xue, K. Betzler, H. Hesse, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 779-782.
- (e) C.L. Hill, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1; (f) A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* 98 (1998) 239; (g) P. Becker. *Adv. Mater.* 10,13 (1998) 979-992; (h) C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 407.
- [6] (a) Z. Ozturk, D.A. Kose, Z.S. Sahin, G. Ozkan, A. Asan, *International Journal of Hydrogen Energy* (2016); (b) C. Stiehler, F. Calaza, W.-D. Schneider, N. Nilius, H.-J. Freund, *Physical review letters* 115(3) (2015) 036804.
- [7] O. Ardelean, G. Blanita, G. Borodi, M. Mihet, M. Coros, D. Lupu, *international journal of hydrogen energy* 37(9) (2012) 7378-7384.
- [8] (a) V. Kalamse, R. Krishna, E. Titus, A. Chaudhari. *International Journal of Hydrogen Energy* (2016); (b) R. Lotfi, Y. Saboohi. *Computational and Theoretical Chemistry* 1044 (2014) 36-43.
- [9] (a) J. Feng, X. Xu, C.-L. Hu, J.-G. Mao, *Inorganic Chemistry*. (2019) doi:10.1021/acs.inorgchem.8b03479; (b) H. Yang, C. Hu, B. Lv, R. Tang, C. Xu. *ChemistrySelect*, 4(13) (2019) 3768–3773; (c) R. Bubnova, S. Volkov, B. Albert and S. Filatov. *Crystals*, 7 (2017) 93; (d) C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, L. Yu, *Nature* 373, (1995) 322-324; (e) R.W. Smith, D.A. Keszler, *J. Solid State Chem.* 100 (1992) 325-330; (f) C.T. Chen, Y.C. Wu, et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* 6 (1989) 616; (g) C.T. Chen, B.C. Wu, A.D. Jiang, G.M. You, *Sci. Sin. Ser. B* (1985).
- [10] (a) V.P. Dotsenko, N.P. Efryushina, I.V. Berezovskaya, *Mater. Lett.* 28 (1996) 517; (b) A. Akella, D.A. Keszler, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 105.
- [11] M. Touboul, E. Betourne, *Solid State Ionics* 63 (1993) 340-345.
- [12] A. Zletz, A. corp. U.S. patent application 709,790, (1985) 11.

- [13] (a) A. Wojciechowska, D. Dobrzyńska, J. Janczak, *Polyhedron*. 47 (2012) 118-125; (b) L. Zheng, J. Zhang, Z. Liu, *Chinese Journal of Chemistry*. 27 (2009) 494-500
- [14] (a) J.J. Wang, G.Y. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*. 53 (2017) 10398-10401; (b) G.Huang, R. Pan, H. He, B.F. Yang, G.Y. Yang, *Journal of Cluster Science*, 26(6) (2015) 1993-2003; (c) Q. Meng, G.M. Wang, H. He, B.F. Yang, G.Y. Yang, *Journal of Cluster Science*. 25(5) (2014) 1295-1305; (d) L. An, X. Liu, J. Zhou, F. Hu, L. Zhu, *Zeitschrift Natur B67(9)* (2012) 860-864.
- [15] Y. Yang, D. Fu, G. Li, Y. Zhang, *Zeitsch Anorg Allg Chem*. 639(5) (2013) 722-727
- [16]. Z.-H. Liu, H.-j. Li / *Journal of Alloys and Compounds* 426 (2006) 97–100
- [17] R.K. Dani, M.K. Bharty, O. Prakash, R.K. Singh, B. Prashanth, S. Singh, N. K. Singh, *J Coord Chem*. 68(15) (2015) 2666-2681.
- [18] G.C. Ou, H.Y. Chen, M. Zhang, X.Y. Yuan, *Acta Cryst. E63* (2007) m36-m38
- [19] (a) X. Wu, H. Zeng, Y. Yang, *Acta Cryst. C74* (2018) 1026-1031; (b) A. Perrin, M.J. Goodwin, O.M. Musa, D.S. Yufit, J.W. Steed, *Cryst.Eng.Comm* 19 (2017) 7125-7131; (c) M. Wang, X. Li, L. Liu, *Chin.J.Chem.* 30 (2012) 1022-1026; (d) D. M. Schubert, D. T. Natan, D. C. Wilson, and K. I. Hardcastle. *Crystal Growth & Design*, Vol. 11, No. 3 (2011) 843-850; (e) R.R. Shuvalov, P.C. Burns, *Acta Cryst. C59* (2003) i47-i49; (f) A. Roy, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *J.Mol.Struct.* 613 (2002) 61-66; (g) I. Sasaki, M.N. Dufour, A. Gaudemer, *Inorganica Chimica Acta* 112 (1986) 129-133.
- [20]. D. Li, Y. Wang, K. Xu, H. Zhao, Z. Hu. *Optical Materials*, 36(11) (2014) 1836–1840
- [21] (a) D. Gurhan, G.O. Cakal, I. Eroglu and S. Ozkar, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), 1545-1552; (b) Ata O.N., Sayan E., Engin, B. J. *Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 493-497; (c) Chen T., Deng J.-C., Wang L.-S., Feng G., *J. Mater. Process. Tech.* 209 (2009) 4076-407; (d) Gao Y.H., Liu Z. *Thermochim. Acta.* 484 (2009) 27-31; (e) Gönen M., Balkose D.R., Gupta B., Ulku S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6869-6876; (f) Igarashi H., Sawada H., Tatebe A., Sakao K. *European Patent Office*, Patent No: EP 1 205 439 A, (2004) 1-38; (g) Nies N.P., Campbell N.P.G.W., *Inorganic and Theoretical Chemistry*. Longman, London, United Kingdom. (1980) 53-231; (h) Yumei T., Yupeng G., Jiang M., Sheng Y., Bala H., Zhang G., et al. *Mater. Lett.* 60 (2006) 2511-2515. (i) A. S. Kipcak, F. T. Senberber, M. Yildirim, S. A. Yuksel, E. M. Derun and N. Tugrul. *Met. Chem.* 39(1-2) (2016) 59–66; (j) Y. Tian, Y. He, L. Yu, Y. Deng, Y. Zheng, F. Sun, Z. Liu and Z. Wang, *Physicochemical and Engineering Aspects* 312 (2008) 99-103; (k) D. Schubert, F. Alam, M. Visi and C. Knobler, *Chemistry of Materials* 15 (2002) 866-871; (l) X. Shi, Y. Xiao, M. Li, L. Yuan and J. Sun, *Powder Technology* 186 (2008) 263-266; (m) A. Genovese and R.A. Shanks, *Polymer*

*Degradation and Stability* 92 (2007), 2-13; (o) B. Yildiz, M.O. Seydibeyoglu and F.S. Güner, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009), 1072-1075; (p) C.A. Gi'udice and J.C. Ben'itez, *Progress in Organic Coatings* 42 (2001), 82-88; (q) M.S. Gaafar, N.S. Abd El-Aal, O.W. Gerges and G. El-Amir, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009), 535-542; (r) B. Garba, *Polymer Degradation and Stability* 64 (1999), 517-522; (s) A.S. Kipcak, D.Y. Baysoy, E.M. Derun and S. Piskin, *Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials* 1 (2011), 28-37.

[22] (a) T. Chen, L.-C. Deng, L.-S. Wang, Y. Yang, and F. Gang, *Materials Letters*, vol. 62, no. 14, (2008) 2061–2063,; (b) A. Durin–France, L. Ferry, J.-M. Lopez Cuesta, and A. Crespy, *Polymer International*, vol. 49, no. 10, (2000) 1101–1105; (c) P.-L. Cong, J. Yu, S. Wu, and X.-F. Luo, *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 6 (2008) 1037–1042.

[23] C. A. Gi'udice and J. C. Ben'itez, *Progress in Organic Coatings*, vol. 42, no. 1-2 (2001) 82–88,.

[24] (a) D.A. Köse, B. Zümreoglu-Karan, T. Hökelek, E. Sahin *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 563-566; (b) D.M. Schubert, F. Alam, M.Z. Visi, C.B. Knobler, *Chem.Mater.* 15 (2003) 866-871.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés à base de Bore ayant des propriétés optique et suivant différentes méthodes de synthèses. Pour y parvenir nous avons utilisé l'acide salicylique, deux amines, la pyridine, l'acide borique, ainsi que les carbonates et les sels de métaux de transition.

Avec l'acide salicylique, deux amines: la diéthylamine, la propylamine, ainsi que la pyridine, nous avons pu isoler trois nouveaux borates non métalliques à savoir : diethylammonium bis(2-oxidobenzoato-k<sup>2</sup>O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>)-borate,  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]^+[\text{BO}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{O})_2]^-$  (**I**), propylammoniumbis(2-oxidobenzoato-k<sup>2</sup>O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>)-borate,  $[\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}]^+[\text{BO}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{O})_2]^-$  (**II**) et pyridinium bis(2-oxidobenzoato-k<sup>2</sup>O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>)-borate,  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+[\text{BO}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{O})_2]^-$  (**III**).

L'analyse structurale a montré que chaque unité asymétrique est formée d'une entité cationique et d'une entité anionique bis(salicylato)borate  $[\text{BO}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{O})_2]^-$ . Dans cette dernière l'atome de bore hybridé sp<sup>3</sup> est chélaté à deux molécules d'acide salicylique via quatre atomes d'oxygène formant ainsi un environnement tétraédrique déformé. La jonction entre les différentes entités cationiques et anioniques pour chaque composé, est assurée via des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles de type N-H...O, C-H...O, C-H...  $\pi$  et des interaction de type  $\pi... \pi$  stacking.

L'analyse des surfaces Hirshfeld des trois composés nous a permis de réaliser une étude structurale qualitative et quantitative.

L'analyse de fluorescence des trois composés a montré que les deux premiers composés présentent une forte émission de la lumière bleue et que le troisième composés présente une forte émission de la lumière violet, qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge  $\pi-\pi^*$ . Bien qu'il n'y ait que de petites différences structurelles relatives aux différents substituants du groupe amine des cations des composés (I) et (II), l'intensité du composé (II) est plus forte que celle du composé (I). Cette différence est probablement due au cation propylammonium ayant un niveau d'énergie inférieur à celui du cation diéthylammonium; et que l'anion bis(salicylato) borate a un faible niveau d'énergie excité. De ce fait, les composés étudiés peuvent être des candidats pour les matériaux luminescents de lumière bleue et violet. Les calculs par la méthode TDDFT ont mis en évidence que la transition du caractère ITC est la responsable de l'émission de la couleur bleue et violet.

Dans le chapitre 2, nos travaux se sont également portés sur deux composés oxoborates. Le premier est un complexe de coordination à base de cobalt, le second est un polymère minéral à base de zinc.

L'unité asymétrique du premier composé, est constituée d'une entité cationique, où l'atome de cobalt (III) est chélaté par deux molécules d'éthylènediamine, via les atomes d'azote et coordonné à deux atomes de chlore en position trans, formant ainsi un octaèdre légèrement déformé. La neutralité de la structure est assurée par l'existence de deux anions chlorure; nous notons aussi la présence d'une molécule d'acide borique et une molécule d'eau de solvation. Ce complexe est très riche en liaisons hydrogène entre fortes, moyennes et faibles qui assurent la tridimensionnalité de la structure. L'analyse des surfaces Hirshfeld de ces complexes nous a permis de réaliser une étude structurale qualitative et quantitative. L'analyse de fluorescence a montré que ce composé présente une forte émission de la lumière rouge. Les calculs par la méthode TDDFT ont mis en évidence que la transition de caractère MLTC et la présence de molécules d'acide orthoborique sont responsables de l'émissions de la couleur rouge.

L'unité asymétrique du polymère inorganique obtenu par voie solide, est constituée de trois atomes de zinc et deux atomes de bore liés entre eux par des atomes d'oxygène adoptant respectivement une géométrie tétraédrique ( $ZnO_4$ ) et des trigonale ( $BO_3$ ). La structure peut être décrite comme un arrangement de couches intercalées, et parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  liés entre elles via les deux ions borates, générant ainsi un polymère inorganique tridimensionnel.

# **Annexes**

# Annexe 1



Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$	Occ. (<1)
O4	0.95481 (14)	0.83695 (13)	0.46664 (11)	0.0347 (3)	
O5	0.62010 (15)	0.53442 (13)	0.67910 (13)	0.0398 (4)	
O3	0.72312 (14)	0.99000 (13)	0.46971 (11)	0.0365 (3)	
O2	0.72123 (15)	0.73656 (13)	0.56183 (12)	0.0361 (3)	
O6	1.08245 (15)	0.82110 (15)	0.28244 (13)	0.0434 (4)	
O1	0.83095 (16)	0.87638 (14)	0.66087 (12)	0.0422 (4)	
N	0.69804 (19)	0.32594 (18)	0.56210 (16)	0.0325 (4)	
C8	0.84765 (19)	0.95782 (18)	0.27211 (16)	0.0270 (4)	
C16	0.7490 (2)	0.3670 (2)	0.41927 (18)	0.0417 (5)	
H16A	0.662927	0.404954	0.373020	0.050*	
H16B	0.794045	0.282893	0.398278	0.050*	
C7	0.6897 (2)	0.63419 (18)	0.67346 (17)	0.0283 (4)	
C13	0.8527 (2)	0.9911 (2)	0.13813 (17)	0.0361 (5)	
H13	0.928804	0.947430	0.092923	0.043*	
C14	0.9696 (2)	0.86599 (19)	0.33955 (17)	0.0314 (4)	
C17	0.5678 (2)	0.2350 (2)	0.61137 (19)	0.0408 (5)	
H17A	0.594219	0.147239	0.591245	0.049*	
H17B	0.482729	0.285480	0.567630	0.049*	
C10	0.6242 (2)	1.1174 (2)	0.27303 (19)	0.0390 (5)	
H10	0.546367	1.159834	0.317891	0.047*	
C2A	0.8033 (2)	0.7708 (2)	0.77582 (18)	0.0375 (5)	
C9	0.7320 (2)	1.02006 (18)	0.34000 (17)	0.0294 (4)	
C11	0.6333 (2)	1.1504 (2)	0.1409 (2)	0.0443 (5)	
H11	0.561857	1.216346	0.096640	0.053*	
C12	0.7472 (2)	1.0871 (2)	0.07206 (19)	0.0426 (5)	
H12	0.751928	1.109480	-0.017427	0.051*	
C1A	0.7365 (2)	0.6487 (2)	0.78709 (18)	0.0379 (5)	
C18	0.5242 (3)	0.1990 (2)	0.7550 (2)	0.0533 (6)	
H18A	0.440196	0.140419	0.784095	0.080*	
H18B	0.607825	0.147618	0.798467	0.080*	
H18C	0.496469	0.285691	0.774881	0.080*	
C3A	0.8311 (8)	0.7945 (8)	0.8873 (7)	0.0414 (12)	0.66
H3A	0.872464	0.877617	0.880365	0.050*	0.66
C15	0.8622 (3)	0.4781 (2)	0.3760 (2)	0.0495 (6)	



H15A	0.893939	0.503473	0.283644	0.074*	
H15B	0.817047	0.561831	0.395695	0.074*	
H15C	0.947929	0.439989	0.420908	0.074*	
B	0.8077 (3)	0.8624 (2)	0.5417 (2)	0.0331 (5)	
C6A	0.6962 (6)	0.5488 (6)	0.9113 (6)	0.0497 (13)	0.66
H6A	0.647987	0.468671	0.920138	0.060*	0.66
C5A	0.7280 (6)	0.5691 (5)	1.0205 (4)	0.0693 (14)	0.66
H5A	0.704342	0.501243	1.102688	0.083*	0.66
C4A	0.7950 (5)	0.6908 (4)	1.0071 (4)	0.0574 (11)	0.66
H4A	0.816540	0.703043	1.081299	0.069*	0.66
C4B	0.8873 (17)	0.6469 (19)	0.9865 (14)	0.086 (5)	0.33
H4B	0.931036	0.652386	1.054118	0.103*	0.33
C5B	0.8229 (18)	0.5248 (17)	0.9980 (14)	0.079 (5)	0.33
H5B	0.819968	0.446450	1.074925	0.095*	0.33
C3B	0.884 (3)	0.756 (2)	0.875 (3)	0.077 (7)	0.33
H3B	0.943002	0.831035	0.862858	0.093*	0.33
C6B	0.7648 (17)	0.521 (2)	0.897 (2)	0.062 (5)	0.33
H6B	0.741794	0.433243	0.896436	0.074*	0.33
HA	0.779 (2)	0.275 (2)	0.609 (2)	0.050 (6)*	
HB	0.673 (2)	0.406 (2)	0.586 (2)	0.055 (7)*	

### Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>O4</b>	0.0343 (8)	0.0384 (7)	0.0280 (7)	-0.0039 (6)	-0.0066 (6)	-0.0056 (6)
<b>O5</b>	0.0474 (9)	0.0309 (7)	0.0463 (9)	-0.0120 (6)	-0.0032 (6)	-0.0179 (6)
<b>O3</b>	0.0453 (8)	0.0348 (8)	0.0291 (7)	-0.0009 (6)	-0.0013 (6)	-0.0133 (6)
<b>O2</b>	0.0463 (8)	0.0360 (8)	0.0290 (7)	-0.0150 (6)	-0.0051 (6)	-0.0108 (6)
<b>O6</b>	0.0307 (8)	0.0549 (9)	0.0416 (8)	0.0059 (7)	-0.0025 (6)	-0.0175 (7)
<b>O1</b>	0.0654 (10)	0.0394 (8)	0.0245 (7)	-0.0279 (7)	-0.0027 (6)	-0.0073 (6)
<b>N</b>	0.0321 (10)	0.0328 (9)	0.0371 (10)	-0.0013 (7)	-0.0088 (7)	-0.0157 (8)
<b>C8</b>	0.0260 (10)	0.0285 (10)	0.0241 (10)	-0.0072 (8)	-0.0007 (7)	-0.0058 (8)
<b>C16</b>	0.0457 (13)	0.0474 (12)	0.0353 (12)	0.0000 (10)	-0.0125 (9)	-0.0160 (9)
<b>C7</b>	0.0271 (10)	0.0246 (10)	0.0346 (11)	-0.0007 (8)	-0.0012 (8)	-0.0138 (8)
<b>C13</b>	0.0324 (11)	0.0447 (12)	0.0282 (11)	-0.0106 (9)	0.0012 (8)	-0.0089 (9)
<b>C14</b>	0.0305 (11)	0.0322 (10)	0.0306 (11)	-0.0064 (8)	-0.0029 (8)	-0.0087 (8)
<b>C17</b>	0.0355 (12)	0.0409 (12)	0.0538 (13)	-0.0076 (9)	-0.0087 (10)	-0.0229 (10)
<b>C10</b>	0.0383 (12)	0.0300 (11)	0.0458 (13)	0.0011 (9)	-0.0061 (9)	-0.0106 (9)
<b>C2A</b>	0.0479 (12)	0.0370 (11)	0.0265 (11)	-0.0144 (9)	-0.0061 (9)	-0.0051 (9)

<b>C9</b>	0.0349 (11)	0.0237 (9)	0.0280 (10)	-0.0082 (8)	-0.0028 (8)	-0.0057 (8)
<b>C11</b>	0.0448 (13)	0.0338 (11)	0.0482 (13)	-0.0028 (10)	-0.0185 (10)	-0.0010 (10)
<b>C12</b>	0.0441 (13)	0.0490 (13)	0.0287 (11)	-0.0128 (10)	-0.0080 (9)	-0.0014 (10)
<b>C1A</b>	0.0500 (13)	0.0310 (11)	0.0324 (11)	-0.0121 (9)	-0.0085 (9)	-0.0061 (9)
<b>C18</b>	0.0538 (15)	0.0542 (14)	0.0562 (15)	-0.0245 (11)	0.0010 (11)	-0.0209 (11)
<b>C3A</b>	0.062 (3)	0.039 (3)	0.028 (2)	-0.015 (2)	-0.0094 (19)	-0.011 (2)
<b>C15</b>	0.0559 (14)	0.0436 (13)	0.0419 (13)	-0.0056 (11)	-0.0025 (10)	-0.0077 (10)
<b>B</b>	0.0421 (14)	0.0328 (12)	0.0251 (11)	-0.0108 (10)	-0.0035 (10)	-0.0083 (9)
<b>C6A</b>	0.076 (4)	0.035 (2)	0.037 (2)	-0.025 (3)	-0.012 (3)	-0.0017 (16)
<b>C5A</b>	0.122 (4)	0.052 (3)	0.029 (2)	-0.036 (3)	-0.015 (3)	0.0047 (17)
<b>C4A</b>	0.090 (3)	0.059 (2)	0.0273 (18)	-0.030 (2)	-0.016 (2)	-0.0074 (16)
<b>C4B</b>	0.094 (12)	0.118 (14)	0.045 (8)	-0.059 (10)	-0.026 (8)	0.002 (8)
<b>C5B</b>	0.111 (13)	0.077 (11)	0.040 (8)	-0.042 (9)	-0.027 (9)	0.014 (6)
<b>C3B</b>	0.14 (2)	0.050 (13)	0.047 (10)	-0.052 (12)	-0.017 (14)	-0.006 (8)
<b>C6B</b>	0.061 (11)	0.057 (9)	0.055 (9)	-0.017 (8)	-0.011 (9)	0.003 (7)

**Paramètres géométriques**

*(Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).*

<i>Distances</i>			
O1—C2	1.342 (2)	C9—C10	1.396 (3)
O1—B	1.431 (3)	C10—C11	1.372 (3)
O2—C7	1.308 (2)	C11—C12	1.389 (3)
O2—B	1.500 (3)	C12—C13	1.370 (3)
O3—C9	1.349 (2)	C3A—H3A	0.9300
O3—B	1.445 (3)	C3B—H3B	0.9300
O4—C14	1.318 (2)	C4A—H4A	0.9300
O4—B	1.478 (3)	C4B—H4B	0.9300
O5—C7	1.229 (2)	C5A—H5A	0.9300
O6—C14	1.220 (2)	C5B—H5B	0.9300
N—C16	1.488 (2)	C6A—H6A	0.9300
N—C17	1.489 (3)	C6B—H6B	0.9300
N—HB	0.9700	C10—H10	0.9300
N—HA	0.9700	C11—H11	0.9300
C1—C6B	1.46 (2)	C12—H12	0.9300
C1—C7	1.458 (3)	C13—H13	0.9300
C1—C2	1.391 (3)	C15—C16	1.505 (3)
C1—C6A	1.401 (6)	C17—C18	1.491 (3)
C2—C3B	1.40 (3)	C15—H15A	0.9600
C2—C3A	1.408 (8)	C15—H15B	0.9600

C3A—C4A	1.381 (9)	C15—H15C	0.9600
C3B—C4B	1.32 (3)	C16—H16A	0.9700
C4A—C5A	1.382 (7)	C16—H16B	0.9700
C4B—C5B	1.38 (3)	C17—H17A	0.9700
C5A—C6A	1.379 (8)	C17—H17B	0.9700
C5B—C6B	1.34 (2)	C18—H18A	0.9600
C8—C13	1.395 (3)	C18—H18B	0.9600
C8—C9	1.385 (3)	C18—H18C	0.9600
C8—C14	1.470 (3)		
<i>Angles de liaisons</i>			
C2—O1—B	121.52 (16)	C5A—C4A—H4A	119.00
C7—O2—B	124.87 (14)	C5B—C4B—H4B	121.00
C9—O3—B	117.63 (15)	C3B—C4B—H4B	121.00
C14—O4—B	120.97 (15)	C4A—C5A—H5A	120.00
C16—N—C17	114.68 (15)	C6A—C5A—H5A	120.00
C17—N—HB	109.00	C4B—C5B—H5B	120.00
C16—N—HB	109.00	C6B—C5B—H5B	120.00
C17—N—HA	109.00	C5A—C6A—H6A	120.00
C16—N—HA	109.00	C1—C6A—H6A	120.00
HA—N—HB	108.00	C5B—C6B—H6B	119.00
C6A—C1—C7	119.9 (3)	C1—C6B—H6B	119.00
C2—C1—C6A	119.2 (3)	C9—C10—H10	120.00
C2—C1—C6B	117.0 (8)	C11—C10—H10	120.00
C2—C1—C7	120.37 (17)	C10—C11—H11	119.00
C6B—C1—C7	118.9 (8)	C12—C11—H11	119.00
C1—C2—C3B	115.3 (10)	C13—C12—H12	121.00
C1—C2—C3A	120.9 (4)	C11—C12—H12	120.00
O1—C2—C1	121.75 (17)	C12—C13—H13	119.00
O1—C2—C3A	117.1 (4)	C8—C13—H13	119.00
O1—C2—C3B	119.5 (11)	N—C16—C15	110.54 (16)
C2—C3A—C4A	117.8 (6)	N—C17—C18	111.13 (17)
C2—C3B—C4B	127 (2)	C16—C15—H15A	110.00
C3A—C4A—C5A	122.1 (5)	C16—C15—H15B	109.00
C3B—C4B—C5B	117.9 (17)	H15A—C15—H15C	110.00
C4A—C5A—C6A	119.6 (4)	H15B—C15—H15C	109.00
C4B—C5B—C6B	119.1 (15)	C16—C15—H15C	109.00
C1—C6A—C5A	120.2 (5)	H15A—C15—H15B	109.00
C1—C6B—C5B	121.8 (17)	N—C16—H16A	110.00
O2—C7—O5	119.77 (16)	C15—C16—H16B	110.00
O2—C7—C1	116.84 (16)	N—C16—H16B	110.00

O5—C7—C1	123.36 (16)	C15—C16—H16A	110.00
C13—C8—C14	120.50 (16)	H16A—C16—H16B	108.00
C9—C8—C13	119.47 (17)	N—C17—H17B	109.00
C9—C8—C14	119.87 (15)	C18—C17—H17A	109.00
O3—C9—C8	121.15 (16)	N—C17—H17A	109.00
O3—C9—C10	119.23 (16)	H17A—C17—H17B	108.00
C8—C9—C10	119.61 (16)	C18—C17—H17B	109.00
C9—C10—C11	119.81 (18)	C17—C18—H18A	109.00
C10—C11—C12	121.10 (18)	H18B—C18—H18C	109.00
C11—C12—C13	118.96 (18)	H18A—C18—H18C	110.00
C8—C13—C12	121.03 (18)	H18A—C18—H18B	109.00
O4—C14—C8	116.81 (16)	C17—C18—H18B	109.00
O4—C14—O6	120.30 (17)	C17—C18—H18C	109.00
O6—C14—C8	122.85 (16)	O1—B—O4	109.57 (19)
C2—C3A—H3A	121.00	O2—B—O3	107.46 (18)
C4A—C3A—H3A	121.00	O2—B—O4	105.20 (15)
C2—C3B—H3B	116.00	O3—B—O4	112.22 (15)
C4B—C3B—H3B	117.00	O1—B—O3	108.92 (16)
C3A—C4A—H4A	119.00	O1—B—O2	113.50 (16)
<i>Angles de torsions</i>			
B—O1—C2—C1	-6.6 (3)	C2—C1—C7—O2	3.6 (3)
B—O1—C2—C3A	179.4 (4)	C2—C1—C7—O5	-174.31 (18)
C2—O1—B—O2	12.2 (3)	C6A—C1—C2—C3A	0.2 (5)
C2—O1—B—O3	131.88 (18)	C6A—C1—C7—O5	-2.8 (4)
C2—O1—B—O4	-105.0 (2)	C6A—C1—C2—O1	-173.5 (3)
B—O2—C7—O5	-178.81 (18)	C6A—C1—C7—O2	175.1 (3)
B—O2—C7—C1	3.2 (3)	C1—C2—C3A—C4A	2.4 (8)
C7—O2—B—O1	-10.8 (3)	O1—C2—C3A—C4A	176.3 (4)
C7—O2—B—O3	-131.30 (17)	C2—C3A—C4A—C5A	-2.8 (9)
C7—O2—B—O4	108.95 (18)	C3A—C4A—C5A— C6A	0.6 (8)
B—O3—C9—C8	-18.0 (3)	C4A—C5A—C6A—C1	2.1 (8)
B—O3—C9—C10	163.03 (18)	C14—C8—C9—O3	-4.8 (3)
C9—O3—B—O1	158.41 (16)	C14—C8—C9—C10	174.13 (17)
C9—O3—B—O2	-78.3 (2)	C9—C8—C13—C12	1.6 (3)
C9—O3—B—O4	36.9 (2)	C14—C8—C13—C12	-173.81 (18)
B—O4—C14—O6	-166.58 (18)	C9—C8—C14—O4	6.1 (3)
B—O4—C14—C8	15.6 (3)	C9—C8—C14—O6	-171.71 (19)
C14—O4—B—O1	-157.79 (16)	C13—C8—C14—O4	-178.54 (17)
C14—O4—B—O2	79.9 (2)	C13—C8—C14—O6	3.7 (3)
C14—O4—B—O3	-36.7 (2)	C13—C8—C9—C10	-1.3 (3)

---

C16—N—C17—C18	-179.98 (18)	C13—C8—C9—O3	179.74 (17)
C17—N—C16—C15	170.36 (16)	C8—C9—C10—C11	0.2 (3)
C7—C1—C2—O1	-2.0 (3)	O3—C9—C10—C11	179.12 (17)
C7—C1—C2—C3A	171.7 (4)	C9—C10—C11—C12	0.8 (3)
C2—C1—C6A—C5A	-2.4 (6)	C10—C11—C12—C13	-0.5 (3)
C7—C1—C6A—C5A	-174.0 (4)	C11—C12—C13—C8	-0.7 (3)

## Annexe 2



*Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.73685 (11)	0.37010 (14)	0.31029 (7)	0.0493 (4)
O2	0.62630 (9)	0.50406 (13)	0.18544 (7)	0.0442 (4)
O3	0.52299 (10)	0.37165 (14)	0.26389 (6)	0.0445 (4)
O4	0.63604 (10)	0.23584 (13)	0.18857 (7)	0.0455 (4)
O5	0.71769 (12)	0.66275 (16)	0.12628 (8)	0.0592 (4)
O6	0.54283 (13)	0.08825 (14)	0.08470 (7)	0.0560 (4)
C1	0.84223 (14)	0.52620 (19)	0.24101 (10)	0.0433 (5)
C2	0.84163 (14)	0.43206 (19)	0.30517 (10)	0.0437 (5)
C3	0.95041 (17)	0.4028 (2)	0.36734 (12)	0.0589 (6)
C4	1.05781 (17)	0.4655 (3)	0.36401 (15)	0.0689 (7)
C5	1.05973 (18)	0.5586 (3)	0.30045 (15)	0.0697 (8)
C6	0.95227 (17)	0.5898 (2)	0.23930 (14)	0.0584 (7)
C7	0.72606 (15)	0.56923 (19)	0.17958 (10)	0.0424 (5)
C8	0.41897 (14)	0.24106 (18)	0.14018 (9)	0.0411 (5)
C9	0.41691 (14)	0.33136 (19)	0.20576 (9)	0.0396 (5)
C10	0.30679 (16)	0.3794 (2)	0.21366 (11)	0.0512 (6)
C11	0.19952 (17)	0.3388 (3)	0.15534 (13)	0.0646 (7)
C12	0.20020 (18)	0.2509 (3)	0.08903 (14)	0.0699 (8)
C13	0.30898 (17)	0.2018 (2)	0.08171 (11)	0.0568 (6)
C14	0.53601 (16)	0.18277 (18)	0.13487 (9)	0.0426 (5)
B	0.63163 (16)	0.3710 (2)	0.23856 (11)	0.0411 (6)
N	0.52463 (13)	0.22527 (16)	-0.07279 (8)	0.0473 (5)
C15	0.8480 (2)	0.3759 (3)	0.02313 (19)	0.0926 (10)
C16	0.62215 (17)	0.3379 (2)	-0.04290 (13)	0.0592 (6)
C17	0.74249 (17)	0.2653 (3)	-0.00065 (13)	0.0635 (7)
H3	0.95040	0.34100	0.41090	0.0710*
H4	1.13030	0.44470	0.40530	0.0830*
H5	1.13300	0.60020	0.29880	0.0840*
H6	0.95300	0.65350	0.19660	0.0700*
H10	0.30550	0.43840	0.25800	0.0610*
H11	0.12540	0.37070	0.16050	0.0780*
H12	0.12700	0.22530	0.04960	0.0840*
H13	0.30940	0.14200	0.03750	0.0680*
HA	0.45430	0.27170	-0.09760	0.0710*

HB	0.51750	0.17190	-0.03080	0.0710*
HC	0.54310	0.16410	-0.10810	0.0710*
H15A	0.92250	0.32300	0.04990	0.1390*
H15B	0.83370	0.45010	0.05960	0.1390*
H15C	0.85460	0.42460	-0.02510	0.1390*
H16A	0.60110	0.40550	-0.00520	0.0710*
H16B	0.62880	0.39700	-0.08870	0.0710*
H17A	0.75860	0.18940	-0.03650	0.0760*
H17B	0.73770	0.21490	0.04820	0.0760*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0425 (7)	0.0611 (8)	0.0382 (7)	-0.0072 (5)	0.0038 (5)	0.0059 (5)
O2	0.0360 (6)	0.0472 (7)	0.0447 (6)	-0.0026 (5)	0.0061 (5)	0.0055 (5)
O3	0.0387 (6)	0.0586 (8)	0.0351 (6)	-0.0095 (5)	0.0101 (5)	-0.0075 (5)
O4	0.0435 (6)	0.0468 (7)	0.0451 (6)	-0.0006 (5)	0.0123 (5)	-0.0044 (5)
O5	0.0544 (7)	0.0614 (8)	0.0615 (8)	0.0012 (6)	0.0176 (6)	0.0200 (7)
O6	0.0823 (9)	0.0451 (7)	0.0448 (7)	-0.0064 (6)	0.0261 (6)	-0.0085 (6)
C1	0.0367 (8)	0.0431 (9)	0.0487 (9)	-0.0003 (7)	0.0113 (7)	-0.0042 (7)
C2	0.0377 (8)	0.0450 (9)	0.0435 (9)	-0.0011 (7)	0.0056 (7)	-0.0064 (7)
C3	0.0471 (10)	0.0659 (12)	0.0512 (10)	0.0014 (9)	-0.0023 (8)	-0.0006 (9)
C4	0.0405 (10)	0.0749 (14)	0.0755 (14)	0.0011 (9)	-0.0046 (9)	-0.0076 (12)
C5	0.0385 (10)	0.0739 (14)	0.0930 (16)	-0.0090 (9)	0.0153 (10)	-0.0144 (13)
C6	0.0471 (10)	0.0563 (11)	0.0737 (13)	-0.0036 (8)	0.0217 (9)	-0.0008 (9)
C7	0.0444 (9)	0.0403 (9)	0.0432 (9)	-0.0001 (7)	0.0148 (7)	-0.0010 (7)
C8	0.0461 (9)	0.0401 (9)	0.0337 (8)	-0.0078 (7)	0.0076 (7)	0.0040 (7)
C9	0.0400 (8)	0.0424 (9)	0.0338 (8)	-0.0086 (6)	0.0079 (6)	0.0031 (6)
C10	0.0456 (9)	0.0579 (11)	0.0508 (10)	-0.0048 (8)	0.0160 (8)	0.0000 (8)
C11	0.0409 (10)	0.0785 (14)	0.0702 (13)	-0.0036 (9)	0.0113 (9)	0.0069 (11)
C12	0.0475 (11)	0.0844 (16)	0.0627 (12)	-0.0137 (10)	-0.0044 (9)	-0.0018 (11)
C13	0.0553 (11)	0.0615 (12)	0.0436 (10)	-0.0119 (9)	0.0011 (8)	-0.0057 (8)
C14	0.0577 (10)	0.0370 (9)	0.0328 (8)	-0.0050 (7)	0.0140 (7)	0.0049 (7)
B	0.0374 (9)	0.0478 (11)	0.0355 (9)	-0.0031 (7)	0.0079 (7)	-0.0003 (8)
N	0.0507 (8)	0.0474 (8)	0.0401 (8)	0.0023 (6)	0.0089 (6)	0.0040 (6)
C15	0.0544 (13)	0.110 (2)	0.105 (2)	-0.0073 (13)	0.0129 (13)	-0.0192 (17)
C16	0.0563 (11)	0.0485 (10)	0.0645 (12)	-0.0004 (8)	0.0071 (9)	0.0049 (9)
C17	0.0550 (11)	0.0779 (14)	0.0564 (11)	0.0065 (10)	0.0158 (9)	0.0041 (10)

**Paramètres géométriques****(Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).**

<b>Distances</b>			
O1—C2	1.355 (2)	C8—C9	1.391 (2)
O1—B	1.434 (2)	C9—C10	1.386 (3)
O2—C7	1.320 (2)	C10—C11	1.374 (3)
O2—B	1.484 (2)	C11—C12	1.385 (3)
O3—C9	1.363 (2)	C12—C13	1.371 (3)
O3—B	1.450 (2)	C3—H3	0.9300
O4—C14	1.318 (2)	C4—H4	0.9300
O4—B	1.488 (2)	C5—H5	0.9300
O5—C7	1.219 (2)	C6—H6	0.9300
O6—C14	1.225 (2)	C10—H10	0.9300
N—C16	1.472 (3)	C11—H11	0.9300
N—HB	0.8900	C12—H12	0.9300
N—HC	0.8900	C13—H13	0.9300
N—HA	0.8900	C15—C17	1.517 (4)
C1—C6	1.398 (3)	C16—C17	1.495 (3)
C1—C7	1.473 (3)	C15—H15A	0.9600
C1—C2	1.387 (2)	C15—H15B	0.9600
C2—C3	1.394 (3)	C15—H15C	0.9600
C3—C4	1.375 (3)	C16—H16A	0.9700
C4—C5	1.377 (4)	C16—H16B	0.9700
C5—C6	1.379 (3)	C17—H17A	0.9700
C8—C13	1.393 (3)	C17—H17B	0.9700
C8—C14	1.475 (3)		
<b>Angles de liaisons</b>			
C2—O1—B	118.16 (13)	C3—C4—H4	119.00
C7—O2—B	121.89 (13)	C5—C4—H4	119.00
C9—O3—B	116.04 (12)	C4—C5—H5	120.00
C14—O4—B	120.88 (14)	C6—C5—H5	120.00
HA—N—HB	110.00	C5—C6—H6	120.00
HA—N—HC	109.00	C1—C6—H6	120.00
HB—N—HC	109.00	C11—C10—H10	120.00
C16—N—HC	109.00	C9—C10—H10	120.00
C16—N—HA	109.00	C12—C11—H11	120.00
C16—N—HB	109.00	C10—C11—H11	120.00
C6—C1—C7	120.45 (16)	C11—C12—H12	120.00
C2—C1—C6	119.48 (16)	C13—C12—H12	120.00



C2—C1—C7	119.83 (15)	C8—C13—H13	120.00
O1—C2—C1	121.61 (15)	C12—C13—H13	120.00
C1—C2—C3	119.71 (16)	N—C16—C17	111.52 (16)
O1—C2—C3	118.66 (15)	C15—C17—C16	113.3 (2)
C2—C3—C4	119.81 (18)	C17—C15—H15C	109.00
C3—C4—C5	121.1 (2)	H15A—C15—H15B	109.00
C4—C5—C6	119.5 (2)	H15B—C15—H15C	109.00
C1—C6—C5	120.44 (19)	C17—C15—H15A	109.00
O2—C7—C1	116.69 (14)	H15A—C15—H15C	109.00
O2—C7—O5	119.46 (16)	C17—C15—H15B	109.00
O5—C7—C1	123.82 (17)	N—C16—H16A	109.00
C9—C8—C14	120.13 (14)	C17—C16—H16A	109.00
C9—C8—C13	119.14 (16)	C17—C16—H16B	109.00
C13—C8—C14	120.67 (15)	H16A—C16—H16B	108.00
C8—C9—C10	120.46 (15)	N—C16—H16B	109.00
O3—C9—C8	120.49 (15)	C15—C17—H17B	109.00
O3—C9—C10	119.05 (14)	C16—C17—H17A	109.00
C9—C10—C11	119.30 (17)	C15—C17—H17A	109.00
C10—C11—C12	120.9 (2)	H17A—C17—H17B	108.00
C11—C12—C13	119.8 (2)	C16—C17—H17B	109.00
C8—C13—C12	120.36 (18)	O1—B—O3	108.55 (13)
O4—C14—C8	116.55 (14)	O1—B—O4	108.69 (14)
O6—C14—C8	123.17 (16)	O2—B—O4	106.79 (13)
O4—C14—O6	120.27 (17)	O3—B—O4	111.53 (14)
C4—C3—H3	120.00	O2—B—O3	108.04 (13)
C2—C3—H3	120.00	O1—B—O2	113.28 (14)
<i>Angles de torsions</i>			
B—O1—C2—C1	15.9 (2)	C2—C1—C7—O2	-5.6 (2)
B—O1—C2—C3	-165.78 (16)	C2—C1—C7—O5	172.41 (17)
C2—O1—B—O2	-32.2 (2)	C6—C1—C7—O2	180.00 (15)
C2—O1—B—O3	-152.24 (14)	C6—C1—C7—O5	-2.0 (3)
C2—O1—B—O4	86.29 (17)	O1—C2—C3—C4	-179.37 (18)
B—O2—C7—O5	168.78 (15)	C1—C2—C3—C4	-1.0 (3)
B—O2—C7—C1	-13.1 (2)	C2—C3—C4—C5	0.7 (3)
C7—O2—B—O1	31.9 (2)	C3—C4—C5—C6	0.2 (4)
C7—O2—B—O3	152.14 (14)	C4—C5—C6—C1	-0.8 (3)
C7—O2—B—O4	-87.77 (17)	C13—C8—C9—O3	-179.97 (16)
B—O3—C9—C8	24.3 (2)	C13—C8—C9—C10	1.2 (2)
B—O3—C9—C10	-156.82 (15)	C14—C8—C9—O3	2.6 (2)
C9—O3—B—O1	-162.62 (13)	C14—C8—C9—C10	-176.27 (15)

C9—O3—B—O2	74.17 (17)	C9—C8—C13—C12	-0.4 (3)
C9—O3—B—O4	-42.91 (18)	C14—C8—C13—C12	177.06 (18)
B—O4—C14—O6	167.70 (15)	C9—C8—C14—O4	-8.3 (2)
B—O4—C14—C8	-13.4 (2)	C9—C8—C14—O6	170.60 (16)
C14—O4—B—O1	158.21 (14)	C13—C8—C14—O4	174.32 (15)
C14—O4—B—O2	-79.25 (17)	C13—C8—C14—O6	-6.8 (2)
C14—O4—B—O3	38.58 (19)	O3—C9—C10—C11	-179.84 (18)
C6—C1—C2—O1	178.71 (16)	C8—C9—C10—C11	-1.0 (3)
C6—C1—C2—C3	0.4 (3)	C9—C10—C11—C12	0.0 (3)
C7—C1—C2—O1	4.3 (2)	C10—C11—C12—C13	0.9 (4)
C7—C1—C2—C3	-174.02 (16)	C11—C12—C13—C8	-0.6 (3)
C2—C1—C6—C5	0.5 (3)	N—C16—C17—C15	173.85 (18)
C7—C1—C6—C5	174.89 (19)		

## Annexe 3



*Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ( $\text{Å}^2$ )*

	x	y	z	Uiso*/Ueq
O1	0.24899 (13)	0.42047 (15)	0.06303 (11)	0.0669 (8)
O2	0.42508 (13)	0.38802 (14)	0.03980 (11)	0.0610 (7)
O3	0.36979 (15)	0.45263 (12)	0.15654 (11)	0.0603 (7)
O4	0.32806 (14)	0.29671 (13)	0.12411 (10)	0.0589 (7)
O5	0.48386 (16)	0.36705 (17)	-0.07490 (12)	0.0746 (9)
O6	0.38239 (16)	0.17961 (13)	0.19105 (12)	0.0699 (8)
C1	0.3089 (2)	0.37736 (17)	-0.06127 (15)	0.0508 (9)
C2	0.2315 (2)	0.3971 (2)	-0.01146 (17)	0.0560 (10)
C3	0.1343 (2)	0.3972 (3)	-0.0369 (2)	0.0746 (11)
C4	0.1161 (3)	0.3791 (2)	-0.1131 (2)	0.0817 (16)
C5	0.1920 (3)	0.3648 (2)	-0.1635 (2)	0.0803 (14)
C6	0.2883 (3)	0.3636 (2)	-0.13780 (18)	0.0676 (11)
C7	0.4117 (2)	0.37668 (17)	-0.03347 (17)	0.0521 (10)
C8	0.44792 (18)	0.32710 (18)	0.21869 (14)	0.0464 (8)
C9	0.43933 (18)	0.42052 (18)	0.20603 (14)	0.0477 (8)
C10	0.5019 (2)	0.4806 (2)	0.24414 (18)	0.0627 (10)
C11	0.5714 (2)	0.4466 (3)	0.29432 (18)	0.0727 (13)
C12	0.5801 (2)	0.3558 (3)	0.30761 (18)	0.0692 (13)
C13	0.5183 (2)	0.2959 (2)	0.27045 (15)	0.0592 (10)
C14	0.38438 (18)	0.2617 (2)	0.17762 (14)	0.0518 (9)
B	0.3409 (2)	0.3892 (2)	0.09613 (18)	0.0526 (11)
N	0.15982 (18)	0.12290 (16)	-0.00405 (16)	0.0630 (10)
C15	0.1596 (2)	0.1161 (2)	-0.0797 (2)	0.0770 (16)
C16	0.2462 (3)	0.1160 (2)	-0.1192 (2)	0.0800 (16)
C17	0.3326 (3)	0.1251 (2)	-0.0800 (3)	0.0793 (14)
C18	0.3312 (2)	0.1324 (2)	-0.0028 (2)	0.0750 (14)
C19	0.2430 (2)	0.13081 (19)	0.0347 (2)	0.0650 (11)
H3	0.08210	0.40910	-0.00350	0.0900*
H4	0.05070	0.37670	-0.13030	0.0980*
H5	0.17840	0.35580	-0.21490	0.0970*
H6	0.34020	0.35350	-0.17180	0.0810*
H10	0.49690	0.54300	0.23590	0.0750*
H11	0.61340	0.48690	0.31970	0.0870*

H12	0.62770	0.33430	0.34160	0.0830*
H13	0.52350	0.23380	0.28010	0.0710*
H	0.10410	0.12210	0.02000	0.0760*
H15	0.09940	0.11130	-0.10560	0.0920*
H16	0.24640	0.10990	-0.17190	0.0960*
H17	0.39290	0.12640	-0.10600	0.0950*
H18	0.39040	0.13840	0.02420	0.0900*
H19	0.24140	0.13530	0.08750	0.0780*

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

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.0522 (12)	0.0897 (15)	0.0587 (13)	0.0087 (10)	-0.0001 (9)	0.0113 (11)
O2	0.0443 (11)	0.0928 (14)	0.0458 (11)	0.0000 (9)	-0.0013 (9)	0.0001 (10)
O3	0.0627 (12)	0.0599 (11)	0.0584 (12)	0.0051 (9)	0.0014 (10)	-0.0001 (9)
O4	0.0618 (12)	0.0582 (11)	0.0568 (12)	-0.0023 (9)	-0.0093 (9)	0.0040 (9)
O5	0.0519 (13)	0.1143 (19)	0.0575 (13)	0.0010 (11)	0.0037 (11)	-0.0139 (11)
O6	0.0848 (16)	0.0531 (13)	0.0718 (15)	-0.0051 (10)	-0.0082 (11)	0.0052 (10)
C1	0.0486 (16)	0.0515 (15)	0.0523 (17)	-0.0027 (12)	-0.0072 (13)	0.0045 (12)
C2	0.0453 (16)	0.0662 (17)	0.0564 (17)	-0.0015 (13)	-0.0078 (13)	0.0151 (13)
C3	0.0457 (17)	0.097 (2)	0.081 (2)	-0.0010 (16)	-0.0062 (17)	0.0193 (19)
C4	0.060 (2)	0.097 (3)	0.088 (3)	-0.0103 (17)	-0.031 (2)	0.0151 (19)
C5	0.077 (2)	0.098 (3)	0.066 (2)	-0.0090 (18)	-0.024 (2)	-0.0022 (17)
C6	0.066 (2)	0.078 (2)	0.0588 (19)	-0.0054 (16)	-0.0083 (17)	-0.0054 (15)
C7	0.0459 (17)	0.0581 (16)	0.0523 (17)	-0.0041 (12)	0.0017 (14)	0.0005 (13)
C8	0.0437 (14)	0.0562 (15)	0.0394 (14)	-0.0023 (11)	0.0052 (12)	-0.0057 (12)
C9	0.0417 (14)	0.0610 (16)	0.0405 (14)	0.0042 (12)	0.0022 (12)	-0.0051 (12)
C10	0.0676 (18)	0.0565 (16)	0.0640 (18)	-0.0038 (14)	0.0069 (15)	-0.0174 (14)
C11	0.0580 (18)	0.094 (3)	0.066 (2)	-0.0129 (17)	-0.0021 (16)	-0.0284 (18)
C12	0.0544 (19)	0.095 (3)	0.0581 (19)	0.0104 (17)	-0.0118 (15)	-0.0122 (17)
C13	0.0573 (17)	0.0665 (17)	0.0538 (17)	0.0081 (14)	0.0018 (14)	-0.0013 (14)
C14	0.0484 (15)	0.0624 (17)	0.0445 (15)	-0.0043 (13)	0.0044 (12)	-0.0050 (13)
B	0.0414 (17)	0.071 (2)	0.0455 (18)	0.0031 (15)	-0.0022 (14)	0.0038 (15)
N	0.0461 (15)	0.0680 (16)	0.075 (2)	-0.0018 (11)	0.0050 (13)	-0.0085 (12)
C15	0.055 (2)	0.097 (3)	0.079 (3)	0.0007 (16)	-0.0123 (18)	0.0035 (19)
C16	0.079 (3)	0.101 (3)	0.060 (2)	0.0015 (19)	0.0007 (19)	0.0077 (17)
C17	0.058 (2)	0.079 (2)	0.101 (3)	-0.0020 (15)	0.023 (2)	0.0039 (19)
C18	0.049 (2)	0.082 (2)	0.094 (3)	-0.0090 (14)	-0.0091 (17)	-0.0102 (18)
C19	0.061 (2)	0.0650 (19)	0.069 (2)	-0.0057 (14)	-0.0054 (17)	-0.0100 (14)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

O1—C2	1.373 (4)	C8—C13	1.390 (4)
O1—B	1.440 (3)	C9—C10	1.390 (4)
O2—C7	1.310 (4)	C10—C11	1.378 (4)
O2—B	1.503 (3)	C11—C12	1.358 (6)
O3—C9	1.361 (3)	C12—C13	1.374 (5)
O3—B	1.464 (4)	C3—H3	0.9300
O4—C14	1.312 (3)	C4—H4	0.9300
O4—B	1.454 (4)	C5—H5	0.9300
O5—C7	1.221 (4)	C6—H6	0.9300
O6—C14	1.228 (4)	C10—H10	0.9300
N—C15	1.333 (5)	C11—H11	0.9300
N—C19	1.314 (4)	C12—H12	0.9300
N—H	0.8600	C13—H13	0.9300
C1—C7	1.465 (4)	C15—C16	1.355 (5)
C1—C2	1.390 (4)	C16—C17	1.357 (6)
C1—C6	1.387 (4)	C17—C18	1.361 (6)
C2—C3	1.381 (4)	C18—C19	1.356 (4)
C3—C4	1.386 (5)	C15—H15	0.9300
C4—C5	1.367 (5)	C16—H16	0.9300
C5—C6	1.371 (6)	C17—H17	0.9300
C8—C14	1.473 (4)	C18—H18	0.9300
C8—C9	1.394 (4)	C19—H19	0.9300
Angles			
C2—O1—B	116.9 (2)	C5—C4—H4	119.00
C7—O2—B	123.0 (2)	C3—C4—H4	119.00
C9—O3—B	115.2 (2)	C4—C5—H5	120.00
C14—O4—B	122.7 (2)	C6—C5—H5	120.00
C15—N—C19	121.7 (3)	C1—C6—H6	120.00
C19—N—H	119.00	C5—C6—H6	120.00
C15—N—H	119.00	C9—C10—H10	120.00
C2—C1—C6	119.4 (3)	C11—C10—H10	120.00
C2—C1—C7	119.8 (2)	C10—C11—H11	119.00
C6—C1—C7	120.7 (3)	C12—C11—H11	119.00
O1—C2—C3	118.1 (3)	C13—C12—H12	120.00
O1—C2—C1	121.6 (2)	C11—C12—H12	120.00
C1—C2—C3	120.3 (3)	C8—C13—H13	120.00
C2—C3—C4	118.6 (3)	C12—C13—H13	120.00
C3—C4—C5	121.5 (3)	N—C15—C16	120.6 (3)

C4—C5—C6	119.6 (3)	C15—C16—C17	118.4 (4)
C1—C6—C5	120.4 (3)	C16—C17—C18	120.1 (4)
O5—C7—C1	123.4 (3)	C17—C18—C19	119.7 (3)
O2—C7—C1	117.1 (2)	N—C19—C18	119.6 (3)
O2—C7—O5	119.4 (2)	N—C15—H15	120.00
C9—C8—C13	119.0 (2)	C16—C15—H15	120.00
C9—C8—C14	121.0 (2)	C17—C16—H16	121.00
C13—C8—C14	120.0 (2)	C15—C16—H16	121.00
O3—C9—C10	120.2 (2)	C16—C17—H17	120.00
O3—C9—C8	120.0 (2)	C18—C17—H17	120.00
C8—C9—C10	119.8 (2)	C17—C18—H18	120.00
C9—C10—C11	119.2 (3)	C19—C18—H18	120.00
C10—C11—C12	121.6 (3)	C18—C19—H19	120.00
C11—C12—C13	119.6 (3)	N—C19—H19	120.00
C8—C13—C12	120.8 (3)	O1—B—O4	109.4 (2)
O6—C14—C8	123.9 (2)	O2—B—O4	107.5 (2)
O4—C14—C8	115.5 (2)	O3—B—O4	112.3 (2)
O4—C14—O6	120.6 (2)	O2—B—O3	106.6 (2)
C4—C3—H3	121.00	O1—B—O2	112.5 (2)
C2—C3—H3	121.00	O1—B—O3	108.5 (2)
<b>Angles de torsion</b>			
B—O1—C2—C1	-24.6 (4)	C6—C1—C7—O2	-178.4 (2)
B—O1—C2—C3	158.0 (3)	C6—C1—C7—O5	2.3 (4)
C2—O1—B—O2	35.0 (3)	C2—C1—C6—C5	-3.3 (4)
C2—O1—B—O3	152.7 (2)	C6—C1—C2—O1	-173.2 (3)
C2—O1—B—O4	-84.4 (3)	C1—C2—C3—C4	-1.3 (5)
B—O2—C7—O5	-172.5 (2)	O1—C2—C3—C4	176.2 (3)
B—O2—C7—C1	8.2 (4)	C2—C3—C4—C5	-2.5 (5)
C7—O2—B—O1	-28.2 (3)	C3—C4—C5—C6	3.4 (5)
C7—O2—B—O3	-147.0 (2)	C4—C5—C6—C1	-0.4 (4)
C7—O2—B—O4	92.4 (3)	C13—C8—C9—C10	1.0 (4)
B—O3—C9—C8	-26.8 (3)	C14—C8—C9—C10	-178.4 (2)
B—O3—C9—C10	153.3 (2)	C9—C8—C13—C12	-1.3 (4)
C9—O3—B—O1	163.4 (2)	C14—C8—C9—O3	1.7 (4)
C9—O3—B—O2	-75.2 (3)	C9—C8—C14—O4	6.6 (3)
C9—O3—B—O4	42.3 (3)	C9—C8—C14—O6	-173.4 (2)
B—O4—C14—O6	-168.0 (2)	C13—C8—C14—O4	-172.8 (2)
B—O4—C14—C8	12.0 (3)	C13—C8—C14—O6	7.2 (4)
C14—O4—B—O1	-156.8 (2)	C14—C8—C13—C12	178.1 (2)
C14—O4—B—O2	80.7 (3)	C13—C8—C9—O3	-178.9 (2)

---

C14—O4—B—O3	-36.2 (3)	C8—C9—C10—C11	-0.3 (4)
C19—N—C15—C16	0.8 (4)	O3—C9—C10—C11	179.6 (3)
C15—N—C19—C18	0.2 (4)	C9—C10—C11—C12	-0.2 (4)
C7—C1—C2—O1	3.2 (4)	C10—C11—C12—C13	-0.1 (5)
C7—C1—C2—C3	-179.5 (3)	C11—C12—C13—C8	0.9 (4)
C6—C1—C2—C3	4.2 (4)	N—C15—C16—C17	-1.5 (4)
C7—C1—C6—C5	-179.7 (3)	C15—C16—C17—C18	1.2 (4)
C2—C1—C7—O2	5.3 (4)	C16—C17—C18—C19	-0.2 (5)
C2—C1—C7—O5	-174.0 (3)	C17—C18—C19—N	-0.5 (4)

## Annexe 4

[Co (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> [B(OH)<sub>3</sub>] (H<sub>2</sub>O)  
*Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>*</sup> / <i>U</i> <sub>eq</sub>
Co	0.74731 (2)	0.50113 (2)	0.372607 (13)	0.02488 (9)
Cl2	0.75259 (4)	0.49032 (4)	0.49303 (2)	0.03523 (14)
Cl3	0.28922 (5)	0.28922 (5)	0.5000	0.0475 (2)
Cl1	0.74211 (4)	0.51601 (4)	0.25234 (3)	0.03629 (14)
N2	0.86323 (16)	0.60585 (15)	0.37577 (9)	0.0346 (5)
H5	0.8662	0.6416	0.3341	0.042*
H6	0.8512	0.6530	0.4111	0.042*
N1	0.85885 (15)	0.39377 (15)	0.36571 (9)	0.0312 (4)
H7	0.8640	0.3582	0.4073	0.037*
H8	0.8426	0.3467	0.3311	0.037*
N3	0.63586 (15)	0.39330 (15)	0.37044 (9)	0.0319 (4)
H13	0.6271	0.3694	0.3254	0.038*
H14	0.6545	0.3378	0.3982	0.038*
O3	0.70824 (14)	0.79285 (15)	0.20367 (9)	0.0514 (5)
H23	0.7187	0.8132	0.2447	0.077*
O1	0.56643 (17)	0.73844 (17)	0.13048 (9)	0.0597 (6)
H21	0.6138	0.7450	0.1006	0.089*
N4	0.63110 (16)	0.60550 (15)	0.37905 (9)	0.0353 (5)
H15	0.6311	0.6361	0.4226	0.042*
H16	0.6404	0.6569	0.3461	0.042*
C1	0.9615 (2)	0.4460 (2)	0.34913 (14)	0.0465 (7)
H1	0.9674	0.4581	0.2981	0.056*
H2	1.0201	0.4009	0.3640	0.056*
O2	0.54337 (14)	0.75291 (15)	0.25523 (10)	0.0551 (5)
H22	0.4839	0.7325	0.2433	0.083*
O1W	0.7498 (3)	0.85390 (19)	0.33941 (12)	0.0806 (7)
H1W	0.758 (4)	0.9193 (13)	0.3273 (18)	0.121*
H2W	0.746 (3)	0.847 (3)	0.3841 (6)	0.121*
C4	0.5277 (2)	0.5501 (2)	0.36665 (15)	0.0505 (7)
H9	0.5125	0.5470	0.3158	0.061*
H10	0.4704	0.5888	0.3899	0.061*
C2	0.9654 (2)	0.5502 (2)	0.38844 (14)	0.0476 (7)
H3	0.9755	0.5379	0.4392	0.057*



H4	1.0242	0.5931	0.3711	0.057*
C3	0.5354 (2)	0.4401 (2)	0.39664 (14)	0.0488 (7)
H11	0.5352	0.4426	0.4485	0.059*
H12	0.4753	0.3976	0.3810	0.059*
B1	0.6060 (2)	0.7612 (2)	0.19680 (15)	0.0376 (6)
Cl4	0.29631 (5)	0.70369 (5)	0.2500	0.0473 (2)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.02901 (18)	0.02626 (18)	0.01938 (15)	0.00022 (14)	-0.00057 (11)	0.00073 (9)
Cl2	0.0463 (4)	0.0386 (3)	0.0208 (2)	0.0043 (3)	-0.0013 (2)	0.0016 (2)
Cl3	0.0563 (4)	0.0563 (4)	0.0300 (4)	0.0056 (5)	0.0030 (3)	-0.0030 (3)
Cl1	0.0466 (3)	0.0411 (3)	0.0212 (2)	-0.0026 (3)	-0.0013 (2)	0.0019 (2)
N2	0.0415 (13)	0.0344 (12)	0.0280 (9)	-0.0075 (9)	-0.0012 (9)	0.0009 (9)
N1	0.0322 (11)	0.0338 (11)	0.0277 (9)	0.0017 (9)	-0.0003 (8)	0.0002 (8)
N3	0.0349 (12)	0.0341 (11)	0.0266 (9)	-0.0029 (9)	-0.0038 (8)	-0.0003 (8)
O3	0.0475 (11)	0.0600 (12)	0.0466 (9)	-0.0075 (10)	0.0043 (8)	0.0011 (9)
O1	0.0553 (14)	0.0797 (16)	0.0440 (10)	-0.0048 (11)	-0.0002 (8)	-0.0084 (10)
N4	0.0443 (13)	0.0355 (12)	0.0262 (9)	0.0089 (9)	-0.0011 (9)	0.0022 (9)
C1	0.0328 (14)	0.0585 (18)	0.0480 (14)	0.0017 (13)	0.0052 (11)	0.0037 (13)
O2	0.0475 (10)	0.0748 (14)	0.0429 (9)	-0.0023 (9)	0.0091 (8)	-0.0033 (10)
O1W	0.103 (2)	0.0764 (16)	0.0622 (12)	0.0020 (16)	-0.0208 (15)	-0.0160 (12)
C4	0.0348 (15)	0.0621 (18)	0.0547 (15)	0.0111 (13)	-0.0058 (12)	-0.0052 (14)
C2	0.0348 (15)	0.0567 (18)	0.0513 (15)	-0.0111 (13)	-0.0076 (12)	0.0063 (13)
C3	0.0312 (14)	0.0615 (19)	0.0535 (15)	-0.0035 (13)	0.0052 (12)	-0.0026 (13)
B1	0.0400 (16)	0.0333 (15)	0.0396 (14)	0.0005 (13)	0.0026 (11)	0.0006 (12)
Cl4	0.0469 (3)	0.0469 (3)	0.0481 (5)	-0.0055 (4)	-0.0030 (3)	-0.0030 (3)

**Paramètres géométriques**

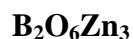
(Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ), angles de liaisons, et angles de torsions( $^\circ$ )).

<b>Distances</b>			
Co—N3	1.948 (2)	O1—H21	0.8200
Co—N1	1.948 (2)	N4—C4	1.491 (3)
Co—N2	1.962 (2)	N4—H15	0.9000
Co—N4	1.965 (2)	N4—H16	0.9000
Co—Cl2	2.2569 (8)	C1—C2	1.502 (4)
Co—Cl1	2.2576 (8)	C1—H1	0.9700

N2—C2	1.480 (3)	C1—H2	0.9700
N2—H5	0.9000	O2—B1	1.350 (3)
N2—H6	0.9000	O2—H22	0.8200
N1—C1	1.479 (3)	O1W—H1W	0.858 (10)
N1—H7	0.9000	O1W—H2W	0.842 (10)
N1—H8	0.9000	C4—C3	1.494 (4)
N3—C3	1.476 (3)	C4—H9	0.9700
N3—H13	0.9000	C4—H10	0.9700
N3—H14	0.9000	C2—H3	0.9700
O3—B1	1.350 (3)	C2—H4	0.9700
O3—H23	0.8200	C3—H11	0.9700
O1—B1	1.366 (3)	C3—H12	0.9700
<b>Angles de liaisons</b>			
N3—Co—N1	91.96 (8)	C4—N4—Co	109.05 (15)
N3—Co—N2	177.97 (8)	C4—N4—H15	109.9
N1—Co—N2	86.12 (8)	Co—N4—H15	109.9
N3—Co—N4	86.06 (8)	C4—N4—H16	109.9
N1—Co—N4	178.01 (8)	Co—N4—H16	109.9
N2—Co—N4	95.86 (8)	H15—N4—H16	108.3
N3—Co—Cl2	90.00 (5)	N1—C1—C2	108.2 (2)
N1—Co—Cl2	90.19 (5)	N1—C1—H1	110.1
N2—Co—Cl2	89.34 (5)	C2—C1—H1	110.1
N4—Co—Cl2	90.04 (5)	N1—C1—H2	110.1
N3—Co—Cl1	90.92 (5)	C2—C1—H2	110.1
N1—Co—Cl1	90.69 (5)	H1—C1—H2	108.4
N2—Co—Cl1	89.77 (5)	B1—O2—H22	109.5
N4—Co—Cl1	89.11 (5)	H1W—O1W—H2W	112 (2)
Cl2—Co—Cl1	178.70 (2)	N4—C4—C3	108.4 (2)
C2—N2—Co	109.36 (15)	N4—C4—H9	110.0
C2—N2—H5	109.8	C3—C4—H9	110.0
Co—N2—H5	109.8	N4—C4—H10	110.0
C2—N2—H6	109.8	C3—C4—H10	110.0
Co—N2—H6	109.8	H9—C4—H10	108.4
H5—N2—H6	108.3	N2—C2—C1	107.7 (2)
C1—N1—Co	109.48 (16)	N2—C2—H3	110.2
C1—N1—H7	109.8	C1—C2—H3	110.2
Co—N1—H7	109.8	N2—C2—H4	110.2
C1—N1—H8	109.8	C1—C2—H4	110.2
Co—N1—H8	109.8	H3—C2—H4	108.5
H7—N1—H8	108.2	N3—C3—C4	107.4 (2)

C3—N3—Co	109.30 (15)	N3—C3—H11	110.2
C3—N3—H13	109.8	C4—C3—H11	110.2
Co—N3—H13	109.8	N3—C3—H12	110.2
C3—N3—H14	109.8	C4—C3—H12	110.2
Co—N3—H14	109.8	H11—C3—H12	108.5
H13—N3—H14	108.3	O2—B1—O3	120.0 (2)
B1—O3—H23	109.5	O2—B1—O1	120.5 (2)
B1—O1—H21	109.5	O3—B1—O1	119.6 (2)
<i>Angles de torsions</i>			
N3—Co—N2—C2	6 (2)	Cl2—Co—N3—C3	72.61 (14)
N1—Co—N2—C2	-13.08 (15)	Cl1—Co—N3—C3	-106.48 (14)
N4—Co—N2—C2	167.13 (15)	N3—Co—N4—C4	-9.28 (15)
Cl2—Co—N2—C2	77.15 (14)	N1—Co—N4—C4	-3 (2)
Cl1—Co—N2—C2	-103.79 (14)	N2—Co—N4—C4	171.38 (15)
N3—Co—N1—C1	167.17 (15)	Cl2—Co—N4—C4	-99.28 (14)
N2—Co—N1—C1	-13.49 (15)	Cl1—Co—N4—C4	81.70 (14)
N4—Co—N1—C1	160 (2)	Co—N1—C1—C2	36.9 (2)
Cl2—Co—N1—C1	-102.82 (14)	Co—N4—C4—C3	33.8 (2)
Cl1—Co—N1—C1	76.23 (14)	Co—N2—C2—C1	36.3 (2)
N1—Co—N3—C3	162.79 (15)	N1—C1—C2—N2	-47.8 (3)
N2—Co—N3—C3	143.7 (19)	Co—N3—C3—C4	40.3 (2)
N4—Co—N3—C3	-17.44 (15)	N4—C4—C3—N3	-48.3 (3)

## Annexe 5



### *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes ( $\text{Å}^2$ )*

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zn1	0.50068 (4)	0.69053 (6)	0.29028 (2)	0.00507 (10)
Zn2	0.25034 (4)	0.68408 (6)	0.37205 (2)	0.00521 (9)
Zn3	0.62468 (4)	0.82805 (6)	0.45064 (2)	0.00556 (9)
O1	0.4453 (2)	0.3135 (3)	0.28488 (8)	0.0065 (4)
O4	0.4583 (2)	0.5869 (4)	0.41869 (8)	0.0078 (4)
O2	0.7164 (2)	0.6761 (3)	0.33685 (8)	0.0058 (4)
O6	0.6369 (2)	0.8014 (4)	0.53643 (8)	0.0067 (4)
O3	0.3336 (2)	0.9113 (4)	0.31490 (8)	0.0064 (4)
O5	0.0980 (2)	0.8196 (3)	0.41860 (9)	0.0073 (4)
B1	0.3328 (4)	0.1835 (5)	0.31259 (13)	0.0059 (6)
B2	0.4716 (4)	0.3229 (6)	0.43417 (13)	0.0068 (6)

### *Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{Å}^2$ ).*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn1	0.00404 (17)	0.00415 (16)	0.00735 (16)	0.00010 (10)	0.00197 (11)	0.00003 (10)
Zn2	0.00451 (16)	0.00435 (16)	0.00716 (16)	0.00022 (10)	0.00225 (11)	0.00017 (10)
Zn3	0.00422 (16)	0.00496 (16)	0.00748 (16)	-0.00054 (10)	0.00070 (12)	0.00065 (10)
O1	0.0083 (9)	0.0043 (9)	0.0074 (9)	-0.0019 (6)	0.0025 (7)	-0.0020 (6)
O4	0.0063 (9)	0.0044 (8)	0.0122 (9)	0.0001 (7)	-0.0006 (7)	0.0002 (7)
O2	0.0049 (9)	0.0048 (9)	0.0077 (9)	0.0000 (6)	0.0006 (7)	0.0017 (6)
O6	0.0049 (9)	0.0079 (9)	0.0076 (9)	-0.0007 (6)	0.0021 (7)	0.0004 (7)
O3	0.0069 (8)	0.0035 (8)	0.0090 (9)	0.0006 (7)	0.0020 (7)	0.0006 (7)
O5	0.0059 (9)	0.0062 (9)	0.0106 (9)	-0.0014 (7)	0.0039 (7)	-0.0018 (7)
B1	0.0062 (13)	0.0063 (13)	0.0047 (13)	-0.0019 (10)	-0.0008 (11)	0.0001 (10)
B2	0.0069 (14)	0.0073 (13)	0.0054 (13)	-0.0003 (10)	-0.0020 (11)	0.0001 (10)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

<i>Distances</i>			
Zn1—O3	1.9334 (19)	O1—B1	1.378 (4)
Zn1—O1	1.9556 (17)	O1—Zn1 <sup>ii</sup>	1.9783 (19)
Zn1—O1 <sup>i</sup>	1.9782 (19)	O4—B2	1.380 (3)
Zn1—O2	1.9809 (19)	O2—B1 <sup>vi</sup>	1.385 (4)
Zn1—Zn1 <sup>ii</sup>	3.1493 (4)	O2—Zn2 <sup>vi</sup>	1.9984 (17)
Zn1—Zn1 <sup>i</sup>	3.1493 (4)	O6—B2 <sup>vii</sup>	1.363 (4)
Zn2—O5	1.911 (2)	O6—Zn3 <sup>v</sup>	1.9799 (19)
Zn2—O3	1.9604 (19)	O3—B1 <sup>viii</sup>	1.373 (3)
Zn2—O4	1.9877 (18)	O5—B2 <sup>iii</sup>	1.367 (4)
Zn2—O2 <sup>iii</sup>	1.9984 (17)	O5—Zn3 <sup>ix</sup>	1.9296 (18)
Zn3—O4	1.9218 (19)	B1—O3 <sup>x</sup>	1.373 (3)
Zn3—O5 <sup>iv</sup>	1.9296 (18)	B1—O2 <sup>iii</sup>	1.385 (4)
Zn3—O6 <sup>v</sup>	1.9799 (19)	B2—O6 <sup>vii</sup>	1.363 (4)
Zn3—O6	2.0071 (19)	B2—O5 <sup>vi</sup>	1.367 (4)
Zn3—Zn3 <sup>v</sup>	2.9085 (6)		
<i>Angles de liaisons</i>			
O3—Zn1—O1	113.83 (8)	O5 <sup>iv</sup> —Zn3—Zn3 <sup>v</sup>	110.11 (6)
O3—Zn1—O1 <sup>i</sup>	110.27 (8)	O6 <sup>v</sup> —Zn3—Zn3 <sup>v</sup>	43.52 (6)
O1—Zn1—O1 <sup>i</sup>	109.08 (6)	O6—Zn3—Zn3 <sup>v</sup>	42.79 (5)
O3—Zn1—O2	119.80 (8)	B1—O1—Zn1	126.99 (17)
O1—Zn1—O2	100.96 (7)	B1—O1—Zn1 <sup>ii</sup>	121.57 (16)
O1 <sup>i</sup> —Zn1—O2	101.78 (8)	Zn1—O1—Zn1 <sup>ii</sup>	106.37 (9)
O3—Zn1—Zn1 <sup>ii</sup>	134.02 (6)	B2—O4—Zn3	118.58 (17)
O1—Zn1—Zn1 <sup>ii</sup>	37.07 (6)	B2—O4—Zn2	114.60 (17)
O1 <sup>i</sup> —Zn1—Zn1 <sup>ii</sup>	72.43 (5)	Zn3—O4—Zn2	126.37 (9)
O2—Zn1—Zn1 <sup>ii</sup>	103.41 (5)	B1 <sup>vi</sup> —O2—Zn1	113.07 (16)
O3—Zn1—Zn1 <sup>i</sup>	76.96 (5)	B1 <sup>vi</sup> —O2—Zn2 <sup>vi</sup>	124.40 (16)
O1—Zn1—Zn1 <sup>i</sup>	139.16 (6)	Zn1—O2—Zn2 <sup>vi</sup>	109.26 (8)
O1 <sup>i</sup> —Zn1—Zn1 <sup>i</sup>	36.57 (5)	B2 <sup>vii</sup> —O6—Zn3 <sup>v</sup>	132.66 (17)
O2—Zn1—Zn1 <sup>i</sup>	106.90 (5)	B2 <sup>vii</sup> —O6—Zn3	126.21 (17)
Zn1 <sup>ii</sup> —Zn1—Zn1 <sup>i</sup>	106.266 (18)	Zn3 <sup>v</sup> —O6—Zn3	93.69 (8)
O5—Zn2—O3	120.46 (8)	B1 <sup>viii</sup> —O3—Zn1	124.25 (18)
O5—Zn2—O4	111.92 (8)	B1 <sup>viii</sup> —O3—Zn2	127.62 (18)
O3—Zn2—O4	99.01 (8)	Zn1—O3—Zn2	101.83 (8)
O5—Zn2—O2 <sup>iii</sup>	119.49 (8)	B2 <sup>iii</sup> —O5—Zn2	124.27 (17)
O3—Zn2—O2 <sup>iii</sup>	106.93 (8)	B2 <sup>iii</sup> —O5—Zn3 <sup>ix</sup>	115.60 (17)
O4—Zn2—O2 <sup>iii</sup>	93.97 (8)	Zn2—O5—Zn3 <sup>ix</sup>	120.04 (10)

O4—Zn3—O5 <sup>iv</sup>	112.95 (8)	O3 <sup>x</sup> —B1—O1	119.6 (3)
O4—Zn3—O6 <sup>v</sup>	132.67 (8)	O3 <sup>x</sup> —B1—O2 <sup>iii</sup>	119.6 (2)
O5 <sup>iv</sup> —Zn3—O6 <sup>v</sup>	100.58 (8)	O1—B1—O2 <sup>iii</sup>	120.8 (2)
O4—Zn3—O6	106.63 (8)	O6 <sup>vii</sup> —B2—O5 <sup>vi</sup>	119.0 (2)
O5 <sup>iv</sup> —Zn3—O6	116.13 (8)	O6 <sup>vii</sup> —B2—O4	122.7 (3)
O6 <sup>v</sup> —Zn3—O6	85.79 (8)	O5 <sup>vi</sup> —B2—O4	118.3 (3)
O4—Zn3—Zn3 <sup>v</sup>	135.83 (6)		
<b>angles de torsions</b>			
Zn1—O1—B1—O3 <sup>x</sup>	-165.14 (17)	Zn3—O4—B2—O6 <sup>vii</sup>	116.5 (2)
Zn1 <sup>ii</sup> —O1—B1—O3 <sup>x</sup>	43.6 (3)	Zn2—O4—B2—O6 <sup>vii</sup>	-56.2 (3)
Zn1—O1—B1—O2 <sup>iii</sup>	16.6 (4)	Zn3—O4—B2—O5 <sup>vi</sup>	-64.3 (3)
Zn1 <sup>ii</sup> —O1—B1—O2 <sup>iii</sup>	-134.7 (2)	Zn2—O4—B2—O5 <sup>vi</sup>	122.9 (2)

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

## Résumé

Le travail présenté dans cette thèse a pour but la synthèse, la caractérisation par des méthodes spectroscopiques, l'étude structurale par diffraction des rayons X, ainsi que l'investigation des propriétés luminescentes de nouveaux composés à base de bore, en utilisant l'acide salicylique, deux amines, la pyridine, l'acide borique et les métaux de transition.

Cinq composés à base de bore, dont trois borates non métallique comportant un cation organique; et un anion salicylatoborate; et deux oxoborates à base de métaux de transition cobalt et zinc conduisant à un complexe de coordination et un polymère minéral

- **Diéthylammonium bis (2-oxidobenzoato-  $k^2O^1, O^2$ ) borate,**
- **Propylammonium bis (2-oxidobenzoato-  $k^2O^1, O^2$ ) borate**
- **Pyridinium bis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1, O^2$ )-borate**
- **Trans-(dichloro-bis(ethylenediamine)-cobalt(III)) chloride boric acid monohydrate**
- **Borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$**

A l'exception du polymère minéral, tous les composés présentent des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles et/ou des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking. L'analyse des surfaces Hirshfeld de quatre composés nous a permis de réaliser une étude structurale qualitative et quantitative.

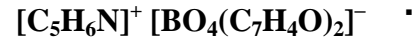
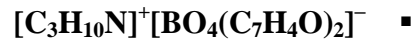
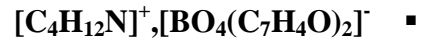
L'analyse de fluorescence a mis en évidence que tous les composés mis à part le polymère minéral, présentent une forte émission de la lumière bleue, violette et rouge, qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge  $\pi$ - $\pi^*$  et/ou à la présence de molécules d'acide orthoborique.

**Mots clés :** Diffraction des RX sur monocristal, Borates, liaisons hydrogène, Surface Hirshfeld, Fluorescence.

## ملخص

يهدف العمل المقدم في هذه الأطروحة إلى التوليف والتوصيف بالطرق الطيفية ، والدراسة الهيكلية عن طريق حيود الأشعة السينية ، وكذلك التحقيق في الخواص المضيفة لمركبات جديدة أساسها البورون ، باستخدام حمض الساليسيليك ، وهما أمينين ، بيريدين وحمض البوريك والمعادن الانتقالية.

خمسة مركبات أساسها البورون ، بما في ذلك ثلاث بورات غير معدنية، تشتمل على كاتيون عضوي ؛ وأنيون الساليسيلاتوبوراتي ؛ و اثنين من oxoborates يعتمدان على معادن الانتقالية الكوبالت والزنك مما يؤدي إلى معقد وبوليمر غير عضوي



باستثناء البوليمر غير العضوي ، تُظهر جميع المركبات روابط هيدروجينية قوية ومتوسطة وضعيفة و / أو تفاعلات من النوع  $\pi$  سمح لنا تحليل أسطح Hirshfeld لأربعة مركبات بإجراء دراسة هيكلية نوعية وكمية.

أظهر تحليل الضوئي أن جميع المركبات باستثناء البوليمر غير العضوي تظهر انبعثاً قوياً من الضوء الأزرق والبنفسجي والأحمر ، والذي يُعزى إلى  $\pi$ - $\pi^*$  و / أو وجود جزيئات حمض orthoborique.

**كلمات المفاتيح:** حيود الأشعة السينية على بلورة مفردة ، بورات ، روابط هيدروجينية ، سطح هيرشفيلد ، ضوئي.



## Summary

The work presented in this thesis aims at the synthesis, the characterization by spectroscopic methods, the structural study by X-ray diffraction, as well as the investigation of the luminous properties of new boron-based compounds, using the acid salicylic, two amines, pyridine, boric acid and transition metals.

Five boron-based compounds, including three non-metallic borates comprising an organic cation; and a salicylatoborate anion; and two oxoborates based on cobalt and zinc transition metals leading to a coordination complex and an inorganic polymer.

- **Diéthylammonium bis (2-oxidobenzoato-  $k^2O^1,O^2$ ) borate,**
- **Propylammonium bis (2-oxidobenzoato-  $k^2O^1,O^2$ ) borate**
- **Pyridinium bis(2-oxidobenzoato- $k^2O^1,O^2$ )-borate**
- **Trans-(dichloro-bis(ethylenediamine)-cobalt(III)) chloride boric acid monohydrate**
- **Borate de zinc  $B_2O_6Zn_3$**

With the exception of the inorganic polymer, all compounds exhibit strong, medium and weak hydrogen bonds and / or  $\pi$ - $\pi$  stacking type interactions. Analysis of the Hirshfeld surfaces of four compounds allowed us to perform a qualitative and quantitative structural study.

Fluorescence analysis showed that all compounds except the inorganic polymer exhibit strong emission of blue, violet and red light, which is attributed to the  $\pi$ - $\pi^*$  and / or the presence of orthoboric acid molecules.

**Keywords:** X-ray diffraction on single crystal, Borates, hydrogen bonds, Hirshfeld surface, Fluorescence.