

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

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



N ° d' o r d r e : 61/DS/2021

Série : 03/CH/2021

Thèse

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

Par

M^{me} Fouzia LEHCHILI Ép. BOUDAH

Sous la direction de :

Pr. Fatima SETIFI

Intitulée

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques
et de luminescence de quelques complexes de coordination

Soutenue le : 16 Juin 2021

Devant le jury composé de :

Mr. MERAZIG Hocine

Professeur. Université des Frères Mentouri Constantine 1

Melle. SETIFI Fatima

Professeur. Université Ferhat-Abbas de Sétif

Mr. BEGHIDJA Adel

Professeur. Université des Frères Mentouri Constantine 1

Mr. MESSAOUDI Abdelatif

Professeur. Université Hadj Lakhdar Batna 1

Mr. KABOUB Lakhemici

Professeur. Université Ferhat Abbas de Sétif

Président

Rapporteur

Co-Encadreur

Examineur

Examineur

Dédicace

Ce manuscrit est dédié à :

Mes parents,

Mon mari ainsi que Mes enfants

Toute ma famille

Toutes mes amies

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donnée la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé. Mes remerciements les plus vifs s'adressent en premier lieu à celui qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de cette Thèse, je te remercie infiniment Abdeldjalil pour avoir toujours été présente dans les moments les plus difficiles de ma vie.

*Ce travail intitulé « Synthèse, Caractérisation et Étude des Propriétés Magnétiques et de Luminescence de quelques Complexes de Coordination » a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (UR-CHEMS) dirigé par **Monsieur le Professeur. Hocine MERAZIG** à l'université des frères Mentouri de Constantine-1.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma directrice de thèse **Melle Fatima SETIFI**, Professeur à l'université Ferhat-Abbas de Sétif, pour sa maturité scientifique, ses conseils pertinents, sa patience et compréhension, et surtout son aide précieux lors de ce travail. Mes remerciements vont également à **Mr. Zouaoui SETIFI**, Professeur à l'université 20 Août 55 de Skikda de m'avoir aidé à réaliser ce travail de thèse, pour son aide dans les synthèses au labo et dans les publications de mes travaux. Je le remercie, en particulier pour sa disponibilité, et veuillez trouver monsieur dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de lire le présent ouvrage et de s'être déplacés pour venir assister à ma soutenance.

*J'exprime ma reconnaissance à mon co-directeur de thèse, **Mr. Adel BEGHIDJA**, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir co-encadré ce travail. Vos compétences scientifiques et votre rigueur m'ont permis de mener à bien cette thèse. Mais je voudrais surtout vous remercier, pour votre gentillesse et votre disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à **Mr. Hocine MERAZIG**, Professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine 1, de m'avoir accordé de son temps et de ses compétences et accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissante à **Mr. Abdelatif MESSAOUDI**, Professeur à l'université Hadj Lakhdar Batna 1 pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier chaleureusement **Mr. Lakhemici KABOUB**, Professeur. Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir accepté de juger ce travail.*

Les mots me manquent pour remercier mes amies et collègues pour leur soutien amical et chaleureux durant ce parcours de doctorat: Ahlem Boussadia, Souheila Chetioui, Ouafa Boukhmiss, Amina Zouzou, Souheila ouilia, Assia , Hasna, Fatiha, , Zeineb, Fatima, Chahra Samia, Merci à vous toutes.

Je n'oublie pas tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail, je tiens à les remercier.

A tout le monde un grand « MERCI »

Sommaire

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 2 |
| Références | 5 |

Chapitre I : Généralités

| | |
|--|----|
| I. Propriétés de luminescence des matériaux moléculaires | 8 |
| I-1. Introduction | 8 |
| I-2. Définition de la luminescence | 9 |
| I-3. La fluorescence | 11 |
| I-3-1. Historique | 11 |
| I-3-2. Principe de la fluorescence | 12 |
| I-4. Molécules fluorescentes | 14 |
| I-5. Les différents types de fluorophores | 15 |
| I-5-1. Fluorophores organiques..... | 15 |
| I-5-2. Fluorophores inorganiques | 16 |
| I-5-3. Fluorophores organométalliques | 17 |
| I-6. Luminescence des ions lanthanide et des métaux de transition | 18 |
| I-6-1. Les complexes des lanthanides Ln(III) luminescents | 18 |
| I-6-2. Les complexes des métaux de transition luminescents à base de Cd et de Zn ... | 19 |
| I-7. Caractéristiques des fluorophores | 21 |
| I-7-1. Rendement quantique | 21 |
| I-7-2. Coefficient d'extinction | 21 |
| I-7-3. Durée de vie | 22 |
| I-7-4. Intensité de fluorescence | 23 |
| I-8. Couleur de l'émission | 23 |
| II. Le magnétisme moléculaire | 24 |
| II-1. Introduction | 24 |
| II-2. La susceptibilité magnétique | 24 |
| II-2-1. Le diamagnétisme | 25 |
| II-2-2. Le paramagnétisme | 26 |
| II-2-3. Le ferromagnétisme | 27 |
| II-2-4. L'antiferromagnétisme | 29 |
| II-2-5. Le ferrimagnétisme | 30 |

| | |
|--|----|
| III. Chimie de coordination des polynitriles | |
| III-1. Revue bibliographique sur les polynitriles et leurs complexes | 33 |
| II-1-1. Présentation des polynitriles | 33 |
| II-1-2. Polynitriles dans la chimie de coordination | 35 |
| IV. Chimie de coordination des carboxylates et des azides | 37 |
| V. Références | 40 |

Chapitre II

Complexes de Cd et Zn à base de polynitrile

Etude des systèmes de $:[Cd(H_2O)_2(2,20-dpa)_2][tcnopr]_2$ et

$[Zn(H_2O)_2(2,20-dpa)_2][tcnopr]_2$

| | |
|---|----|
| I. Introduction | 47 |
| II. Synthèses et caractérisations par spectroscopie IR et RMN | 48 |
| II-1. Synthèse | 48 |
| II-1-1. Synthèse du sel (1, 1, 3, 3-tétracyano-2-propanoxypropylène de potassium (Ktcnopr)) | 48 |
| II-1-2. Synthèses des complexes I et II | 49 |
| II-2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge IR et RMN | 50 |
| III. Caractérisations structurales | 51 |
| III- 1. Enregistrement des intensités | 51 |
| III-2. Résolution de la structure | 51 |
| IV. structures moléculaires | 53 |
| IV-1. Description des structures cristallines des complexes I et II | 53 |
| IV.2. Étude des interactions | 61 |
| IV.2.1 Interactions de type hydrogène | 61 |
| IV-2-2. Etude des interactions N—H--- π | 66 |
| IV-3. Analyse des surfaces d’Hirshfeld | 69 |
| IV-3-1. Définition | 69 |
| IV-3-2. Propriétés des surfaces d_e , d_i et d_{norm} | 70 |
| IV-3-3. Empreinte 2D des surfaces d’Hirshfeld | 71 |
| V. Étude des propriétés de luminescence | 78 |
| V-1. Spectres d'émission et d'excitation | 78 |
| VI. Conclusion | 80 |

| | |
|------------------------------|----|
| VII- Références | 81 |
|------------------------------|----|

Chapitre III

Complexes de Cd et Zn à base de polynitrile

Etude des systèmes de : [Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnoet)₂] (I) ; [Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂] (II) et [Zn (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂] (III)

| | |
|---|-----|
| I. Introduction | 83 |
| II. Synthèses et caractérisations par spectroscopie IR | 84 |
| II-1. Synthèse | 84 |
| II-1-1. Synthèse de K (tcnoet) et K (tcnopr) | 84 |
| II-1-2. Synthèses des complexes I, II et III | 84 |
| II-1-2-1. Synthèse du complexe [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) | 84 |
| II-1-2-2. Synthèse du complexe [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] (II) | 85 |
| II-1-2-3. Synthèse du complexe [Zn (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] (III) | 85 |
| II-2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge IR | 86 |
| III. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal | 87 |
| des trois complexes : | |
| III-1. Enregistrement des intensités | 87 |
| III-2. Résolution de la structure | 87 |
| III-3. Description structurale des trois complexes | 90 |
| III-3-1. Description structurale du complexe (I) | 90 |
| III-3-2. Description structurale des complexes (II) et (III) | 101 |
| IV. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle | 109 |
| (ATD) et (DTG) | |
| IV-1. Analyse ATG /ATD et DTG du composé (I) | 110 |
| IV-2. Analyse ATG /ATD et DTG du composé (II) | 111 |
| IV-3. Analyse ATG/ATD et DTG du composé (III) | 112 |
| V. Étude des propriétés de luminescence | 113 |
| V-1. Spectres d'émission et d'excitation | 113 |
| VI. Conclusion | 115 |
| VII. Références | 116 |

Chapitre IV

Propriétés structurales et magnétiques du Complexe



| | |
|--|-----|
| I. Introduction | 119 |
| II. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR | 120 |
| II-1. Synthèse du complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ | 120 |
| II-2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge IR | 120 |
| III. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur Monocristal | 121 |
| III-1. Enregistrement des intensités | 121 |
| III-2. Résolution et affinement de la structure | 121 |
| III-3. Description structurale du complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ | 123 |
| IV. Propriétés magnétiques du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ | 131 |
| IV-1. Relations structure—propriétés magnétiques | 132 |
| V. Conclusion | 137 |
| VI. Références | 138 |
| Conclusion générale et perspectives | 140 |
| Annexes | A1 |
| Références | |
| Publications | |
| Résumés | |

Liste des schémas et des figures

Chapitre I : Généralités

| | |
|---|----|
| Figure 1. Différents types du phénomène de luminescence | 9 |
| Figure 2. Principe de la photoluminescence | 10 |
| Figure 3. Principe d'absorption et d'émission spontanée | 10 |
| Figure 4. Processus de désactivation de l'état excité | 11 |
| Figure 5. Protéine GFP (Green Fluorescent Protein) | 12 |
| Figure 6. Diagramme de Perrin-Jablonski | 13 |
| Figure 7. Comparaison de spectres d'émission et d'excitation | 14 |
| Figure 8. Longueurs d'ondes de quelques chromophores organiques | 15 |
| Figure 9. Les principales familles de fluorophores | 15 |
| Figure 10. (a) Structure du coeur d'un quantum dot ;(b) Caractéristiques spectrales des quantums dots en fonction de leur taille. | 16 |
| Figure 11. Exemples de complexes de métaux de transition fluorescents et leurs caractéristiques de luminescence | 17 |
| Figure 12. Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux. | 19 |
| Figure 13. Représentation semi logarithmique d'une courbe typique de déclin .de fluorescence pour une espèce mono-exponentielle. Le temps de vie de fluorescence (τ) peut être calculé à partir de la pente (k) de cette courbe | 22 |
| Figure 14. Spectre d'émission | 23 |
| Figure 15. Variation de l'aimantation en fonction du champ (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b) | 26 |
| Figure 16. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique obéissant à la loi de Curie. | 27 |
| Figure 17. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau ferromagnétique | 28 |
| Figure 18. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique | 30 |
| Figure 19. Schéma des arrangements possibles des moments magnétiques au sein d'un matériau antiferromagnétique | 30 |

| | |
|--|----|
| Figure 20. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique | 31 |
| Figure 21. Variation de $\chi_m T$ en fonction de T pour des composés présentant un comportement paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique | 32 |
| Schéma 1. Exemples de quelques entités polynitrile | 34 |
| Schéma 2. Acide adipique | 37 |
| Figure 22. Modes de coordination des fonctions carboxylates | 38 |
| Figure 23. Différentes modes de coordination de l'anion azoture (N_3^-) | 39 |

Chapitre II

Complexes de Cd et Zn à base de polynitrile

Etude des systèmes de : $[Cd (H_2O)_2 (2,20-dpa)_2] [tcnopr]_2$ et $[Zn (H_2O)_2 (2,20-dpa)_2] [tcnopr]_2$

| | |
|---|----|
| Schéma 1. Anion polynitrile (tcnopr-) | 48 |
| Schéma 2. Schéma réactionnel de la synthèse des deux complexes à base de Polynitrile | 49 |
| Figure 1. Entités cationiques $[M(H_2O)_2(2,2'-dpa)_2]^{2+}$ M = Zn (I), Cd (II) | 53 |
| Figure 2a. Vue de l'entité mononucléaire cationique et de l'anion tcnopr-de la structure du composé (I) | 54 |
| Figure 2b. Vue de l'entité mononucléaire cationique et de l'anion tcnopr-de la structure du composé (II) | 55 |
| Figure 3a. La sphère de coordination de Zn | 56 |
| Figure 3b. La sphère de coordination de Cd | 56 |
| Figure 4a. Angle dièdre entre les deux cycles du ligand 2,2'-dpa dans (I) | 58 |
| Figure 4b. Angle dièdre entre les deux cycles du ligand 2,2'-dpa dans (II) | 58 |
| Figure 5. Structure du ligand (tcnopr-) dans le composé I (a) et dans le composé II (b) | 59 |
| Figure 6. Représentation des couches du composé $[M (H_2O)_2 (2,2'-dpa)_2] [tcnopr]_2$ (M=Cd/Zn) parallèles au plan (ac) | 61 |
| Figure 7. Représentation partielle des liaisons hydrogène du composé $[M (H_2O)_2 (2,2'-dpa)_2] [tcnopr]_2$ (M=Cd/Zn). | 63 |
| Figure 8. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline des | |

| | |
|---|----|
| dérivés (I) et (II) via les liaisons hydrogène | 63 |
| Figure 9. Liaisons hydrogène entre anions (tcnopr) ⁻ dans le composé [Cd (H ₂ O) ₂ (2,2'-dpa) ₂] [tcnopr] ₂ | 65 |
| Figure 10. Une vue supramoléculaire du composé I montrant les liaisons hydrogène Formant cycles R₄⁴(28) ainsi que l'interaction intermoléculaire N-H... π entre molécules adjacentes | 66 |
| Figure 11. Une vue supramoléculaire du composé I montrant les liaisons hydrogène formant des cycles R₄⁴(24) ainsi que l'interaction intermoléculaire N2-H...Cg2 entre molécules adjacentes | 67 |
| Figure 12. Une vue supramoléculaire du composé II montrant les liaisons hydrogène formant des cycles R₄⁴(24) ainsi que l'interaction intermoléculaire N-H...π entre molécules adjacentes | 68 |
| Figure 13. Une vue supramoléculaire du composé II montrant les liaisons hydrogène formant des cycles R₄⁴(28) ainsi que l'interaction intermoléculaire N2-H...Cg2 entre molécules adjacentes | 68 |
| Figure 14. Vues des surfaces d'Hirshfeld dans deux orientations pour le cation Zn [O] ₂ [N ₂] ₂ ²⁺ (5a) et le cation, Cd [O] ₂ [N ₂] ₂ ²⁺ (5b) | 71 |
| Figure 15. Vues des surfaces d'Hirshfeld dans deux orientations pour l'anion (tcnopr ⁻) de I et II | 72 |
| Figure 16. Surface d'Hirshfeld du cation Zn [O] ₂ [N ₂] ₂ ²⁺ cartographiée avec la fonction d'indice de forme, montrant la présence d'interactions anion- π | 73 |
| Figure 17. Empreintes 2D représentant des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld du cation Zn [O] ₂ [N ₂] ₂ ²⁺ (I) | 74 |
| Figure 18. Empreintes 2D du (tcnopr ⁻)- anion du composé I | 75 |
| Figure 19. Empreintes 2D représentant des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld du cation Cd [O] ₂ [N ₂] ₂ ²⁺ (II) : pour le cation II(a): (a), (b), (c) et (d) et pour le cation II(b): (e), (f), (g) et (h) | 76 |
| Figure 20. Empreintes 2D du (tcnopr ⁻)- anion du composé II (IIa et IIb) II(a) : (a), (b), (c), (d) et II(b) : (e), (f), (g), (h) | 77 |
| Figure 21a. Excitation (spectre de couleur noir) et émission (spectre de couleur rouge) μ à l'état solide et à température ambiante du composé I | 78 |
| Figure 21b. Excitation (spectre de couleur noir) et émission (spectre de couleur rouge) à l'état solide et à température ambiante du composé II | 79 |

Chapitre III

Complexes de Cd et Zn à base de polynitrile

Etude des systèmes de : [Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnoet)₂] (I) ; [Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂] (II) et [Zn (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂](III)

| | |
|--|-----|
| Schéma 1. Modes de coordination de la 4,4' bipyridine | 83 |
| Schéma 2. Anions polynitrile | 84 |
| Figure 1. Représentation de l'unité asymétrique du complexe [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) | 90 |
| Figure 2. Représentation des distances et angles de liaisons au sein de la sphère de coordination du composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) | 91 |
| Figure 3. Angle dièdre entre les deux cycles formant le ligand 4,4' bpy coordonné à Cd | 93 |
| Figure 4. Structure du ligand (tcnoet-) dans le complexe I | 94 |
| Figure 5. Représentation des chaînes 1D dans le complexe [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I). | 95 |
| Figure 6. Représentation de l'empilement des chaînes dans (I) dans le plan (ab) | 95 |
| Figure 7. Vue en perspective de l'empilement cristallin dans le complexe (I) | 96 |
| Figure 8. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) via les liaisons hydrogène | 97 |
| Figure 9. Représentation des chaînes du composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) dans le plan (ab). Via les atomes d'hydrogène | 98 |
| Figure 10. Représentation des couches du composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) dans le plan (ac) via les atomes d'hydrogène | 99 |
| Figure 11. Réseau de liaisons hydrogène dans le complexe [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'bpy) (tcnoet) ₂] (I) | 100 |
| Figure 12. L'unité asymétrique du complexe [M (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] (M= Cd / Zn) | 101 |
| Figure 13. Représentation des distances et angles des sphères de coordination des composés [Cd(H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂]/ [Zn(H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] | 102 |
| Figure 14. Angle dièdre entre les deux cycles formant le ligand 4,4'-bpy coordonné à Zn(a) et à Cd(b) | 104 |
| Figure 15. Structure du ligand (tcnopr-) dans (II).et (III) | 105 |
| Figure 16. Vue en perspective des composés (II) et (III) dans le plan (ab) | 106 |

| | |
|---|-----|
| Figure 17. Réseau de liaisons hydrogène dans les composés (II) et (III) | 107 |
| Figure 18. Liaisons hydrogène H1O1 ⁻ ---N4 formant des motifs cycliques R₂² (25) non centrosymétriques qui donnent des couches parallèles au plan (ac) | 108 |
| Figure 19. Liaisons hydrogène H2O1 ⁻ ---N6 qui génèrent un réseau tridimensionnel en liant les couches parallèlement au plan (ab) | 108 |
| Figure 20. Courbes ATG/ATD et DTG du composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) | 110 |
| Figure 21. Courbes ATG/ATD et DTG du composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] (II) | 111 |
| Figure 22. Courbes ATG/ATD et DTG du composé [Zn (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] (III) | 112 |
| Figure 23. Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge) à l'état solide et à température ambiante du composé I | 113 |
| Figure 24. Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge et vert) à l'état solide et à température ambiante du composé (III) | 114 |

Chapitre IV

Propriétés structurales et magnétiques du Complexe

[(CuN₃(H₂O))₂(adp)]_n (**I**)

| | |
|--|-----|
| Figure 1. Représentation ORTEP du complexe [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n | 123 |
| Figure 2. Représentation des distances et angles de la sphère de coordination du composé [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n | 124 |
| Figure 3a. Représentation des trois ponts liant les ions métalliques Cu ^(II) | 125 |
| Figure 3b. Représentation du triple pont dans trois structures rapportées par la littérature | 126 |
| Figure 4. Représentation des chaînes de Cu (le long de b) du composé [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n liées par l'anion (adp) formant une couche | 128 |
| Figure 5. Représentation des couches du composé [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n dans le plan (ac) | 128 |
| Figure 6. Représentation des interactions intermoléculaires de type hydrogène | 129 |
| Figure 7. Représentation des liaisons hydrogène O—H---N (en vert) assurant | |

| | |
|--|-----|
| la jonction entre les couches infinies du complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ dans le plan (ac) | 130 |
| Figure 8. Vue en perspective des canaux formés dans la structure du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$: (a) le long de l'axe a, (b) le long de l'axe c | 131 |
| Figure 9. Variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température dans le domaine 2-300 K avec un champ magnétique appliqué de 0,5 T (a) et 1 T (b) | 132 |
| Figure 10. Magnétisation isothermique du composé à 2 K (L'encart montre le dérivé de M avec H). | 134 |
| Figure 11. Variation thermique de χ_m avec différents champs magnétiques appliqués dans l'intervalle de 0.01-5.0 T | 134 |

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités

| | |
|---|----|
| Tableau 1. Présentation de quelques complexes luminescents à base de Cd / Zn | 20 |
| Tableau 2. Représentation des phénomènes magnétiques dans les solides | 33 |
| Tableau 3. Complexes de métaux de transition à base de ligands polynitriles | 36 |

Chapitre II

Complexes de Cd et Zn à base de polynitrile

Etude des systèmes de : [Cd (H₂O)₂ (2,20-dpa)₂] [tcnopr]₂ et [Zn (H₂O)₂ (2,20-dpa)₂] [tcnopr]₂

| | |
|--|----|
| Tableau 1. Analyse élémentaire du ligand et des deux complexes I et II | 50 |
| Tableau 2. Données Cristallographiques des composés I , II | 52 |
| Tableau 3. Longueurs et angles de liaison pour ces dérivés I et II | 57 |
| Tableau 4. Longueurs et angles de liaison du ligand (tcnopr-) dans les composés I et II | 60 |
| Tableau 5. Classification de Steiner | 62 |
| Tableau 6. Longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène dans les composés I et II | 64 |

Chapitre III

Complexes de Cd et Zn à base de polynitrile

Etude des systèmes de : [Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnoet)₂] (I) ; [Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂] (II) et [Zn (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂] (III)

| | |
|--|-----|
| Tableau 1. Analyse élémentaire des trois complexes I; II et III | 86 |
| Tableau 2. Données Cristallographiques des composés (I), (II) et (III) | 88 |
| Tableau 3. Longueurs et angles de liaison de la sphère de coordination observés dans le composé (I) | 92 |
| Tableau 4. Longueurs et angles de liaison du ligand (tcnoet⁻) dans le composé (I) | 94 |
| Tableau 5. Les liaisons hydrogène dans le composé [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] (I) | 100 |
| Tableau 6. Longueurs et angles de liaison Principaux des sphères de coordination observés dans les composés II et III | 103 |
| Tableau 7. Les liaisons hydrogène dans les composés (II) et (III) | 109 |

Chapitre IV

Propriétés structurales et magnétiques du Complexe

[(CuN₃(H₂O))₂(adp)]_n (I)

| | |
|---|-----|
| Tableau 1. Analyse élémentaire du complexe [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n | 120 |
| Tableau 2. Données Cristallographiques du complexe | 122 |
| Tableau 3. Tableau des liaisons et angles de liaisons du composé [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n | 127 |
| Tableau 4. Liaison hydrogène dans le composé [(CuN ₃ (H ₂ O)) ₂ (adp)] _n | 130 |
| Tableau 5. Comparaison des paramètres structuraux (distances (Å) /angles (°) et les constantes d'échange J (cm ⁻¹)) dans les chaînes de cuivre | 136 |

Introduction générale

Des matériaux luminescents à base de métaux de transition et de lanthanides ont trouvé des applications étendues dans l'éclairage [1-4], la détection de la luminescence [5-7] et les dispositifs optiques [8]. Parmi eux, les composés de coordination métalliques d^{10} comprenant du zinc (II) et du cadmium (II) avec une variété de ligands poly-pyridiniques, ont attiré une attention considérable ces dernières décennies en raison de leurs propriétés de luminescence [3,9-11]. Au cours de la dernière décennie l'étude des interactions supramoléculaires entre systèmes π et les anions s'est avéré un sujet à la fois d'intérêt fondamental et pratique [12-18].

Des ligands comme les aminopyridines et d'autres cycles hétéroaromatiques se sont révélés bons accepteurs pour une telle liaison anionique [18,19].

Les ligands polynitrile sont des composés possédant plusieurs groupements nitrile pouvant générer ainsi des structures de différentes dimensionnalité allant de zéro, une, deux ou trois dimensions, et incorporant la plupart des métaux de transition 3d [20-25].

L'intérêt de tels ligands est basé sur deux propriétés principales, à savoir:

- la capacité à agir comme des ligands pontants souvent rigides, étant donné géométrie linéaire et rigide des groupes CN.
- la possibilité de fonctionnalisation avec différents groupements potentiellement coordonnant.

Étant donné le rôle crucial de ces ligands anioniques, nous nous sommes intéressés à les utiliser en combinaison avec d'autres co-ligands neutres chélatants ou pontants afin de concevoir de nouveaux polymères de coordination luminescents.

La présence de polynitrile non coordonnants semble être rare et sans précédent. Ainsi pour explorer plus en détail le mode de leur assemblage en présence des métaux de transition, nous avons utilisé ces anions polynitrile en combinaison avec des co-ligands neutres chélates ou pontant. En particulier, nous avons comme but d'obtenir des matériaux moléculaires présentant un comportement de luminescence par association aux ions d^{10} , à savoir le zinc et le cadmium.

En effet, les interactions anion- π faibles dans les complexes sont souvent un facteur déterminant afin de diriger l'auto-assemblage de ces derniers générant ainsi des réseaux supramoléculaires [26,27]. Récemment, des études cristallographiques ont été rapportées pour l'interaction $\text{ClO}_4^- \dots \pi$, interactions, agissant comme une colle supramoléculaire pour relier les couches 2D d'un réseau tridimensionnel [28].

Ces dernières années, les composés de coordination des métaux d¹⁰ comprenant du zinc (II) et du cadmium (II) avec une variété de ligands poly-pyridyliques, ont attiré une attention croissante en raison de leurs propriétés de luminescence intéressantes. L'utilisation d'anions polynitrile comme ligands, seul ou en combinaison avec des co-ligands neutres, est une stratégie efficace pour développer des architectures moléculaires avec différentes topologies et dimensionnalités, en raison de leur flexibilité géométrique et de leur capacité à coordonner et à ponter les ions métalliques de différentes manières.

D'une autre part les composés de coordination des métaux avec des ligands biscarboxylates rigides sont bien connus et génèrent souvent une structure polynucléaire rigide (Metal organic frameworks; MOFs); ces composés coordonnés avec des anions d'acide téréphtalique (dicarboxylates de benzène) sont peut-être les plus connus dans cette catégorie [29-33]. Avec les biscarboxylates flexibles, comme l'anion adipate (adp), les composés de coordination cristalline sont relativement rares, et seul un certain nombre de composés est rapporté par la CSD [34], par exemple [Co (adp) (phen) (H₂O)₄] [35], Cu-adipates [36], [Cu (adp) (imidazole)₄] [37] et cuivre ponté par mélamine adipate dinucléaire [38].

L'anion adipate est un ligand tétradenté, qui peut être soit pontant entre les métaux, ou chélatant. Dans la plupart des cas, l'adp sert de pont entre ions métalliques, formant ainsi des polymères de coordination [36].

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse consiste à synthétiser de nouveaux complexes de coordination mono et polynucléaire à base de métaux de transition, par voie solvothermale et les caractériser par les différentes méthodes d'analyses couramment utilisées en chimie inorganique telles que la diffraction des rayons x (sur poudre et monocristal), en plus des méthodes spectroscopiques, et enfin essayé d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. L'intérêt est bien sûr d'obtenir des systèmes les plus coopératifs possibles, mais aussi d'observer et analyser les influences des différents paramètres sur les propriétés physiques des matériaux obtenus (Luminescence et Magnétisme).

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons des notions fondamentales sur la luminescence des métaux de transitions ainsi qu'une brève étude sur le magnétisme moléculaire indiquant les principaux types d'interactions magnétiques qui peuvent exister au sein d'un matériau et enfin une étude bibliographique détaillée sur la chimie de coordination des complexes à base d'anions polynitrile.

Le second chapitre sera consacré à la synthèse, caractérisation et la détermination de la structure de deux composés de coordination mononucléaires de zinc (II) et de cadmium (II) contenant le contre-anion 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxy-propénide (tcnopr⁻) ; en combinaison avec le ligand chélatant 2,2'-dipyridylamine (dpa). Les caractérisations structurales ont été réalisées par spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur monocristaux et poudre. Les propriétés photophysiques ont été étudiées par les spectres d'absorption et les spectres d'excitation et d'émission à l'état solide, complétée par l'étude de l'analyse des surfaces Hirshfeld utilisée pour explorer l'ensemble des interactions intermoléculaire et visualisation de liaisons hydrogènes.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation spectroscopique et structurale de trois nouveaux complexes de coordination à base de Cd(II) et Zn(II) comportant le ligand bidenté non chélate, à savoir, la 4,4'-bipyridine et l'anion 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxy-propénide (tcnopr) ou l'anion 1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxy-propénide (tcnoet). Pour ces complexes nous avons étudié particulièrement la stabilité thermique et les propriétés luminescentes.

Le quatrième chapitre concerne la synthèse et l'étude structurale par la diffraction des RX sur monocristal et par spectroscopie IR d'un nouveau composé de formule $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ qui se présente sous forme d'une chaîne de Cu (II) avec trois ponts symétriques différents, à savoir, le pont azido, la molécule d'eau et l'anion carboxylate et nous avons étudié ses propriétés magnétiques.

La conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et décrit quelques perspectives.

Références:

- [1] P. Pust, V. Weiler, et al, *Nat. Mater.* 13 891, (2014).
- [2] C.F. Zhu, S. Chaussement, et al. *Alloy. Compd.* 555 232, (2013).
- [3] X. Liu, A. Gonzalez-Castro, et al, *Polyhedron* 110 100, (2016).
- [4] X. Liu, E. Bouwman, *Polyhedron* 118 25, (2016).
- [5] H. Kim, G.R. You, et al, *Dyes Pigment.* 113 723, (2015).
- [6] X. Liu, S. Akerboom, et al, *Inorg. Chem.* 54 11323, (2015).
- [7] X.H. Qian, Z.C. Xu, *Chem. Soc. Rev.* 44 4487, (2015).
- [8] M. de Torres, S. Semin, et al, *Chem. Commun.* 51 2855, (2015).
- [9] F.A. Mautner, F.R. Louka, et al, *Cryst. Growth Des.* 13 4518, (2013).
- [10] F.A. Mautner, M. Scherzer, et al, *Inorg. Chim. Acta* 425 46, (2015).
- [11] F.A. Mautner, M. Scherzer, et al, *Polyhedron* 85 20 (2015).
- [12] P. Gamez, T.J. Mooibroek, et al *Chem. Res.* 40 435, (2007).
- [13] Z.L. Lu, P. Gamez, et al, *Cryst. Growth Des.* 7 1669, (2007).
- [14] T.J. Mooibroek, P. Gamez, *Inorg. Chim. Acta* 360 381, (2007).
- [15] S.R. Choudhury, B. Dey, et al. *Phys. Chem. A* 113,1623, (2009).
- [16] P. de Hoog, A. Robertazzi, et al. *Inorg. Chem.* 2684, (2009).
- [17] A. Das, S.R. Choudhury, et al. *Phys. Chem. B* 114,4998, (2010).
- [18] A. Frontera, P. Gamez, et al. *Chem.Int. Ed.* 50, 9564, (2011).
- [19] T.J. Mooibroek, P. Gamez, et al *Cryst Eng Comm* 10, 1501, (2008).
- [20] A. Addala, F. Setifi, et al, *Polyhedron* 87 307., (2015).
- [21] C. Atmani, F. Setifi, et al, *Inorg. Chem. Commun.* 11 921, (2008).
- [22] S. Benmansour, C. Atmani, et al *Chem. Rev.* 254 , 1468(2010).
- [23] S. Benmansour, F. Setifi, et al. *Mol. Struct.* 890 , 255(2008).
- [24] S. Benmansour, F. Setifi et al. *Inorg. Chem.*, 186, (2007).
- [25] Z. Setifi, F. Setifi, et al *Acta Crystallogr., Sect. C* 70 ,19, (2014).
- [26] B.L. Schottel, H.T. Chifotides, et al. *Chem. Soc.* 128, 5895, (2006).
- [27] X.P. Zhou, X.J. Zhang, et al, *Cryst. Growth Des.* 7,485, (2007).
- [28] S.R. Choudhury, C.Y. Chen, et al. *Coord. Chem.* 62 ,540, (2009).
- [29] L. Yang, D. Zhao, et al, *Acta Cryst. (E)* 67 M282, (2011).
- [30] C. A. Williams, A. J. Blake, et al, *Cryst. Growth. Des.* 8, 911-922, (2008).
- [31] Matsuzak.T, Y. Iitaka, *Acta Cryst. (B)* B 28, 1977-1980, (1972).
- [32] S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Acta Cryst. (E)* 59, M586-M587, (2003).

- [33] M. Ghazzali, M. Khair, et al, *Inorg. Chim. Acta* 409 ,503-506, (2014).
- [34] CSD, ConQuest 1.15, Cambridge Crystallographic Data Centre, UK (2011).
- [35] Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, et al *Coord. Chem.* 55 ,1249-1257, (2002)
- [36] Y. Q. Zheng, D. Y. Cheng, et al. *Inorg. Chem.* , 4453- 4461, (2008).
- [37] E. Suresh, J. *Chem. Crystallogr.* 39 , 104-107., (2009).
- [38] H. Y. Zhao, F. Y. Bai, et al *Coord. Chem.* 63, 435-447, (2010).

Chapitre I

Généralités

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les notions fondamentales concernant la propriété de luminescence des métaux de transitions ainsi que leur complexes, ensuite nous exposerons les notions fondamentales du magnétisme moléculaire indiquant les principaux types d'interactions magnétiques qui peuvent exister au sein d'un matériau moléculaire et nous terminons par une vue générale de la chimie de coordination des complexes à base d'anions polynitriles.

I. Propriétés de luminescence des matériaux moléculaires :

I-1. Introduction :

Les chercheurs chimistes et physiciens ont travaillé conjointement pour concevoir de nouveaux matériaux présentant une forte émission dans la gamme du visible. Les complexes organométalliques et complexes de métaux de transition à base de ligands organiques par leurs propriétés électrochimiques ou photochimiques qui sont facilement modulables ont démontré leurs intérêt pour d'éventuelles applications. Par exemple, leur énergie de luminescence, fluorescence ou phosphorescence, peut être modifiée en ajustant astucieusement différents paramètres tels que des facteurs électroniques ou structuraux. L'étude des propriétés de luminescence de matériaux moléculaires constitue un domaine de recherche en plein essor. De nos jours, de nombreux matériaux présentant des propriétés de luminescence font partie intégrante de notre environnement journalier. L'utilisation de la luminescence est partout présente, que ce soit dans l'imagerie médicale, métrologie, nouveaux écrans plats, etc...



I-2. Définitions de la luminescence :

La luminescence désigne l'émission d'un rayonnement lumineux, Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental (S0), absorbe un photon, il en résulte un état électronique d'énergie supérieure appelé «état excité». Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état S0 peut se faire soit par des processus vibrationnels (10^{-12} - 10^{14} s), soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée **luminescence**. Cette émission peut avoir plusieurs origines. Citons par exemple l'ensemble de phénomènes de luminescence comprenant la photoluminescence (fluorescence, phosphorescence) et les autres types de luminescence (chimiluminescence; bioluminescence...). (**Figure .1**)

La photoluminescence est un phénomène radiatif consécutif à une excitation lumineuse tandis que la chimiluminescence est un phénomène radiatif consécutif à une réaction chimique (chimiluminescence vraie) ou enzymatique (bioluminescence). Ces différents phénomènes se distinguent essentiellement par la nature de l'énergie d'excitation impliquée cependant, nous nous intéresserons ici au phénomène de photoluminescence.

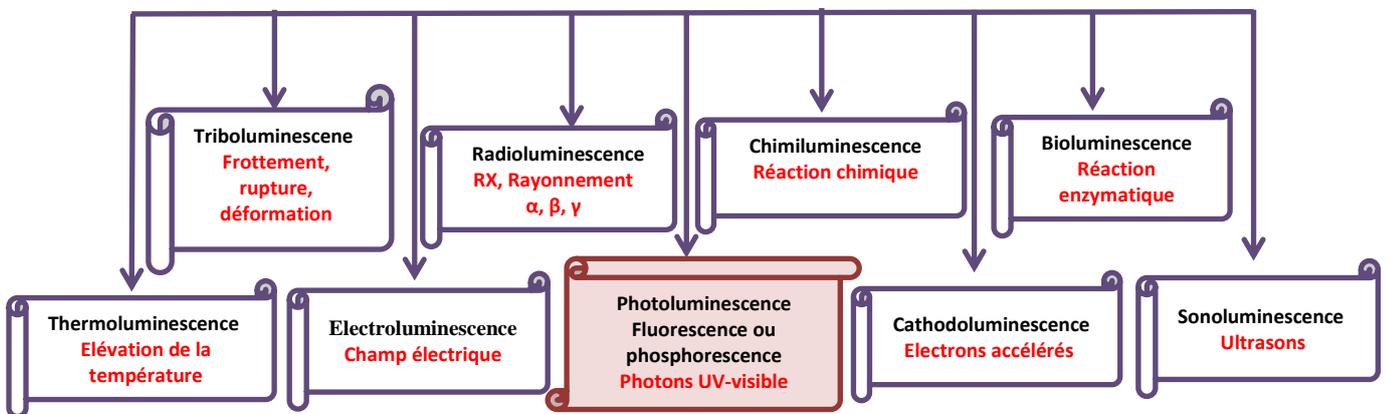


Figure 1. Différents types du phénomène de luminescence

La photoluminescence se traduit par l'émission de photons par une molécule qui a été préalablement irradiée par un faisceau lumineux généralement dans une gamme de longueur d'onde s'échelonnant du visible à l'ultra-violet et elle englobe deux processus: la fluorescence et la phosphorescence, qui dépendent de la nature des états fondamentaux et excités de la molécule considérée. (**Figure.2**)

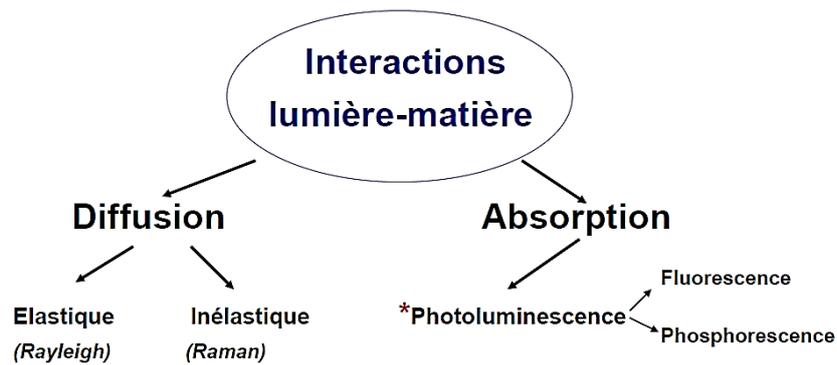


Figure 2. Principe de la photoluminescence

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux suffisamment énergétique une molécule passe de son état fondamental à un état excité. Cet état excité peut avoir des devenir très divers: il peut par exemple subir des transformations physico-chimiques, des changements conformationnels, des réactions chimiques. Il peut également revenir à son état fondamental, soit par conversion interne (perte d'énergie sous forme de phonon), soit par l'émission d'un photon : c'est la désexcitation lumineuse.

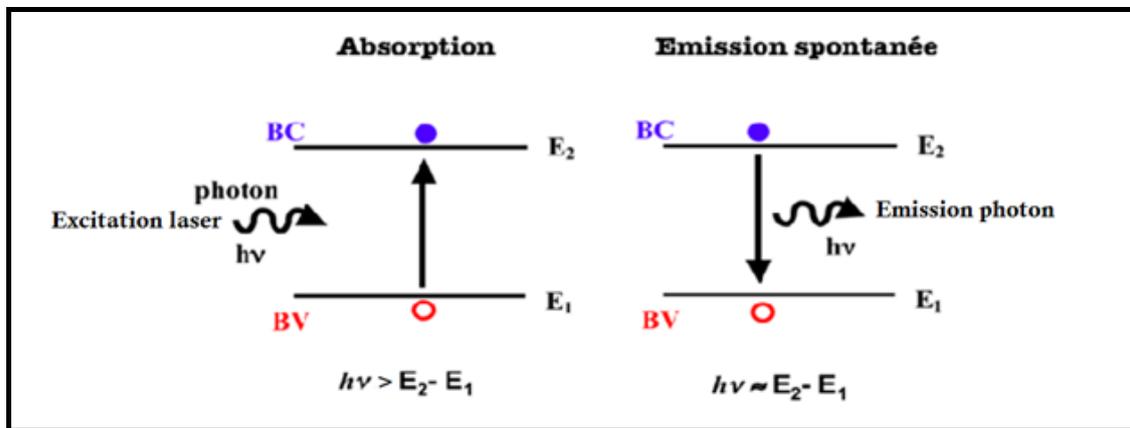


Figure 3. Principe d'absorption et d'émission spontanée.

Une molécule portée à l'état excité après absorption d'un photon, revient à son état fondamental par divers processus de désexcitation (**Figure 4**).

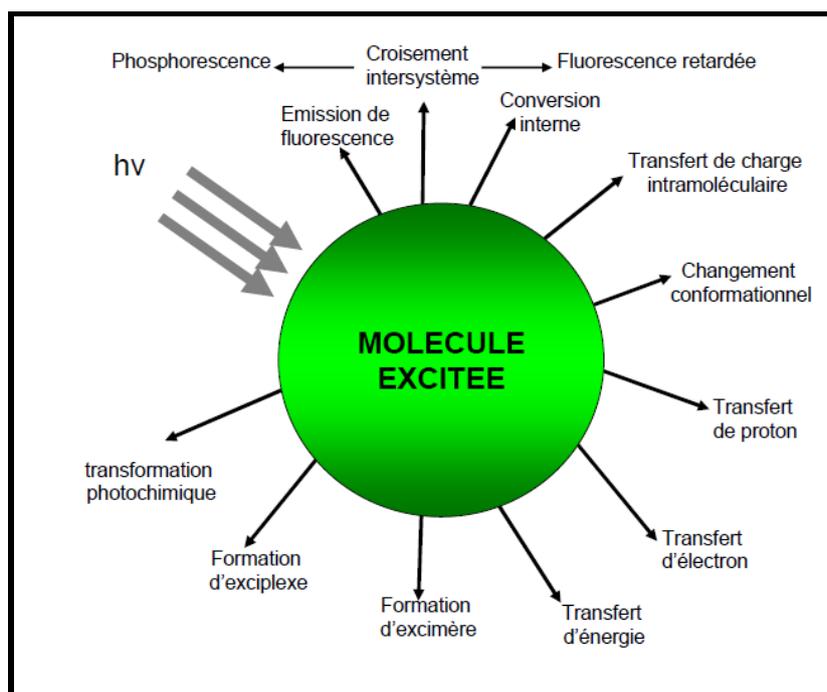


Figure 4. *Processus de désactivation de l'état excité.*

I-3. La fluorescence :

I-3-1. Historique :

La fluorescence est une forme de luminescence se produisant suite à l'absorption de photons par une molécule de type fluorophore, fluorochrome ou sonde fluorescentes. C'est un phénomène physique classé dans l'ensemble des phénomènes de luminescence. La première observation du phénomène de fluorescence s'est révélé en (1845) par Sir John F.W. Herschel et concernait une solution de quinine en présence de la lumière du soleil. La quinine émet donc de la lumière bleue à une longueur d'onde de l'ordre de 450 nm. Développement du premier spectrofluorimètre: C'est G.G. Stokes qui donna pour la première fois le nom de fluorescence à ce phénomène en (1853), puis s'ensuit la découverte d'autres fluorophores (fluorescéine (1871), Rhodamine...) C'est Jablonski qui développa la fluorescence vers les années (1920-30). Il est considéré comme le père de la fluorescence.

Rappelons- nous aussi la découverte fantastique de O. Shimomura, en (1962), qui a isolé une protéine GFP (Green Fluorescent Protein) chez une méduse *Aequorea victoria*. (Prix nobel de la chimie en (2008)) Cette protéine émet de la lumière verte quand elle est

éclairée par une lumière UV (après transfert d'énergie). Elle peut être couplée à d'autres protéines comme marqueur, très utilisé en biologie.

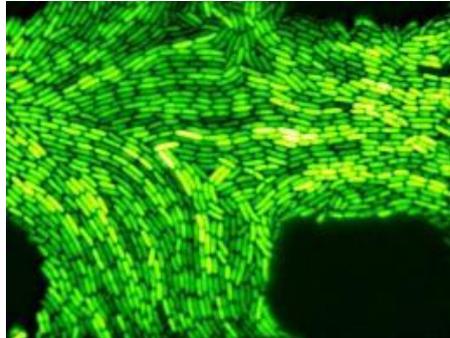


Figure 5. *Protéine GFP (Green Fluorescent Protein)*

I-3-2. Principe de la fluorescence :

De nos jours, les phénomènes photophysiques à l'oeuvre sont beaucoup mieux connus. Pour émettre de la fluorescence, une molécule doit posséder au moins un électron délocalisé. Lorsque cette molécule absorbe un photon, elle passe de l'état électronique fondamental à un état électronique excité. La fluorescence est un des modes permettant de revenir à l'état fondamental par l'émission d'un photon. Perrin et Jablonski ont proposé une représentation des différents niveaux énergétiques et des sauts entre ces niveaux associés aux phénomènes de fluorescence. Un diagramme de Perrin-Jablonski typique est présenté (**figure 6**). Les sauts énergétiques entre les états singulets S_0 (l'état fondamental), et S_1 et S_2 (états excités) sont quantiques, mais il existe différents niveaux vibrationnels entre chacun de ces états. **La fluorescence** correspond à un saut énergétique de l'état S_1 à un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental. **La phosphorescence** est quant à elle issue d'un croisement inter-système entre l'état S_1 et un état triplet T_1 , puis retour à l'état d'équilibre S_0 . Le premier paramètre les distinguant est la durée de vie d'émission. Elle se déduit de la mesure de l'intensité de la luminescence en fonction du temps. La phosphorescence, qui implique le passage d'un état singulet à un état triplet par inversion de spin, est retardée : le temps séparant l'excitation de l'émission est plus long que dans le cas de la fluorescence. Si le temps qui sépare l'irradiation de l'émission est inférieur à $1 \mu s$, on parle de fluorescence. Dans l'autre cas, il s'agit de phosphorescence. Le second paramètre distinguant la fluorescence de la phosphorescence est la sensibilité à l'oxygène. En effet, une molécule à un état d'excitation triplet au contact de l'oxygène subit une

désactivation non radiative (pas d'émission de photons). Le dernier paramètre distinctif, entre la fluorescence et la phosphorescence, est le déplacement de Stokes, qui est plus grand dans le cas de la phosphorescence que dans le cas de la fluorescence, la phosphorescence résultant de la désactivation d'un état excité de plus basse énergie que la fluorescence. Le passage de l'état singulet (**fluorescence**) à l'état triplet (**phosphorescence**) se fait par un croisement intersystème. Ce croisement intersystème est favorisé avec les complexes de métaux de transition tels que l'osmium^(II), le ruthénium^(II), l'iridium^(III), le platine^(II). Ces ions de transition de la deuxième et de la troisième série ont un couplage spin orbite fort favorisant le passage de l'état singulet vers l'état triplet. (**Figure 6**).

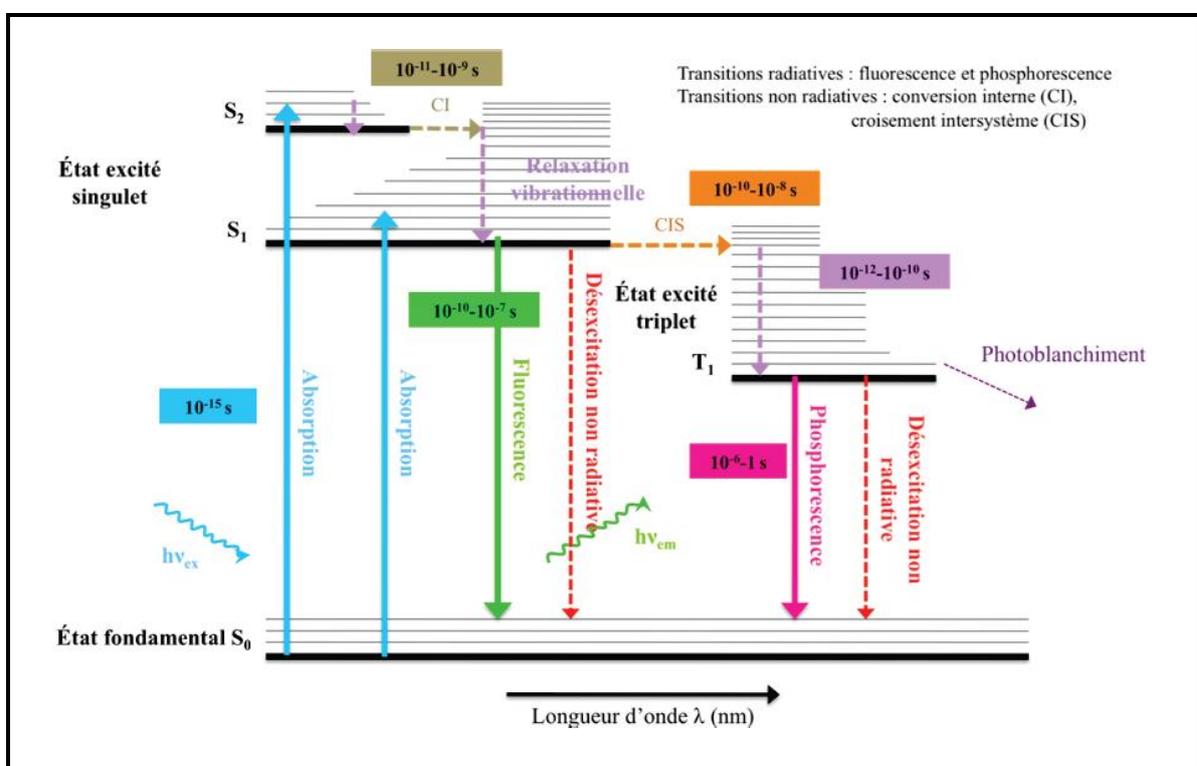


Figure 6. Diagramme de Perrin-Jablonski. [1]

Une molécule fluorescente (**fluorophore**) peut absorber l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et la restituer sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission). Les molécules qui fluorescent sont en majorité cycliques, rigides et possédant des liaisons (délocalisation des électrons). Cette molécule pourra donc être identifiée en observant son spectre d'absorption ou d'émission. (**Figure 7**). La différence entre le maximum d'excitation et d'émission est appelée le déplacement de Stokes (et est à la base de la spectroscopie Raman).

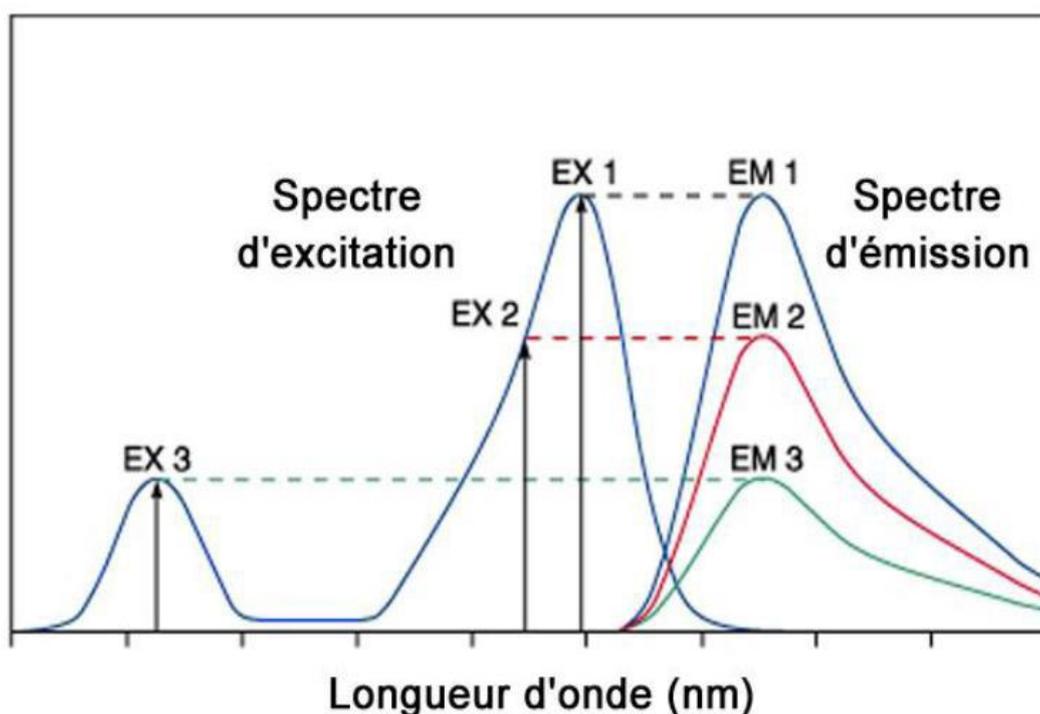


Figure 7. *Comparaison de spectres d'émission et d'excitation*

I-4. Molécules fluorescentes :

Les molécules fluorescentes ont la particularité de posséder un groupe d'atomes formant structurellement un fluorochrome. Ce sont généralement des cycles aromatiques interagissant entre eux et ayant des électrons π délocalisés qui forment le centre fluorescent des molécules. Historiquement, c'est l'isothiocyanate de fluorescéine qui a été une des premières molécules utilisée en biologie pour le marquage fluorescent de biomolécules. Elle a été synthétisée par Adolf Von Baeyer au 19^{ème} siècle à partir de résorcine et d'anhydride phtalique [2]. Ce l'isothiocyanate ainsi que la rhodamine (**Figure 9**) ont beaucoup été utilisés dans le domaine de la biologie car ils peuvent être facilement conjugués à des protéines ou à des anticorps grâce à leur fonction acide carboxylique ou succinimide ester. Les molécules les plus fluorescentes contenant des cycles aromatiques, des substituants ortho ou para directeurs ($-\text{NR}>-\text{NH}>-\text{OR}>-\text{OH}$) ou bien des substituants méta-directeurs ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$) sont des activateurs de la fluorescence.

I-5. Les différents types de fluorophores :

I-5-1. Fluorophores organiques :

De nombreux chromophores organiques sont disponibles commercialement. Les principales familles de fluorophores utilisées sont les coumarines, les fluorescéines, les rhodamines et les cyanines. Elles permettent de couvrir toute la largeur spectrale du proche UV au proche infrarouge (**Figure 8**). Ces molécules organiques (**figure 9**), sont la plus parts des sondes fluorescentes disponibles pour des applications biologiques et biomédicales.

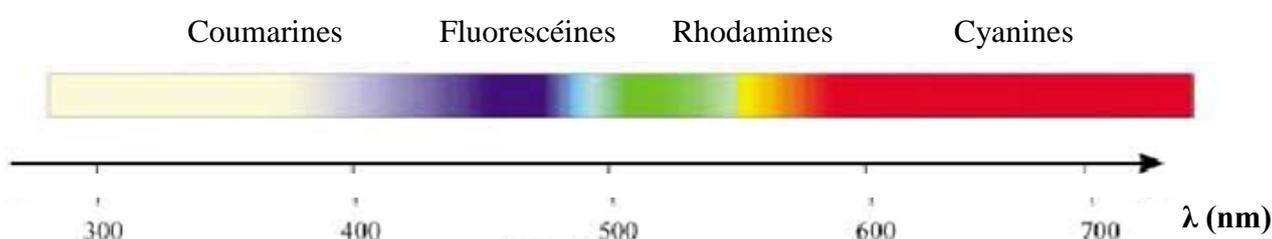


Figure 8. Longueurs d'ondes de quelques chromophores organiques

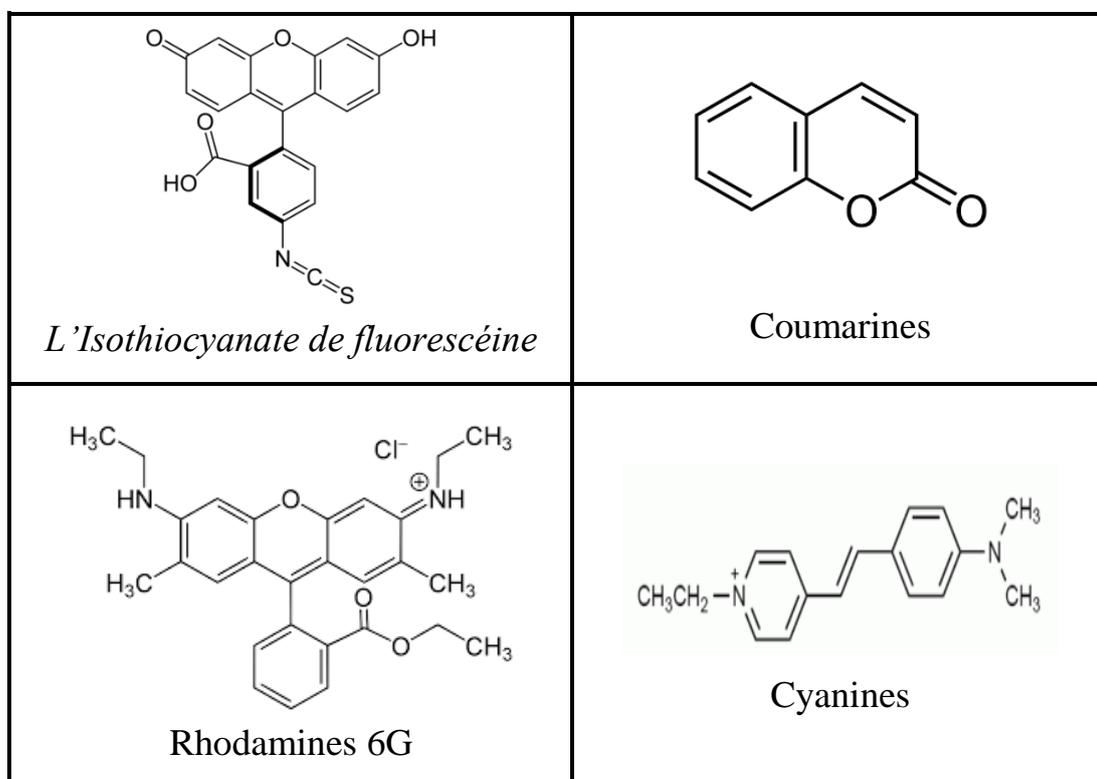


Figure 9. Les principales familles de fluorophores.

I-5-2. Fluorophores inorganiques :

Ces dernières années, la forte activité de développement de marqueurs fluorescents a conduit à de nouveaux types de marqueurs tels que les nanocristaux semi-conducteurs de 5 à 50 nm de diamètre appelés Quantum Dots (signifiant boîtes quantiques).[3-7] Ils sont généralement constitués d'un coeur de sélénure cadmium (CdSe) recouvert d'une couche de sulfure de zinc (ZnS) puis d'une couche de polymère amphiphile comme des polyéthylènes glycol (PEG) permettant la solubilisation et la biocompatibilité de ces particules (**Figure 10(a)**). Ce sont des espèces qui réagissent avec la lumière excitatrice (principalement dans le domaine de l'UV à 365 nm). Plus les particules sont grosses, plus elles émettront vers les longueurs d'onde élevées (**Figure 10(b)**).

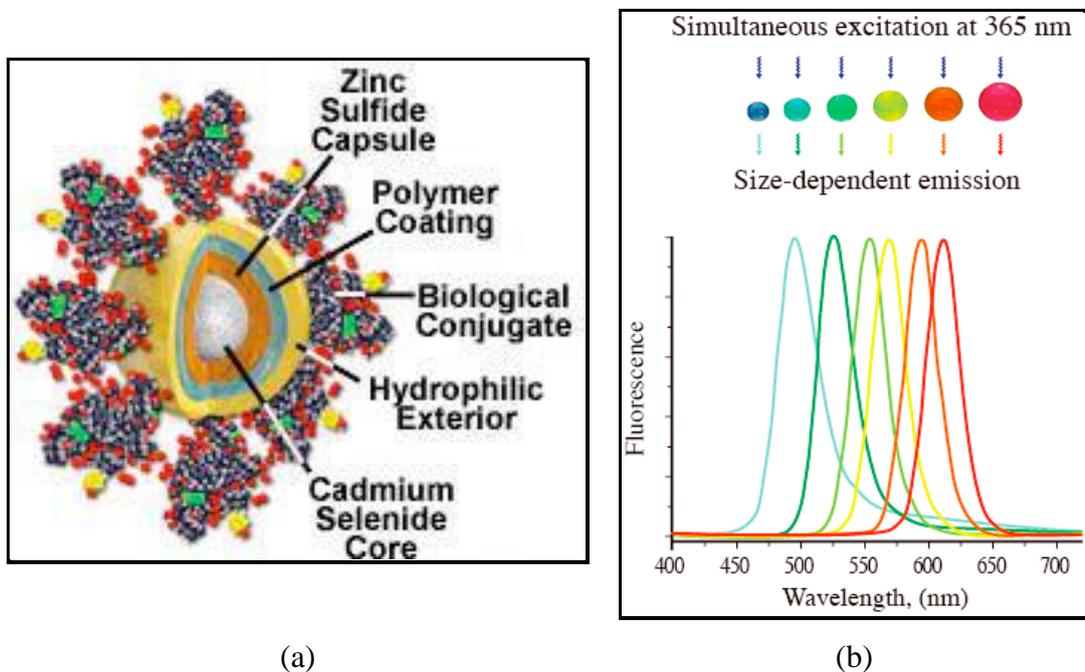


Figure 10 : *Structure du coeur d'un quantum dot (a); Caractéristiques spectrales des quantum dots en fonction de leur taille. (b) [8]*

Les quantum dots peuvent présenter de nombreux avantages tels qu'un fort rendement quantique, une forte stabilité (plus stables que les molécules organiques fluorescentes) et un faible photoblanchiment. Néanmoins, leur utilisation en tant que marqueurs pour l'imagerie moléculaire reste limitée par leur toxicité liée à leur coeur constitué de métaux lourds, et leur taille pose certains problèmes pour une administration in vivo (réaction immunitaire, mauvaise biodistribution et élimination). [9-12]

I-5-3. Fluorophores organométalliques :

Les fluorophores organométalliques présentent d'une manière générale des rendements quantiques d'émission plus faibles que les fluorophores organiques, mais ils sont caractérisés par une très longue durée d'émission à température ambiante (s/ms).

Ces dernières années, les ligands aromatiques et notamment leurs complexes de métaux de transition ont trouvé de nombreuses applications en tant que capteurs luminescents en biologie moléculaire et en diagnostic médical, en photocatalyse, en tant que matériaux actifs en auto assemblage moléculaires et en tant que matériaux moléculaires photoactifs [13-15]. De plus, ces complexes ont été introduits efficacement dans des matériaux électroluminescents (EL) [16-19], pour des applications de stockage dans l'électronique moléculaire et la photonique. Un certain nombre de complexes métalliques dérivés de ligands pyridiniques et de métaux de transition notamment le ruthénium (II) [20] rhénium (I) [21,22] rhodium (III) [23] et platine (II) [24] ont été rapportés comme marqueurs biologiques fluorescents potentiels.

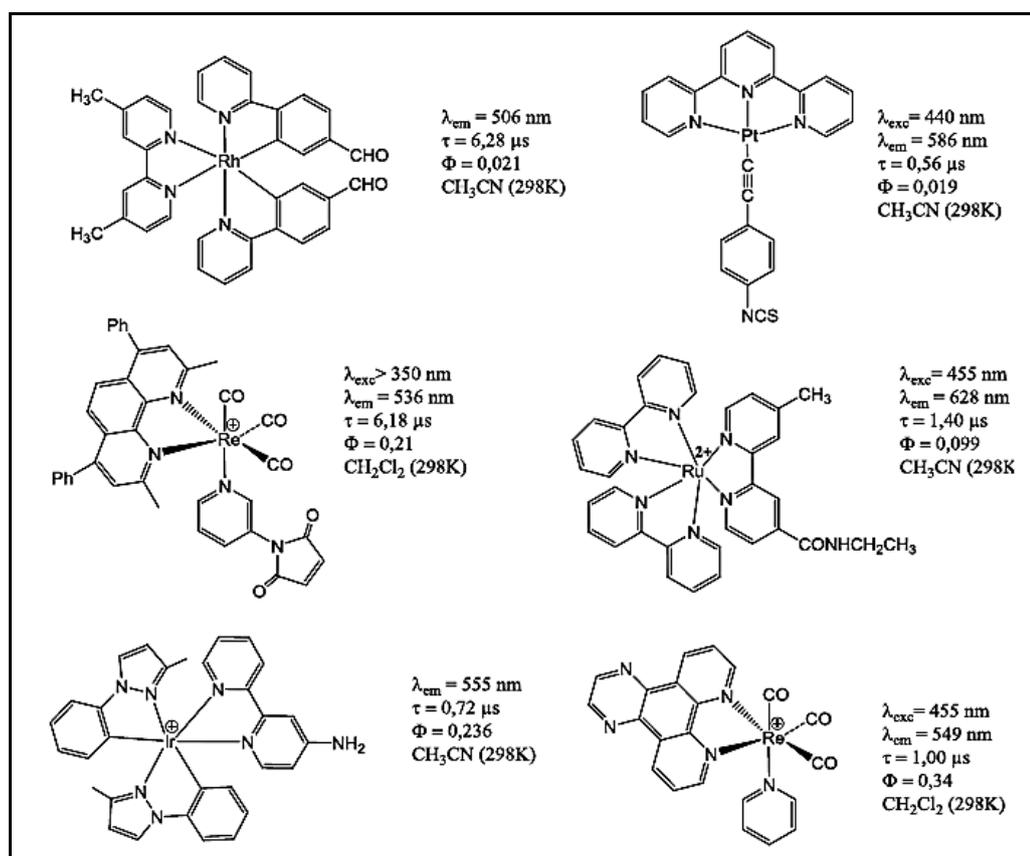


Figure 11. Exemples de complexes de métaux de transition fluorescents et leurs caractéristiques de luminescence. [25]

I-6. Luminescence des ions lanthanide et des métaux de transition :

I-6-1. Les complexes des lanthanides Ln(III) luminescents :

Tous les ions lanthanides, excepté les ions La(III) et le Lu(III) (de configurations respectives $4f^0$ et $4f^{14}$) sont luminescents. Les électrons f étant des électrons de cœur, ils sont peu affectés par l'environnement autour de l'ion. Les transitions $f-f$ sont d'autre part théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction. Il en résulte :

- ✓ des bandes d'absorption et d'émission très fines (10 nm à mi-hauteur).
- ✓ un coefficient d'extinction molaire faible (entre 1 et $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- ✓ une durée de vie d'émission de luminescence longue pour certains lanthanides (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)).

Les raies d'émission des ions lanthanide correspondent aux différentes transitions spécifiques à chaque élément, ainsi que l'on peut le constater dans la (**figure 12**) où est représenté le diagramme des niveaux d'énergie des ions Ln(III) les plus utilisés pour leur fluorescence (excepté Gd(III)).[26] L'intensité de ces raies d'émission dépend de la différence d'énergie E entre le niveau excité de l'ion Ln(III) le plus bas et son état fondamental le plus proche. Plus la différence entre ces deux niveaux est faible, plus l'état excité subit des désactivations non radiatives provenant des niveaux vibrationnels, qui sont nombreux dans les complexes organiques. Dans ce cadre les ions les plus intéressants pour des applications seraient donc les ions Eu(III) et Tb(III) avec des différences ΔE de 12300 cm^{-1} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$) et de 14200 cm^{-1} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_0$), respectivement. Les propriétés optiques des lanthanides gagnent de plus en plus d'intérêt pour leurs exploitations dans le milieu biomédical[27], comme capteurs[28], dans le domaine des télécommunications[29] ou encore dans l'imagerie par luminescence[30].

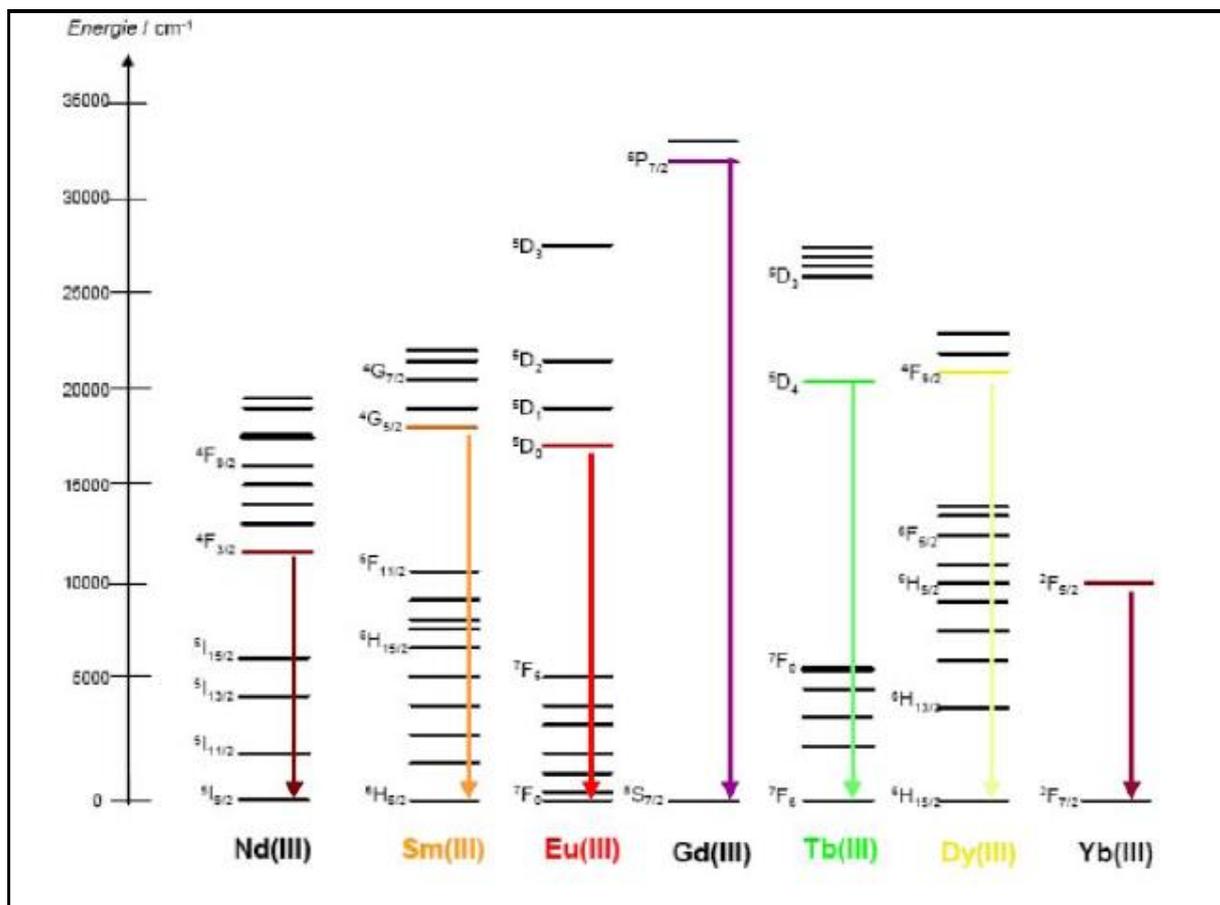


Figure 12. Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux. [26]

I-6-2. Les complexes des métaux de transition luminescents à base de Cd et de Zn :

Les composés de coordination des métaux de configuration électronique d¹⁰ comprenant du zinc^(II) et du cadmium^(II) sont particulièrement adaptés pour la construction de composés polynucléaires. Ceux-ci présentent une variété de coordinance et arrangements variant de tétraédrique à octaédrique. Les composés de Zn^(II) et Cd^(II) peuvent facilement former des mononucléaires et composés binucléaires et toutes sortes d'architectures telles que les structures à 1D, 2D et 3D. Ces métaux sont particulièrement prometteurs en raison de leurs propriétés luminescentes intéressantes [31] et larges applications dans le domaine biologique. [32].

Tableau 1. Présentation de quelques complexes luminescents à base de Cd / Zn

| Complexes | $\lambda_{\text{exi}} / \lambda_{\text{emi}}$ | Références |
|---|---|------------|
| $[\{\text{CdL}_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (HL=N nicotinoylglycine) | 358/458 nm | [33] |
| ZnLCl ₂ (1) avec L= 2-(methylsulfanyl)-N-(pyridin-2-ylmethylidene) aniline | 420/535 nm. | [34] |
| $[\text{ZnLBr}_2](\text{CH}_3\text{CN})$ (2), ZnLBr ₂ (3) | 424/545 nm. | [34] |
| CdLCl ₂ (4) | 437/535 nm. | [34] |
| CdLBr ₂ (5) | 460/546 nm. | [34] |
| bis-(8-hydroxyquinoline) cadmium (CdQ ₂) | 355/510 nm. | [35] |
| $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(2,20\text{-dpa})_2](\text{tcnopr})_2$ | 465/520 nm. | Ce travail |
| $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(2,20\text{-dpa})_2](\text{tcnopr})_2$ | 380/470 nm. | Ce travail |
| $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,40\text{-bpy})_2](\text{tcnoet})_2$ | 390/490 nm. | Ce travail |
| $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,40\text{-bpy})_2](\text{tcnopr})_2$ | 385/480 nm. 430/510 nm. | Ce travail |
| $\{[\text{Zn}(\text{dpb})(3\text{-bpmp})_{0.5}] \cdot 1.5(\text{DMF})\}_n$ | 307/503 nm. | [36] |
| $[\text{Zn}(\text{dpb})(4\text{-bpmp})]_n$ | 323/515 nm. | [36] |
| $\{[\text{Cd}_3(\text{L})_2(4,40\text{-bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_4 \text{H}_2\text{O DEF}\}_n$ | 329/431 nm. | [37] |

I-7. Caractéristiques des fluorophores :

Les différentes caractéristiques des fluorophores sont :

I-7-1. Rendement quantique :

L'efficacité d'un processus luminescent est donnée par son rendement quantique Φ_F . Un fluorophore sera donc caractérisé par son rendement quantique qui définit l'efficacité relative de la fluorescence par rapport aux autres voies de désexcitation. Il est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis par la substance sur le nombre de photons absorbés, à une température donnée. Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus fort que les désexcitations non radiatives sont minimisées. Trois facteurs importants peuvent influencer le rendement d'émission : la composition du fluorophore (concentration en centre émetteurs), le degré de pureté et la température.

$$\Phi_F = \frac{\text{nombre de photons absorbés}}{\text{nombre de photons émis}}$$

- **La composition du matériau**

La concentration en activateur joue un rôle important : une forte concentration peut conduire à l'extinction de l'émission. Lorsque la concentration augmente la distance entre les centres fluorescents diminue et les interactions augmentent favorisant les phénomènes non radiatifs pouvant conduire à la perte de l'énergie d'excitation : l'intensité d'émission croît jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à l'extinction totale de l'émission.

- **Le degré de pureté du matériau**

Les impuretés autres que les centres activateurs constituent des poisons pour l'émission et peuvent conduire son extinction en absorbant l'énergie d'excitation.

- **La température**

La température peut aussi induire l'extinction de l'émission : c'est l'étouffement thermique de l'émission. Chaque fluorophore est caractérisé par une température critique d'étouffement de son émission.

I.7.2. Coefficient d'extinction :

Le coefficient d'extinction (ou l'absorption molaire) ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$), est déterminé en fonction de la quantité de la lumière absorbée, pour une longueur d'onde donnée et la concentration du fluorophore en solution.

$$\mathcal{E} = \frac{A}{lc} \quad A : \text{Absorbance, } l : \text{trajet optique (cm), } c : \text{concentration molaire, mol/L}$$

I-7-3. Durée de vie :

La durée de vie à l'état excité τ_F (ns), c'est la durée caractéristique pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à son état basal (picoseconde). Cette durée est assimilable à la demi-vie de l'état excité.

$$\tau_F = \frac{1}{K} = \frac{1}{K_{rad} + \sum K_{nrad}}$$

Où $\frac{1}{K_{rad}} = \tau_{rad}$ est la durée de vie radiative (en l'absence de processus non-radiatifs), caractérisée par la nature de la molécule et la transition radiative en question. $\sum k_{nrad}$ prend en compte toutes les voies de désactivation non radiatives (conversion interne $S1 \rightarrow S0$, passage inter-système $S1 \rightarrow T1, \dots$).

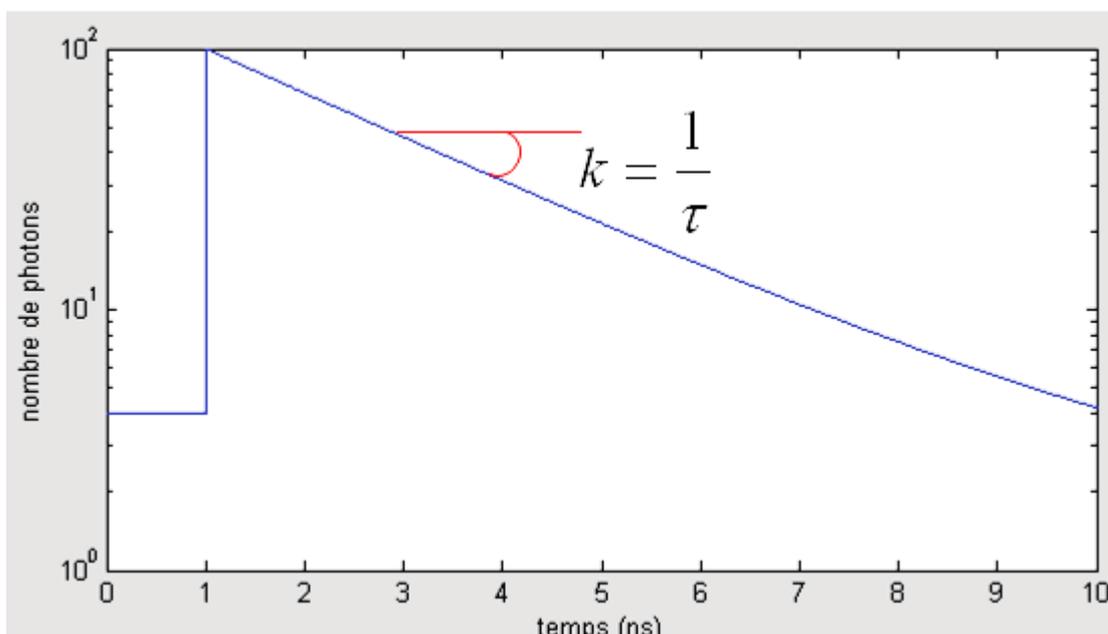


Figure 13. Représentation semi logarithmique d'une courbe typique de déclin de fluorescence pour une espèce mono-exponentielle. Le temps de vie de fluorescence (τ) peut être calculé à partir de la pente (k) de cette courbe.

I-7-4. Intensité de fluorescence :

L'intensité de fluorescence I_F ou brillance est proportionnelle au coefficient d'extinction molaire et au rendement quantique de fluorescence. Elle permet de comparer l'efficacité de plusieurs fluorophores.

$$I_F = \epsilon \Phi$$

I-8. Couleur de l'émission :

La position et la forme du spectre de l'émission lumineuse dans le domaine visible est à l'origine de la couleur perçue par l'œil. La **figure 14** montre la couleur perçue pour un pic fin, sachant que les couleurs s'additionnent dans le cas de plusieurs pics. La longueur d'onde de l'émission dépend évidemment de la nature de la transition et des espèces chimiques impliquées, mais aussi de l'environnement chimique des ions.

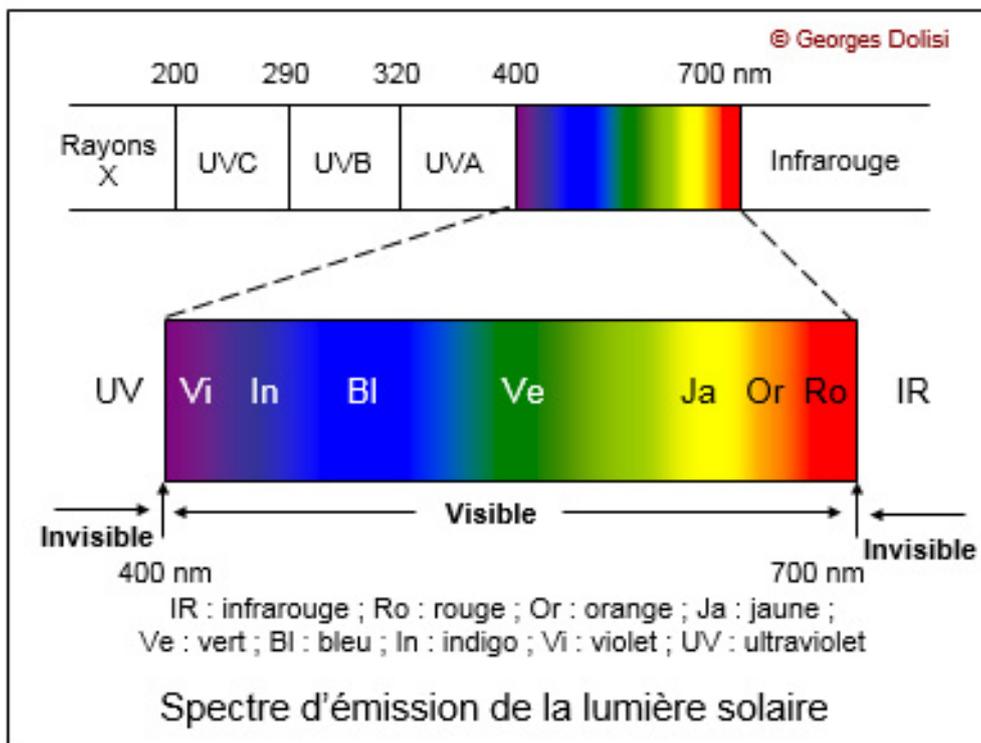


Figure 14. *Spectre d'émission*

II. Le magnétisme moléculaire :

II-1. Introduction :

Le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche principalement issu de la chimie de coordination, où les composés mis en jeu possèdent des électrons célibataires, ce qui serait à l'origine des propriétés magnétiques qu'on pourrait observer. La nature des interactions qui s'instaurent entre ces électrons gouverne directement les propriétés magnétiques des matériaux. Il est donc crucial de choisir les centres magnétiques de façon adéquate, ainsi que les ligands servant à les assembler : il s'agit de l'ingénierie moléculaire. A cet égard, les complexes issus des ions de métaux de transition ou des lanthanides, coordonnés à des radicaux organiques, constituent des « briques moléculaires » de premier choix dans le but de synthétiser des édifices moléculaires magnétiques[38]. La compréhension du comportement magnétique d'un composé, moléculaire ou non, repose sur l'étude de ces interactions. Il convient de définir au préalable les notions fondamentales du magnétisme en explicitant leur utilité dans l'interprétation des propriétés magnétiques. Pour le chimiste, la plus intéressante d'entre elles est la susceptibilité magnétique.

II-2. La susceptibilité magnétique :

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique homogène H , il acquit une aimantation M (ou moment magnétique) qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température [39, 40, 41]. De manière générale, on trouve des substances diamagnétiques (contenant des électrons appariés) ou des composés paramagnétiques (avec des électrons non appariés). Les substances diamagnétiques sont repoussées par le champ magnétique appliqué, alors que les matériaux paramagnétiques sont attirés dans un champ magnétique extérieur appliqué. L'aimantation est reliée au champ magnétique par la relation suivante qui définit la susceptibilité magnétique :

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H}$$

H étant l'amplitude du champ appliqué et M l'aimantation mesurée.

Le système légal d'unités est le système international (SI), mais dans le domaine du magnétisme le système d'unités cgs-emu est fréquemment utilisé [42]. Les différentes grandeurs s'expriment ainsi :

$$\chi : \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}; \mathbf{H} : \text{Gauss (G)} \text{ et } \mathbf{M} : \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}$$

La susceptibilité moléculaire plus couramment utilisée, χ_{mol} est définie comme :

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M_{\text{mol}}}{H} = \mu_0 \frac{N_A \mu_r \mu^2}{3K_B T}$$

Généralement χ est la somme algébrique de deux contributions :

$$\chi = \chi^{\text{Dia}} + \chi^{\text{P}}$$

Où χ^{Dia} et χ^{P} : susceptibilités diamagnétiques et paramagnétiques, respectivement. Cette susceptibilité magnétique χ_m permet de donner une indication sur le comportement magnétique du corps étudié.

- lorsque χ_m est positif et de l'ordre de 10^4 ou au-delà, le corps est dit ferromagnétique.
- lorsque χ_m est positif et son ordre de grandeur est compris entre 10^{-6} et 10^{-3} , le corps peut être paramagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique.⁵
- lorsque χ_m est négatif, le corps est dit diamagnétique. Généralement, χ_m est de l'ordre de -10^{-5} .

II-2-1. Le diamagnétisme :

Dans un corps diamagnétique au repos, les moments magnétiques ont des directions aléatoires qui se compensent : il n'y a pas d'aimantation. En présence d'un champ magnétique externe, un effet quantique - assimilable à une induction électromagnétique - induit une aimantation de sens opposé à ce champ magnétique externe, ce qui correspond à une susceptibilité magnétique négative.

La susceptibilité diamagnétique χ^{dia} , qui est négative et indépendante de la température, est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitalaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière [43,44]. De ce fait, une composante diamagnétique est présente dans tous les composés. Il est possible d'estimer des valeurs suffisamment précises de χ^{dia} pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés [45-51]. Pascal a également montré que le diamagnétisme était une grandeur essentiellement additive, qu'il était possible de calculer à partir de contribution atomiques (χ_a) et d'incrémentaux structuraux (ϵ), tels que l'aromaticité ou les liaisons multiples χ^{dia} est ainsi définie par :

$$\chi^{\text{dia}} = \sum_a \chi_a + \sum \epsilon$$

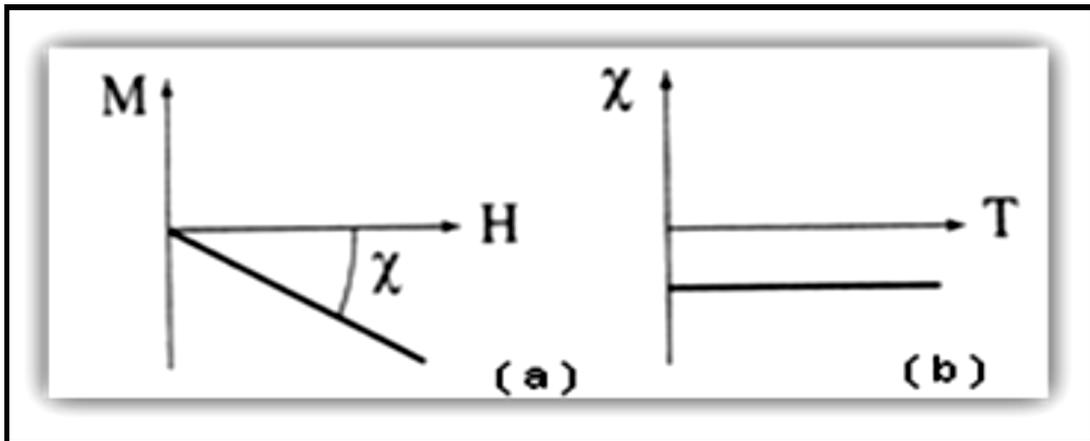


Figure 15. *Variation de l'aimantation en fonction du champ (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b)*

II-2-2. Le paramagnétisme :

Le paramagnétisme est la propriété des ions ou molécule comportant des électrons non appariés, qui, de ce fait possèdent un moment magnétique de spin (S), éventuellement couplé à un moment magnétique orbital. On en trouve en grand nombre dans les métaux « d » et « f », leurs ions et leurs complexes, mais également dans les molécules organiques telles que les radicaux libres.

La susceptibilité paramagnétique est positive et supérieure en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. En l'absence d'interaction entre les spins et de contribution orbitalaire, Un corps paramagnétique obéit à une loi de Curie : la susceptibilité magnétique est proportionnelle à l'inverse de la température.

$$\chi_m = \frac{C}{T} : \text{Où } C, \text{ est la constante de Curie définie par :}$$

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3K}$$

Où g est le facteur gyromagnétique ($g \sim 2,0$ pour un électron libre), μ_B le magnéton de Bohr et k la constante de Boltzmann.

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. Ce comportement s'interprète de la manière suivante : en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à empêcher cet alignement. A très basse température l'agitation thermique étant minimale, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué et l'aimantation est non nulle.

Une représentation graphique de la dépendance de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température pour un composé obéissant à la loi de Curie est une droite passant par l'origine (**figure 16**). La valeur de la pente de cette droite correspond à la constante de Curie. Les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent aussi par un produit χT constant.

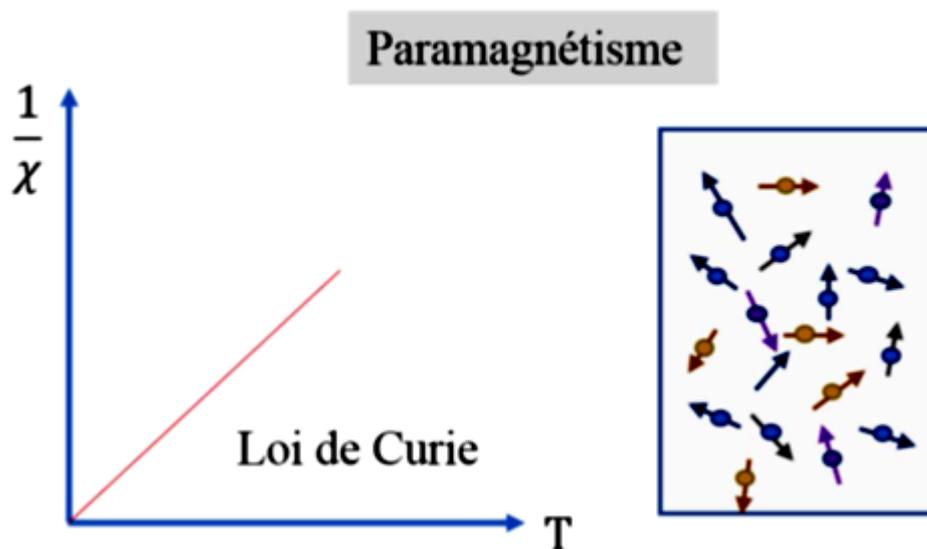


Figure 16. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique obéissant à la loi de Curie.

II-2-3. Le ferromagnétisme :

Dans les cas du diamagnétisme et du paramagnétisme décrits précédemment, l'apparition d'une aimantation est due à la présence d'un champ magnétique externe. Dans ces deux cas, lorsque le champ magnétique externe est coupé, l'aimantation macroscopique

disparaît. Certains matériaux présentent malgré tout, en dessous d'une certaine température, une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement peut être simplement décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction généré par des interactions dites alors ferromagnétiques (**figure 17**). Ces interactions se propagent à longue distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température dites de Curie T_c . Son aimantation, maximale à basse température, décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour $T = T_c$. Au-dessus de T_c , il suit un comportement paramagnétique décrit par la loi de Curie-Weiss [52]. La loi de Curie-Weiss permet de décrire le ferromagnétisme par l'expression :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température permet de déterminer la température de Curie du matériau (**Figure 17**).

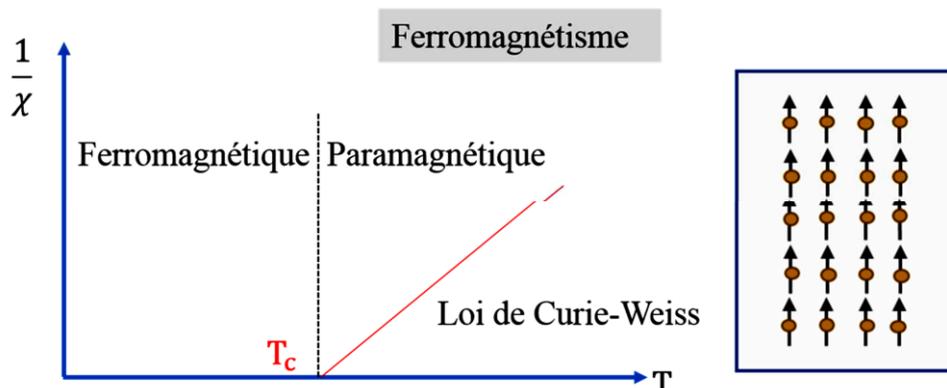


Figure17. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau ferromagnétique.

Le ferromagnétisme se trouve être très important pour l'industrie et les nouvelles technologies car il est à la base de nombreux appareils électriques et électrochimiques comme les électroaimants, les générateurs, les transformateurs et les mémoires magnétiques (cassettes, disques durs, etc.).

II-2-4. L'antiferromagnétisme :

On parlera d'antiferromagnétisme lorsque les spins portés par les ions magnétiques du matériau s'ordonnent dans des sens contraires (**Figure 18**). La mise en ordre des spins se fait à une température caractéristique de transition appelée température de Néel et notée T_N . Il y a en effet apparition de deux sous-réseaux dans les matériaux antiferromagnétiques. Dans les cas les plus simples, les moments magnétiques sont orientés de façon antiparallèle d'un sous-réseau à un autre et de façon parallèle à l'intérieur d'un même sous-réseau. Ainsi les aimantations issues des deux sous-réseaux ont la même amplitude et des sens opposés. La conséquence directe de cette configuration est que le moment magnétique résultant de ces matériaux est nul. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux antiferromagnétiques offrent la possibilité d'avoir plusieurs états fondamentaux (plusieurs états de minimum d'énergie) du fait de la nature des interactions qu'ils peuvent mettre en jeu.

Ainsi, il existe plusieurs classes d'antiferromagnétiques dont les principales sont résumées dans la (**figure 19**)

L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}} \quad (T_{CW} : \text{la température de Curie-Weiss})$$

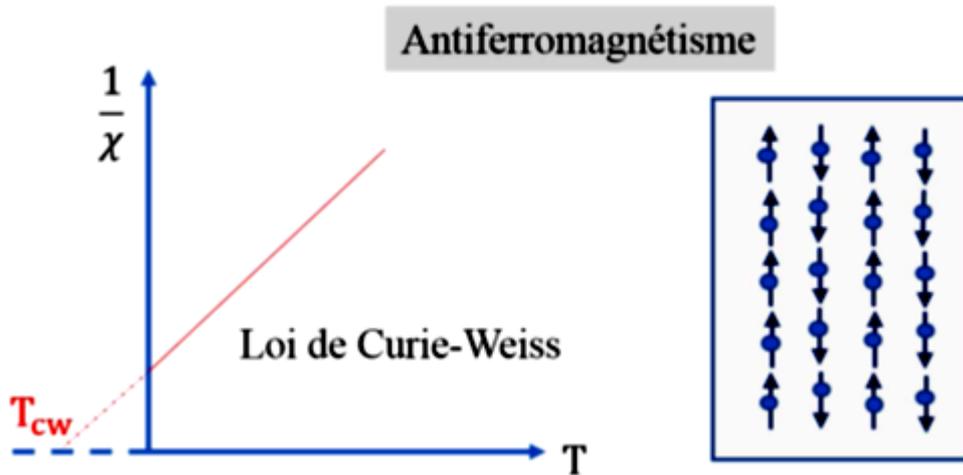


Figure 18. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique.

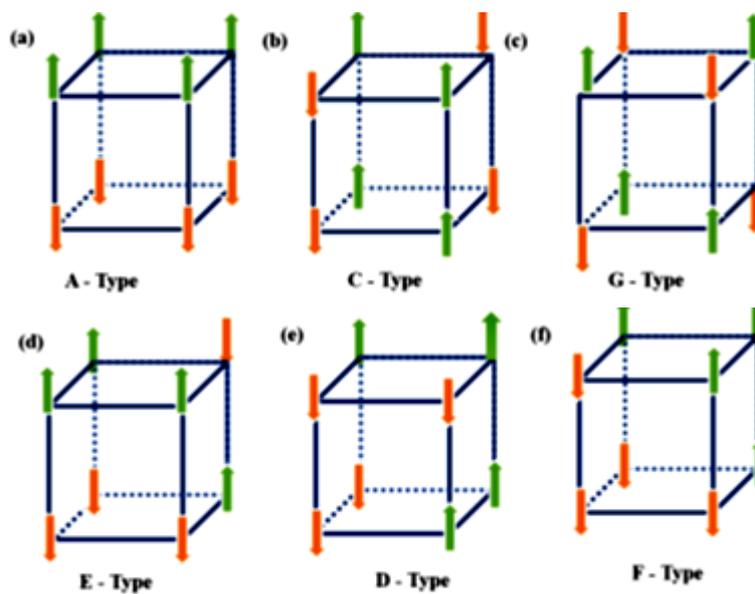


Figure 19. schéma des arrangements possibles des moments magnétiques au sein d'un matériau antiferromagnétique.

II-2-5. Le ferrimagnétisme :

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés ; le moment

résultant étant positif, ou négatif (**Figure 20**). Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique T_C . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss (**figure 20**).

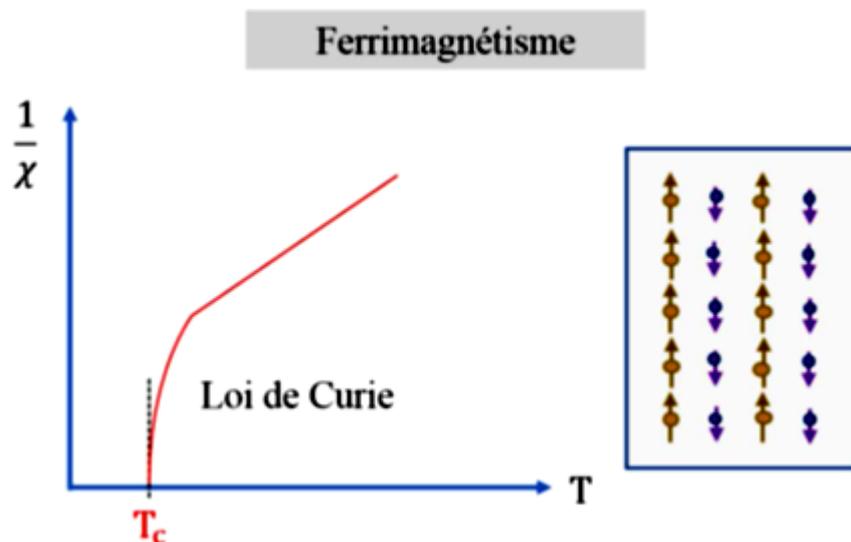


Figure 20. Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique

Un exemple d'un composé ferrimagnétique est la magnétite (Fe_3O_4), qui était classée comme étant un composé ferromagnétique avant que L. Néel découvre le phénomène du ferrimagnétisme [53]. Cependant, il existe d'autres possibilités d'alignement des moments magnétiques de spins entre eux, par exemple, spin frustration [54], spin canting [55], spin hélicoïdal [56] et le spin canting aussi appelé ferromagnétique faible (antiferromagnétisme canté) [57]. Il faut noter qu'un composé antiferromagnétique canté aurait le même

comportement de $1/\chi$ en fonction de la température (**figure20**) qu'un composé ferrimagnétique.

Ces différents comportements magnétiques macroscopiques sont la conséquence des interactions décrites précédemment qui existent dans la matière au niveau des entités magnétiques élémentaires. En particulier, l'interaction d'Heisenberg participe notablement aux corrélations entre les moments magnétiques locaux qui mènent à l'apparition d'un ordre magnétique à grande distance. D'une façon simplifiée, l'organisation des spins dans ces différentes situations peut être représentée selon **le tableau 2**.

Expérimentalement les propriétés magnétiques sont en général représentées par la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de T ; ainsi que par le produit $\chi_m T$ en fonction de T (**Figure 21**)

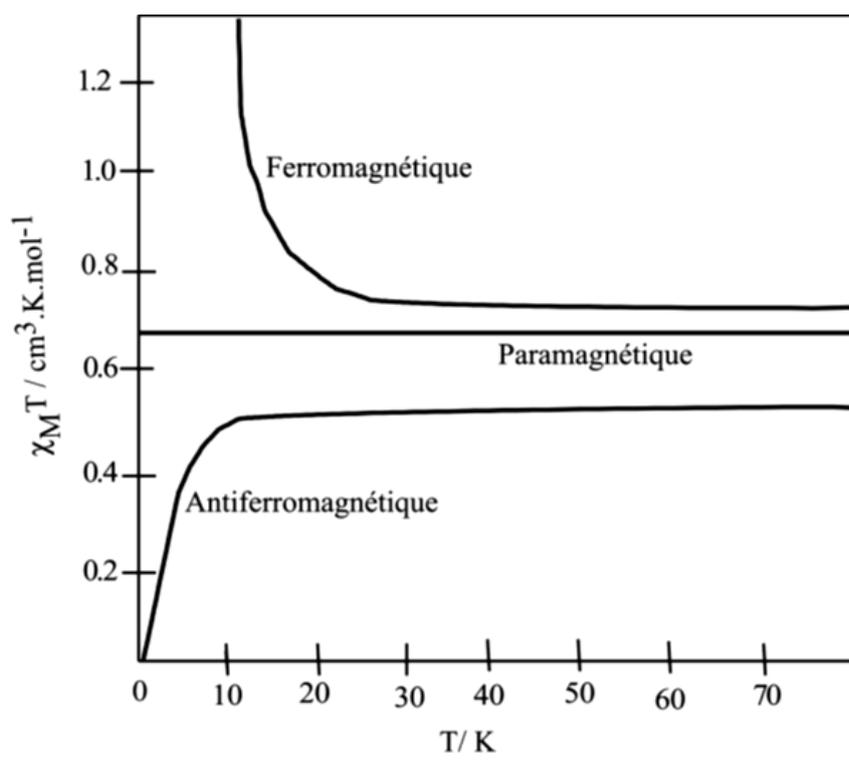
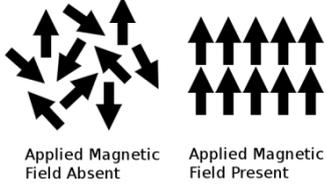
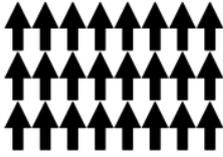
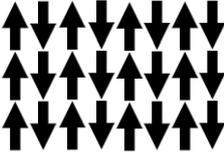
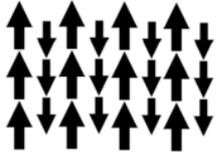


Figure 21. Variation de $\chi_m T$ en fonction de T pour des composés présentant un comportement paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique

Tableau 2 : Représentation des phénomènes magnétiques dans les solides

| | |
|--|--|
|  <p>Représentation des moments magnétiques dans un corps paramagnétique; en absence ou présence d'un champ magnétique externe.</p> |  <p>Représentation des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique qui sont ordonnés et de même ordre de grandeur en absence d'un champ magnétique extérieur.</p> |
|  <p>Représentation des moments magnétiques dans un corps antiferromagnétique qui sont alignés et opposés avec les mêmes normes en absence d'un champ magnétique extérieur.</p> |  <p>Représentation des moments magnétiques dans un corps Ferrimagnétique qui sont alignés de manière opposée avec des ordres de grandeurs différents dus à leur constitution en l'absence d'un champ magnétique extérieur.</p> |

Les matériaux ferromagnétiques, paramagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques ont des moments magnétiques intrinsèques différents. C'est à une température de Curie spécifique qu'un matériau change de propriétés magnétiques. Par exemple, la transition de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique (ou vice versa) se produit à la température de Néel T_N qui est analogue à la température de Curie.

| | |
|--|------------------|
| Liste des différentes transitions de phases possibles | |
| En dessous de TCAu-dessus de TC | |
| Ferromagnétique | ↔ Paramagnétique |
| Ferrimagnétique | ↔ Paramagnétique |
| En dessous de T_NAu-dessus de T_N | |
| Antiferromagnétique | ↔ Paramagnétique |

III. Chimie de coordination des polynitriles :

III-1. Revue bibliographique sur les polynitriles et leurs complexes :

II-1-1. Présentation des polynitriles :

Les ligands polynitrile sont des composés organiques qui grâce à leurs groupement nitrile peuvent adopter divers modes de coordination conduisant ainsi à des matériaux allant des structures discrètes à des structures mono, bi ou tri dimensionnelle.

Ces ligands possèdent la capacité d'agir comme ligands pontants, compte tenu de la géométrie linéaire et rigide de leurs groupements nitrile, et présente aussi la possibilité d'être combinés au sein du même matériau avec une grande variété de co-ligands, conduisant ainsi à une grande variété d'architectures moléculaires. Ces anions polynitrile en combinaison avec les métaux de transition et en présence de co-ligands neutres chélates ou pontants permettent de générer des matériaux moléculaires possédant une diversité structurale et présentant des comportements magnétiques et/ou luminescents intéressants. La littérature a rapportée quelques exemples de la variété des ligands polynitriles utilisés en chimie de coordination comme illustré par le schéma 1.

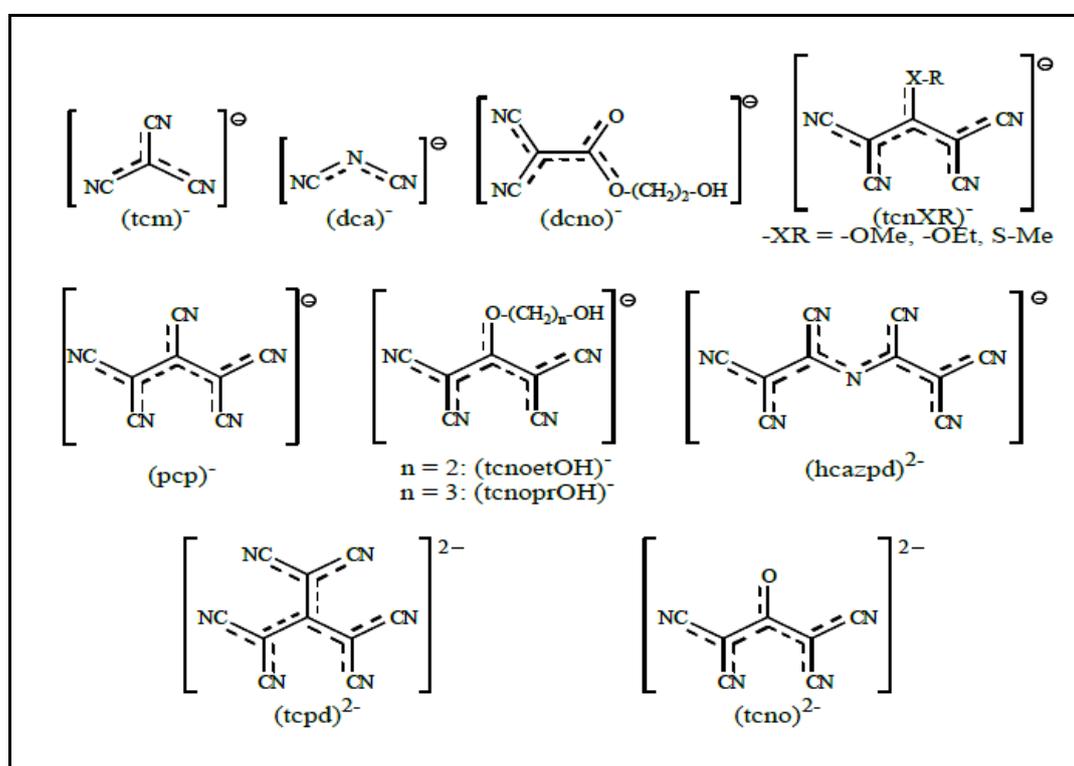


Schéma 1 : Exemples de quelques entités polynitrile.

Ces anions présentent trois caractéristiques majeures :

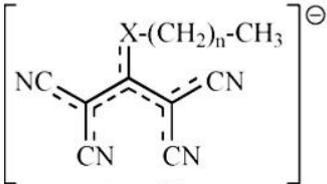
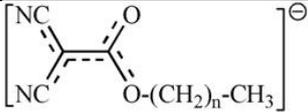
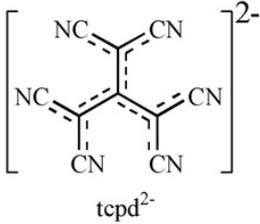
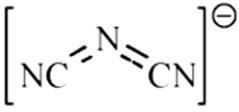
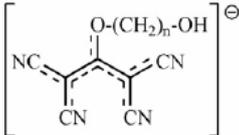
- ❖ des groupements nitrile potentiellement donneurs disposés de telle manière qu'ils ne peuvent pas tous se coordiner à un même cation métallique rendant possible l'obtention de dérivés à structures étendues de dimensionnalité variées. [58-59].
- ❖ des systèmes π hautement conjugués pouvant permettre des interactions entre des centres métalliques paramagnétiques. [58-59].
- ❖ certains d'entre eux présentent la propriété de s'oxyder ou se réduire sans modification structurale importante pour générer un radical paramagnétique.

Ces trois caractéristiques importantes font de ces anions de très bons précurseurs pour la conception de matériaux moléculaires magnétiques. [58].

II-1-2. Polynitriles dans la chimie de coordination :

En chimie de coordination, les polynitriles jouent un rôle très important, la chimie des complexes a été intensivement étudiée ces dernières années et a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi ces études on note des travaux effectués sur la complexation des ions métalliques par des ligands polynitrile seul ou en combinaison avec d'autres co-ligands neutres chélates ou pontants pour explorer les caractéristiques structurales et électroniques des complexes résultants, en particulier les propriétés des matériaux moléculaires luminescents. Cette catégorie de matériaux est extrêmement importante. Ils sont très répondus dans divers domaine et présentent des propriétés très intéressantes; nous allons présenter quelques principaux résultats obtenus en utilisant différents anions polynitrile (**Tableau 3**)

Tableau 3. complexes de métaux de transition à base de ligands polynitriles

| Ligands | Complexes | Références |
|---|--|--|
|  <p>tcnoR⁻ tcnome⁻ (X = O, n = 0) tcnoet⁻ (X = O, n = 1) tenopr⁻ (X = O, n = 2) tcnsm⁻ (X = S, n = 0)</p> | M (tcnoet) ₂ (H ₂ O) ₂ (M= Mn, Fe, Co, Cu) | [60] |
| | [Cd (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnoet) ₂] | Ce travail |
| | [Fe (abpt) ₂ (tcnoet) ₂] | [61] |
| | [Co (2,2'-bpy) ₃](tcnoet) ₂ | [62] |
| | [Cu ₂ (tpbd) (tcnsme) ₂ Cl ₂] | [61] |
| | [Fe (abpt) ₂ (H ₂ O) ₂](tcnsme) ₂ | [63] |
| | [M (H ₂ O) ₂ (2,2'-dpa) ₂] [tcnopr] ₂ (M=Cd,Zn) | Ce travail |
| | [M (H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) (tcnopr) ₂] (M=Cd, Zn) | |
| | [(Cu (bpy) ₂) ₂ (fum)](tcnopr) ₂ | [61] |
| |  <p>dcnoR⁻ dcnome⁻ (n = 0) dcnoet⁻ (n = 1)</p> | [M (dcnoet) ₂ (H ₂ O) ₂] (M =Mn ^(II) , Fe ^(II) , Co ^(II) , Ni ^(II) , Zn ^(II)) |
| Cu (dcnoet) ₂ (H ₂ O) | | |
| M (dcnome) ₂ (H ₂ O) ₂ (M= Mn, Cu) | | [65] |
|  <p>tcpd²⁻</p> | [Cu (tcpd) (H ₂ O) ₂] _n | [66] |
| | [Cu ₂ (bpym) (tcpd) ₂ (H ₂ O) ₄] (H ₂ O) ₂ | [67] |
|  <p>dca⁻</p> | [Fe (abpt) ₂ (dca) ₂] | [61] |
|  <p>tcnoROH⁻ tcnoetOH⁻ (n = 2) tcno3OH⁻ (n = 3)</p> | [M (tcnoetOH) ₂ (4,4'-bpy) (H ₂ O) ₂] (M= Ni, Fe, Co) | [68] |
| | [M (tcno3OH) ₂ (4,4'-bpy) ₂ (H ₂ O) ₂] (M=Fe, Co) | [69] |

IV. Chimie de coordination des carboxylates et des azides :

Les carboxylates, associés à des ligands, sont des groupements intéressants par leur aptitude à adopter une large palette de modes de coordination. Ils sont fréquemment utilisés comme fonctions terminales de briques dans la construction de complexes polynucléaires, de dimères jusqu'à des réseaux supramoléculaires 1D à 3D.[70-71] Bien que les ligands à fonctions COO^- soient largement utilisés dans la chimie de coordination et supramoléculaire depuis plusieurs décennies. Les fonctions carboxylates, vu leur flexibilité de l'angle Oxygène-Carbone-Oxygène et de leur charge distribuée sur les atomes OCO ils peuvent être monodentate ou polydentate, chélate et/ou pontant vis-à-vis des métaux (**Figure 22**). Les anions poly-carboxylate, plus complexes et susceptible de conduire à des aimants moléculaires.

Dans le cas de l'adipate (anion adip²⁻ = $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2^{2-}$) certains systèmes binaires " M^{II} -adip" ou ternaires M^{II} - ou M^{III} -adip-L (M^{II} = Fe^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} ; M^{III} = La^{III} , Eu^{III} ; L = imidazol, 4,4'-bpy, 2,2'-bpy, o-phen) [72-76] ont été rapportés. Certains d'entre eux présentent des propriétés magnétiques originales ou des propriétés de photoluminescence intéressantes. Dans ces dérivés, les modes de coordination des deux fonctions carboxylate de l'adipate sont à l'origine de la transmission des effets électroniques entre les centres métalliques mais la présence d'une chaîne aliphatique ($-(\text{CH}_2)_4-$) entre ces deux fonctions empêche la transmission d'effets électroniques plus importants.

Au cours des dernières décennies, la chimie des carboxylates de cuivre divalent a eu un intérêt de recherche continue [77]. Du point de vue fondamental, leur riche chimie de coordination fournit par les groupements carboxylates connus par leurs diverses modes de coordination, a conduit à l'élaboration et la caractérisation de nombreux complexes des carboxylates de cuivre ^(II).

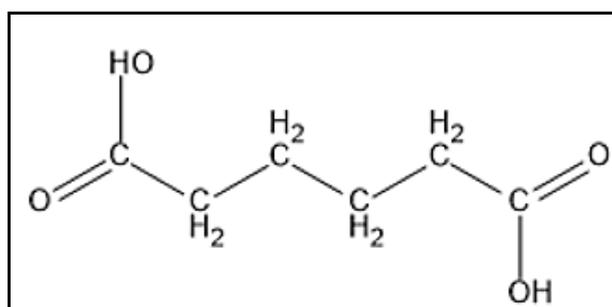


Schéma 2. Acide adipique

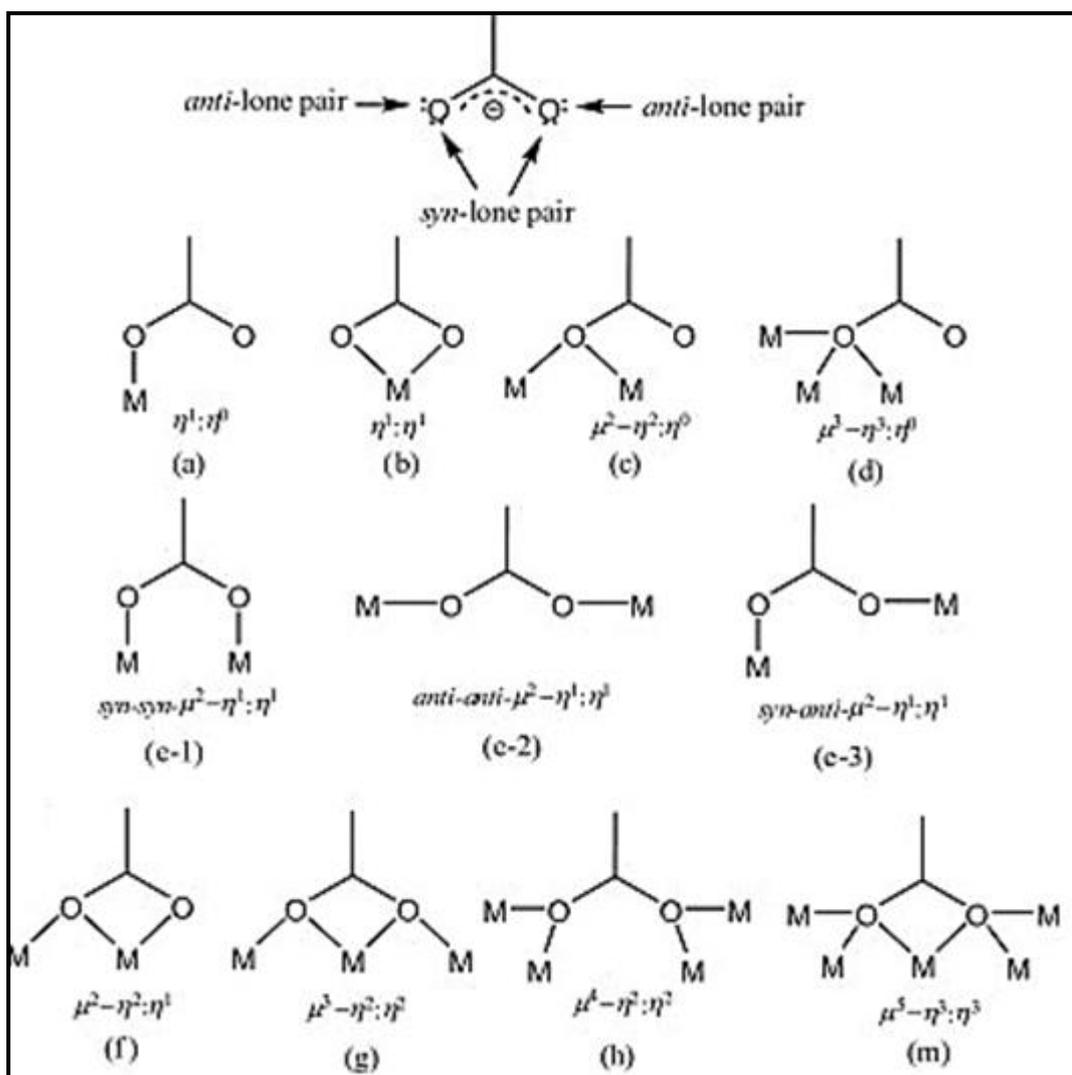


Figure 22. Modes de coordination des fonctions carboxylates

L'anion azoture (N_3^-) est un ligand pontant qui joue un rôle très important dans la conception et la synthèse des molécules aimantes à cause de ses différentes propriétés magnétiques [78]. En raison de son caractère versatile, il est capable de se lier au centre métallique suivant les modes : $\mu 1, 1$ (end-on, EO) [79-81], $\mu 1,3$ (end-to-end, EE) [82,83], $\mu 1,1,1$ [84,85], $\mu 1,1,3$ [86,87] et d'autres modes (figure 23). De plus, les deux modes end-to-end (EE) et end-on (EO) peuvent simultanément exister dans la même structure, conduisant à des propriétés magnétiques intéressantes [88-97]. En général, le mode EO présente un couplage ferromagnétique, tandis que le mode EE induit un couplage

antiferromagnétique ; mais de nombreuses exceptions ont été également observées récemment [98-102].

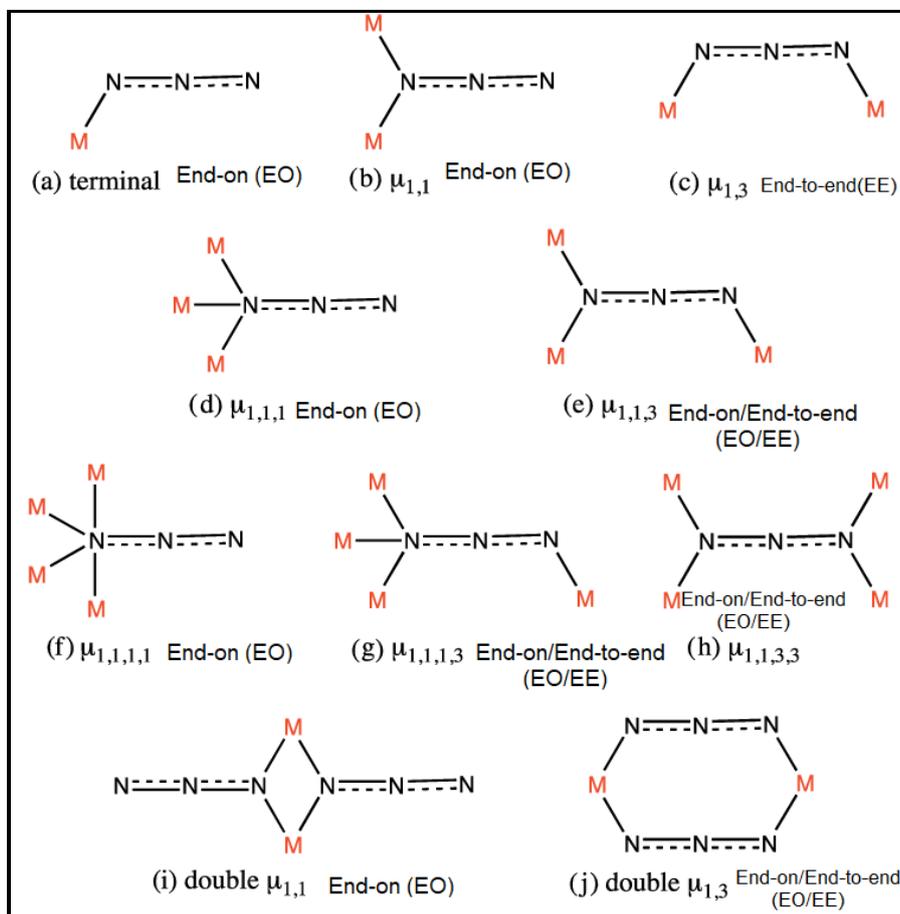


Figure 23. Différentes modes de coordination de l'anion azoture (N_3^-).

Dans ce contexte un nouveau composé $[(CuN_3(H_2O))_2(adp)]_n$ a été obtenu par combinaison de l'anion adipate et de l'azoture de sodium avec le $Cu^{(II)}$ dont la structure présente une chaîne de $Cu^{(II)}$ sans précédent ayant un pont triple $COO^- / H_2O / N_3^-$.

Références

- [1] Jablonski, A. *Nature (London, U. K.)*, 131, 839, (1933).
- [2] Lakowicz, J., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer (2006).
- [3] He, X.; Gao, J et al. *Trends Mol. Med.*, 16, 574, (2010).
- [4] Gao, J.; Chen, X.; et al. *Chem. (Sharjah, United Arab Emirates)*, 10, 1147, (2010).
- [5] Wagner, M.; Li, F.; et al. *Anal. Bioanal. Chem*, 397,3213, (2010).
- [6] Wang, C.; Gao, X.; et al. *Anal. Bioanal. Chem*, 397, 1397, (2010).
- [7] Ballou, B. *Curr. Top. Dev. Biol.*, 70, 103,(2005).
- [8] Thèse S. Tasan *université de bourgogne* (2013).
- [9] Mazumder, S.; Dey, R.; et al. *Nanomater.* (2009).
- [10] Cai, W.; Hsu, A.; et al. *Nanoscale Research Letters*, 2, 265, (2007).
- [11] Smith, A. M.; Duan, et al. *Adv. Drug Delivery. Rev.*, 60, 1226, (2008).
- [12] He, X.; Wang, K.; et al. *Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, 2,349, (2010).
- [13] E. Tekin, P. J. Smith, et al. *Schubert, Soft Matter*, 4, 703; (2008).
- [14] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, et al, *Adv. Mater*, 16, 203; (2004).
- [15] E. Holder, V. Marin, et al. *Rapid Commun.* 25, 1491,(2004).
- [16] C. Perez-Bolivar, S.-y. et al, *Chem.– Eur. J.*, 17, 9076–9082 (2011).
- [17] S.-H. Liao, J.-R. Shiu, et al. *Chem. Soc.*, 131, 763–777, (2009).
- [18] J. C. Deaton, S. C. Switalski, et al *Chem. Soc.*, 132, 9499–9508, (2010).
- [19] M. Hashimoto, S. Igawa, et al. *Chem. Soc.*, 133, 10348–10351, (2011).
- [20] E. Tekin, E. Holder, et al. *Rapid Commun*, 26, 293, (2005).
- [21] Lo KKW, Lee TKM, et al. *Inorg Chim Acta*, 359: 1845–1854,(2006).
- [22] Lo KKW; Hui WK.; et al. *Inorg. Chem.*, 41, 40-46 ,(2002).
- [23] Lo KKW; Tsang KHK; Sze, KS. *Inorg. Chem.*, 45, 1714-1722 (2006).
- [24] Lo K.KW; Li CK; et al. *Dalton Trans.*, 4682-4689 (2003).

- [25] G. Bechara. Thèse de doctorat, *Université de Toulouse* (2010).
- [26] Bunzli, J. C. G.; et al. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048-1077, (2005).
- [27] I. Hemmila and V. Laitala, *Journal of Fluorescence*, 15, 529-542, (2005).
- [28] A. Beeby, S. W. et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 57, 83-89, (2000).
- [29] K. Kuriki, Y. Koike et al, *Chemical Reviews*, 102, 2347-2356, (2002).
- [30] S. Faulkner, S. J. A. et al *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, 1-31, (2005).
- [31] a) M. Guerrero, J. Pons, et al, *Cryst Eng Comm*, 13, 6457–6470; (2011).
 b) M. Guerrero, J. Pons, M. et al. *Chem.Rev*, 63, 958–964; (2010).
 c) Z.-H. Yan, W. Wang, et al, *RSC Advances*, 5,16190–16198; (2015).
 d) Y. Cui, Y. Yue, et al, *Chem.Rev.*, 112, 1126–1162, (2012).
- [32] a) F. E. Jacobsen, J. A. Lewis, et al. *Chem. Soc.*, 128, 3156–3157; (2006).
 b) H. S. He, D. T. Puerta, et al, *Inorg. Chem.*, 44,7431–7442; (2005).
 c) L. M. Berreau, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 3, 179–205, (2013).
- [33] Xi-Shi Tai, Xin Wang and et al. *Crystals*, 7, 33, (2017).
- [34] Xue Liu, Adriana González-Castro, et al .*Polyhedron*, 110, 100-105, (2016).
- [35] W. Chen, Q. Peng, et al, *Cryst. Growth Des.* 8 564, (2008).
- [36] Bing Liua, *School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang, PR China*. 1251-1260, (2015).
- [37] Yu’e Yu, Yuqian Chen, et al. *Acta Cryst.* C75, 1666–1674, (2019).
- [38] A. Lannes. Thèse de doctorat, *Université Claude Bernard Lyon I, Lyon*, (2014).
- [39] O. Kahn. “Molecular Magnetism,” *VCH, New York*, (1993).
- [40] C. J. O. Connor. *Prog. Inorg. Chem.*, 30, 203, (1982).
- [41] P. W. Atkins. *Chimie Physique. De Boeck Université.*, 670, (2000).
- [42] T. I. Quickenden, R.C. Marshall. *J. Chem. Educ.*, 49, 114, (1972).

- [43] L. Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, *Masson.*, 275, (1995).
- [44] A. Michel. Magnétisme Généralités, *Masson et Cie Editeurs*, (1966).
- [45] W. E., Theory and applications of Molecular Paramagnetisme, Eds. E. A., 1835, (1976).
- [46] A. Pacault. *Rev. Sci.*, 86, 38, (1948).
- [47] P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, 19, 5, (1910).
- [48] P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, 25, 289, (1912).
- [49] P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, 29, 218, (1913).
- [50] G. Foëx, C. J. Gorter, et al. Diamagnétisme et paramagnétisme, Masson et Cie Eds., Tables des constantes et données numériques, Union Internationale de Chimie Paris, 7, (1957).
- [51] R. C. Weast. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, E128, (1977)
- [52] S. Petit. Thèse de doctorat, *Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon*, (2007).
- [53] L. Néel. *Journal de Physique et le Radium.*, 9, 193, (1948).
- [54] J. L. Manson, E. Ressouche, et al. *Inorganic Chemistry.*, 39, 1135, (2000).
- [55] M. Morales, C. Serna, et al. *Journal of Physics Condensed Matter.*, 9, 5461, (1997).
- [56] M. Uchida, Y. Onose, et al. *Tokura. Science.*, 311, 359, (2006).
- [57] X.-N. Cheng, W.-X. Zhang, et al. *Journal of the American Chemical Society.*, 129, 15738, (2007).
- [58] (a) K. R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng l*, 35, 1659; (1996).
 (b) J. S. Miller, J. L. Manson, *Acc. Chem. Res.*, 34, 563 ; (2001).
 (c) J.S. Miller, A.J. Epstein, et al. *Chem.; Int. Ed. Eng l*, 33 , 385 (1994).
- [59] F. Thétiot, S. Triki, et al. *Dalton Trans.*, 1687 (2002).
- [60] F. Thétiot, S. Triki, J. et al, *Polyhedron* 22 1837 (2003).
- [61] Z. Setifi Thèse de doctorat, *Université de Constantine*, (2007).

- [62] Jamila Benabdallah, Zouaoui Setifi, et al. *Acta Cryst.* E75, 142–145, (2019).
- [63] Zouaoui Setifi, Bachir Gaamoune, et al *Acta Cryst.* C66, 286–289, (2010).
- [64] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Dalton Trans.* 1687, (2002).
- [65] C. Kremer, C. Melián, et al, *Inorg. Chim. Acta* 314 , 83, (2001).
- [66] S. Triki, J. Sala-Pala, et al *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 113, (1999).
- [67] Triki, S.; Thétiot, F.; et al. *Inorg. Chem.*, 44, 4086-4093, (2005).
- [68] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *Inorg. Chim. Acta* 361 3856, (2008).
- [69] S. Benmansour, S. Triki, et al. *Magnetochemistry*, 2, 1, (2016).
- [70] C. N. R. Rao, S. Natarajan, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1466 (2004).
- [71] [a] A. Demessence, Thèse de doctorat, *Université Louis Pasteur, Strasbourg*, (2006)
 [b].M. Eddaoudi, J. Kim, et al, *Science*, 295, 469, (2002) ;
 [c] C. N. R. Rao, S. Natarajan, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43,1466, (2004).
 [d].S. K. Chawla, M. Arora, et al, *Polyhedron*, 23, 3007, (2004).
 [e] A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 432, (2006).
 [f] S. Durot, C. Policaret al, *Inorg. Chem.*, 42, 8072, (2003).
- [72] Bakalbassis, E. G.; Korabik, M.; et al. *Dalton Trans.* 850, (2001).
- [73] Kim, Y. J.; Suh, M.; et al. *Inorg. Chem.*, 43, 245, (2004).
- [74] Hao, N.; Shen, E.; et al *Inorg. Chem.* 4102, (2004).
- [75] Zheng, Y. Q.; Lin, J. L.; et al. *Inorg. Chem.*, 43, 2590, (2004).
- [76] Majumder, A.; Shit, S.; et al. *Inorg. Chim. Acta.* 358,3855, (2005).
- [77] [a] Q.Zhang, L.M. Yu, et al. *Korean Chem. Soc*, 36, 2190, (2015).
 [b] D.L. Reger, J.J. Horger, et al, *Chem. Commun*, 47, 2805, (2011).
 [c]M. Kato, Y.Muto, *Coord. Chem. Rev*, 92, 45, (1988).

- [d]M. Melnk, *Coord. Chem. Rev.* 42, 259, (1982).
- [78] J. Ribas, A. Escuer, et al *Chem. Rev.*, 1027,193–195, (1999).
- [79] S. Koner, S. Saha, et al. *Inorg. Chem.*, 43, 840, (2004).
- [80] Y. Song, C. Massera, et al. *Inorg.Chem.*, 43, 6842, (2004).
- [81] C.M. Liu, Z. Yu, et al *Inorg. Chem. Commun.*, 2, 31, (1999).
- [82] M. Monfort, I. Resino, et al *New. J. Chem.*, 26, 1601, (2002).
- [83] J.M. Domínguez-Vera, J. Suárez-Varela, et al *J. Inorg.Chem.*, 1907, (2005).
- [84] T.K. Karmakar, S.K. Chandra, et al. *Chem.Commun.*, 2364, (2002).
- [85] M.A.S. Goher, J. Cano, et al *Chem. Eur. J.*, 6, 778, (2000).
- [86] F. Meyer, S. Demeshko, et al. *Chem. Eur.J.*, 11, 1518, (2005).
- [87] D. Ghoshal, T.K. Maji, et al *Inorg. Chim. Acta.*, 357, 1031, (2004).
- [88] A.K. Ghosh, D. Ghoshal, et al. *Inorg. Chem.*, 44,1786, (2005).
- [89] E.Q. Gao, S.Q. Bai, et al. *Inorg. Chem.*, 42, 8456, (2003).
- [90] G. Viau, M.G. Lombardi, et al *Chem. Commun.*, 1195, (1997).
- [91] A. Escuer, F.A. Mautner, et al. *Chem. Commun.*, 605, (2005).
- [92] E.Q. Gao, Y.F. Yue, et al. *Chem. Soc.*, 126, 1419, (2004).
- [93] H.R. Wen, C.F. Wang, et al. *Inorg. Chem.*, 44, 9039, (2005).
- [94] M. Monfort, I. Resino, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 191, (2000).
- [95] E.Q. Gao, Z.M. Wang, et al. *Chem. Commun.*, 1748, (2003).
- [96] A. Rujiwatra, C.J. Kepert, et al *Dalton Trans.*, 223, (1999).

[99] Z. Shen, J.L. Zuo, S. Gao, et al *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 3633, (2000).

[100] P.S. Mukherjee, T.P. Maji, et al. *Inorg. Chem.*, 943, (2002).

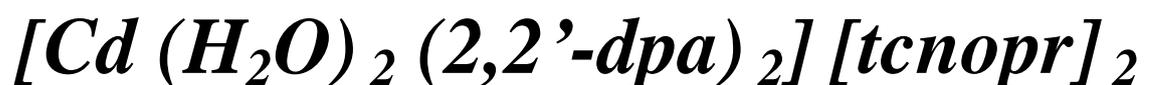
[101] C.S. Hong, Y. Do. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 193, (1999).

[102] C.S. Hong, J. Koo, et al. *Chem. Eur. J.*, 7, 4243, (2001).

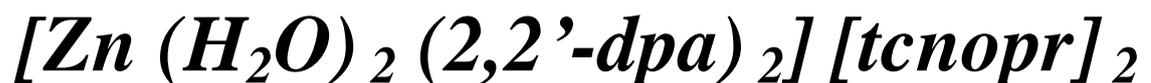
Chapitre II

*Complexes de Cd(II) et Zn(II) à
base d'anions polynitrile*

Étude des systèmes de :



Et



I. Introduction:

Les ligands polynitrile sont bien connus pour leur rôle coordinant particulier permettant de générer de nouvelles structures moléculaires étendues. La présence au sein de leurs structures de plusieurs groupements CN en plus de la délocalisation des électrons Π constituent un atout indispensable pour la transmission d'effets électroniques entre porteurs de spins. Ces deux caractéristiques sont particulièrement favorables à leur exploitation dans la conception de nouveaux matériaux moléculaires possédant des propriétés magnétiques et/ou optiques.

Dans le but d'obtenir des systèmes de dimensionnalité élevées qui engendreraient plus d'interactions, nous avons envisagé l'introduction en plus de ces ligands polynitrile des co-ligands neutres.

Ainsi, notre choix s'est porté sur l'anion polynitrile (tcnopr-) comme ligand et la 2,2'-dipyridyl amine (dpa) comme co-ligand chélate; afin de concevoir de nouveaux matériaux moléculaires présentant des propriétés de luminescence.

Dans ce chapitre, nous rapportons la synthèse et les caractérisations spectroscopiques, structurales et optique de la première série de composés de coordination à base de zinc (II) et de cadmium (II) qui associés au dpa et à l'anion 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxy-propénide (tcnopr-) a permis l'obtention de deux nouveaux complexes de formules: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2 (2,2'\text{-dpa})_2] (\text{tcnopr})_2$ et $[\text{Cd} (\text{H}_2\text{O})_2 (2,2'\text{-dpa})_2] (\text{tcnopr})_2$.

Comme mentionné précédemment les caractérisations spectroscopiques et structurales ont été réalisées par spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire, diffraction des RX sur monocristal et sur poudre. Les propriétés de luminescence ont été déduites à partir des spectres d'excitation et d'émission des composés à l'état solide à température ambiante. L'analyse des surfaces d'Hirshfeld a été menée afin d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires de type N-H... π ainsi que pour la visualisation des différents types de liaisons hydrogène de force modérées ou faibles.

II. Synthèses et caractérisations par spectroscopie IR et RMN:

II-1. Synthèse:

II-1-1. Synthèse du sel (1, 1, 3, 3-tétracyano-2-propanoxypropylène de potassium (Ktcnopr)) [1] :

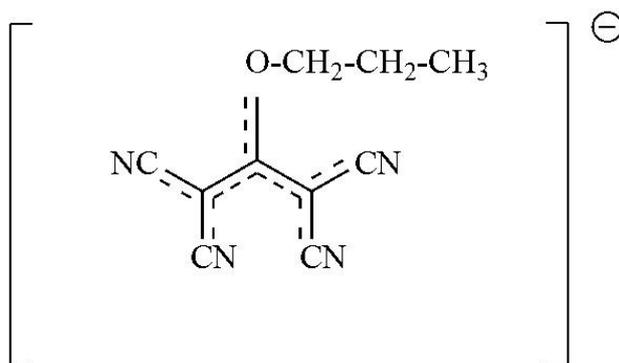


Schéma 1. Anion polynitrile (tcnopr-)

Ce sel a été préparé en deux étapes :

- **Première étape : Synthèse du 1,1-dicyano-2,2-dipropanoéthène:**

Du tétracyanoéthène (3,2 g, 25 mmol) et de l'urée (1,5 g, 25 mmol) ont été dissous dans 40 ml de propanol -1 et chauffés à 25 ° C pendant 4 heures. Le solvant a été éliminé sous vide et le solide a été extrait avec 20 ml d'un mélange d'eau / éther diéthylique. La phase aqueuse a été extraite deux fois avec 20 ml de l'éther diéthylique. La fraction organique a été séchée sur sulfate de magnésium MgSO₄ et le solvant a été éliminé sous vide pour donner le 1,1-dicyano-2,2-dipropanoéthène sous la forme d'une huile jaune (3,28 g, 67%).

Données infrarouge (ν en cm⁻¹): 2973F , 2928m ,2882m , 2229f, 2216f , 2206f , 2174f , 1747f , 1729f , 1642f , 1551m , 1380m , 1324F , 1271f , 1174f ,1087F , 1045F , 880F , 825m , 801f , 430m . (F : intensité forte ; m : intensité moyenne ; f : intensité faible).

- **Deuxième étape : Synthèse du sel 1,1,3,3-tétracyano-2-propanoxypropylène de potassium (K(tcnopr)) :**

L'huile jaune de 1,1-dicyano-2,2-dipropanoéthène (2,90 g, 15 mmol) a été dissoute dans 40 ml d'EtOH et un mélange de CH₂ (-CN)₂ (1,00 g, 15 mmol) et de tBuOK (1,67 g, 15 mmol) dans du EtOH (40 ml) a été additionné à ce mélange. La solution résultante a été portée à reflux pendant 2 heures, et laisser refroidir avant d'être placé à très basse température pour obtenir K (tcnopr) sous forme de poudre orange. (2.45g, 69%).**Données infrarouge (ν en cm⁻¹) :** 2973f , 2942f , 2929f , 2881f , 2224f , 2201F , 2152m , 1482F , 1430F , 1382m , 1364F , 1348F ,

1275f , 1252f , 1225f , 1178F , 1144f , 1046m ,930F, 896m , 860m , 707m , 623f , 571f , 540F , 477m. (F : intensité forte ; m : intensité moyenne ; f : intensité faible).

RMN ¹H (300 MHz, D₂O) (δ en ppm): 1.00 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH₃); 1.77 (m, 2H, CH₂); 4.35 (t, 2H, J = 6.4 Hz, CH₂O).

RMN ¹³C (125 MHz, D₂O) (δ en ppm): 12.37 (-CH₃), 25.64 (-CH₂-CH₃), 48.75 (-C(CN)₂), 80.80 (-CH₂-O-), 121.17 (-CN), 186.62 (-O-C(C(CN)₂)₂).

II-1-2. Synthèses des complexes I et II :

Le composé (I) a été synthétisé par voie solvothermale sous une pression autogène à partir d'un mélange de Zn (CH₃COO)₂.2H₂O (45 mg, 0.2 mmol), dpa (20 mg, 0.1 mmol) et Ktcnopr (80 mg, 0.4 mmol) dans un mélange eau-méthanol (20 ml). Ce mélange a été scellé dans un autoclave revêtu de téflon et chauffé à 150° C pendant 2 jours. Après refroidissement à température ambiante, la solution obtenue a été filtrée et le filtrat est laissé s'évaporer à température ambiante. Ainsi des monocristaux incolores décelables par diffraction aux rayons X ont été récupérés. **Données IR (ν en cm⁻¹):** ν (N-H) 3419 (L); ν (C≡N) 2196F; ν (C=N) 1594m. (F : forte ; m : moyenne ; L : large).

Le composé (II) a été synthétisé dans des conditions similaires à celle du complexe (I), sauf que nous avons remplacé le Zn (CH₃COO)₂.2H₂O par le Cd (CH₃COO)₂.2H₂O (55 mg, 0,2 mmol). Ainsi suivant la même procédure décrite précédemment, des cristaux de couleur jaune étaient obtenus. **Données IR (ν en cm⁻¹):** ν (N-H) 3443 (L); ν (C≡N) 2193F; ν (C=N) 1629m.(F : forte ; m : moyenne ; L : large).

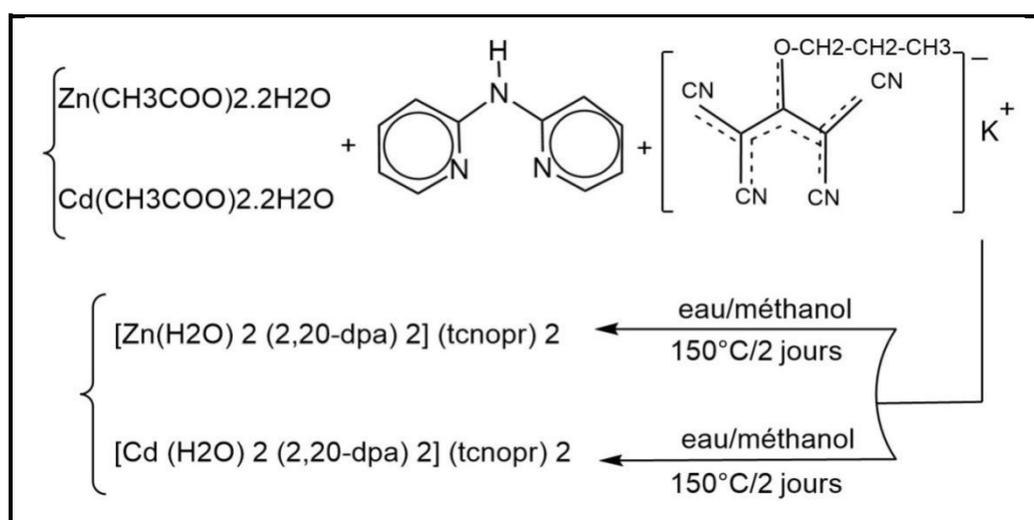


Schéma 2. Schéma réactionnel de la synthèse des deux complexes à base de Polynitrile

L'analyse élémentaire : Elle vient confirmer l'homogénéité des produits obtenus. Les résultats sont résumés dans le **tableau 1**.

Tableau 1. Analyse élémentaire du ligand et des deux complexes **I** et **II**

| Composé | Couleur | C (%) | | N (%) | | H (%) | |
|--------------------------|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu |
| Ligand K (tcnopr) | Orange | 50.41 | 50.13 | 23.51 | 23.76 | 2.96 | 2.82 |
| Complexe (I) | Incolore | 57,04 | 57,45 | 23,28 | 23,69 | 4,31 | 4,26 |
| Complexe(II) | Jaune | 54.03 | 54.52 | 22.05 | 22.18 | 4.08 | 3.98 |

II-2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge IR et RMN:

Le sel de départ K (tcnopr) a été caractérisé par IR et RMN du ^1H et du ^{13}C dans D_2O avant d'être utilisé pour la synthèse des nouveaux composés sujet du présent chapitre. L'analyse élémentaire et les spectres infrarouges des composés **I** et **II** ont été réalisés sur une phase pure, séparée manuellement sous binoculaire. Il est à noter que pour les deux composés **I** et **II**, des monocristaux ont été obtenus avec de bons rendements $R(\text{I}) = 68\%$ et $R(\text{II}) = 71\%$. Afin de déterminer le mode de coordination de l'anion polynitrile (tcnopr⁻) dans les composés (**I**) et (**II**), nous avons comparé les bandes $\nu_{(\text{CN})}$ observées dans la région 2000-2300 cm^{-1} à celles observées sur le spectre du sel K (tcnopr). Les spectres IR des composés montrent des bandes d'absorption fortes à 2196 cm^{-1} et 2193 cm^{-1} pour (**I**) et (**II**) respectivement. Ces bandes assignées aux vibrations d'élongation des groupements CN du ligand tcnopr⁻ sont proches de celles observées pour le sel de potassium K (tcnopr) non coordonné ou faiblement coordonné ($\nu_{(\text{CN})}$:2201 cm^{-1}). Cette observation permet de déduire que les groupements nitrile ne sont pas coordonnés aux cations métalliques dans les deux cas. Ceci a été clairement confirmé par les études structurales, déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Des bandes larges situées à 3419 cm^{-1} et à 3443 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison (N-H) des dérivés **I** et **II** respectivement et des bandes d'intensité moyenne situées à 1594 cm^{-1} et à 1629 cm^{-1} des dérivés **I** et **II** qui sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison(C=N).

III. Caractérisations structurales :

III-1. Enregistrement des intensités :

Des monocristaux appropriés de **I** et **II** ont été choisis pour une étude par diffraction des rayons X. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 120° K avec un diffractomètre CCD à quatre cercles, Gemini d'Oxford. Diffraction, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) muni d'un tube scellé classique monochromaté par du graphite et collimaté par fibre optique de type « Enhance collimateur » et d'un détecteur CCD Atlas S2. Les diffractomètres de poudre ont été mesurés avec un diffractomètre empyréen de PANalytical en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et un filtre beta Nickel dans le domaine angulaire 10° - 80° (2θ).

III-2. Résolution de la structure :

Les structures des cristaux ont été résolues avec le programme SUPERFLIP [2] et affiné avec le logiciel Jana 2006 [3] par la méthode des moindres carrés. Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide des logiciels ORTEP [4], Mercury [5] et Diamond [6]. Pour ces deux complexes les données cristallographiques et les paramètres de l'affinement sont rassemblés dans le **tableau 2**. La numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les distances et les angles de liaisons des structures décrites dans ce chapitre sont récapitulés dans l'annexe.

Tableau 2 : Données Cristallographiques des composés I, II

| <i>Données cristallographiques</i> | | |
|--|---|---|
| Les complexes | I | II |
| Formule chimique | C ₄₀ H ₃₆ N ₁₄ O ₄ Zn | C ₄₀ H ₃₆ N ₁₄ O ₄ Cd |
| Masse moléculaire | 842.2 (g.mol ⁻¹). | 889.2 (g.mol ⁻¹) |
| Système cristallin | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace (N°) | C2/c (No. 15) | C2/c (No. 15) |
| Paramètres de maille | a = 19.6133 (7) Å b = 7.5535 (2) Å c = 28.1427 (9) Å β = 105.862 (3) ° | a = 18.9679 (5) Å b = 7.8571 (2) Å c = 28.1744 (6) Å β = 104.493 (2) ° |
| Volume | 4010.6 (2) (Å ³) | 4065.29 (18) (Å ³) |
| Z | 4 | 4 |
| Densité calculée | 1.3948 (g/cm ³) | 1.4529 (g/cm ³) |
| Coefficient d'absorption | 0.673 (mm ⁻¹) | 0.597 (mm ⁻¹) |
| F(000) | 1744 | 1816 |
| Dimensions du cristal | 0.11 x 0.16 x 0.19 | 0.06 x 0.15 x 0.21 |
| <i>Condition d'enregistrement</i> | | |
| Diffractomètre | diffractomètre CCD à quatre cercles (Gemini d'Oxford.Diffraction) | diffractomètre CCD à quatre cercles (Gemini d'Oxford.Diffraction) |
| Température | 120 ° K | 120 ° K |
| Longueur d'onde Mo(Kα) | 0.71073 (Å) | 0.71073 (Å) |
| Réflexions mesurées | 32233 | 33357 |
| Réflexions uniques (<i>R</i> _{int}) | 5255 [0.046] | 5302 [0.046] |
| θ _{min} - θ _{max} | 3.4 - 29.6 ° | 3.2 - 29.6 ° |
| h ; k ; l | -26/25, -10/9, -38/38 | -35/38, -10/10, -23/25 |

| <i>Affinement</i> | | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Méthode d'affinement | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Rapport réflexions/paramètres | 525/0/276 | 5302/6/295 |
| $R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ | 0.0448 | 0.0421 |
| $wR_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ | 0.0932 | 0.0395 |
| GooF | 1.40 | 1.19 |
| $\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 0.36 et -0.36 | 0.34 et -0.44 |

IV. structures moléculaires :

IV-1. Description des structures cristallines des complexes I et II :

Les deux dérivés de formules $[M(H_2O)_2(2,2'\text{-dpa})_2]$ (tcnopr)₂ M = Zn (I), Cd (II), cristallisent dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique et présentent des structures discrètes formées d'entités cationiques (**figure 1**) et anioniques.

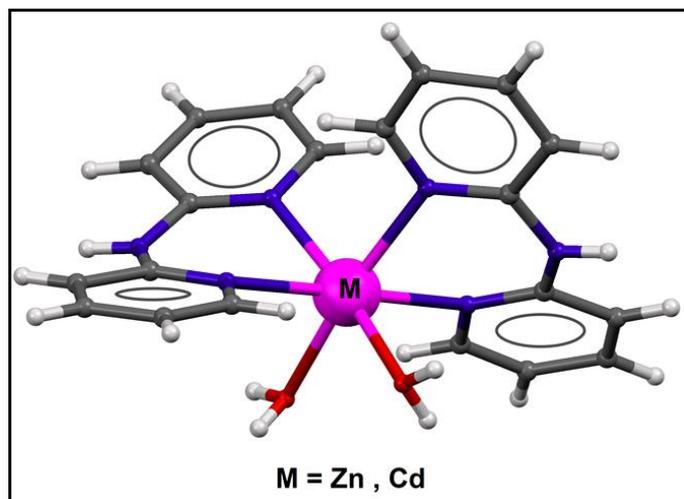


Figure 1. Entités cationiques $[M(H_2O)_2(2,2'\text{-dpa})_2]^{2+}$ ($M = \text{Zn (I), Cd (II)}$).

L'unité asymétrique des deux composés **(I)** et **(II)** est constituée d'un cation métallique situé sur un centre d'inversion, d'une molécule de dpa, d'une molécule d'eau et d'un anion non coordonné (tcnopr)⁻ qui vient assurer l'électroneutralité de la structure. Par symétrie cette unité asymétrique permet de générer les complexes isostructuraux mononucléaires de formule [Zn(H₂O)₂(2,2'-dpa)₂](tcnopr)₂ et [Cd(H₂O)₂(2,2'-dpa)₂](tcnopr)₂.

Dans ces complexes le cation métallique se trouve donc lié à quatre atomes d'azote (N5, N5ⁱ, N7, N7ⁱ) appartenant au ligand 2,2'-dipyridylamine et deux atomes d'oxygènes (O2, O2ⁱ) provenant de deux molécules ce qui génère un environnement octaédrique de type cis-[MO₂N₄]²⁺ pour les centres métalliques. L'électroneutralité des entités cationiques ainsi formées est alors assurée par un anion tcnopr- jouant le rôle de contre ion. **Figures (2a et 2b)**.

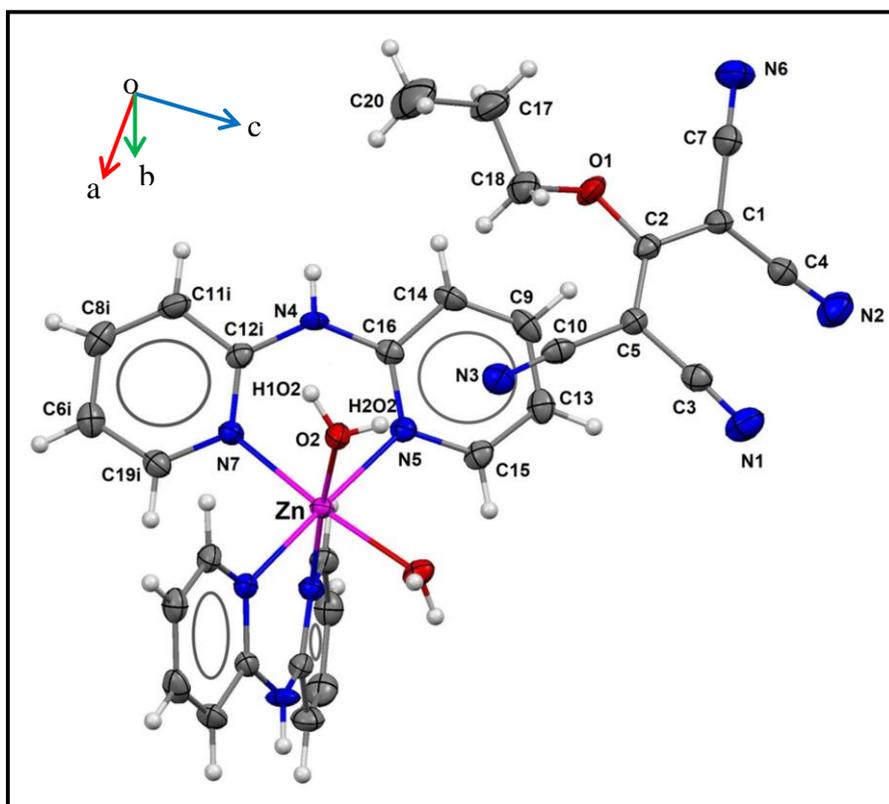


Figure 2a. *Vue de l'entité mononucléaire cationique et de l'anion tcnopr- de la structure du composé (I) Position équivalente (i): $-x + 1, y, -z + 1/2$.*

Pour le composé [Cd(H₂O)₂(2,2'-dpa)₂](tcnopr)₂, la branche (CH₂-CH₂-CH₃) de l'anion (tcnopr)⁻ présente un désordre statique avec des taux d'occupations de 0,7921 (chaîne de couleur verte) et 0,2078 (chaîne de couleur bleu). **Figure 2b**.

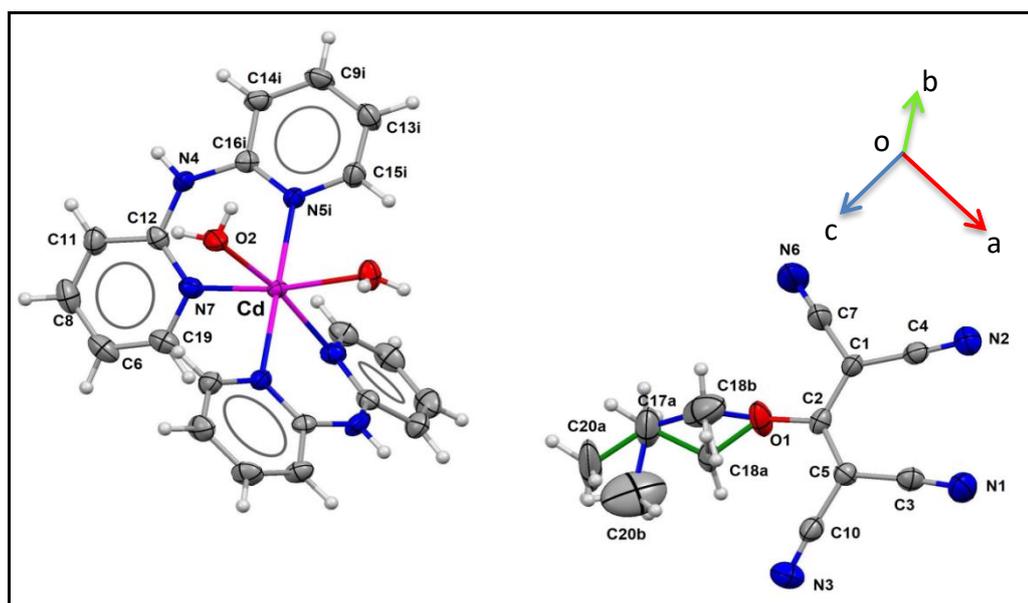


Figure 2b. *Vue de l'entité mononucléaire cationique et de l'anion tcnopr-de la structure du composé (II) Position équivalente (i): $-x + 1, y, -z + 1/2$.*

L'environnement octaédrique de ces cations métalliques ($Zn^{(II)}$ / $Cd^{(II)}$) est légèrement déformé. Cette distorsion a causé la faible valeur des angles $N5-Zn1-N7^i$ ($86.21(5)^\circ$) et $N5^i-Cd1-N7$ ($79.62(5)^\circ$) imposée par la coordination du ligand chélate (2,2'-dpa) et à la liaison axiale $Zn1-N5$ ($2.1440(11) \text{ \AA}$) et $Cd1-N5$ ($2.3146(14) \text{ \AA}$) nettement plus longue que les quatre liaisons équatoriales $Zn1-N7$ ($2.1123(13) \text{ \AA}$); $Zn1-O2$ ($2.1375(11) \text{ \AA}$) et $Cd1-N7$ ($2.3060(16) \text{ \AA}$); $Cd1-O2$ ($2.3075(15) \text{ \AA}$) (**Figures 3a et 3b**).

Les valeurs des distances et des angles de liaisons de la sphère de coordination des métaux reportées dans **le tableau 3** s'avèrent en bon accord avec celles observées dans des structures analogues [7,8] rapportées par la littérature.

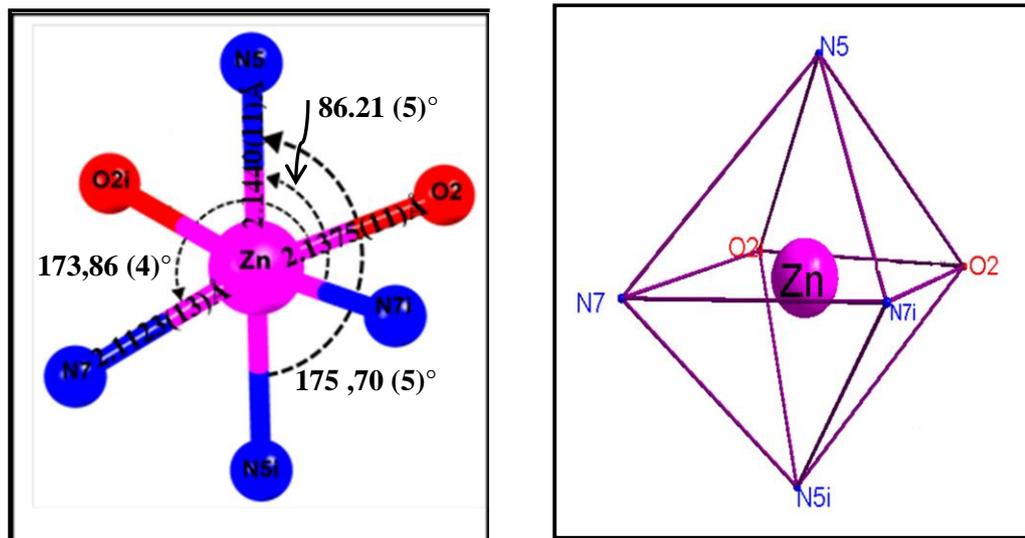


Figure 3a. La sphère de coordination de Zn

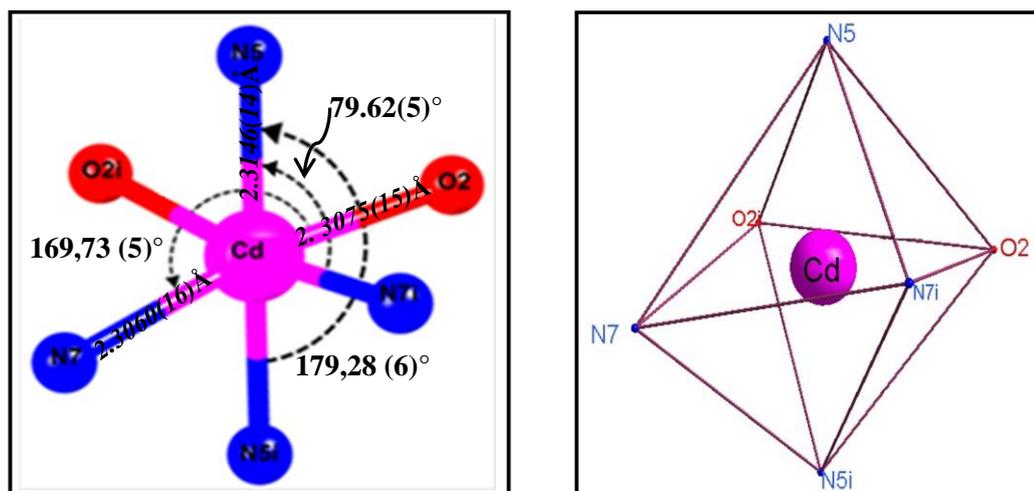


Figure 3b. La sphère de coordination de Cd

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison pour ces dérivés I et II

| <i>composé I: [Zn(H₂O)₂(2,2'-dpa)₂](tcnopr)₂</i> | | | |
|---|----------------------|------------------------|-------------------|
| <i>Atomes</i> | <i>Distances (Å)</i> | <i>Atomes</i> | <i>Angles (°)</i> |
| Zn1–O2 | 2.1375 (11) | O2–Zn1–O2 ⁱ | 83.272 (1) |
| Zn1–N5 | 2.1440 (11) | O2–Zn1–N5 | 86.07 (4) |
| Zn1–N7 | 2.1123 (13) | O2–Zn1–N5 ⁱ | 90.71 (4) |
| | | O2–Zn1–N7 | 173.86 (4) |
| | | O2–Zn1–N7 ⁱ | 91.20 (4) |
| | | N5–Zn1–N5 ⁱ | 175.70 (5) |
| | | N5–Zn1–N7 | 96.72 (5) |
| | | N5–Zn1–N7 ⁱ | 86.21 (5) |
| | | N7–Zn1–N7 ⁱ | 94.46 (5) |
| <i>composé II: [Cd(H₂O)₂(2,2'-dpa)₂](tcnopr)₂</i> | | | |
| <i>Atomes</i> | <i>Distances (Å)</i> | <i>Atomes</i> | <i>Angles (°)</i> |
| Cd1–O2 | 2.3075 (15) | O2–Cd1–O2 ⁱ | 92.30 (5) |
| Cd1–N5 | 2.3146 (14) | O2–Cd1–N5 | 89.30 (5) |
| Cd1–N7 | 2.3060 (16) | O2–Cd1–N5 ⁱ | 90.20 (5) |
| | | O2–Cd1–N7 | 169.73 (5) |
| | | O2–Cd1–N7 ⁱ | 88.92 (6) |
| | | N5–Cd1–N5 ⁱ | 179.28 (6) |
| | | N5–Cd1–N7 | 100.89 (5) |
| | | N5–Cd1–N7 ⁱ | 79.62 (5) |
| | | N7–Cd1–N7 ⁱ | 91.70 (6) |

Comme nous l'avons mentionné ultérieurement dans les deux complexes, le ligand 2,2'-dpa adopte un mode de coordination chélate symétrique avec des groupements pyridiniques formant entre eux des angles dièdres de 21.78° et 20.69° pour Zn et Cd respectivement (**Figures 4a et 4b**).

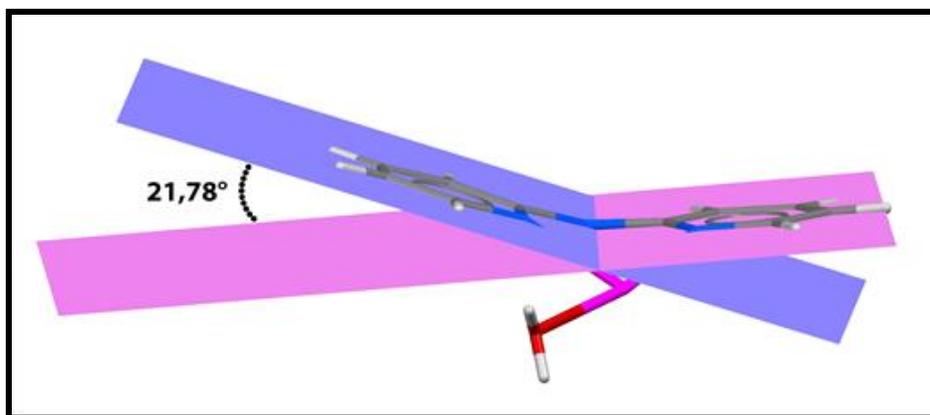


Figure 4a. Angle dièdre entre les deux cycles du ligand 2,2'-dpa dans (I)

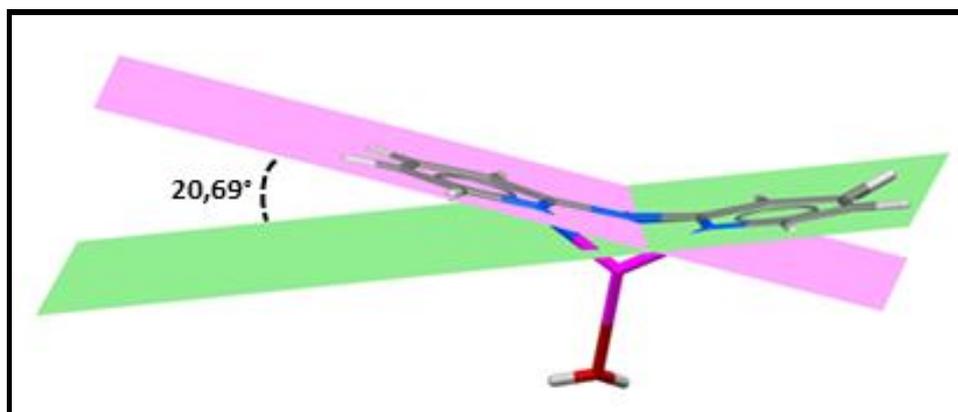


Figure 4b. Angle dièdre entre les deux cycles du ligand 2,2'-dpa dans (II)

Comme nous venant de le voir même si l'anion (tcnopr-) possède des groupements nitriles doté d'un pouvoir coordinant assez conséquent, dans ces dérivés il n'est pas présent dans la sphère de coordination des métaux mais vient juste pour équilibrer la charge et assurer l'électronéutralité des complexes. Ceci a été déjà mentionné dans la littérature pour le complexe $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$. [9]. Ceci conduit à conclure que dans notre cas que la 2,2'-dpa possède un pouvoir coordinant plus important.

Quant à la géométrie du ligand (**tcnopr-**) (**Figure 5**), nous avons constaté qu'elle est similaire que celle rapportée dans le complexe $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ [9]. Ainsi Les trois atomes centraux du ligand (**tcnopr-**) (C1, C2, C5 (**Figure 5**)) présentent une hybridation sp^2 mise en évidence par la somme des angles de liaisons autour de chaque atome ($358,99^\circ$, $359,74^\circ$ et $359,99^\circ$ (**Tableau 4**)). La délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone centraux est quant à elle mise en évidence par: (i) les distances C-C (**Tableau 4**) qui sont plus longues que les distances C=C habituelles et sont plutôt proches de celles du benzène. (ii) La distance C2-O1 ($1.348(2) \text{ \AA}$ - $1.344(3) \text{ \AA}$) est plus courte que la distance C18-O1 ($1.441(2) \text{ \AA}$ - $1.425(3) \text{ \AA}$) (**Tableau 4**).

Ces données démontrent clairement la forte délocalisation dans l'anion (**tcnopr-**). En revanche, les calculs de plans moyens ont mis en évidence un écart à la planéité des deux anions (**tcnopr-**) (**Figure 5**) puisque les quatre groupements $-\text{C}(\text{CN})_2$ (quasi plans) ne sont pas dans le même plan que les fragments centraux C1,C2,C5,O1 (a) et C1,C2,C5,O1 (b) correspondants aux composé **I** (Zn) et **II** (Cd) respectivement. Les angles de déviation des groupements $-\text{C}(\text{CN})_2$ (C4,C1,C7/ C3,C5,C10) du ligand (a), et (C4,C1,C7/C3,C5,C10) du ligand (b) par rapport au fragments centraux qui comportent les atomes d'oxygène O1 (C5,C2,C1,O1) sont de $13.33^\circ, 10.37^\circ$ et 1.42° , 5.41° respectivement. En outre, les angles dièdres entre ces groupements $-\text{C}(\text{CN})_2$ sont de 18.88° pour (a) et 6.33° pour (b) ce qui confirme la planéité des deux ligands.

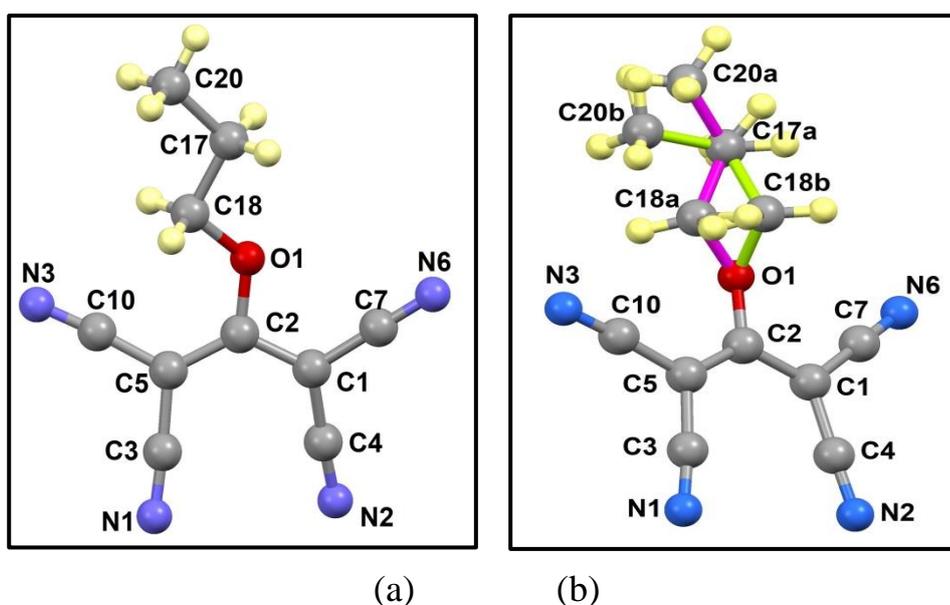


Figure 5. Structure du ligand (**tcnopr-**) dans le composé **I** (a) et dans le composé **II** (b).

Tableau 4. Longueurs et angles de liaison du ligand (*tcnopr-*) dans les composés **I** et **II**.

| Composé I | Atomes | Distances (Å) | Atomes | Angles (°) |
|-------------------|---------------|----------------------|---------------|-------------------|
| | O1–C2 | 1.348(2) | C2–O1–C18 | 125.30(18) |
| | O1–C18 | 1.441(2) | C2–C1–C4 | 124.88(13) |
| | N1–C3 | 1.141(2) | C2–C1–C7 | 118.51(14) |
| | N2–C4 | 1.144(2) | C2–C5–C3 | 121.53(14) |
| | N3–C10 | 1.152(2) | C2–C5–C10 | 124.61(14) |
| | N6–C7 | 1.149(2) | O1–C2–C1 | 110.93(12) |
| | C1–C2 | 1.411(2) | O1–C2–C5 | 123.08(14) |
| | C1–C4 | 1.417(2) | C4–C1–C7 | 116.60(14) |
| | C1–C7 | 1.417(2) | C3–C5–C10 | 113.60(13) |
| | C2–C5 | 1.397(2) | C1–C2–C5 | 125.98(14) |
| | C3–C5 | 1.433(2) | N1–C3–C5 | 177.15(17) |
| | C5–C10 | 1.416(2) | N2–C4–C1 | 177.61(16) |
| | C17–C18 | 1.504(2) | N6–C7–C1 | 179.19(17) |
| | C17–C20 | 1.524(3) | N3–C10–C5 | 176.08(17) |
| | | | C18–C17–C20 | 110.56(15) |
| | | | O1–C18–C17 | 106.71(13) |
| Composé II | Atomes | Distances(Å) | Atomes | Angles (°) |
| | O1–C2 | 1.344(3) | C2–O1–C18B | 124.3 (3) |
| | O1–C18a | 1.425(3) | C2–O1–C18A | 125.60(18) |
| | O1–C18b | 1.424(9) | C2–C1–C4 | 126.08(16) |
| | N1–C3 | 1.146(3) | C2–C1–C7 | 118.30(16) |
| | N2–C4 | 1.150(3) | C2–C5–C3 | 122.46(17) |
| | N3–C10 | 1.147(3) | C2–C5–C10 | 124.52(19) |
| | N6–C7 | 1.145(3) | O1–C2–C1 | 111.76(16) |
| | C1–C2 | 1.409(3) | O1–C2–C5 | 121.82(18) |
| | C1–C4 | 1.418(2) | C4–C1–C7 | 115.61(17) |
| | C1–C7 | 1.416(3) | C3–C5–C10 | 112.87(18) |
| | C2–C5 | 1.395(3) | C1–C2–C5 | 126.38(17) |
| | C3–C5 | 1.424(3) | N1–C3–C5 | 175.4 (2) |
| | C5–C10 | 1.418(3) | N2–C4–C1 | 176.9 (2) |
| | C17A–C18A | 1.496(4) | N6–C7–C1 | 179.7 (3) |
| | C17A–C20A | 1.515(4) | N3–C10–C5 | 175.7 (2) |
| | C17B–C18B | 1.496(7) | C18A–C17A– | 111.0 (2) |
| C17B–C20B | 1.515(11) | C18B–C17B– | 111.1 (6) | |
| | | O1–C18A–C17A | 108.28 (19) | |
| | | O1–C18B–C17B | 108.3 (3) | |

Du point de vue supramoléculaire, l'empilement cristallin est formé d'une entité anionique (tcnopr)⁻ qui se déploie en double chaînes le long de l'axe «c» situées à 1/4 et 3/4 de a et s'intercalent le long de l'axe «a» via des chaînes de monomères qui se déploient parallèlement à l'axe «c» situées à a = 0 et 1/2. Ces deux types de chaînes forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (ac) (Figure 6)

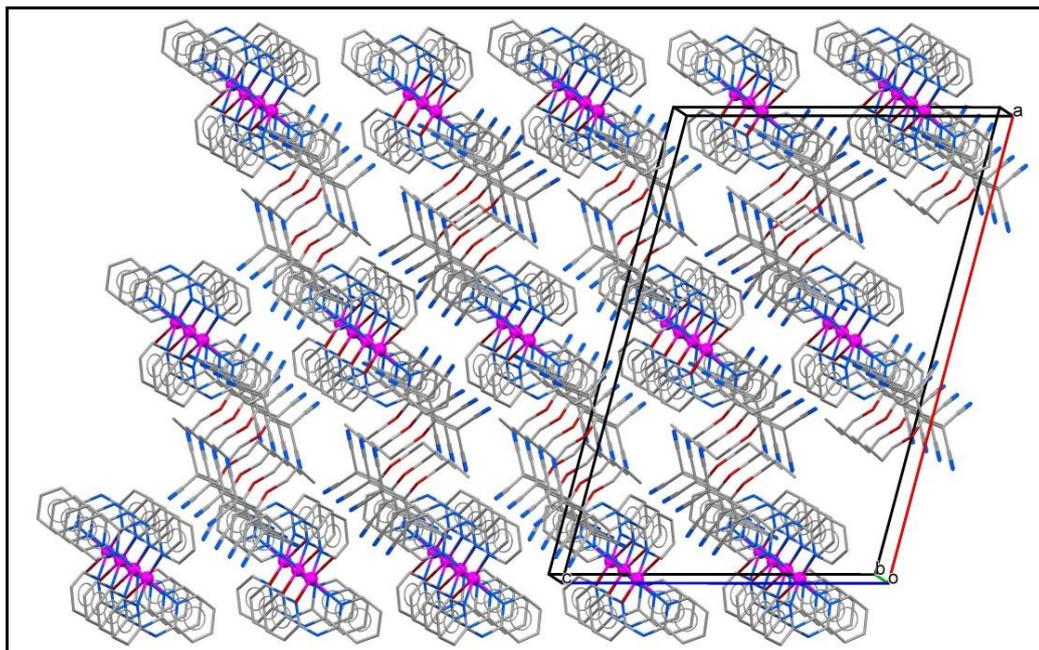


Figure 6. Représentation des couches du composé $[M(H_2O)_2(2,2'\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$ ($M=\text{Cd}/\text{Zn}$) parallèles au plan (ac)
(les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

IV-2. Étude des interactions :

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions.

IV-2-1. Interactions de type hydrogène :

Selon Steiner [10] les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories différentes basées sur les distances D...A, H...A et sur les angles D-H...A (Tableau .5).

Tableau .5: Classification de Steiner

| <i>Liaison hydrogène</i> | <i>Forte</i> | <i>Modérée</i> | <i>Faible</i> |
|--------------------------|--------------|----------------|---------------|
| <i>d (D...A) (Å)</i> | 2.2-2.5 | 2.5-3.2 | >3.2 |
| <i>d (H...A) (Å)</i> | 1.2 -1.5 | 1.5 -2.2 | > 2,2 |
| <i>D-H.....A(°)</i> | 170-180 | > 130 | > 90 |

L'examen plus approfondi de la structure $[M(H_2O)_2(2,2'-dpa)_2][tcnopr]_2$ ($M=Cd/Zn$) révèle l'existence d'interactions intermoléculaires de type hydrogène. Ces ponts impliquent des contacts $N-H\cdots N$ et $O-H\cdots N$ (**Tableau 6; Figure 7**) qui génèrent un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérément fortes. Ces liaisons peuvent être observées entre le groupement NH du ligand 2,2'-dipyridylamine, l'atome d'oxygène du ligand aqua et les atomes d'azote de l'anion $(tcnopr)^-$ (**tableau 6**). Comme mentionné dans le tableau ci-dessous, les contacts $N-H\cdots N$ varient de 2,98 à 3,00 Å et les contacts $O-H\cdots N$ varient de 2,81 à 2,95 Å. La connexion entre les chaînes des entités cationiques $[M(H_2O)_2(2,2'-dpa)_2]^{2+}$ et des entités anioniques $(tcnopr)^-$ dans le plan (ac) est assurée par l'interaction entre l'atome d'oxygène O2 du ligand aqua et l'atome d'azote N2 de l'anion $(tcnopr)^-$ via l'atome d'hydrogène H1 [$d(O2\cdots N2(iii)) = 2.881(2)\text{Å}$, et $O2-H1\cdots N2(iii) = 170.1(15)^\circ$, code de symétrie (iii) : $x + 1/2, y + 1/2, z$]. Ainsi que la liaison hydrogène intermoléculaire de type $N-H\cdots N$ qui est observée entre l'atome d'azote N4 du ligand 2,2'-dipyridylamine, et l'atome d'azote N6 de l'anion $(tcnopr)^-$ adjacent via l'atome d'hydrogène H1 [$d(N4\cdots N6(ii)) = 2.9833(19)\text{Å}$, et un angle $N4-H1\cdots N6(ii) = 179.6(17)^\circ$, code de symétrie (ii): $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$], ce qui engendre des couches qui sont interconnectées à l'aide de l'interaction entre l'atome d'oxygène O2 du ligand aqua et l'atome d'azote N3 de l'anion $(tcnopr)^-$ adjacent via l'atome d'hydrogène H2 [$d(O2\cdots N3) = 2.8807(17)\text{Å}$, et un angle $O2-H2\cdots N3 = 169.4(18)^\circ$,] selon l'axe b. (**Figure 7**).

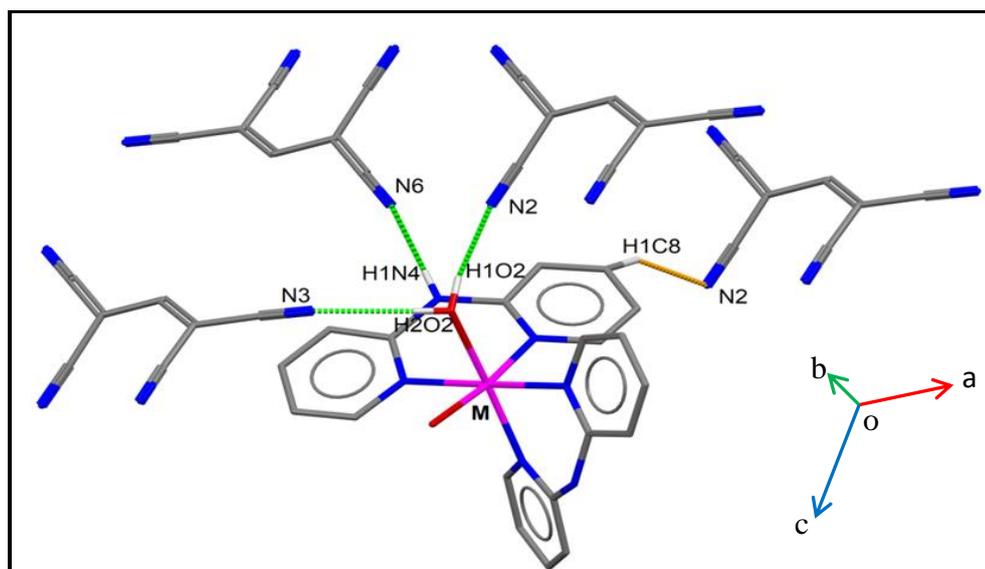


Figure 7. Représentation partielle des liaisons hydrogène du composé $[M(H_2O)_2(2,2'\text{-dpa})_2][tcnopr]_2$ ($M=\text{Cd}/\text{Zn}$).
(la partie $O\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ a été omis pour raison de clarté)

Du point de vue supramoléculaire, l'ensemble de ces liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin en formant un réseau tridimensionnel (**Figure 8**).

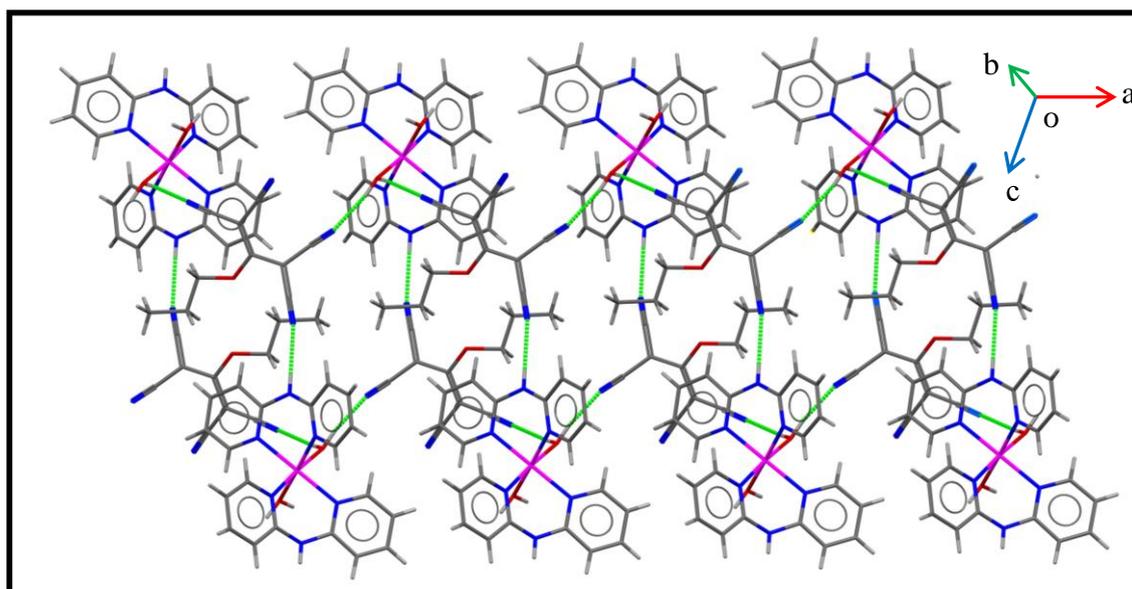


Figure 8. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline des dérivés (I) et (II) via les liaisons hydrogène.

L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans ce complexe ont été générées par le programme PLATON et sont résumées dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène dans les composés **I** et **II**

| | $D-H...A^a$ | $d(D-H)$ (Å) | $d(H...A)$ (Å) | $d(D...A)$ (Å) | $D-H...A(^{\circ})$ |
|-------------------|---|--------------|----------------|----------------|---------------------|
| Composé I | N4-H1N4...N6 ⁱⁱ | 0.825 (19) | 2.158 (19) | 2.9833 (19) | 179.6 (17) |
| | O2-H1O2...N2 ⁱⁱⁱ | 0.86 (2) | 2.03 (2) | 2.881 (2) | 170.1 (15) |
| | O2-H2O2...N3 | 0.751 (19) | 2.140(18) | 2.8807 (17) | 169.4 (18) |
| | Codes de symétrie : (ii) : $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$; (iii) : $x + 1/2, y + 1/2, z$. | | | | |
| Composé II | N4-H1N4...N6 ⁱⁱ | 0.85 (2) | 2.16 (2) | 3.003 (2) | 169 (2) |
| | O2-H1O2...N2 ⁱⁱⁱ | 0.80 (2) | 2.15 (2) | 2.949 (3) | 171 (2) |
| | O2-H2O2...N3 ^{iv} | 0.803 (19) | 2.016 (19) | 2.814 (2) | 172 (2) |
| | Codes de symétrie : (ii) : $x, -y, z + 1/2, -y + 1/2, -z$; (iii) : $x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$; (iv) $x - 1/2, y + 1/2, z$ | | | | |

Pour le composé **I**, l'anion (tcnopr)⁻ n'interagit qu'avec l'entité cationique via des liaisons hydrogène alors que dans le composé **II** nous avons relevé la présence d'une faible interaction hydrogène entre deux anions (tcnopr)⁻. Cette interaction faible semble être responsable du désordre statique observé pour la branche CH₃CH₂CH₂. En effet, seule la chaîne en vert représentée sur la **figure 7** interagit avec la partie nitrile d'un second anion (tcnopr)⁻ avec C18b-H1.....N6 = 2.5095 (30) Å (**Figure 9**).

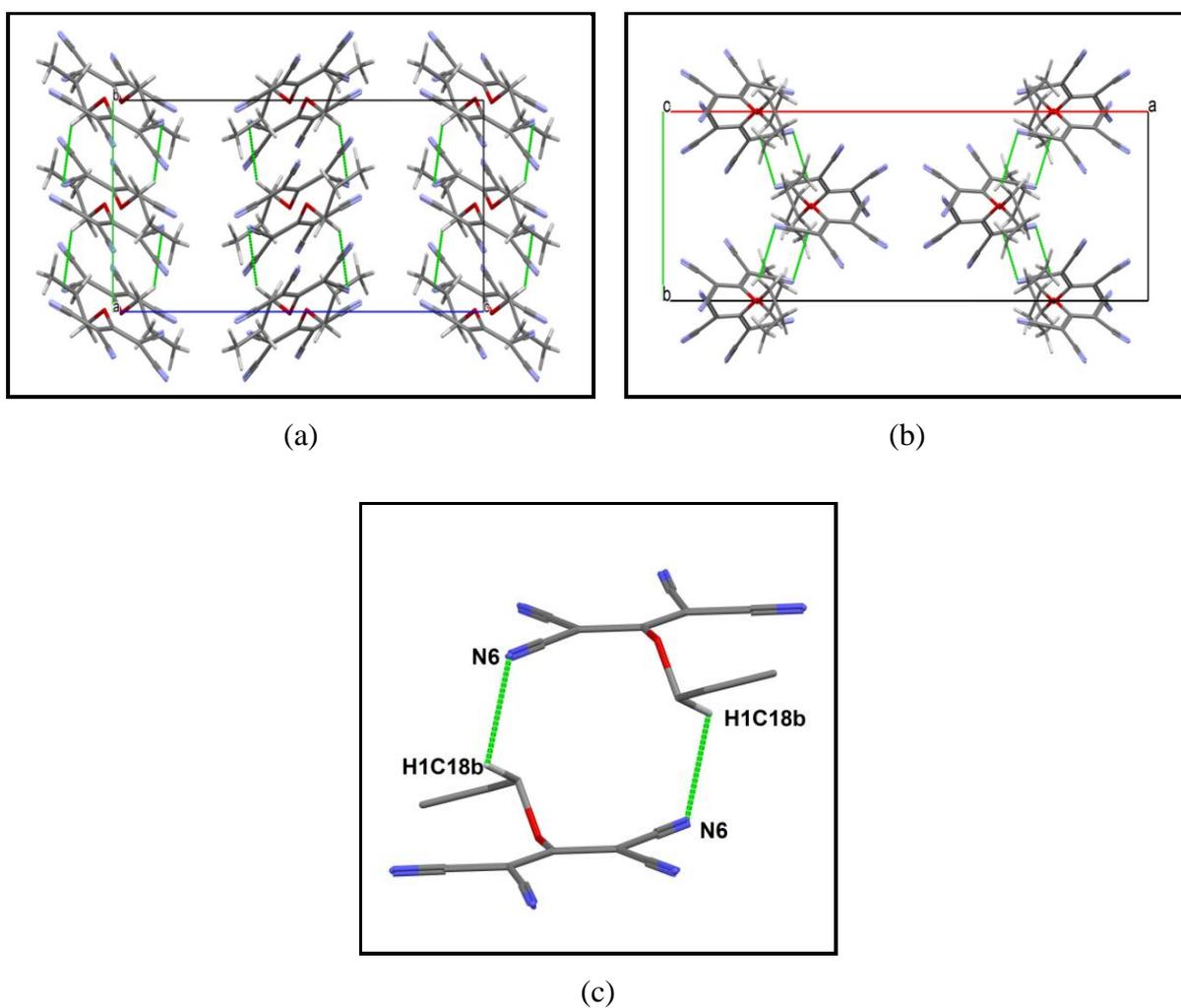


Figure 9. Liaisons hydrogène entre anions (tcnopr)⁻ dans le composé $[Cd(H_2O)_2(2,2'-dpa)_2][tcnopr]_2$

IV-2-2. Etude des interactions N—H... π :

En plus des liaisons hydrogène observées, nous avons noté la présence des interactions intermoléculaires de type N-H... π stacking observées entre les groupements pyridyles du ligand 2,2'-dpa et les groupes nitrile de l'anion (tcnopr)⁻. Ces interactions stabilisent l'empilement cristallin. Dans les deux composés **I** et **II**, cette interaction apparaît pour les deux cycles, **Cg1** (C15-C13-C9-C14-C16-N5) et **Cg2** (C19-C6-C8-C11-C12-N7.).

Dans le composé **I** [Zn (H₂O)₂ (2,2'-dpa)₂] [tcnopr]₂, les liaisons hydrogène de type O2W-H2...N3 et N4—H1...N6(ii) assurent la cohésion entre les monomères appartenant à deux couches différentes formant des chaînes infinies **C₄⁴(28)** et des cycles **R₄⁴(28)** qui se déploient le long de la rangée [001] (**Figure 10**) on a aussi des liaisons hydrogène de type O2W-H1...N2 et N4—H1...N6(ii) qui renforcent la jonction entre les monomères au sein de la même couche formant ainsi des cycles **R₄⁴(24)** parallèlement au plan (ac) (**Figure 11**). Ainsi nous observons des interactions intermoléculaires N-H... π présentent entre les centroïdes **Cg1** et **Cg2** du groupement pyridyl de la 2,2'-dpa et les atomes d'azote N1, N2 et N3 du groupement nitrile; avec les distances: Cg1—N1=3.3987 (1) Å, Cg1—N3=3.3179 (1) Å, Cg2—N3=3.2920 (1) Å. (**Figure 10**) et Cg2—N2=3.6469 (1) Å (**Figure 11**)

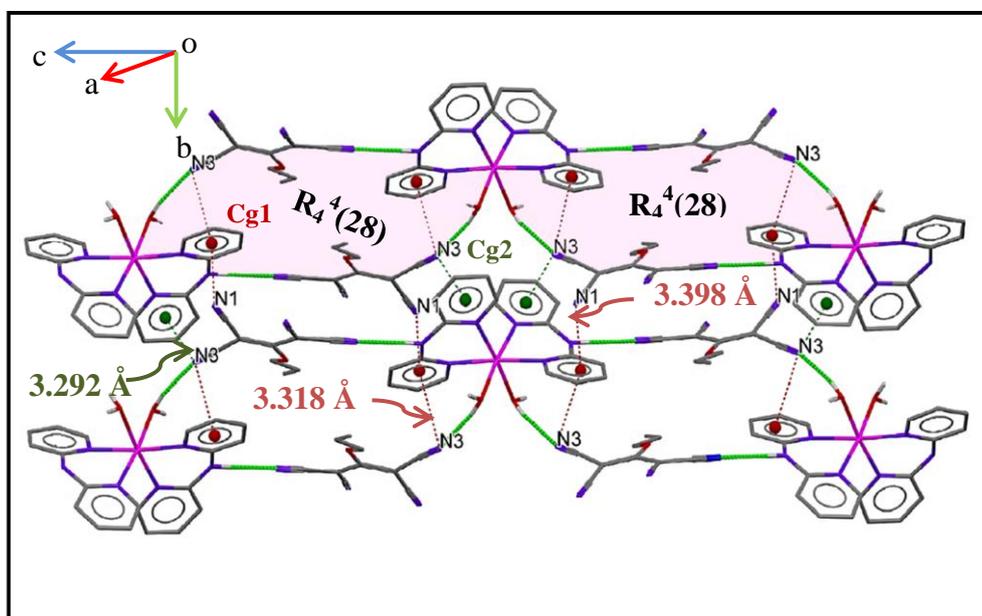


Figure 10. Une vue supramoléculaire du composé **I** montrant les liaisons hydrogène formant des cycles **R₄⁴(28)** ainsi que l'interaction intermoléculaire N-H... π entre molécules adjacentes.

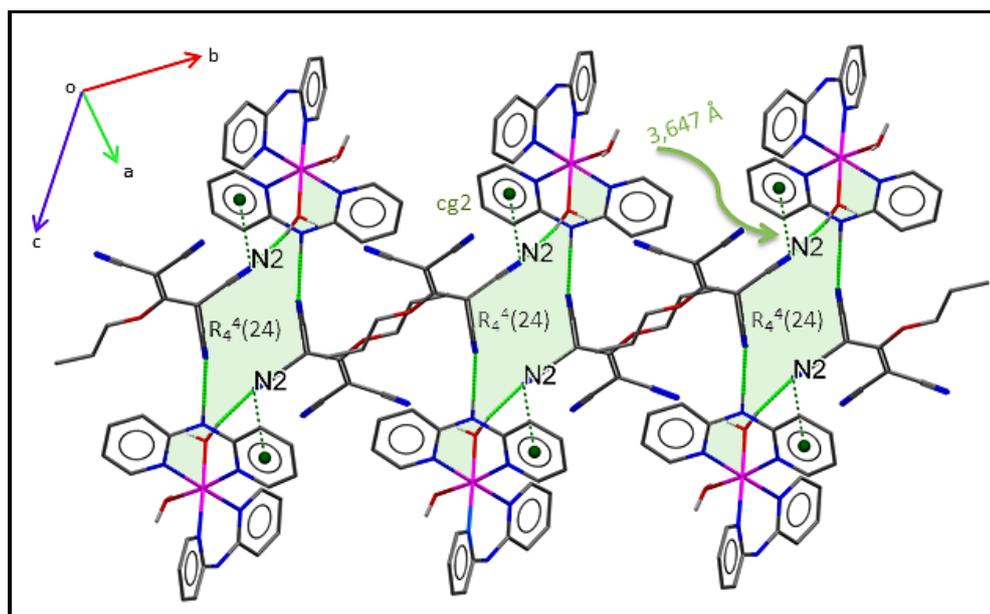


Figure 11. Une vue supramoléculaire du composé **I** montrant les liaisons hydrogène formant des cycles $R_4^4(24)$ ainsi que l'interaction intermoléculaire $N2-H...Cg2$ entre molécules adjacentes.

Dans le composé **II** $[Cd(H_2O)_2(2,2'-dpa)_2][tcnopr]_2$, nous avons noté la présence de liaisons hydrogène formant des cycles $R_4^4(28)$ pareil à ceux trouvé pour le composé **I** (**Figure 10**) ainsi que des liaisons hydrogène de type $O2W-H1...N2^{iii}$ et $O2W-H2...N3$ qui renforcent la jonction entre les monomères dans la même couche formant des cycles $R_4^4(24)$ parallèlement au plan (bc) (**Figure 12**). En plus on trouve aussi des interactions qui sont présentes entre les centroïdes $Cg1$ et $Cg2$ du cycle pyridinique du ligand 2,2'-dpa et les atomes d'azote $N1$, $N2$ et $N3$ du groupement nitrile; avec les distances: $Cg1-N1=3.5478(22)$ Å, $Cg1-N3=3.5136(23)$ Å. Comme le montre la **figure 12**, $Cg2$ est impliqué dans une seule interaction $Cg2-N3=3.2975(2)$ Å puisque la distance entre $Cg2$ et $N2$ égale à $3.9974(1)$ Å (**Figure 13**) est considérée comme une interaction peut efficace. Ainsi, les différences empilements entre les deux composés sont probablement liées à ces interactions très faibles. Toutes ces interactions peuvent être considérées donc relativement très faibles, selon la somme des rayons de Vander Waals des atomes C et N ($3,25$ Å) [10].

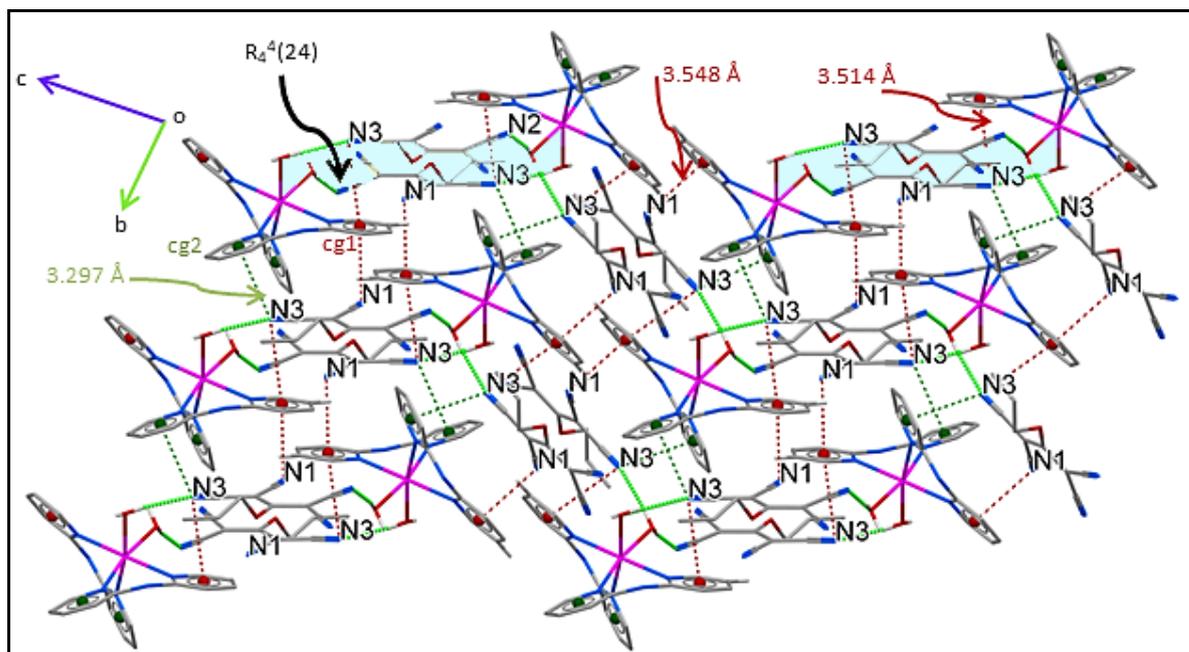


Figure 12. Une vue supramoléculaire du composé **II** montrant les liaisons hydrogène formant des cycles $R_4^4(24)$ ainsi que l'interaction intermoléculaire $N-H\dots\pi$ entre molécules adjacentes.

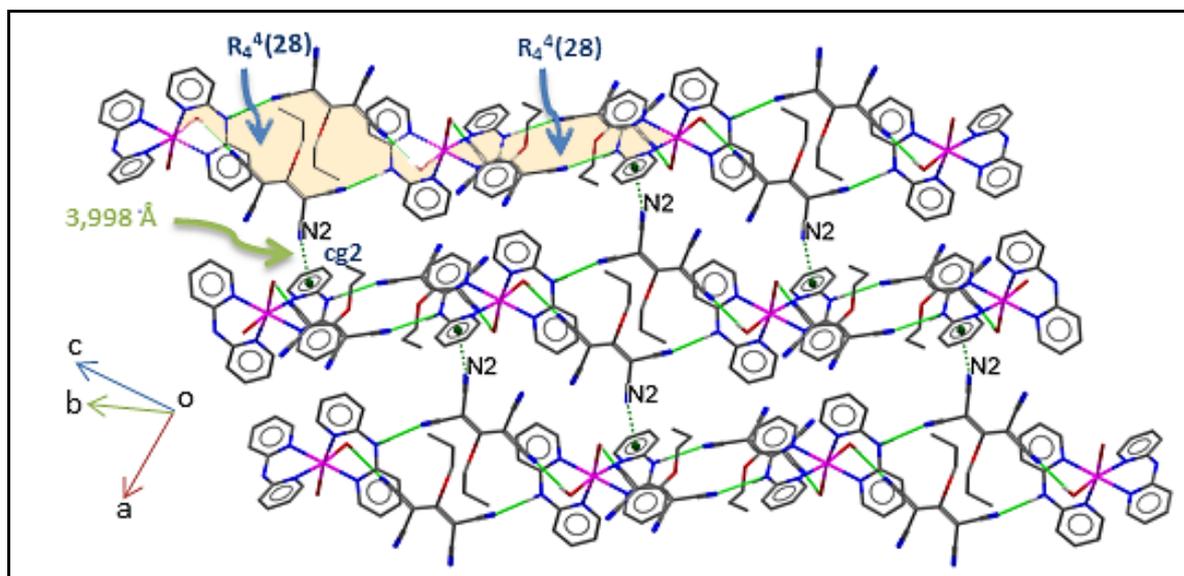


Figure 13. Une vue supramoléculaire du composé **II** montrant les liaisons hydrogène formant des cycles $R_4^4(28)$ ainsi que l'interaction intermoléculaire $N2-H\dots Cg2$ entre molécules adjacentes.

Plus de détails sur ce type d'interaction pourraient être visualisés à l'aide d'une analyse de surfaces d'Hirshfeld.

IV-3. Analyse des surfaces d'Hirshfeld :

Pour une meilleure compréhension de l'empilement cristallin avec une variété d'interactions, nous avons utilisé l'analyse de la surface d'Hirshfeld (HS), qui utilise des fonctions de surface tridimensionnelles (3D) et des tracés d'empreintes digitales bidimensionnels (2D) [11–13].

Cette méthode est très pratique pour visualiser les interactions intermoléculaires

Les surfaces d'Hirshfeld (HS) cartographiées avec d_{norm} et les diagrammes d'empreintes digitales 2D des composés **I** et **II** ont été générés à l'aide du logiciel Crystal Explorer version 3.1 [14].

IV-3-1. Définition :

Au sein d'un cristal, la surface d'Hirshfeld (HS) d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [15-18] En définissant $\rho_A(\mathbf{r})$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface d'Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution $\omega(\mathbf{r})$ définie comme suite:

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]}$$

La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque $\omega(\mathbf{r})$ est supérieur ou égal à 0.5, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique.

IV-3-2. Propriétés des surfaces d_e , d_i et d_{norm} :

Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur à cette surface. Le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface. Lorsque le d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions ayant lieu dans la structure. Une autre façon de figurer les surfaces d'Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} . [19] Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le d_{norm} est donné par l'équation suivante:

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

Du point de vue graphique et parmi les propriétés citées (d_e , d_i et d_{norm}), la d_{norm} est la propriété la plus adéquate pour illustrer les interactions intermoléculaires. Pour chaque représentation un gradient de couleur est utilisé illustrant, ainsi, ces dernières interactions.

A titre d'exemple, dans la représentation d_e , le gradient de couleur varie du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune. Quant à la représentation d_{norm} , le gradient de couleur varie du bleu au rouge en passant par le blanc. Cette variation de couleur est liée à la distance séparant les atomes voisins. Dans le cas de la représentation d_{norm} les zones bleutées indiquent que la distance séparant les atomes voisins est supérieure à la somme de leurs rayons de Van Der Waals. Dans les zones blanches, cette distance est proche de la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. Par contre, les taches rouges foncés sur la SH indiquent les zones des interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaison hydrogène significatifs.

IV-3-3. Empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld :

Toutes les informations, concernant les interactions intermoléculaires et leur contribution à la stabilité de l'édifice cristallin, sont analysées différemment par l'empreinte 2D des surfaces [20]. Cette dernière constitue la représentation graphique de tous les points appartenant à la surface d'Hirshfeld dont chacun d'eux est associé aux valeurs d_i et d_e . Cette représentation met en évidence toutes les interactions présentes dans le cristal moléculaire ainsi que leurs fréquences de recouvrement. Chaque cristal moléculaire possède une empreinte 2D unique et différente l'une de l'autre.

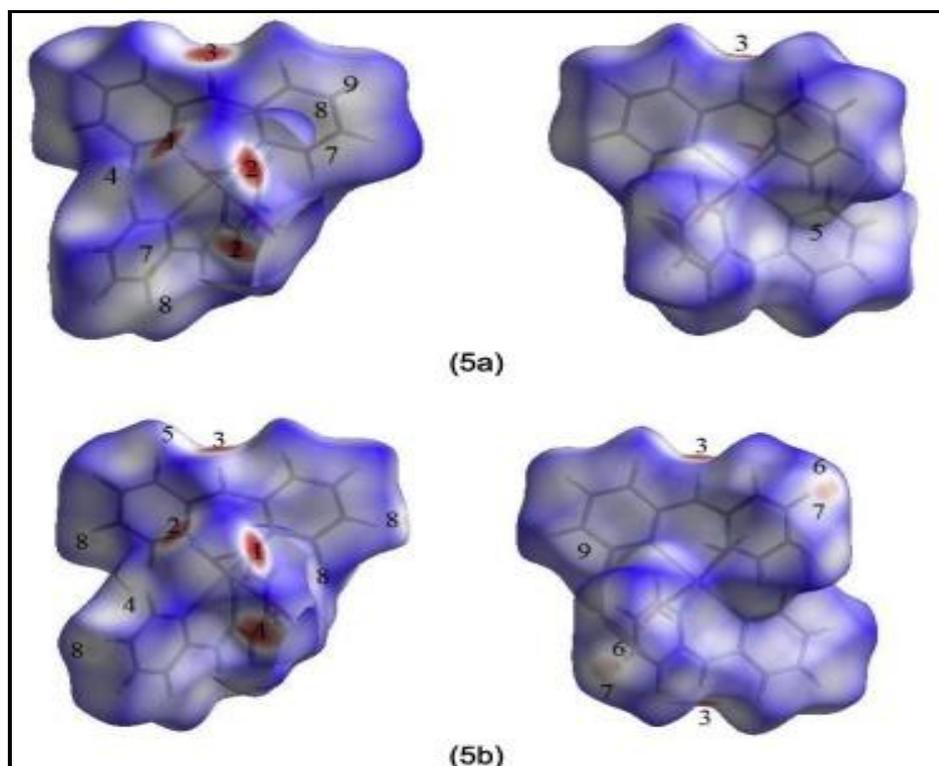


Figure 14. Vues des surfaces d'Hirshfeld dans deux orientations pour le cation $Zn [O]_2 [N_2]_2^{2+}$ (5a) et le cation, $Cd [O]_2 [N_2]_2^{2+}$ (5b).

Les deux composés isostructuraux ont des cartes HS avec une différence mineure liée aux légères différences dans l'empilement cristallin. Sur les HS des composants cationiques dans les deux structures, deux grandes zones rouges peuvent être remarquées (étiquettes 1 et 2 sur les figures (14 (5a) et 14 (5b))), qui correspondent à deux liaisons hydrogène $O - H \cdots N$ formées entre les atomes d'oxygène aqua du complexe et les atomes d'azote de l'anion (tcnopr-). L'autre grande tache rouge, avec l'étiquette 3 sur les mêmes figures, est conforme à la liaison hydrogène $N - H \cdots N$ qui se produit entre l'unité cationique et l'anion (tcnopr-).

Les surfaces d'Hirshfeld (HS) sont mappés avec \mathbf{d}_{norm} ; les étiquettes sur ces HS sont les suivantes: Pour le cation du composé **I** ($\text{Zn} [\text{O}]_2 [\text{N}_2]_2^{2+}$): O2 – H1O2 ... N2 (**1**), O2 – H2O2 ... N3 (**2**), N4 – H1N4 ... N6 (**3**), C15 – H1C15 ... N1 (**4**), C19 – H1C19 ... C10 (**5**), C12 ... N2 (**6**), C13 ... C10 (**7**), C9 ... C10 (**8**), C9 ... C2 (**9**). (**Figure 14(5a)**).

Pour le cation du composé **II** ($\text{Cd} [\text{O}]_2 [\text{N}_2]_2^{2+}$): O2 – H2O2 ... N3 (**1**), O2 – H1O2 ... N2 (**2**), N4 – H1N4 ... N6 (**3**), C15 – H1C15 ... N1 (**4**), C11 – H1C11 ... N6 (**5**), C8 – H1C8 ... C4 (**6**), C8 – H1C8 ... C1 (**7**), C13– H1C13 ... C6 (**8**) et C13 ... N1 (**9**). (**Figure 14(5b)**).

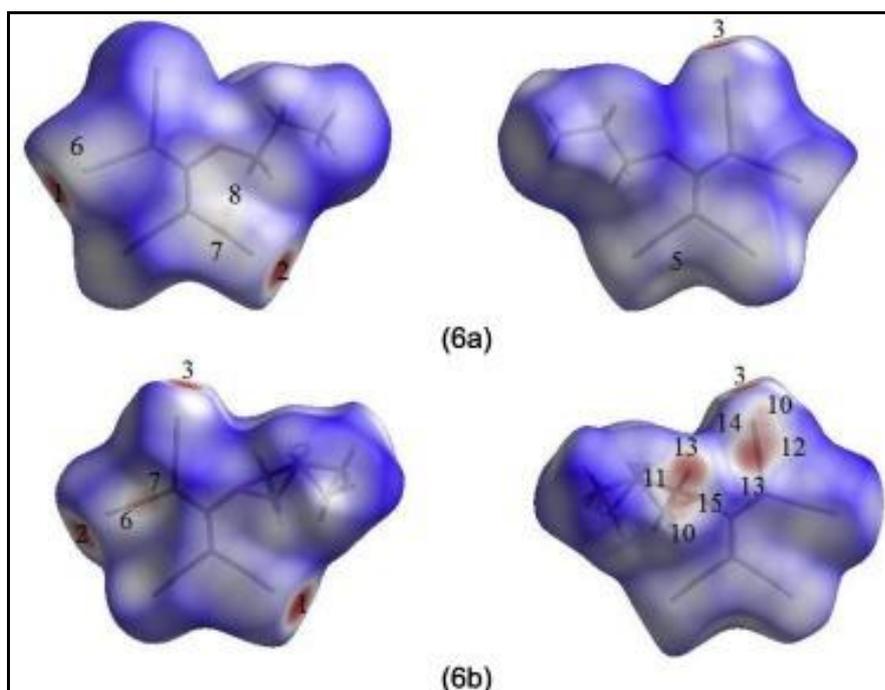


Figure 15. Vues des surfaces d'Hirshfeld dans deux orientations pour l'anion (*tcnopr-*) de **I** et **II**.

Les surfaces d'Hirshfeld (HS) sont cartographiées avec \mathbf{d}_{norm} . Les étiquettes similaires sont présentées dans la **Figure.14** et les autres étiquettes sont les suivantes: C18 – H1C18b ... N6 (**10**), C18 – H2C18b ... N6 (**11**), C18 – H2C18b ... C7 (**12**), C18 ... H2C18b ... C1 (**13**), C18b ... C7 (**14**) et C18b ... N6 (**15**). (**Figure.15 (6b)**).

On observe plusieurs petites taches rouges pâles dans les HS apparentés de **I** et **II**, qui sont en accord avec l'existence de faibles interactions C – H ... N. Dans ces interactions, certains des atomes de carbone des groupements pyridiniques agissent comme donneurs et certains des atomes d'azote des anions agissent comme accepteurs **Figure 14 (5a)**: étiquette **4**, **Figure 14. (5b)**: étiquettes **4** et **5**, **Figure 15. (6b)**: étiquettes **10** et **11**).

Il y a aussi des interactions C – H ... C significatives dans les HS de **I** et **II** qui apparaissent sous forme de petites zones rouges vives sur les **Figure 14 (5a)** et **Figure15. (6a)** (étiquette **5**), **Figure 14. (5b)** (étiquettes **6–8**) et **Figure 15. (6b)** (étiquettes **6, 7, 12 et 13**). Les zones brillantes restantes correspondent à de courts contacts C ... C et C ... N en **I** et **II** (**Figure14. (5a)** et **Figure15. (6a)**: étiquettes **6–9**, **Figure14. (5b)**: étiquette **9**, **Figure 15. (6b)**: étiquettes **14,15**).

Les taches rouges marquées de **10** à **15** dans les HS du composé **II** sont dues à l'interaction de deux (tcnopr)- anions, via la chaîne b du groupement désordonné CH₃CH₂CH₂ au sein d'un anion et via la partie nitrile appartenant à un autre anion (**Figure 10(c)**). Ces interactions ne se produisent que dans la structure de **II**. Ces contacts ne seront pas abordés plus en détail car ils ne représentent pas un contact réel dans la structure cristalline et les configurations formant des troubles ne se produisent pas dans la même cellule unitaire. Comme discuté ci-dessus dans la section de description structurale, dans les deux structures, il existe des interactions anion ... π entre certains des atomes d'azote de (tcnopr)- anion et anneaux pyridyle aromatiques de ligands coordonnés. Ces interactions peuvent être considérées comme faibles. Le HS mappé avec la fonction d'indice de forme illustre de manière concluante les interactions anions ... π . Cette carte a été généralement donnée pour la structure de **I**, sur la **figure 16**, qui inclut plus d'interactions anion... π par rapport à celle de la structure de **II**.

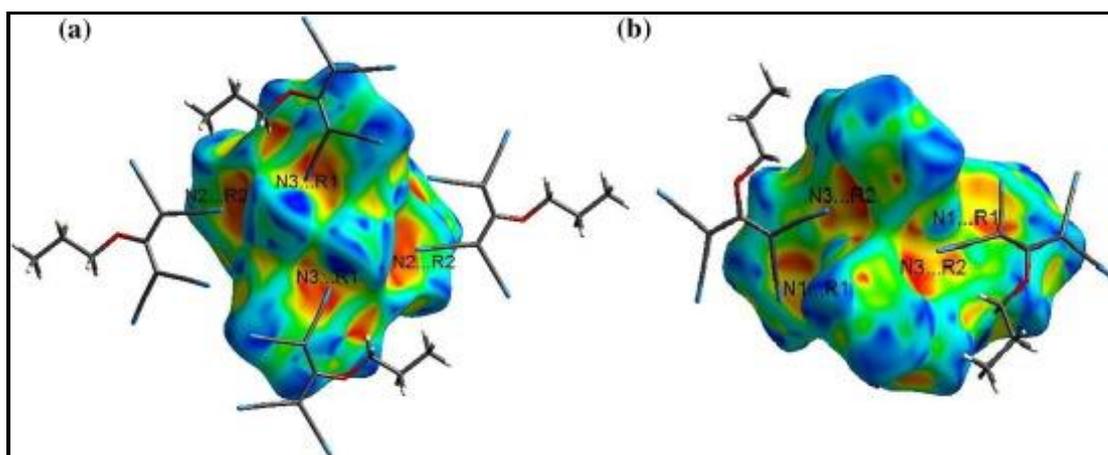


Figure 16. Surface d'Hirshfeld du cation $Zn [O]_2[N2]_2^{2+}$ cartographiée avec la fonction d'indice de forme, montrant la présence d'interactions anion- π . (Les anions en interaction sont représentés dans 2 orientations (a) et (b)).

Enfin, afin d'obtenir plus d'informations sur l'emballage des cristaux, les empreintes 2D bidimensionnelles pour les composés **I** et **II** ont été analysés (**Figures. 17 – 20**). Les graphiques d'empreintes digitales complètes du cation complexe Zn et du contre-anion associé sont représentés sur **les Figures. 17(a)** et **18(a)**. Pour le composé Cd, deux fichiers d'entrée ont été construits (**IIa** et **IIb**) et les FP complets de cations et d'anions dans **IIa** et **IIb** sont montrés sur **les Figures. 19(a), 19(e)** (cations), **20(a)** et **20(e)** (anions).

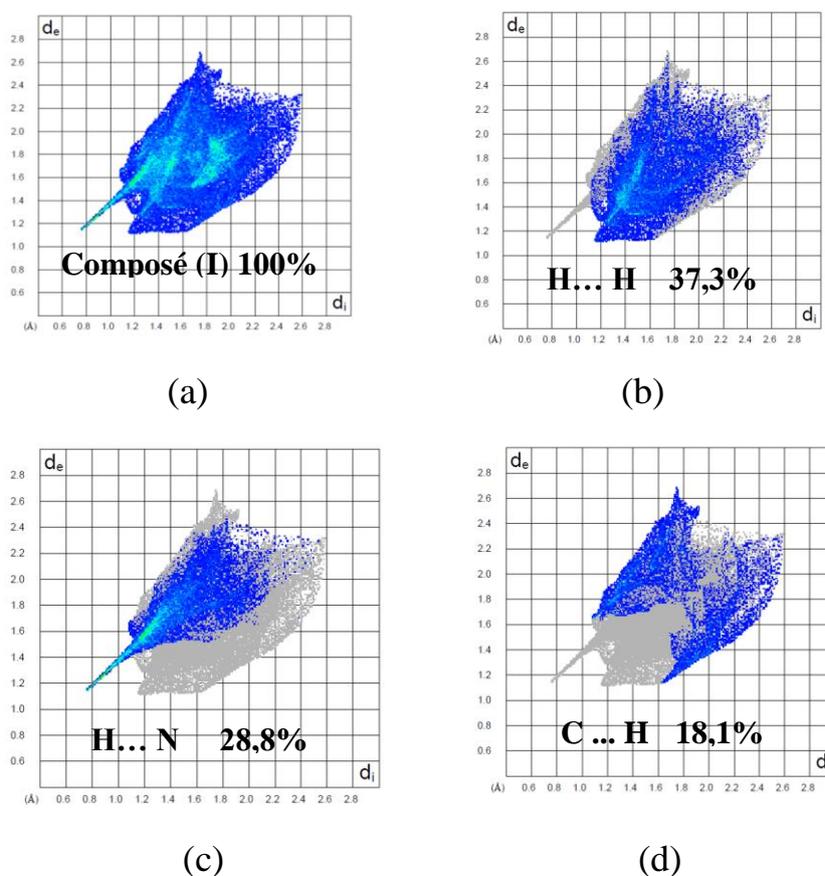


Figure 17. Empreintes 2D représentant des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld du cation $Zn [O]_2 [N_2]_2^{2+}$ (**I**).

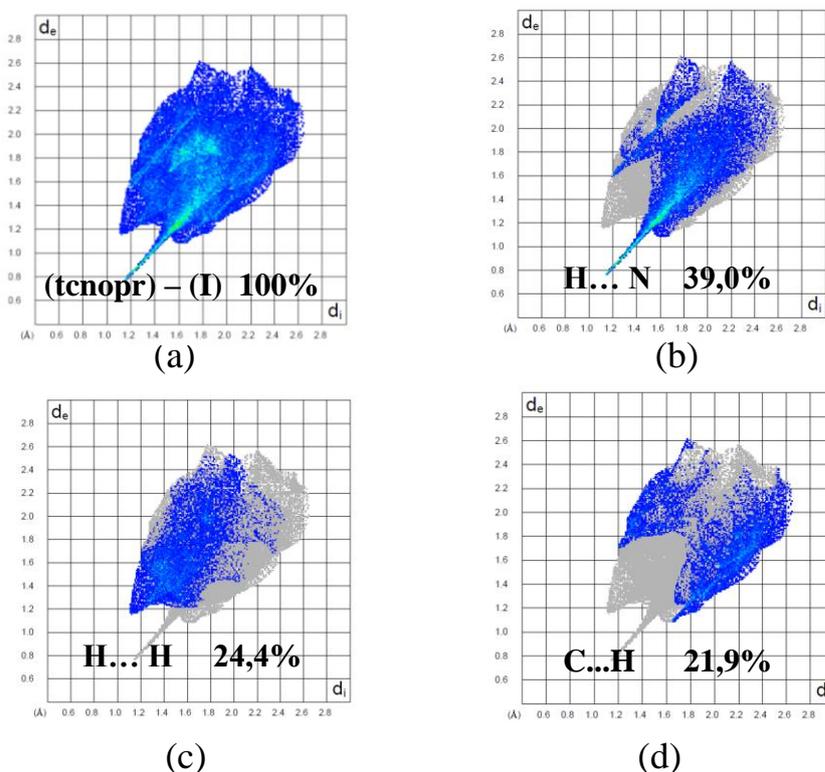


Figure 18. Empreintes 2D du (tcnopr)- anion du composé **I**

Les graphiques d'empreintes digitales décomposées montrent que les pourcentages d'interactions dans les composés **I** et **II** sont très proches les uns des autres. L'étude de ces parcelles pour les composants cationiques a montré que les forces $H \cdots H$ de Van der Waals représentent la principale contribution apportée par les cations (37,3% dans **I** **Figure.17(b)**, 35,9% dans **IIa**, **Figure. 19(b)** et 37,9% dans **IIb**, **Figure. 19(f)**).

Pour les anions (tcnopr), les interactions $N \cdots H / H \cdots N$ (39,0% dans **I** et 41,6% dans **IIa** et 43,2% dans **IIb**) ont les contributions les plus élevées au total des HS anioniques et apparaissent comme des pointes distinctes et courtes dans le FP associés (**les figures 18(b)**, **20(b) et 20(f)**). Les tracés d'empreintes digitales $H \cdots N$ dans les cations $M [O]_2 [N]_2$ ont plus de concentration de points dans la partie supérieure de la diagonale du tracé, ce qui est dû au fait que les accepteurs d'azote des liaisons H sont situés à l'extérieur de la surface .

Les contacts les plus courts (c'est-à-dire de + d_i) près de 2,0 Å dans les parcelles d'empreintes digitales $H \cdots N$ des deux structures correspondent aux atomes aquatiques H interagissant avec N atomes de fragments anioniques (**figures 17(c)**, **19(c) et 19(g)**). Ces interactions sont responsables de la formation de réseaux 3D des structures **I** et **II**.

Les contacts courts C ... H / H ... C sont les autres interactions importantes en **I** et **II** avec des portions de contribution presque égales aux cristaux, qui sont représentées par deux pointes courtes dans les empreintes 2D correspondants (**Figures. 17(d) – 20(d), 19(h) et 20(h)**). En plus des interactions susmentionnées, certains autres contacts étroits tels que C ... C, C ... N et O ... H existent dans les structures cristallines **I** et **II**, qui ont des portions de participation assez petites dans les surfaces totales d'Hirshfeld.

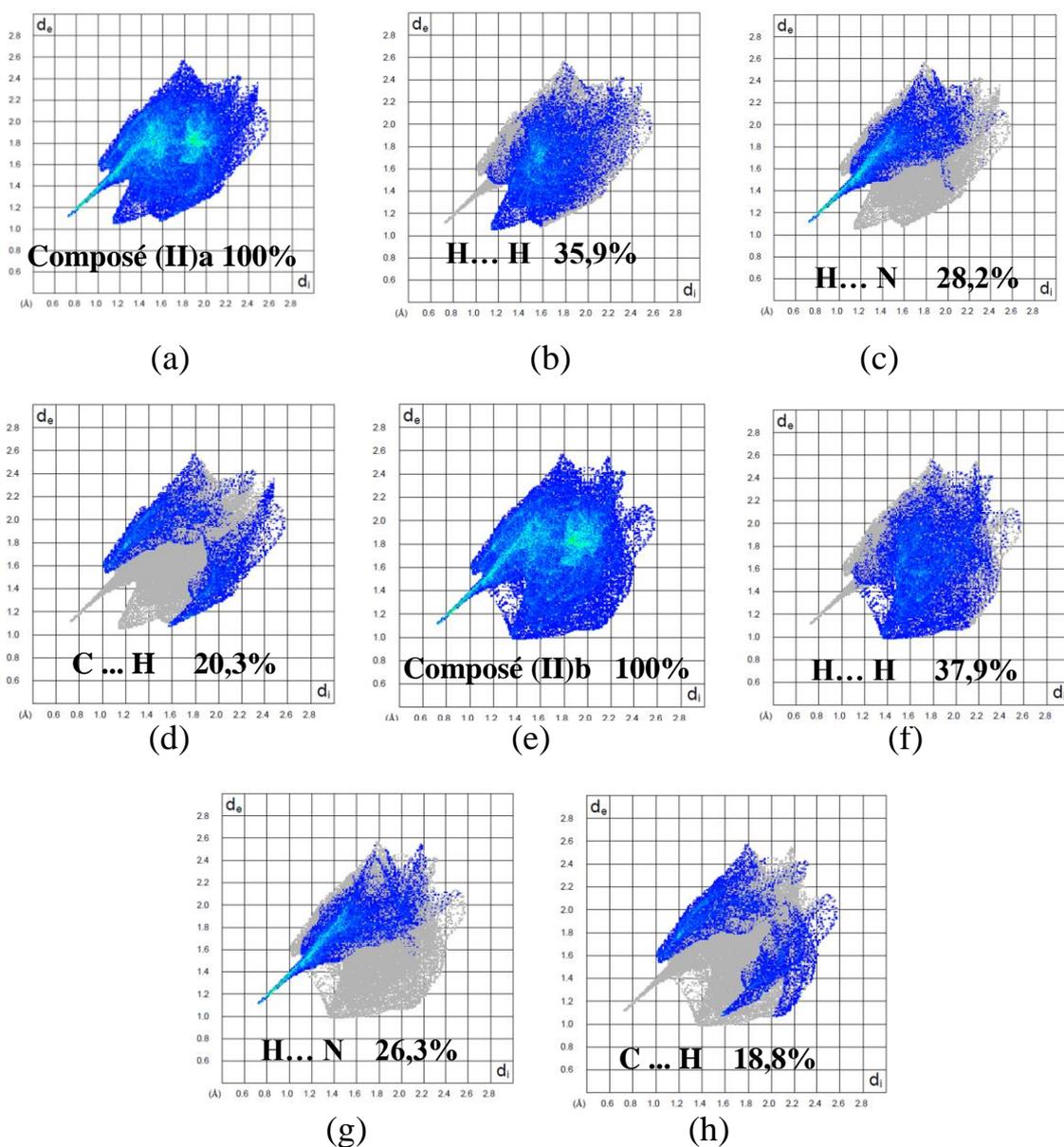


Figure 19. Empreintes 2D représentant des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld du cation $Cd [O]_2 [N_2]_2^{+2}(II)$: pour le cation **II(a)**: (a), (b), (c) et (d) et pour le cation **II(b)**: (e), (f), (g) et (h).

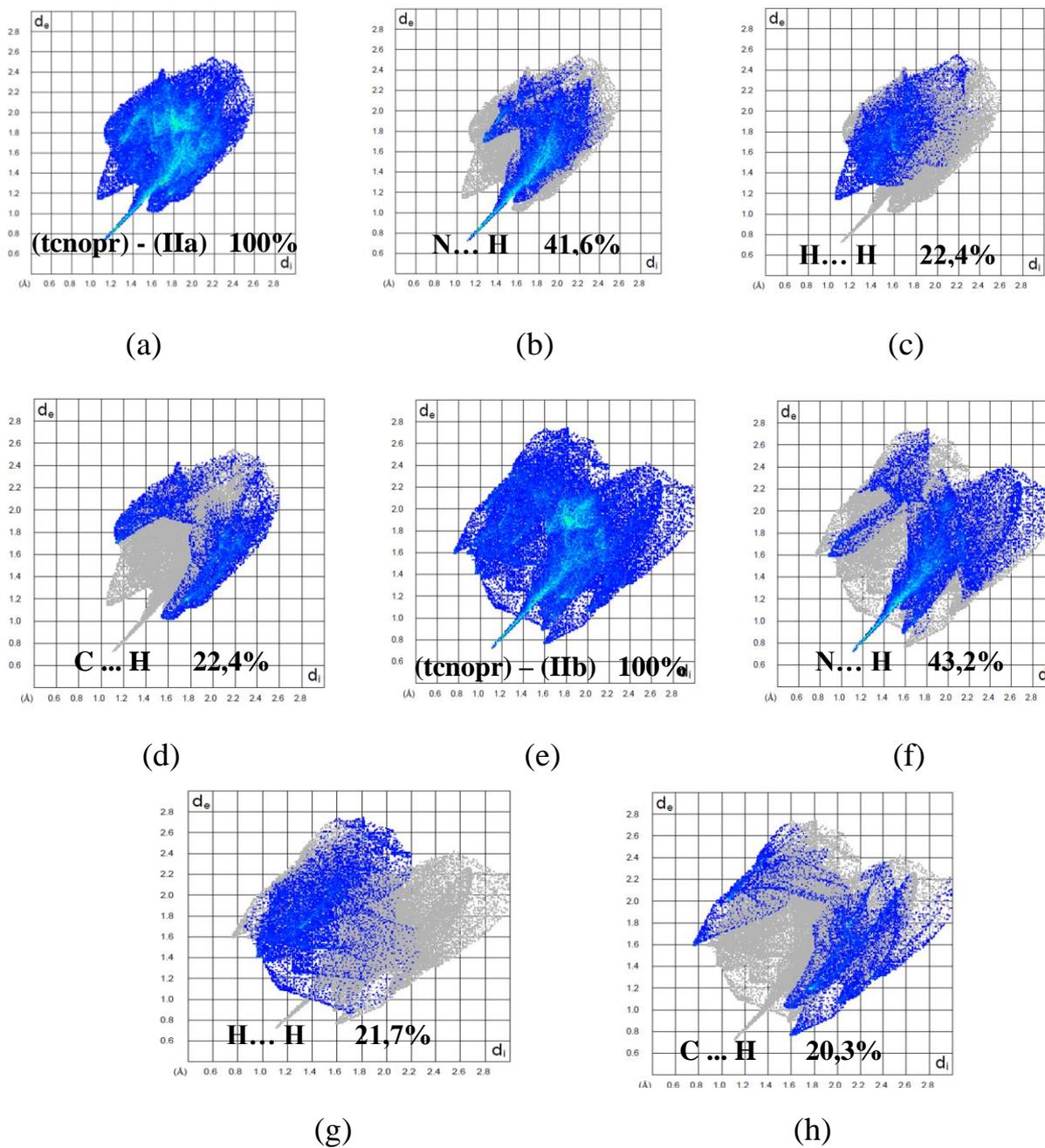


Figure 20. Empreintes 2D du (tcnopr)- anion du composé II (IIa et IIb)

II(a) : (a), (b), (c), (d) et II(b) : (e), (f), (g), (h)

V. Étude des propriétés de luminescence :

Les propriétés de luminescence ont été étudiées par les spectres d'excitation et d'émission à l'état solide.

V-1. Spectres d'émission et d'excitation :

Les spectres d'excitation et d'émission des deux composés **I** et **II** ont été enregistrés à température ambiante et à l'état solide à l'aide d'un spectrofluorimètre de type Shimadzu RF-5301PC équipé d'un porte-échantillon Shimadzu, sur des phases cristallines pures et sont représentés sur les figures 21a et 21b.

Le composé **I** excité avec une lumière visible de 465 nm montre une émission relativement faible. Une seule bande large a été observée dans le spectre d'émission avec un maximum à environ 520 nm, ce qui peut être attribué à la transition ligand $\pi-\pi^*$ basée sur des études rapportées par la littérature [21-25]. Le spectre d'excitation du composé **I** (Zn) contient une bande large avec un maximum à 465 nm (Figure 21a). Ce composé présente une émission de la lumière verte.

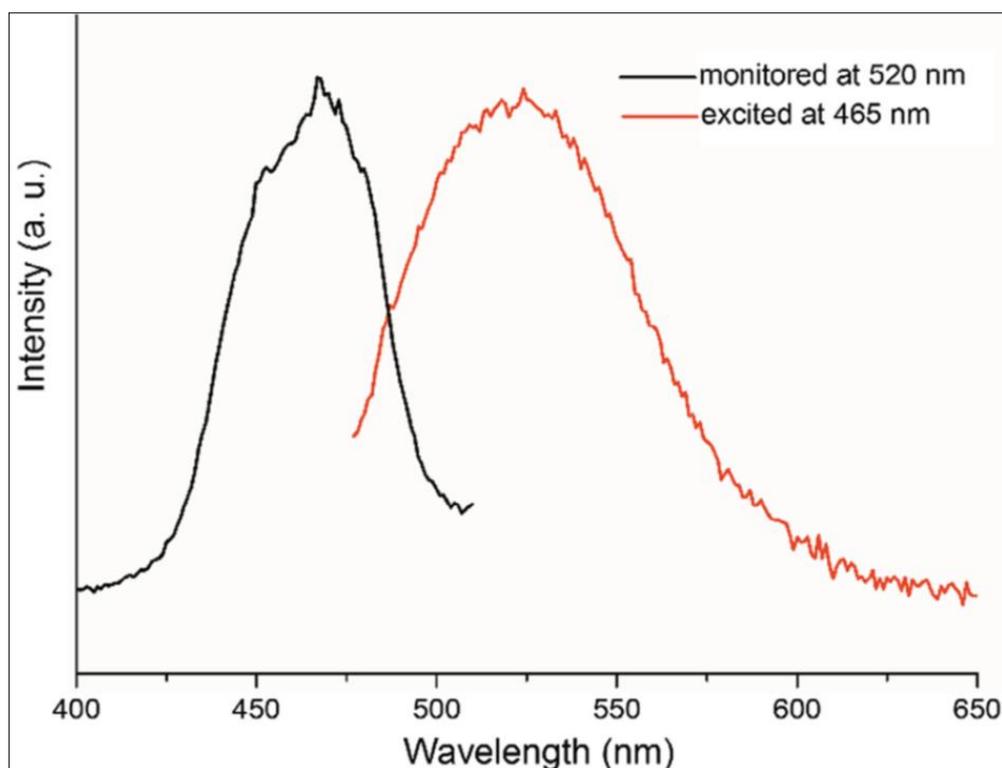


Figure 21a. Excitation (spectre de couleur noir) et émission (spectre de couleur rouge) à l'état solide et à température ambiante du composé **I**.

Sous irradiation à une lumière UV de 380 nm, le composé **II** présente une émission moyennement intense. Le spectre d'émission du composé **II** consiste en un seul pic large de 450 nm à 650 nm avec un maximum autour de 470 nm, qui peut également être attribué à la transition ligand $\pi - \pi^*$ [21-25]. Le spectre d'excitation du composé **II** (Cd), montre une bande large avec un maximum à 380 nm (**Figure 21b**). Ce composé présente une émission moyenne de la lumière bleue.

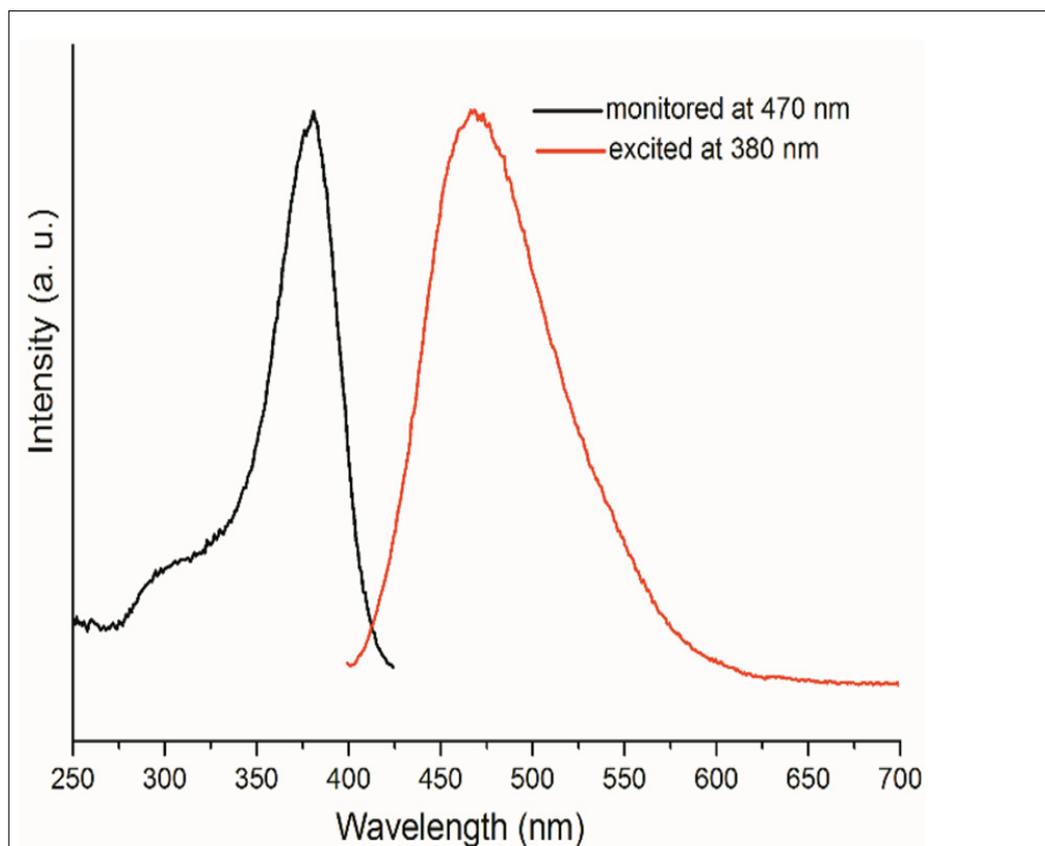


Figure 21b. *Excitation (spectre de couleur noir) et émission (spectre de couleur rouge) à l'état solide et à température ambiante du composé II.*

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses, les caractérisations structurales et spectroscopiques de deux nouveaux complexes isostructuraux de coordination mononucléaires de Cd(II) et de Zn (II) de formules générales $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2,2}'\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$ et $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2,2}'\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$ qui ont été préparés par voie hydrothermale en faisant réagir de l'acétate de Zn (II) ou de Cd (II) avec l'anion de polynitrile 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxy-propénide (tcnopr-) en présence de la 2,2'-dipyridylamine (dpa) en tant que co-ligand.

Ces deux nouveaux composés ont été spectroscopiquement et cristallographiquement caractérisés. L'étude structurale a montré que ces complexes cristallisent dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique et présente une structure discrète.

Les deux cations métalliques (Zn^{II} et Cd^{II}) situés sur un axe de symétrie d'ordre 2 sont coordonnés à deux atomes d'oxygène provenant des ligands aqua et quatre atomes d'azote appartenant aux co-ligands chélates 2,2'-dpa en position cis, formant ainsi autour de chaque cation (Zn^{II} ou Cd^{II}) un environnement octaédrique déformé.

Les structures tridimensionnelles des deux complexes peuvent être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes de monomères (cation métallique ($\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cd}^{\text{II}}$) coordonné à deux molécules de la 2,2'-dpa ainsi que deux molécules d'eau) et de chaînes des ligands (tcnopr-) non coordonnés, ces chaînes sont connectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires modérément fortes du type N—H---N et O—H---N.

Des interactions du type N—H ... π sont également observées entre les cycles aromatiques de la 2,2'-dpa et les atomes d'azote (N1, N2, N3) des groupements nitrile CN de l'anion tcnopr-.

Une étude d'analyse de surface d'Hirshfeld a été réalisée pour visualiser les liaisons hydrogène modérées et faibles ainsi que les interactions anions... π dans ces structures.

Quant aux propriétés de luminescence étudiées, les deux complexes présentent une luminescence modérée à faible à l'état solide à température ambiante. Ils suggèrent donc une voie potentielle pour les émetteurs supramoléculaires de lumière bleue pour (Cd) et de lumière verte pour (Zn).

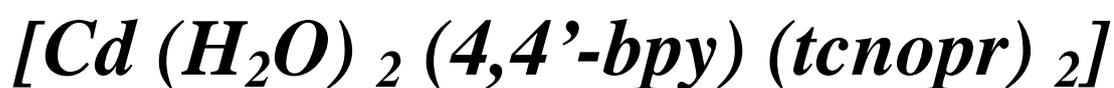
VI. Références :

- [1] F. Thetiot, S.F. Triki, et al, *Polyhedron* 22, 1837, (2003).
- [2] L. Palatinus et G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* 40, 786, (2007).
- [3] V. Petricek, M. Dusek, et al, *Z. Kristall.* 229, 345 (2014).
- [4] Farrugia, L. *J. J. Appl. Cryst.* 30, 565 (1997).
- [5] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; et al, *J. J. Appl. Cryst.* 39, 453, (2006).
- [6] Diamond, Crystal Impact GbR ver 3.1e, Bonn (Germany) (2007).
- [8] Z. Setifi, K.V. Domasevitch, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C* 69, 1351, (2013).
- [7] A. Addala, F. Setifi, et al, *Polyhedron*, 87, 307, (2015).
- [9] Z. Setifi *Thèse de doctorat, Université de Constantine* (2012).
- [10] Steiner. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48, (2002).
- [11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68, 441, (1964).
- [12] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, et al, *Chem. Commun.* 3814, (2007).
- [13] S.K. Seth, *Cryst. Eng. Comm* 15, 1772, (2013).
- [14] M.A. Spackman et J.J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm*, 4, 378-392 (2002).
- [15] Hirshfeld, F. L., *Theoretica Chimica Acta*, 44, 129-138, (1977).
- [16] Spackman, M. A. et Byrom, P. G., *Chemical Physics Letters*, 267, 215-220, (1997).
- [17] McKinnon, J. J.; Spackman, et al, *Acta Crystallographica Section B*, B60, 627-668, (2004).
- [18] Spackman, M. A. et Jayatilaka, D., *Cryst. Eng. Comm*, 11, 19-32, (2009).
- [29] McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D et al, *Chemical Communications*, 3814-3816 (2007).
- [20] Parkin, A.; Barr, G.; et al, *Cryst. Eng. Comm.* 9, 648-652, (2007).
- [21] S. Majumder, L. Mandal, et al, *Inorg. Chem.* 51, 8739, (2012).
- [22] Z. Li, A. Dellali, J. Malik, et al, *Inorg. Chem.* 52, 1379, (2013).
- [23] B. Dutta, P. Bag, U. Flörke, et al, *Inorg. Chem.* 44, 147, (2005).
- [24] W. Chen, Q. Peng, et al, *Cryst. Growth Des.* 8, 564, (2008).
- [25] S. Banthia et A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 110, 6437, (2006).

Chapitre III

*Complexes de Cd et Zn à base de
polynitrile*

Etude des systèmes de :



I. Introduction :

Ces dernières années, les composés de coordination des métaux de configuration électronique d^{10} comprenant du zinc^(II) et du cadmium^(II), associés à une variété de ligands polypyridiniques, ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés de luminescence intéressantes [1–7].

L'utilisation d'anions polynitrile comme ligands seuls ou en combinaison avec des co-ligands neutres, est une stratégie très polyvalente et efficace pour développer des architectures moléculaires avec différentes topologies, en raison de leur flexibilité géométrique et de leur capacité à coordiner et à ponter plusieurs ions métalliques de différentes manières [8– 14].

En plus de leurs groupements nitriles coordinants, la présence d'autres groupements considérés comme donneurs potentiels tels que –OH, –SH ou –NH₂, au sein des anions polynitriles, ainsi que leur rigidité et leur forte délocalisation électronique, peuvent conduire en association avec les métaux de transition à l'élaboration de nouveaux complexes polymériques présentant des propriétés magnétiques [15–21] et/ou luminescentes [22–24]. Outre la coordination via les groupements nitrile, ils peuvent également générer des liaisons hydrogène à travers des molécules d'eau coordonnées ou non coordonnées au métal.

Étant donné le rôle très important de ces ligands anioniques, nous nous sommes intéressés à utiliser deux types de ces ligands à savoir le (tcnoet-) et le (tcnopr-) (Schéma 2), qui en combinaison avec un co-ligand pontant les ions de Cd^(II) ou Zn^(II), dans notre cas, la 4,4'-bipyridine, permettent de générer des structures étendues, comme observé lors de notre étude. Ce type de ligand joue donc le rôle d'un espaceur pontant (Schéma 1).

Dans ce chapitre nous présentons donc la synthèse, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, la caractérisation par spectroscopie IR, l'analyse élémentaire, la stabilité thermique ATG/ATD et DTG ainsi que l'étude des propriétés de luminescence de trois nouveaux polymères à base de Cd^(II) et Zn^(II).

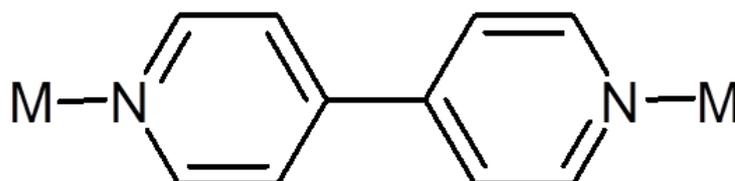


Schéma 1: Modes de coordination de la 4,4' bipyridine.

II. Synthèses et caractérisations par spectroscopie IR :

II-1. Synthèse :

II-1-1. Synthèse de K (tcnoet) et K (tcnopr) :

Les deux sels de cyanocarbanion, à savoir K (tcnoet) et K (tcnopr), ont été préparés selon les synthèses déjà rapportées par la littérature [25,26].

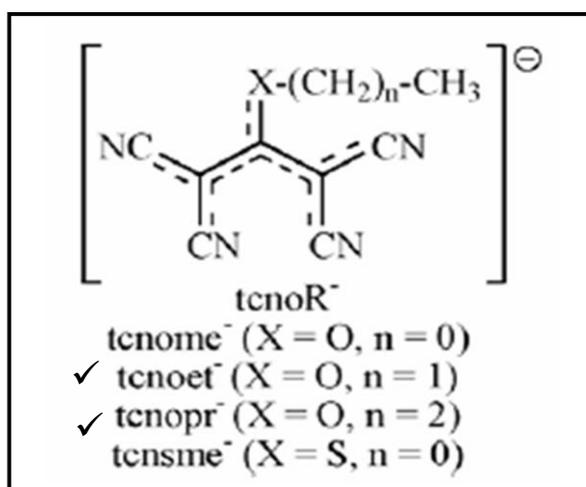


Schéma 2. Anions polynitrile

II-1-2. Synthèses des complexes I, II et III :

II-1-2-1. Synthèse du complexe [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnoet)₂] (I) :

Le composé (I) a été synthétisé par voie solvothermale sous une pression autogène à partir d'un mélange d'acétate de cadmuim dihydraté Cd (CH₃COO)₂ · 2H₂O. (0.054g, 0,2 mmole), la 4,4'-bipyridine (0.016g, 0,1 mmole) et le Ktcnoet (0.090g, 0,4 mmole) qui ont été dissous dans 20 ml d'un mélange eau-méthanol (4:1). Ce mélange a été scellé dans un autoclave revêtu de téflon et chauffé à 130 ° C pendant 48 heures. Les autoclaves sont par la suite retirés de l'étuve et refroidis dans un bain d'eau pendant une heure. Le mélange réactionnel est ensuite filtré, le filtrat a été laissé à température ambiante pour subir une évaporation lente. Des cristaux incolores du composé (I) adéquats pour la diffraction des rayons X ont été collectés. Un profil du diffractogramme de poudre du composé (I) est présenté sur **la figure S1** en annexe.

II-1-2-2. Synthèse du complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ (II) :

Le composé (II) a été synthétisé par voie aqueuse selon le mode opératoire suivant: A un mélange contenant de l'acétate de cadmuim dihydraté $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.054g, 0,2 mmole) et la 4,4'-bipyridine (0.016g, 0,1 mmole) dissous dans 10 ml d'un mélange de solvant eau/méthanol en proportion équivolumiques. Une solution aqueuse de Ktcnopr (0.080g, 0,4 mmole) dissoute dans 5 ml d'eau a été ajouté. La solution résultante a été chauffée à 90 ° C pendant 10 min en conditions normales, filtrée puis laissée à température ambiante. Après deux semaines, des cristaux jaunes du composé (II) décelables aux RX se sont formés. Ces derniers ont été alors lavés et séchés à l'air libre. Le profil du diffractogramme de poudre du composé (II) est présenté sur la **figure S2** en annexe.

II-1-2-3. Synthèse du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ (III) :

Le composé (III) a été synthétisé suivant une procédure similaire à celle du composé (II), sauf que l'acétate de cadmuim dihydraté $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été remplacé par l'acétate de zinc dihydraté $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.044g, 0,2 mmole). Des cristaux de couleur jaune du composé (III) ont été obtenus par évaporation lente de la solution résultante à température ambiante. Le profil du diffractogramme de poudre du composé (III) à base de Zn est présenté sur la **figure S3** en annexe.

Les composés obtenus et étudiés dans ce chapitre sont alors :

- $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (I)
- $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ (II)
- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ (III)

Les analyses élémentaires sur ces composés ont été effectuées en utilisant un analyseur CHN Perkin-Elmer 2400 série II, elles viennent confirmer la pureté et l'homogénéité des produits obtenus. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 1**. Les formules brutes données dans le **Tableau 2** ont été établies à partir des résultats de la diffraction des rayons X sur monocristal pour les trois complexes.

Tableau 1. Analyse élémentaire des trois complexes **I**; **II** et **III**

| Composé | Couleur | C (%) | | N (%) | | H (%) | |
|---------------|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu |
| Complexe (I) | Incolore | 49,81 | 49,79 | 20,76 | 20,54 | 3,29 | 3,41 |
| Complexe (II) | Jaune | 51,24 | 50,97 | 19,93 | 19,69 | 3,73 | 3,69 |
| Complexe(III) | Jaune | 54,91 | 54,52 | 21,36 | 21,14 | 4,00 | 3,97 |

II-2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge IR :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un domaine allant de 4000 à 500 cm^{-1} sur un spectromètre "FT-IR Bruker ATR Vertex 70. Spectromètre". Les sels de départ K (tcnoet) et K (tcnopr) ont été synthétisés et caractérisés comme précédemment décrit par la littérature [19, 23,25,26], et utilisés ainsi pour la synthèse des trois nouveaux composés. L'analyse élémentaire et les spectres infrarouges du composé **I** ont été effectués sur une phase pure, séparés manuellement sous un microscope binoculaire. Les impuretés dans l'échantillon global, sont attribuées aux produits résultant de la décomposition partielle des anions polynitriles dans les conditions solvothermales [21]. Les trois dérivés présentent des spectres dont les bandes sont assez similaires, en particulier dans la zone 2250–2150 cm^{-1} où apparaissent les vibrations d'élongation des groupements CN. On observe ainsi de fortes bandes d'absorption à 2194 cm^{-1} , 2187 cm^{-1} et 2195 cm^{-1} pour (**I**), (**II**) et (**III**) respectivement. Ces caractéristiques ne permettent en aucun cas d'anticiper une discussion concernant la coordination des groupements CN dans ces dérivés du fait que ces trois bandes d'absorption sont similaires à celles observées pour les sels de potassium de départ (Ktcnoet: 2196 (F) cm^{-1} et Ktcnopr: 2198 (F) cm^{-1}) dans lesquelles l'interaction entre les groupes CN et les ions potassium n'affecte pas significativement les bandes d'absorption des groupes nitrile. Ainsi, pour une caractérisation plus approfondie des trois nouveaux composés et en plus des caractérisations spectroscopiques IR et par analyse élémentaire, des études de diffraction des rayons X sur monocristaux, des analyses thermique et des études de luminescence ont été effectuées et rapportées ci-dessous.

III. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des trois complexes :

III-1. Enregistrement des intensités :

Pour le composé **(I)**, des monocristaux appropriés ont été sélectionnés pour une étude par diffraction des rayons X. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 95° K avec un diffractomètre à quatre cercles, Supernova de Rigaku équipé d'un détecteur CCD Atlas S2, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54184$ (Å)).

Des monocristaux appropriés des composés **(II)** et **(III)** ont été également sélectionnés pour une étude par diffraction des rayons X. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à cette fois-ci à 120° K avec un diffractomètre à quatre cercles, Gemini équipé d'un détecteur CCD Atlas S2 en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073$ Å). Les échantillons de poudre ont été quant à eux mesurés avec un diffractomètre Empyrean de PANalytical en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre dans le domaine angulaire 4.5°- 80° (2θ). Les données de ces composés ont été traitées avec le logiciel CrysAlis [27].

III-2. Résolution de la structure :

Les structures cristallines ont été résolues avec le programme SUPERFLIP [28] et affinées avec le programme Jana2006 [29] selon la méthode des moindres carrés. Les représentations graphiques ont été réalisées à l'aide des logiciels Diamond [30] et Mercury [31]. Pour ces trois complexes, les données cristallographiques et les paramètres de la collecte des données, de la résolution structurale et des affinements sont répertoriés dans le **tableau 2**. La numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les distances et les angles de liaisons des structures décrites dans ce chapitre ainsi que les diagrammes de poudre aux rayons X pour les composés **(I)**, **(II)** et **(III)** sont récapitulés dans l'annexe

Tableau 2. Données Cristallographiques des composés (I), (II) et (III).

| <i>Données cristallographiques</i> | | | |
|------------------------------------|---|---|---|
| Les complexes | I | II | III |
| Formule chimique | C ₂₈ H ₂₂ N ₁₀ O ₄ Cd | C ₃₀ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Cd | C ₃₀ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Zn |
| Masse moléculaire | 674.6 (g.mol ⁻¹). | 702.6 (g.mol ⁻¹) | 655.6 (g.mol ⁻¹) |
| Système cristallin | Monoclinique | Orthorhombique | Orthorhombique |
| Groupe d'espace (N°) | C2/c (No. 15) | Fdd2 (No. 43) | Fdd2 (No. 43) |
| Paramètres de maille | a = 12.1556(5) Å b = 11.7067(5) Å c = 21.3875(9) Å β = 99.867(3) ° | a = 11.8248(9) Å b = 45.6858(3) Å c = 11.7875(3) Å | a = 12.1413(11) Å b = 44.9388(4) Å c = 11.4963(3) Å |
| Volume | 2998.5(2) (Å ³) | 6367.9(5) (Å ³) | 6272.6(6) (Å ³) |
| Z | 4 | 8 | 8 |
| Densité calculée | 1.495 (g/cm ³) | 1.467 (g/cm ³) | 1.389 (g/cm ³) |
| Coefficient d'absorption | 6.27 (mm ⁻¹) | 0.74 (mm ⁻¹) | 0.84 (mm ⁻¹) |
| F(000) | 1360 | 2848 | 2704 |

| <i>Condition d'enregistrement</i> | | | |
|---|---|---|---|
| Diffractomètre | diffractomètre à quatre cercles (Supernova Rigaku d'Oxford Diffraction) | diffractomètre CCD à quatre cercles (Gemini d'Oxford.Diffraction) | diffractomètre CCD à quatre cercles (Gemini d'Oxford.Diffraction) |
| Température | 95(1) (K) | 120.00 (1) (K) | 120.00 (1) (K) |
| Longueur d'onde | 1.54184 (Å) | 0.71073 (Å) | 0.71073 (Å) |
| Réflexions mesurées | 4496 | 25 556 | 26 136 |
| Réflexions uniques (R_{int}) | 2656 [Rint = 0.022] | 4177 [Rint = 0.085] | 4074 [Rint = 0.062] |
| $\theta_{min} - \theta_{max}$ | 4.2° – 69.3° | 3.3° - 29.6° | 3.3° - 29.6° |
| h ; k ; l | -14/13, -13/9, -25/25 | -16/15, -61/61, -16/16 | -16/16, -56/60, -15/15 |
| <i>Affinement</i> | | | |
| Méthode d'affinement | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Rapport réflexions/paramètres | 2656/0/203 | 4177/1/213 | 4074/1/213 |
| $R_1(F^2)$ pour $I > 3\sigma(I)$ | 0.039 | 0.038 | 0.036 |
| $\omega R_2(F^2)$ pour $I > 3\sigma(I)$ | 0.104 | 0.065 | 0.077 |
| GooF | 1.75 | 1.088 | 1.01 |
| $\Delta\rho_{max}$ et $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³) | 1.63 et -1.14 | 0.95 et -0.83 | 0.67 et -0.37 |

$$R1 = S||Fo|-|Fc||/SFo|$$

$$wR2 = \{S [w (Fo2-Fc2)2] / S [w(Fo2)2]\}^{1/2}$$

$$G.O.F = \{S [w (Fo2-Fc2)2] / (Nobs-Nvar)\}^{1/2}$$

III-3. Description structurale des trois complexes :

III-3-1. Description structurale du complexe (I) :

L'analyse cristallographique du complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (I) a révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique (**tableau 2**). L'unité asymétrique est constituée d'un ion $\text{Cd}(\text{II})$, une demi molécule de la 4,4' bpy tous les deux situés sur un axe d'ordre 2, un anion tcnoet- et une molécule d'eau situés en positions générales (**Figure 1**). Il est à noter que dans ce cas le ligand 4,4' bpy bidenté pontant et symétrique engendre une structure polymérique qui s'étend le long de la direction $[0\ 1\ 0]$.

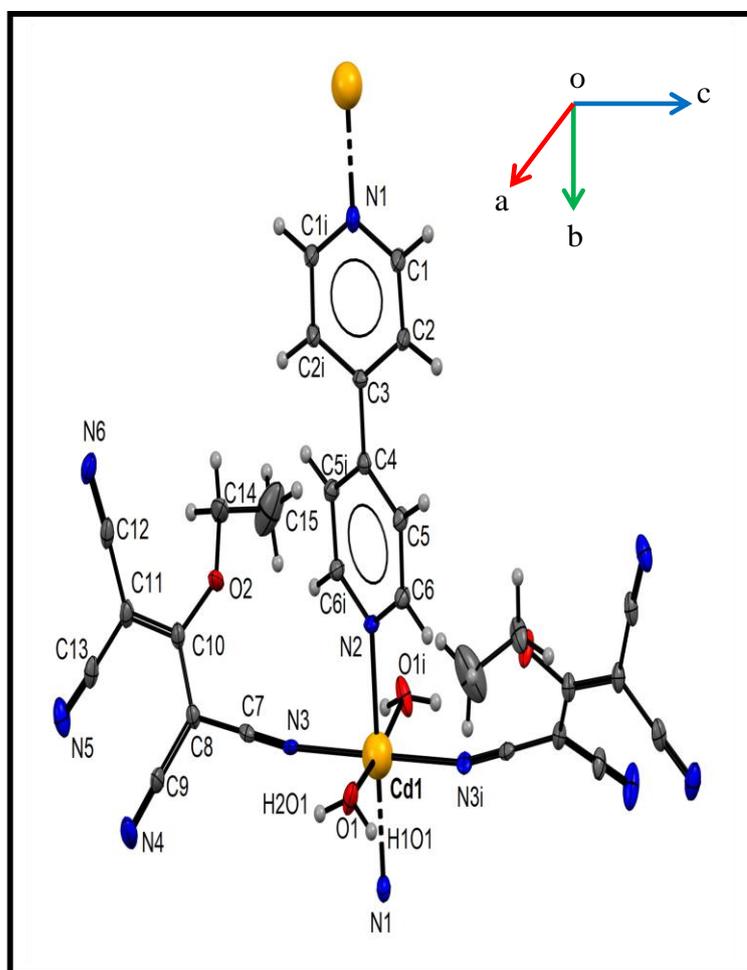


Figure 1. Représentation de l'unité asymétrique du complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (I).

Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Code de symétrie : (i) = $-x, y, -z$.

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Cd^{2+} est du type $[\text{CdO}_2\text{N}_4]^-$ et présente une géométrie octaédrique presque parfaite (**Figure 2**). Ce polyèdre est généré à partir d'un plan équatorial (CdN_2O_2), comprenant deux atomes d'azote en positions trans appartenant aux deux ligands pontant 4,4'-bpy avec des distances $\text{Cd-N1} = 2,325 (5) \text{ \AA}$ et $\text{Cd-N2} = 2,297(4) \text{ \AA}$, et deux atomes d'oxygène O1 et O1ⁱ provenant des ligands aqua ($\text{Cd-O1} = 2,301 (3) \text{ \AA}$). Les positions axiales impliquent les deux atomes d'azote N3 et N3ⁱ de deux ligands anioniques tcnoet^- monodentés ($\text{Cd-N3} = 2,347 (3) \text{ \AA}$). Les distances et angles de liaisons au sein de la sphère de coordination sont résumés dans le **tableau 3**.

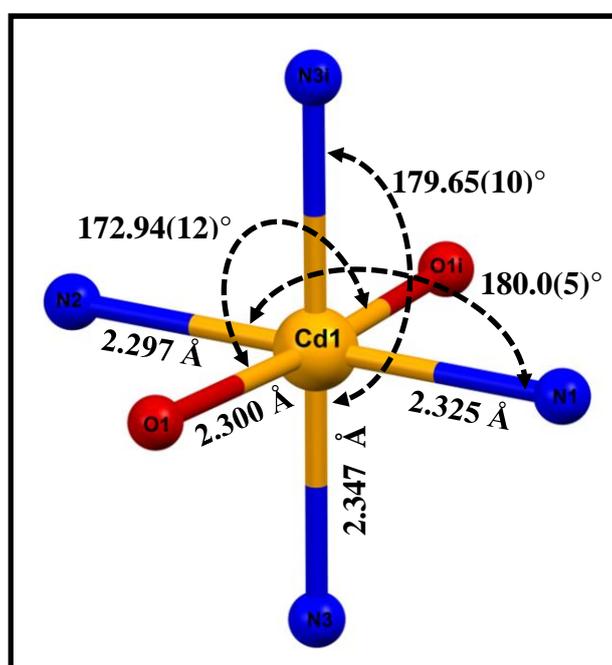


Figure 2. Représentation des distances et angles de liaisons au sein de la sphère de coordination du composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (I)

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison de la sphère de coordination observés dans le composé (**I**)

| composé I: $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnoet)_2]$ | | | |
|---|---------------|------------|-------------|
| Atomes | Distances (Å) | Atomes | Angles (°) |
| Cd1—O1 | 2.301 (3) | O1—Cd1—O1i | 172.94 (12) |
| Cd1—N3 (L) | 2.347 (3) | O1—Cd1—N3 | 91.10 (11) |
| Cd1—N2 (4,4'-bpy) | 2.297 (4) | O1—Cd1—N3i | 88.87 (11) |
| Cd1—N1 (4,4'-bpy) | 2.325 (5) | O1—Cd1—N2 | 86.47 (8) |
| | | O1—Cd1—N1 | 93.53 (8) |
| | | N3—Cd1—N3i | 179.65 (10) |
| | | N3—Cd1—N2 | 89.83 (7) |
| | | N3—Cd1—N1 | 90.17 (7) |
| | | N2—Cd1—N1 | 180.0 (5) |

Le ligand pontant 4,4'-bipy assure la jonction entre les centres métalliques à travers ces atomes d'azote N1 et N2 formant ainsi des chaînes monodimensionnelles. Ce mode pontant adopté par les ligands de 4,4' bpy a été déjà rapporté par la littérature selon des données issues de la CSD [34], mais il s'est avéré que seulement certains se présentent comme étant des structures polynucléaires [39,40]. Une étude approfondie montre que les deux hétérocycles de la 4,4' bpy forment entre eux un angle dièdre de 28.1°, une conformation beaucoup moins courante rencontrée pour le ligand pontant plan. (**Figure 3**).

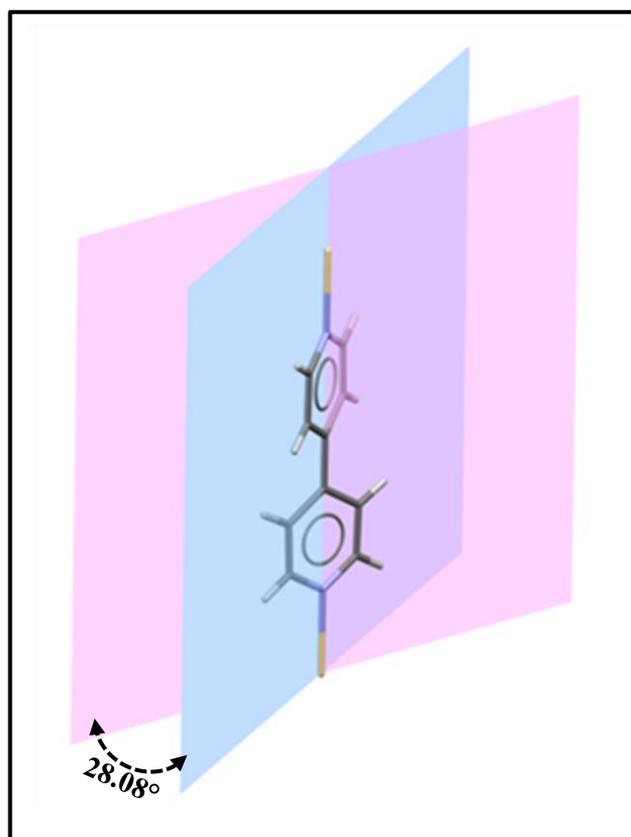


Figure 3. Angle dièdre entre les deux cycles formant le ligand
4,4'-bpy coordonné à Cd

Bien que le ligand tcnœt- (**Figure 4**) possède cinq groupements nitriles potentiellement coordinants, il se comporte dans ce cas comme un ligand monodenté et seul un bras CN est engagé dans la coordination. Un examen de près montre que cet anion s'éloigne de la planéité car les bras CN forment entre eux un angle dièdre égal à $35,2^\circ$. Cet anion est bien connu pour être très flexible. Il est à noter que pour 34 structures cristallines à base du tcnœt rapportées jusqu'à présent dans la CSD [32–34], l'angle dièdre formé entre les groupements nitriles varie dans l'intervalle $9,9^\circ$ - $43,9^\circ$. Cet anion peut être un anion libre [35,36], un ligand monodenté [19,37], un ligand pontant bidentate [25] ou tridentate [38].

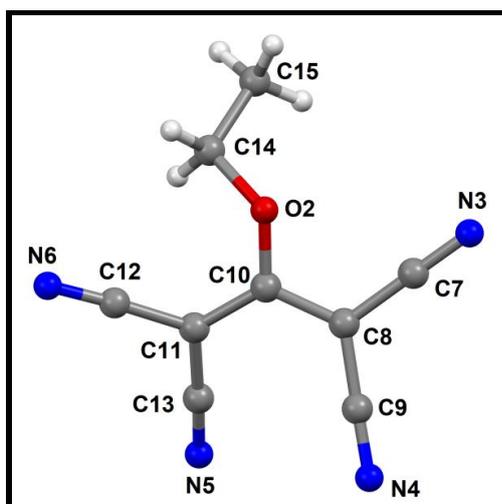


Figure 4. Structure du ligand (*tcnoet-*) dans le complexe **I**

Tableau 4. Longueurs et angles de liaison du ligand (*tcnoet⁻*) dans le composé (**I**)

| Composé I | Atomes | Distances (Å) | Atomes | Angles (°) |
|------------------|---------|---------------|-------------|------------|
| | O2—C10 | 1.333 (5) | O2—C10—C8 | 113.6 (3) |
| | O2—C14 | 1.465 (5) | O2—C10—C11 | 122.2 (3) |
| | C10—C8 | 1.408 (5) | O2—C14—C15 | 112.2 (4) |
| | C10—C11 | 1.415 (5) | C10—O2—C14 | 120.6 (3) |
| | C12—C11 | 1.411 (6) | C7—C8—C9 | 117.2 (3) |
| | C13—C11 | 1.413 (6) | C7—C8—C10 | 118.9 (3) |
| | C8—C9 | 1.418 (6) | C8—C10—C11 | 124.2 (4) |
| | C7—C8 | 1.417 (5) | C10—C8—C9 | 123.6 (3) |
| | C14—C15 | 1.472 (8) | C10—C11—C12 | 122.5 (4) |
| | N3—C7 | 1.148 (5) | C10—C11—C13 | 121.7 (4) |
| | N4—C9 | 1.149 (6) | C13—C11—C12 | 115.7 (3) |
| | N5—C13 | 1.152 (5) | N3—C7—C8 | 179.2 (4) |
| | N6—C12 | 1.161 (6) | N4—C9—C8 | 178.7 (4) |
| | | | N5—C13—C11 | 177.1 (4) |
| | | | N6—C12—C11 | 176.9 (4) |

Les polyèdres de coordination ainsi connectés par le biais du ligand pontant 4,4' bpy engendrent une chaîne monodimensionnelle 1D qui se propage le long de l'axe b comme le montre la figure 5.

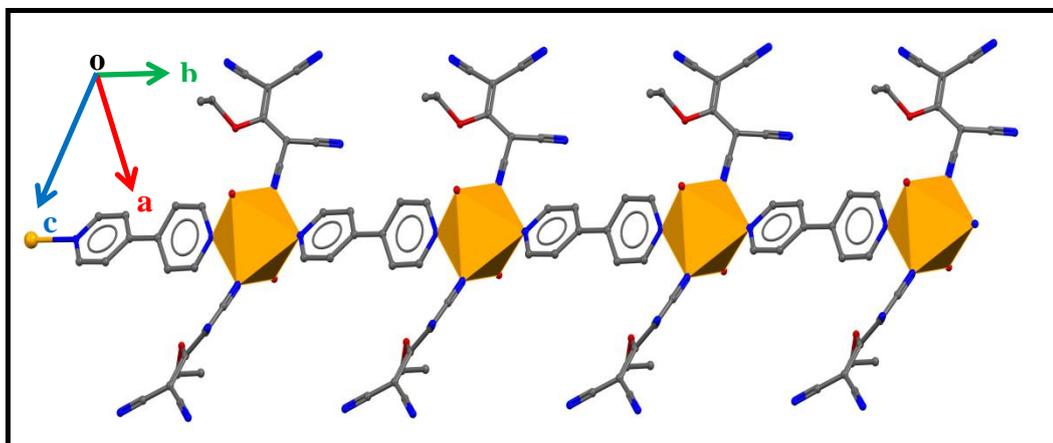


Figure 5. Représentation des chaînes 1D dans le complexe $[Cd(H_2O)_2(4,4'\text{-}bpy)(tcnoet)_2]$ (**I**).

Ces chaînes infinies qui se déploient le long de l'axe b, s'empilent pour former des couches parallèles au plan (ab) (Figures 6 et 7).

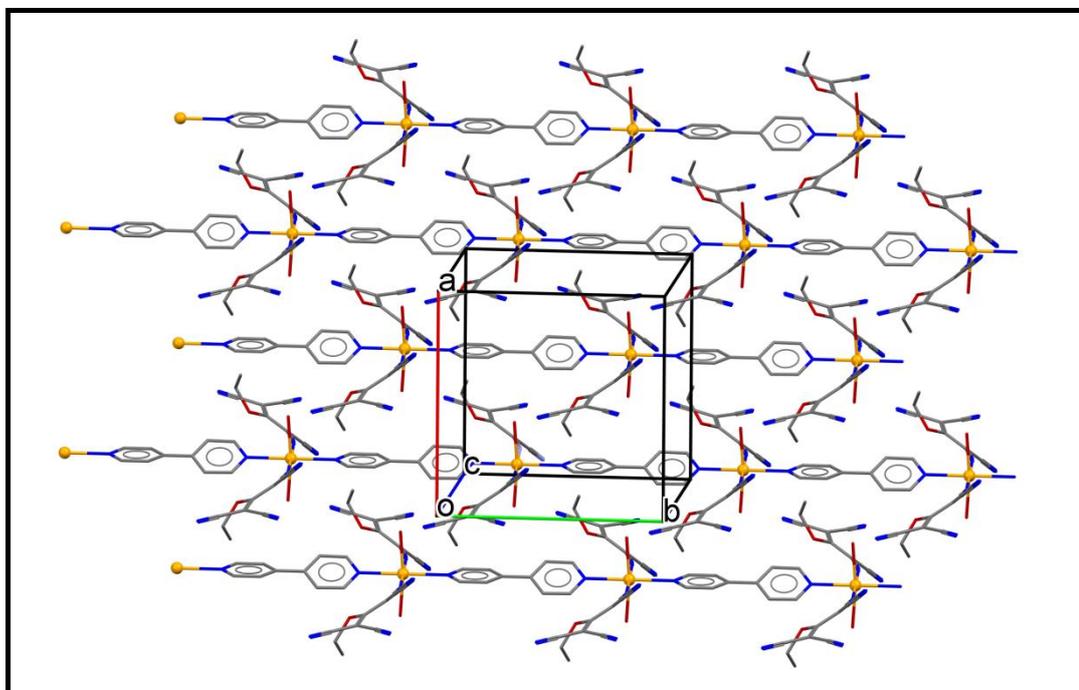


Figure 6. Représentation de l'empilement des chaînes dans (**I**) dans le plan (ab).
(Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté)

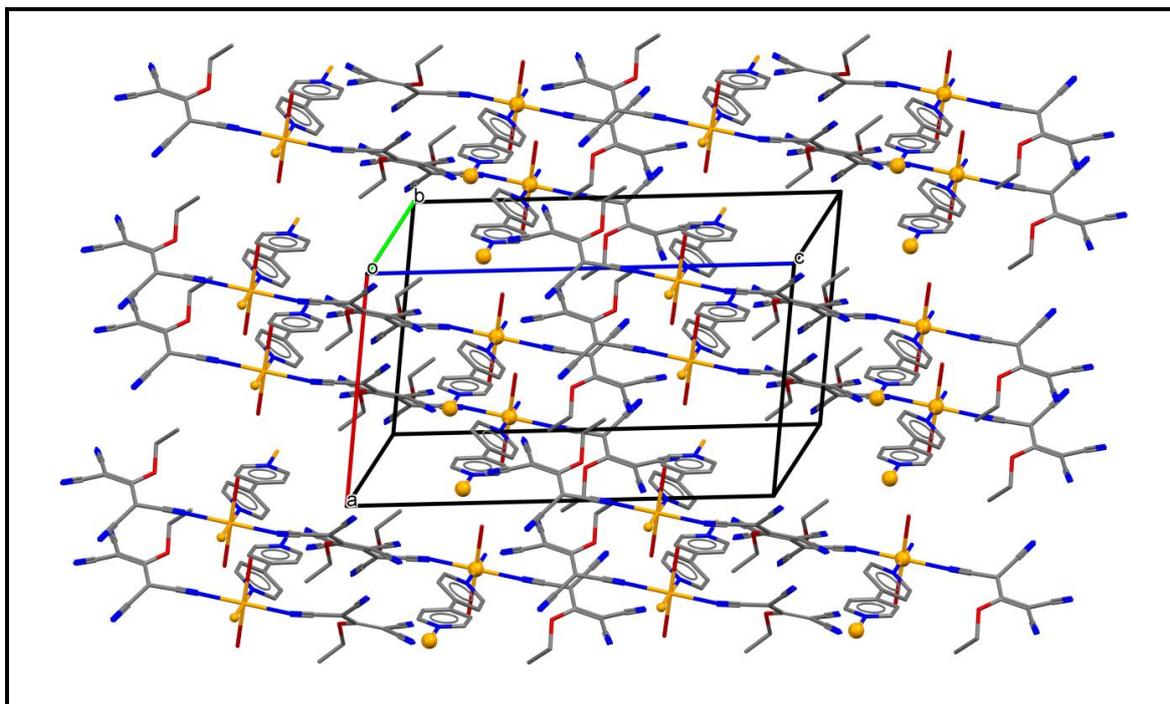


Figure 7. *Vue en perspective de l'empilement cristallin dans le complexe (I)
(Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté).*

Un examen plus approfondi de la structure permet de mettre en évidence que la cohésion dans de l'ensemble de la structure est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène interchaînes de force modérée du type O-H...N. Ces interactions s'établissent entre les atomes d'azote N5 et N6 appartenant aux groupements nitriles du ligand (**tcnoet-**) et l'atome d'oxygène O1 des molécules d'eau adjacentes via les atomes d'hydrogène H1 et H2 comme représenté sur **la figure 8**.

L'étude de ces interactions de type hydrogène interchaînes met en évidence des motifs sous forme d'anneaux centro-symétriques de type R_2^2 (**20**) qui assurent la liaison entre les chaînes adjacentes via les molécule d'eau de coordination jouant le rôle de donneurs et les groupements cyanure non coordonnés C13≡N5 et C12≡N6 jouant le rôle d'accepteurs.

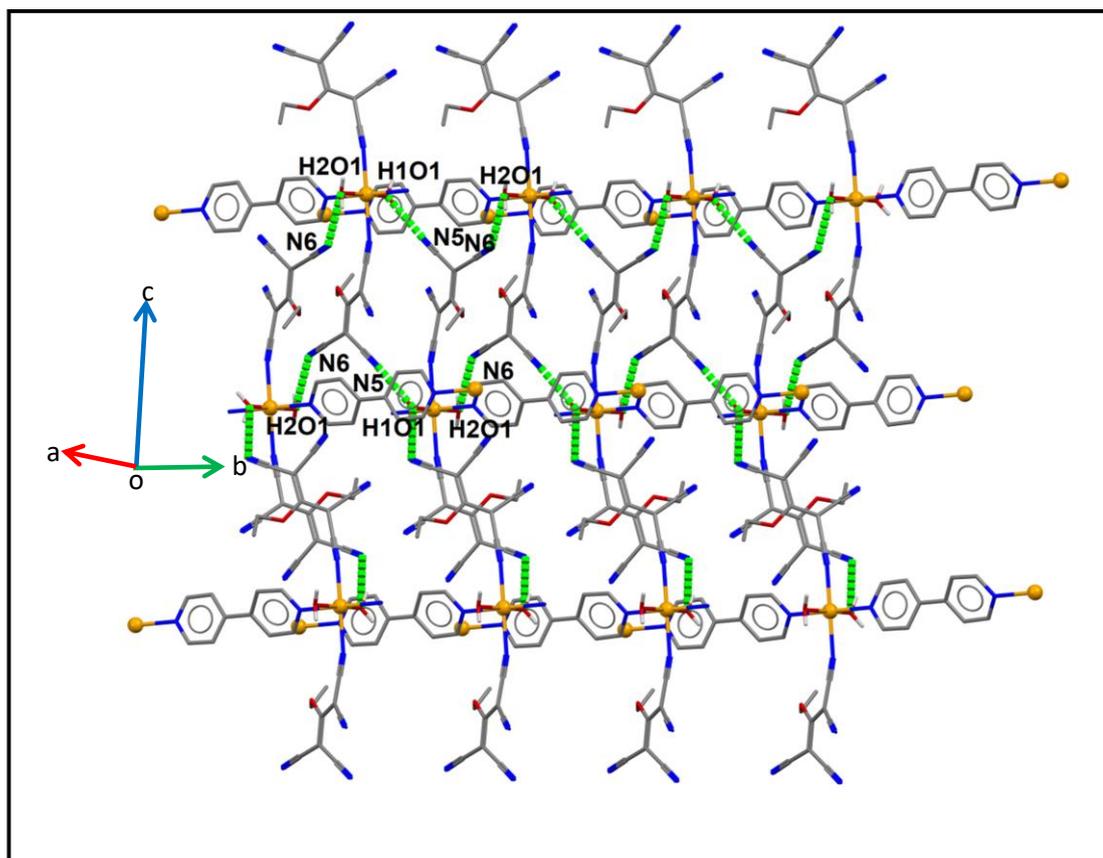


Figure 8 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (**I**) via les liaisons hydrogène.

Au sein des chaînes, la connexion entre les molécules est assurée par l'interaction entre l'atome d'azote N6 appartenant à l'anion (**tcnoet**⁻) et l'atome d'oxygène O1 provenant de la molécule d'eau adjacente *via* l'atome d'hydrogène H2 [$d(\text{O1}\dots\text{N6}^v) = 2.889(5) \text{ \AA}$, $\angle\text{O1-H2O1}\dots\text{N6}^v = 153(5)^\circ$, code de symétrie (**v**) : $-\text{x}, -\text{y}, -\text{z}$]. Ceci engendre un enchaînement de cycles ayant le motif \mathbf{R}_2^2 (**20**) centro-symétriques. La distance minimale entre les centres métalliques des chaînes adjacentes est de l'ordre de 8.438 \AA . (**Figure 9**).

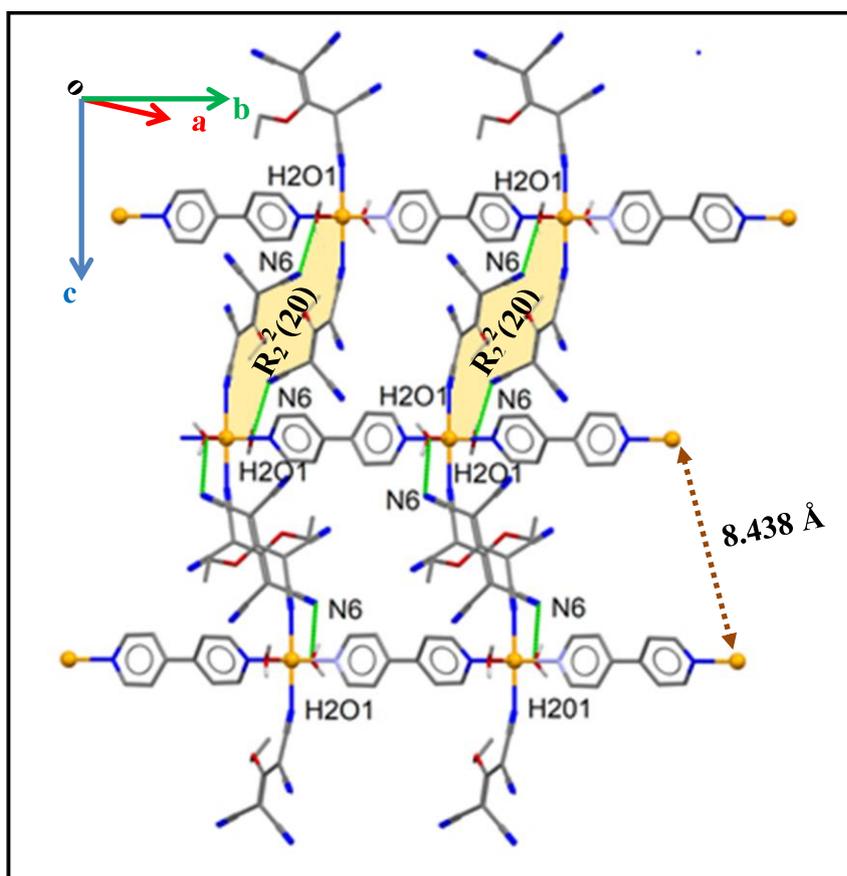


Figure 9. Représentation des chaînes du composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (**I**) dans le plan (**ab**). Via les atomes d'hydrogène

La structure de ce complexe se développe donc sous forme de couches parallèles au plan (**ab**). Ces couches sont interconnectées à l'aide des interactions de type hydrogènes entre l'atome d'azote N5 du ligand (**tcnoet**-) et l'atome d'oxygène O1 du ligand aqua adjacent via l'atome l'hydrogène H1 [$d(\text{O}1 \dots \text{N}5^{\text{iv}}) = 2.771(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{O}1\text{-H}1\text{O}1 \dots \text{N}5^{\text{iv}} = 170(6)^\circ$, code de symétrie (**iv**): $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$]. Ceci donne lieu à un enchaînement des cycles avec un motif $\text{R}_2^2(20)$ centro-symétriques (**Figure 10**).

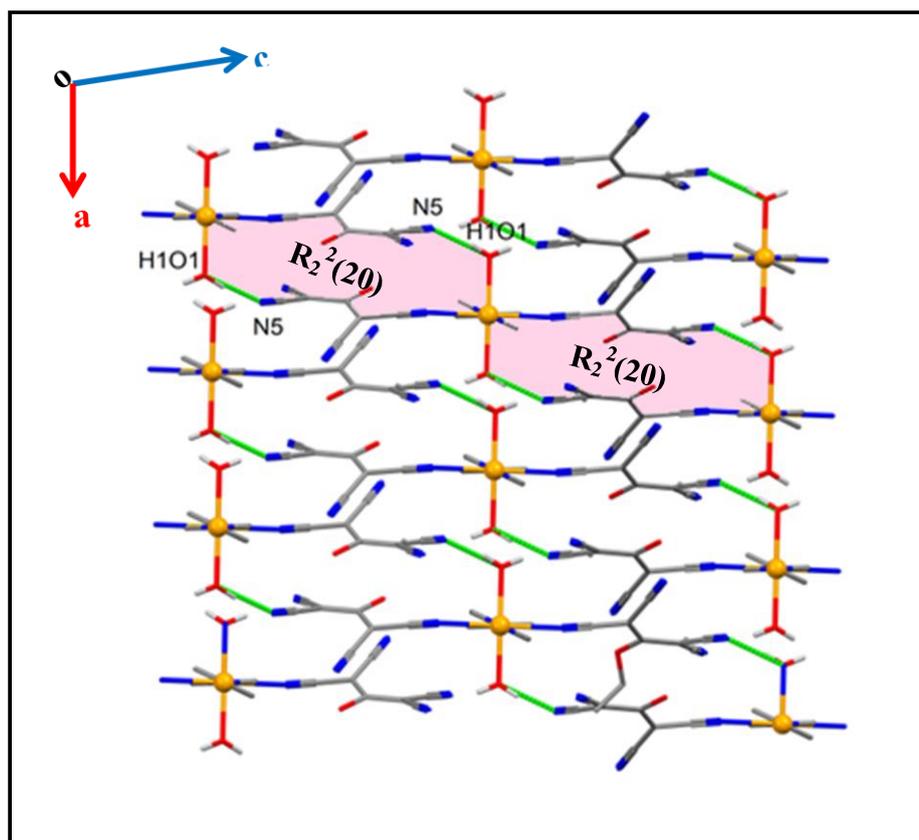


Figure 10. Représentation des couches du composé $[Cd(H_2O)_2(4,4'\text{-bpy})(tcnoet)_2]$ (I) dans le plan (ac) via les atomes d'hydrogène (la partie éthyle du ligand (tcnoet) a été omis pour raison de clarté).

On pourrait déduire de la structure cristalline observée que la nature polymérique du composé est limitée à un système 1D en raison du mode de coordination monodenté du ligand tcnoet-, cependant l'implication des molécules d'eau dans la liaison hydrogène renforce l'empilement cristallin et assure la tridimensionnalité de la structure. (**Figure 11**). L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans ce complexe ont été générées par le programme **PLATON** et sont résumées dans le **tableau 5**.

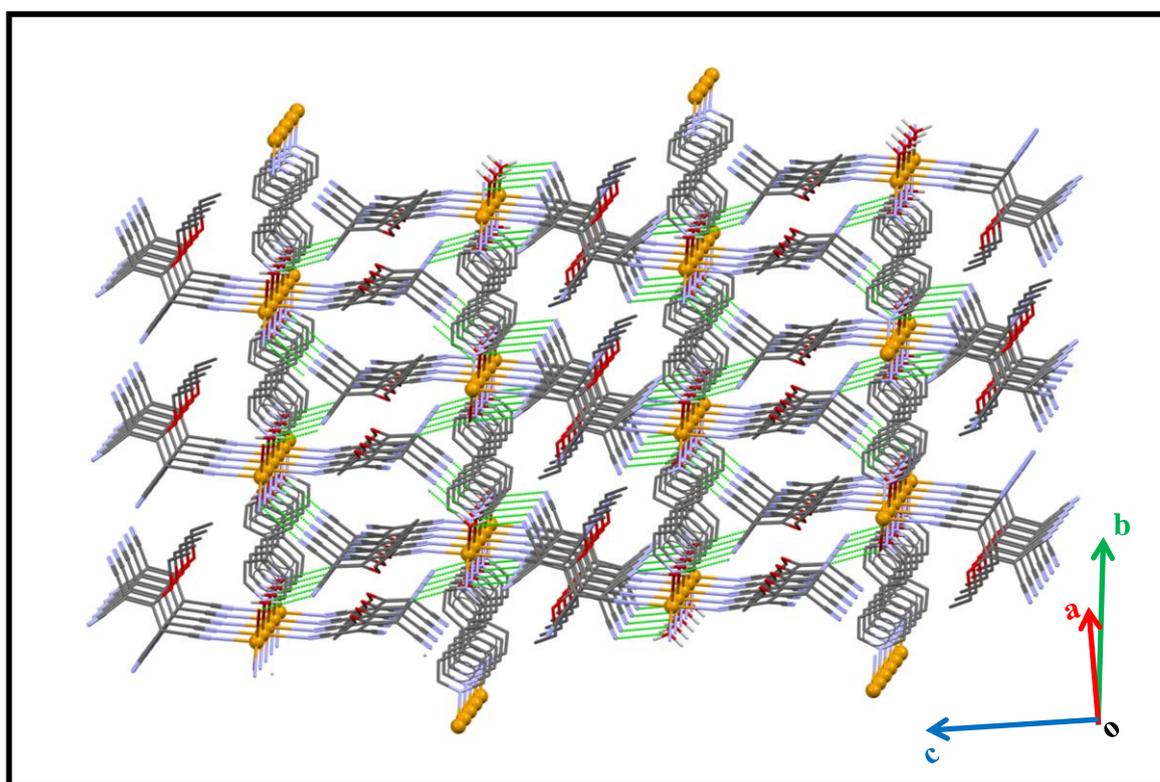


Figure 11: Réseau de liaisons hydrogène dans le complexe $[Cd(H_2O)_2(4,4'bpy)(tcnoet)_2]$ (I)

Les liaisons hydrogène observées dans le complexe (I) ont été générées par le programme PLATON et sont résumées dans le **tableau 5**.

Tableau 5. Les liaisons hydrogène dans le composé $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnoet)_2]$ (I)

| $D-H...A^a$ | $d(D-H)$ (Å) | $d(H...A)$ (Å) | $d(D...A)$ (Å) | $D-H...A(^\circ)$ |
|----------------------------|--------------|----------------|----------------|-------------------|
| O1-H1O1...N5 ^{iv} | 0.87 (5) | 1.91 (6) | 2.771 (5) | 170 (6) |
| O1-H2O1...N6 ^v | 0.81 (6) | 2.14 (6) | 2.889 (5) | 153 (5) |

Codes de symétrie : (iv): $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$; (v) : $-x, -y, -z$.

III-3-2. Description structurale des complexes (II) et (III) :

Les dérivés $[M(H_2O)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ $M = \text{Zn}$ (I), Cd (II), cristallisent dans le groupe d'espace $Fdd2$ du système Orthorhombique. L'utilisation de l'anion (**tcnopr-**) à la place du **tcoet-** a permis l'élaboration de composés qui cristallisent dans un groupe d'espace ayant une symétrie plus élevée (**Fdd2**). Cependant, le contenu de l'unité asymétrique reste identique comparativement à ceux obtenus à base du **tcoet-** (**Figure 12**).

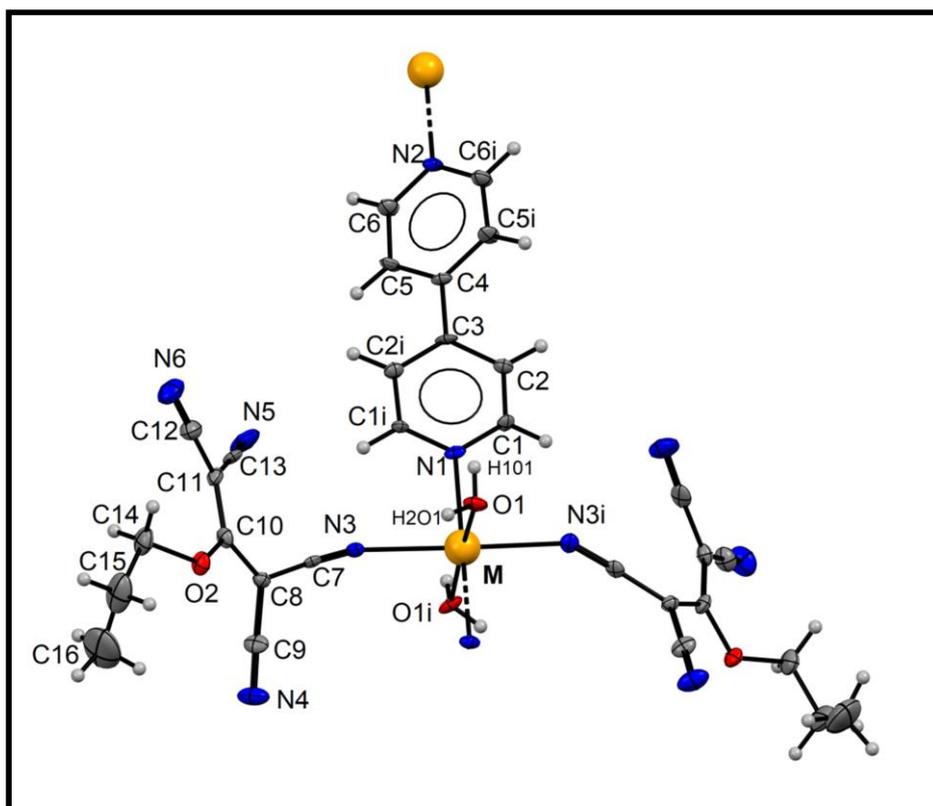


Figure 12. L'unité asymétrique du complexe $[M(H_2O)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$

($M = \text{Cd} / \text{Zn}$). code de symétrie : (i) = $-x, -y, z$.

Le cation M^{+2} ($M= Cd / Zn$) et le ligand de 4,4' pby se trouvent tous deux sur un axe 2. Le polyèdre de coordination de l'ion métallique M ($M= Cd / Zn$) est du type $[MO_2N_4]$ et présente une géométrie octaédrique. Ce polyèdre est généré à partir d'un plan équatorial (MN_2O_2), comprenant deux atomes d'azote ($N3,N3i$) appartenant aux deux ligands anioniques monodentés (**tcnopr-**) situés en positions trans avec $Cd-N3 = 2.320 (3) \text{ \AA}$ et $Zn-N3 = 2.155 (19) \text{ \AA}$, et deux atomes d'oxygène ($O1,O1i$) provenant des ligands aqua, avec des distances $Cd-O1 = 2,306 (3) \text{ \AA}$ et $Zn-O1 = 2.088 (4) \text{ \AA}$. La position axiale implique les deux atomes d'azote $N1$ et $N2$ issus de deux ligands pontants 4,4' pby avec des distances $Cd-N1 = 2,347 (7) \text{ \AA}$, $Cd-N2 = 2,332 (7) \text{ \AA}$ et $Zn-N1 = 2.175 (4) \text{ \AA}$, $Zn-N2 = 2.208 (4) \text{ \AA}$

Les longueurs de liaison $Cd - O / N$ sont très comparables à celles du composé (I) à base de l'anion (**tcnoet-**).

Les longueurs de liaison $Zn - O / N$ sont en accord avec un rayon ionique plus petit pour Zn^{2+} , par rapport au Cd^{2+} . (**Figure 13.**)

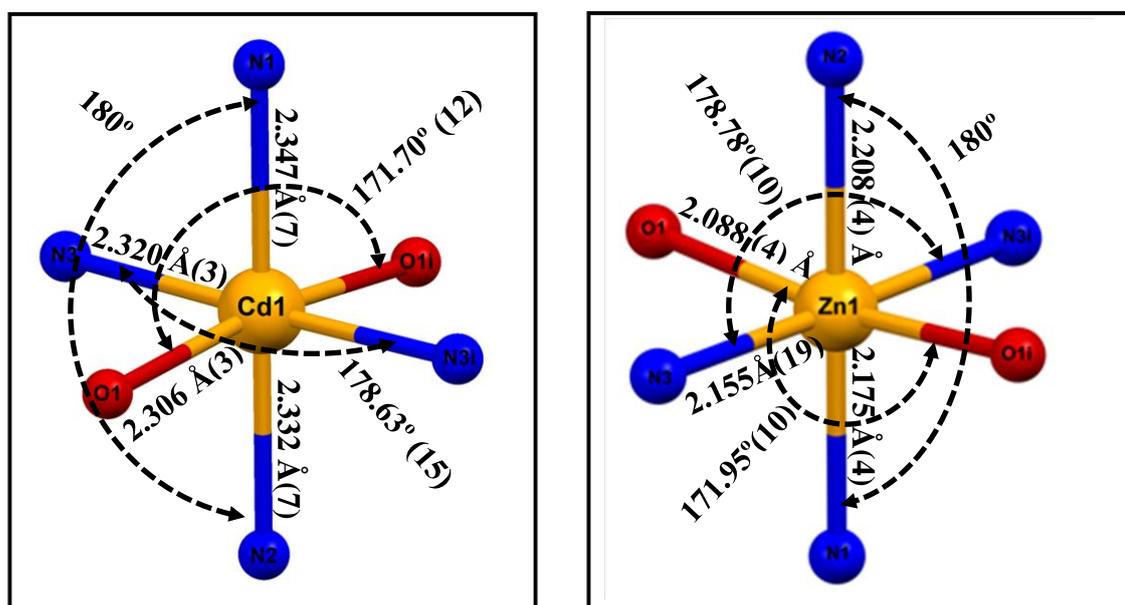


Figure 13. Représentation des distances et angles des sphères de coordination des composés $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]/[Zn(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]$

code de symétrie : (i) = -x, -y, z.

Le **tableau 6** rassemble les longueurs et angles de liaison principaux des sphères de coordination des composés **II** et **III**.

Tableau 6. Longueurs et angles de liaison Principaux des sphères de coordination observés dans les composés **II** et **III**.

| composé II: [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnopr)₂] | | | |
|---|----------------------|---------------|-------------------|
| Atomes | Distances (Å) | Atomes | Angles (°) |
| Cd1—O1 | 2.306 (3) | N1—Cd1—N2 | 180 |
| Cd1—N3 (L) | 2.320 (3) | O1—Cd1—O1i | 171.70 (12) |
| Cd1—N2 (4,4'-bpy) | 2.333 (7) | N3—Cd1—N3i | 178.62 (15) |
| Cd1—N1 (4,4'-bpy) | 2.347 (7) | N1—Cd1—N3 | 89.31 (10) |
| | | N1—Cd1—O1 | 94.15 (8) |
| | | N3—Cd1—O1 | 93.48 (9) |
| | | N3—Cd1—O1i | 86.62 (9) |
| | | N3—Cd1—N2 | 90.69 (10) |
| | | O1—Cd1—N2 | 85.85 (8) |
| composé III: [Zn (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnopr)₂] | | | |
| Atomes | Distances (Å) | Atomes | Angles (°) |
| Zn1—N2 (4,4'-bpy) | 2.208 (4) | N2—Zn1—N1 | 180.0 (5) |
| Zn1—N1 (4,4'-bpy) | 2.175 (4) | N2—Zn1—N3 | 89.38 (7) |
| Zn1—N3 (L) | 2.155 (19) | N1—Zn1—N3 | 90.62 (7) |
| Zn1—O1 | 2.088 (4) | N3—Zn1—N3i | 178.76 (10) |
| | | O1—Zn1—O1i | 171.95 (10) |
| | | N2— Zn1—O1 | 85.97 (8) |
| | | N3— Zn1—O1 | 92.00 (9) |
| | | N3— Zn1—O1i | 87.92 (9) |
| | | O1— Zn1—N1 | 94.03 (8) |

Le ligand 4,4'-pby adopte un mode de coordination pontant et symétrique. Ce mode de coordination génère la structure polynucléaire représentée sur **la figure 5**

Ce ligand 4,4'-pby pontant forme la chaîne polymérique unidimensionnelle qui se développe selon la direction [0 0 1]. L'angle dièdre entre les groupements pyridiniques de la 4,4'-bipy est de l'ordre de $30,17^\circ$ (Cd) et $37,45^\circ$ (Zn) (**Figure 14**).

Les composés de zinc à base du ligand 4,4'-bpy pontant des ions métalliques sont cités dans la littérature et rapportés par la CSD [3,41–43], cependant les chaînes linéaires sont assez rares [41].

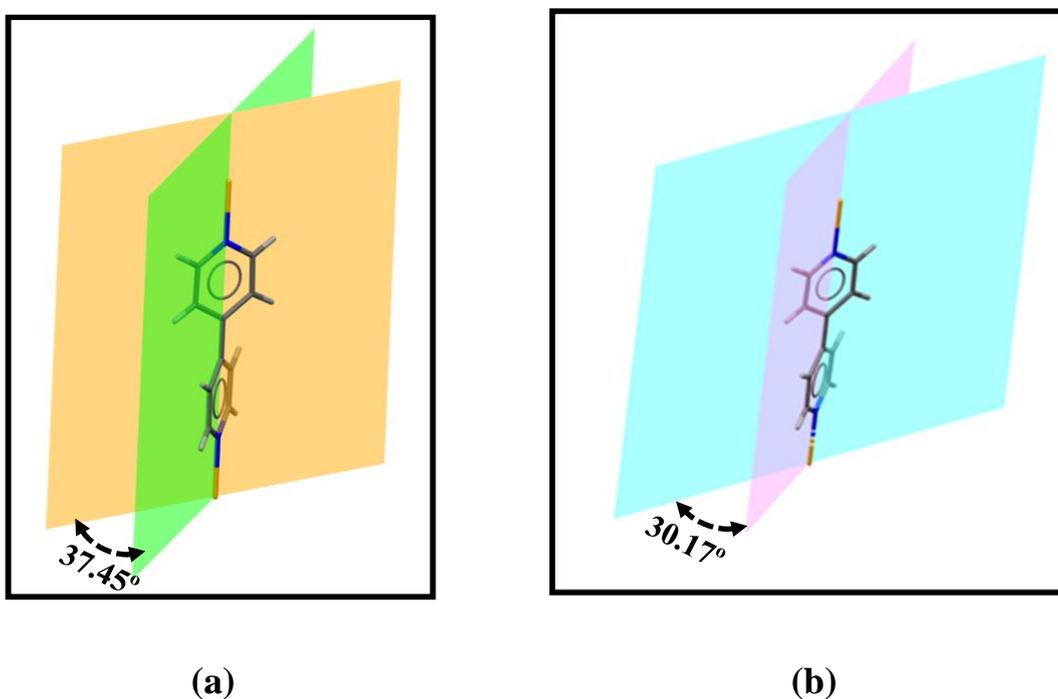


Figure 14. Angle dièdre entre les deux cycles formant le ligand 4,4'-bpy coordonné à **Zn(a)** et à **Cd(b)**

L'anion polynitrile (**tcnopr-**) présent dans cette structure malgré ses quatre groupements nitrile coordinant se comporte comme un ligand monodenté avec un seul groupement CN engagé dans les liaisons pour engendrer des chaînes polymériques. Les calculs du plans moyen ont mis en évidence un écart à la planéité de l'anion (**tcnopr-**) (**Figure 15**) puisque les quatre groupements —C(CN)_2 (quasi plans) ne sont pas dans le même plan que le fragment centrale (C8, C10, C11, O2). Ainsi les angles entre des groupements —C(CN)_2 (C7, C8, C9 / C12, C11, C13) du ligand (**tcnopr-**) et le fragment central, qui comporte l'atome d'oxygène O2 (C8, C10, C11, O2), sont de l'ordre de (24.40°, 13.66°) et (24.80°, 13.69°) pour (Zn) et (Cd) respectivement. En outre, les angles dièdres entre ces groupements —C(CN)_2 sont de l'ordre de 36,6° pour (Zn) et 36,8° pour (Cd). La géométrie du ligand **tcnopr-** est très similaire à celle déjà rapportée par la littérature [(Cu (bpy)₂)₂(fum)] (tcnopr) [44]. Cette géométrie met en évidence une forte délocalisation électronique.

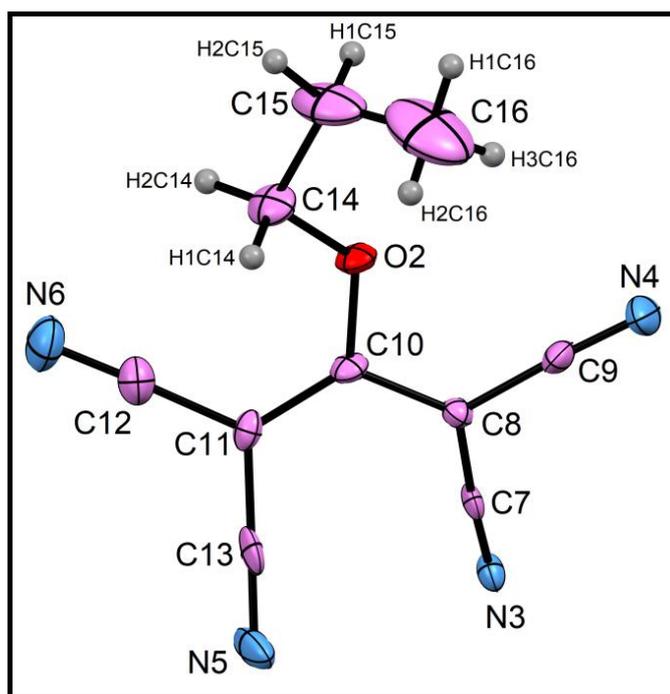


Figure 15. Structure du ligand (**tcnopr-**) dans (II).et (III)

Comme évoqué pour le composé (I), des paramètres de déplacement atomique relativement importants sont observés dans les composés (II) et (III). Ceci concerne le groupement du ligand dû à l'absence de liaisons hydrogène pour stabiliser cette partie du ligand.

L'empilement cristallin se présente sous forme de chaînes polymériques qui se déploient parallèlement à l'axe « c ». (Figure 16).

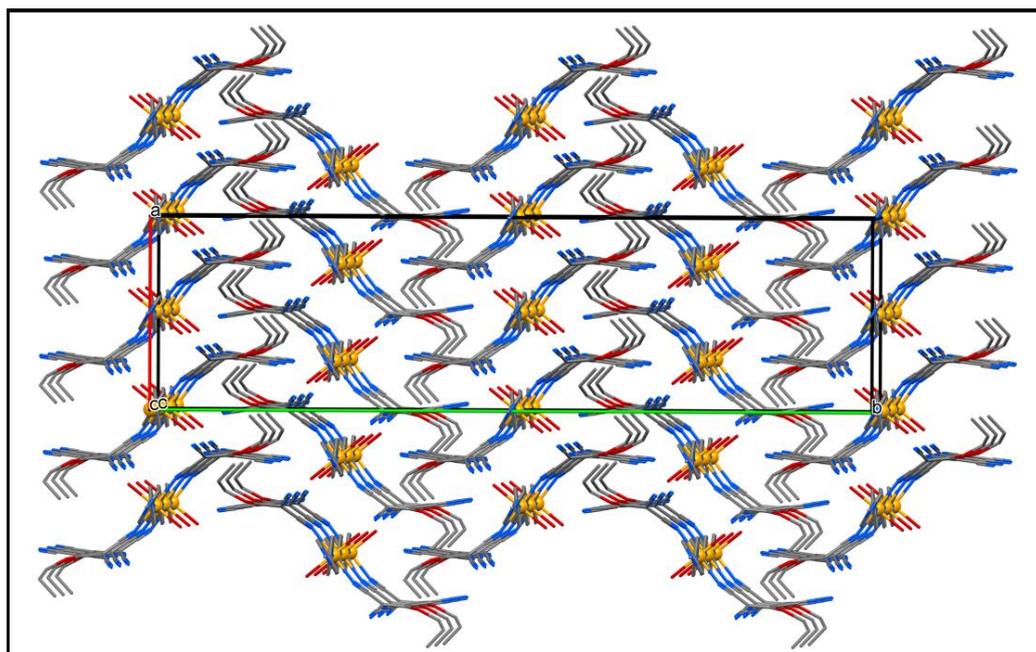


Figure 16. *Vue en perspective des composés (II) et (III) dans le plan (ab)
(les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté).*

Du point de vue supramoléculaire, la cohésion dans le cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces ponts impliquent des liaisons de type hydrogène O—H...N qui s'établissent entre les atomes d'azotes des groupements nitrile non coordonnés des ligands (tcnopr-) et les atomes d'oxygène des molécules d'eau coordonnées (Tableau 7 et Figure 17). Ceci génère ainsi un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de forces modérées.

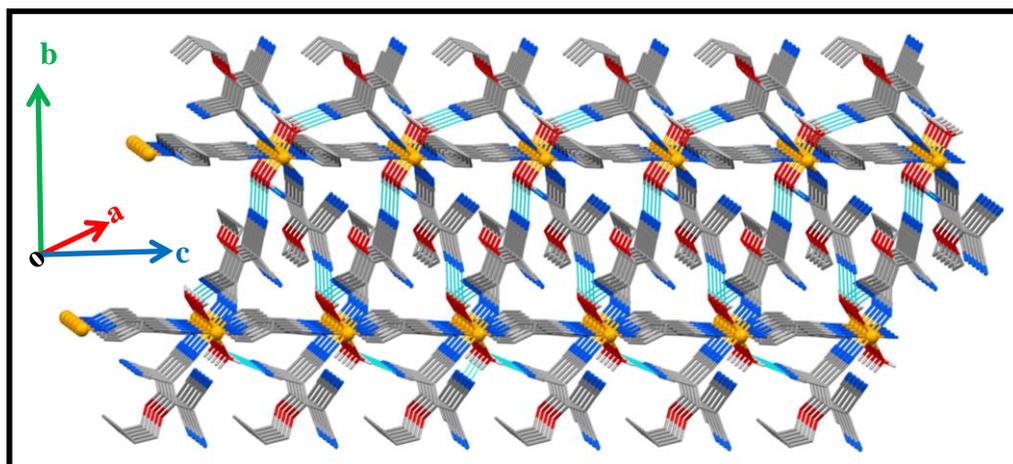


Figure 17. Réseau de liaisons hydrogène dans les composés (II) et (III)

La structure cristalline est également basée sur des motifs cycliques formés par des chaînes qui sont interconnectées en formant des couches dans le plan (*ac*) à l'aide de l'interaction entre l'atome d'azote N4 du ligand (tcnopr-) et l'atome d'oxygène O2 de la molécule d'eau adjacente *via* l'hydrogène H1 [$d(\text{O1} \dots \text{N4}^{\text{iii}}) = 2.796(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1-H1O1} \dots \text{N4}^{\text{iii}} = 175(4)^\circ$ pour (Cd) et $d(\text{O1} \dots \text{N4}^{\text{iii}}) = 2.753(3) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1-H1O1} \dots \text{N4}^{\text{iii}} = 176(3)^\circ$ pour (Zn), code de symétrie (iii) : $x - 1/2, y, z + 1/2$]. Dans ce cas, l'anneau le plus petit est \mathbf{R}_2^2 (25) et comprend le ligand de 4,4' pby. Ce motif est évidemment non centrosymétrique (Figure 18).

Ces couches sont interconnectées parallèlement au plan (*ab*) à l'aide de l'interaction entre l'atome d'azote N6 du ligand (tcnopr-) et l'atome d'oxygène O2 de la molécule d'eau adjacente *via* l'hydrogène H2 [$d(\text{O1} \dots \text{N6}^{\text{ii}}) = 2.897(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1-H2O1} \dots \text{N6}^{\text{ii}} = 167(4)^\circ$, (Cd). et $d(\text{O1} \dots \text{N6}^{\text{ii}}) = 2.853(3) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1-H2O1} \dots \text{N6}^{\text{ii}} = 169(2)^\circ$ (Zn), code de symétrie (ii) : $x - 1/4, -y + 1/4, z - 1/4$] (Figure 19). La structure cristalline contient les plus grands motifs d'anneaux, tous basés sur un nombre impair d'atomes, par exemple \mathbf{R}_4^4 (49). La distance intermétallique minimale entre les chaînes est de 8.360 \AA . Les longueurs et angles de liaison des interactions de type hydrogène, répertoriés dans le tableau 7, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans le complexe (I).

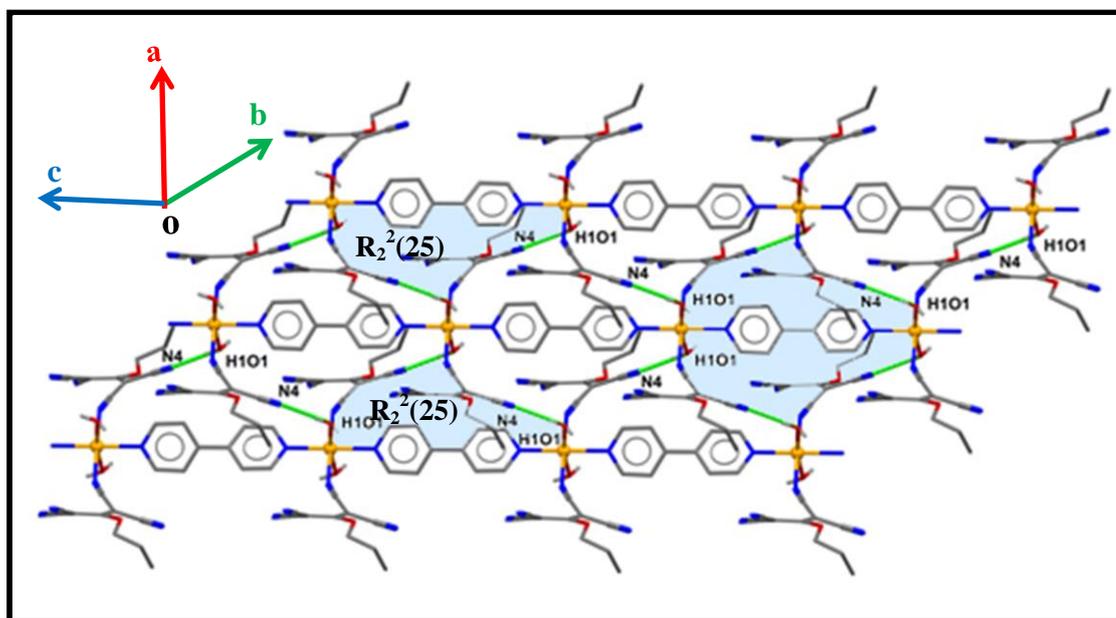


Figure 18. Liaisons hydrogène $H1O1 \cdots N4$ formant des motifs cycliques $R_2^2(25)$ non centrosymétriques qui donnent des couches parallèles au plan (ac)

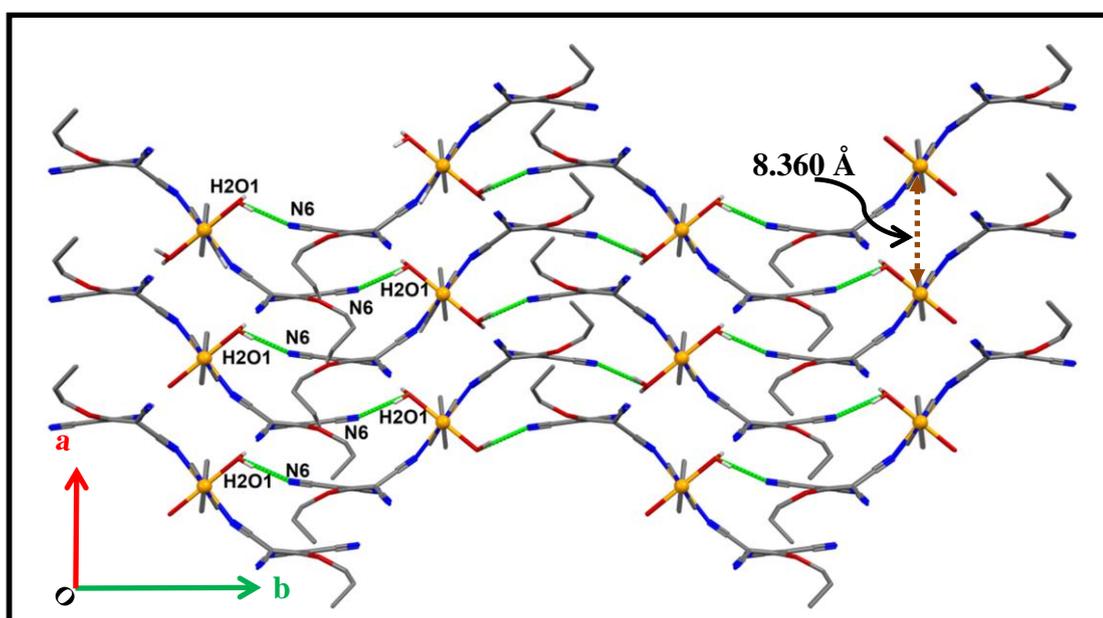


Figure 19. Liaisons hydrogène $H2O1 \cdots N6$ qui génèrent un réseau tridimensionnel en liant les couches parallèlement au plan (ab)

Les liaisons hydrogène observées dans les complexes **(II)** et **(III)** ont été générées par le programme **PLATON** et sont résumées dans le **tableau 7**.

Tableau 7. Les liaisons hydrogène dans les composés **(II)** et **(III)**.

| | $D-H...A^a$ | $d(D-H)$ (Å) | $d(H...A)$ (Å) | $d(D...A)$ (Å) | $D-H...A(^\circ)$ |
|--------------------|---|--------------|----------------|----------------|-------------------|
| Composé II | O1-H2O1...N6 ⁱⁱ | 0.80 (4) | 2.11 (4) | 2.897 (5) | 167 (4) |
| | O1-H1O1...N4 ⁱⁱⁱ | 0.80 (3) | 2.00 (3) | 2.796 (5) | 175 (4) |
| | Codes de symétrie: (ii) : $x-1/4, -y+1/4, z-1/4$; (iii) : $x-1/2, y, z+1/2$. | | | | |
| Composé III | O1-H2O1...N6 ⁱⁱ | 0.83 (2) | 2.04 (2) | 2.853 (3) | 169 (2) |
| | O1-H1O1...N4 ⁱⁱⁱ | 0.83 (2) | 1.93 (2) | 2.753 (3) | 176 (3) |
| | Codes de symétrie: (ii) $x-1/4, -y+1/4, z-1/4$; (iii) $x-1/2, y, z+1/2$ | | | | |

IV. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) et (DTG) :

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) et (DTG) ont été effectuées. Les décompositions thermiques des composés se sont déroulées selon trois étapes de perte de masse. Tous les composés ont suivi un mécanisme de décomposition presque identique, c'est-à-dire la première phase consiste à libérer les deux molécules d'eau coordonnées suivie par la décomposition du ligand neutre 4,4'-bpy, et enfin la dernière phase de décomposition avec perte des ligands anioniques à savoir (**tcnoet-**) pour **(I)** et (**tcnopr-**) pour **(II)** et **(III)**). Il est à noter que ces composés, à savoir, **(I)**, **(II)** et **(III)** sont tous stables lors d'un chauffage modéré.

IV-1. Analyse ATG /ATD et DTG du composé (I) :

Le composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (I), révèle trois pertes de masse successives. La première perte de masse est de l'ordre de 5,56 % trouvée (5,33 % calculée) a eu lieu entre 55 et 154° C, associée à un effet endothermique. Elle est attribuée à l'élimination des deux molécules d'eau. La deuxième perte de masse est de l'ordre de 21,85 % trouvée (23,13 % calculée) entre 154 et 367° C vers une température de 229° C associée à un effet exothermique; elle correspond à la libération du ligand neutre 4,4'-bpy qui est la troisième l'ultime étape. Après un chauffage supplémentaire, entre 367 et 735°C nous avons observé une perte de masse expérimentale de l'ordre de 53,29 % et une autre perte de masse de l'ordre de 19,01 % ce qui correspond à la décomposition du ligand tcnoet-. Suivi d'une décomposition complète du produit qui est accompagnée par un pic exothermique vers 525° C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de cadmium CdO. Ce processus correspond bien avec la courbe ATG représentée sur la **figure 20**.

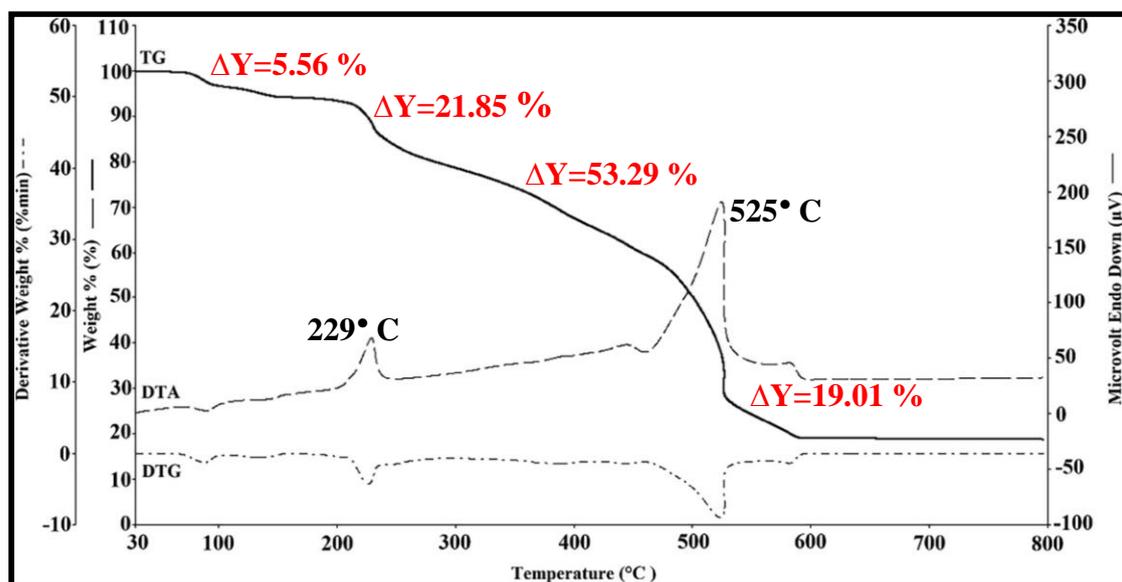


Figure 20. Courbes ATG/ATD et DTG du composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (I)

IV-2. Analyse ATG /ATD et DTG du composé (II) :

La courbe ATG /ATD et DTG (**Figure.21**) du composé $[\text{Cd} (\text{H}_2\text{O})_2 (4,4'\text{-bpy}) (\text{tcnopr})_2]$ (**II**) montre trois étapes de perte de masse. La première perte de masse est de l'ordre de 5,25 % (5.12 % calculée) et a eu lieu entre 107°C et 175°C , température à laquelle le composé **II** commence à perdre deux molécules d'eau. Elle est associée à une réaction endothermique à 150°C . La deuxième perte de masse qui est de l'ordre de 21,85 %, a lieu entre 175°C et 427°C et correspond à l'élimination du ligand neutre de 4,4' pby .Cette deuxième étape est associée à un effet exothermique à 242°C . Dans la troisième étape et après un chauffage supplémentaire entre 367°C et 735°C , nous avons observé une perte de masse de l'ordre de 56,55 % ainsi qu'une perte de masse de l'ordre de 16,29 % qui correspond à la décomposition du ligand tcnopr et ainsi à la décomposition complète du complexe et la formation de l'oxyde de cadmium CdO, cette décomposition est accompagnée par un pic exothermique à 534°C ce processus correspond bien à l'allure de la courbe ATG représentée sur **la figure 21**.

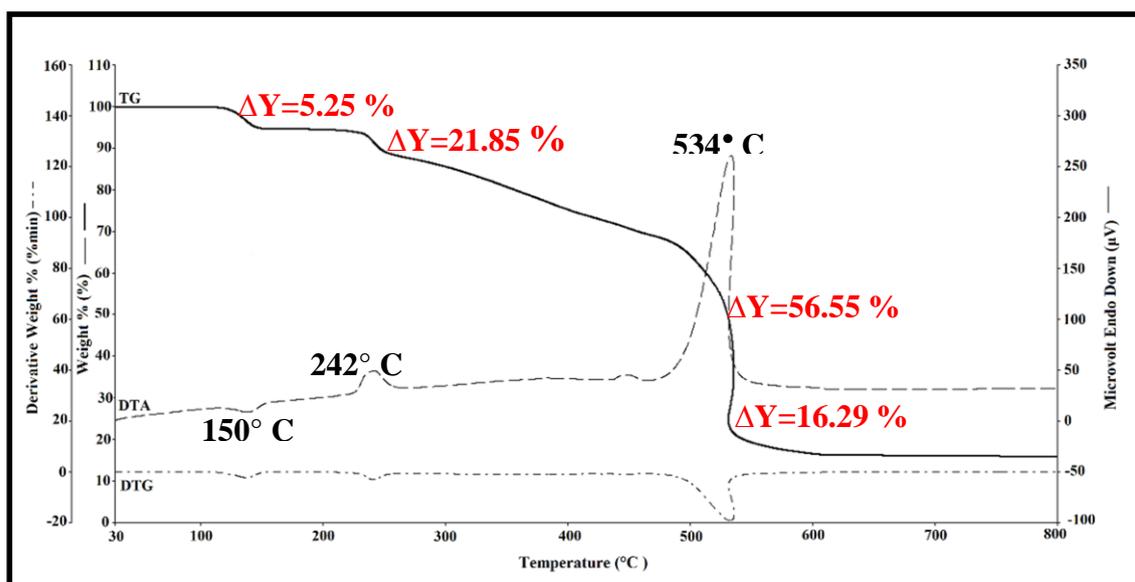


Figure 21. Courbes ATG/ATD et DTG du composé $[\text{Cd} (\text{H}_2\text{O})_2 (4,4'\text{-bpy}) (\text{tcnopr})_2]$ (**II**)

IV-3. Analyse ATG/ATD et DTG du composé (III) :

Pour la courbe ATG /ATD et DTG du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ (III) (Figure.22), la décomposition débute par une perte de masse de 5,46% de la masse initiale entre 110 et 166 ° C, qui correspond à l'élimination des deux molécules d'eau. Cette décomposition est associée à une réaction endothermique à 150°C. La deuxième perte de masse est de 21,89% entre 166 et 493 ° correspond à la libération du ligand neutre de 4,4' pby. Cette deuxième étape est associée à un effet exothermique à 221°C. Après un chauffage supplémentaire, entre 367 et 735°C nous avons observé une perte de masse de 60,95% et une perte de masse de l'ordre de 12,51 % qui correspond à la décomposition du ligand tcnopr-, conduisant ainsi à la décomposition complète du produit accompagnée par un pic exothermique vers 622° C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de Zinc ZnO. Ce processus correspond bien avec la courbe ATG.

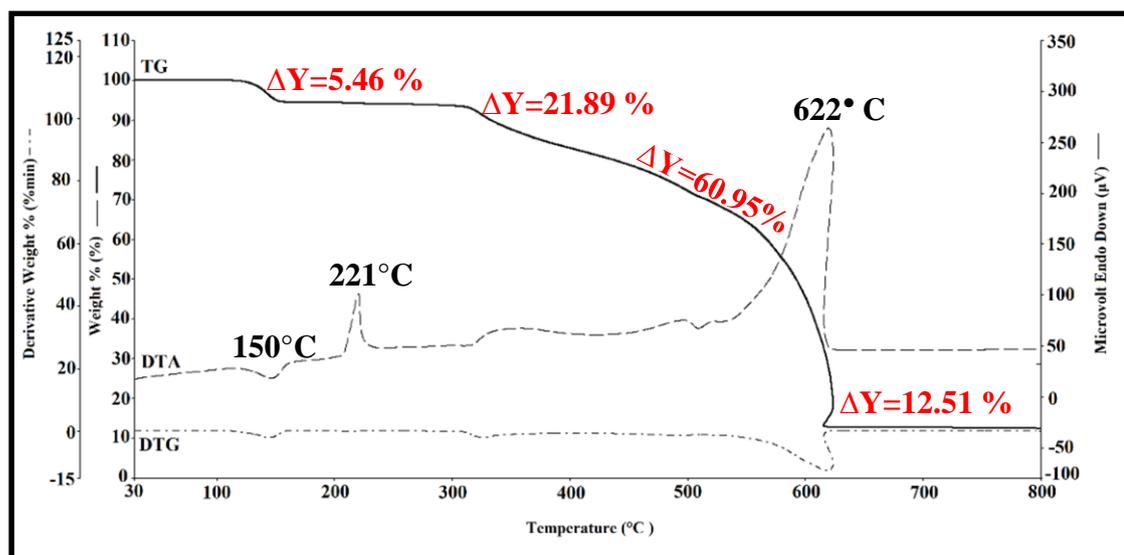


Figure 22. Courbes ATG/ATD et DTG du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$ (III)

V. Étude des propriétés de luminescence :

V-1. Spectres d'émission et d'excitation :

Les spectres d'excitation et d'émission à l'état solide des trois composés ont été enregistrés à température ambiante sur des phases cristallines pures. Le résultat pour le composé **(I)** est illustré sur la **Figure.23**. Lorsqu'il est excité à $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm de la lumière visible, ce composé présente un seul maximum d'émission assez fort près de 490 nm, le complexe donc émet une couleur Cyan. Cette bande est attribuée à des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du ligand, comme rapporté par la littérature [23, 39, 45,46].

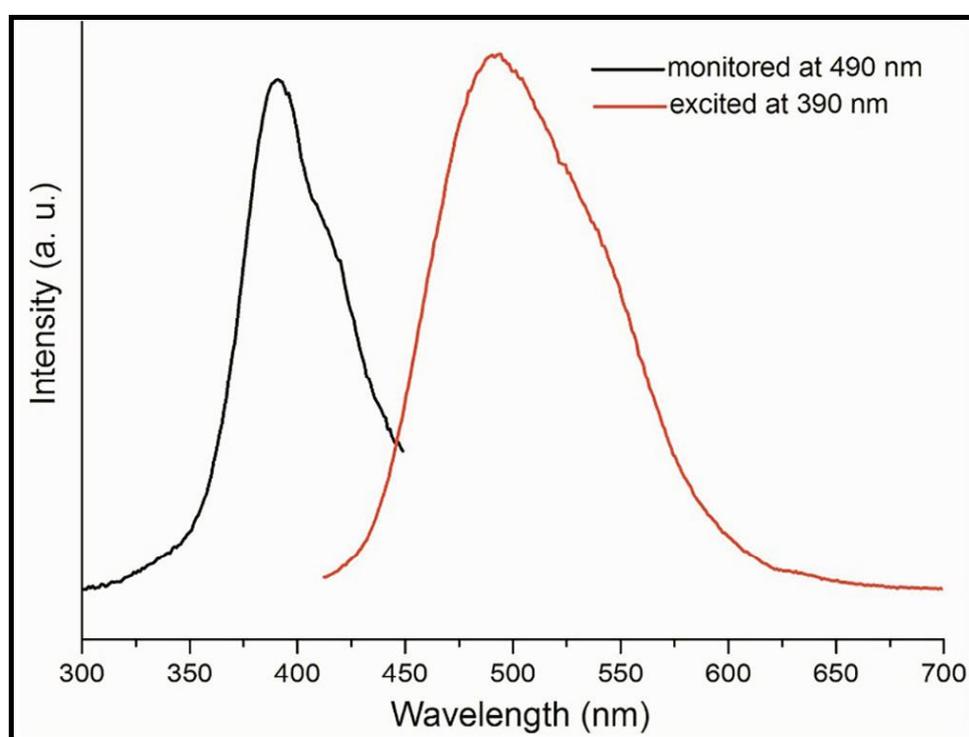


Figure. 23. Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge) à l'état solide et à température ambiante du composé **I**.

Le spectre d'excitation du composé (**II**) avec l'anion (tcnopr-) étudié sous plusieurs longueurs d'onde ($\lambda_{\text{ex}} = 300, 320, 340, 360$ et 380 nm), ne montre aucune luminescence. Il nous a semblé alors curieux de savoir pourquoi une si petite modification au niveau du ligand entraîne un comportement de luminescence radicalement différent. Peut-être que les différences de l'agitation thermique des groupes OEt et OPr pourraient avoir un effet sur ces complexes.

Souvent, la luminescence des composés à base de Zn et de Cd est similaire [24]. Par contre, dans notre cas, nous avons observé la luminescence uniquement pour le composé Zn avec deux bandes de luminescence relativement faibles. Des excitations à $\lambda_{\text{ex}} = 385$ et 430 nm, ont entraîné des maximums d'émission à 480 et 510 nm; c'est pourquoi le complexe de Zn émet une couleur bleu et cyan (bleu verdâtre) comme cité par la littérature [47], voir **Figure 24**.

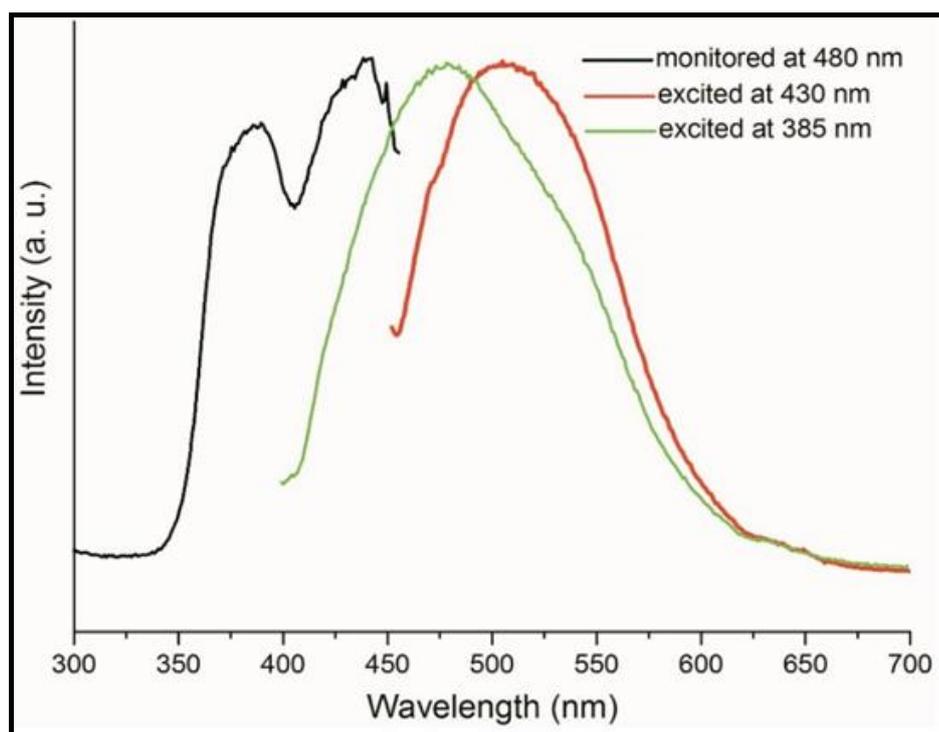


Figure. 24. Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge et vert) à l'état solide et à température ambiante du composé (**III**).

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que la réaction de complexation des ligands 1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxy-propénide (**tcnoet-**) et 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxy-propénide (**tcnopr-**) avec les sels de métaux de transition à savoir Cd et Zn en présence d'un co-ligand bidenté non chélate 4,4'-bipyridine, a conduit à une nouvelle famille de complexes de coordination. Deux complexes polynucléaires iso structuraux du type $[M(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnoet)_2]$, M: Cd^{II}, Zn^{II} ont été synthétisés par voie aqueuse et un complexe polynucléaire du type $[M(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]$, M: Cd^{II} qui a été synthétisé par voie solvothermale.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des trois composés a montré que le complexe $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnoet)_2]$ (**I**) cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système Monoclinique, alors que les deux autres composés $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]$ (**II**) et $[Zn(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]$ (**III**) cristallisent dans le groupe d'espace Fdd2 du système Orthorhombique.

La présente étude a montré que la combinaison du co-ligand pontant, à savoir la 4,4'-bipyridine, avec les cations Cd^{II} et Zn^{II} et les anions polynitriles (**tcnoet-**) / (**tcnopr-**) monodentés basés sur la coordination CN, peut produire d'intéressantes structures polynucléaires sous forme de chaîne linéaire formée par les ions métalliques et la 4,4'-bipyridine, où la coordination octaédrique autour de ces métaux est complétée par deux anions polynitriles (**tcnoet-**) trans dans le composé (**I**) et (**tcnopr-**) trans dans les composés (**II**), (**III**), et deux molécules d'eau en trans.

Les structures tridimensionnelles des trois polymères peuvent être décrites comme un ensemble tridimensionnel de chaînes connectées via des liaisons hydrogène intermoléculaires de force modérée du type O-H...N. Des interactions du type N- π sont également observées entre les cycles aromatiques de la 4,4'-bipyridine et les atomes d'azote des groupements nitrile (CN) des anions polynitriles (**tcnoet-**) et (**tcnopr-**), assurant la cohésion du cristal.

L'analyse de la luminescence a montré que les polymères à base de cadmium et de zinc présentent une forte émission de la lumière cyan pour le complexe $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnoet)_2]$ (**I**) lorsqu'il est excité à $\lambda_{ex}=390$ nm, une émission extrêmement faible pour le composé $[Cd(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]$ (**II**) lorsqu'il est excité à $\lambda_{ex}=300$ à 400 nm, pas de lumière. Le composé $[Zn(H_2O)_2(4,4'-bpy)(tcnopr)_2]$ (**III**) présente une émission modérément faible de la lumière bleue et cyan lorsqu'il est excité à $\lambda_{ex}=385$ nm inspirant que le métal joue également un rôle, et pas seulement les transitions $\pi-\pi^*$ du ligand. Ces matériaux luminescents synthétisés, peuvent être employés en photocatalyse.

VII. Références :

- [1] Y. Gong, P.G. Jiang, J. Li, T. Wu, J.H. Lin, *Cryst. Growth Design*, 13, 1059, (2013).
- [2] Y. Hao, W. Meng, et al, *Org. Electron.* 12, 136, (2011).
- [3] Y. Sakai, Y. Sagara, et al, *Chem. Commun.* 51, 3181, (2015).
- [4] X. Xu, Y. Liao, G. Yu, H. You, et al, *Chem. Mater.* 19, 1740, (2007).
- [5] C. Yan, C.-J. Li, Z. Wang, et al, *Inorg. Chem. Comm.* 96, 116, (2018).
- [6] Q.Q. Li, Z.Y. Chao, et al, *Cryst. Growth Des.* 18, 2784, (2018).
- [7] A.M. Rice, W.B. Fellows, et al, *Chem. Int. Ed.* 56, 4525, (2017).
- [8] A. Addala, F. Setifi, et al, *Polyhedron* 87, 307, (2015).
- [9] C. Atmani, F. Setifi, et al, *Inorg. Chem. Commun.* 11, 921, (2008).
- [10] S. Benmansour, C. Atmani, et al, *Coord. Chem. Rev.* 254, 1468, (2010).
- [11] S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki, J.-Y. Salaün, F. Vandavelde, J. Sala-Pala, C.J. Gómez-García, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007 186 (2007).
- [12] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Inorg. Chim. Acta* 358, 3277, (2005).
- [13] S. Triki, J. Sala Pala, et al, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*,38, 113, (1999).
- [14] C. Yuste, A. Bentama, et al, *Polyhedron*, 28, 1287, (2009).
- [15] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *Inorg. Chim. Acta* 361, 3856, (2008).
- [16] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *J.Mol. Struct.* 890, 255, (2008).
- [17] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *Inorg. Chem.* 51, 2359, (2012).
- [18] K. Déniel, N. Cosquer, et al, *Polyhedron*, 125, 50, (2017).
- [19] F. Setifi, S. Benmansour, et al, *Inorg. Chem.* 48, 1269, (2009).
- [20] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 3783, (2004).
- [21] S. Triki, F. Thétiot, et al, *Inorg. Chem.*44, 4086, (2005).
- [22] Y.S. Kayukov, S.V. Karpov, et al, *Dalton Trans.* 46, 16925, (2017).
- [23] F. Lehchili, F. Setifi, et al, *Polyhedron* 131, 27, (2017).
- [24] Z. Setifi, D. Zambon, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 73, 674, (2017).
- [25] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Polyhedron* 22, 1837, (2003).
- [26] W.J. Middleton, V.A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2788, (1958).
- [27] Oxford, *Diffraction*, CrysAlis, Abington, UK, (2006).
- [28] L. Palatinus et G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* 40, 786, (2007).
- [29] V. Petrůček, M. Dušek, et al, *Z. Krist.* 229, 345, (2014).
- [30] *Diamond, Crystal Impact* GbR ver 3.1e, Bonn (Germany) (2007).

- [31] C.F. Macrae, I.J. Bruno, et al, *J. van de Streek, P.A. Wood, J. Appl. Cryst.* 41, 466, (2008).
- [32] C.R. Groom, I.J. Bruno, et al, *Acta Crystallogr., Sect. B* 72, 171, (2016).
- [33] A. Belsky, M. Hellenbrandt, et al, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 58, 364, (2002).
- [34] CSD, Release 5.40, update Feb 2019, *Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge* (2018).
- [35] Z. Setifi, A. Valkonen, et al, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 71, (2015).
- [36] S. Sekizaki, C. Tada, et al, *J. Mater. Chem.* 11, 2293, (2001).
- [37] Z. Setifi, M. Boutebdja, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 70, 702, (2014).
- [38] Z. Setifi, F. Setifi, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 70, 19, (2014).
- [39] L. Chen, G.-J. Xu, et al, *CrystEngComm*, 12, 2157, (2010).
- [40] S.R. Zheng, M. Pan, et al, *Cryst. Growth Des.* 15, 625, (2015).
- [41] P. Phuengphai, S. Youngme, et al, *CrystEngComm*, 11, 1723, (2009).
- [42] J.T. Sampanthar et J.J. Vittal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, (1999).
- [43] Y.J. Song, H. Kwak, et al, *Polyhedron* 28, 1241, (2009).
- [44] S. Zouaoui *Thèse de doctorat*, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [45] S. Banthia et A. Samanta, *J. Phys. Chem. B*, 110, 6437, (2006).
- [46] W. Chen, Q. Peng, et al, *Cryst. Growth Des.* 8, 564 (2008).
- [47] B. Dutta, P. Bag, et al, *Inorg. Chem.* 44, 147, (2005).

Chapitre IV

*Etude structurale et Propriétés
magnétiques du Complexe :*



I. Introduction :

Les composés de coordination à base des métaux de transition et des dérivés carboxylates sont bien connus pour générer des structures polynucléaires. Il est bien connu que des réseaux stables se forment souvent en présence des métaux de transition coordonnés à des anions rigides d'acide de type téréphtalique (benzène dicarboxylates) [1-5], par contre en présence des biscarboxylates flexibles, il est beaucoup plus difficile d'obtenir des réseaux stables, comme observé dans le cas de l'anion adipate (-OOC- (CH₂)₄-COO- = adp) étudié précédemment par notre équipe et d'autres équipes [6, 7].

Citant quelque exemple de complexes à base d'adipates et de cuivre rapportés par la CSD [8]:

- ([Cu (phen) ₂] ₂ (adp)) (ClO₄) ₂ [9]
- ([Cu₂ (phen) ₂ (H₂O)] ₂ (adp) ₂ (ClO₄) ₄ [9]
- ([Cu₂ (bpy) ₂ (H₂O)] ₂ (adp) ₂ (ClO₄) ₄ [9],
- [Cu (adp) (imidazole) ₄] [10]

Etant donné que le ligand adipate (adip²⁻) est un anion facilement accessible qui peut adopter un mode de coordination terminal ou pontant, lors de notre étude nous avons opté pour l'association de l'anion adipate et de l'azoture de sodium dans le même composé.

Dans ce chapitre nous rapportons nos premiers résultats obtenus par combinaison de ces deux derniers anions avec le Cu^(II). Ainsi un nouveau composé [(CuN₃ (H₂O))₂(adp)]_n a été obtenu dont la structure présente une chaîne de Cu^(II) sans précédent avec trois ponts symétriques différents, à savoir l'anion azoture, l'eau et le carboxylate. La cohésion entre les chaînes adjacentes est aussi assurée via la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et l'anion azoture terminal.

La description structurale ainsi que les propriétés magnétiques de cette chaîne métamagnétique seront présentées dans ce qui suit.

II. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR :

II-1. Synthèse du complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$:

Le complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ a été synthétisé par voie solvothermale sous une pression autogène à partir d'un mélange de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.034 g, 0,2 mmole), d'acide adipique (0.015g, 0,1 mmole) et d'azoture de sodium NaN_3 (0.026 g, 0,4 mmole) dans un mélange eau-méthanol (20 ml) (4:1). Le pH de la solution a été ajusté à 7 en ajoutant une solution aqueuse de NaOH (0,2 M). Ce mélange a été scellé dans un autoclave revêtu de Téflon et chauffé à 150 °C pendant 2 jours. Après refroidissement à température ambiante avec une vitesse de 10 °C / h, la solution obtenue a été filtrée et le filtrat est laissé s'évaporer à température ambiante. Des cristaux décelables par diffraction des rayons X de couleur vert foncé ont été recueillis avec un rendement d'environ 20% (sur la base de Cu).

La formule brute donnée dans le **Tableau 2** a été établie à partir des résultats de la diffraction des rayons X sur monocristal. L'analyse élémentaire vient confirmer la pureté et l'homogénéité du produit obtenu. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Analyse élémentaire du complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$

| Composé | Couleur | C (%) | | N (%) | | H (%) | |
|----------|------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu | Calculé | Obtenu |
| Complexe | vert foncé | 18.42 | 18.27 | 21.48 | 21.82 | 3.09 | 3.04 |

II-2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge IR :

Le spectre IR montre les bandes attendues pour le ligand adipate, la molécule d'eau et l'azoture de sodium. Pour ce complexe, la conformation End-On (EO) correspondant au mode de coordination $\mu\mathbf{1,1-N3}$ [11-13] de l'anion azoture est confirmée par la présence de deux bandes situées à 2048 cm^{-1} et 1287 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique respectivement. Le spectre révéla également la présence de deux bandes, l'une à 620 nm, caractéristique de la vibration Cu—N typique pour un Cu^(II) dans une géométrie octaédrique déformée [14] et l'autre à 672 cm^{-1} caractéristique de l'étirement ν M-O. Les

vibrations métal-ligand sont attendues dans la région inférieure à 500 cm^{-1} [15]; d'où une bande à 370 nm caractéristique d'un transfert de charge ligand-métal (LM). Les deux bandes fortes à 1534 cm^{-1} et à 1405 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations asymétrique et symétriques du groupement carboxylate ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$) respectivement. Une large bande observée vers 3460 cm^{-1} correspond à $\nu(\text{OH})$ de la molécule d'eau.

III. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur

Monocristal :

III-1. Enregistrement des intensités :

Un monocristal bleu-verdâtre approprié du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ a été choisi pour une étude par diffraction des rayons X. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 294° K sur un diffractomètre de type Kappa CCD (Bruker Nonius). La collecte et le traitement des données a été effectuée en utilisant la suite de programmes APEX2 et SAINT [16] et la correction d'absorption en utilisant SADABS [16, 17].

III-2. Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue en utilisant le programme (SHELXS-97) [18] puis affinée à l'aide du programme (SHELXL-2014) [19].

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide des logiciels ORTEP [20] et Mercury [21].

Pour ce complexe les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les paramètres d'affinement de la structure sont rassemblés dans le **tableau 2**. La numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et les longueurs et angles de liaisons de la structure ainsi que le diffractogramme de poudre pour ce complexe sont récapitulés en annexe

Tableau 2. *Données Cristallographiques du complexe.*

| <i>Données cristallographiques</i> | |
|---|---|
| Le complexe | $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ |
| Formule chimique | $\text{C}_3\text{H}_6\text{CuN}_3\text{O}_3$ |
| Masse moléculaire | 195.66 (g.mol ⁻¹). |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace (N°) | C2/m (No. 15) |
| Paramètres de maille | a = 14.6420 (14) Å b = 6.4964 (6) Å c = 7.5403 (7) Å β = 94.456 (3)° |
| Volume | 715.07 (12) Å ³ |
| Z | 4 |
| Densité calculée | 1.817 (g cm ⁻³) |
| Coefficient d'absorption | μ = 3.01 mm ⁻¹ |
| F(000) | 392 |
| <i>Condition d'enregistrement</i> | |
| Diffractomètre | Bruker-CCD diffractometer |
| Température | 293 (K) |
| Longueur d'onde | 0.71073 (Å) |
| Réflexions mesurées | 10144 |
| Réflexions uniques (R_{int}) | 2387 [$R_{\text{int}} = 0.013$] |
| θ _{min} - θ _{max} | 3.7° - 30.1° |
| h ; k ; l | -20/ 20, -9/ 9, -10/ 9 |

| <i>Affinement</i> | |
|---|----------------------------------|
| Méthode d'affinement | Full-matrix least- squares on F2 |
| Rapport réflexions/paramètres | 1126/0/62 |
| R1(F2) pour I > 3σ(I) (toutes les données) | 0.020 |
| ωR2(F2) pour I > 3σ(I) (toutes les données) | 0.055 |
| Goof | 1.10 |
| Δρmax et Δρmin (e Å ⁻³) | 0.618 et 0.739 |

$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ pour les données avec $F_2 > 2(F_2)$.

$\omega R2 = \{ \sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2] \}^{1/2}$ pour toutes les données

$S = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, Goodness-of-fit où **n**: nombre de réflexions et **p**: nombre de paramètres.

III-3. Description structurale du complexe $[(CuN_3(H_2O))_2(adp)]_n$:

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a révélé que le complexe $[(CuN_3(H_2O))_2(adp)]_n$ cristallise dans le groupe d'espace C2/m du système monoclinique, il adopte une structure en chaîne dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation métallique Cu^(II), d'une molécule d'eau, d'un anion azide et de la moitié d'un dianions adipates (hexane-1,6-dioate) (Figure 1).

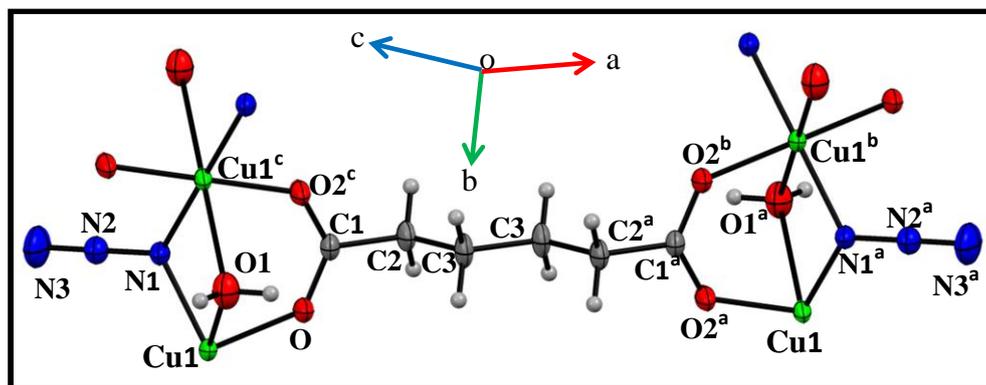


Figure 1 : Représentation ORTEP du complexe $[(CuN_3(H_2O))_2(adp)]_n$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. (Code de symétrie: $a = -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1; b = x, -y + 1, z; c = -x + 1, -y + 1, -z$).

Le centre métallique Cu^(II) occupe une position spéciale sur un centre d'inversion à (0.25, 0.25, 0.5), tandis que la molécule d'eau, l'anion azide et les atomes de carbone C du dianions adipate se situent sur un miroir (y = 0,5). L'ion Cu^(II) adopte une géométrie octaédrique allongée de type(N2O4). Ainsi il se trouve lié à deux atomes d'oxygène (O1 et O1ⁱ) des deux molécules d'eau en positions apicales avec des distances de liaison relativement longues (Cu-O1 = 2,4825 (12) Å) en raison de l'effet de Jahn-Teller, alors que le plan équatoriale est occupé par les deux atomes d'azote (N1 et N1ⁱ) provenant de deux anions azide et deux atomes d'oxygène (O2 et O2ⁱ) appartenant aux deux groupements carboxylates de l'anion adipate, avec de courtes distances (Cu-O2 (adp) = 1,9554 (10) Å et Cu-N1 (azide) = 2,0064 (9) Å). Ces distances Cu-N (azide) et Cu-O (adp) sont en bon accord avec ceux rapportés par la littérature. Les distances et angles de liaison de ce complexe sont récapitulés dans le **tableau3**.

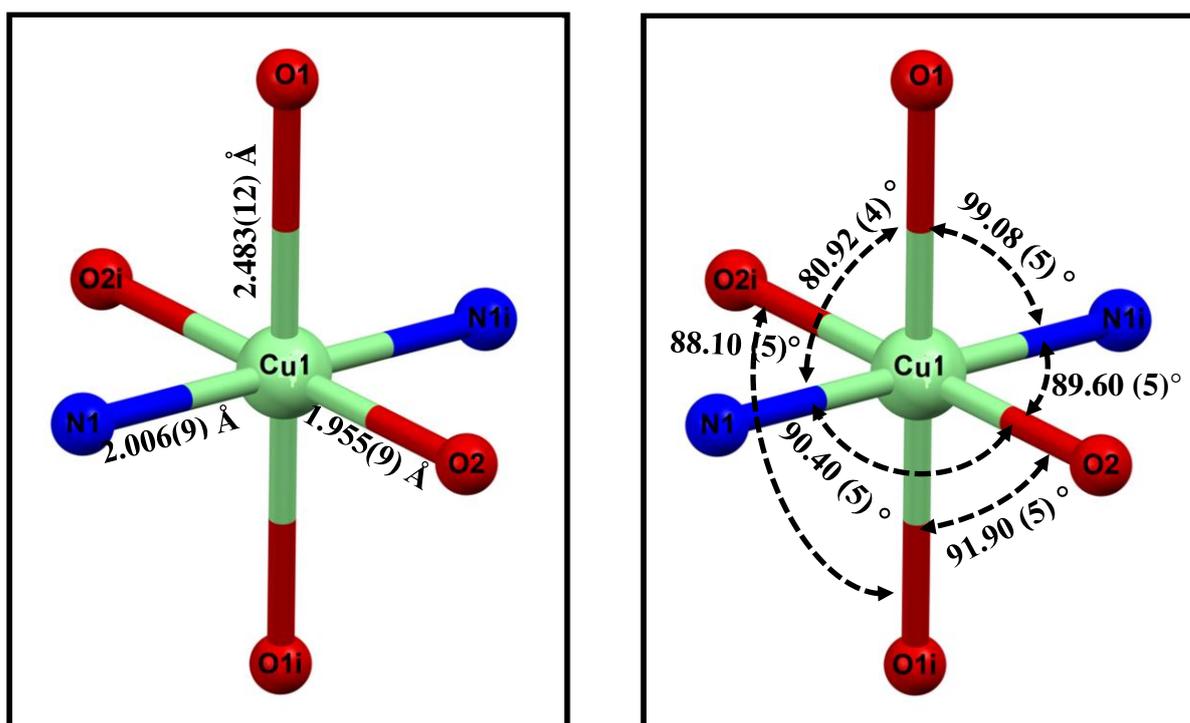


Figure 2. Représentation des distances et angles de la sphère de coordination du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ (Code de symétrie : (i) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$).

Les paires d'ions métalliques Cu^(II) adjacents sont simultanément coordonnés via trois ponts différents : Le premier est assuré par le ligand azide avec un mode end-on (μ -1,1 (EO)-azide), le deuxième pont un groupement carboxylate du ligand adipate en mode syn.

Aussi par le biais de l'atome d'oxygène que chaque molécule d'eau garantit le troisième pont, pour générer ainsi une chaîne polymérique le long de l'axe b. (**Figure 3a**).

La valeur de l'angle Cu1-N1(Azide)-Cu1^c est égal à 108,09 (7) ° et cette valeur est comparable à celle attendue pour le mode de coordination (*End-On*), alors que l'angle de liaison Cu1-O1(H₂O)-Cu1^c est égale à 81,72 (7) °.

Il est à noter que la distance entre les centres métalliques Cu^(II) adjacents est de l'ordre 3,248 Å et l'angle Cu...Cu...Cu au sein de la même chaîne est égal à 180°. Les trois atomes d'azote de l'anion azoture de sodium N1-N2-N3 forme un angle de 178,96 (2) ° ils présentent des longueurs de liaison N-N asymétriques, ou la liaison N1-N2 est de l'ordre de 1.209 (2) Å relativement plus longue que la liaison N2-N3 qui est égale à 1.130 (2) Å.

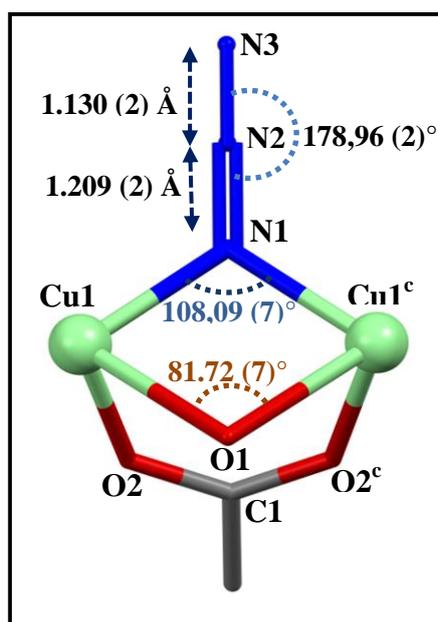
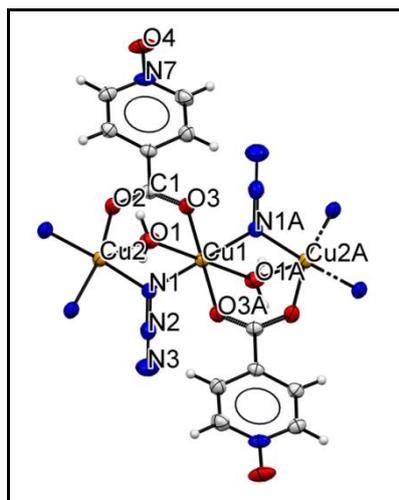


Figure 3a. Représentation des trois ponts liant les ions métalliques Cu^(II).
(code de symétrie : $c = -x+1, -y+1, -z.$)

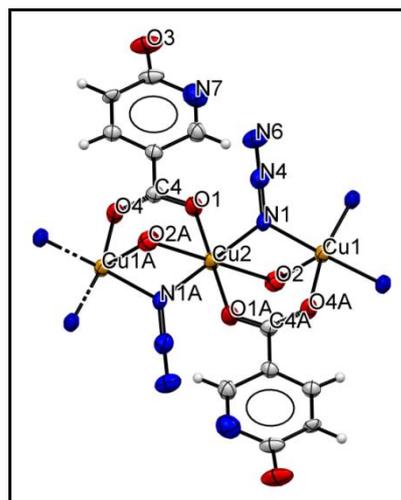
Une recherche bibliographique approfondie a révélé la présence de triples ponts, similaires à ceux rencontrés dans le composé étudié [(CuN₃(H₂O))₂(adp)]_n, dans trois complexes [21-23] dont les structures se présentent aussi en chaînes.

Cependant dans ces trois cas, le pont assuré par la molécule d'eau s'avère asymétrique (les distances de liaison Cu-OH₂-Cu sont de l'ordre de 2,564 (5) / 2,577 (5) Å pour le premier; 2,413 (4) / 2,504 (4) Å pour le deuxième et 2,376 (3) / 2,501 (1) Å pour le troisième).

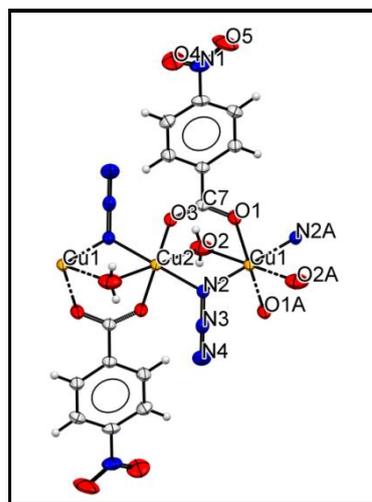
Ce triple pont donne lieu à une distance métal-métal de l'ordre de 3.2482 (3) Å. Cette distance est de même ordre de grandeur à ceux trouvés dans les trois autres composés rapportés par la littérature (figure 3b).



$[\text{Cu}_{1.5}(\text{L1})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (I)
(L1 : isonicotinate-N-oxide) (22)



$[\text{Cu}_{1.5}(\text{hnta})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (II)
(hnta : 6-hydroxynicotinate) (23)



$[\text{Cu}(\text{L1})(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (III)
(L1 : 4-nitrobenzoic acide) (24)

Figure 3b. Représentation du triple pont dans trois structures rapportées par la littérature.

Le **tableau 3** rassemble les longueurs et angles de liaison du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$.

Tableau 3. *Tableau des liaisons et angles de liaisons du composé*
 $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$.

| composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$. | | | |
|--|---------------|-------------------------|------------|
| Atomes | Distances (Å) | Atomes | Angles (°) |
| Cu1—O2 | 1.9555 (9) | O2i—Cu1—O2 | 180.0 |
| Cu1—N1 | 2.0064 (9) | O2i—Cu1—N1 | 89.60 (5) |
| Cu1—O1 | 2.4825 (12) | O2—Cu1—N1 | 90.40 (5) |
| N1—N2 | 1.209 (2) | N1—Cu1—N1i | 180.0 |
| N2—N3 | 1.130 (2) | O1—Cu1—O2 | 88.10 (5) |
| Cu1—Cu1 ^c | 3.2482 (3) | O1—Cu1—N1 | 80.92 (4) |
| | | O1—Cu1—N1i | 99.08 (5) |
| | | O1i—Cu1—O2 | 91.90 (5) |
| | | N1—N2—N3 | 178,96 (2) |
| | | Cu1-N1-Cu1 ^c | 108,09 (7) |
| | | Cu1-O1-Cu1 ^c | 81,72 (7) |

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

La propagation de ce motif de coordination par inversion et réflexion génère une chaîne parallèle à la direction [010]. L'anion adipate est situé sur un centre d'inversion à (0,5, 0,5, 0) et les chaînes se développent le long de la direction [010] pour générer un polymère de coordination bidimensionnel (**Figure 4**).

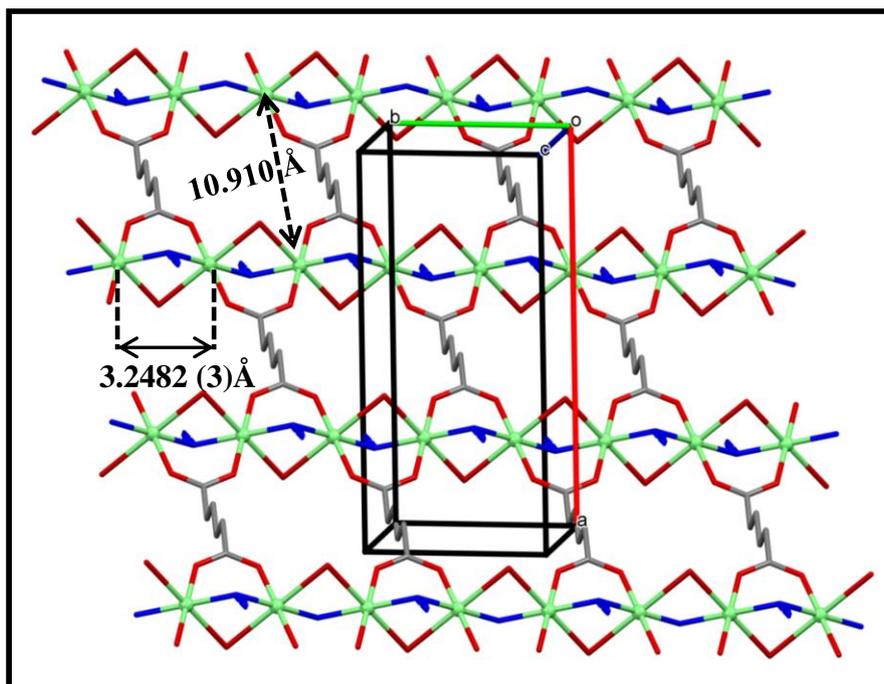


Figure 4. Représentation des chaînes de Cu (le long de b) du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$, liées par l'anion (adp) formant une couche.

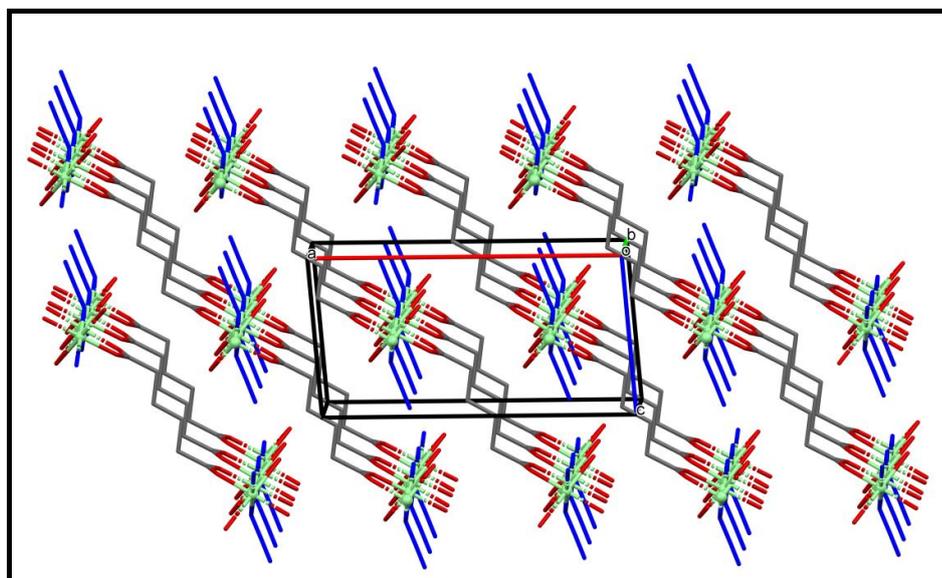


Figure 5. Représentation des couches du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ dans le plan (ac) (les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté).

L'examen plus approfondi de la structure du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ révèle l'existence d'interaction intermoléculaire de type hydrogène (Tableau 4, Figure 6).

Cette interaction de force modérée [25] (distances D...A comprises entre 2,5 et 3,2 Å et angles D—H...A supérieurs à 130 °) assure la cohésion entre les couches et donne lieu à un réseau tridimensionnel (3D) (Figure 7).

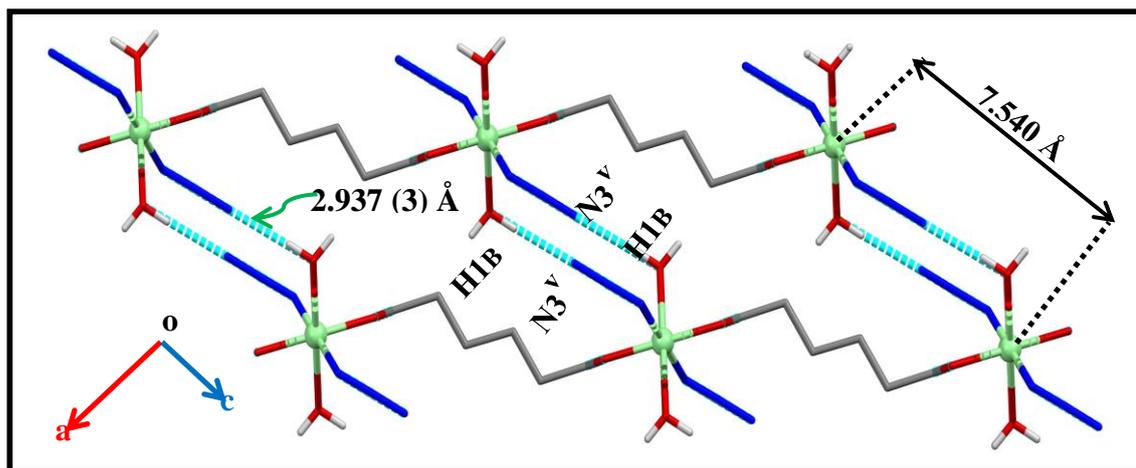


Figure 6. Représentation des interactions intermoléculaires de type hydrogène.
(code de symétrie (v): $x, y, z-1$).

Cette interaction est définie entre l'atome d'oxygène O2 du ligand aqua et l'atome d'azote N3 de l'anion d'azoture de sodium d'une molécule adjacente via l'atome d'hydrogène H1 [d(O1...N3^(v)) = 2.937 (3) Å, \angle O1—H1...N3^(v) = 177 (3) °, code de symétrie (v): $x, y, z-1$].

L'examen des distances métal-métal (Cu...Cu) au sein de la structure indique la présence de trois types:

- Celles faisant intervenir les ponts adp entre les molécules adjacentes liant les chaînes et dont les distances Cu...Cu sont de **10.910 Å (Figure 4)**
- Celles faisant intervenir le triple pont -COO- / H₂O / N₃-. Ce triple pont donne lieu à une distance de contact Cu...Cu très courte de l'ordre de **3.2482 (3) Å (Figure 4)**.
- Celles imposées par le ligand (aqua) liant les couches à travers les liaisons hydrogène et dont les distances Cu...Cu sont de l'ordre de **7.540 Å (Figure 6)**.

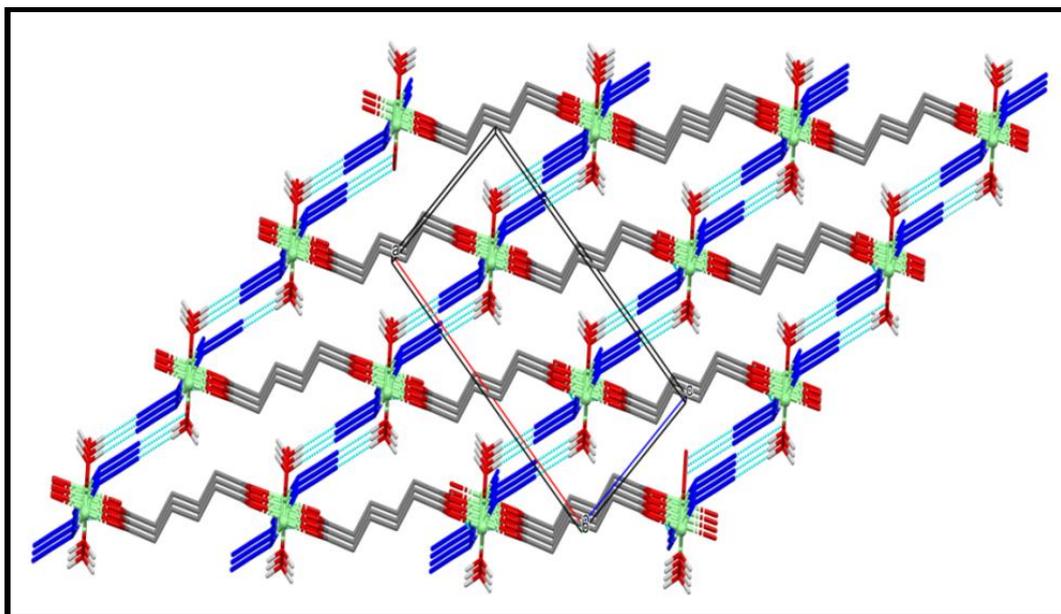


Figure 7. Représentation des liaisons hydrogène $O-H\cdots N$ (en vert) assurant la jonction entre les couches infinies du complexe $[(CuN_3(H_2O))_2(adp)]_n$ dans le plan (ac) .

La liaison hydrogène unique observée dans ce complexe a été générée par le programme PLATON et est résumée dans le **tableau 4**.

Tableau 4. Liaison hydrogène dans le composé $[(CuN_3(H_2O))_2(adp)]_n$

| $D-H\cdots A^a$ | $d(D-H)$ (Å) | $d(H\cdots A)$ (Å) | $d(D\cdots A)$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---|--------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $O1-H1B\cdots N3^v$ | 0.86 (4) | 2.08 (4) | 2.937 (3) | 177 (3) |
| Code de symétrie: (v) : x, y, z - 1. | | | | |

Cette structure tridimensionnelle renferme des canaux parallèles aux directions $[100]$ et $[001]$, ou des molécules d'eau et des molécules d'azide sont situées à l'intérieur de ces canaux selon l'axe a (**Figure 8 (a)**), alors que les molécules d'eau sont situées dans des canaux selon l'axe c (**Figure 8 (b)**).

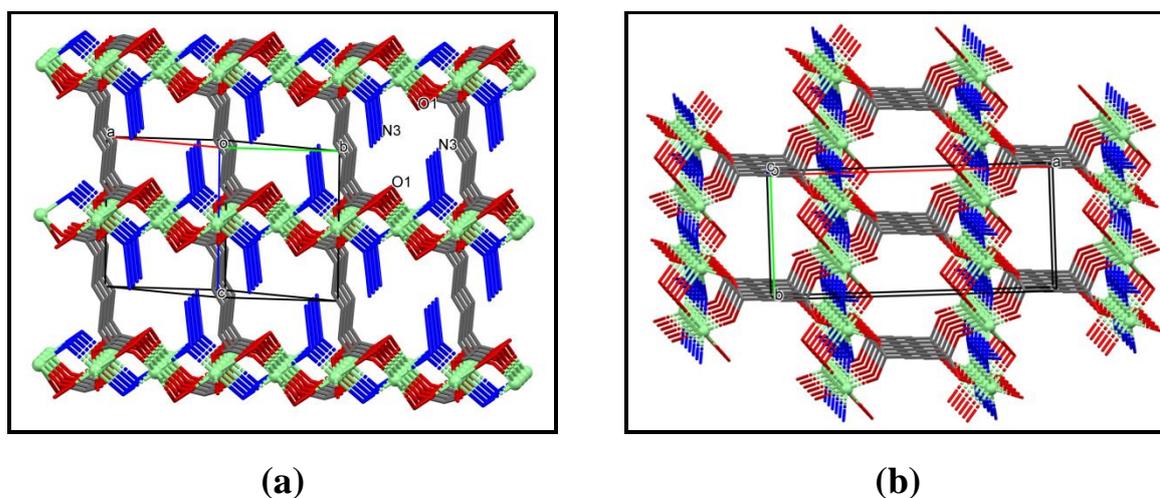


Figure 8. *Vue en perspective des canaux formés dans la structure du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$: (a) le long de l'axe a, (b) le long de l'axe c.*

IV. Propriétés magnétiques du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$:

La variation du produit de la susceptibilité magnétique $\chi_m T$ (emu.K.mol^{-1}) par la température en fonction de la température pour le complexe $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$ étudié dans l'intervalle allant de 3K à 300 K est représenté sur la (**figure 9**). La valeur de la constante de Curie à température ambiante est égale $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui est proche de la valeur attendu pour un ion $\text{Cu}^{(\text{II})}$ avec un facteur de Landé $g \approx 2,22$ magnétiquement isolé. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs observées dans la littérature pour des ions $\text{Cu}^{(\text{II})}$ magnétiquement isolés avec des facteurs de Landé g compris entre 2.0 et 2.3. Lors du refroidissement, la valeur de $\chi_m T$ augmente jusqu'à atteindre un maximum à $T = 14\text{K}$ avec une valeur du produit $\chi_m T$ de $1,36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ lorsque le champ appliqué est de 0,5 T (**Fig.9a**) et cette valeur devient de l'ordre $1,61 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour un champ magnétique appliqué égale à 1 T (**Fig.9b**). Cette allure de la courbe montre aux alentours du maximum un comportement ferromagnétique modéré prédominant intra-chaîne entre centre métalliques dont la jonction est assurée par le triple pont. En dessous de $T=14 \text{ K}$, le produit $\chi_m T$ diminue pour atteindre une valeur de 0,25 et $0,35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour des champs appliqués de 0,5 et 1 T, respectivement. La décroissance de $\chi_m T$ observée en dessous de 14K peut être attribuée à des interactions antiferromagnétiques inter-chaînes entre les ions $\text{Cu}^{(\text{II})}$ à travers les ponts azoture ou à l'éclatement à champ nul des chaînes ferromagnétiques conjointement avec des effets de saturation à très basses températures.

IV-1. Relations structure—propriétés magnétiques :

En tenant compte de la structure en chaîne du composé $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$, nous avons utilisé un modèle simple de chaînes ferromagnétiques régulières en accord pour fitter les propriétés magnétiques de ce composé [26]. Ce modèle reproduit de manière très satisfaisante les propriétés magnétiques obtenues pour ce composé au-dessus de 14K pour un champ appliqué de 0,5 T avec $g = 2,222$ et une constante de couplage $J_{\text{intra-chaines}} = + 38,7 \text{ cm}^{-1}$ (Ligne continue rouge) (**figure.9**). L'hamiltonien s'écrit comme suit:

$$\mathbf{H} = -J \sum \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1}.$$

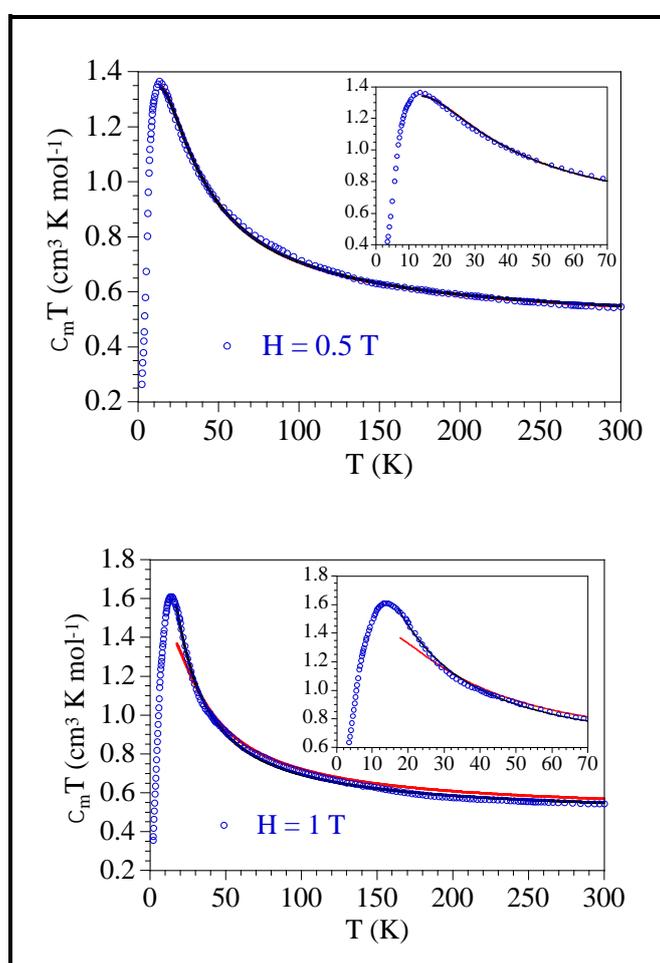


Figure 9. Variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température dans le domaine 2-300 K avec un champ magnétique appliqué de 0,5 T (a) et 1 T (b).

Mais ce qui était intéressant, et qui a attiré notre attention, c'est que ce modèle s'avère non compatible pour reproduire les propriétés magnétiques attendues quand on applique lors des mesures magnétiques un champ de l'ordre de 1T (trait en rouge sur **la figure 9**).

Ce résultat suggère qu'il devrait y avoir en plus des interactions intra-chaînes, des interactions interchaines présentes à champs élevés.

En accord avec ces observations, nous avons ajusté le fit des propriétés magnétiques en considérant le même modèle de la chaîne ferromagnétique décrite précédemment mais en incluant en plus des interactions inter-chaînes. Ce dernier modèle s'est avéré cette fois-ci reproduire raisonnablement les propriétés magnétiques du complexe aux alentours du maximum pour un champ appliqué de 1T avec $g = 2,252$, et une constante de couplage $J_{\text{intra-chain}} = +31,5 \text{ cm}^{-1}$ et $zj = +1,44 \text{ cm}^{-1}$ (z est le nombre de voisins autour de chaque chaîne).

Pour les mesures à 0,5 T ce second modèle intégrant les interactions inter-chaînes reproduit également de manière très satisfaisante les propriétés magnétiques de ce composé aux alentours du maximum avec $g = 2,227$, $J_{\text{intra-chain}} = +38,4 \text{ cm}^{-1}$ et $zj = -0,06 \text{ cm}^{-1}$ (ligne noire dans le panneau supérieur de la **figure 9**). Bien que la valeur zj soit très petite à 0,5 T, cet ajustement indique que le couplage inter-chaînes est faiblement antiferromagnétique pour $H = 0,5 \text{ T}$ et faiblement ferromagnétique pour $H = 1 \text{ T}$. Ce comportement suggère donc que ce dérivé présente un comportement métamagnétique avec un champ critique appliqué compris entre 0,5 et 1 T. La courbe d'aimantation isotherme du complexe étudiée à 2 K en appliquant des champs supérieurs à 5T montre un tracé légèrement sigmoïdal avec un maximum à 0,7 T (**figure.10**). Donc le comportement métamagnétique observé implique que les interactions interchaînes sont antiferromagnétiques pour des champs appliqués inférieurs à 0.7T mais elles sont ferromagnétiques pour des champs appliqués supérieurs à 0.7T. Cette hypothèse est en bon accord avec les courbes de la variation thermique de $\chi_m T$ en fonction de T à 0.5T et 1T rapportées précédemment. En plus la variation thermique de χ_m étudiée à différents champs montre exclusivement un pic à 8K quand le champ appliqué est inférieur à 0.7T (**Fig.11**) suggérant ainsi la présence d'un couplage antiferromagnétique.

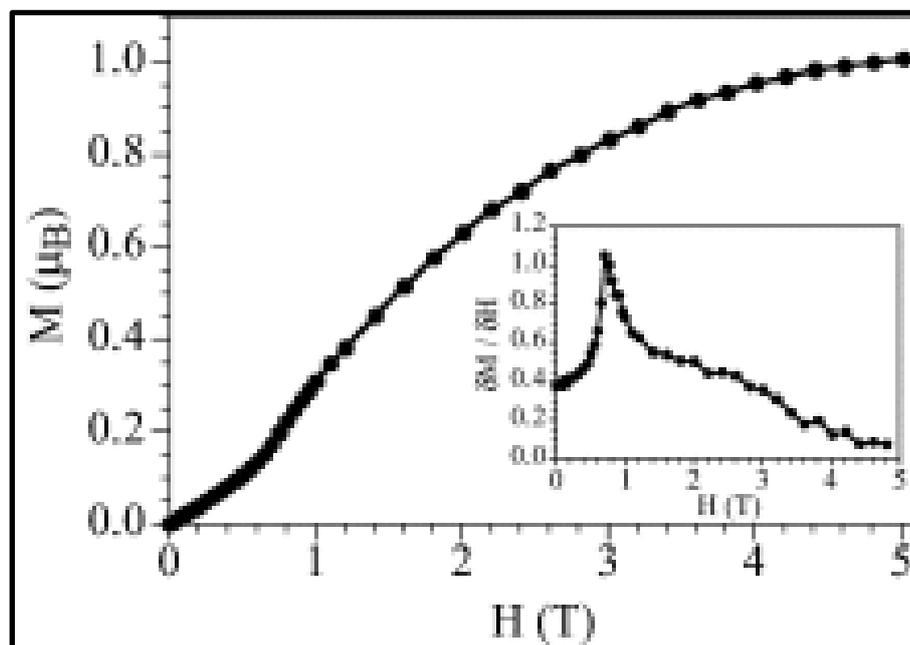


Figure 10. *Magnétisation isothermique du composé à 2 K (L'encart montre le dérivé de M avec H).*

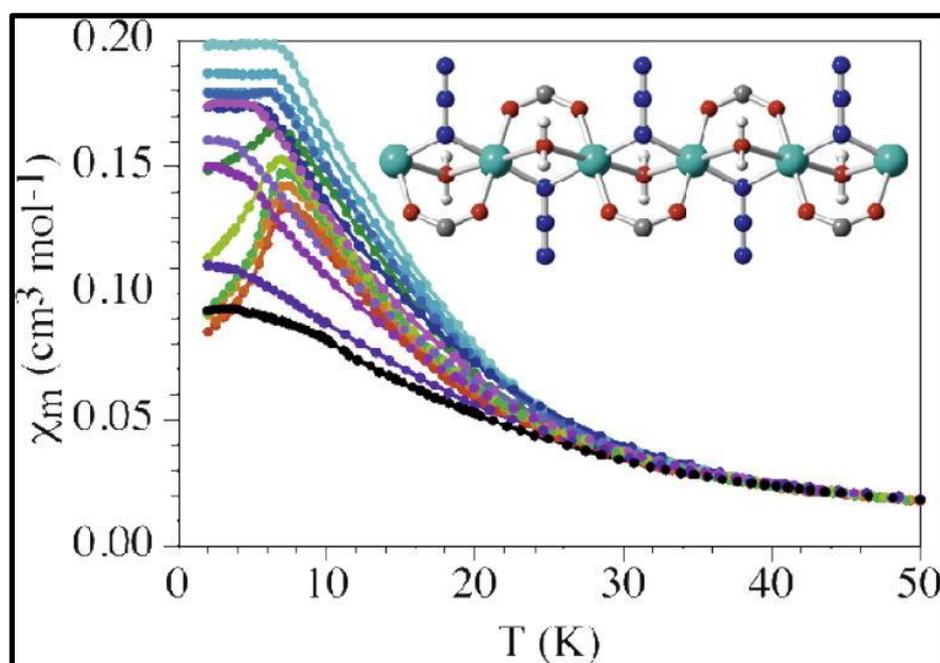


Figure 11. *Variation thermique de χ_m avec différents champs magnétiques appliqués dans l'intervalle de 0.01-5.0 T.*

Trois voies sont concernées par le super échange entre les atomes de cuivre : le pont H₂O est situé en position axiale pour les deux ions Cu (II) ou les orbitales magnétiques sont d_{x²-y²} et en raison de la distorsion Jahn-Teller, la distance de Cu-O (H₂O) est sensiblement plus longues (2,4825 (12) Å), donc la contribution au couplage magnétique est négligeable.

Le deuxième pont symétrique azido avec la conformation End-On (μ 1,1'-N₃) est certainement la voie d'échange magnétique la plus intéressante avec un angle de liaison Cu-N-Cu de 108.09 (7) ° et un angle dièdre entre les plans des orbitales magnétiques de 63,2 ° devrait donner lieu à un fort couplage antiferromagnétique d'environ -150 cm⁻¹ [28].

La troisième voie d'échange est le pont carboxylate avec la conformation syn-syn, qui est bien connu pour favoriser des interactions antiferromagnétiques modéré entre des ions métalliques voisins [29]. Par conséquent, le couplage ferromagnétique intra-chaîne Cu-Cu trouvé dans notre composé doit être expliqué avec l'effet de complémentarité des deux couplages antiferromagnétiques [30, 31].

Les trois exemples déjà cités dans l'introduction ou des chaînes de Cu^(II) ayant un pont triple COO⁻ / H₂O / N₃⁻ montrent également des couplages ferromagnétiques intra-chaîne Cu-Cu modérés à forts et qui sont comme suite :

- Le premier composé présente également une forte interaction ferromagnétique intra-chaîne Cu-Cu [22].
- Le seconde composé se comporte comme un méta-aimant avec de fortes interactions ferromagnétiques intra-chaîne et de faibles interactions inter-chaînes antiferromagnétiques et montre un comportement de type spin-verre [23].
- Le troisième composé, ces propriétés magnétiques étaient adaptées à un modèle de chaîne régulière ferromagnétique S = ½, incluant une interaction inter-chaîne avec l'approximation du champ moléculaire avec g = 2,00, J = +97,85 cm⁻¹ et zj = -0,23 cm⁻¹ [24].

Pour mieux discerner les corrélations magnéto-structurales, les paramètres structuraux similaires et les constantes de couplages J dans les systèmes carboxylato / EO-azido / Cu^(II) ont été résumés dans le **Tableau 5**, sur lequel la valeur J est de +38,4 cm⁻¹ de notre composé tombe simplement dans la gamme de couplage J rapportées pour les angles correspondants.

Tableau 5. Comparaison des paramètres structuraux (distances (Å) / angles (°) et les constantes d'échange J (cm⁻¹)) dans les chaînes de cuivre.

| Cu...Cu (Å) | Cu-N-Cu (°) | J (cm ⁻¹) | Références |
|-------------|-------------|-----------------------|------------|
| 3.248 | 108.09 | 38,4 | Ce travail |
| 3.291 | 110.3 | 81.2 | [32] |
| 3.190 | 106.5 | 126 | [33] |
| 3.182 | 106 | 65.3 | [34] |
| 3.160 | 105.2 | 36.2 | [35] |
| 3.2004 | 104.64 | 69.38 | [36] |
| 3.114 | 102.85 | 21.78 | [22] |
| 3.214 | 109.37 | 97.85 | [24] |

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse, les caractérisations structurales et spectroscopiques et les propriétés magnétiques d'un nouveau complexe de coordination polynucléaire de Cu^(II) de formule générale [(CuN₃(H₂O))₂(adp)]_n qui a été préparé par voie hydrothermale.

L'étude structurale a montré que ce complexe cristallise dans le groupe d'espace C2/m du système monoclinique et se présente sous forme d'un polymère de coordination bidimensionnelle avec des ions métalliques Cu^(II) qui adoptent une géométrie octaédrique allongée.

Ce composé est constitué de couches formées à partir des chaînes d'ions Cu^(II). Ces chaînes sont construites à partir de 3 ligands pontants à savoir une molécule d'eau symétrique assez inhabituel, un anion azoture pontant μ -1,1 -N₃ utilisant un atome N terminal pour connecter 2 ions Cu^(II) et un pont symétrique du groupement carboxylate μ -syn-syn. de l'anion adipate (2⁻); en revanche l'autre extrémité des anions adipates tétradentés (μ 4-adipates) relie symétriquement les chaînes, formant ainsi des couches.

La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O—H...N entre ces couches de polymères. Cette interaction est définie entre l'atome d'oxygène O2 du ligand aqua via l'atome d'hydrogène H1 [d(O1...N3^(v)) = 2.937 (3) Å, \angle O1—H1...N3^(v) = 177 (3) °, code de symétrie (v): x, y, z-1], et l'atome d'azote N3 de l'anion azoture d'une molécule adjacente générant ainsi une structure tridimensionnelle.

L'examen des propriétés magnétiques du composé [(CuN₃(H₂O))₂(adp)]_n a révélé que ce dernier présente des interactions intra-chaîne qui sont de nature ferromagnétiques modérées avec une constante d'échange :J_{chaîne} = +38,4 cm⁻¹ et présente également un comportement métamagnétique en présence de l'interaction inter-chaînes pour un champ critique appliqué de 0,7 Tesla.

Cette hypothèse est confirmée par la courbe d'aimantation à basse température qui présente une forme sigmoïde, caractéristique d'un comportement métamagnétique.

VI. Références :

- [1] L. Yang, D. Zhao, et al, *Acta Cryst. (E)*, 67, M282, (2011).
- [2] C. A. Williams, A. J. Blake, et al, *Cryst. Growth. & Des.* 8, 911, (2008).
- [3] T. Matsuzak et Y. Iitaka, *Acta Cryst. (B)* B 28,1977, (1972).
- [4] S. H. Dale et M. R. J. Elsegood, *Acta Cryst. (E)*, 59, M586, (2003).
- [5] M. Ghazzali, M. Khair, et al, *Inorg. Chim. Acta*, 409, 503, (2014).
- [6] Z. Setifi, F. Setifi, et al, *Polyhedron*,75, 68, (2014).
- [7] Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, et al, *J. Coord. Chem.* 55, 1249, (2002).
- [8] CSD, ConQuest 1.15, *Cambridge Crystallographic Data Centre*, UK (2011).
- [9] Y. Q. Zheng, D. Y. Cheng, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4453, (2008).
- [10] E. Suresh, *J. Chem. Crystallogr.* 39, 104, (2009).
- [11] G. H. Sheng, X. S. Cheng, et al, *J. Struct. Chem.* 55, 1106, (2014).
- [12] G. A. van Albada, I. Mutikainen, et al, *J. Mol. Struct.* 1036, 252,(2013).
- [13] S. Youngme, T. Chotkhun, et al, *Inorg. Chem. Commun.* 10, 843, (2007).
- [14] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* 35, 211, (1981).
- [15] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [16] Bruker, in Bruker (Ed.), APEX2, SAINT and SADABS, Madison (2008).
- [17] Crysalis, *Oxford Diffraction*, (2009).
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. (A)*,64, 112, (2008).
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. (C)* 71, 308, (2015).
- [20] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 30, 565,(1997).
- [21] Macrae, C. F.; Edgington, et al; *van de Streek*, *J. J. Appl. Cryst.* 39, 453, (2006).
- [22] Q. Gao, Y.-B. Xie, et ali, *H.-C. Zhou, Crystengcomm*, 13, 6787, (2011).
- [23] Y.-F. Zeng, J.-P. Zhao, et al, *Chem. Eur. J.* 13, 9924, (2007).
- [24] J. Zhao, B. Hu, et al, *Chin. Sc. Bull.* 54, 4303, (2009).
- [25] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48, (2002).
- [26] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, p. 253 VCH publishers, Weinheim (1993).
- [27] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 29, 203, (1982).
- [28] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, 120, 11122, (1998).
- [29] A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, 7, 627, (2001).
- [30] Y. Nishida, M. Takeuchi, K. Takahashi, S. Kida, 631, (1985).
- [31] L.Gutierrez,G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Borrás, A. Castineiras, 39, 3608, (2000).

- [32] Zhao, J., *et al. Chinese Science Bulletin*, 54 (23), 4303-4308, (2009).
- [33] Tangoulis, V., *et al. Dalton Transactions*, (13), 1752-1760, (2008).
- [34] Liu, X., *et al. Inorganic Chemistry*, 53 (15), 8088-8097, (2014).
- [35] Liu, X., *et al. Dalton Transactions*, 43 (41), 15359-15366, (2014).
- [36] Sun, C., *et al. Journal of Solid State Chemistry*, 233 335-341, (2016).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail concerne l'étude de la réactivité des anions polynitrile vis-à-vis des métaux de transition en présence de co-ligands chélates ou pontants pour la conception de nouveaux matériaux moléculaires magnétiques et/ou luminescents.

Pour y parvenir nous avons utilisé comme ligands : L'anion 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxy-propénide (tcnopr^-) associé à un co-ligand chélate, à savoir la 2,2'-dipyridyl amine (2,2'-dpa); et l'anion 1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxy-propénide (tcnoet^-) en présence d'un co-ligand pontant qui est dans notre cas la 4,4' bipyridine. Aussi nous avons pensé associer l'anion polynitrile (tcnopr^-) à un co-ligand pontant qui est la 4,4' bipyridine en présence de l'anion adipate (adip^{2-}) ($-\text{OOC}- (\text{CH}_2)_4-\text{COO}- = \text{adp}$) et l'azoture de sodium (NaN_3).

La première série de deux complexes isostructuraux mononucléaires en présence de l'anion polynitrile (tcnopr^-) associé à un co-ligand chélate, à savoir la 2,2'-dipyridyl amine (2,2'-dpa), et les métaux Zinc^(II) et cadmium^(II) a permis de générer des structures qui ont pour formules: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2,20-dpa})_2(\text{tcnopr})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$), synthétisée par voie solvothermale. Les deux cations métalliques (Zn^{II} et Cd^{II}) dans ces composés adoptent une géométrie octaédrique déformée, ils se trouvent coordonnés à deux atomes d'oxygène provenant des ligands aqua et quatre atomes d'azote appartenant aux co-ligands chélates 2,2'-dpa en position cis. La stabilité dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires modérément fortes du type N—H---N et O—H---N. On observe entre autre des interactions anion- π entre les cycles aromatiques du cation et les groupements nitrile de l'anion tcnopr^- non coordonné. L'étude des propriétés de luminescence a montré que les deux complexes présentent à température ambiante une luminescence modérée à faible à l'état solide. Ils suggèrent donc une voie potentielle pour les émetteurs supramoléculaires de lumière bleue pour le (Cd) et de lumière verte pour (Zn).

Une deuxième série de trois nouveaux complexes de coordination à base de Cd(II) et Zn(II) a été obtenue par association du co-ligand pontant 4,4'-bipyridine et d'anions polynitrile, à savoir l'anion (tcnoet^-) pour le complexe **(I)** et l'anion (tcnopr^-) pour les complexes **(II)** et **(III)**. Ainsi nous avons obtenu des structures qui se présentent sous forme de chaînes linéaires formées par les ions métalliques en géométrie octaédrique coordonnés à la 4,4'-bipyridine et deux anions polynitrile ainsi qu'à deux molécules d'eau en trans. La structure polymérique de ces composés peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes connectées via des liaisons hydrogène intermoléculaires de force modérée du type O-H...N. Des interactions du type N- π sont également observées entre les cycles aromatiques

de la 4,4'-bipyridine et les atomes d'azote appartenant aux groupements nitrile (CN) des anions polynitriles (tcnoet⁻ et tcnopr⁻), assurant ainsi la cohésion du cristal. L'étude des propriétés de luminescence a révélé que les polymères à base de cadmium et de zinc présentent une forte émission de la lumière cyan pour le complexe [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnoet)₂] (I) **cependant** pas d'émission de lumière pour le composé [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnopr)₂] (II) alors que le composé [Zn (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnopr)₂] (III) présente une émission modérément faible de la lumière bleue et cyan. Ceci laisse prévoir que la nature du métal joue également un rôle cruciale vis à vis de l'émission, et pas seulement les transitions π - π^* du ligand.

Enfin un nouveau complexe de formule générale [(CuN₃ (H₂O))₂ (adp)]_n synthétisé par voie hydrothermale a été obtenu et se présente sous forme d'un polymère de coordination bidimensionnelle à base des ions métalliques Cu^(II) qui adoptent une géométrie octaédrique allongée. Il est constitué de couches formées à partir des chaînes d'ions Cu^(II). Ces chaînes sont construites à partir de 3 ligands pontants à savoir une molécule d'eau symétrique assez inhabituel, un anion azoture pontant μ -1,1 -N₃ utilisant un atome N terminal pour connecter 2 ions Cu^(II) et un pont symétrique du groupement carboxylate μ -syn-syn de l'anion d'adipate. En revanche l'autre extrémité des anions adipates tétradentés (μ 4-adipates) relie symétriquement les chaînes, formant ainsi des couches qui sont connectées par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O—H---N. Les études des propriétés magnétiques du composé [(CuN₃ (H₂O))₂ (adp)]_n a révélé que ce dernier présente des interactions intra-chaîne qui sont de nature ferromagnétiques modérées avec une constante d'échange : $J_{\text{chaîne}} = +38,4 \text{ cm}^{-1}$ et présente également un comportement métamagnétique.

Il est bien connu que les ligands polynitrile s'avèrent intéressants dans le domaine de la chimie de coordination étant donné qu'ils possèdent des modes de coordination très variés pour générer des structures de différentes topologies ayant des propriétés magnétiques et/ou de photoluminescence intéressantes. A cet effet il est envisageable d'explorer les propriétés de différents complexes à base de ses ligands combinés à des co-ligands et de métaux mixtes (3d-4f) et essayer d'étudier leurs propriétés de luminescence et/ou magnétiques.

Annexes: Données Cristallographiques

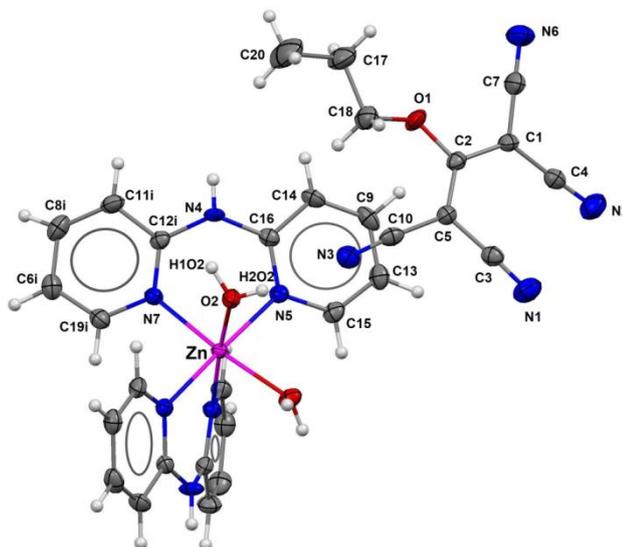
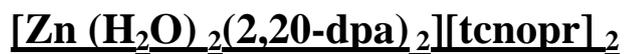
Annexe 1

Diagramme de diffraction de poudre

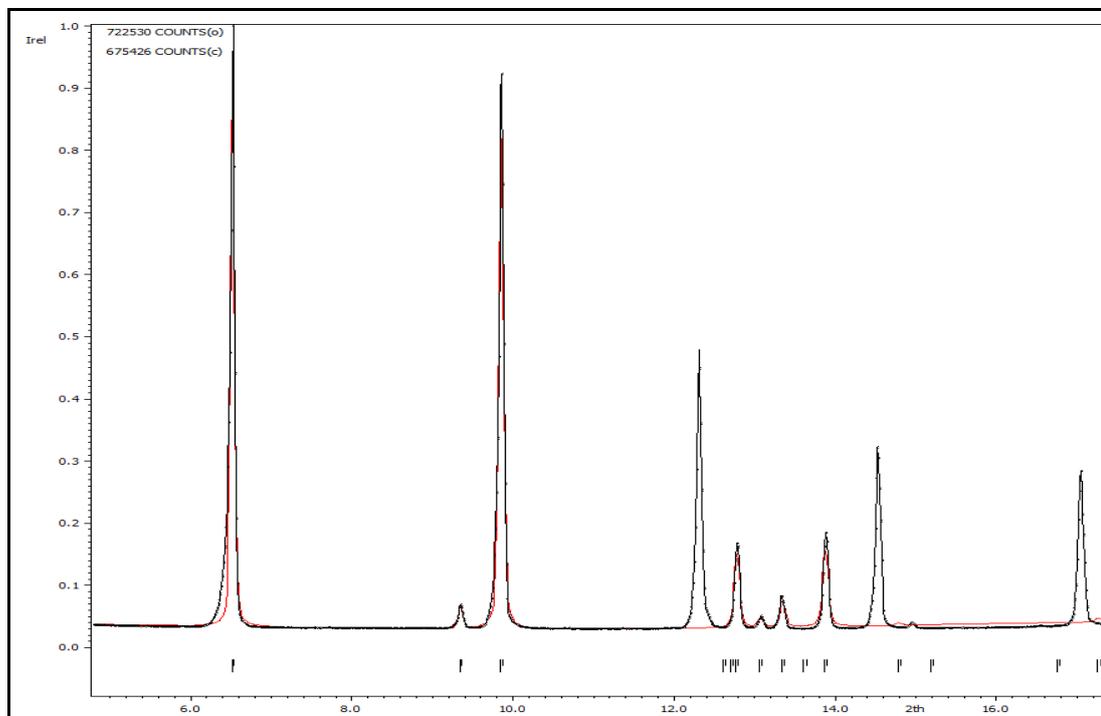


Figure A. X-Ray powder diffractograms (measured and calculated) for compound I. Red: calculated profile; Black: measured profile. Profile fitting was done by Le Bail method using cell parameters known from single crystal diffraction.

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-------|------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| Zn1 | 0.5000 | 0.4693 (1) | 0.2500 | 0.00970 (8) |
| O1 | 0.2627 (1) | 0.0178 (2) | 0.0527 (1) | 0.0182 (4) |
| N1 | 0.2378 (1) | -0.2606 (2) | 0.2012 (1) | 0.0235 (5) |
| O2 | 0.5260 (1) | 0.2579 (2) | 0.2076 (1) | 0.0141 (3) |
| N3 | 0.4093 (1) | 0.0168 (2) | 0.1725 (1) | 0.0194 (4) |
| N2 | 0.0830 (1) | -0.1592 (2) | 0.1261 (1) | 0.0239 (5) |
| N4 | 0.4359 (1) | 0.5560 (2) | 0.1314 (1) | 0.0146 (4) |
| N5 | 0.3961 (1) | 0.4587 (2) | 0.1996 (1) | 0.0116 (4) |
| N6 | 0.1043 (1) | -0.0670 (2) | -0.0213 (1) | 0.0320 (5) |
| C8 | 0.4258 (1) | 0.8861 (2) | 0.3585 (1) | 0.0184 (5) |
| N7 | 0.4766 (1) | 0.6592 (2) | 0.2983 (1) | 0.0113 (4) |
| C3 | 0.2558 (1) | -0.1865 (2) | 0.1714 (1) | 0.0146 (5) |
| C10 | 0.3521 (1) | -0.0299 (2) | 0.1546 (1) | 0.0146 (5) |
| C18 | 0.3358 (1) | 0.0124 (2) | 0.0519 (1) | 0.0209 (5) |
| C13 | 0.2794 (1) | 0.3333 (2) | 0.1846 (1) | 0.0161 (5) |
| C4 | 0.1207 (1) | -0.1280 (2) | 0.1026 (1) | 0.0156 (5) |
| C11 | 0.4807 (1) | 0.7726 (2) | 0.3787 (1) | 0.0169 (5) |
| C1 | 0.1649 (1) | -0.0881 (2) | 0.0717 (1) | 0.0149 (5) |
| C6 | 0.3967 (1) | 0.8899 (2) | 0.3075 (1) | 0.0164 (5) |
| C7 | 0.1314 (1) | -0.0753 (2) | 0.0204 (1) | 0.0201 (5) |
| C20 | 0.4132 (1) | 0.0744 (3) | -0.0030 (1) | 0.0400 (8) |
| C5 | 0.2820 (1) | -0.0932 (2) | 0.1357 (1) | 0.0131 (4) |
| C9 | 0.2679 (1) | 0.3582 (2) | 0.1340 (1) | 0.0170 (5) |
| C16 | 0.3845 (1) | 0.4827 (2) | 0.1508 (1) | 0.0118 (4) |
| C17 | 0.3372 (1) | 0.0607 (3) | 0.0003 (1) | 0.0267 (6) |
| C12 | 0.5063 (1) | 0.6626 (2) | 0.3471 (1) | 0.0117 (4) |
| C14 | 0.3201 (1) | 0.4337 (2) | 0.1167 (1) | 0.0153 (5) |
| C2 | 0.2385 (1) | -0.0567 (2) | 0.0884 (1) | 0.0126 (4) |
| C15 | 0.3429 (1) | 0.3860 (2) | 0.2154 (1) | 0.0140 (5) |
| C19 | 0.4231 (1) | 0.7746 (2) | 0.2794 (1) | 0.0143 (5) |
| H1c8 | 0.4123 | 0.9972 | 0.3699 | 0.02210 |
| H1c18 | 0.3539 | -0.1054 | 0.0594 | 0.02500 |

Données Cristallographiques

| | | | | |
|-------|-------------|-----------|------------|---------|
| H2c18 | 0.3625 | 0.0980 | 0.0748 | 0.02500 |
| H1c13 | 0.2436 | 0.2807 | 0.1975 | 0.01940 |
| H1c11 | 0.5014 | 0.7684 | 0.4138 | 0.02030 |
| H1c6 | 0.3594 | 0.9710 | 0.2925 | 0.01960 |
| H1c20 | 0.4133 | 0.1162 | -0.0352 | 0.04800 |
| H2c20 | 0.4391 | 0.1556 | 0.0216 | 0.04800 |
| H3c20 | 0.4353 | -0.0401 | 0.0026 | 0.04800 |
| H1c9 | 0.2239 | 0.3229 | 0.1114 | 0.02040 |
| H1c17 | 0.3136 | 0.1720 | -0.0087 | 0.03210 |
| H2c17 | 0.3124 | -0.0279 | -0.0223 | 0.03210 |
| H1c14 | 0.3130 | 0.4528 | 0.0820 | 0.01840 |
| H1c15 | 0.3503 | 0.3706 | 0.2503 | 0.01680 |
| H1c19 | 0.4025 | 0.7756 | 0.2442 | 0.01720 |
| H1n4 | 0.4248 (10) | 0.559 (2) | 0.1010 (7) | 0.01750 |
| H1o2 | 0.5385 (9) | 0.277 (2) | 0.1809 (6) | 0.01700 |
| H2o2 | 0.4986 (10) | 0.186 (2) | 0.2009 (7) | 0.01700 |

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|-------------|------------|-------------|
| Zn1 | 0.00829 (13) | 0.01347 (13) | 0.00697 (12) | 0.00000 | 0.00145(9) | 0.00000 |
| O1 | 0.0137 (6) | 0.0273 (6) | 0.0151 (5) | -0.0005 (4) | 0.0067 (4) | 0.0074 (4) |
| N1 | 0.0238 (8) | 0.0287 (8) | 0.0194 (7) | 0.0040 (6) | 0.0084 (6) | 0.0065 (6) |
| O2 | 0.0131 (6) | 0.0172 (6) | 0.0133 (5) | -0.0040 (4) | 0.0056 (4) | -0.0024 (4) |
| N3 | 0.0169 (7) | 0.0226 (7) | 0.0174 (7) | -0.0007 (5) | 0.0027 (5) | 0.0016 (5) |
| N2 | 0.0203 (7) | 0.0311 (8) | 0.0230 (7) | 0.0013 (6) | 0.0106 (6) | 0.0042 (6) |
| N4 | 0.0148 (7) | 0.0226 (7) | 0.0055 (6) | -0.0032 (5) | 0.0014 (5) | 0.0003 (5) |
| N5 | 0.0102 (6) | 0.0141 (6) | 0.0108 (6) | 0.0012 (5) | 0.0031 (5) | -0.0005 (5) |
| N6 | 0.0239 (8) | 0.0564 (11) | 0.0140 (7) | -0.0088 (7) | 0.0023 (6) | 0.0008 (7) |
| C8 | 0.0202 (8) | 0.0168 (8) | 0.0213 (8) | -0.0004 (6) | 0.0108 (7) | -0.0044 (6) |
| N7 | 0.0103 (6) | 0.0135 (6) | 0.0096 (6) | 0.0002 (5) | 0.0017 (5) | 0.0002 (5) |
| C3 | 0.0131 (7) | 0.0163 (7) | 0.0138 (7) | 0.0016 (6) | 0.0024 (6) | -0.0004 (6) |
| C10 | 0.0188 (8) | 0.0135 (7) | 0.0118 (7) | 0.0032 (6) | 0.0048 (6) | 0.0026 (6) |
| C18 | 0.0137 (8) | 0.0318 (9) | 0.0183 (8) | -0.0001 (6) | 0.0064 (6) | 0.0027 (7) |

Données Cristallographiques

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C13 | 0.0107 (7) | 0.0172 (8) | 0.0211 (8) | 0.0008 (6) | 0.0054 (6) | -0.0006 (6) |
| C4 | 0.0140 (7) | 0.0177 (8) | 0.0137 (7) | -0.0003 (6) | 0.0015 (6) | 0.0001 (6) |
| C11 | 0.0180 (8) | 0.0221 (8) | 0.0109 (7) | -0.0010 (6) | 0.0044 (6) | -0.0036 (6) |
| C1 | 0.0137 (7) | 0.0213 (8) | 0.0097 (7) | -0.0022 (6) | 0.0035 (6) | -0.0015 (6) |
| C6 | 0.0140 (8) | 0.0143 (7) | 0.0213 (8) | 0.0012 (6) | 0.0057 (6) | 0.0009 (6) |
| C7 | 0.0143 (8) | 0.0300 (9) | 0.0167 (8) | -0.0044 (6) | 0.0057 (6) | -0.0005 (7) |
| C20 | 0.0272 (11) | 0.0679 (15) | 0.0301 (11) | 0.0019 (10) | 0.0169 (9) | 0.012 (1) |
| C5 | 0.0131 (7) | 0.0146 (7) | 0.0118 (7) | -0.0009 (5) | 0.0037 (5) | 0.0005 (6) |
| C9 | 0.0098 (7) | 0.0181 (8) | 0.0200 (8) | 0.0006 (6) | -0.0011 (6) | -0.0041 (6) |
| C16 | 0.0107 (7) | 0.0124 (7) | 0.0114 (7) | 0.0022 (5) | 0.0017 (5) | -0.0004 (5) |
| C17 | 0.0216 (9) | 0.0437 (11) | 0.0173 (8) | 0.0014 (8) | 0.0094 (7) | 0.0053 (8) |
| C12 | 0.0112 (7) | 0.0130 (7) | 0.0115 (7) | -0.0017 (5) | 0.0042 (5) | -0.0005 (5) |
| C14 | 0.0131 (7) | 0.0186 (8) | 0.0116 (7) | 0.0010 (6) | -0.0011 (6) | -0.0012 (6) |
| C2 | 0.0153 (7) | 0.0118 (7) | 0.0121 (7) | -0.0004 (5) | 0.0058 (6) | -0.0006 (5) |
| C15 | 0.0117 (7) | 0.0168 (7) | 0.0147 (7) | 0.0028 (6) | 0.0057 (6) | 0.0011 (6) |
| C19 | 0.0128 (7) | 0.0158 (7) | 0.0138 (7) | 0.0005 (6) | 0.0026 (6) | 0.0025 (6) |

Table 3. Geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|---------------------|-------------|-----------|-------------|
| Zn1—N5 | 2.1440 (11) | C18—H1c18 | 0.9600 |
| Zn1—N5 ⁱ | 2.1440 (11) | C18—H2c18 | 0.9600 |
| Zn1—N7 | 2.1123 (13) | C13—C9 | 1.393 (2) |
| Zn1—N7 ⁱ | 2.1123 (13) | C13—C15 | 1.3674 (19) |
| O1—C18 | 1.441 (2) | C13—H1c13 | 0.9600 |
| O1—C2 | 1.348 (2) | C4—C1 | 1.417 (2) |
| N1—C3 | 1.141 (2) | C11—C12 | 1.404 (2) |
| O2—H1o2 | 0.86 (2) | C11—H1c11 | 0.9600 |
| O2—H2o2 | 0.751 (19) | C1—C7 | 1.417 (2) |
| N3—C10 | 1.152 (2) | C1—C2 | 1.411 (2) |
| N2—C4 | 1.144 (2) | C6—C19 | 1.371 (2) |
| N4—C16 | 1.384 (2) | C6—H1c6 | 0.9600 |
| N4—C12 ⁱ | 1.3872 (18) | C20—C17 | 1.524 (3) |
| N4—H1n4 | 0.825 (19) | C20—H1c20 | 0.9600 |
| N5—C16 | 1.341 (2) | C20—H2c20 | 0.9600 |

Données Cristallographiques

| | | | |
|--------------------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| N5—C15 | 1.357 (2) | C20—H3c20 | 0.9600 |
| N6—C7 | 1.149 (2) | C5—C2 | 1.3968 (19) |
| C8—C11 | 1.372 (2) | C9—C14 | 1.372 (2) |
| C8—C6 | 1.393 (2) | C9—H1c9 | 0.9600 |
| C8—H1c8 | 0.9600 | C16—C14 | 1.4099 (19) |
| N7—C12 | 1.3376 (17) | C17—H1c17 | 0.9600 |
| N7—C19 | 1.3561 (18) | C17—H2c17 | 0.9600 |
| C3—C5 | 1.433 (2) | C14—H1c14 | 0.9600 |
| C10—C5 | 1.416 (2) | C15—H1c15 | 0.9600 |
| C18—C17 | 1.504 (3) | C19—H1c19 | 0.9600 |
| | | | |
| N5—Zn1—N5 ⁱ | 175.70 (5) | C8—C6—H1c6 | 120.97 |
| N5—Zn1—N7 | 96.72 (5) | C19—C6—H1c6 | 120.98 |
| N5—Zn1—N7 ⁱ | 86.21 (5) | N6—C7—C1 | 179.19 (19) |
| N5 ⁱ —Zn1—N7 | 86.21 (5) | C17—C20—H1c20 | 109.47 |
| N5 ⁱ —Zn1—N7 ⁱ | 96.72 (5) | C17—C20—H2c20 | 109.47 |
| N7—Zn1—N7 ⁱ | 94.46 (5) | C17—C20—H3c20 | 109.47 |
| C18—O1—C2 | 123.65 (11) | H1c20—C20—H2c20 | 109.47 |
| H1o2—O2—H2o2 | 105.0 (19) | H1c20—C20—H3c20 | 109.47 |
| C16—N4—C12 ⁱ | 131.09 (13) | H2c20—C20—H3c20 | 109.47 |
| C16—N4—H1n4 | 113.9 (13) | C3—C5—C10 | 113.61 (12) |
| C12 ⁱ —N4—H1n4 | 112.9 (13) | C3—C5—C2 | 121.52 (13) |
| Zn1—N5—C16 | 122.46 (11) | C10—C5—C2 | 124.62 (15) |
| Zn1—N5—C15 | 118.37 (9) | C13—C9—C14 | 119.38 (13) |
| C16—N5—C15 | 117.41 (12) | C13—C9—H1c9 | 120.31 |
| C11—C8—C6 | 119.51 (16) | C14—C9—H1c9 | 120.31 |
| C11—C8—H1c8 | 131.73 | N4—C16—N5 | 121.26 (12) |
| C6—C8—H1c8 | 104.56 | N4—C16—C14 | 116.75 (13) |
| Zn1—N7—C12 | 124.3 (1) | N5—C16—C14 | 121.99 (15) |
| Zn1—N7—C19 | 117.62 (9) | C18—C17—C20 | 110.57 (14) |
| C12—N7—C19 | 117.78 (13) | C18—C17—H1c17 | 109.47 |
| N1—C3—C5 | 177.14 (15) | C18—C17—H2c17 | 109.47 |
| N3—C10—C5 | 176.07 (17) | C20—C17—H1c17 | 109.47 |
| O1—C18—C17 | 106.70 (12) | C20—C17—H2c17 | 109.47 |
| O1—C18—H1c18 | 109.47 | H1c17—C17—H2c17 | 108.35 |

Données Cristallographiques

| | | | |
|-----------------|-------------|--------------------------|-------------|
| O1—C18—H2c18 | 109.47 | N4 ⁱ —C12—N7 | 120.72 (14) |
| C17—C18—H1c18 | 109.47 | N4 ⁱ —C12—C11 | 117.36 (12) |
| C17—C18—H2c18 | 109.47 | N7—C12—C11 | 121.92 (13) |
| H1c18—C18—H2c18 | 112.11 | C9—C14—C16 | 119.01 (14) |
| C9—C13—C15 | 118.21 (15) | C9—C14—H1c14 | 120.49 |
| C9—C13—H1c13 | 120.89 | C16—C14—H1c14 | 120.50 |
| C15—C13—H1c13 | 120.89 | O1—C2—C1 | 110.92 (12) |
| N2—C4—C1 | 177.60 (14) | O1—C2—C5 | 123.08 (14) |
| C8—C11—C12 | 118.99 (13) | C1—C2—C5 | 125.99 (15) |
| C8—C11—H1c11 | 120.50 | N5—C15—C13 | 123.99 (14) |
| C12—C11—H1c11 | 120.51 | N5—C15—H1c15 | 118.01 |
| C4—C1—C7 | 116.60 (13) | C13—C15—H1c15 | 118.01 |
| C4—C1—C2 | 124.86 (13) | N7—C19—C6 | 123.61 (13) |
| C7—C1—C2 | 118.52 (15) | N7—C19—H1c19 | 118.19 |
| C8—C6—C19 | 118.05 (14) | C6—C19—H1c19 | 118.19 |

Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

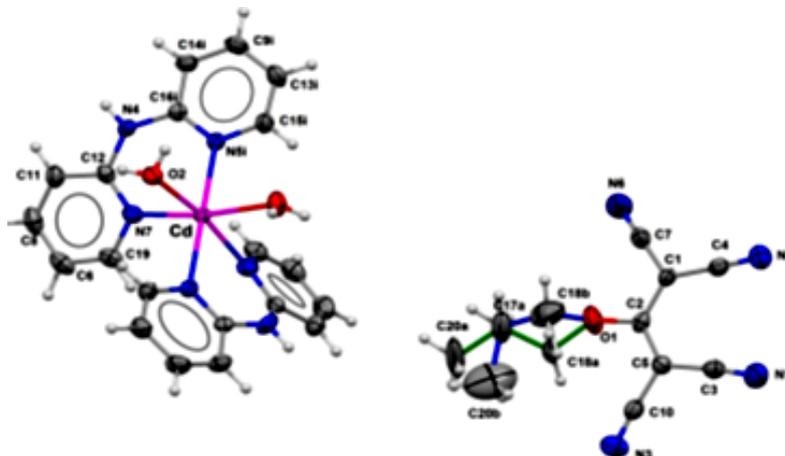
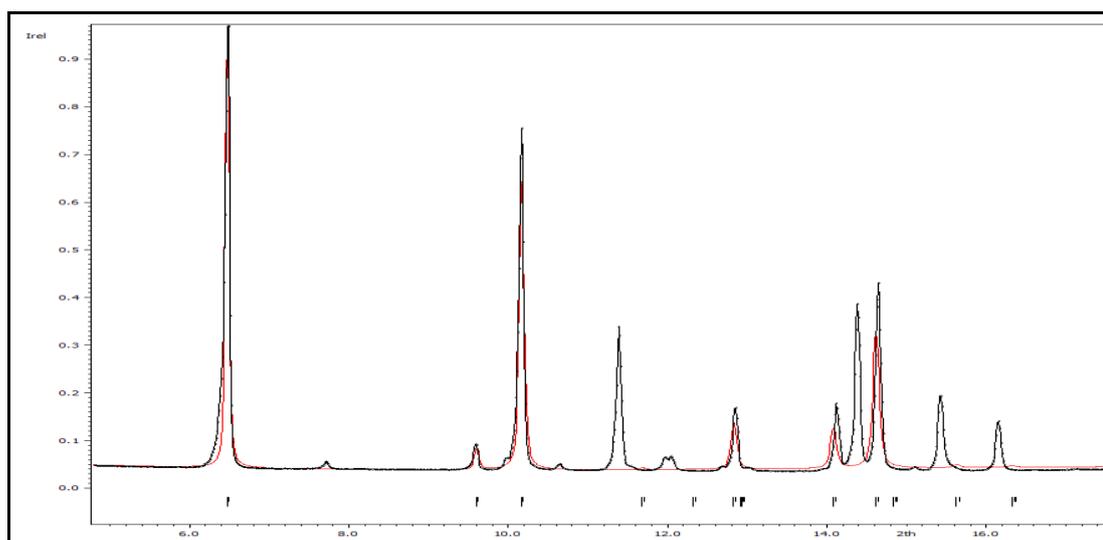
Annexe 2Diagramme de diffraction de poudre

Figure B. X-Ray powder diffractograms (measured and calculated) for compound II. Red: calculated profile; Black: measured profile. Profile fitting was done by Le Bail method using cell parameters known from single crystal diffraction.

Note : Les impuretés dans les échantillons, mentionnées ci-dessus fig. A et B, sont attribuées aux produits qui résultent de la décomposition partielle des anions polynitriles dans les conditions hydrothermales. Des synthèses répétées utilisant des températures et une exposition temporelle variées sur la synthèse hydrothermale n'ont pas modifié ou éliminé ces impuretés.

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|-------|------------|-------------|-------------|----------------------------------|-----------|
| Cd1 | 0.5000 | 0.0315 (1) | 0.2500 | 0.01156 (6) | |
| O1 | 0.8059 (1) | -0.0079 (2) | 0.0225 (1) | 0.0294 (5) | |
| N1 | 0.9606 (1) | 0.2121 (3) | -0.0023 (1) | 0.0337 (7) | |
| O2 | 0.453 () | 0.2350 (2) | 0.2883 (1) | 0.0199 (5) | |
| N2 | 0.8702 (1) | 0.3189 (2) | -0.1449 (1) | 0.0264 (6) | |
| N3 | 0.9226 (1) | -0.0449 (3) | 0.1684 (1) | 0.0325 (7) | |
| N4 | 0.6227 (1) | -0.0571 (2) | 0.3198 (1) | 0.0180 (5) | |
| C1 | 0.8225 (1) | 0.1481 (2) | -0.0699 (1) | 0.0167 (6) | |
| N5 | 0.4453 (1) | 0.0334 (2) | 0.1364 (1) | 0.0145 (5) | |
| N6 | 0.7320 (1) | 0.1015 (4) | -0.1338 (1) | 0.0493 (9) | |
| C2 | 0.8408 (1) | 0.0772 (2) | -0.0001 (1) | 0.0159 (6) | |
| N7 | 0.5549 (1) | -0.1729 (2) | 0.2332 (1) | 0.0158 (5) | |
| C3 | 0.9275 (1) | 0.1586 (3) | 0.0153 (1) | 0.0195 (6) | |
| C4 | 0.8497 (1) | 0.2434 (2) | -0.1097 (1) | 0.0171 (6) | |
| C5 | 0.8892 (1) | 0.0847 (3) | 0.0417 (1) | 0.0161 (6) | |
| C6 | 0.5682 (1) | -0.3823 (3) | 0.1478 (1) | 0.0229 (7) | |
| C7 | 0.7724 (1) | 0.1219 (3) | -0.1052 (1) | 0.0271 (7) | |
| C8 | 0.6184 (1) | -0.3622 (3) | 0.1748 (1) | 0.0249 (7) | |
| C9 | 0.3812 (1) | 0.1141 (3) | 0.0032 (1) | 0.0213 (6) | |
| C10 | 0.9061 (1) | 0.0101 (3) | 0.1116 (1) | 0.0200 (6) | |
| C11 | 0.6363 (1) | -0.2533 (3) | 0.2317 (1) | 0.0202 (6) | |
| C12 | 0.6031 (1) | -0.1615 (2) | 0.2611 (1) | 0.0146 (5) | |
| C13 | 0.4314 (1) | 0.1382 (3) | 0.0138 (1) | 0.0212 (6) | |
| C14 | 0.3636 (1) | 0.0485 (2) | 0.0589 (1) | 0.0185 (6) | |
| C15 | 0.4615 (1) | 0.0968 (3) | 0.0799 (1) | 0.0185 (6) | |
| C16 | 0.3971 (1) | 0.0077 (2) | 0.1254 (1) | 0.0136 (5) | |
| C19 | 0.5382 (1) | -0.2838 (2) | 0.1784 (1) | 0.0199 (6) | |
| H1c6 | 0.5549 | -0.4616 | 0.1094 | 0.02740 | |
| H1c8 | 0.6407 | -0.4247 | 0.1535 | 0.02990 | |
| H1c9 | 0.3591 | 0.1430 | -0.0425 | 0.02560 | |
| H1c11 | 0.6710 | -0.2401 | 0.2511 | 0.02420 | |

Données Cristallographiques

| | | | | | |
|--------|------------|--------------|-------------|-------------|-----------|
| H1c13 | 0.4446 | 0.1828 | -0.0244 | 0.02550 | |
| H1c14 | 0.3291 | 0.0307 | 0.0526 | 0.02220 | |
| H1c15 | 0.4961 | 0.1136 | 0.0870 | 0.02230 | |
| H1c19 | 0.5034 | -0.2947 | 0.1596 | 0.02380 | |
| H1n4 | 0.6539 (9) | -0.055 (3) | 0.3317 (13) | 0.02160 | |
| H1o2 | 0.4292 (6) | 0.213 (3) | 0.3029 (12) | 0.02390 | |
| H2o2 | 0.4430 (8) | 0.303 (3) | 0.2565 (10) | 0.02390 | |
| C17a | 0.7548 (1) | -0.0848 (4) | 0.0992 (1) | 0.0376 (9) | 0.792 (5) |
| C18a | 0.8059 (1) | -0.0400 (3) | 0.0964 (1) | 0.0215 (8) | 0.792 (5) |
| C20a | 0.7522 (1) | -0.1209 (7) | 0.1766 (2) | 0.0669 (19) | 0.792 (5) |
| C17b | 0.7548 (1) | -0.0848 (4) | 0.0992 (1) | 0.0376 (9) | 0.208 (5) |
| C18b | 0.7796 (3) | 0.0594 (4) | 0.0712 (5) | 0.046 (5) | 0.208 (5) |
| C20b | 0.7884 (4) | -0.1642 (15) | 0.1661 (6) | 0.071 (7) | 0.208 (5) |
| H1c17a | 0.7441 | -0.1833 | 0.0695 | 0.04510 | 0.792 (5) |
| H2c17a | 0.7332 | 0.0075 | 0.0797 | 0.04510 | 0.792 (5) |
| H1c18a | 0.8304 | -0.1276 | 0.1084 | 0.02570 | 0.792 (5) |
| H2c18a | 0.8193 | 0.0651 | 0.1186 | 0.02570 | 0.792 (5) |
| H1c20a | 0.7654 | -0.2319 | 0.1908 | 0.08030 | 0.792 (5) |
| H2c20a | 0.7708 | -0.0369 | 0.2086 | 0.08030 | 0.792 (5) |
| H3c20a | 0.7186 | -0.1167 | 0.1793 | 0.08030 | 0.792 (5) |
| H1c17b | 0.7453 | -0.1696 | 0.0618 | 0.04510 | 0.208 (5) |
| H2c17b | 0.7256 | -0.0440 | 0.1110 | 0.04510 | 0.208 (5) |
| H1c18b | 0.8021 | 0.1142 | 0.1113 | 0.05550 | 0.208 (5) |
| H2c18b | 0.7554 | 0.1387 | 0.0457 | 0.05550 | 0.208 (5) |
| H1c20b | 0.7703 | -0.1853 | 0.2019 | 0.08480 | 0.208 (5) |
| H2c20b | 0.8011 | -0.2696 | 0.1529 | 0.08480 | 0.208 (5) |
| H3c20b | 0.8151 | -0.0880 | 0.1858 | 0.08480 | 0.208 (5) |

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|------------|
| Cd1 | 0.00839 (10) | 0.01555 (11) | 0.01017 (10) | 0.00000 | 0.00126 (6) | 0.00000 |
| O1 | 0.0264 (8) | 0.0431 (10) | 0.0199 (8) | -0.0177 (7) | 0.0083 (6) | 0.0014 (7) |
| N1 | 0.0198 (9) | 0.0525 (13) | 0.0276 (10) | -0.0079 (8) | 0.0037 (8) | 0.0073 (9) |

Données Cristallographiques

| | | | | | | |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| O2 | 0.0206 (7) | 0.0232 (8) | 0.0173 (7) | 0.0085 (6) | 0.0074 (6) | 0.0047 (6) |
| N2 | 0.0246 (9) | 0.0316 (10) | 0.0240 (9) | -0.0014 (8) | 0.0081 (7) | 0.0046 (8) |
| N3 | 0.0318 (10) | 0.0392 (12) | 0.0254 (10) | 0.0077 (8) | 0.0051 (8) | 0.0100 (9) |
| N4 | 0.0093 (7) | 0.0258 (10) | 0.0182 (8) | 0.0017 (6) | 0.0021 (6) | -0.0065 (7) |
| C1 | 0.0114 (8) | 0.0229 (10) | 0.0161 (9) | 0.0002 (7) | 0.0043 (7) | 0.0000 (8) |
| N5 | 0.0119 (7) | 0.0189 (8) | 0.0128 (8) | -0.0008 (6) | 0.0031 (6) | 0.0002 (6) |
| N6 | 0.0191 (10) | 0.0926 (19) | 0.0314 (12) | -0.0124 (11) | -0.0027 (8) | 0.0225 (12) |
| C2 | 0.0128 (8) | 0.0164 (9) | 0.0194 (10) | -0.0021 (7) | 0.0058 (7) | -0.0023 (7) |
| N7 | 0.0159 (7) | 0.0169 (8) | 0.0133 (8) | 0.0005 (6) | 0.0015 (6) | -0.0012 (6) |
| C3 | 0.0167 (9) | 0.0248 (11) | 0.0153 (9) | -0.0009 (8) | 0.0010 (7) | -0.0010 (8) |
| C4 | 0.0139 (8) | 0.0208 (10) | 0.0155 (9) | 0.0021 (7) | 0.0017 (7) | -0.0019 (8) |
| C5 | 0.0153 (9) | 0.0165 (9) | 0.0160 (9) | -0.0021 (7) | 0.0030 (7) | 0.0001 (7) |
| C6 | 0.0342 (11) | 0.0190 (11) | 0.0153 (10) | 0.0001 (8) | 0.0061 (8) | -0.0029 (8) |
| C7 | 0.0191 (10) | 0.0424 (14) | 0.0200 (11) | -0.0035 (9) | 0.0053 (8) | 0.0099 (10) |
| C8 | 0.0308 (11) | 0.0246 (11) | 0.0231 (11) | 0.0081 (9) | 0.0138 (9) | -0.0002 (9) |
| C9 | 0.0216 (10) | 0.0261 (11) | 0.0131 (9) | -0.0005 (8) | -0.0015 (7) | 0.0035 (8) |
| C10 | 0.0140 (9) | 0.0217 (11) | 0.0250 (11) | -0.0002 (7) | 0.0065 (8) | 0.0012 (8) |
| C11 | 0.0181 (9) | 0.0238 (10) | 0.0203 (10) | 0.0045 (8) | 0.0078 (8) | -0.0005 (8) |
| C12 | 0.0173 (9) | 0.0144 (9) | 0.0122 (9) | 0.0025 (7) | 0.0039 (7) | 0.0011 (7) |
| C13 | 0.0236 (10) | 0.0264 (11) | 0.0142 (9) | -0.0044 (8) | 0.0058 (8) | 0.0018 (8) |
| C14 | 0.0142 (9) | 0.021 (1) | 0.0177 (10) | -0.0008 (7) | -0.0007 (7) | 0.0019 (8) |
| C15 | 0.0150 (9) | 0.025 (1) | 0.0160 (9) | -0.0035 (8) | 0.0047 (7) | -0.0001 (8) |
| C16 | 0.0137 (8) | 0.0120 (9) | 0.0146 (9) | -0.0014 (6) | 0.0023 (7) | -0.0007 (7) |
| C19 | 0.0242 (10) | 0.0186 (10) | 0.0155 (9) | -0.0013 (8) | 0.0024 (8) | -0.0017 (8) |
| C17a | 0.0289 (12) | 0.0587 (17) | 0.0294 (13) | -0.0140 (11) | 0.0152 (10) | -0.0029 (12) |
| C18a | 0.0201 (13) | 0.0305 (15) | 0.0164 (13) | -0.0057 (11) | 0.0096 (10) | -0.0025 (11) |
| C20a | 0.042 (2) | 0.132 (5) | 0.033 (2) | -0.037 (3) | 0.0212 (17) | 0.004 (2) |
| C17b | 0.0289 (12) | 0.0587 (17) | 0.0294 (13) | -0.0140 (11) | 0.0152 (10) | -0.0029 (12) |
| C18b | 0.034 (7) | 0.068 (10) | 0.035 (7) | 0.017 (6) | 0.004 (6) | -0.010 (7) |
| C20b | 0.066 (11) | 0.027 (8) | 0.106 (15) | -0.002 (7) | -0.003 (10) | -0.008 (9) |

Table 3. Geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|---------------------|-------------|---------------|------------|
| Cd1—O2 | 2.3075 (15) | C9—H1c9 | 0.9600 |
| Cd1—O2 ⁱ | 2.3075 (15) | C11—C12 | 1.402 (3) |
| Cd1—N5 | 2.3146 (14) | C11—H1c11 | 0.9600 |
| Cd1—N5 ⁱ | 2.3146 (14) | C13—C15 | 1.365 (2) |
| Cd1—N7 | 2.3060 (16) | C13—H1c13 | 0.9600 |
| Cd1—N7 ⁱ | 2.3060 (16) | C14—C16 | 1.409 (2) |
| O1—C2 | 1.344 (3) | C14—H1c14 | 0.9600 |
| O1—C18a | 1.425 (3) | C15—H1c15 | 0.9600 |
| O1—C18b | 1.425 (9) | C19—H1c19 | 0.9600 |
| N1—C3 | 1.146 (3) | C17a—C18a | 1.496 (4) |
| O2—H1o2 | 0.80 (2) | C17a—C20a | 1.515 (4) |
| O2—H2o2 | 0.803 (19) | C17a—C18b | 1.497 (7) |
| N2—C4 | 1.150 (3) | C17a—C20b | 1.515 (10) |
| N3—C10 | 1.147 (3) | C17a—H1c17a | 0.9600 |
| N4—C12 | 1.383 (2) | C17a—H2c17a | 0.9600 |
| N4—C16 ⁱ | 1.392 (3) | C17a—H1c17b | 0.9600 |
| N4—H1n4 | 0.85 (2) | C17a—H2c17b | 0.9600 |
| C1—C2 | 1.409 (3) | C18a—C18b | 1.100 (6) |
| C1—C4 | 1.418 (3) | C18a—H1c18a | 0.9600 |
| C1—C7 | 1.416 (2) | C18a—H2c18a | 0.9600 |
| N5—C15 | 1.359 (3) | C20a—C20b | 1.140 (13) |
| N5—C16 | 1.337 (2) | C20a—H1c20a | 0.9600 |
| N6—C7 | 1.145 (3) | C20a—H2c20a | 0.9600 |
| C2—C5 | 1.395 (2) | C20a—H3c20a | 0.9600 |
| N7—C12 | 1.333 (2) | C20a—H1c20b | 0.7915 |
| N7—C19 | 1.348 (2) | C18b—H1c18b | 0.9600 |
| C3—C5 | 1.424 (3) | C18b—H2c18b | 0.9600 |
| C5—C10 | 1.418 (3) | C20b—H1c20a | 1.0377 |
| C6—C8 | 1.389 (3) | C20b—H1c20b | 0.9600 |
| C6—C19 | 1.377 (3) | C20b—H2c20b | 0.9600 |
| C6—H1c6 | 0.9600 | C20b—H3c20b | 0.9600 |
| C8—C11 | 1.371 (3) | H1c17a—H1c17b | 0.1903 |
| C8—H1c8 | 0.9600 | H2c17a—H2c17b | 0.7905 |

Données Cristallographiques

| | | | |
|--------------------------------------|-------------|--------------------|-------------|
| C9—C13 | 1.391 (3) | H2c18a—H1c18b | 0.6078 |
| C9—C14 | 1.375 (3) | H1c20a—H1c20b | 0.4281 |
| | | | |
| O2—Cd1—O2 ⁱ | 92.30 (5) | C20a—C17a—H1c17a | 109.47 |
| O2—Cd1—N5 | 89.30 (5) | C20a—C17a—H2c17a | 109.47 |
| O2—Cd1—N5 ⁱ | 90.20 (5) | C20a—C17a—H1c17b | 120.84 |
| O2—Cd1—N7 | 169.73 (5) | C20a—C17a—H2c17b | 65.35 |
| O2—Cd1—N7 ⁱ | 88.92 (6) | C18b—C17a—C20b | 111.0 (6) |
| O2 ⁱ —Cd1—N5 | 90.20 (5) | C18b—C17a—H1c17a | 120.59 |
| O2 ⁱ —Cd1—N5 ⁱ | 89.30 (5) | C18b—C17a—H2c17a | 66.41 |
| O2 ⁱ —Cd1—N7 | 88.92 (6) | C18b—C17a—H1c17b | 109.47 |
| O2 ⁱ —Cd1—N7 ⁱ | 169.73 (5) | C18b—C17a—H2c17b | 109.47 |
| N5—Cd1—N5 ⁱ | 179.28 (6) | C20b—C17a—H1c17a | 101.47 |
| N5—Cd1—N7 | 100.89 (5) | C20b—C17a—H2c17a | 146.81 |
| N5—Cd1—N7 ⁱ | 79.62 (5) | C20b—C17a—H1c17b | 109.47 |
| N5 ⁱ —Cd1—N7 | 79.62 (5) | C20b—C17a—H2c17b | 109.47 |
| N5 ⁱ —Cd1—N7 ⁱ | 100.89 (5) | H1c17a—C17a—H2c17a | 107.87 |
| N7—Cd1—N7 ⁱ | 91.70 (6) | H1c17a—C17a—H1c17b | 11.37 |
| C2—O1—C18a | 125.60 (16) | H1c17a—C17a—H2c17b | 104.15 |
| C2—O1—C18b | 124.3 (3) | H2c17a—C17a—H1c17b | 101.95 |
| C18a—O1—C18b | 45.4 (3) | H2c17a—C17a—H2c17b | 48.63 |
| Cd1—O2—H1o2 | 123.5 (16) | H1c17b—C17a—H2c17b | 107.87 |
| Cd1—O2—H2o2 | 110.2 (16) | O1—C18a—C17a | 108.28 (17) |
| H1o2—O2—H2o2 | 104 (2) | O1—C18a—C18b | 67.3 (5) |
| C12—N4—C16 ⁱ | 131.72 (16) | O1—C18a—H1c18a | 100.55 |
| C12—N4—H1n4 | 113.8 (16) | O1—C18a—H2c18a | 100.55 |
| C16 ⁱ —N4—H1n4 | 112.0 (16) | C17a—C18a—C18b | 68.5 (5) |
| C2—C1—C4 | 126.08 (15) | C17a—C18a—H1c18a | 117.60 |
| C2—C1—C7 | 118.31 (18) | C17a—C18a—H2c18a | 117.49 |
| C4—C1—C7 | 115.61 (17) | C18b—C18a—H1c18a | 167.82 |
| Cd1—N5—C15 | 117.31 (11) | C18b—C18a—H2c18a | 74.12 |
| Cd1—N5—C16 | 123.94 (13) | H1c18a—C18a—H2c18a | 109.47 |
| C15—N5—C16 | 117.43 (15) | C17a—C20a—C20b | 67.9 (6) |
| O1—C2—C1 | 111.76 (15) | C17a—C20a—H1c20a | 109.47 |
| O1—C2—C5 | 121.80 (17) | C17a—C20a—H2c20a | 109.47 |

Données Cristallographiques

| | | | |
|---------------|-------------|--------------------|-----------|
| C1—C2—C5 | 126.40 (19) | C17a—C20a—H3c20a | 109.47 |
| Cd1—N7—C12 | 123.43 (12) | C17a—C20a—H1c20b | 121.81 |
| Cd1—N7—C19 | 116.13 (12) | C20b—C20a—H1c20a | 58.47 |
| C12—N7—C19 | 118.27 (17) | C20b—C20a—H2c20a | 86.72 |
| N1—C3—C5 | 175.4 (2) | C20b—C20a—H3c20a | 163.05 |
| N2—C4—C1 | 176.84 (18) | C20b—C20a—H1c20b | 56.17 |
| C2—C5—C3 | 122.44 (17) | H1c20a—C20a—H2c20a | 109.47 |
| C2—C5—C10 | 124.55 (19) | H1c20a—C20a—H3c20a | 109.47 |
| C3—C5—C10 | 112.86 (16) | H1c20a—C20a—H1c20b | 26.09 |
| C8—C6—C19 | 117.22 (18) | H2c20a—C20a—H3c20a | 109.47 |
| C8—C6—H1c6 | 121.39 | H2c20a—C20a—H1c20b | 83.42 |
| C19—C6—H1c6 | 121.39 | H3c20a—C20a—H1c20b | 119.05 |
| C1—C7—N6 | 179.7 (3) | O1—C18b—C17a | 108.3 (3) |
| C6—C8—C11 | 120.1 (2) | O1—C18b—C18a | 67.3 (4) |
| C6—C8—H1c8 | 119.97 | O1—C18b—H1c18b | 109.47 |
| C11—C8—H1c8 | 119.97 | O1—C18b—H2c18b | 109.47 |
| C13—C9—C14 | 119.30 (17) | C17a—C18b—C18a | 68.4 (3) |
| C13—C9—H1c9 | 120.35 | C17a—C18b—H1c18b | 109.47 |
| C14—C9—H1c9 | 120.35 | C17a—C18b—H2c18b | 109.47 |
| N3—C10—C5 | 175.7 (2) | C18a—C18b—H1c18b | 74.73 |
| C8—C11—C12 | 118.97 (17) | C18a—C18b—H2c18b | 174.60 |
| C8—C11—H1c11 | 120.52 | H1c18b—C18b—H2c18b | 110.64 |
| C12—C11—H1c11 | 120.52 | C17a—C20b—C20a | 67.9 (6) |
| N4—C12—N7 | 121.39 (18) | C17a—C20b—H1c20a | 105.02 |
| N4—C12—C11 | 117.07 (16) | C17a—C20b—H1c20b | 109.47 |
| N7—C12—C11 | 121.53 (16) | C17a—C20b—H2c20b | 109.47 |
| C9—C13—C15 | 118.4 (2) | C17a—C20b—H3c20b | 109.47 |
| C9—C13—H1c13 | 120.81 | C20a—C20b—H1c20a | 52.05 |
| C15—C13—H1c13 | 120.81 | C20a—C20b—H1c20b | 43.23 |
| C9—C14—C16 | 118.89 (18) | C20a—C20b—H2c20b | 135.37 |
| C9—C14—H1c14 | 120.55 | C20a—C20b—H3c20b | 113.15 |
| C16—C14—H1c14 | 120.56 | H1c20a—C20b—H1c20b | 24.35 |
| N5—C15—C13 | 123.87 (18) | H1c20a—C20b—H2c20b | 89.52 |
| N5—C15—H1c15 | 118.07 | H1c20a—C20b—H3c20b | 131.33 |
| C13—C15—H1c15 | 118.07 | H1c20b—C20b—H2c20b | 109.47 |

Données Cristallographiques

| | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------|--------|
| N4 ⁱ —C16—N5 | 121.28 (15) | H1c20b—C20b—H3c20b | 109.47 |
| N4 ⁱ —C16—C14 | 116.59 (17) | H2c20b—C20b—H3c20b | 109.47 |
| N5—C16—C14 | 122.11 (19) | C17a—H1c17a—H1c17b | 84.32 |
| N7—C19—C6 | 123.81 (18) | C17a—H2c17a—H2c17b | 65.69 |
| N7—C19—H1c19 | 118.10 | C18a—H2c18a—H1c18b | 104.13 |
| C6—C19—H1c19 | 118.10 | C20a—H1c20a—C20b | 69.47 |
| C18a—C17a—C20a | 111.0 (2) | C20a—H1c20a—H1c20b | 54.41 |
| C18a—C17a—C18b | 43.1 (3) | C20b—H1c20a—H1c20b | 67.61 |
| C18a—C17a—C20b | 73.8 (5) | C17a—H1c17b—H1c17a | 84.31 |
| C18a—C17a—H1c17a | 109.47 | C17a—H2c17b—H2c17a | 65.69 |
| C18a—C17a—H2c17a | 109.47 | C18b—H1c18b—H2c18a | 103.05 |
| C18a—C17a—H1c17b | 103.36 | C20a—H1c20b—C20b | 80.60 |
| C18a—C17a—H2c17b | 144.87 | C20a—H1c20b—H1c20a | 99.50 |
| C20a—C17a—C18b | 128.7 (4) | C20b—H1c20b—H1c20a | 88.05 |
| C20a—C17a—C20b | 44.2 (5) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

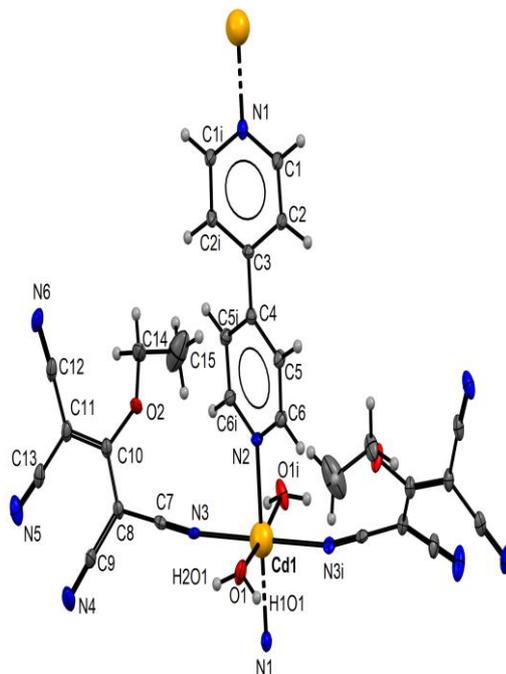
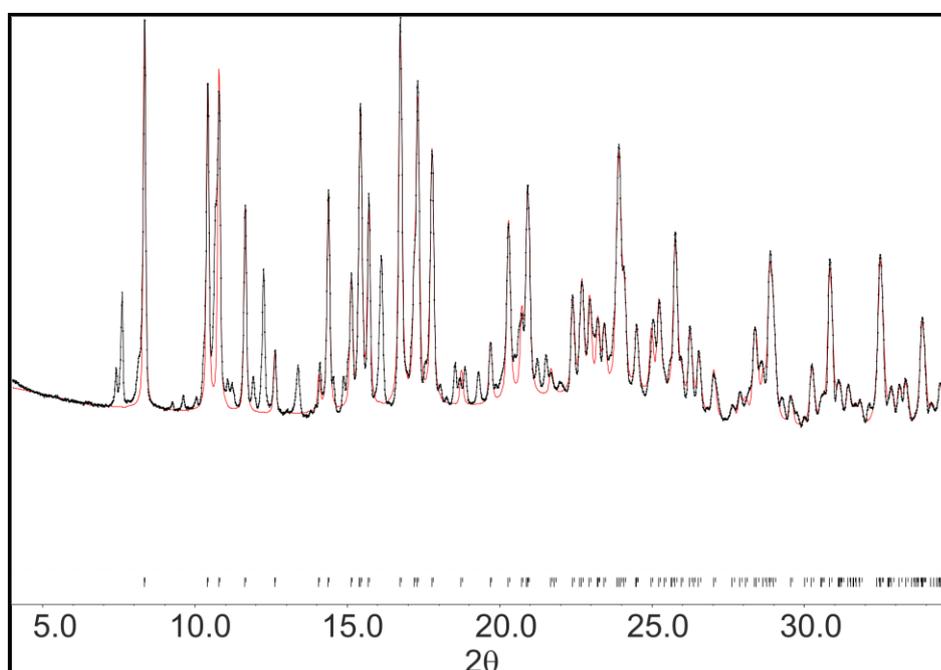
Annexe 3**[Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnoet)₂]****Diagramme de diffraction de poudre**

Fig.S1: X-Ray powder diffraction pattern of compound I. Red line corresponds to the calculated profile based on the Bragg positions from the single-crystal experiment. Unit cell and profile parameters were refined using the Le Bail method.

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-------|-------------|-------------|---------------|----------------------------------|
| Cd1 | 0 | 0.20318 (3) | 0.25 | 0.01197 (12) |
| O2 | -0.1619 (2) | -0.0072 (3) | 0.04127 (12) | 0.0264 (9) |
| O1 | 0.1866 (2) | 0.1911 (3) | 0.24358 (15) | 0.0275 (10) |
| N3 | -0.0486 (3) | 0.2026 (3) | 0.13894 (14) | 0.0152 (9) |
| C4 | 0 | -0.2330 (5) | 0.25 | 0.0142 (14) |
| N5 | -0.1886 (3) | 0.1940 (3) | -0.15508 (16) | 0.0288 (12) |
| N2 | 0 | 0.0070 (4) | 0.25 | 0.0136 (12) |
| C7 | -0.0616 (3) | 0.1833 (3) | 0.08553 (17) | 0.0137 (10) |
| C3 | 0 | 0.6407 (4) | 0.25 | 0.0131 (14) |
| N4 | 0.0338 (3) | 0.2841 (4) | -0.04681 (17) | 0.0347 (13) |
| N6 | -0.2200 (3) | -0.1622 (4) | -0.11398 (16) | 0.0267 (11) |
| N1 | 0 | 0.4018 (4) | 0.25 | 0.0192 (14) |
| C2 | 0.0172 (3) | 0.5788 (3) | 0.30647 (16) | 0.0195 (12) |
| C10 | -0.1391 (3) | 0.0629 (3) | -0.00393 (16) | 0.0173 (11) |
| C8 | -0.0758 (3) | 0.1591 (3) | 0.01971 (16) | 0.0159 (10) |
| C13 | -0.1795 (3) | 0.1256 (4) | -0.11579 (16) | 0.0193 (11) |
| C14 | -0.2678 (4) | -0.0697 (4) | 0.0332 (2) | 0.0282 (13) |
| C12 | -0.1994 (3) | -0.0722 (4) | -0.09233 (17) | 0.0210 (12) |
| C5 | 0.0614 (3) | -0.1712 (3) | 0.29990 (17) | 0.0168 (10) |
| C11 | -0.1734 (3) | 0.0392 (4) | -0.06924 (16) | 0.0184 (11) |
| C6 | 0.0598 (3) | -0.0531 (3) | 0.29773 (17) | 0.0168 (10) |
| C1 | 0.0175 (3) | 0.4604 (3) | 0.30432 (17) | 0.0206 (12) |
| C9 | -0.0161 (3) | 0.2279 (4) | -0.01757 (17) | 0.0211 (11) |
| C15 | -0.3333 (5) | -0.0419 (7) | 0.0830 (3) | 0.065 (3) |
| H1c2 | 0.02875 | 0.617784 | 0.346551 | 0.0234 |
| H1c14 | -0.253204 | -0.150369 | 0.033576 | 0.0338 |
| H2c14 | -0.310835 | -0.052461 | -0.007666 | 0.0338 |
| H1c5 | 0.104398 | -0.210282 | 0.335369 | 0.0201 |
| H1c6 | 0.103568 | -0.011877 | 0.332068 | 0.0201 |
| H1c1 | 0.030829 | 0.418812 | 0.343581 | 0.0247 |

| | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|--------|
| H1c15 | -0.409013 | -0.066737 | 0.069949 | 0.0782 |
| H2c15 | -0.301571 | -0.079891 | 0.121662 | 0.0782 |
| H3c15 | -0.332057 | 0.039196 | 0.089843 | 0.0782 |
| H1o1 | 0.233 (5) | 0.224 (5) | 0.274 (3) | 0.033 |
| H2o1 | 0.198 (5) | 0.207 (5) | 0.208 (3) | 0.033 |

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2):

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Cd1 | 0.0174 (2) | 0.0085 (2) | 0.0102 (2) | 0 | 0.00293 (12) | 0 |
| O2 | 0.0389 (16) | 0.0252 (16) | 0.0141 (13) | -0.0208 (13) | 0.0017 (11) | 0.0010 (11) |
| O1 | 0.0217 (14) | 0.0423 (19) | 0.0200 (14) | -0.0110 (13) | 0.0080 (12) | -0.0143 (13) |
| N3 | 0.0199 (15) | 0.0091 (15) | 0.0166 (16) | -0.0065 (12) | 0.0030 (12) | -0.0011 (11) |
| C4 | 0.015 (2) | 0.014 (3) | 0.015 (2) | 0 | 0.0054 (18) | 0 |
| N5 | 0.0227 (18) | 0.045 (2) | 0.0179 (17) | 0.0032 (15) | 0.0005 (13) | 0.0086 (16) |
| N2 | 0.017 (2) | 0.008 (2) | 0.016 (2) | 0 | 0.0022 (15) | 0 |
| C7 | 0.0133 (16) | 0.0091 (16) | 0.0191 (19) | -0.0001 (13) | 0.0038 (13) | 0.0030 (13) |
| C3 | 0.014 (2) | 0.009 (2) | 0.017 (2) | 0 | 0.0044 (18) | 0 |
| N4 | 0.039 (2) | 0.048 (3) | 0.0166 (16) | -0.0243 (19) | 0.0023 (15) | 0.0020 (16) |
| N6 | 0.0267 (18) | 0.035 (2) | 0.0195 (16) | -0.0082 (16) | 0.0072 (13) | -0.0112 (16) |
| N1 | 0.025 (2) | 0.021 (3) | 0.012 (2) | 0 | 0.0022 (16) | 0 |
| C2 | 0.033 (2) | 0.0136 (19) | 0.0120 (18) | -0.0010 (15) | 0.0034 (15) | -0.0015 (14) |
| C10 | 0.0168 (17) | 0.023 (2) | 0.0127 (16) | -0.0018 (15) | 0.0036 (13) | 0.0000 (15) |
| C8 | 0.0149 (16) | 0.0207 (19) | 0.0121 (16) | -0.0021 (15) | 0.0020 (12) | 0.0019 (14) |
| C13 | 0.0114 (16) | 0.032 (2) | 0.0139 (17) | -0.0008 (15) | 0.0006 (12) | -0.0046 (17) |
| C14 | 0.033 (2) | 0.028 (2) | 0.027 (2) | -0.0150 (19) | 0.0152 (17) | -0.0062 (17) |
| C12 | 0.0182 (18) | 0.032 (2) | 0.0123 (16) | -0.0032 (16) | 0.0027 (13) | -0.0036 (16) |
| C5 | 0.0188 (17) | 0.0152 (18) | 0.0150 (17) | 0.0018 (15) | -0.0009 (14) | -0.0001 (14) |
| C11 | 0.0177 (17) | 0.025 (2) | 0.0120 (17) | -0.0026 (15) | 0.0007 (13) | -0.0009 (15) |
| C6 | 0.0201 (17) | 0.0139 (18) | 0.0152 (17) | 0.0013 (15) | -0.0001 (14) | -0.0001 (14) |
| C1 | 0.034 (2) | 0.014 (2) | 0.0142 (18) | 0.0012 (16) | 0.0036 (15) | 0.0007 (14) |
| C9 | 0.026 (2) | 0.024 (2) | 0.0120 (16) | -0.0076 (16) | -0.0007 (14) | -0.0022 (16) |
| C15 | 0.034 (3) | 0.097 (6) | 0.065 (4) | -0.009 (3) | 0.010 (3) | -0.041 (4) |

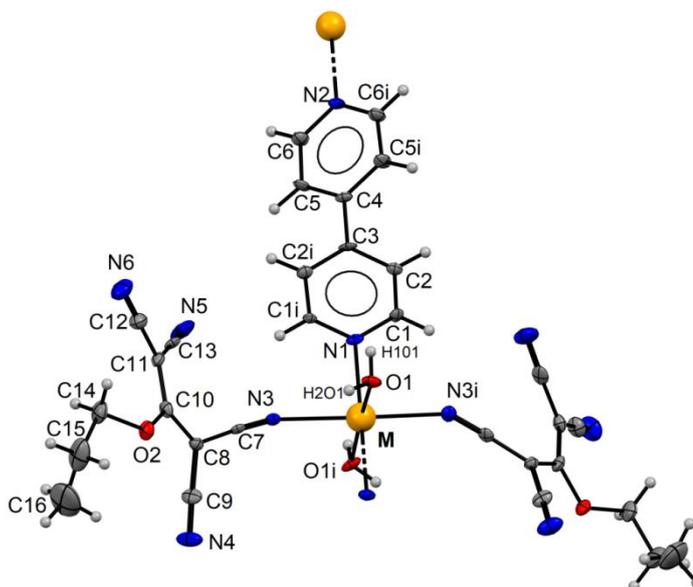
Table 3. Geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|--------------------------------------|-------------|--------------------|-----------|
| Cd1—O1 | 2.301 (3) | N6—C12 | 1.161 (6) |
| Cd1—O1 ⁱ | 2.301 (3) | N1—C1 | 1.334 (4) |
| Cd1—N3 | 2.347 (3) | N1—C1 ⁱ | 1.334 (4) |
| Cd1—N3 ⁱ | 2.347 (3) | C2—C1 | 1.387 (6) |
| Cd1—N2 | 2.297 (4) | C2—H1c2 | 0.96 |
| Cd1—N1 | 2.325 (5) | C10—C8 | 1.408 (5) |
| O2—C10 | 1.333 (5) | C10—C11 | 1.415 (5) |
| O2—C14 | 1.465 (5) | C8—C9 | 1.418 (6) |
| O1—H1o1 | 0.87 (5) | C13—C11 | 1.413 (6) |
| O1—H2o1 | 0.81 (6) | C14—C15 | 1.472 (8) |
| N3—C7 | 1.148 (5) | C14—H1c14 | 0.96 |
| C4—C3 ⁱⁱ | 1.479 (7) | C14—H2c14 | 0.96 |
| C4—C5 | 1.395 (4) | C12—C11 | 1.411 (6) |
| C4—C5 ⁱ | 1.395 (4) | C5—C6 | 1.384 (5) |
| N5—C13 | 1.152 (5) | C5—H1c5 | 0.96 |
| N2—C6 | 1.346 (4) | C6—H1c6 | 0.96 |
| N2—C6 ⁱ | 1.346 (4) | C1—H1c1 | 0.96 |
| C7—C8 | 1.417 (5) | C15—H1c15 | 0.96 |
| C3—C2 | 1.393 (4) | C15—H2c15 | 0.96 |
| C3—C2 ⁱ | 1.393 (4) | C15—H3c15 | 0.96 |
| N4—C9 | 1.149 (6) | | |
| | | | |
| O1—Cd1—O1 ⁱ | 172.94 (12) | C1—C2—H1c2 | 120.26 |
| O1—Cd1—N3 | 91.10 (11) | O2—C10—C8 | 113.6 (3) |
| O1—Cd1—N3 ⁱ | 88.87 (11) | O2—C10—C11 | 122.2 (3) |
| O1—Cd1—N2 | 86.47 (8) | C8—C10—C11 | 124.2 (4) |
| O1—Cd1—N1 | 93.53 (8) | C7—C8—C10 | 118.9 (3) |
| O1 ⁱ —Cd1—N3 | 88.87 (11) | C7—C8—C9 | 117.2 (3) |
| O1 ⁱ —Cd1—N3 ⁱ | 91.10 (11) | C10—C8—C9 | 123.6 (3) |
| O1 ⁱ —Cd1—N2 | 86.47 (8) | N5—C13—C11 | 177.1 (4) |
| O1 ⁱ —Cd1—N1 | 93.53 (8) | O2—C14—C15 | 112.2 (4) |
| N3—Cd1—N3 ⁱ | 179.65 (10) | O2—C14—H1c14 | 109.47 |

Données Cristallographiques

| | | | |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| N3—Cd1—N2 | 89.83 (7) | O2—C14—H2c14 | 109.47 |
| N3—Cd1—N1 | 90.17 (7) | C15—C14—H1c14 | 109.47 |
| N3 ⁱ —Cd1—N2 | 89.83 (7) | C15—C14—H2c14 | 109.47 |
| N3 ⁱ —Cd1—N1 | 90.17 (7) | H1c14—C14—H2c14 | 106.63 |
| N2—Cd1—N1 | 180.0 (5) | N6—C12—C11 | 176.9 (4) |
| C10—O2—C14 | 120.6 (3) | C4—C5—C6 | 119.3 (3) |
| Cd1—O1—H1o1 | 116 (4) | C4—C5—H1c5 | 120.35 |
| Cd1—O1—H2o1 | 111 (4) | C6—C5—H1c5 | 120.35 |
| H1o1—O1—H2o1 | 114 (6) | C10—C11—C13 | 121.7 (4) |
| Cd1—N3—C7 | 167.1 (3) | C10—C11—C12 | 122.5 (4) |
| C3 ⁱⁱ —C4—C5 | 121.2 (2) | C13—C11—C12 | 115.7 (3) |
| C3 ⁱⁱ —C4—C5 ⁱ | 121.2 (2) | N2—C6—C5 | 123.4 (3) |
| C5—C4—C5 ⁱ | 117.6 (4) | N2—C6—H1c6 | 118.29 |
| Cd1—N2—C6 | 121.5 (2) | C5—C6—H1c6 | 118.29 |
| Cd1—N2—C6 ⁱ | 121.5 (2) | N1—C1—C2 | 122.8 (4) |
| C6—N2—C6 ⁱ | 117.0 (4) | N1—C1—H1c1 | 118.6 |
| N3—C7—C8 | 179.2 (4) | C2—C1—H1c1 | 118.61 |
| C4 ⁱⁱⁱ —C3—C2 | 121.3 (2) | N4—C9—C8 | 178.7 (4) |
| C4 ⁱⁱⁱ —C3—C2 ⁱ | 121.3 (2) | C14—C15—H1c15 | 109.47 |
| C2—C3—C2 ⁱ | 117.3 (4) | C14—C15—H2c15 | 109.47 |
| Cd1—N1—C1 | 120.9 (2) | C14—C15—H3c15 | 109.47 |
| Cd1—N1—C1 ⁱ | 120.9 (2) | H1c15—C15—H2c15 | 109.47 |
| C1—N1—C1 ⁱ | 118.1 (4) | H1c15—C15—H3c15 | 109.47 |
| C3—C2—C1 | 119.5 (3) | H2c15—C15—H3c15 | 109.47 |
| C3—C2—H1c2 | 120.26 | | |

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

Annexe 4**[Cd (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂]**

M=Cd

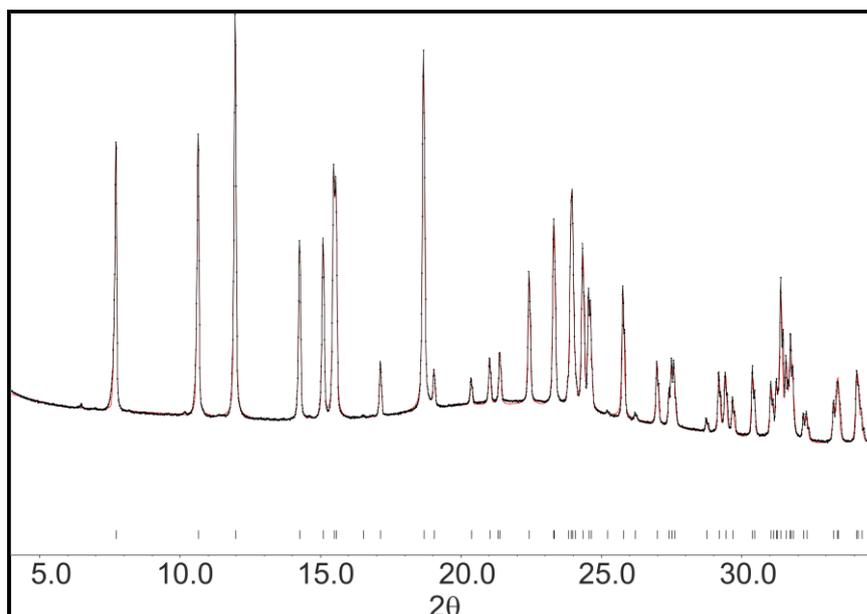
Diagramme de diffraction de poudre

Fig.S 2: X-Ray powder diffraction pattern of compound II. Red line corresponds to the calculated profile based on the Bragg positions from the single-crystal experiment. Unit cell and profile parameters were refined using the Le Bail method.

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|------|-------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| Cd1 | 0 | 0 | 0.13185 (11) | 0.01076 (7) |
| N1 | 0 | 0 | 0.3310 (6) | 0.013 (2) |
| C3 | 0 | 0 | 0.5679 (7) | 0.014 (3) |
| O2 | 0.2850 (2) | 0.11989 (5) | 0.0002 (2) | 0.0205 (8) |
| N5 | 0.2933 (3) | 0.06565 (7) | 0.3473 (3) | 0.0376 (13) |
| C5 | 0.1006 (3) | 0.00204 (9) | 0.7557 (3) | 0.0204 (12) |
| N3 | 0.1606 (2) | 0.02916 (6) | 0.1342 (3) | 0.0174 (9) |
| C1 | -0.0796 (3) | -0.01415 (7) | 0.3891 (3) | 0.0145 (10) |
| O1 | -0.1211 (2) | 0.03940 (5) | 0.1177 (3) | 0.0190 (8) |
| N4 | 0.3310 (3) | 0.05906 (7) | -0.1629 (3) | 0.0309 (12) |
| C16 | 0.4608 (6) | 0.14007 (15) | -0.1497 (6) | 0.087 (3) |
| C2 | -0.0828 (3) | -0.01452 (7) | 0.5070 (3) | 0.0161 (11) |
| C6 | -0.0964 (3) | -0.00163 (7) | -0.1255 (3) | 0.0211 (11) |
| C10 | 0.2745 (3) | 0.09995 (7) | 0.0831 (3) | 0.0168 (12) |
| C15 | 0.3746 (4) | 0.15887 (10) | -0.0947 (4) | 0.0545 (19) |
| C13 | 0.2812 (3) | 0.08382 (8) | 0.2807 (3) | 0.0220 (12) |
| C8 | 0.2681 (3) | 0.07131 (7) | 0.0393 (3) | 0.0141 (10) |
| N6 | 0.2358 (3) | 0.15813 (7) | 0.2809 (3) | 0.0359 (12) |
| C7 | 0.2091 (3) | 0.04849 (7) | 0.0946 (3) | 0.0146 (10) |
| C12 | 0.2509 (3) | 0.13523 (8) | 0.2425 (3) | 0.0253 (11) |
| C9 | 0.3031 (3) | 0.06521 (8) | -0.0729 (4) | 0.0207 (12) |
| C14 | 0.3386 (3) | 0.14835 (7) | 0.0187 (3) | 0.0295 (13) |
| C11 | 0.2707 (3) | 0.10668 (8) | 0.1987 (4) | 0.0169 (13) |
| C4 | 0 | 0 | 0.6942 (7) | 0.014 (3) |
| N2 | 0 | 0 | -0.0660 (6) | 0.014 (2) |
| H1c5 | 0.171769 | 0.0037 | 0.717105 | 0.0245 |
| H1c1 | -0.137003 | -0.024528 | 0.347924 | 0.0174 |
| H1c2 | -0.142158 | -0.024766 | 0.545915 | 0.0193 |
| H1c6 | -0.166384 | -0.00257 | -0.084489 | 0.0253 |
| H2o1 | -0.091 (3) | 0.0526 (6) | 0.084 (3) | 0.0228 |
| H1o1 | -0.136 (3) | 0.0445 (8) | 0.181 (2) | 0.0228 |

| | | | | |
|-------|----------|----------|-----------|--------|
| H1c16 | 0.493396 | 0.150299 | -0.21286 | 0.1038 |
| H2c16 | 0.518966 | 0.135363 | -0.095905 | 0.1038 |
| H3c16 | 0.425793 | 0.122358 | -0.175972 | 0.1038 |
| H1c15 | 0.309761 | 0.160504 | -0.143244 | 0.0654 |
| H2c15 | 0.403133 | 0.178474 | -0.088348 | 0.0654 |
| H1c14 | 0.403816 | 0.145936 | 0.066303 | 0.0354 |
| H2c14 | 0.284377 | 0.16172 | 0.050121 | 0.0354 |

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cd1 | 0.01757 (14) | 0.01088 (13) | 0.00382 (12) | -0.0014 (2) | 0 | 0 |
| N1 | 0.023 (5) | 0.008 (3) | 0.009 (4) | 0.004 (2) | 0 | 0 |
| C3 | 0.025 (6) | 0.014 (5) | 0.003 (5) | 0.003 (3) | 0 | 0 |
| O2 | 0.0253 (15) | 0.0132 (12) | 0.0229 (14) | -0.0048 (9) | -0.0018 (11) | 0.0055 (10) |
| N5 | 0.071 (3) | 0.0274 (19) | 0.0147 (19) | -0.0170 (17) | -0.0078 (16) | -0.0007 (14) |
| C5 | 0.0161 (19) | 0.037 (2) | 0.0082 (17) | 0.0006 (18) | 0.0042 (14) | -0.0019 (18) |
| N3 | 0.0202 (16) | 0.0195 (15) | 0.0125 (15) | -0.0037 (12) | 0.0028 (17) | -0.0050 (16) |
| C1 | 0.0180 (18) | 0.0180 (18) | 0.0074 (16) | -0.0042 (15) | -0.0033 (17) | 0.0024 (19) |
| O1 | 0.0308 (16) | 0.0158 (13) | 0.0105 (15) | 0.0010 (11) | 0.0075 (13) | 0.0031 (11) |
| N4 | 0.049 (2) | 0.0249 (18) | 0.0186 (18) | 0.0078 (16) | 0.0101 (17) | -0.0002 (14) |
| C16 | 0.096 (5) | 0.112 (6) | 0.052 (5) | -0.040 (4) | 0.014 (4) | 0.030 (4) |
| C2 | 0.018 (2) | 0.019 (2) | 0.0115 (18) | -0.0004 (16) | 0.0023 (15) | 0.0000 (16) |
| C6 | 0.0189 (19) | 0.034 (2) | 0.0108 (17) | -0.0006 (17) | 0.0020 (15) | 0.000 (2) |
| C10 | 0.019 (2) | 0.0120 (17) | 0.0199 (19) | -0.0033 (14) | 0.0027 (16) | 0.0042 (14) |
| C15 | 0.069 (4) | 0.046 (3) | 0.048 (3) | -0.031 (3) | -0.014 (3) | 0.025 (2) |
| C13 | 0.025 (2) | 0.026 (2) | 0.0142 (18) | -0.0077 (16) | 0.0001 (16) | -0.0123 (16) |
| C8 | 0.016 (2) | 0.0153 (16) | 0.0112 (16) | -0.0008 (14) | 0.0011 (15) | 0.0007 (12) |
| N6 | 0.040 (2) | 0.0272 (18) | 0.040 (2) | 0.0007 (16) | -0.0050 (18) | -0.0136 (15) |
| C7 | 0.0178 (18) | 0.0173 (17) | 0.0086 (16) | -0.0018 (14) | -0.0003 (14) | -0.0063 (13) |
| C12 | 0.024 (2) | 0.027 (2) | 0.025 (2) | -0.0009 (18) | 0.001 (2) | -0.0072 (16) |
| C9 | 0.029 (2) | 0.0117 (18) | 0.022 (2) | 0.0051 (15) | 0.0042 (17) | 0.0006 (15) |
| C14 | 0.034 (2) | 0.020 (2) | 0.035 (2) | -0.0118 (17) | -0.003 (2) | 0.0039 (17) |
| C11 | 0.015 (2) | 0.0141 (18) | 0.022 (2) | -0.0022 (15) | -0.0005 (17) | -0.0059 (16) |

| | | | | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|---|---|
| C4 | 0.021 (6) | 0.014 (5) | 0.006 (5) | 0.002 (3) | 0 | 0 |
| N2 | 0.016 (4) | 0.019 (4) | 0.008 (4) | 0.004 (2) | 0 | 0 |

Table 3. Geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|------------------------|-------------|----------------------------|-----------|
| Cd1—N1 | 2.347 (7) | O1—H1o1 | 0.81 (3) |
| Cd1—N3 | 2.320 (3) | N4—C9 | 1.146 (6) |
| Cd1—N3 ⁱ | 2.320 (3) | C16—C15 | 1.482 (9) |
| Cd1—O1 | 2.306 (3) | C16—H1c16 | 0.96 |
| Cd1—O1 ⁱ | 2.306 (3) | C16—H2c16 | 0.96 |
| Cd1—N2 | 2.333 (7) | C16—H3c16 | 0.96 |
| N1—C1 | 1.331 (5) | C2—H1c2 | 0.96 |
| N1—C1 ⁱ | 1.331 (5) | C6—N2 | 1.340 (5) |
| C3—C2 | 1.383 (6) | C6—H1c6 | 0.96 |
| C3—C2 ⁱ | 1.383 (6) | C10—C8 | 1.409 (5) |
| C3—C4 | 1.488 (12) | C10—C11 | 1.397 (6) |
| O2—C10 | 1.342 (4) | C15—C14 | 1.483 (6) |
| O2—C14 | 1.463 (4) | C15—H1c15 | 0.96 |
| N5—C13 | 1.152 (5) | C15—H2c15 | 0.96 |
| C5—C6 ⁱⁱ | 1.401 (5) | C13—C11 | 1.429 (5) |
| C5—C4 | 1.396 (6) | C8—C7 | 1.413 (5) |
| C5—H1c5 | 0.96 | C8—C9 | 1.413 (6) |
| N3—C7 | 1.152 (4) | N6—C12 | 1.153 (5) |
| C1—C2 | 1.391 (5) | C12—C11 | 1.422 (5) |
| C1—H1c1 | 0.96 | C14—H1c14 | 0.96 |
| O1—H2o1 | 0.81 (3) | C14—H2c14 | 0.96 |
| | | | |
| N1—Cd1—N3 | 89.31 (10) | C3—C2—C1 | 119.5 (4) |
| N1—Cd1—N3 ⁱ | 89.31 (10) | C3—C2—H1c2 | 120.23 |
| N1—Cd1—O1 | 94.15 (8) | C1—C2—H1c2 | 120.23 |
| N1—Cd1—O1 ⁱ | 94.15 (8) | C5 ⁱⁱⁱ —C6—N2 | 123.6 (4) |
| N1—Cd1—N2 | 180 | C5 ⁱⁱⁱ —C6—H1c6 | 118.18 |
| N3—Cd1—N3 ⁱ | 178.62 (15) | N2—C6—H1c6 | 118.18 |
| N3—Cd1—O1 | 93.48 (9) | O2—C10—C8 | 111.6 (3) |

Données Cristallographiques

| | | | |
|--------------------------------------|-------------|------------------------|-----------|
| N3—Cd1—O1 ⁱ | 86.62 (9) | O2—C10—C11 | 124.3 (3) |
| N3—Cd1—N2 | 90.69 (10) | C8—C10—C11 | 124.1 (3) |
| N3 ⁱ —Cd1—O1 | 86.62 (9) | C16—C15—C14 | 113.8 (4) |
| N3 ⁱ —Cd1—O1 ⁱ | 93.48 (9) | C16—C15—H1c15 | 109.47 |
| N3 ⁱ —Cd1—N2 | 90.69 (10) | C16—C15—H2c15 | 109.47 |
| O1—Cd1—O1 ⁱ | 171.70 (12) | C14—C15—H1c15 | 109.47 |
| O1—Cd1—N2 | 85.85 (8) | C14—C15—H2c15 | 109.47 |
| O1 ⁱ —Cd1—N2 | 85.85 (8) | H1c15—C15—H2c15 | 104.73 |
| Cd1—N1—C1 | 121.0 (3) | N5—C13—C11 | 177.7 (4) |
| Cd1—N1—C1 ⁱ | 121.0 (3) | C10—C8—C7 | 122.9 (3) |
| C1—N1—C1 ⁱ | 118.1 (6) | C10—C8—C9 | 120.7 (3) |
| C2—C3—C2 ⁱ | 117.5 (6) | C7—C8—C9 | 115.5 (3) |
| C2—C3—C4 | 121.2 (3) | N3—C7—C8 | 176.4 (4) |
| C2 ⁱ —C3—C4 | 121.2 (3) | N6—C12—C11 | 178.2 (4) |
| C10—O2—C14 | 122.4 (3) | N4—C9—C8 | 177.2 (4) |
| C6 ⁱⁱ —C5—C4 | 119.2 (4) | O2—C14—C15 | 106.2 (3) |
| C6 ⁱⁱ —C5—H1c5 | 120.39 | O2—C14—H1c14 | 109.47 |
| C4—C5—H1c5 | 120.39 | O2—C14—H2c14 | 109.47 |
| Cd1—N3—C7 | 147.5 (3) | C15—C14—H1c14 | 109.47 |
| N1—C1—C2 | 122.7 (4) | C15—C14—H2c14 | 109.47 |
| N1—C1—H1c1 | 118.67 | H1c14—C14—H2c14 | 112.59 |
| C2—C1—H1c1 | 118.67 | C10—C11—C13 | 119.8 (3) |
| Cd1—O1—H2o1 | 110 (2) | C10—C11—C12 | 124.1 (4) |
| Cd1—O1—H1o1 | 107 (3) | C13—C11—C12 | 116.0 (4) |
| H2o1—O1—H1o1 | 110 (3) | C3—C4—C5 | 121.3 (3) |
| C15—C16—H1c16 | 109.47 | C3—C4—C5 ⁱ | 121.3 (3) |
| C15—C16—H2c16 | 109.47 | C5—C4—C5 ⁱ | 117.4 (6) |
| C15—C16—H3c16 | 109.47 | Cd1—N2—C6 | 121.6 (3) |
| H1c16—C16—H2c16 | 109.47 | Cd1—N2—C6 ⁱ | 121.6 (3) |
| H1c16—C16—H3c16 | 109.47 | C6—N2—C6 ⁱ | 116.9 (6) |
| H2c16—C16—H3c16 | 109.47 | | |

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

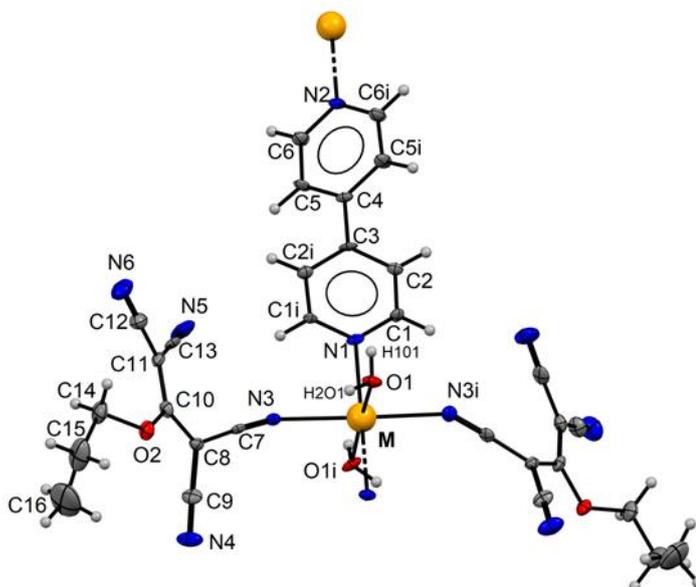
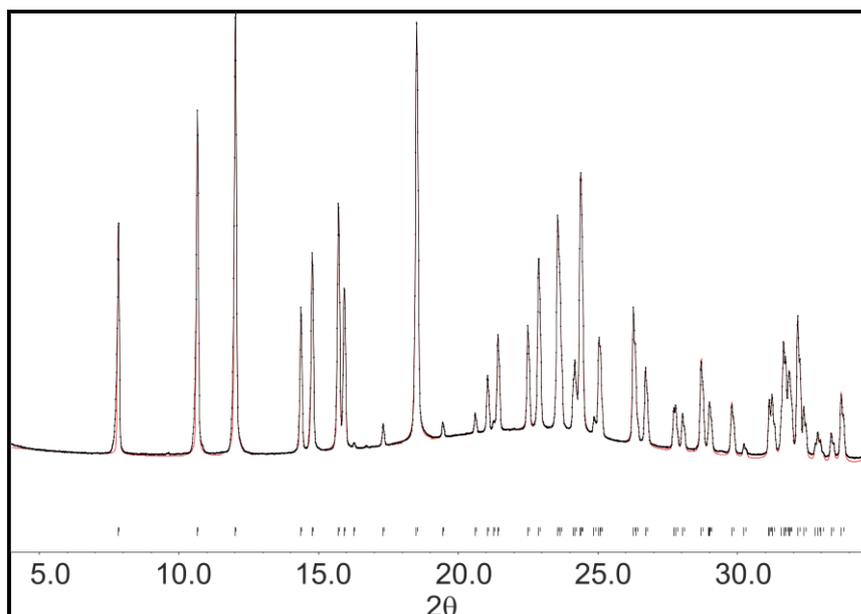
Annexe 5**[Zn (H₂O)₂ (4,40-bpy) (tcnopr)₂]****M=Zn****Diagramme de diffraction de poudre**

Fig.S3: X-Ray powder diffraction pattern of compound **III**. Red line corresponds to the calculated profile based on the Bragg positions from the single-crystal experiment. Unit cell and profile parameters were refined using the Le Bail method.

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|------|---------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| Zn1 | 0 | 0 | 0.15860 (7) | 0.01120 (9) |
| N2 | 0 | 0 | -0.0335 (3) | 0.0163 (11) |
| O2 | 0.27619 (14) | 0.11993 (4) | 0.01722 (16) | 0.0213 (5) |
| C2 | 0.0835 (2) | 0.01355 (5) | 0.5300 (2) | 0.0173 (7) |
| N5 | 0.2704 (2) | 0.06698 (5) | 0.37701 (19) | 0.0343 (9) |
| C3 | 0 | 0 | -0.4065 (4) | 0.0150 (13) |
| O1 | -0.10881 (15) | 0.03582 (3) | 0.14585 (17) | 0.0181 (5) |
| C1 | 0.08043 (19) | 0.01324 (5) | 0.4091 (2) | 0.0175 (7) |
| N1 | 0 | 0 | 0.3478 (3) | 0.0135 (10) |
| N3 | 0.14112 (16) | 0.02908 (4) | 0.1566 (2) | 0.0170 (5) |
| C7 | 0.19113 (19) | 0.04841 (5) | 0.1173 (2) | 0.0136 (6) |
| N4 | 0.3138 (2) | 0.05661 (5) | -0.1442 (2) | 0.0359 (8) |
| C11 | 0.2567 (2) | 0.10781 (6) | 0.2213 (2) | 0.0210 (8) |
| C10 | 0.2617 (2) | 0.10040 (5) | 0.1033 (2) | 0.0172 (7) |
| C15 | 0.3808 (3) | 0.15634 (8) | -0.0821 (3) | 0.0562 (13) |
| N6 | 0.2301 (2) | 0.16075 (5) | 0.3001 (2) | 0.0356 (8) |
| C8 | 0.25155 (19) | 0.07074 (5) | 0.0609 (2) | 0.0173 (7) |
| C9 | 0.2869 (2) | 0.06355 (6) | -0.0526 (2) | 0.0212 (8) |
| C16 | 0.4668 (4) | 0.13475 (11) | -0.1232 (4) | 0.081 (2) |
| C6 | -0.0929 (2) | 0.00294 (5) | -0.0936 (2) | 0.0188 (7) |
| C14 | 0.3318 (3) | 0.14820 (6) | 0.0337 (3) | 0.0367 (9) |
| C5 | -0.0972 (2) | 0.00272 (5) | -0.2147 (2) | 0.0204 (8) |
| C13 | 0.2630 (2) | 0.08509 (6) | 0.3069 (2) | 0.0224 (7) |
| C12 | 0.2418 (2) | 0.13721 (6) | 0.2633 (2) | 0.0254 (8) |
| C4 | 0 | 0 | -0.2767 (4) | 0.0164 (13) |
| H1c2 | 0.143405 | 0.02313 | 0.569593 | 0.0207 |
| H1c1 | 0.138657 | 0.022976 | 0.367303 | 0.021 |
| H1c6 | -0.160579 | 0.005343 | -0.051387 | 0.0225 |
| H1c5 | -0.166461 | 0.004419 | -0.254483 | 0.0245 |
| H1o1 | -0.129 (2) | 0.0423 (6) | 0.2094 (17) | 0.0218 |
| H2o1 | -0.078 (2) | 0.0498 (5) | 0.112 (2) | 0.0218 |

| | | | | |
|-------|----------|----------|-----------|--------|
| H1c15 | 0.323273 | 0.157762 | -0.139097 | 0.0674 |
| H2c15 | 0.412085 | 0.175922 | -0.077665 | 0.0674 |
| H1c16 | 0.511114 | 0.143987 | -0.18221 | 0.0976 |
| H2c16 | 0.512665 | 0.129051 | -0.058989 | 0.0976 |
| H3c16 | 0.431533 | 0.117424 | -0.15484 | 0.0976 |
| H1c14 | 0.389593 | 0.145881 | 0.089963 | 0.044 |
| H2c14 | 0.27905 | 0.163041 | 0.056216 | 0.044 |

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Zn1 | 0.01724 (16) | 0.01052 (15) | 0.00585 (14) | -0.00047 (18) | 0 | 0 |
| N2 | 0.025 (2) | 0.0148 (18) | 0.0094 (18) | 0.0010 (12) | 0 | 0 |
| O2 | 0.0246 (9) | 0.0155 (8) | 0.0237 (9) | -0.0053 (7) | -0.0012 (7) | 0.0050 (7) |
| C2 | 0.0199 (13) | 0.0205 (13) | 0.0114 (12) | -0.0055 (10) | -0.0037 (10) | -0.0025 (10) |
| N5 | 0.0560 (18) | 0.0275 (12) | 0.0193 (13) | -0.0122 (11) | -0.0066 (11) | -0.0021 (9) |
| C3 | 0.021 (2) | 0.018 (2) | 0.006 (2) | 0.0038 (14) | 0 | 0 |
| O1 | 0.0289 (9) | 0.0132 (8) | 0.0123 (9) | 0.0016 (7) | 0.0076 (8) | 0.0022 (7) |
| C1 | 0.0229 (12) | 0.0184 (12) | 0.0111 (11) | -0.0048 (9) | 0.0055 (12) | -0.0022 (11) |
| N1 | 0.020 (2) | 0.0106 (16) | 0.0101 (18) | 0.0015 (11) | 0 | 0 |
| N3 | 0.0230 (10) | 0.0167 (9) | 0.0112 (9) | -0.0025 (8) | 0.0015 (10) | -0.0029 (9) |
| C7 | 0.0175 (12) | 0.0143 (11) | 0.0089 (10) | 0.0009 (9) | -0.0023 (9) | -0.0058 (8) |
| N4 | 0.0576 (18) | 0.0280 (13) | 0.0222 (13) | 0.0101 (12) | 0.0182 (12) | 0.0043 (10) |
| C11 | 0.0201 (14) | 0.0184 (13) | 0.0243 (15) | -0.0013 (10) | -0.0003 (12) | -0.0044 (10) |
| C10 | 0.0142 (12) | 0.0155 (11) | 0.0220 (13) | -0.0034 (9) | 0.0003 (10) | 0.0014 (9) |
| C15 | 0.069 (2) | 0.056 (2) | 0.044 (2) | -0.0413 (18) | -0.0272 (19) | 0.0306 (18) |
| N6 | 0.0327 (14) | 0.0259 (13) | 0.0482 (16) | 0.0002 (10) | -0.0020 (12) | -0.0151 (12) |
| C8 | 0.0200 (12) | 0.0178 (11) | 0.0142 (11) | -0.0015 (10) | 0.0067 (10) | -0.0002 (8) |
| C9 | 0.0275 (14) | 0.0140 (12) | 0.0221 (13) | 0.0037 (10) | 0.0070 (10) | 0.0046 (10) |
| C16 | 0.056 (3) | 0.143 (5) | 0.045 (3) | -0.031 (3) | 0.005 (2) | 0.038 (3) |
| C6 | 0.0170 (12) | 0.0267 (12) | 0.0126 (12) | 0.0043 (9) | 0.0014 (10) | 0.0002 (13) |
| C14 | 0.0505 (19) | 0.0210 (14) | 0.0385 (16) | -0.0173 (13) | -0.0109 (15) | 0.0106 (12) |
| C5 | 0.0183 (13) | 0.0280 (14) | 0.0148 (13) | 0.0016 (10) | -0.0023 (10) | 0.0024 (11) |
| C13 | 0.0283 (14) | 0.0214 (12) | 0.0175 (12) | -0.0050 (10) | -0.0005 (11) | -0.0089 (11) |

Données Cristallographiques

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| C12 | 0.0224 (14) | 0.0256 (14) | 0.0282 (14) | -0.0026 (10) | 0.0007 (12) | -0.0081 (11) |
| C4 | 0.024 (3) | 0.015 (2) | 0.011 (2) | -0.0020 (14) | 0 | 0 |

Table 3. Geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|------------------------|-------------|-----------------|-----------|
| Zn1—N2 | 2.208 (4) | C11—C10 | 1.398 (4) |
| Zn1—N1 | 2.175 (4) | C11—C13 | 1.421 (4) |
| Zn1—N3 | 2.1550 (19) | C11—C12 | 1.418 (4) |
| Zn1—N3 ⁱ | 2.1550 (19) | C10—C8 | 1.425 (3) |
| N2—C6 | 1.330 (3) | C15—C16 | 1.502 (6) |
| N2—C6 ⁱ | 1.330 (3) | C15—C14 | 1.503 (5) |
| O2—C10 | 1.335 (3) | C15—H1c15 | 0.96 |
| O2—C14 | 1.451 (3) | C15—H2c15 | 0.96 |
| C2—C3 ⁱⁱ | 1.390 (3) | N6—C12 | 1.148 (3) |
| C2—C1 | 1.391 (4) | C8—C9 | 1.411 (4) |
| C2—H1c2 | 0.96 | C16—H1c16 | 0.96 |
| N5—C13 | 1.149 (3) | C16—H2c16 | 0.96 |
| C3—C4 | 1.492 (6) | C16—H3c16 | 0.96 |
| O1—H1o1 | 0.83 (2) | C6—C5 | 1.393 (4) |
| O1—H2o1 | 0.83 (2) | C6—H1c6 | 0.96 |
| C1—N1 | 1.343 (3) | C14—H1c14 | 0.96 |
| C1—H1c1 | 0.96 | C14—H2c14 | 0.96 |
| N3—C7 | 1.152 (3) | C5—C4 | 1.384 (3) |
| C7—C8 | 1.402 (3) | C5—H1c5 | 0.96 |
| N4—C9 | 1.146 (4) | | |
| | | | |
| N2—Zn1—N1 | 180.0 (5) | C16—C15—H1c15 | 109.47 |
| N2—Zn1—N3 | 89.38 (7) | C16—C15—H2c15 | 109.47 |
| N2—Zn1—N3 ⁱ | 89.38 (7) | C14—C15—H1c15 | 109.47 |
| N1—Zn1—N3 | 90.62 (7) | C14—C15—H2c15 | 109.47 |
| N1—Zn1—N3 ⁱ | 90.62 (7) | H1c15—C15—H2c15 | 105.23 |
| N3—Zn1—N3 ⁱ | 178.76 (10) | C7—C8—C10 | 123.8 (2) |
| Zn1—N2—C6 | 121.31 (17) | C7—C8—C9 | 115.0 (2) |
| Zn1—N2—C6 ⁱ | 121.31 (17) | C10—C8—C9 | 120.3 (2) |

Données Cristallographiques

| | | | |
|--|-------------|-----------------------|-------------|
| C6—N2—C6 ⁱ | 117.4 (3) | N4—C9—C8 | 177.3 (3) |
| C10—O2—C14 | 122.7 (2) | C15—C16—H1c16 | 109.47 |
| C3 ⁱⁱ —C2—C1 | 120.1 (2) | C15—C16—H2c16 | 109.47 |
| C3 ⁱⁱ —C2—H1c2 | 119.95 | C15—C16—H3c16 | 109.47 |
| C1—C2—H1c2 | 119.95 | H1c16—C16—H2c16 | 109.47 |
| C2 ⁱⁱⁱ —C3—C2 ^{iv} | 116.6 (3) | H1c16—C16—H3c16 | 109.47 |
| C2 ⁱⁱⁱ —C3—C4 | 121.71 (18) | H2c16—C16—H3c16 | 109.47 |
| C2 ^{iv} —C3—C4 | 121.71 (18) | N2—C6—C5 | 123.4 (3) |
| H1o1—O1—H2o1 | 106 (2) | N2—C6—H1c6 | 118.31 |
| C2—C1—N1 | 123.2 (2) | C5—C6—H1c6 | 118.31 |
| C2—C1—H1c1 | 118.39 | O2—C14—C15 | 106.3 (2) |
| N1—C1—H1c1 | 118.38 | O2—C14—H1c14 | 109.47 |
| Zn1—N1—C1 | 121.61 (17) | O2—C14—H2c14 | 109.47 |
| Zn1—N1—C1 ⁱ | 121.61 (17) | C15—C14—H1c14 | 109.47 |
| C1—N1—C1 ⁱ | 116.8 (3) | C15—C14—H2c14 | 109.47 |
| Zn1—N3—C7 | 151.7 (2) | H1c14—C14—H2c14 | 112.43 |
| N3—C7—C8 | 175.4 (3) | C6—C5—C4 | 118.9 (3) |
| C10—C11—C13 | 119.9 (2) | C6—C5—H1c5 | 120.55 |
| C10—C11—C12 | 123.9 (2) | C4—C5—H1c5 | 120.55 |
| C13—C11—C12 | 116.1 (2) | N5—C13—C11 | 178.4 (3) |
| O2—C10—C11 | 124.6 (2) | C11—C12—N6 | 178.3 (3) |
| O2—C10—C8 | 111.9 (2) | C3—C4—C5 | 120.99 (18) |
| C11—C10—C8 | 123.5 (2) | C3—C4—C5 ⁱ | 120.99 (18) |
| C16—C15—C14 | 113.4 (3) | C5—C4—C5 ⁱ | 118.0 (3) |

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

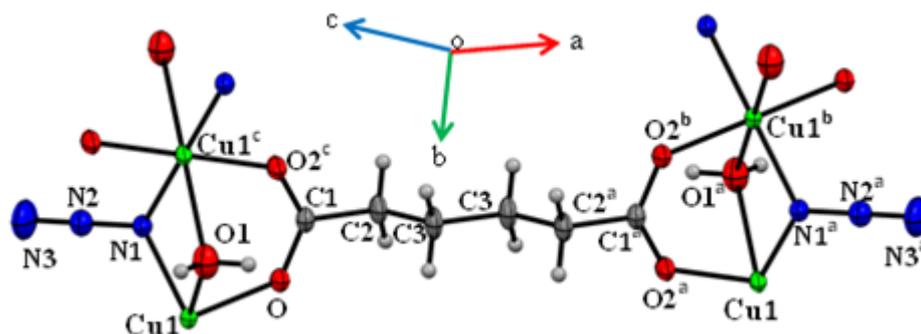
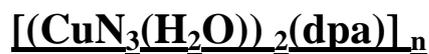
Annexe 6

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|-----|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|-----------|
| Cu1 | 0.2500 | 0.2500 | 0.5000 | 0.01994 (8) | |
| N1 | 0.26576 (11) | 0.5000 | 0.6556 (2) | 0.0226 (3) | |
| N2 | 0.24085 (12) | 0.5000 | 0.8047 (2) | 0.0264 (3) | |
| N3 | 0.2189 (2) | 0.5000 | 0.9451 (3) | 0.0534 (6) | |
| O1 | 0.15996 (12) | 0.5000 | 0.3086 (2) | 0.0358 (4) | |
| H1A | 0.105 (2) | 0.5000 | 0.304 (4) | 0.054 | |
| H1B | 0.175 (2) | 0.5000 | 0.201 (5) | 0.054 | |
| O2 | 0.35766 (7) | 0.32787 (16) | 0.37728 (13) | 0.0275 (2) | |
| C1 | 0.39145 (12) | 0.5000 | 0.3439 (2) | 0.0206 (3) | |
| C2 | 0.47877 (13) | 0.5000 | 0.2499 (3) | 0.0262 (4) | |
| H2A | 0.5147 | 0.3791 | 0.2845 | 0.031 | 0.5 |
| H2B | 0.5147 | 0.6209 | 0.2845 | 0.031 | 0.5 |
| C3 | 0.45674 (13) | 0.5000 | 0.0495 (3) | 0.0288 (4) | |
| H3A | 0.4205 | 0.3792 | 0.0157 | 0.035 | 0.5 |
| H3B | 0.4205 | 0.6208 | 0.0157 | 0.035* | 0.5 |

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Cu1 | 0.02337 (13) | 0.01669 (12) | 0.02145 (12) | -0.00136 (7) | 0.01252 (8) | -0.00188 (7) |
| N1 | 0.0311 (8) | 0.0185 (7) | 0.0197 (7) | 0.000 | 0.0114 (6) | 0.000 |
| N2 | 0.0302 (8) | 0.0272 (8) | 0.0224 (7) | 0.000 | 0.0065 (6) | 0.000 |
| N3 | 0.0764 (16) | 0.0612 (15) | 0.0250 (9) | 0.000 | 0.0202 (10) | 0.000 |
| O1 | 0.0324 (8) | 0.0486 (10) | 0.0266 (7) | 0.000 | 0.0045 (6) | 0.000 |
| O2 | 0.0298 (5) | 0.0210 (5) | 0.0343 (5) | -0.0015 (4) | 0.0195 (4) | -0.0022 (4) |
| C1 | 0.0205 (7) | 0.0251 (8) | 0.0173 (7) | 0.000 | 0.0075 (6) | 0.000 |
| C2 | 0.0198 (8) | 0.0329 (10) | 0.0274 (9) | 0.000 | 0.0123 (7) | 0.000 |
| C3 | 0.0206 (8) | 0.0430 (11) | 0.0245 (9) | 0.000 | 0.0118 (7) | 0.000 |

Table 3. Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

| | | | |
|--------------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| Cu1—O2 ⁱ | 1.9555 (9) | O1—H1B | 0.85 (3) |
| Cu1—O2 | 1.9555 (9) | O2—C1 | 1.2561 (13) |
| Cu1—N1 | 2.0064 (9) | C1—O2 ⁱⁱⁱ | 1.2562 (13) |
| Cu1—N1 ⁱ | 2.0064 (9) | C1—C2 | 1.509 (2) |
| Cu1—O1 | 2.4825 (12) | C2—C3 | 1.520 (3) |
| Cu1—O1 ⁱ | 2.4825 (12) | C2—H2A | 0.9700 |
| N1—N2 | 1.209 (2) | C2—H2B | 0.9700 |
| N1—Cu1 ⁱⁱ | 2.0064 (9) | C3—C3 ^{iv} | 1.520 (3) |
| N2—N3 | 1.130 (2) | C3—H3A | 0.9700 |
| O1—H1A | 0.80 (3) | C3—H3B | 0.9700 |
| | | | |
| O2 ⁱ —Cu1—O2 | 180.0 | O2—C1—C2 | 117.08 (8) |
| O2 ⁱ —Cu1—N1 | 89.60 (5) | O2 ⁱⁱⁱ —C1—C2 | 117.08 (8) |
| O2—Cu1—N1 | 90.40 (5) | C1—C2—C3 | 110.15 (15) |
| O2 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ | 90.40 (5) | C1—C2—H2A | 109.6 |
| O2—Cu1—N1 ⁱ | 89.60 (5) | C3—C2—H2A | 109.6 |
| N1—Cu1—N1 ⁱ | 180.0 | C1—C2—H2B | 109.6 |
| N2—N1—Cu1 | 120.98 (6) | C3—C2—H2B | 109.6 |
| N2—N1—Cu1 ⁱⁱ | 120.98 (6) | H2A—C2—H2B | 108.1 |
| O1—Cu1—O2 | 88.10 (5) | C3 ^{iv} —C3—C2 | 111.6 (2) |

Données Cristallographiques

| | | | |
|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| O1—Cu1—N1 | 80.92 (4) | C3 ^{iv} —C3—H3A | 109.3 |
| Cu1—N1—Cu1 ⁱⁱ | 108.09 (7) | C2—C3—H3A | 109.3 |
| N3—N2—N1 | 179.0 (2) | C3 ^{iv} —C3—H3B | 109.3 |
| H1A—O1—H1B | 107 (3) | C2—C3—H3B | 109.3 |
| C1—O2—Cu1 | 132.04 (9) | H3A—C3—H3B | 108.0 |
| O2—C1—O2 ⁱⁱⁱ | 125.80 (16) | | |
| | | | |
| Cu1—O2—C1—O2 ⁱⁱⁱ | -4.2 (3) | O2 ⁱⁱⁱ —C1—C2—C3 | -89.04 (14) |
| Cu1—O2—C1—C2 | 177.94 (11) | C1—C2—C3—C3 ^{iv} | 180.000 (1) |
| O2—C1—C2—C3 | 89.04 (14) | | |

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

Références

Introduction générale

- [1] P. Pust, V. Weiler, et al, *Nat. Mater.* 13 891, (2014).
- [2] C.F. Zhu, S. Chaussedent, et al. *Alloy. Compd.* 555 232, (2013).
- [3] X. Liu, A. Gonzalez-Castro, et al, *Polyhedron* 110 100, (2016).
- [4] X. Liu, E. Bouwman, *Polyhedron* 118 25, (2016).
- [5] H. Kim, G.R. You, et al, *Dyes Pigment.* 113 723, (2015).
- [6] X. Liu, S. Akerboom, et al, *Inorg. Chem.* 54 11323, (2015).
- [7] X.H. Qian, Z.C. Xu, *Chem. Soc. Rev.* 44 4487, (2015).
- [8] M. de Torres, S. Semin, et al, *Chem. Commun.* 51 2855, (2015).
- [9] F.A. Mautner, F.R. Louka, et al, *Cryst. Growth Des.* 13 4518, (2013).
- [10] F.A. Mautner, M. Scherzer, et al, *Inorg. Chim. Acta* 425 46, (2015).
- [11] F.A. Mautner, M. Scherzer, et al, *Polyhedron* 85 20 (2015).
- [12] P. Gamez, T.J. Mooibroek, et al *Chem. Res.* 40 435, (2007).
- [13] Z.L. Lu, P. Gamez, et al, *Cryst. Growth Des.* 7 1669, (2007).
- [14] T.J. Mooibroek, P. Gamez, *Inorg. Chim. Acta* 360 381, (2007).
- [15] S.R. Choudhury, B. Dey, et al. *Phys. Chem. A* 113,1623, (2009).
- [16] P. de Hoog, A. Robertazzi, et al. *Inorg. Chem.* 2684, (2009).
- [17] A. Das, S.R. Choudhury, et al. *Phys. Chem. B* 114,4998, (2010).
- [18] A. Frontera, P. Gamez, et al. *Chem.Int. Ed.* 50, 9564, (2011).
- [19] T.J. Mooibroek, P. Gamez, et al *Cryst Eng Comm* 10, 1501, (2008).
- [20] A. Addala, F. Setifi, et al, *Polyhedron* 87 307., (2015).
- [21] C. Atmani, F. Setifi, et al, *Inorg. Chem. Commun.* 11 921, (2008).
- [22] S. Benmansour, C. Atmani, et al *Chem. Rev.* 254 , 1468(2010).
- [23] S. Benmansour, F. Setifi, et al. *Mol. Struct.* 890 , 255(2008).
- [24] S. Benmansour, F. Setifi et al. *Inorg. Chem.*, 186, (2007).
- [25] Z. Setifi, F. Setifi, et al *Acta Crystallogr., Sect. C* 70 ,19, (2014).
- [26] B.L. Schottel, H.T. Chifotides, et al. *Chem. Soc.* 128, 5895, (2006).
- [27] X.P. Zhou, X.J. Zhang, et al, *Cryst. Growth Des.* 7,485, (2007).
- [28] S.R. Choudhury, C.Y. Chen, et al. *Coord. Chem.* 62 ,540, (2009).
- [29] L. Yang, D. Zhao, et al, *Acta Cryst. (E)* 67 M282, (2011).
- [30] C. A. Williams, A. J. Blake, et al, *Cryst. Growth. Des.* 8, 911-922, (2008).
- [31] Matsuzak.T, Y. Iitaka, *Acta Cryst. (B)* B 28, 1977-1980, (1972).

- [32] S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Acta Cryst. (E)* 59, M586-M587, (2003).
- [33] M. Ghazzali, M. Khair, et al, *Inorg. Chim. Acta* 409 ,503-506, (2014).
- [34] CSD, ConQuest 1.15, Cambridge Crystallographic Data Centre, UK (2011).
- [35] Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, et al *Coord. Chem.* 55 ,1249-1257, (2002)
- [36] Y. Q. Zheng, D. Y. Cheng, et al. *Inorg. Chem.* , 4453- 4461, (2008).
- [37] E. Suresh, *J. Chem. Crystallogr.* 39 , 104-107., (2009).
- [38] H. Y. Zhao, F. Y. Bai, et al *Coord. Chem.* 63, 435-447, (2010).

CHAPITRE I

- [1] Jablonski, A. *Nature (London, U. K.)*, 131, 839, (1933).
- [2] Lakowicz, J., Principles of Fluorescence Spectroscopy , *Springer* (2006).
- [3] He, X.; Gao, J et al. *Trends Mol. Med.*, 16, 574, (2010).
- [4] Gao, J.; Chen, X.; et al. *Chem. (Sharjah, United Arab Emirates)*, 10, 1147, (2010).
- [5] Wagner, M.; Li, F.; et al. *Anal. Bioanal. Chem*, 397,3213, (2010).
- [6] Wang, C.; Gao, X.; et al. *Anal. Bioanal. Chem*, 397, 1397, (2010).
- [7] Ballou, B. *Curr. Top. Dev. Biol.*, 70, 103,(2005).
- [8] Thèse S. Tasan *université de bourgogne* (2013).
- [9] Mazumder, S.; Dey, R.; et al. *Nanomater.* (2009).
- [10] Cai, W.; Hsu, A.; et al. *Nanoscale Research Letters*, 2, 265, (2007).
- [11] Smith, A. M.; Duan, et al. *Adv. Drug Delivery. Rev.*, 60, 1226, (2008).
- [12] He, X.; Wang, K.; et al. *Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, 2,349, (2010).
- [13] E. Tekin, P. J. Smith, et al. *Schubert, Soft Matter*, 4, 703; (2008).
- [14] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, et al, *Adv. Mater*, 16, 203; (2004).
- [15] E. Holder, V. Marin, et al. *Rapid Commun.* 25, 1491,(2004).
- [16] C. Perez-Bolivar, S.-y. et al, *Chem.– Eur. J.*, 17, 9076–9082 (2011).
- [17] S.-H. Liao, J.-R. Shiu, et al. *Chem. Soc.*, 131, 763–777, (2009).
- [18] J. C. Deaton, S. C. Switalski, et al *Chem. Soc.*, 132, 9499–9508, (2010).
- [19] M. Hashimoto, S. Igawa, et al. *Chem. Soc.*, 133, 10348–10351, (2011).
- [20] E. Tekin, E. Holder, et al. *Rapid Commun*, 26, 293, (2005).
- [21] Lo KKW, Lee TKM, et al. *Inorg Chim Acta*, 359: 1845–1854,(2006).
- [22] Lo KKW; Hui WK.; et al. *Inorg. Chem.*, 41, 40-46 ,(2002).

- [23] Lo KKW; Tsang KHK; Sze, KS. *Inorg. Chem.*, 45, 1714-1722 (2006).
- [24] Lo K.KW; Li CK; et al. *Dalton Trans.*, 4682-4689 (2003).
- [25] G. Bechara. Thèse de doctorat, *Université de Toulouse* (2010).
- [26] Bunzli, J. C. G.; et al. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048-1077, (2005).
- [27] I. Hemmila and V. Laitala, *Journal of Fluorescence*, 15, 529-542, (2005).
- [28] A. Beeby, S. W. et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 57, 83-89, (2000).
- [29] K. Kuriki, Y. Koike et al, *Chemical Reviews*, 102, 2347-2356, (2002).
- [30] S. Faulkner, S. J. A. et al *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, 1-31, (2005).
- [31] a) M. Guerrero, J. Pons, et al, *Cryst Eng Comm*, 13, 6457–6470; (2011).
b) M. Guerrero, J. Pons, M. et al. *Chem.Rev*, 63, 958–964; (2010).
c) Z.-H. Yan, W. Wang, et al, *RSC Advances*, 5,16190–16198; (2015).
d) Y. Cui, Y. Yue, et al, *Chem.Rev.*, 112, 1126–1162, (2012).
- [32] a) F. E. Jacobsen, J. A. Lewis, et al. *Chem. Soc.*, 128, 3156–3157; (2006).
b) H. S. He, D. T. Puerta, et al, *Inorg. Chem.*, 44,7431–7442; (2005).
c) L. M. Berreau, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 3, 179–205, (2013).
- [33] Xi-Shi Tai, Xin Wang and et al. *Crystals*, 7, 33, (2017).
- [34] Xue Liu, Adriana González-Castro, et al. *Polyhedron*, 110, 100-105, (2016).
- [35] W. Chen, Q. Peng, et al, *Cryst. Growth Des.* 8 564, (2008).
- [36] Bing Liua, *School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang, PR China*. 1251-1260, (2015).
- [37] Yu'e Yu, Yuqian Chen, et al. *Acta Cryst. C*75, 1666–1674, (2019).
- [38] A. Lannes. Thèse de doctorat, *Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon*, (2014).
- [39] O. Kahn. "Molecular Magnetism," *VCH, New York*, (1993).
- [40] C. J. O. Connor. *Prog. Inorg. Chem.*, 30, 203, (1982).
- [41] P. W. Atkins. *Chimie Physique. De Boeck Université.*, 670, (2000).
- [42] T. I. Quickenden, R.C. Marshall. *J. Chem. Educ.*, 49, 114, (1972).
- [43] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide, Masson.*, 275, (1995).
- [44] A. Michel. *Magnétisme Généralités, Masson et Cie Editeurs*, (1966).
- [45] W. E., *Theory and applications of Molecular Paramagnetisme*, Eds. E. A., 1835, (1976).
- [46] A. Pacault. *Rev. Sci.*, 86, 38, (1948).
- [47] P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, 19, 5, (1910).
- [48] P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, 25, 289, (1912).

- [49] P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, 29, 218, (1913).
- [50] G. Foëx, C. J. Gorter, et al. *Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson et Cie Eds., Tables des constantes et données numériques, Union Internationale de Chimie Paris, 7, (1957).
- [51] R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, E128, (1977)
- [52] S. Petit. Thèse de doctorat, *Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon*, (2007).
- [53] L. Néel. *Journal de Physique et le Radium.*, 9, 193, (1948).
- [54] J. L. Manson, E. Ressouche, et al. *Inorganic Chemistry.*, 39, 1135, (2000).
- [55] M. Morales, C. Serna, et al. *Journal of Physics Condensed Matter.*, 9, 5461, (1997).
- [56] M. Uchida, Y. Onose, et al. *Tokura. Science.*, 311, 359, (2006).
- [57] X.-N. Cheng, W.-X. Zhang, et al. *Journal of the American Chemical Society.*, 129, 15738, (2007).
- [58] (a) K. R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng l*, 35, 1659; (1996).
 (b) J. S. Miller, J. L. Manson, *Acc. Chem. Res.*, 34, 563 ; (2001).
 (c) J.S. Miller, A.J. Epstein, et al. *Chem.; Int. Ed. Eng l.*,33 , 385 (1994).
- [59] F. Thétiot, S. Triki, et al. *Dalton Trans.*, 1687 (2002).
- [60] F. Thétiot, S. Triki, J. et al, *Polyhedron* 22 1837 (2003).
- [61] Z. Setifi Thèse de doctorat, *Université de Constantine*, (2007).
- [62] Jamila Benabdallah, Zouaoui Setifi, et al. *Acta Cryst.* E75, 142–145, (2019).
- [63] Zouaoui Setifi, Bachir Gaamoune, et al *Acta Cryst.* C66, 286–289, (2010).
- [64] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Dalton Trans.* 1687, (2002).
- [65] C. Kremer, C. Melián, et al, *Inorg. Chim. Acta* 314 , 83, (2001).
- [66] S. Triki, J. Sala-Pala, et al *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 113, (1999).
- [67] Triki, S.; Thétiot, F.; et al. *Inorg. Chem.*, 44, 4086-4093, (2005).
- [68] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *Inorg. Chim. Acta* 361 3856, (2008).
- [69] S. Benmansour, S. Triki, et al. *Magnetochemistry*, 2, 1, (2016).
- [70] C. N. R. Rao, S. Natarajan, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1466 (2004).
- [71] [a] A. Demessence, Thèse de doctorat, *Université Louis Pasteur, Strasbourg*, (2006)
 [b].M. Eddaoudi, J. Kim, et al, *Science*, 295, 469, (2002) ;
 [c] C. N. R. Rao, S. Natarajan, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43,1466, (2004).
 [d].S. K. Chawla, M. Arora, et al, *Polyhedron*, 23, 3007, (2004).
 [e] A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 432, (2006).
 [f] S. Durot, C. Policaret al, *Inorg. Chem*, 42, 8072, (2003).

- [72] Bakalbassis, E. G.; Korabik, M.; et al. *Dalton Trans.* 850, (2001).
- [73] Kim, Y. J.; Suh, M.; et al. *Inorg. Chem.*, 43, 245, (2004).
- [74] Hao, N.; Shen, E.; et al *Inorg. Chem.* 4102, (2004).
- [75] Zheng, Y. Q.; Lin, J. L.; et al. *Inorg. Chem.*, 43, 2590, (2004).
- [76] Majumder, A.; Shit, S.; et al. *Inorg. Chim. Acta.* 358,3855, (2005).
- [77] [a] Q.Zhang, L.M. Yu, et al. *KoreanChem. Soc*, 36, 2190, (2015).
[b] D.L. Reger, J.J. Horger, et al, *Chem. Commun*, 47, 2805, (2011).
[c]M. Kato, Y.Muto, *Coord. Chem. Rev*, 92, 45, (1988).
[d]M. Melnk, *Coord. Chem. Rev.* 42, 259, (1982).
- [78] J. Ribas, A. Escuer, et al *Chem. Rev.*, 1027,193–195, (1999).
- [79] S. Koner, S. Saha, et al. *Inorg. Chem.*, 43, 840, (2004).
- [80] Y. Song, C. Massera, et al. *Inorg.Chem.*, 43, 6842, (2004).
- [81] C.M. Liu, Z. Yu, et al *Inorg. Chem. Commun.*, 2, 31, (1999).
- [82] M. Monfort, I. Resino, et al *New. J. Chem.*, 26, 1601, (2002).
- [83] J.M. Domínguez-Vera, J. Suárez-Varela, et al *J. Inorg.Chem.*, 1907, (2005).
- [84] T.K. Karmakar, S.K. Chandra, et al. *Chem.Commun.*, 2364, (2002).
- [85] M.A.S. Goher, J. Cano, et al *Chem. Eur. J.*, 6, 778, (2000).
- [86] F. Meyer, S. Demeshko, et al. *Chem. Eur.J.*, 11, 1518, (2005).
- [87] D. Ghoshal, T.K. Maji, et al *Inorg. Chim. Acta.*, 357, 1031, (2004).
- [88] A.K. Ghosh, D. Ghoshal, et al. *Inorg. Chem.*, 44,1786, (2005).
- [89] E.Q. Gao, S.Q. Bai, et al. *Inorg. Chem.*, 42, 8456, (2003).
- [90] G. Viau, M.G. Lombardi, et al *Chem. Commun.*, 1195, (1997).
- [91] A. Escuer, F.A. Mautner, et al. *Chem. Commun.*, 605, (2005).
- [92] E.Q. Gao, Y.F. Yue, et al. *Chem. Soc.*, 126, 1419, (2004).
- [93] H.R. Wen, C.F. Wang, et al. *Inorg. Chem.*, 44, 9039, (2005).
- [94] M. Monfort, I. Resino, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 191, (2000).
- [95] E.Q. Gao, Z.M. Wang, et al. *Chem. Commun.*, 1748, (2003).
- [96] A. Rujiwatra, C.J. Kepert, et al *Dalton Trans.*, 223, (1999).
- [99] Z. Shen, J.L. Zuo, S. Gao, et al *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 3633, (2000).
- [100] P.S. Mukherjee, T.P. Maji, et al. *Inorg. Chem.*, 943, (2002).
- [101] C.S. Hong, Y. Do. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 193, (1999).
- [102] C.S. Hong, J. Koo, et al. *Chem. Eur. J.*, 7, 4243, (2001).

CHAPITRE II

- [1] F. Thetiot, S.F. Triki, et al, *Polyhedron* 22, 1837, (2003).
- [2] L. Palatinus et G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* 40, 786, (2007).
- [3] V. Petricek, M. Dusek, et al, *Z. Kristall.* 229, 345 (2014).
- [4] Farrugia, L. *J. J. Appl. Cryst.* 30, 565 (1997).
- [5] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; et al, *J. J. Appl. Cryst.* 39, 453, (2006).
- [6] Diamond, Crystal Impact GbR ver 3.1e, Bonn (Germany) (2007).
- [8] Z. Setifi, K.V. Domasevitch, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C* 69, 1351, (2013).
- [7] A. Addala, F. Setifi, et al, *Polyhedron*, 87, 307, (2015).
- [9] Z. Setifi *Thèse de doctorat, Université de Constantine* (2012).
- [10] Steiner. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48, (2002).
- [11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68, 441, (1964).
- [12] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, et al, *Chem. Commun.* 3814, (2007).
- [13] S.K. Seth, *Cryst. Eng. Comm* 15, 1772, (2013).
- [14] M.A. Spackman et J.J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm*, 4, 378-392 (2002).
- [15] Hirshfeld, F. L., *Theoretica Chimica Acta*, 44, 129-138, (1977).
- [16] Spackman, M. A. et Byrom, P. G., *Chemical Physics Letters*, 267, 215-220, (1997).
- [17] McKinnon, J. J.; Spackman, et al, *Acta Crystallographica Section B*, B60, 627-668, (2004).
- [18] Spackman, M. A. et Jayatilaka, D., *Cryst. Eng. Comm*, 11, 19-32, (2009).
- [29] McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D et al, *Chemical Communications*, 3814-3816 (2007).
- [20] Parkin, A.; Barr, G.; et al, *Cryst. Eng. Comm.* 9, 648-652, (2007).
- [21] S. Majumder, L. Mandal, et al, *Inorg. Chem.* 51, 8739, (2012).
- [22] Z. Li, A. Dellali, J. Malik, et al, *Inorg. Chem.* 52, 1379, (2013).
- [23] B. Dutta, P. Bag, U. Flörke, et al, *Inorg. Chem.* 44, 147, (2005).
- [24] W. Chen, Q. Peng, et al, *Cryst. Growth Des.* 8, 564, (2008).
- [25] S. Banthia et A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 110, 6437, (2006).

CHAPITRE III

- [1] Y. Gong, P.G. Jiang, J. Li, T. Wu, J.H. Lin, *Cryst. Growth Design*, 13, 1059, (2013).
- [2] Y. Hao, W. Meng, et al, *Org. Electron.* 12, 136, (2011).
- [3] Y. Sakai, Y. Sagara, et al, *Chem. Commun.* 51, 3181, (2015).
- [4] X. Xu, Y. Liao, G. Yu, H. You, et al, *Chem. Mater.* 19, 1740, (2007).
- [5] C. Yan, C.-J. Li, Z. Wang, et al, *Inorg. Chem. Comm.* 96, 116, (2018).
- [6] Q.Q. Li, Z.Y. Chao, et al, *Cryst. Growth Des.* 18, 2784, (2018).
- [7] A.M. Rice, W.B. Fellows, et al, *Chem. Int. Ed.* 56, 4525, (2017).
- [8] A. Addala, F. Setifi, et al, *Polyhedron* 87, 307, (2015).
- [9] C. Atmani, F. Setifi, et al, *Inorg. Chem. Commun.* 11, 921, (2008).
- [10] S. Benmansour, C. Atmani, et al, *Coord. Chem. Rev.* 254, 1468, (2010).
- [11] S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki, J.-Y. Salaün, F. Vandeveld, J. Sala-Pala, C.J. Gómez-García, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007 186 (2007).
- [12] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Inorg. Chim. Acta* 358, 3277, (2005).
- [13] S. Triki, J. Sala Pala, et al, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*,38, 113, (1999).
- [14] C. Yuste, A. Bentama, et al, *Polyhedron*, 28, 1287, (2009).
- [15] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *Inorg. Chim. Acta* 361, 3856, (2008).
- [16] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *J.Mol. Struct.* 890, 255, (2008).
- [17] S. Benmansour, F. Setifi, et al, *Inorg. Chem.* 51, 2359, (2012).
- [18] K. Déniel, N. Cosquer, et al, *Polyhedron*, 125, 50, (2017).
- [19] F. Setifi, S. Benmansour, et al, *Inorg. Chem.* 48, 1269, (2009).
- [20] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 3783, (2004).
- [21] S. Triki, F. Thétiot, et al, *Inorg. Chem.*44, 4086, (2005).
- [22] Y.S. Kayukov, S.V. Karpov, et al, *Dalton Trans.* 46, 16925, (2017).
- [23] F. Lehchili, F. Setifi, et al, *Polyhedron* 131, 27, (2017).
- [24] Z. Setifi, D. Zambon, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 73, 674, (2017).
- [25] F. Thétiot, S. Triki, et al, *Polyhedron* 22, 1837, (2003).
- [26] W.J. Middleton, V.A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2788, (1958).
- [27] Oxford, *Diffraction*, CrysAlis, Abington, UK, (2006).
- [28] L. Palatinus et G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* 40, 786, (2007).
- [29] V. Petrůček, M. Dušek, et al, *Z. Krist.* 229, 345, (2014).
- [30] *Diamond, Crystal Impact* GbR ver 3.1e, Bonn (Germany) (2007).

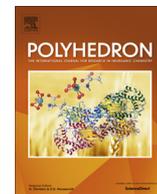
- [31] C.F. Macrae, I.J. Bruno, et al, *J. van de Streek, P.A. Wood, J. Appl. Cryst.* 41, 466, (2008).
- [32] C.R. Groom, I.J. Bruno, et al, *Acta Crystallogr., Sect. B* 72, 171, (2016).
- [33] A. Belsky, M. Hellenbrandt, et al, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 58, 364, (2002).
- [34] CSD, Release 5.40, update Feb 2019, *Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge* (2018).
- [35] Z. Setifi, A. Valkonen, et al, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 71, (2015).
- [36] S. Sekizaki, C. Tada, et al, *J. Mater. Chem.* 11, 2293, (2001).
- [37] Z. Setifi, M. Boutebdja, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 70, 702, (2014).
- [38] Z. Setifi, F. Setifi, et al, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 70, 19, (2014).
- [39] L. Chen, G.-J. Xu, et al, *CrystEngComm*, 12, 2157, (2010).
- [40] S.R. Zheng, M. Pan, et al, *Cryst. Growth Des.* 15, 625, (2015).
- [41] P. Phuengphai, S. Youngme, et al, *CrystEngComm*, 11, 1723, (2009).
- [42] J.T. Sampanthar et J.J. Vittal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, (1999).
- [43] Y.J. Song, H. Kwak, et al, *Polyhedron* 28, 1241, (2009).
- [44] S. Zouaoui *Thèse de doctorat*, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [45] S. Banthia et A. Samanta, *J. Phys. Chem. B*, 110, 6437, (2006).
- [46] W. Chen, Q. Peng, et al, *Cryst. Growth Des.* 8, 564 (2008).
- [47] B. Dutta, P. Bag, et al, *Inorg. Chem.* 44, 147, (2005).

CHAPITRE IV

- [1] L. Yang, D. Zhao, et al, *Acta Cryst. (E)*, 67, M282, (2011).
- [2] C. A. Williams, A. J. Blake, et al, *Cryst. Growth. & Des.* 8, 911, (2008).
- [3] T. Matsuzak et Y. Iitaka, *Acta Cryst. (B)* B 28,1977, (1972).
- [4] S. H. Dale et M. R. J. Elsegood, *Acta Cryst. (E)*, 59, M586, (2003).
- [5] M. Ghazzali, M. Khair, et al, *Inorg. Chim. Acta*, 409, 503, (2014).
- [6] Z. Setifi, F. Setifi, et al, *Polyhedron*, 75, 68, (2014).
- [7] Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, et al, *J. Coord. Chem.* 55, 1249, (2002).
- [8] CSD, ConQuest 1.15, *Cambridge Crystallographic Data Centre*, UK (2011).
- [9] Y. Q. Zheng, D. Y. Cheng, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4453, (2008).
- [10] E. Suresh, *J. Chem. Crystallogr.* 39, 104, (2009).

- [11] G. H. Sheng, X. S. Cheng, et al, *J. Struct. Chem.* 55, 1106, (2014).
- [12] G. A. van Albada, I. Mutikainen, et al, *J. Mol. Struct.* 1036, 252,(2013).
- [13] S. Youngme, T. Chotkhun, et al, *Inorg. Chem. Commun.* 10, 843, (2007).
- [14] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* 35, 211, (1981).
- [15] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [16] Bruker, in Bruker (Ed.), APEX2, SAINT and SADABS, Madison (2008).
- [17] Crysalis, *Oxford Diffraction*, (2009).
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst. (A)*,64, 112, (2008).
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. (C)* 71, 308, (2015).
- [20] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 30, 565,(1997).
- [21] Macrae, C. F.; Edgington, et al; *van de Streek*, *J. J. Appl. Cryst.* 39, 453, (2006).
- [22] Q. Gao, Y.-B. Xie, et al, *H.-C. Zhou, Crystengcomm*, 13, 6787, (2011).
- [23] Y.-F. Zeng, J.-P. Zhao, et al, *Chem. Eur. J.* 13, 9924, (2007).
- [24] J. Zhao, B. Hu, et al, *Chin. Sc. Bull.* 54, 4303, (2009).
- [25] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48, (2002).
- [26] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, p. 253 VCH publishers, Weinheim (1993).
- [27] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 29, 203, (1982).
- [28] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, 120, 11122, (1998).
- [29] A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, 7, 627, (2001).
- [30] Y. Nishida, M. Takeuchi, K. Takahashi, S. Kida, 631, (1985).
- [31] L.Gutierrez,G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Borrás, A. Castineiras, 39, 3608, (2000).
- [32] Zhao, J., et al. *Chinese Science Bulletin*, 54 (23), 4303-4308, (2009).
- [33] Tangoulis, V., et al. *Dalton Transactions*, (13), 1752-1760, (2008).
- [34] Liu, X., et al. *Inorganic Chemistry*, 53 (15), 8088-8097, (2014).
- [35] Liu, X., et al. *Dalton Transactions*, 43 (41), 15359-15366, (2014).
- [36] Sun, C., et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 233 335-341, (2016).

Publication internationale



The non-coordinating anion 1,1,3,3-tetracyano-2-propoxy-propenide as an anion- π donor in cis-diaquabis(2,2'-dipyridylamine)zinc and its cadmium analog: Luminescence properties, Hirshfeld analysis and central-atom induced polymorphism



Fouzia Lehchili^a, Fatima Setifi^{a,b,*}, Xue Liu^c, Anahid Saneei^d, Monika Kučeráková^e, Zouaoui Setifi^b, Michal Dušek^e, Morgane Poupon^e, Mehrdad Pourayoubi^{d,*}, Jan Reedijk^{c,*}

^a Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria

^b Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria

^c Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

^d Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

^e Institute of Physics ASCR, Na Slovance 2, 182 21 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2017

Accepted 18 April 2017

Available online 26 April 2017

Keywords:

Polynitrile

Crystal structure

Anion- π interaction

Luminescence

Hirshfeld surface

ABSTRACT

The synthesis, structure and properties of cis-diaquabis(2,2'-dipyridylamine)zinc bis(1,1,3,3-tetracyano-2-propoxy-propenide), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$, **I**, and its isomorphous Cd analog, **II**, are reported. These two coordination compounds were prepared through hydrothermal reactions of Zn(II)/Cd(II) acetate with potassium 1,1,3,3-tetracyano-2-propoxy-propenide ($\text{tcnopr}^- = [(\text{NC})_2\text{CC}(\text{OPr})\text{C}(\text{CN})_2]^-$) in the presence of 2,2'-dipyridylamine ($\text{dpa} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$) as a co-ligand. Both new compounds were fully characterized by elemental analysis, FT-IR spectroscopy, powder XRD and X-ray single-crystal diffraction.

Single-crystal X-ray analysis has revealed that compounds **I** and **II** are isostructural containing octahedrally coordinated metal ions, and exhibit 3D supramolecular architectures, including multiple anion- π interactions. Furthermore, the photoluminescence properties in the solid state at room temperature and Hirshfeld surfaces analysis to understand the packing have also been investigated in detail.

© 2017 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Luminescent materials based on transition metals and lanthanoids have found wide applications in lighting [1–4], luminescence sensing [5–7] and optical devices [8]. Among them, d^{10} metal coordination compounds comprising zinc(II) and cadmium (II) with a variety of ligands, have drawn extensive attention in the past decades due to their attractive luminescence properties [3,9–11].

In the last decade the phenomenon of supramolecular interactions involving electron poor π systems and lone pairs or anions has become a topic of both fundamental and practical interest [12–18], e.g. for isolation and binding of anions. Ligands like aminopyridines and other heteroaromatic rings have shown to be good acceptors for such anion binding [18,19].

Organic polynitrile ligands are versatile structural components, leading to many different architectures in zero, one, two or three dimensions, and incorporating most of the 3d transition metals [20–25]. The versatility of such ligands is based on two main properties i.e.: (i) the ability to act as often rigid ligand bridges, given the linear and rigid geometry of the CN groups, and (ii) the possibility of functionalization with different potentially coordinating groups that leads to a high variety of coordination modes. The occurrence of non-coordinating polynitriles appears to be rare and unprecedented.

To explore this coordination and packing behavior in more details, we have been using one of these polynitrile organic anions in combination with other chelating or bridging neutral co-ligands for the study of the structural and electronic characteristics of the resulting coordination compounds. In particular, attention was given to molecular materials exhibiting interesting luminescence behavior, like d^{10} ions zinc and cadmium.

As a matter of fact feeble anion- π interactions are often a controlling factor to direct the self-assembly of metal complexes

* Corresponding authors. at: Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands. Fax: +31 715274671 (J. Reedijk).

E-mail addresses: fat_setifi@yahoo.fr (F. Setifi), pourayoubi@ferdowsi.um.ac.ir (M. Pourayoubi), Reedijk@chem.leidenuniv.nl (J. Reedijk).

generating supramolecular networks [26,27]. Very recently, crystallographic evidence was reported for $\text{ClO}_4^- \cdots \pi$ interactions, acting as a supramolecular glue to connect 2-D layers, formed by a Cu(II) coordination entity cation, into a 3-D network [28].

In this work, we report on the synthesis of the first luminescent series of mononuclear zinc(II) and cadmium(II) coordination compounds containing the organic polynitrile 1,1,3,3-tetracyano-2-propoxy-propenide counter anion (abbreviated as tcnopr^-) in combination with the chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (abbreviated as dpa). The characterization and structure determinations of the compounds were performed through infrared spectroscopy, elemental analysis, X-ray crystallography and powder X-ray diffraction. The photophysical properties were studied by solid-state absorption spectra and further by solid-state excitation and emission spectra.

Hirshfeld surface analysis was used for the study of the intermolecular packing interactions and visualization of moderate and weak hydrogen bonds and anion- π stacking.

2. Experimental

2.1. Reagents and techniques

Tetracyanoethene, urea, potassium t-butoxide ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$), malononitrile ($\text{CH}_2(\text{CN})_2$), 2,2'-dipyridylamine, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Solvents were used and purified by standard procedures. Elemental analyses (C, H and N) were performed using a Perkin-Elmer 2400 series II CHN analyzer. Infrared spectra were recorded in the range $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ on a FT-IR Bruker ATR Vertex 70 Spectrometer. Solution NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 MHz in D_2O . The excitation and emission spectra were recorded at room temperature using a Shimadzu RF-5301PC spectrofluorimeter equipped with a Shimadzu solid-state sample holder.

2.2. X-ray crystallography

Suitable single crystals of **I** and **II** were chosen for an X-ray diffraction study. Crystallographic measurements were done at

120 K with a four-circle CCD diffractometer, Gemini of Oxford Diffraction, using Mo $\text{K}\alpha$ radiation from a classical sealed tube monochromated by graphite and collimated by fiber-optics Enhance collimator. As a detector, we used the CCD detector Atlas S2. Crystal structures were easily solved by charge flipping with program SUPERFLIP [29] and refined with the Jana2006 program package [30] by full-matrix least-squares technique on F^2 . The molecular structure plots were prepared by Diamond software [31]. All hydrogen atoms were discernible in difference Fourier maps and could be refined to reasonable geometry. According to common practice, H atoms bonded to C were kept in ideal positions with $\text{C-H} = 0.96\text{ \AA}$ while H atoms bonded to N were refined with N-H distance restraint defining equality of such bonds in the structure model. For all hydrogen atoms we kept $U_{\text{iso}}(\text{H})$ equal to $1.2 U_{\text{eq}}(\text{C/N})$. All non-hydrogen atoms were refined using harmonic refinement. Crystallographic data and details of the data collection and structure solution and refinements are listed in Table 1.

Powder samples were measured with an Empyrean diffractometer of PANalytical with Cu $\text{K}\alpha$ radiation and a Nickel beta filter in the 2θ range of $10\text{--}80^\circ$. Profile parameters were refined with Jana2006 [30].

2.3. Synthesis

The potassium salt of 1,1,3,3-tetracyano-2-propoxy-propenide, $\text{K}(\text{tcnopr})$ was synthesized based on recipe for a related compound [32]. Tetracyanoethene (3.2 g, 25 mmol) and urea (1.5 g, 25 mmol) were dissolved in 40 mL of propan-1-ol and warmed to 25°C during 4 h. Solvent was removed under vacuum and the solid was extracted with 20 mL of a 1:1 water/diethyl ether mixture. The aqueous phase was extracted two more times with 20 mL of diethyl ether. The organic fraction was dried (MgSO_4) and the solvent removed to give the 1,1-dicyano-2,2-dipropanoethene as a yellow oil. (3.28 g; 67%). IR data (ν/cm^{-1}): 2973(s), 2928(m), 2882(m), 2229(w), 2216(w), 2206(w), 2174(w), 1747(w), 1729(w), 1642(w), 1551(m), 1380(m), 1324(s), 1271(w), 1174(w), 1087(s), 1045(s), 880(s), 825(m), 801(w), 430(m).

The yellow oil of 1,1-dicyano-2,2-dipropanoethene (2.90 g, 15 mmol) was dissolved in 40 mL of EtOH and a mixture of $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (1.00 g, 15 mmol) and tBuOK (1.67 g, 15 mmol) in EtOH

Table 1
Crystal data and structure refinement parameters for compounds **I** and **II**.

| | Compound I | Compound II |
|---|--|--|
| Empirical formula | $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$ | $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Cd}$ |
| Formula weight | 842.2 | 889.2 |
| T (K) | 120.00(10) | 120.00(10) |
| λ (Å) | 0.71073 | 0.71073 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | C2/c | C2/c |
| Unit cell dimensions | | |
| a (Å) | 19.6133(7) | 28.1744(6) |
| b (Å) | 7.5535(2) | 7.8571(2) |
| c (Å) | 28.1427(9) | 18.9679(5) |
| β ($^\circ$) | 105.862(3) | 104.493(2) |
| V (Å ³) | 4010.6(2) | 4065.29(18) |
| Z | 4 | 4 |
| D_{calc} (g/cm ³) | 1.3948 | 1.4529 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 0.673 | 0.597 |
| $F(000)$ | 1744 | 1816 |
| Index ranges | $-26 \leq h \leq 25, -10 \leq k \leq 9, -38 \leq l \leq 38$ | $-35 \leq h \leq 38, -10 \leq k \leq 10, -23 \leq l \leq 25$ |
| Reflections collected | 32233 | 33357 |
| Independent reflections (R_{int}) | 5255 [0.046] | 5302 [0.046] |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data/restraints/parameters | 5255/0/276 | 5302/6/295 |
| Goodness-of-fit (GoF) on F^2 | 1.40 | 1.19 |
| Final R indices [$I > 3\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0330, wR_2 = 0.0879$ | $R_1 = 0.0298, wR_2 = 0.0362$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0448, wR_2 = 0.0932$ | $R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.0395$ |
| Largest difference peak and hole (e Å ⁻³) | 0.36 and -0.36 | 0.34 and -0.44 |

(40 mL) was poured on it. The resultant solution was stirred under reflux for 2 h, and allowed to cool before being placed in a freezer to obtain K(tcnoPr) as an orange powder. (2.45 g, 69%). IR data (ν/cm^{-1}): 2973(w), 2942(w), 2929(w), 2881(w), 2224(w), 2201(s), 2152(m), 1482(s), 1430(s), 1382(m), 1364(s), 1348(s), 1275(w), 1252(w), 1225(w), 1178(s), 1144(w), 1046(m), 930(s), 896(m), 860(m), 707(m), 623(w), 571(w), 540(s), 477(m). NMR ^1H (300 MHz, D_2O): 1.00 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, CH_3); 1.77 (m, 2H, CH_2); 4.35 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz, CH_2O). NMR ^{13}C (125 MHz, D_2O): 12.37 (– CH_3), 25.64 (– $\text{CH}_2\text{–CH}_3$), 48.75 (– $\text{C}(\text{CN})_2$), 80.80 (– $\text{CH}_2\text{–O}$ –), 121.17 (– CN), 186.62 (– $\text{O–C}(\text{C}(\text{CN})_2)_2$). Anal. Calc. for $\text{KC}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}$: C, 50.41; N, 23.51; H, 2.96. Found: C, 50.13; N, 23.76; H, 2.82 (%).

Compound (I) was synthesized hydrothermally under autogenous pressure from a mixture of $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 45 mg), dpa (0.1 mmol, 20 mg) and KtcnoPr (0.4 mmol, 80 mg) in water–methanol (4:1 v/v, 20 mL). This mixture was sealed in a Teflon-lined autoclave and heated at 150 °C for 2 days. After cooling to room temperature at a rate of 10 °C h^{-1} , colorless crystals were obtained containing I, and some impurities that could be manually separated. A powder profile of the Zn compound is shown in Fig. S1. Elemental analysis and IR data for hand-picked crystals: Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{ZnN}_{14}\text{O}_4$ (842.2 g/mol): C, 57.04; H, 4.31; N, 23.28. Found: C, 57.45; H, 4.26; N, 23.69 (%). Main IR data (ν/cm^{-1}): $\nu(\text{N–H})$ 3419(br); $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2196(s); $\nu(\text{C=N})$ 1594(m).

Compound (II) was synthesized under similar conditions to that of complex (I), except that $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 55 mg) was used instead of $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Yellow colored crystals were obtained containing II, and some impurities that could be manually separated. The powder profile of the Cd compound (II) is shown in Fig. S2. Elemental analysis and IR data for hand-picked crystals: Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{CdN}_{14}\text{O}_4$ (889.2 g/mol): C, 54.03; H, 4.08; N, 22.05. Found: C, 54.52; H, 3.98; N, 22.18 (%). Main IR data (ν/cm^{-1}): $\nu(\text{N–H})$ 3443(br); $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2193(s); $\nu(\text{C=N})$ 1629(m).

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization

The starting salt K(tcnoPr) was characterized by IR and NMR (^1H and ^{13}C in D_2O), and further used in the synthesis of the two new compounds. The elemental analysis and infrared spectra of the compounds I and II were performed on a pure phase, manually separated under a binocular microscope. The impurities in the bulk samples, mentioned above, are ascribed to products that result

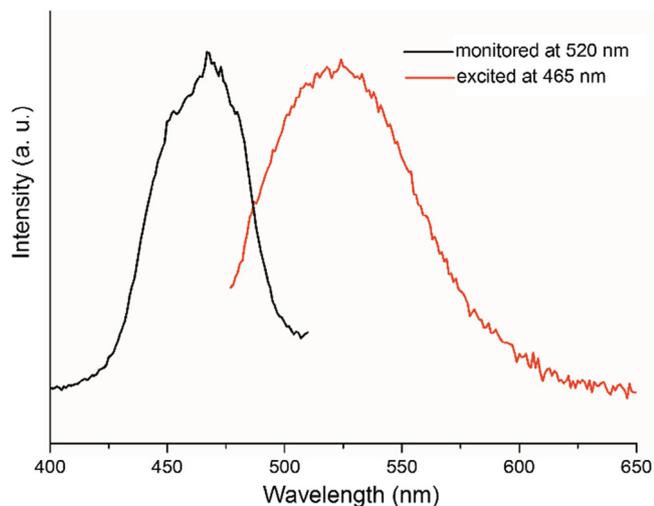


Fig. 1a. Room temperature solid-state excitation (black) and emission (red) spectra of compound I. Intensities are in arbitrary units (a.u.). (Color online.)

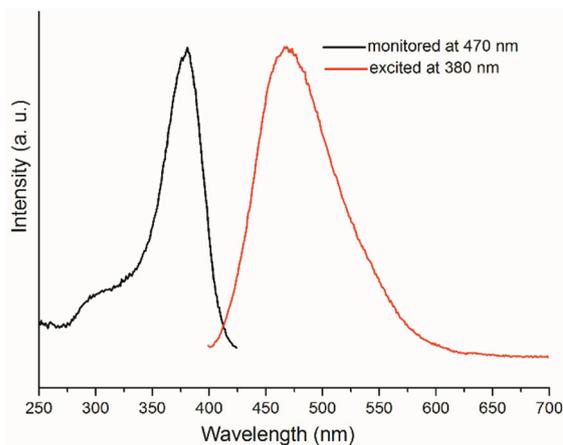


Fig. 1b. Room temperature solid state excitation (black) and emission (red) spectra of compound II. Intensities are in arbitrary units (a.u.). (Color online.)

from partial decomposition of the polynitrile anions under the hydrothermal conditions. Repeated syntheses using varied temperatures and time exposition on the hydrothermal synthesis did not change or remove these impurities. Both compounds were obtained in good yields and in monocrystalline form, with the expected elemental analyses (*vide supra*). The IR spectra of manually separated crystals of both I and II display a strong absorption band at 2196 cm^{-1} and 2193 cm^{-1} , respectively, assignable to the $\nu_{(\text{CN})}$ vibration of the tcnoPr anionic unit. Compared to the corresponding potassium salt K(tcnoPr) containing the non-coordinated tcnoPr moiety ($\nu_{(\text{CN})}$: 2201 cm^{-1}), this value is indicative of the presence of non-coordinated tcnoPr units in both complexes, as shown by the crystal structure analysis (*vide infra*).

3.2. Emission and excitation spectra

Room temperature solid-state emission and excitation spectra of compounds I and II have been recorded on pure crystalline phases and are shown in Figs. 1a and 1b. When excited at 465 nm light, compound I shows a relatively weak emission. Only one broad band was observed in the emission spectrum with a maximum at about 520 nm, which can be ascribed to the ligand $\pi\text{--}\pi^*$ transition based on literature studies [33–37]. The excitation spectrum of compound I contains a broad band with a maximum at 465 nm.

Under irradiation at 380 nm UV light, compound II exhibits a medium intense emission. The emission spectrum of compound II consists of only one broad peak from 450 nm to 650 nm with a maximum at around 470 nm, which also can be assigned to ligand $\pi\text{--}\pi^*$ transition [33–37]. The excitation spectrum of the Cd compound, II, shows a broad band with a maximum at 380 nm.

3.3. Description of the crystal structures

Structures of the compounds I and II were calculated using the same monoclinic $C2/c$ space group, see Table 1 (above). However, the parameters a and c must be swapped for such a description. In order to keep the same order of the very similar unit cell parameters, one of the structures would get symmetry $A2/a$. This is just a manifestation of different packing of otherwise very similar compounds.

The asymmetric unit of both compounds contains one half of the cation $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-dpa})_2]^{2+}$ $\text{M} = \text{Zn}$ (I), Cd (II), and one non-coordinated anion (tcnoPr) $^-$. The metal is located at the special

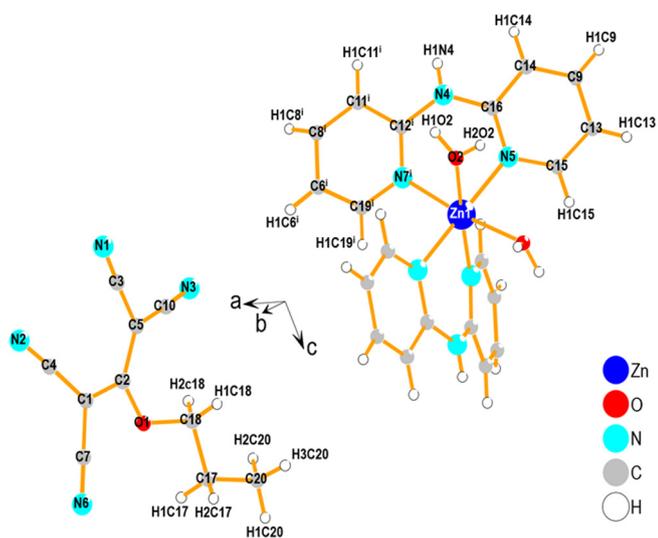


Fig. 2a. Molecular cationic and anionic species of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$, with the atom labels displayed. Symmetry code (i) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

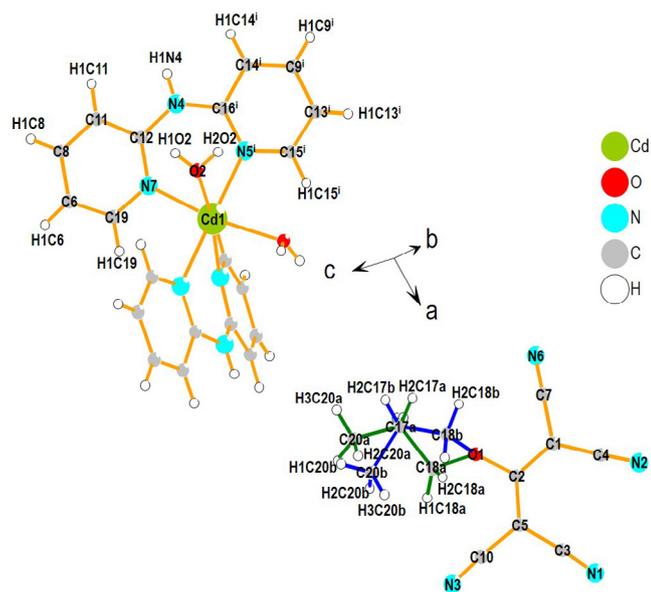


Fig. 2b. Molecular cationic and anionic species of $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$, with the atom labels displayed. Symmetry code (i) $-x + 1, y, -z + 1/2$. Disordered parts of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ chain are distinguished by green (part a) and blue (part b) bonds. (Color online.)

position 4e. Molecular species of both compounds are depicted in Figs. 2a and 2b.

For the Cd compound, the $\text{C}20\text{H}_3\text{-C}17\text{H}_2\text{-C}18\text{H}_2$ branch of the $(\text{tcnopr})^-$ anion is disordered over two positions (lower part of figure), which are occupied 0.7921(9) for the chain **a** and 0.2078(1) for the chain **b**. The M(II) ions have an octahedral $\text{cis-MO}_2\text{N}_4$ environment with the cis nitrogen donor atoms belonging to a chelating 2,2'-dpa ligand.

The metal centers are located on a C2 rotation axis, bisecting the O-M-O^i angles in which oxygen atoms come from the aqua ligands. The distances M-N ($\text{Zn1-N5} = 2.1440(11) \text{ \AA}$, $\text{Zn1-N7} = 2.1123(13) \text{ \AA}$, $\text{Cd1-N5} = 2.3146(14) \text{ \AA}$ and $\text{Cd1-N7} = 2.3060(16) \text{ \AA}$) and M-O ($\text{Zn1-O2} = 2.1375(11) \text{ \AA}$ and $\text{Cd1-O2} = 2.3075(15) \text{ \AA}$) are in the normal ranges and consistent with those observed in analogous structures [20,38]. Summary of relevant bond lengths and angles is given in Table 2.

Table 2

Relevant bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for structures **I** and **II**, symmetry code: (i) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

| I | | II | |
|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| Zn1–O2 | 2.1375(11) | Cd1–O2 | 2.3075(15) |
| Zn1–O2 ⁱ | 2.1375(11) | Cd1–O2 ⁱ | 2.3075(15) |
| Zn1–N5 | 2.1440(11) | Cd1–N5 | 2.3146(14) |
| Zn1–N5 ⁱ | 2.1440(11) | Cd1–N5 ⁱ | 2.3146(14) |
| Zn1–N7 | 2.1123(13) | Cd1–N7 | 2.3060(16) |
| Zn1–N7 ⁱ | 2.1123(13) | Cd1–N7 ⁱ | 2.3060(16) |
| O1–C2 | 1.348(2) | O1–C2 | 1.344(3) |
| O1–C18 | 1.441(2) | O1–C18a | 1.425(3) |
| N1–C3 | 1.141(2) | N1–C3 | 1.146(3) |
| N2–C4 | 1.144(2) | N2–C4 | 1.150(3) |
| N3–C10 | 1.152(2) | N3–C10 | 1.147(3) |
| N4–C12 ⁱ | 1.3872(18) | N4–C12 | 1.383(2) |
| N4–C16 | 1.384(2) | N4–C16 ⁱ | 1.392(3) |
| N5–C15 | 1.357(2) | N5–C15 | 1.359(3) |
| N5–C16 | 1.341(2) | N5–C16 | 1.337(2) |
| N6–C7 | 1.149(2) | N6–C7 | 1.145(3) |
| N7–C12 | 1.3376(17) | N7–C12 | 1.333(2) |
| N7–C19 | 1.3561(18) | N7–C19 | 1.348(2) |
| O2–Zn1–O2 ⁱ | 83.272(1) | O2–Cd1–O2 ⁱ | 92.30(5) |
| O2–Zn1–N5 | 86.07(4) | O2–Cd1–N5 | 89.30(5) |
| O2–Zn1–N5 ⁱ | 90.71(4) | O2–Cd1–N5 ⁱ | 90.20(5) |
| O2–Zn1–N7 | 173.86(4) | O2–Cd1–N7 | 169.73(5) |
| O2–Zn1–N7 ⁱ | 91.20(4) | O2–Cd1–N7 ⁱ | 88.92(6) |
| O2 ⁱ –Zn1–N5 | 90.706(1) | O2 ⁱ –Cd1–N5 | 90.20(5) |
| O2 ⁱ –Zn1–N5 ⁱ | 86.07(4) | O2 ⁱ –Cd1–N5 ⁱ | 89.30(5) |
| O2 ⁱ –Zn1–N7 | 91.203(1) | O2 ⁱ –Cd1–N7 | 88.92(6) |
| O2 ⁱ –Zn1–N7 ⁱ | 173.86(4) | O2 ⁱ –Cd1–N7 ⁱ | 169.73(5) |
| N5–Zn1–N5 ⁱ | 175.70(5) | N5–Cd1–N5 ⁱ | 179.28(6) |
| N5–Zn1–N7 | 96.72(5) | N5–Cd1–N7 | 100.89(5) |
| N5–Zn1–N7 ⁱ | 86.21(5) | N5–Cd1–N7 ⁱ | 79.62(5) |
| N5 ⁱ –Zn1–N7 | 86.21(5) | N5 ⁱ –Cd1–N7 | 79.62(5) |
| N5 ⁱ –Zn1–N7 ⁱ | 96.72(5) | N5 ⁱ –Cd1–N7 ⁱ | 100.89(5) |
| N7–Zn1–N7 ⁱ | 94.46(5) | N7–Cd1–N7 ⁱ | 91.70(6) |

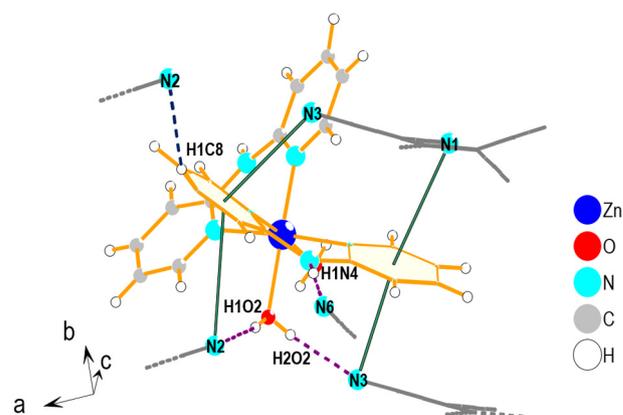


Fig. 3. Molecular packing of the compound **I**. Color codes: full orange lines = Zn-complex cation; full lines in gray = $(\text{tcnopr})^-$ anion; dashed purple lines = moderately strong hydrogen bonds; dashed dark blue lines = weak hydrogen bonds; full green lines = anion $\cdots \pi$ -stacking. (Color online.)

Figs. 3 and 4 show non-bonding interactions in the compounds **I** and **II**, using the color codes (see the figure caption) distinguishing moderate hydrogen bonds, weak hydrogen bonds and anion $\cdots \pi$ -stacking. In both structures, three moderately strong hydrogen bonds can be noticed between the NH unit of the 2,2'-dipyriddyamine ligand, the aqua ligand and nitrogen atoms of $(\text{tcnopr})^-$ anion (Table S1). Here, typical hydrogen bonded $\text{N} \cdots \text{N}$ contacts are 2.98–3.00 \AA and $\text{O} \cdots \text{N}$ contacts are 2.81–2.95 \AA .

For the compound **I**, the $(\text{tcnopr})^-$ anion is connected only with the Zn-complex while in the compound **II** there is a weak hydrogen interaction between two $(\text{tcnopr})^-$ anions. This weak interaction

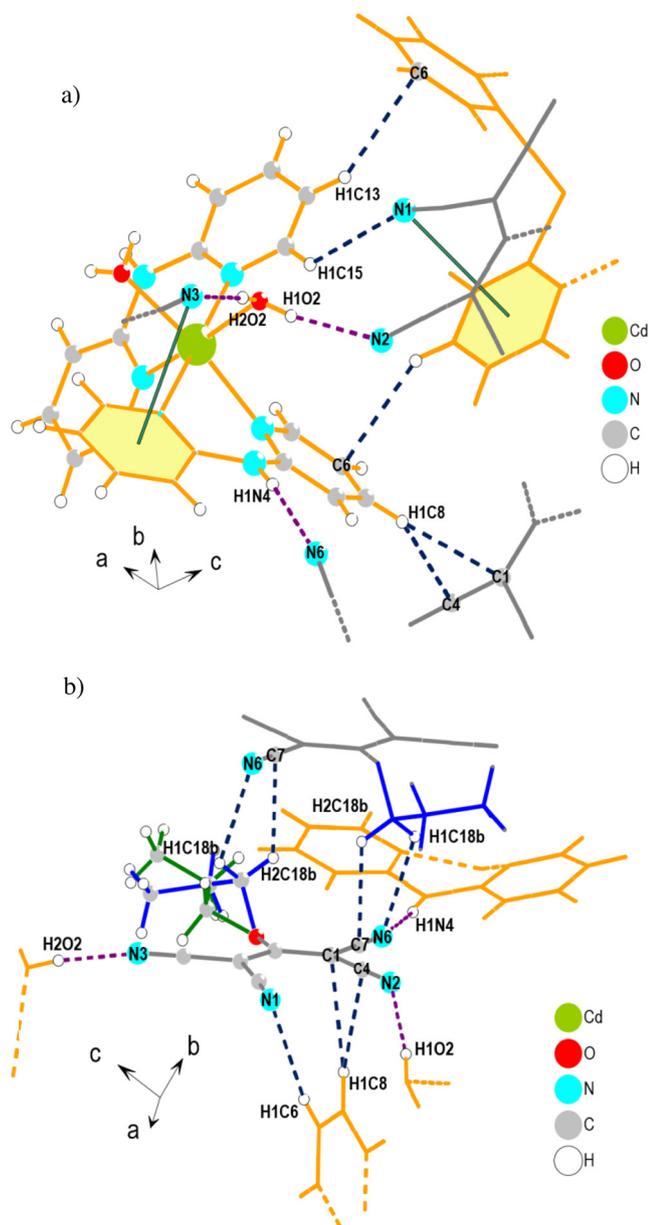


Fig. 4. Two views of molecular packing of compound **II**. Top figure: bounding around the Cd cationic species, Bottom figure: bounding around (tcnopr)[−] anion. Color codes: full orange lines = Cd cationic species; full lines in gray = (tcnopr)[−] anion; dashed purple lines = moderately strong hydrogen bonds; dashed dark blue lines = weak hydrogen bonds; full green lines = anion... π -stacking. Disordered parts of the (tcnopr)[−] anion in the bottom figure are distinguished by full blue and green lines. (Color online.)

seems to be responsible for disorder of CH₃CH₂CH₂ group. Indeed, only the chain **b** (blue in Fig. 4b) interacts with the nitrile part of the second (tcnopr)[−] anion (Fig. 4b). Hydrogen atoms H1C18b and H2C18b have the respective distances to N6 of 2.5095(30) Å and C7 of 2.4232(23) Å.

The anion- π stacking interactions are observed between pyridyl rings of 2,2'-dpa ligand and nitrile groups of (tcnopr)[−] anion. For both compounds **I** and **II** this interaction appears for both rings, namely for the rings C15–C13–C9–C14–C16–N5 (R1) and C19–C6–C8–C11–C12–N7 (R2). So, in compound **I**, R1 and R2 are connected to the nitrile group nitrogen atoms with separations of 3.3987(1) Å for N1...R1, 3.3179(1) Å for N3...R1, 3.6469(1) Å for N2...R2 and 3.2920(1) Å for N3...R2. In compound **II**, R1 ring involved in two anion... π stacking, N1...R1 3.5478(22) Å and

N3...R1 3.5136(23) Å, while R2 is involved in only one anion... π interaction, N3...R2 = 3.2975(2) Å and due to the distance between R2 and N2 is too long (3.9974(1) Å), it can hardly be considered as an effective interaction. So the differences in packing between both compounds are probably related to these weaker interactions.

All these interactions may be regarded as very weak, according to the sum of the van der Waals radii of C and N atoms (3.25 Å) [39]. Among these interactions, the shortest N3... π (R2) distance in **I** and **II** corresponds to the angle of 82.67° and 83.13°. The other angles subtended by the N2... π , N1... π and N3... π axes to the planes of the aromatic rings are as follow: 58.54° (N2...R2 in **I**), 70.60° (N1...R1 in **I**), 82.71° (N3...R1 in **I**), 71.623° (N1...R1 in **II**), 76.45° (N3...R1 in **II**). More details of this type of interaction could be visualized using a Hirshfeld analysis (see below).

3.4. Hirshfeld surface analysis

For a better understanding of the packing in the crystal with a variety of interactions, we used the Hirshfeld surface (HS) analysis, which uses three-dimensional (3D) surface functions, and two-dimensional (2D) fingerprint plots [40–42]. This method is very convenient to visualize intermolecular interactions and highlight the similarity and differences in different packing maps.

The Hirshfeld surfaces (HSs) mapped with d_{norm} and corresponding shape index associated 2D fingerprint plots (FPs) of compounds **I** and **II** were generated using the *CrystalExplorer* software version 3.1 [43] and structures of **I** and **II** entered in the CIF format. Fig. 5 shows results for cations abbreviated Zn[O]₂[N₂]₂ and Cd[O]₂[N₂]₂, and Fig. 6 presents similar information for the anions.

The two isostructural compounds have HS maps with minor difference related to the slight differences in the crystal packing. On the HSs of cationic components in both structures two large red areas can be noticed (labels 1 and 2 in Fig. 5a and b), which correspond to two O–H...N hydrogen bonds formed between aqua oxy-

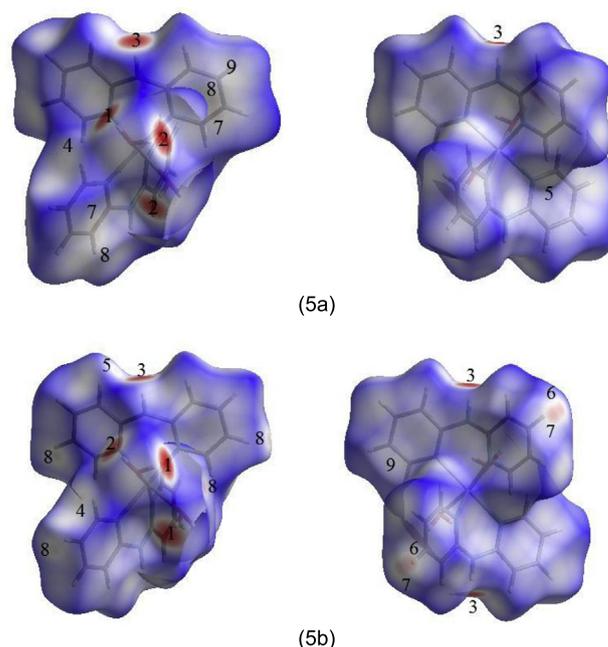


Fig. 5. Views of the Hirshfeld surfaces in two orientations for the M[O]₂[N₂]₂ cation of **I** & **II**: (a) Zn[O]₂[N₂]₂ cation, (b) Cd[O]₂[N₂]₂ cation, (HSs are mapped with d_{norm}). Labels on HSs are as follows: O2–H1o2...N2 (1), O2–H2o2...N3 (2), N4–H1n4...N6 (3), C15–H1c15...N1 (4), C19–H1c19...C10 (5), C12...N2 (6), C13...C10 (7), C9...C10 (8) and C9...C2 (9) for the cation of **I**, O2–H2o2...N3 (1), O2–H1o2...N2 (2), N4–H1n4...N6 (3), C15–H1c15...N1 (4), C11–H1c11...N6 (5), C8–H1c8...C4 (6), C8–H1c8...C1 (7), C13–H1c13...C6 (8) and C13...N1 (9) for the cation of **II**.

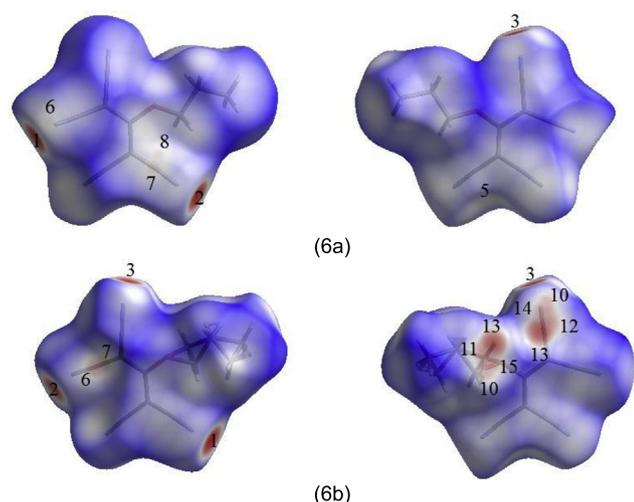


Fig. 6. Views of the Hirshfeld surfaces in two orientations for the $(\text{tcnopr})^-$ anion of **I** & **II**: (HSs are mapped with d_{norm}). The similar labels are as introduced in Fig. 5 and the other labels are as follows: C18–H1c18b...N6 (**10**), C18–H2c18b...N6 (**11**), C18–H2c18b...C7 (**12**), C18...H2c18b...C1 (**13**), C18b...C7 (**14**) and C18b...N6 (**15**).

gen atoms of the complex and nitrogen atoms of the $(\text{tcnopr})^-$ anion. The other large red spot, with label 3 in the same figures, is in accordance with N–H...N hydrogen bond which occurs between the cationic unit and the $(\text{tcnopr})^-$ anion.

Several small and pale red spots in the related HSs of **I** and **II** are observed, which are in agreement with existence of weak C–H...N interactions. In these interactions some of the carbon atoms of pyridyl rings act as donors and some of the nitrogen atoms of anions act as acceptors (Fig. 5a: label 4, Fig. 5b: labels 4 & 5, Fig. 6b, labels 10 and 11). There are also some significant C–H...C interactions in the HSs of **I** and **II** which are appeared as small and bright red areas in Figs. 5a and 6a (label 5), Fig. 5b (labels 6–8) and Fig. 6b (labels 6, 7, 12 and 13). The next remaining bright areas are consistent with short C...C and C...N contacts in **I** and **II** (Figs. 5a and 6a: labels 6–9, Fig. 5b: label 9, Fig. 6b: labels 14 and 15).

The red spots with labels 10–15 in HSs of compound **II** are due to the interaction of two $(\text{tcnopr})^-$ anions, *via* chain **b** of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ disordered group in one anion and *via* the nitrile part in another anion (as noted in the X-ray section). These interactions only occur in structure **II**. These contacts will not be further discussed as they do not represent a real contact in the crystal

structure and the configurations forming disorder do not occur in the same unit cell.

As discussed above in the X-ray description section, in both structures, there are anion... π interactions between some of the nitrogen atoms of $(\text{tcnopr})^-$ anion and aromatic pyridyl rings of coordinated ligands, and these interactions can be considered weak. The HS mapped with the shape-index function does illustrate the anion... π interactions quite conclusively. This map has been typically given for structure **I**, in Fig. 7, which includes more anion... π interactions with regard to those in structure **II**.

Finally, in order to obtain more information of the crystal packing, the two-dimensional FPs for each component of **I** and **II** were analyzed (Figs. S3–S6). The full fingerprint plots of the Zn complex cation and the related counter anion are shown in Figs. S3a and S4a. For the Cd compound, two input files were constructed (**IIa** and **IIb**) and the full FPs of cations and anions in **IIa** and **IIb** are shown in Figs. S5a, S5e (cations), S6a and S6e (anions).

The full plots were also divided to the partial interactions in order to analysis of major forces contributing to the cohesion of components in the crystal structures of **I** and **II**.

The decomposed fingerprint plots show that the percentages of interactions in the components of **I** and **II** are very close to each other. Survey of these plots for cation components demonstrated the H...H van der Waals forces represent the major contribution portion received by the cations (37.3% in **I**, Fig. S3b, 35.9% in **IIa**, Fig. S5b and 37.9% in **IIb**, Fig. S5f).

For the $(\text{tcnopr})^-$ anions, N...H/H...N interactions (39.0% in **I** and 41.6% in **IIa** and 43.2% in **IIb**) have the highest contributions to the total anion HSs and appear as distinct and short spikes in the related FPs (see Figs. S4b, S6b and S6f).

The H...N fingerprint plots in $\text{M}[\text{O}]_2[\text{N}]_2$ cations have more concentration of points in the upper part of diagonal in the plot, which is caused by the fact that nitrogen acceptors of H bonds are situated outside of the surface. The shortest contacts (*i.e.*, $d_e + d_i$) near the 2.0 Å in the H...N fingerprint plots of both structures correspond to the aqua H-atoms interacting with N atoms of anionic moieties (Figs. S3c, S5c and S5g). These interactions are responsible for the formation of 3D networks of the structures **I** and **II**.

The C...H/H...C short contacts are the other important interactions in **I** and **II** with almost equal contribution portions to the crystals, which are represented by two short spikes in the corresponding FPs (Figs. S3d–S6d, S5h and S6h). In addition to the aforementioned interactions, some other close contacts such as C...C, C...N and O...H exist in the crystal structures **I** and **II**, that have quite small participation portions in the total Hirshfeld surfaces.

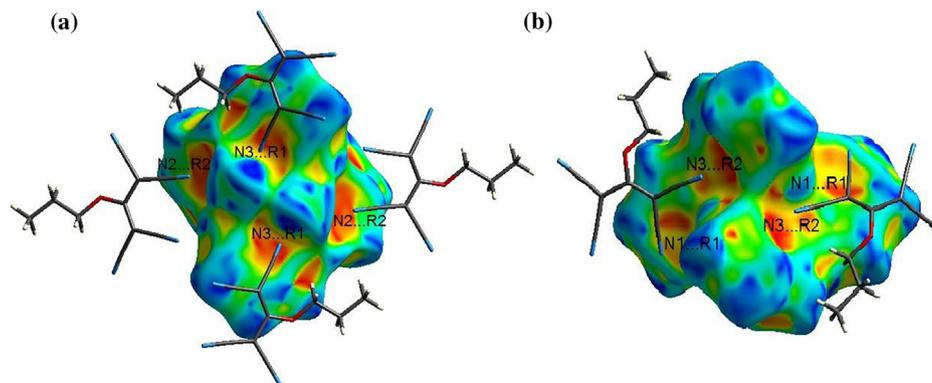


Fig. 7. Hirshfeld surface of $\text{Zn}[\text{O}]_2[\text{N}]_2$ cation of **I** mapped with the shape-index function, showing the presence of anion... π interactions. Interacting anions are shown as a tube model in 2 orientations (a and b).

4. Concluding remarks

The results presented above have shown that the Zn and Cd compounds show common octahedrally-based cationic structure, surrounded by not-coordinated anions. The major intermolecular interactions are hydrogen bonds, where the CN groups of the anion accept H bonds from the coordinated water hydrogens (4×) and from the N–H group of the dipyridylamine (2×). In this way 6 of the 8 nitrile groups in the two tcnopr^- anions accept a hydrogen bond. Interesting anion- π interactions, between the aromatic rings of the cation and the nitrile groups of the non-coordinating tcnopr^- anion are observed, in which three CN groups are involved. The non-H-bond acceptor nitrile is also not involved in the anion- π interactions. The Hirshfeld surface analysis was used to visualize moderate and weak hydrogen bonds and anion- π -stacking in the structures. The slightly differences in the packing maps of the structures were discussed based on the different contribution portions of various contacts in the crystals. The difference in packing mostly consists in the weaker interactions, typically anion- π , which revealed as four and three symmetry-independent interactions for Zn and Cd compounds, respectively.

Both compounds show a moderate to weak luminescence in the solid state at room temperature.

Acknowledgements

The authors are indebted to the Algerian DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) for financial support.

The crystallographic part was supported by the project 15-12719S of the Czech Science Foundation using instruments of the ASTRA lab established within the Operation program Prague Competitiveness – project CZ.2.16/3.1.00/24510.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 1517309 (Cd compound) and 1517311 (Zn compound) contains the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge via <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.020>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.020>.

References

- [1] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tucks, A.S. Wochnik, A.K. Henss, D. Wiechert, C. Scheu, P.J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.* 13 (2014) 891.
- [2] C.F. Zhu, S. Chausseant, S.J. Liu, Y.F. Zhang, A. Monteil, N. Gaumer, Y.Z. Yue, *J. Alloy. Compd.* 555 (2013) 232.
- [3] X. Liu, A. Gonzalez-Castro, I. Mutikainen, A. Pevec, S.J. Teat, P. Gamez, J.S. Costa, E. Bouwman, *J. Reedijk, Polyhedron* 110 (2016) 100.
- [4] X. Liu, E. Bouwman, *Polyhedron* 118 (2016) 25.
- [5] H. Kim, G.R. You, G.J. Park, J.Y. Choi, I. Noh, Y. Kim, S.J. Kim, C. Kim, R.G. Harrison, *Dyes Pigment.* 113 (2015) 723.
- [6] X. Liu, S. Akerboom, M. de Jong, I. Mutikainen, S. Tanase, A. Meijerink, E. Bouwman, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 11323.
- [7] X.H. Qian, Z.C. Xu, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4487.
- [8] M. de Torres, S. Semin, I. Razzdolski, J.L. Xu, J. Elemans, T. Rasing, A.E. Rowan, R.J. M. Nolte, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2855.
- [9] F.A. Mautner, F.R. Louka, J. Hofer, M. Spell, A. Lefevre, A.E. Guilbeau, S.S. Massoud, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 4518.
- [10] F.A. Mautner, M. Scherzer, C. Berger, R.C. Fischer, S.S. Massoud, *Inorg. Chim. Acta* 425 (2015) 46.
- [11] F.A. Mautner, M. Scherzer, C. Berger, R.C. Fischer, R. Vicente, S.S. Massoud, *Polyhedron* 85 (2015) 20.
- [12] P. Gamez, T.J. Mooibroek, S.J. Teat, *J. Reedijk, Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 435.
- [13] Z.L. Lu, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1669.
- [14] T.J. Mooibroek, P. Gamez, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 381.
- [15] S.R. Choudhury, B. Dey, S. Das, P. Gamez, A. Robertazzi, K.T. Chan, H.M. Lee, S. Mukhopadhyay, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 1623.
- [16] P. de Hoog, A. Robertazzi, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, *J. Reedijk, Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 2684.
- [17] A. Das, S.R. Choudhury, B. Dey, S.K. Yalamanchili, M. Helliwell, P. Gamez, S. Mukhopadhyay, C. Estarellas, A. Frontera, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 4998.
- [18] A. Frontera, P. Gamez, M. Mascal, T.J. Mooibroek, J. Reedijk, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 9564.
- [19] T.J. Mooibroek, P. Gamez, *J. Reedijk, CrystEngComm* 10 (2008) 1501.
- [20] A. Addala, F. Setifi, K.G. Kotttrup, C. Glidewell, Z. Setifi, G. Smith, *J. Reedijk, Polyhedron* 87 (2015) 307.
- [21] C. Atmani, F. Setifi, S. Benmansour, S. Triki, M. Marchivie, J.Y. Salaun, C.J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 921.
- [22] S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi, S. Triki, M. Marchivie, C.J. Gomez-Garcia, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1468.
- [23] S. Benmansour, F. Setifi, C.J. Gomez-Garcia, S. Triki, E. Coronado, J.Y. Salaun, *J. Mol. Struct.* 890 (2008) 255.
- [24] S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki, J.Y. Salaun, F. Vandeveld, J. Sala-Pala, C.J. Gomez-Garcia, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 186.
- [25] Z. Setifi, F. Setifi, L. El Ammari, M. El-Ghozzi, J.S.D. Santos, H. Merazig, C. Glidewell, *Acta Crystallogr., Sect. C* 70 (2014) 19.
- [26] B.L. Schottel, H.T. Chifotides, M. Shatruk, A. Chouai, L.M. Perez, J. Bacsa, K.R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5895.
- [27] X.P. Zhou, X.J. Zhang, S.H. Lin, D. Li, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 485.
- [28] S.R. Choudhury, C.Y. Chen, S. Seth, T. Kar, H.M. Lee, E. Colacio, S. Mukhopadhyay, *J. Coord. Chem.* 62 (2009) 540.
- [29] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 786.
- [30] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristall.* 229 (2014) 345.
- [31] Diamond, *Crystal Impact GbR ver 3.1e*, Bonn (Germany) 2007.
- [32] F. Thetiot, S.F. Triki, J.S. Pala, *Polyhedron* 22 (2003) 1837.
- [33] S. Majumder, L. Mandal, S. Mohanta, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8739.
- [34] Z. Li, A. Dellali, J. Malik, M. Motevallii, R.M. Nix, T. Olukoya, Y. Peng, H.Q. Ye, W. P. Gillin, I. Hernández, P.B. Wyatt, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 1379.
- [35] B. Dutta, P. Bag, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 147.
- [36] W. Chen, Q. Peng, Y.D. Li, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 564.
- [37] S. Banthia, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6437.
- [38] Z. Setifi, K.V. Domasevitch, F. Setifi, P. Mach, S.W. Ng, V. Petricek, M. Dusek, *Acta Crystallogr., Sect. C* 69 (2013) 1351.
- [39] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [40] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Chem. Commun.* (2007) 3814.
- [41] S.K. Seth, *CrystEngComm* 15 (2013) 1772.
- [42] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm* 4 (2002) 378.
- [43] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, University of Western Australia, Perth 2012.

Résumés

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse par voie douce, et par voie hydrothermale; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal et par les différentes méthodes spectroscopiques, ainsi que par analyses thermiques et l'étude des propriétés photoluminescentes et magnétiques de nouveaux complexes de coordination de métaux de transition.

Au cours de ce travail, nous avons obtenu :

- ✚ Deux nouveaux complexes isostructuraux de coordination mononucléaire de $\text{Cd}^{\text{(II)}}$ et de $\text{Zn}^{\text{(II)}}$ de formules générales:
 - $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(2,20\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$
 - $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(2,20\text{-dpa})_2][\text{tcnopr}]_2$

- ✚ Trois nouveaux complexes de coordination polynucléaire de $\text{Cd}^{\text{(II)}}$ et de $\text{Zn}^{\text{(II)}}$ deux entre eux sont isostructuraux de formules générales :
 - $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$
 - $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnopr})_2]$
 - $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$

L'analyse de fluorescence a mis en évidence que tous les complexes présentent une émission de la lumière bleue, cyan, et verte modérée à faible seulement le complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{tcnoet})_2]$ (**I**) présente une forte émission de la lumière cyan. Ces émissions de lumière sont attribuées à l'interaction de transfert de charge $\pi\text{-}\pi^*$.

- ✚ Un polymère de coordination bidimensionnelle de $\text{Cu}^{\text{(II)}}$ de formule $[(\text{CuN}_3(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{adp})]_n$; la structure présente une chaîne de $\text{Cu}^{\text{(II)}}$ avec trois ponts symétriques différents, à savoir l'anion azoture, l'eau et le carboxylate. L'étude des propriétés magnétiques sur le polymère de cuivre a révélé qu'il présente des interactions intra-chaîne ferromagnétiques modérées avec une constante de couplage $:J_{\text{chaîne}} = +38,4 \text{ cm}^{-1}$

Mots clés : Ligands polynitrile, Ligands carboxylate et azide; Métaux de transition, diffraction des RX sur monocristal, ATG/ATD, Surfaces d'Hirshfeld, Propriétés magnétique et luminescente.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis by soft voice and hydrothermal voice; the structural characterization by x-ray diffraction on powder and monocrystal and by different spectroscopic methods, as well as by thermal analyzes and the study of photoluminescent and magnetic properties of new coordination complexes of metals of transition.

During this work, we have obtained :

- ✚ Two new isostructural mononuclear coordination complexes of Cd^(II) and Zn^(II) with general formulas
 - [Cd (H₂O)₂ (2,20-dpa)₂] [tcnopr]₂
 - [Zn (H₂O)₂ (2,20-dpa)₂] [tcnopr]₂

- ✚ Three new polynuclear coordination complexes of Cd^(II) and Zn^(II); two of them are isostructural with general formulas :
 - [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnopr)₂]
 - [Zn (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnopr)₂]
 - [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnoet)₂]

Fluorescence analysis showed that all the complexes show moderate to weak blue, cyan, and green light emission only the complex [Cd (H₂O)₂ (4,4'-bpy) (tcnoet)₂] (I) exhibits strong cyan light emission. These light emissions are attributed to the charge transfer interaction $\pi-\pi^*$

- ✚ A two-dimensional coordination polymer of Cu (II) of the formula [(CuN₃ (H₂O))₂ (adp)]_n; the structure shows a Cu (II) chain with three different symmetrical bridges, namely the azide anion, water and carboxylate. The study of the magnetic properties on the copper polymer revealed that it exhibits moderate intra-chain ferromagnetic interactions with the coupling constant: $J_{\text{chain}} = +38.4 \text{ cm}^{-1}$

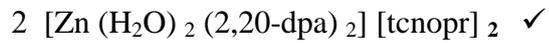
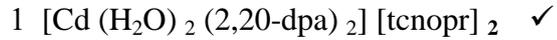
Keywords: Polynitrile ligands, Carboxylate and azide ligands; Transition metals, X-ray diffraction on single crystal, ATG / ATD, Hirshfeld surfaces, Magnetic and luminescent properties.

ملخص

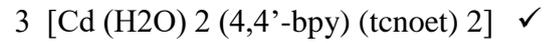
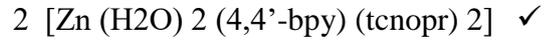
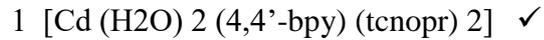
يتمحور عمل هذه الأطروحة على التحضير و الدراسة البنيوية بالأشعة السينية (مسحوق و أحادي البلورة) ومختلف الطرق الطيفية، بالإضافة إلى التحليل الحراري ودراسة الخواص المغناطيسية و الإشعاعية الضوئية لمركبات معقدة جديدة باستخدام المعادن الإنتقالية.

خلال هذا العمل تحصلنا على :

❖ مركبان أحادي النواة متساوي البنية باستخدام معدني الكاديوم (II) و الزنك (II) مع الصيغ العامة :



❖ ثلاثة مركبات معقدة جديدة متعددة النوى باستخدام معدني لكاديوم (II) و الزنك (II) اثنتان منها متساوية البنية مع الصيغ العامة :



أظهر تحليل الإسفار أن جميع المركبات تظهر انبعاث الضوء الأزرق والأزرق السماوي والأخضر المعتدل إلى الضعيف ، فقط المركب (4) $(I \cdot Cd (H_2O)_2 (4'-bpy) (tcnoet)_2)$ يُظهر انبعاثاً قوياً للضوء السماوي . تُعزى انبعاثات الضوء هذه إلى تفاعل نقل الشحنة $\pi-\pi^*$.

❖ مركب معقد متعدد النوى ثنائي الأبعاد باستخدام معدني النحاس (II) للصيغة $[CuN_3 (H_2O)_2 (adp)]_n$ ؛

يقدم الهيكل سلسلة Cu (II) بثلاثة جسور متناظرة مختلفة ، مرتبطة بواسطة روابط أسناد مختلطة من نوع

أزيدو والماء والكربوكسيلو . كشفت دراسة الخصائص المغناطيسية على معقد النحاس أنه يُظهر تفاعلات

مغناطيسية حديدية معتدلة داخل السلسلة مع ثابت اقتران: $J_{chain} = +38.4 \text{ cm}^{-1}$

الكلمات الدالة:

مخالب البولينتريل ، مخالب الكربوكسيل وأزيد ؛ المعادن الانتقالية ، انعكاس الأشعة السينية على بلورة مفردة ، ATG/ATD ، أسطح هيرشفيلد، الخصائص المغناطيسية و الضوئية .