

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

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

N° d'ordre :29/DS/2023  
Série :04/CH/2023

### Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Science

Spécialité : Cristalochimie

Par

**M<sup>r</sup>. Saïd LIFA**

Intitulée

**« Synthèse, caractérisation structurale et propriétés  
physico-chimiques de nouveaux polymères de coordination  
à base du ligand polycarboxylate »**

Soutenue le : 29/05/2023

Devant le jury composé :

<b>Mr. Hocine MERAZIG</b> Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1	Président
<b>Melle. Chahrazed TRIFA</b> Maître de Conférences. Université Frères Mentouri Constantine 1	Rapporteur
<b>Mr. Chaouki BOUDAREN</b> Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
<b>Mr. Sofiane BOUACIDA</b> Professeur. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi	Examineur
<b>Mr. Karim BOUCHOUIT</b> Professeur. Ecole Normal Supérieure de Constantine	Examineur
<b>Mr. Issam BOUDRAA</b> Maître de Conférences. Ecole Normal Polytechnique de Constantine	Examineur

# *Dédicace*

*A la mémoire de ma mère*

*A mon père*

*A femme Nour elhouda*

*A Ahmed Amir et Zamzam*

# **Remerciements**

*Au début je tiens à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, le courage, la motivation morale, la volonté et la patience d'accomplir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) de l'université des frères Mentouri-Constantine 1.*

*Je tiens à remercier Mademoiselle **Chahrazed TRIFA** Maître de conférences classe « A » à l'Université frères Mentouri Constantine 1, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'elle soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements et conseils qu'elle m'a prodiguée. Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans sa disponibilité et sa rigueur scientifique.*

*Je suis très honoré que Monsieur **Hocine Merazig**, Professeur à l'Université à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 a accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.*

*Que Monsieur **Chaouki BOUDAREN**, Professeur à l'Université à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, reçoit l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes profondes reconnaissances à Monsieur **Sofiane BOUACIDA**, Professeur à l'université des Larbi Ben M'Hidi de Oum El Bouaghi d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime aussi mes sincères remerciements à Monsieur **Karim BOUCHOUIT** Professeur à l'école normal supérieure de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur. **Issam BOUDRAA**, Maître de conférences classe « A » à l'école normal supérieure de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail et m'honorer de leur présence.*

*Mes remerciements vont également à Mademoiselle **Mina BOULKEROUNE** maître de conférences classe « A » à l'Université frères Mentouri Constantine 1, pour avoir effectué l'analyse de corrosion, à Monsieur **Madjid KHEROUBA** maître de conférences classe « B » à l'Université frères Mentouri Constantine 1, pour avoir effectué les calculs théoriques avec la DFT.*

*Que les membres de l'unité de recherche (CHEMS) trouvent ici mes remerciements pour leur soutien et encouragement.*

*Je remercie toute personne qui mon aidé de près ou de loin, surtout mes amies et mes collègues pour leurs encouragements et leurs motivations.*

*Enfin, et en particulier mes sincères et chaleureux remerciements ma femme pour son soutien inconditionnel et son encouragements pendant la réalisation de cette thèse.*

# Sommaires

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	3

## **Chapitre I : Généralités**

<b>I-1 Généralités sur les matériaux hybrides poreux</b> .....	4
I-1-1 Les matériaux poreux .....	4
I-1-2 Dimensions des pores et classement des matériaux poreux .....	4
<b>I-2 Les solides hybrides inorganiques-organiques poreux cristallins MOFs</b> .....	6
I-2-1 Présentation .....	6
• Construction .....	7
• Synthèse .....	9
I-2-2 Applications .....	10
a) Stockage .....	10
b) Catalyse .....	10
c) Séparation-Détection .....	12
d) Domaine biomédicale .....	11
<b>I-3 Polymères de coordination des métaux des groupes 1-2s</b> .....	11
<b>I-4 L'acide pyromellitique</b> .....	12
I-4-1 Modes de coordination de l'acide pyromellitique .....	13
I-4-2 Des complexes avec le ligand pyromellitique .....	14
<b>Références bibliographiques</b> .....	16

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

<b>II-1 Diffraction des RX</b> .....	23
II-1-1 Analyse par diffraction des RX sur monocristal .....	24
a) Choix du monocristal .....	24
b) Etude sur un diffractomètre .....	24
c) Résolution et affinement des structures .....	25
II-1-2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre .....	26
<b>II-2 La spectroscopie infrarouge</b> .....	27
<b>II-3 Analyse par UV-Visible</b> .....	27
<b>II-4 Analyse par Fluorescence</b> ..	27

<b>II-5 Analyse par surface d’Hirshfeld</b> .....	27
<b>II-5-1 Propriétés des surfaces <math>d_e</math> et <math>d_i</math></b> .....	28
<b>II-5-2 Propriétés des surfaces <math>d_{norm}</math></b> .....	28
<b>II-5-3 Les empreintes 2D des surfaces d’Hirshfeld</b> .....	29
<b>II-6 Analyse topologique</b> .....	29
<b>II-7 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG/ATD)</b> .....	29
<b>II-8 Synthèse par voie hydrothermale</b> .....	30
<b>II-9 Tests de corrosion</b> .....	30
<b>Références bibliographiques</b> .....	33
<b>Chapitre III: Polymères de coordination à base de strontium et de potassium</b>	
<b>III-1 Introduction</b> .....	34
<b>III-2 Les complexes <math>[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n</math> et <math>[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n</math></b> .....	34
III-2-1 Préparation.....	34
III-2-2 Caractérisation préliminaire .....	35
a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	35
b. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	36
c. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	37
III-2-3 Résolution et affinement des structures (1) et (2).....	38
III-2-4 Description des structures.....	40
III-2-4-1 Le composé $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1).....	40
a) Le polyèdre de coordination du strontium.....	42
b) Les ligands $\text{H}_2\text{btec}$ et oxalate.....	44
c) Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau du composé (1).....	45
▪ Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans le composé (1).....	47
▪ Analyse de surface Hirshfeld.....	48
d) L’analyse topologique.....	50
III-2-4-2 le composé $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (2).....	52
a) Le polyèdre de coordination du strontium.....	54
b) Les ligands $\text{H}_2\text{btec}$ et oxalate.....	56
c) Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau du composé (2).....	57
▪ Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans le composé (2).....	58
▪ Analyse de surface Hirshfeld.....	60
d) L’analyse topologique.....	62
III-2-5 Analyse thermique des composés 1 et 2.....	62

<b>III-3 Le composé <math>[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n</math> (3)</b> .....	64
III-3-1 Préparation de $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3).....	64
III-3-2 Analyses préliminaires.....	64
a) Analyse par spectroscopie infrarouge.....	64
b) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	66
III-3-3 Résolution et affinement de la structure de $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3).....	67
III-3-4 Description de la structure de $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3) .....	68
a) Le polyèdre de coordination du potassium.....	70
b) Les ligands $\text{H}_4\text{btec}$ et fumarate.....	72
c) Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau du composé (3).....	73
▪ Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans le composé (3).....	74
▪ Analyse de surface Hirshfeld.....	75
d) L'analyse topologique.....	77
III-3-5 Analyse thermique de composé (3).....	78
III-3-6 Résultats des tests de corrosion du composé (3).....	79
<b>III-4 Discussion</b> .....	81
<b>III-5 Conclusion</b> .....	83
<b>Références bibliographiques</b> .....	85
 <b>Chapitre IV: Polymères de coordination à base de strontium</b>	
<b>IV-I Introduction</b> .....	88
<b>IV-2 Le composé <math>[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n</math> (4)</b> .....	88
IV-2-1 Préparation de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4).....	88
IV-2-2 Caractérisations préliminaires.....	88
a) Caractérisation par fluorescence.....	88
b) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	89
IV-2-3 Résolution et affinement de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4).....	90
IV-2-4 Description de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4).....	92
a) Le polyèdre de coordination du strontium.....	96
b) Le ligand $\text{btec}$ .....	99
c) La molécule d'eau.....	99
▪ Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans composé (4).....	99

▪ Analyse de surface Hirshfeld.....	101
d) L'analyse topologique.....	103
IV-2-5 Analyse thermique du composé (4).....	104
IV-2-6 Etude comparative.....	105
<b>IV-3 Le composé <math>[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]</math> (5).....</b>	<b>107</b>
IV-3-1 Préparation de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (5).....	108
IV-3-2 Résolution et affinement de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (5).....	107
IV-3-3 Description de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (5).....	109
a) Le polyèdre de coordination du strontium.....	110
b) Le ligand btec.....	112
c) Les molécules d'eau.....	113
d) Analyse de surface Hirshfeld.....	115
e) L'analyse topologique.....	116
<b>IV-4 Conclusion.....</b>	<b>117</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre V: Etude de <math>[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]</math> et <math>[(\text{H}_2\text{btec})_2(\text{NH}_4)^+]</math></b>	
<b>V-1 Introduction.....</b>	<b>121</b>
<b>V-2 Le composé <math>[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]</math> (6).....</b>	<b>121</b>
V-2-1 Préparation.....	121
V-2-2 Résolution et affinement de structure (6).....	121
V-2-3 Description de la structure de $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$ (6).....	122
a) Les liaisons hydrogène dans le composé (6).....	124
b) Analyse de surface Hirshfeld.....	127
V-3 Le composé $(\text{H}_2\text{btec})_2(\text{NH}_4)^+$ (7).....	129
V-3-1 Préparation.....	129
V-3-2 Résolution et affinement de structure (7).....	129
V-3-3 Description de la structure de $(\text{H}_2\text{btec})_2(\text{NH}_4)^+$ (7).....	131
a) Les liaisons hydrogène dans le composé (7).....	132
b) Analyse de surface Hirshfeld.....	134
V-4 Etude théorique de la structure électronique des composés (6) et (7).....	136

V-4-1 Détails des calculs.....	136
V-4-2 Optimisation de la géométrie.....	137
a) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs).....	138
b) Les indices de la réactivité globale.....	139
• Le gap.....	139
• Le potentiel chimique ( $\mu$ ).....	139
• La dureté chimique ( $\eta$ ).....	140
• La mollesse chimique (S).....	140
c) Charges de Mulliken.....	140
<b>V-5 Conclusion.....</b>	<b>141</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>142</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>144</b>
<b>Annexes</b>	
<b>Résumés</b>	
<b>Publications</b>	



## Liste des figures :

### CHAPITRE I

<b>Figure I-1 :</b> Caractéristiques des matériaux poreux.....	4
<b>Figure I-2 :</b> Classement des solides poreux selon la taille de pores.....	5
<b>Figure I-3 :</b> Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes.....	6
<b>Figure I-4 :</b> Représentation schématique d'un MOF.....	7
<b>Figure I-5:</b> Exemple de briques inorganiques rencontrées dans les MOFs .....	8
<b>Figure I-6 :</b> Exemples de ligands utilisés pour la synthèse de MOFs avec différentes géométries et différentes fonctions complexantes.....	9
<b>Figure I-7:</b> Les différents anions de l'acide pyromellitique.....	13
<b>Figure I-8:</b> Les différents modes de coordination du ligand H <sub>4</sub> BTEC.....	14

### CHAPITRE II

<b>Figure II-1:</b> Diffractomètre automatique Bruker Apex II.....	25
<b>Figure II-2 :</b> Diffractomètre X'pert Philips.....	26
<b>Figure II-3 :</b> Spectrophotomètre IR JASCO 6300.....	27
<b>Figure II-4 :</b> Autoclave utilisé au laboratoire pour les synthèses hydrothermales.....	30
<b>Figure II-5 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.....	32

### CHAPITRE III

<b>Figure III-1 :</b> Spectre IR du Composé (1).....	36
<b>Figure III-2 :</b> Spectres UV-visible du H <sub>4</sub> btec (bleu) et du composé (1)(rouge) à température ambiante.....	37
<b>Figure III-3:</b> Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , pas de $0,013^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de [Sr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> btec)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (vert) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (bleu).....	38
<b>Figure III-4:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure [Sr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> btec)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.....	40
<b>Figure III-5 :</b> les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe $a \rightarrow$ dans le composé (1).....	41
<b>Figure III-6:</b> Projection de la structure suivant l'axe $b \rightarrow$ .....	41
<b>Figure III-7:</b> <i>Projection de la structure dans le plan (bc)</i> .....	42
<b>Figure III-8 :</b> (a) l'environnement de l'atome Sr dans la structure [Sr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> btec)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ; (b) le polyèdre de strontium décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée.....	44
<b>Figure III-9:</b> Modes de coordination des ligands H <sub>2</sub> btec et C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	45

<b>Figure III-10 :</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (1).....	<b>46</b>
<b>Figure III-11:</b> Les chaînes $C^1_1(9)$ dans le composé (1).....	<b>47</b>
<b>Figure III-12:</b> Modèles de motifs de type R et C du graphe des liaisons hydrogène dans composé(1).....	<b>48</b>
<b>Figure III-13 :</b> Représentation $d_{norm}$ de la surface Hirshfeld autour du composé (1) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.....	<b>49</b>
<b>Figure III-14:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (1): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...O/O...C (e)C...C (f) et C...H/H...C (g).....	<b>50</b>
<b>Figure III-15:</b> Représentation topologique de la structure $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$ .....	<b>51</b>
<b>Figure III-16:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.....	<b>52</b>
<b>Figure III-18 :</b> Projection de la structure (2) suivant l'axe $b \rightarrow$ .....	<b>53</b>
<b>Figure III-19 :</b> Projection de la structure (2) suivant l'axe $a \rightarrow$ .....	<b>53</b>
<b>Figure III-20 :</b> Projection de la structure (2) suivant l'axe $c \rightarrow$ .....	<b>54</b>
<b>Figure III-21 :</b> (a) l'environnement de l'atome Sr dans la structure $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$ ; (b) le polyèdre de strontium décrit comme un prisme trigonale tricapée.....	<b>55</b>
<b>Figure III-21:</b> Modes de coordination des ligands $H_2btec$ et $C_2O_4^{2-}$ .....	<b>56</b>
<b>Figure III-22:</b> Réseau de liaisons hydrogène dans composé (2).....	<b>58</b>
<b>Figure III-23:</b> Les chaînes infinies $C^1_1(8)$ $C^2_2(16)$ et $C^2_2(18)$ présentées dans le composé (2).....	<b>59</b>
<b>Figure III-24:</b> Les cycles $R^2_2(4)$ et $R^2_2(8)$ présentées dans le composé (2).....	<b>60</b>
<b>Figure III-25:</b> Représentation $d_{norm}$ de la surface Hirshfeld autour du composé (2) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.....	<b>60</b>
<b>Figure III-26:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (2): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).....	<b>61</b>
<b>Figure III-27:</b> Représentation topologique de la structure $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$ .....	<b>62</b>
<b>Figure III-28 :</b> Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) issue de la décomposition thermique de composé (1) sous azote (vitesse de chauffage $5^\circ C/min$ ).....	<b>63</b>
<b>Figure III-29 :</b> Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique de composé (2) sous flux d'air (vitesse de chauffage $5^\circ C/min$ ).....	<b>64</b>
<b>Figure III-30 :</b> Spectre IR du Composé (3).....	<b>65</b>
<b>Figure III-31:</b> Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , pas de $0,013^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$ (rouge) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (noire).....	<b>66</b>
<b>Figure III-32:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.....	<b>69</b>
<b>Figure III-33 :</b> les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe $\rightarrow$ dans le composé (3).....	<b>70</b>
<b>Figure III-34:</b> Projection de la structure dans le plan (bc).....	<b>70</b>
<b>Figure III-35 :</b> (a) l'environnement de l'atome K dans la structure $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$ ; (b) le polyèdre de potassium décrit comme bipyramide pentagonale.....	<b>72</b>
<b>Figure III-36:</b> Modes de coordination des ligands $H_4btec$ et $fum$ .....	<b>73</b>

<b>Figure III-37:</b> Réseau de liaisons hydrogène dans composé (3).....	<b>74</b>
<b>Figure III-38:</b> Modèles de motifs de type $R^2_2(18)$ , $R^2_2(23)$ , $C^1_1(6)$ , et $C^2_2(24)$ du graphe des liaisons hydrogène dans composé(3) .....	<b>74</b>
<b>Figure III-39:</b> Modèles de motifs de type $R^4_4(30)$ , $R^6_6(48)$ , $C^1_1(6)$ , $C^1_1(9)$ , et $C^2_2(18)$ du graphe des liaisons hydrogène dans composé (3).....	<b>75</b>
<b>Figure III-40:</b> Représentation $d_{norm}$ de la surface Hirshfeld autour du composé (3) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.....	<b>76</b>
<b>Figure III-41:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (3): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).....	<b>77</b>
<b>Figure III-42:</b> Représentation topologique de la structure $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$ .....	<b>78</b>
<b>Figure III-43 :</b> Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) issue de la décomposition thermique de composé (3) sous azote (vitesse de chauffage 5°C/min).....	<b>79</b>
<b>Figure III-44 :</b> Courbes de polarisation de (a) l'acier et de (b) l'aluminium en milieu HCl 0.5M en absence et en présence de $5.10^{-3}M$ du composé (3) à 25°C.....	<b>80</b>

## CHAPITRE IV

<b>Figure IV-1:</b> Spectres d'émission de fluorescence de $[Sr_2(btec)(H_2O)]$ ( $\lambda_{exc}=349$ nm).....	<b>89</b>
<b>Figure IV-2:</b> Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406$ Å, pas de $0,013^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ (rouge) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (noire).....	<b>90</b>
<b>Figure IV-3:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.....	<b>93</b>
<b>Figure IV-4:</b> Couche inorganique bidimensionnel du composé $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ (Les atomes de Sr et $\mu$ -O ont été inclus pour de raisons de clarté).....	<b>94</b>
<b>Figure IV-5:</b> Projection de la structure $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ le long de l'axe $a^*$ .....	<b>95</b>
<b>Figure IV-6:</b> Projection de structure $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ le long de l'axe c, montre des unidimensionnels (dimensions : $7.06 \times 3.12$ Å).....	<b>95</b>
<b>Figure IV-7 :</b> (a) l'environnement des atomes de Sr dans la structure $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ .....	<b>98</b>
<b>Figure IV-7 :</b> b) le polyèdre de coordination $Sr1O_9$ décrit comme antiprisme d'Archimède à base carré monocapé déformé; c) le polyèdre de coordination $Sr2O_{10}$ décrit comme un antiprisme d'Archimède déformé, bi-coiffé déformé.....	<b>98</b>
<b>Figure IV-8:</b> Mode de coordination du ligand $btec^{4-}$ dans la structure $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ .....	<b>99</b>
<b>Figure IV-9 :</b> Les cycles $R^1_2(6)$ présentées dans le composé (4).....	<b>100</b>
<b>Figure IV-10:</b> Les chaînes infinies $C^1_1(6)$ présentées dans le composé (4).....	<b>101</b>
<b>Figure IV-11 :</b> Représentation $d_{norm}$ de la surface Hirshfeld autour du complexe (4) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.....	<b>102</b>
<b>Figure IV-12:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (4): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).....	<b>103</b>

<b>Figure IV-13:</b> Représentation topologique de la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .....	<b>103</b>
<b>Figure IV-14:</b> Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) issue de la décomposition thermique des composé (4) sous azote (vitesse de chauffage 10°C/min).....	<b>105</b>
<b>Figure IV-15:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.....	<b>109</b>
<b>Figure IV-16:</b> les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe $\vec{z}$ dans le composé (5).....	<b>110</b>
<b>Figure IV-17:</b> Projection de la structure dans le plan (ac).....	<b>110</b>
<b>Figure IV-18 :</b> (a) l'environnement de l'atome Sr dans la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ ; (b) le polyèdre de strontium décrit comme un dodécaèdre à faces triangulaires.....	<b>112</b>
<b>Figure IV-19:</b> Mode de coordination du ligand $\text{btec}^{4-}$ dans la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .....	<b>113</b>
<b>Figure IV-20 :</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (5).....	<b>114</b>
<b>Figure IV-21:</b> Surface de Hirshfeld du composé (5) cartographié avec $d_{\text{norm}}$ .....	<b>115</b>
<b>Figure IV-22:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (5): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).....	<b>116</b>
<b>Figure IV-23:</b> Représentation topologique de la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .....	<b>117</b>

## CHAPITRE V

<b>Figure V-1:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.....	<b>123</b>
<b>Figure V-2 :</b> Projection du composé (6) sur le plan (100); montrant des couches connectées par des interactions de type O-H ...O.....	<b>123</b>
<b>Figure V-3 :</b> Liaisons hydrogène inter-ligands.....	<b>124</b>
<b>Figure V-4 :</b> Projection du composé (6) selon (100).....	<b>125</b>
<b>Figure V-5:</b> Les chaînes infinies $\text{C}^1_1(11)$ $\text{C}^2_2(9)$ et $\text{C}^4_4(28)$ présentées dans le composé (6).....	<b>125</b>
<b>Figure V-6:</b> Les cycles $\text{R}^2_2(8)$ , $\text{R}^4_4(18)$ et $\text{R}^4_4(28)$ présentées dans le composé (6).....	<b>126</b>
<b>Figure V-7 :</b> Interactions C-H--- $\pi$ dans le composé (6).....	<b>126</b>
<b>Figure V-8 :</b> Représentation $d_{\text{norm}}$ de la surface Hirshfeld autour du complexe (6) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.....	<b>127</b>
<b>Figure V-9:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (6): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).....	<b>128</b>
<b>Figure V-10 :</b> Surface d'Hirshfeld (shape index) du composé (6).....	<b>129</b>
<b>Figure V-11:</b> Ortep de l'unité asymétrique de la structure $(\text{H}_2\text{btec}) \cdot 2(\text{NH}_4)^+$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.....	<b>131</b>
<b>Figure V-12 :</b> Liaisons hydrogène établies par $(\text{H}_2\text{btec})^{2-}$ et $(\text{N}_4\text{H})^+$ dans le composé (7).....	<b>132</b>
<b>Figure V-13:</b> Les chaînes infinies $\text{C}^1_2(4)$ et $\text{C}^1_2(11)$ présentées dans le composé (7).....	<b>133</b>
<b>Figure V-14:</b> Les cycles $\text{R}^2_4(22)$ présentées dans le composé (7).....	<b>134</b>
<b>Figure V-15 :</b> Représentation $d_{\text{norm}}$ de la surface Hirshfeld autour du complexe (7) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.....	<b>135</b>
<b>Figure V-16:</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (6): tous les contacts	

intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), C...H/H...C (d) C...C (e) C...O/O...C (f) et O...O (g).....136

**Figure V-17** : Structures optimisées des deux composés.....137

**Figure V-18**: Isosurfaces et les énergies des orbitales frontières des composés étudiés.....139

**Figure V-19** : La distribution des charges de Mulliken des composés étudiés.....141

## Liste des tableaux

### CHAPITRE II

<b>Tableau II-1:</b> Composition chimique en pourcentage massique de l'Acier X60.....	<b>31</b>
<b>Tableau II-2:</b> Composition chimique en pourcentage massique de l'Aluminium 2017A.....	<b>31</b>

### CHAPITRE III

<b>Tableau III-1:</b> Modes de coordination du composé $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1).....	<b>32</b>
<b>Tableau III-2:</b> Données cristallographiques et conditions d'enregistrements des composés.....	<b>39</b>
<b>Tableau III-3:</b> Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans la composé (1).....	<b>43</b>
<b>Tableau III-4:</b> Les liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .....	<b>46</b>
<b>Tableau III-5:</b> Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans la composé (2).....	<b>55</b>
<b>Tableau III-6:</b> Les liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ .....	<b>58</b>
<b>Tableau III-7:</b> Modes de coordination du composé $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3).....	<b>66</b>
<b>Tableau III-8:</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .....	<b>68</b>
<b>Tableau III-9:</b> Les distances K-O (Å) et les angles O-K-O (°) dans le composé (3).....	<b>71</b>
<b>Tableau III-10:</b> Les liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .....	<b>72</b>
<b>Tableau III-11:</b> Paramètres électrochimiques de l'acier et de l'aluminium dans le milieu HCl 0.5M sans et avec addition de $5.10^{-3}\text{M}$ du composé (3) et efficacités inhibitrices correspondantes.....	<b>81</b>

### CHAPITRE IV

<b>Tableau IV-1:</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .....	<b>92</b>
<b>Tableau IV-2:</b> Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans le composé (4).....	<b>94</b>
<b>Tableau IV-3:</b> Les liaisons d'hydrogène possible dans $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ . D : atome donneur ; A : atome accepteur.....	<b>100</b>
<b>Tableau IV-4:</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .....	<b>108</b>

<b>Tableau IV-5:</b> Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans le composé (5).....	<b>111</b>
<b>Tableau IV-6:</b> Les liaisons d'hydrogène possible dans [Sr <sub>2</sub> (btec)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> .....	<b>114</b>

## CHAPITRE V

<b>Tableau V-1:</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure [(H <sub>4</sub> btec)(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> )].....	<b>122</b>
<b>Tableau V-2:</b> Les liaisons hydrogène dans le [(H <sub>4</sub> btec)( C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> )].....	<b>124</b>
<b>Tableau V-3:</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure (H <sub>2</sub> btec). (NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> .....	<b>130</b>
<b>Tableau V-4:</b> Les liaisons hydrogène dans le (H <sub>2</sub> btec). 2(NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> .....	<b>132</b>
<b>Tableau V-5 :</b> Paramètres géométriques calculés (B3LYP/6-31+G (d,p)) et expérimentaux pour les deux composés.....	<b>137</b>
<b>Tableau V-6:</b> Les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique, le potentiel chimique (μ), la dureté globale (η), la Mollesse chimique (S) des ligands (SIC et NIC).....	<b>140</b>

## Liste d'abréviations

**H<sub>4</sub>btec** : acide 1, 2, 4, 5 benzene-tétracarboxylique

**H<sub>2</sub> btec** : acide 1, 2, 4, 5 benzene-tétracarboxylique entièrement déprotoné

**btec** : acide 1, 2, 4, 5 benzene-tétracarboxylique totalement déprotonné

**MOFs** : Metal Organic Frameworks

**SBU** : Secondary-Building Unit

**DRX**: diffraction des rayons X

**N<sub>j</sub>** : nombre d'atomes

**f<sub>j</sub>** : facteur de diffusion de l'atome j

**B<sub>j</sub>** : le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

**x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub>**: coordonnées réduites de l'atome j

**UV** : ultra-violet

**d<sub>e</sub>** : la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur à cette surface

**d<sub>i</sub>** : la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'intérieur à cette surface

**ATG** : Analyse thermique gravimétrique

**ATD** : Analyse thermique différentielle

**mg** : milligramme

**Min** : minute

**°C** : degré Celsius

**d** : densité

**mL** : millilitre

**cm** : centimètre

**fum** : acide fumarique

**ox** : acide oxalique

**mmol** : milli mole

**IR** : infra rouge

**nm** : nanomètre

**Å** : Angstrom

**a, b, c, α, β, γ** : paramètres de maille

**V** : volume de la maille  
**M(20)** et **F(20)** : les figures de mérites pour 20 raies  
**K°** : degré kelvin  
**R** : cycle infini  
**C** : chaîne infinie  
**D—H...A** : liaison hydrogène  
**D**: atome donneur  
**H** : atome hydrogène  
**A** : atome accepteur  
**%** : pourcentage  
**Cal** : calculer  
**cm<sup>-1</sup>** : centimètre moins un  
**mm** : millimètre  
**M** : molaire  
**Z** : motif  
**E<sub>corr</sub>** : énergie de corrosion  
**I<sub>corr</sub>** : courant de corrosion  
**E(%)** : efficacité inhibitrice  
**2D** : bidimensionnel  
**DFT** : la théorie de la fonctionnelle de la densité



# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Les composés poreux font partie des sujets de recherche les plus importants en chimie depuis plusieurs décennies. Dans des applications telles que la catalyse, la séparation ou la purification de gaz. Une avancée majeure fut donc réalisée à la fin des années 1990 avec la découverte de matériaux hybrides issus de l'assemblage de ligands organiques et de clusters inorganiques, formant des réseaux tridimensionnels appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) qui sont des polymères de coordination. Un des principaux avantages de cette classe de composés est la possibilité de régler la taille des pores ainsi que les propriétés chimiques de l'élément poreux à partir du choix des précurseurs. Le nombre important de combinaisons envisageables dû à la diversité des ligands et des métaux utilisables a déjà permis la conception de centaines de composés poreux, avec des tailles de pores différentes et de nombreux autres restent à découvrir. Depuis leur découverte, et la maîtrise de leur synthèse, ces matériaux trouvent des applications dans les domaines de la catalyse, la chimie fine, le craquage d'hydrocarbures, la séparation, la capture de gaz, le stockage, etc [1-6].

Toutefois l'obtention de nouveaux matériaux à base des métaux alcalins et alcalino-terreux présentant une coexistence de multiples propriétés physiques est un défi lancé aux chimistes du domaine des matériaux moléculaires [7, 8]. Cela, en raison de facteurs complexes qui jouent un rôle crucial dans leur élaboration et peuvent largement influencer leur auto-assemblage. Ces facteurs sont entre autres, le système de solvant utilisé, le pH de la solution, le rapport molaire des réactifs chimiques, la réaction compétitive entre les différents cations métalliques (métaux alcalins et alcalino-terreux), leurs exigences de coordination, la nature des contre-ions, la nature du ligand de base et du co-ligand etc.... Bien que la sélection des cations métalliques soit essentielle pour orienter les propriétés du matériau souhaitées, le choix judicieux du ligand de base et du co-ligand ne l'est pas moins. Ainsi, Comme exemples de ligands l'une des premières caractéristiques d'un ligand de base pour la synthèse de nouveaux matériaux des métaux alcalins et alcalino-terreux et les polycarboxylates [9, 10] lui permettant de coordiner les éléments du bloc 1s et du bloc 2s. Comme exemples de ligands polycarboxylates on peut citer, l'acide pyromellitique (ou acide 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylique :  $H_4btcc$ ), un ligand de base se caractérise par un certain nombre de caractéristiques telles que la flexibilité et la variabilité de ses modes de coordination, la chélation, la rigidité, la symétrie et la capacité à former des interactions supramoléculaires (liaisons hydrogène). D'autres types de ligands organiques, appelés généralement co-ligands, sont parfois conjointement utilisés avec le ligand de base pour la synthèse de ces matériaux. L'oxalate et le fumarate sont largement rapportés dans la littérature [11]. Ainsi, l'utilisation de ces ligands comme coordinant supplémentaire, permet non seulement d'assurer la stabilité des

## Introduction générale

---

polymères de coordination mais encore d'éliminer certaines molécules d'eau de la première sphère de coordination des ions alcalins ou alcalino-terreux, jouant alors le rôle de ligands espaceurs dans les structures bi ou tridimensionnelles.

L'objectif principal de cette thèse est la synthèse par voie hydrothermale, l'étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, et propriétés physicochimiques des nouveaux polymères de coordination à base de K et Sr. Ce présent mémoire, organisé en cinq chapitres, résume les travaux réalisés concernant de la synthèse par voie hydrothermale, l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse topologique, la surface de Hirshfeld, la structure cristalline, l'étude électrochimique, et les multiples étapes de décomposition thermique des nouveaux polymères de coordination à base des ( $K^I$  et  $Sr^{II}$ ).

Le premier chapitre de cette étude est une synthèse bibliographique basée sur deux axes principaux : i) l'état de l'art des polymères de coordination, ii) les principaux résultats bibliographiques sur les composés à base du ligand pyromellitate.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est dédié sur les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse.

Le troisième chapitre est quant à lui dévolu à la synthèse par méthode hydrothermale et à l'étude structurale des composés de coordination obtenus. Nous commencerons par présenter deux composés à base de  $Sr^{2+}$  et du ligand pyromellitate dianion et l'oxalate avec les formules  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$  **(1)** et  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$  **(2)**, respectivement. Enfin, nous décrirons un complexe de coordination à base de  $K^+$  et du ligand pyromellitate et le fumarate  $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$  **(3)**.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des synthèses réalisées en présence du ligand pyromellitate complètement déprotoné. Deux nouveaux composés de formule  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  **(4)**  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]_n$  **(5)** ont été découverts durant cette étude. La démarche d'optimisation de synthèse par voie hydrothermal, l'analyse par spectroscopie vibrationnelle, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, et les multiples étapes de décomposition thermique de ce composé seront détaillés dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre a porté sur la synthèse, la caractérisation et la description structurale de deux composés contenant le ligand 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylique acide ( $H_4btec$ ), avec les formules :  $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$  **(6)** et  $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$  **(7)** respectivement, ainsi que l'étude théorique de ces composés.

## Introduction générale

---

Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus sur ce vaste domaine de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données. Les références ayant trait à un chapitre seront répertoriées à la fin de chacun d'entre eux. De même, les annexes décrivant les données des composés obtenus.

La partie cristallographique de cette thèse a fait l'objet d'une publication internationale (*Acta Crystallographica* 2021).

### Références bibliographiques

- [1] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 191-214.
- [2] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoz-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1257-1283.
- [3] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 1 (2009) 695-704.
- [4] G. Férey, *Dalton Trans.*, (2009) 4400-4415.
- [5] H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 673-674.
- [6] R. West, *Oxocarbons*, Academic Press, New York., 1980.
- [7] J.-W. Zhang., X.-M. Kan., X.-L. Li., Y. Liu & B.-Q. Liu, *European Journal of Inorganic Chemistry.*, 2016(7) (2016) 1060-1067.
- [8] J.-W. Zhang., X.-L. Li., X.-M. Kan., H. Wu., Y. Liu & B.-Q. Liu, *CrystEngComm.*, 19(4) (2017) 661-668.
- [9] C. Trifa, S. Mokhtari, S. Bouacida, C. Boudaren, M. Boudraa & H. Merazig, *Acta Cryst. C* 73 (2017) 369-375.
- [10] S-H. Lo, H-K. Liu, J-X. Zhan, W-C. Lin, C-C. Kao, C-H. Lin & V. Zima, *Inorg. Chem. Commun.*, 14 (2011) 1602-1605.
- [11] K.-L. Hou, F.-Y. Bai, Y.-H. Xing, J.-L. Wang & Z. Shi, *CrystEngComm*, 13 (2011) 3884-3894.

# **Chapitre I : Généralités**

# Chapitre I : Généralités

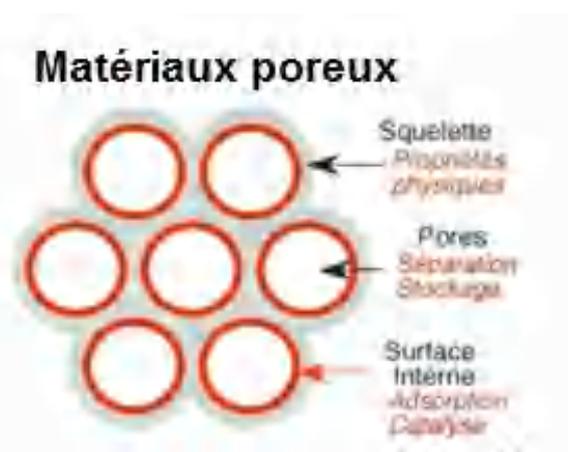
Ce chapitre dresse l'état de l'art des stratégies envisagées pour structurer et mettre en forme des polymères de coordination poreux. Ces aspects sont abordés après une introduction situant ces matériaux moléculaires hybrides dans le contexte des matériaux poreux en général, qu'ils soient organiques ou inorganiques. La seconde partie, nous expliquerons quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des composés à base du ligand (acide 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylique  $H_4btec$ ) avec les métaux alcalins et les alcalino-terreux.

## I-1 Généralités sur les matériaux hybrides poreux

### I-1-1 Les matériaux poreux

Les solides poreux font partie des matériaux les plus étudiés par les chimistes et les physiciens au cours des dernières années [1]. Ils sont essentiels dans de nombreux processus naturels (stockage de l'eau et du pétrole dans les roches poreuses) et industriels (adsorbants, catalyseurs détergents [1, 2]), ce qui leur vaut d'être considérés comme des matériaux stratégiques multifonctionnels (Figure I-1).

Ces solides jouent un rôle important dans la séparation et la purification de nombreux produits chimiques rencontrés dans notre vie quotidienne. Leurs caractéristiques (porosité, surface spécifique, stabilité thermique) font qu'ils sont utilisés dans nombreux domaines important (pétrochimie, chimie fine, séparation et stockage de gaz, catalyse...).



**Figure I-1 :** Caractéristiques des matériaux poreux.

### I-1-2 Dimensions des pores et classement des matériaux poreux

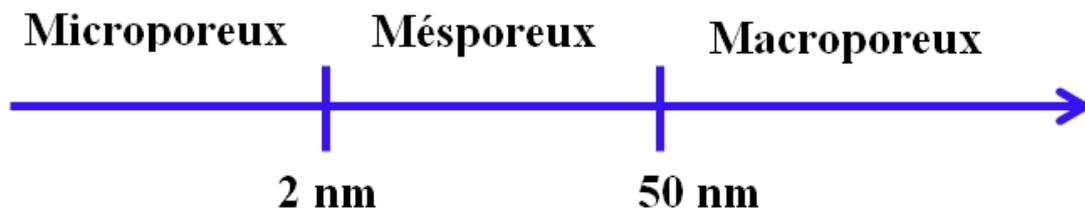
Selon l'IUPAC un solide poreux est un solide qui contient des cavités, canaux ou interstices qui ont une profondeur supérieure à leur largeur [3]. Alternativement, ce type de matériaux peut aussi être défini comme un solide perméable à l'air, à l'eau ou à d'autres

## Chapitre I : Généralités

---

fluides. Les matériaux poreux peuvent être classés selon les dimensions de leurs pores, leurs caractères cristallin/amorphe, ou leur composition chimique. Si on se réfère à la taille de leurs pores, l'IUPAC recommande le classement des matériaux poreux en trois catégories [4].

- les **solides microporeux**, dont la taille des pores est inférieure à **2 nm**;
- les **solides mésoporeux**, dont la taille des pores est comprise entre **2 et 50 nm**;
- les **solides macroporeux**, dont la taille des pores est comprise entre **50 et 1000 nm**.



**Figure I-2 :** Classement des solides poreux selon la taille de pores.

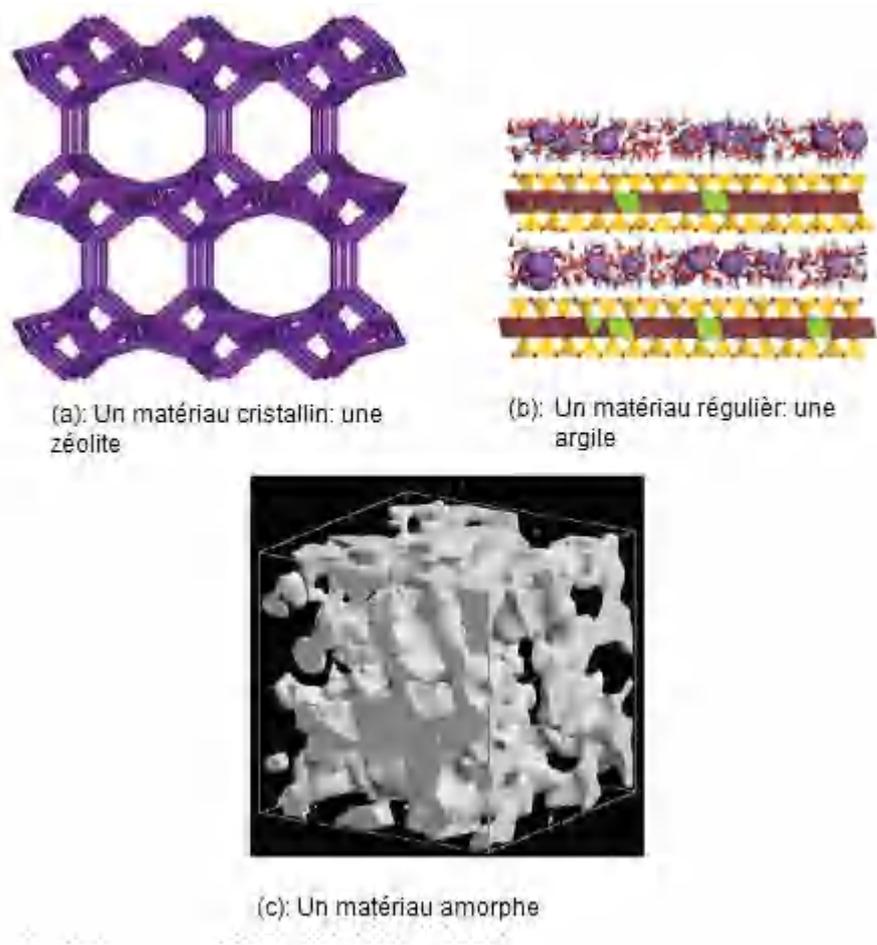
Les solides poreux peuvent être **cristallins** comme les zéolithes, les polymères de coordination poreux (PCP) et les COFs (Covalent Organic Frameworks), présenter un **caractère amorphe** plus ou moins marqué comme les polymères organiques et les oxydes métalliques mésoporeux, ou être complètement amorphe comme certains architectures métal-organiques ou les charbons catif.

Si on considère la composition chimique des solides poreux comme critère de classement, trois classes peuvent être mises en évidence.

- **Les solides inorganiques** (comme les zéolithes et les oxydes mésoporeux).
- **Les solides organiques** (comme le charbon actif, et les polymères organiques).
- **Les solides hybrides** organiques-inorganiques (comme les MOFs).

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes...). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique [5, 6, 7-8],

électroniques [5-6], mécanique [5, 6, 7, 9, 10-13], environnement [5, 6-13], biologie [5, 6, 7-12] et médecine [5, 6-7].

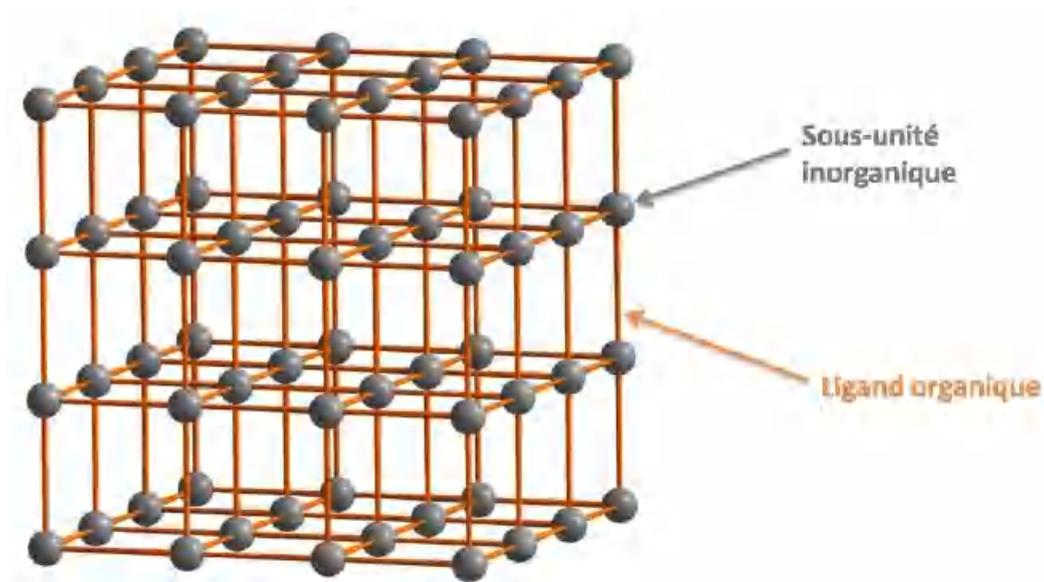


**Figure I-3 :** *Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes.*

## I-2 Les solides hybrides inorganiques-organiques poreux cristallins MOFs

### I-2-1 Présentation

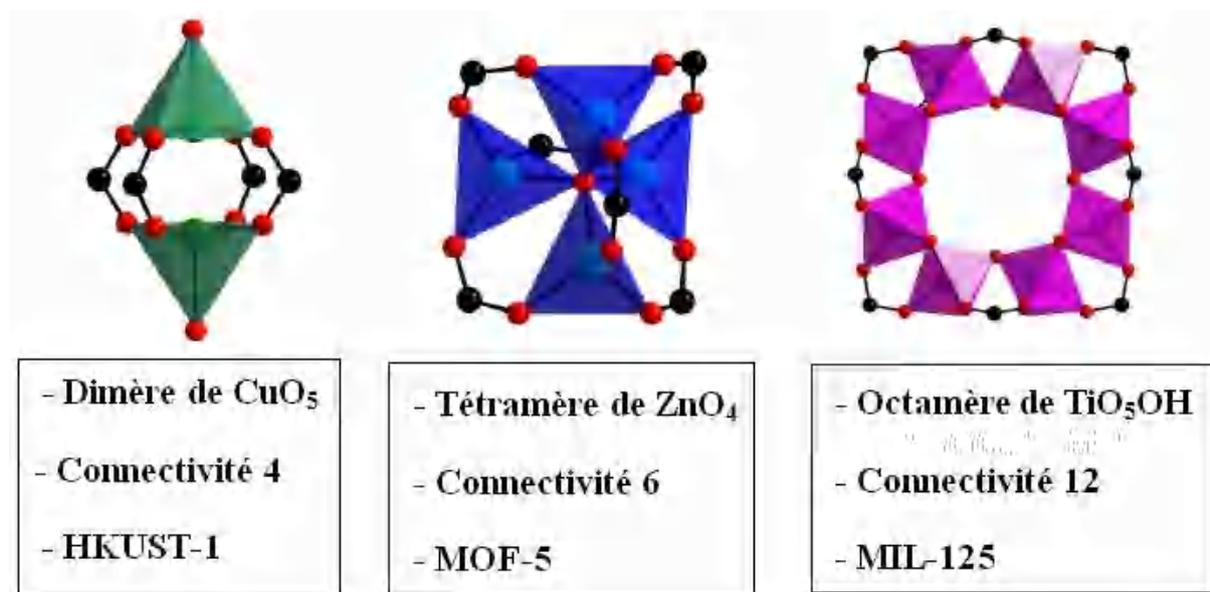
Les polymères de coordination poreux, ou Metal Organic Frameworks (MOFs) sont une nouvelle classe de solides développés principalement depuis une trentaine d'années. Ils sont composés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iono-covalentes fortes, définissant une structure tridimensionnelle cristallisée (Figure I-4). La taille et la géométrie des unités inorganiques, celles des ligands, la coordination de chacun et les conditions de synthèse influencent la structure pour donner des solides, denses ou poreux, et déterminer la forme et la taille de ces pores. Leur chimie repose donc sur des notions empruntées à la chimie de coordination, à la chimie organique et à la chimie du solide [14].



**Figure I-4 :** Représentation schématique d'un MOF.

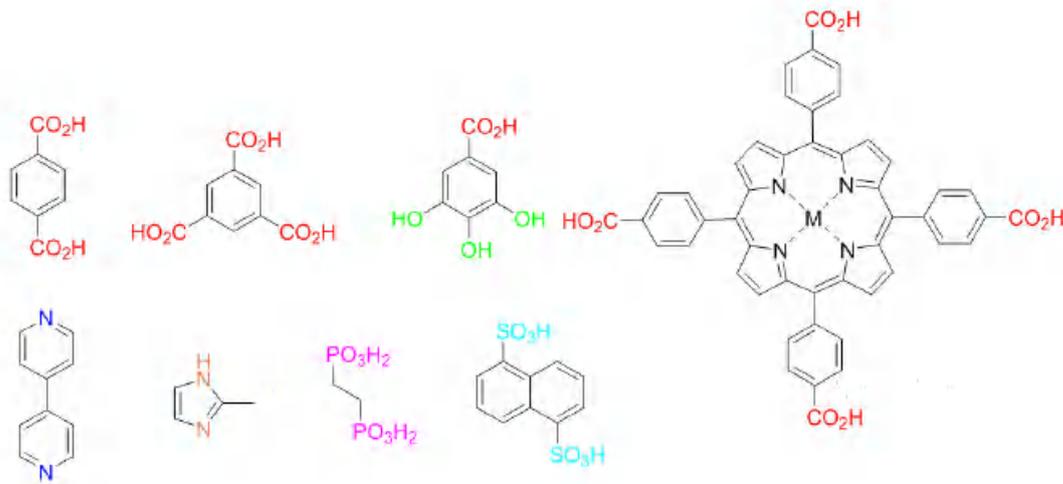
- **Construction**

Afin de construire l'unité inorganique, les éléments du bloc s, des éléments du bloc p, les éléments du bloc d et ceux du bloc f peuvent être utilisés. La nature et la dimensionnalité de ces unités (atomes isolés, clusters, chaînes, plans) sont dictées par la nature du cation métallique et les conditions de synthèse (pH, température, fonction complexante du ligand). L'analyse des espèces inorganiques en solution ainsi que la connaissance des briques déjà reportées (en chimie de coordination ou dans la chimie des MOFs) permettent parfois de comprendre, voire prédire, la construction de ces unités. Cette redondance de certaines briques inorganiques, ou SBU pour *Secondary-Building Unit*, est à la base de la chimie d'échelle. D'un point de vue structural, la partie inorganique joue souvent le rôle de nœud de réticulation, où le nombre de sites de coordination et leur orientation relative définissent la géométrie de la structure (Figure I-5). Le choix du cation métallique va aussi être dicté par les applications envisagées : optique (lanthanides) [15], catalyse (Fe, Zn, Cr, Cu, Ti) [16-18], biocompatibilité (Ca, Mg, Fe) [19], stabilité hydrothermale (Al, Cr, Zr) [20].



**Figure I-5:** Exemple de briques inorganiques rencontrées dans les MOFs à base de carboxylate le HKUST-1 [16] –  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})$  (BTC 1,3,5-benzène tricarboxylate, le MOF-5 [17] –  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  (BDC = 1,4-benzène dicarboxylate) et le MIL-125 [18] –  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ . En rouge les oxygènes, en noirs les carbones et au centre des polyèdres le cation métallique.

Pour le choix du ligand, il est possible de profiter de tout ce qu'offre la chimie organique, pourvu que le ligand possède au moins deux fonctions complexantes (Figure I-6). Ces fonctions peuvent elles-mêmes être de nature très variée : carboxylates, N-donneurs (pyridine, tétrazolate), phosphonates, sulfonates... A ce jour, la grande majorité des MOFs poreux sont construits à partir de ligands possédant des fonctions carboxylates. En effet, en plus d'offrir des modes de coordination variés, les carboxylates établissent avec les métaux des liaisons robustes (par comparaison aux dérivés pyridines) mais relativement labiles (ce qui facilite la construction de structures bien ordonnées et cristallisées). La fonction carboxylate est de plus chargée négativement, ce qui permet d'obtenir des charpentes neutres (et donc des pores ne contenant pas de contre-ions difficiles à éliminer). S'il doit être au minimum ditopique afin de construire une structure étendue, le ligand peut être tri-, tétra- voir hexatopique pour définir des **topologies** différentes. Outre la dimension structurale, le choix du ligand permet d'introduire des fonctionnalités supplémentaires au MOF : hydrophobicité, activité catalytique, activité optique (absorption ou luminescence) [15], bioactivité [11-12].



**Figure I-6 :** Exemples de ligands utilisés pour la synthèse de MOFs avec différentes géométries et différentes fonctions complexantes.

- **Synthèse**

Les synthèses de ces matériaux sont essentiellement effectuées par voie hydro-solvothermale [18]. Le précurseur métallique (sels, clusters préformés, poudres métalliques...) et le ligand organique sont dissous dans l'eau ou un solvant organique et le mélange est chauffé à haute température (de 100 à 250°C) pendant des temps de synthèse de 2h à une semaine. D'autres composés chimiques peuvent être ajoutés au milieu afin de modifier la réactivité et contrôler les paramètres pertinents (pression, pH, solubilité). Des acides ou des bases permettent ainsi d'adapter le pH afin de favoriser la formation de certaines entités inorganiques. Des inhibiteurs de croissance peuvent permettre aussi d'obtenir des solides avec une meilleure cristallinité. La plupart du temps, il s'agit d'une espèce organique monotopique (un monocarboxylate dans le cas des MOFS à base de polycarboxylate par exemple) qui va rentrer en concurrence avec le ligand dans la réaction de complexation et ralentir la croissance cristalline [20].

D'autres voies de synthèse sont aussi envisageables telles que la synthèse à reflux, pour la production à plus grande échelle, en micro-onde, pour contrôler finement la taille des cristallites [21, 22] (atteindre des échelles nanométriques pour des applications biomédicales) ou par voie électrochimique, pour mieux contrôler les étapes de nucléation/croissance [23] ou effectuer une croissance sur surface [24].

## I-2-2 Applications

### a) Stockage

La porosité intrinsèque des MOFs a naturellement orienté les recherches vers des applications pour la séparation et le stockage de gaz. La diversité des MOFs vient élargir le choix des matériaux déjà employés pour ce genre d'application comme les charbons actifs et les zéolithes. Le large panel de volume poreux accessible chez les MOFs et la modulation possible *via* la fonctionnalisation des ligands conduisent à orienter le stockage pour des gaz spécifiques comme le dihydrogène [25], ou le méthane [26, 27], potentiels combustibles pour des technologies embarquées. Les MOFs ont aussi montré de bonnes capacités de stockage pour les gaz à enjeu écologique comme le CO<sub>2</sub> ou le NO avec des propriétés de sélectivité remarquable vis-à-vis du diazote, de l'eau ou de mélanges gazeux grâce notamment au greffage de fonction amine [28-34]. La capture de composé volatil dans les habitacles de voiture a montré des propriétés prometteuses par rapport au charbon actif actuellement employés dans l'industrie automobile [34].

### b) Catalyse

Les solides poreux constituent une classe de matériaux importante dans le domaine de la catalyse. Par exemple, les zéolithes dont la taille des pores (4-12 Å) est uniforme, sont exploitées par l'industrie pétrochimique à grande échelle [35]. Bien qu'ayant une moins bonne stabilité chimique et thermique, des applications ciblées sont envisagées pour les MOFs pour trouver des alternatives aux méthodes de distillation souvent coûteuses et polluantes, comme pour la séparation du mélange propane/propylène [36-38] ou des isomères du xylène [39-41]. En effet la présence de sites métalliques, de centres acides ou basiques, aussi bien sur la partie inorganique du matériau que sur les groupements fonctionnels des ligands [42-45] peut fournir de meilleures capacités d'adsorption et de sélectivité que les zéolithes. Leur efficacité des a déjà été démontrée sur des tests de décomposition ou de réduction de NO [46] et CO<sub>2</sub> [47], d'oxydation d'hydrocarbures et alcools [48], d'hydrogénation des oléfines [49] ou encore sur des réactions de type Friedels-Craft [50] et dans des processus de catalyse asymétrique [51-52].

### c) Séparation-Détection

La présence de cavités de tailles et de géométries différentes ainsi que le caractère flexible de certains MOFs, leur confèrent les propriétés adéquates pour des systèmes de séparation/sélection de gaz ou en tant que capteur et/ou détecteur chimique [53]. Pour la

détection de molécules ou d'ions, il est possible de faire appel à la modification des propriétés optiques et de luminescence des MOFs provenant de centres lanthanides ou de ligands fluorescents [54-57] du fait de la déformation structurale.

### d) Domaine biomédicale

Les propriétés de MOFs biologiquement compatibles, appelés BioMOFs dont les BioMILs (Bioactive Matériaux de l'Institut Lavoisier) [58-59] ont été explorées pour la libération contrôlée du principe actif. Stocké dans les pores ou faisant partie intégrante de la charpente du MOF, le principe actif peut être relargué suite à un stimulus externe [60] ou dissout progressivement dans le milieu biologique), sur des durées pouvant s'étendre sur plusieurs jours.

Des applications pour des systèmes de pompe à chaleur [61] et en tant qu' « absorbeurs de chocs » sont aussi à l'étude, où de l'énergie mécanique extérieure est absorbée grâce au changement de structure impliquée dans les phénomènes de flexibilité [62]. Des recherches ont aussi été publiées pour des applications dans les domaines de la conductivité électronique [63], le magnétisme [64], la synthèse de nanoparticules [65].

### I-3 Polymères de coordination des métaux des groupes 1-2s

Une partie des métaux des groupes s est essentielle à la vie, par exemple les ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  qui ont des fonctions très spécifiques comme la régulation de l'équilibre ionique des cellules, ou l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  qui est le constituant majoritaire des dents et squelettes osseux ou dont le  $\text{CaCO}_3$  est constituant majoritaire du squelette poreux du corail. Ils sont également utilisés pour un large champ d'application comme par exemple la catalyse, la ferroélectricité, les conducteurs métalliques et matériaux supraconducteurs. Malgré certains avantages, comme le fait d'être peu onéreux, non-toxiques, et solubles dans l'eau, il n'existe comparativement que peu d'exemples de CPs de métaux alcalino-terreux et encore moins de métaux alcalins. Cela peut s'expliquer par leur tendance à former un nombre très variable de liaisons de coordination, et d'adopter différentes géométries en fonction de la taille des ligands, ainsi que des interactions électrostatiques métal-ligand, ce qui rend très difficile l'établissement de stratégies de synthèse pour un réseau de coordination donné. Comme pour les CPs des éléments de transition, les CPs existants pour les métaux alcalins, et alcalino-terreux montrent une majorité de ligands dont le ou les atomes coordonnant sont des oxygènes neutres, des oxygènes anioniques, des azotes, ou leurs combinaisons (pour certains ligands mixtes) [66-67].

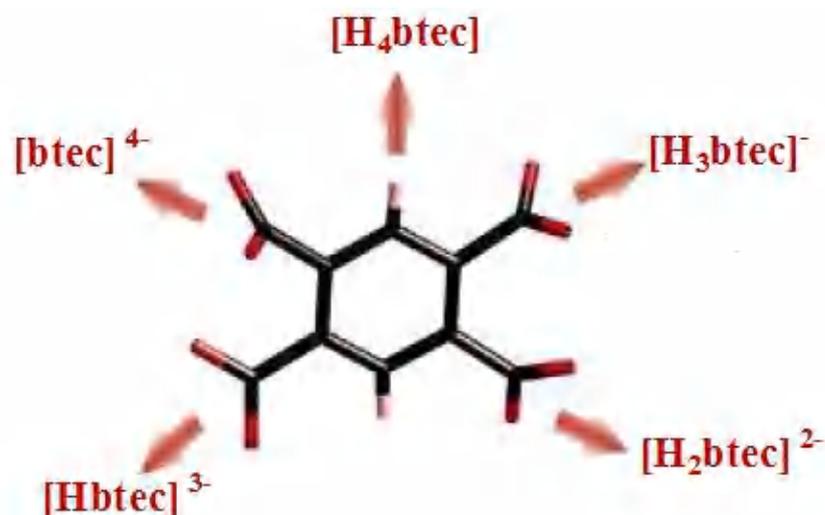
## Chapitre I : Généralités

---

Les ions alcalins et alcalino-terreux sont souvent considérés comme des ions relativement durs d'après la théorie HSAB (pour « Hard and Soft Acids and Bases » d'après Pearson, stipulant que les acides et bases de Lewis ont une tendance à interagir préférentiellement avec un élément d'une dureté proche) et ont donc une bonne affinité avec l'oxygène. De ce fait la majorité des exemples de CP comportent des ligands contenant de l'oxygène. Les ligands possédant un atome d'oxygène anionique représentent la majorité des structures reportées. Il existe une grande famille de polymères de phénolates et d'alcoolates simples formant des structures 1-D ou 2-D pouvant être modulé par l'encombrement stérique des ligands résultant en une diminution de la dimensionnalité avec l'augmentation de l'encombrement [65]. Les aryles alcools peuvent également former des polymères et le groupement aromatique peut participer également à la complexation pour les métaux alcalins les plus doux [68]. En ce qui concerne les alcalino-terreux, composés formés avec des alcoolates sont souvent des espèces non caractérisées à l'état solide. Les ligands carboxylate peuvent montrer plusieurs modes de coordination et pontent régulièrement les petits atomes. On peut par exemple avoir la formation de polymères 2-D d'acétate de sodium qui lors de l'addition d'un autre anion peuvent se lier pour donner le réseau 3-D  $[\text{Na}_4(\text{OAc})_3(\text{ClO}_4)_{0,25}(\text{MeOH})]$  comprenant des canaux [69]. Les dicarboxylates sont des ligands très utilisés dans les synthèses de CPs 3-D en général, surtout les plus rigides d'entre eux car ils permettent de contrôler facilement la structure obtenue [70].

### I-4 L'acide pyromellitique

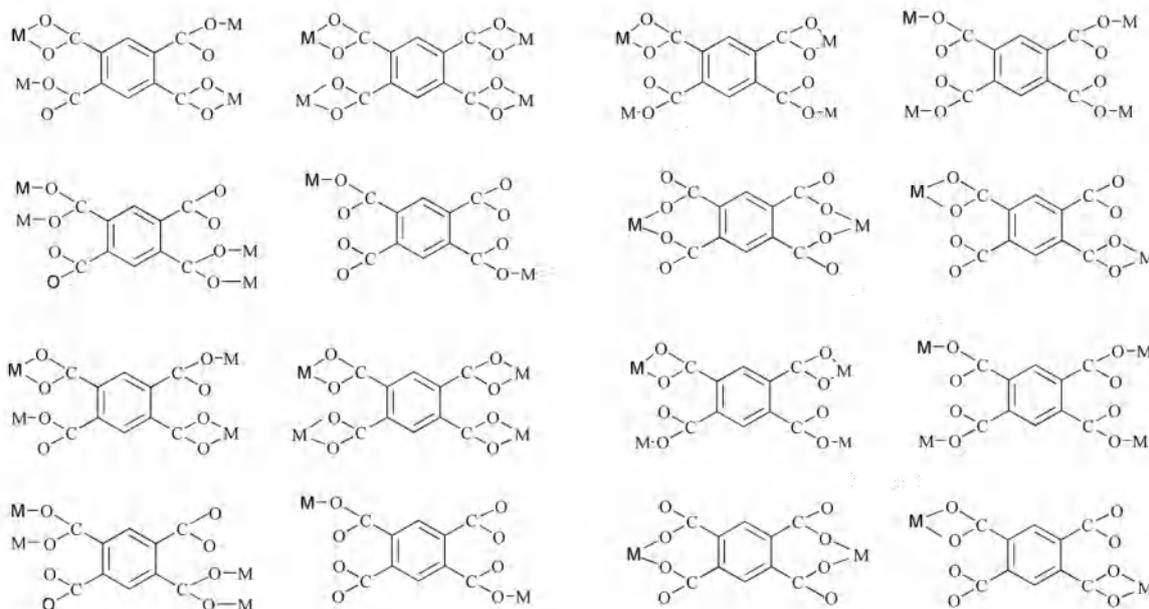
Au cours de notre étude, le ligand le plus utilisé est l'acide 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylique ( $\text{H}_4\text{btcc}$ ). Le ligand  $\text{H}_4\text{btcc}$  a été largement étudié dans le cadre de synthèses de complexes polynucléaires et de molécules étendues. L'acide pyromellitique ou l'acide 1,2,4,5-benzenetetracarboxylique ( $\text{H}_4\text{btcc}$ ) fait partie de la famille de l'acide carboxylique de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ . La structure de l'acide pyromellitique dihydraté a été déterminée à partir des données de diffraction des RX sur monocristal par Takusagawa en 1971 [71]. De nombreux matériaux hybrides ont été synthétisés à partir de cet acide dont les structures décrites dans la littérature sont de dimensionnalités variées. L'acide pyromellitique peut former un monoanion, un dianion, un trianion, et un tétranion par déprotonation des groupements hydroxy (Figure I-7).



**Figure I-7:** Les différents anions de l'acide pyromellitique.

### I-4-1 Modes de coordination de l'acide pyromellitique

Le ligand  $H_4btec$  présente quatre groupements hydroxy qui peuvent être complètement ou partiellement déprotoné, induisant beaucoup des modes de coordination et des structures intéressantes avec dimensions plus élevées. De plus, il peut agir non seulement comme accepteur de liaison hydrogène mais aussi comme donneur liaison hydrogène pour former de nouvelles structures étendues par interactions de liaison hydrogène. La Figure I-8 montre les différents modes de coordination du ligand  $H_4btec$  qui peut se comporte comme monodentate [72], bidentate [73-74], tétradentate [75-77], hexadentate [78-81], hépatdentate [82], octadentate [78, 83-86], décadentate [87, 88] ou bis-octadentate [89].



**Figure I-8:** *Les différents modes de coordination du ligand  $H_4btec$ .*

## I-4-2 Des complexes avec le ligand pyromellitique

Les complexes de pyromellitates présentent une grande variété structurale liée, d'une part, aux différents modes de coordination de l'ion pyromellitate (Figure I-8) et, d'autre part, à la possibilité d'adopter une coordination de 8, 9 ou 10 atomes d'oxygènes.

La bibliographie des pyromellitates étant très dense. C'est avec les anions pyromellitate totalement déprotonés ( $btec$ )<sup>4-</sup> et bidéprotonés ( $H_2btec$ )<sup>2-</sup> que le plus grand nombre de composés ont été obtenus. En effet, seuls trois complexes, à base de métaux alcalins et l'indium  $[K(H_5btec)(H_2O)_3]_n$  [90],  $[Na(H_2O)_2][(H_5btec)]_n$  [91] et  $[In_2((H_5btec)(C_{12}H_8N_2))_n$  [92] contiennent l'anion pyromellitate monodéprotoné et un seul est à base de l'anion pyromellitate tridéprotoné  $[Pr(H_3btec)]_n$  [93].

On voit donc que la littérature fait état de nombreuses recherches entre le ligand pyromellitate bidéprotonés ( $H_2btec$ )<sup>2-</sup> et des métaux de transition car la coordination autour des éléments *d* est bien connue et définie [94-96] et de lanthanides [97-101]. Quelques composés d'alcalino-terreux sont recensés, comme le calcium [102], le magnésium [103-104], le strontium [105], le baryum [106]. Les composés d'alcalino-terreux avec les anions pyromellitate totalement déprotonés ( $btec$ )<sup>4-</sup> sont peu fréquents. En effet, trois avec ce ligand ont été rapportés à ce jour,  $[Sr_2(btec)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  [107],  $Ba_2(btec)(H_2O)$  [108] et  $[Sr_2(btec)(H_2O)_2]$  [109].

## Chapitre I : Généralités

---

Concernant les complexes à base du ligand  $H_4btec$  et co-ligand dicarboxylates aliphatique, on peut mentionner les travaux réalisés par Hou et ses collaborateurs [110]. Ils ont décrit la synthèse et la caractérisation des complexes à base de lanthanides avec le ligand  $H_4btec$  en la couplant à un second ligand du type oxalates  $[Ln_2(ox)(btec)(H_2O)_4]$  ( $Ln = Eu$  (1),  $Tb$  (2),  $Dy$  (3),  $Ho$  (4)), glutarate  $[Ln_2(glu)(btec)(H_2O)_4]$  ( $H_2O$  ( $Ln = Tb$  (5),  $Eu$  (6),  $Dy$  (7),  $Ho$  (8)) et adipate  $[Ln_2(ad)(btec)(H_2O)_2]$  ( $Tb$  (9),  $Eu$  (10),  $Dy$  (11),  $Er$  (12)).

### Références bibliographiques

- [1] L. Bonetto, M. A. Camblor, A. Corma & J. Perezpariente, *Appl. Catal.-A Gen.*, 82 (1992) 37-50.
- [2] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, F. A. Mocholi & J. P. Priente, *Appl. Catal.*, 55 (1989) 65-74.
- [3] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. Sing & K. K. Unger, *pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 1739-1758.
- [4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol & T. Siemieniewska, *pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [5] C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 3559-3592.
- [6] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 696-753.
- [7] L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 3208-3214.
- [8] K. C. Krogman, T. Druffel, M. K. Sunkara, *Nanotechnology.*, 16 (2005) S338-S343.
- [9] Y. L. Wu, E. Chwa, Z. Chen, T. Zeng, *Thin Solid Films.*, 516 (2008) 1056-1062.
- [10] A. Soloukhin, W. Posthumus, C. M. Brokken-Zijp, *Polymer.*, 43 (2002) 6169-6181.
- [11] E. Barna, B. Bommer, J. Kürsteiner, A. Vital, O. V. Trzebiatowski, W. Kosh, B. Schmid, T. Graule, *Composites : Part A.*, 36 (2005) 473-480.
- [12] S. Takahashi, H. A. Goldberg, C. A. Feeney, D. P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary, D. R. Paul, *Polymer.*, 47 (2006) 3083-3093.
- [13] G. Schottner, K. Rose, U. Posset, *J. Sol-gel Sci. And Technol.*, 27 (2003) 71-79.
- [14] G. Férey, *Chem Soc Rev.*, 37 (2008) 191-214.
- [15] J-M. Li, R. Li & X. Li., *CrystEngComm*, 20 (2018) 4962-4972.
- [16] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe & O. M. Yaghi, *Nature.*, 402 (1999) 276-279.
- [17] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez & G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 10857-10859.

- [18] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 933-969.
- [19] T. Okamura., L. Chen., N. Tsumano., C. Ikeda., S. Komasa., K. Tominaga & Y. Hashimoto., *Materials*, 13(21) (2020) 4770.
- [20] Q. Yang., Y. Li., L. Zhang., J. Yang., J. Liu & C. Li., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 7934–7937.
- [21] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke & P. Behrens, *Chem. - Eur. J.*, 17 (2011) 6643-6651.
- [22] T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref, P. Couvreur & C. Serre, *J Mater Chem.*, 21 (2011) 2220-2227.
- [23] A. García Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, G. Férey, V. A. de la Peña-O’Shea, C. Boissière, D. Grosso & C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012 (2012) 5165-5174.
- [24] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, 2005, WO 2005/ 049892.
- [25] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels & D. E. De Vos, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 2580-2582.
- [26] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad & D. Lim, *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks.*, (2017) 782–835.
- [27] Y. He, W. Zhou, G. Qian & B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5657-5678.
- [28] I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann & S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 122 (2009) 93-98.
- [29] A. F. P. Ferreira, A. M. Ribeiro, S. Kulaç & A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.*, 124 (2015) 79-95.
- [30] P. Serra-Crespo, R. Berger, W. Yang, J. Gascon & F. Kapteijn, *Chem. Eng. Sci.*, 124 (2015) 96-108.
- [31] B. C. R. Camacho, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves & J. P. B. Mota, *Sep. Purif. Technol.*, 141 (2015) 150-159.
- [32] G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi & J.-S. Chang, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 550-562.
- [33] E. Stavitski, E. a Pidko, S. Couck, T. Remy, E. J. M. Hensen, B. M. Weckhuysen, J. Denayer, J. Gascon & F. Kapteijn, *Langmuir*, 27 (2011) 3970-3976.
- [34] T. M. Mcdonald, J. A. Mason, X. Kong, E. D. Bloch, D. Gygi, A. Dani, V. Crocella, F. Giordanino, S. O. Odoh, W. S. Drisdell, B. Vlasisavljevich, A. L. Dzubak, R. Poloni, S. K.

- Schnell, N. Planas, K. Lee, T. Pascal, L. F. Wan, D. Prendergast & J. B. Neaton, *Nature*, 519 (1950) 303-308.
- [35] Z. Zhang, Z. Li & J. Li, *Langmuir*, 28 (2012) 12122-12133.
- [36] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, 26 (1993) 111-115.
- [37] N. Lamia, M. Jorge, M. A. Granato, F. A. A. Paz, H. Chevreau & A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 3246-3259.
- [38] J. W. Yoon, Y.-K. Seo, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, H. Leclerc, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, E. Bloch, P. L. Llewellyn, C. Serre, P. Horcajada, J.-M. Grenèche, A. E. Rodrigues & G. Férey, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 49 (2010) 5949-5952.
- [39] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown & J. R. Long, *Science.*, 335 (2012) 1606-1610.
- [40] L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer & D. E. De Vos, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 46 (2007) 4293-4297.
- [41] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao & Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 58 (2003) 105-114.
- [42] T. Selectivity, F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Brouhouth, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roe, N. Stock, D. Tina, C. Serre & D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 18526-18529.
- [43] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen & J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1450-1459.
- [44] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn & F. X. Llabres Xamena, *ACS Catal.*, 4 (2014) 361-378.
- [45] S. Kitagawa, S. Noro & T. Nakamura, *Chem. Commun.*, (2006) 701-707.
- [46] X. Qian, Z. Zhong, B. Yadian, J. Wu, K. Zhou & M.- Al, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2013) 14496-14502.
- [47] A. N. Parvulescu, G. Marin, K. Suwinska, V. C. Kravtsov, M. Andruh, V. Parvulescu, & V. I. Parvulescu, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4234-4240.
- [48] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu & Z. Li, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 51 (2012) 3364-3367.
- [49] C. N. Kato & W. Mori, *Comptes Rendus Chim.*, 10 (2007) 284-294.
- [50] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. N. Kato & T. Takei, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2555-2573.
- [51] N. T. S. Phan, K. K. A. Le & T. D. Phan, *Appl. Catal. A Gen.*, 382 (2010) 246-253.

- [52] J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu & W. Lin, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 50 (2011) 8674-8678.
- [53] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney & W. Lin, *Nat. Chem.*, 2 (2010) 838-846.
- [54] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne & J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 1105-1125.
- [55] J. Heine & K. Muller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 9232-9242.
- [56] F. Serpaggi & G. Férey, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2737-2741.
- [57] T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot & F. Gérard, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 12788-12789.
- [58] F. Pellé, S. Surblé, C. Serre, F. Millange & G. Férey, *J. Lumin.*, 122-123(2007) 492-495.
- [59] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Sebban, F. Taulelle & G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 6774-6780.
- [60] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle & G. Férey, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 45 (2006) 5974-5978.
- [61] M. R. Lohe, K. Gedrich, T. Freudenberg, E. Kockrick, T. Dellmann & S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 3075-3077.
- [62] F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger & C. Janiak, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 10148-10151.
- [63] P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey, N. Stock & G. Maurin, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 9462-9464.
- [64] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche & J.-M. Tarascon, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 46 (2007) 3259-3263.
- [65] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina & J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 770-818.
- [66] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé & I. Margiolaki, *Science.*, 309 (2005) 2040-2042.
- [67] T. Greiser., E. Weiss, *Chem. Ber-Recl.*, 112 (1979) 844-849.
- [68] M. Westerhausen., M. W. Ossberger., J. S. Alexander & K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 2836-2841.
- [69] A. Lavalette., G. A. Lawrance., N. W. Alcock & M. J. Hannon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 3981-3987.
- [70] J. L. C. Rowsell & O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44 (2005) 4670-4679.

## Chapitre I : Généralités

---

- [71] F. Takusagawa, K. Hirotsu & A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44 (1971) 1274-1278.
- [72] D. Sun., R. Cao., W. Bi., J. Weng., M. Hang & Y. liang., *Inorg. Chim. Acta*, 375 (2004) 991-1001.
- [73] O. Fabelo., J. Pasan., L. Canadillas-Delagdo., F. S. Delagdo., A. Labrador., F. Loret., M. Julve & C. Ruiz-Pérez., *Cryst. Growth. Des*, 8, 11 (2008) 3948-3957.
- [74] X.Y. Gong & L. Zhang., *Acta Cryst.* E67 (2011) m736-m737.
- [75] Q. B. Bo., Z. X. Sun., Y. L. Sheng., Z. W. Zhang., G. X. Sun., C. L. Chen., Y. X. Li., *Inorg. Organomet. Polym*, 16 (2006) 241-248.
- [76] T. Loiseau., H. Muguerra., M. Haouas., F. Tautelle., G. Férey., *Solide State Sciences*, 7 (2005) 603-609.
- [77] C. Volkringer., T. Loiseau., N. Guillou., G. Férey., M. Haouas., F. Tautelle., N. Audebrand., I. Margiolaki., M. Burghammer & C. Riekel., *Cryst. Growth Des*, 9 (2009) 2927-2936.
- [78] J. Jaber., F. Charbonnier & R. Faure., *J. Chem. Cryst*, 27 (1997) 397-400.
- [79] S. V Ganesan & S. Natarajan., *J. Chem. Sci*, 116 (2004) 65-69.
- [80] R. Cao., D. Sun., Y. Liang., M. Hong., K. Tatsumi & Q. Shi., *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [81] C. Daiguebonne., A. Deluzet., M. Camara., K. Boubekour., N. Audebrand., Y. Gérault., C. Baux & O. Guillou., *Cryst. Growth Des*, 3 (2003) 1015-1020.
- [82] S. Freslon., Y. Luo., C. Daiguebonne., G. Calvez., K. Bernot & O. Guillou., *Inorg. Chem*, 55 (2016) 794-802.
- [83] J-J. Yang., X-Y. Yu., Y-H. Luo., H. Zhang., W-P. Gao., *Inorganic Chemistry Communications*, 61 (2015) 16-20.
- [84] Y. Luo., K. Bernot., G. Calvez., S.Freslon., C. Daiguebonne., O. Guillou., N. Kerbellec & T. Roisnel., *Cryst. Eng. Comm*, 15 (2013) 1882-1896.
- [85] M. Tabatabaee., R. Mohammadinasaa & M. Aghaie., *J. Inorg. Organomet Polym*, 26 (2016) 127-133.
- [86] H-B Zhang., C-B Tian., S-T Wuc., J-D Lin., Z-H Li., S-W Du, *J. Mol.Struct* , 985 (2011) 355-360.
- [87] C. Wang., X. Chen., H. Zhang., Z. Lian & G. Xiao, *Acta Cryst.*, E60 (2004) m641.
- [88] R. Diniz., H. A. Abreu., W. B. Almeida, N. G. Fernandes & M. T. C. Sansiviero, *Spectrochim. Acta.*, A64 (2005) 1747-1757.

- [89] M. Mazaj., C. Volkringer., T. Loiseau., Venčeslav Kaučič & G. Férey, *Solid State Sciences.*, 13 (2011) 1488-1493
- [90] Q. B. Bo., Z. X. Sun., Y. L. Sheng., Z. W. Zhang., G. X. Sun., C. L. Chen & Y. X. Li, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 16 (2006) 241-248.
- [91] F. D. Rochon & G. Massarweh, *Inorg. Chim. Acta*, 304 (2000) 190-198.
- [92] L-W. Wang, Y. Zhu, C-X. Du & H-B. Ma, *J. Mol. Struct*, 610 (2002) 191-196.
- [93] H. Kumagai, C. J. Kepert & M. Kurmoo, *Inorg. Chem*, 13 (2002) 3410-3422.
- [94] D. L. Ward & D. C. Luehrs, *Acta. Cryst*, C39 (1983) 1370-1372.
- [95] Q. B. Bo, S. Y. Zhao, Z. W. Zhang, Y. L. Sheng, Z. X. Sun, G. X. Sun, C. L. Chen & Y. X. Li, *Russ. J. Coord. Chem*, 33 (2007) 471-481.
- [96] L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve, F. Lloret & C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 52 (2013) 321-332.
- [97] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, F. Le Dret, P.-E. Car, *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (2008) 329-333.
- [98] S. V Ganesan & S. Natarajan, *J. Chem. Sci*, 116 (2004) 65-69.
- [99] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi & Q. Shi, *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [100] S. Du., C. Ji., X. Xin., M. Zhuang., X. Yu., J. Lu., Y. Lu & D. Sun., *J. Mol. Struct*, 1130 (2017) 565-572.
- [101] H-K. Liu, T-H. Tsao, Y-T. Zhang & C-H. Lin, *Cryst. Eng. Comm*, 11 (2009) 1462-1468.
- [102] H-K. Liu, T-H. Tsao, C-H. Lin & V. Zima, *Cryst. Eng. Comm*, 12 (2010) 1044-1047.
- [103] Z-F. Wu, B. Tan, M-L. Feng, A-J. Lan & X-Y. Huang, *J. Mater. Chem. A2* (2014) 6426-6431.
- [104] D-J. Zhang, T-Y. Song, P. Zhang, J. Shi, Y. Wang, L. Wang, K-R. Ma, W-R. Yin, J. Zhao, Y. Fan & J-N. Xu, *Inorg. Chem. Comm*, 10 (2007) 876-879.
- [105] S. Mokhtari., C. Trifa., S. Bouacida., C. Boudaren., M.S.M. Abdelbaky & S. García-Granda, *Acta Cryst.*, E76 (2020) 354-359.
- [106] S. H. Dale, M. R. J. Elesegood & Kainth, *Acta Cryst*, C59 (2003) m505-508.
- [107] S-H. Lo, H-K. Liu, J-X. Zhan, W-C. Lin, C-C. Kao, C-H. Lin & V. Zima, *Inorg. Chem. Commun*, 14 (2011) 1602-1605.
- [108] S. Halake & K. M. Ok, *Journal of Solid State Chemistry.*, 231(2015)132-137

## Chapitre I : Généralités

---

[109] C.Trifa., S. Mokhtari., S. Bouacida., C. Boudaren., M. Boudraa & H. Merazig, *Acta Cryst.*, C73 (2017) 369-375.

[110] K.-L. Hou, F.-Y. Bai, Y.-H. Xing, J.-L. Wang & Z. Shi, *CrystEngComm*, 13 (2011) 3884-3894.

# **Chapitre II:**

## **Techniques expérimentales**

## Chapitre II : Techniques expérimentales

Les travaux réalisés dans le cadre de ce travail de thèse font appel à des techniques expérimentales variées. Les descriptions des appareillages utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés sont brièvement décrits ci-dessous.

### II-1 Diffraction des RX

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

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

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

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

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

Avec  $N_j$ - nombre d'atomes

$f_j$ - facteur de diffusion de l'atome  $j$

$\exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2)$ - transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome et où  $B_j$  est le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---

$\exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))$ - phase des ondes diffusées avec :

$x_j, y_j, z_j$ - coordonnées réduites de l'atome  $j$ .

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

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

### II-1-1 Analyse par diffraction des RX sur monocristal

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

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

L'étude de la structure cristalline fait intervenir :

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

#### a) Choix du monocristal

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

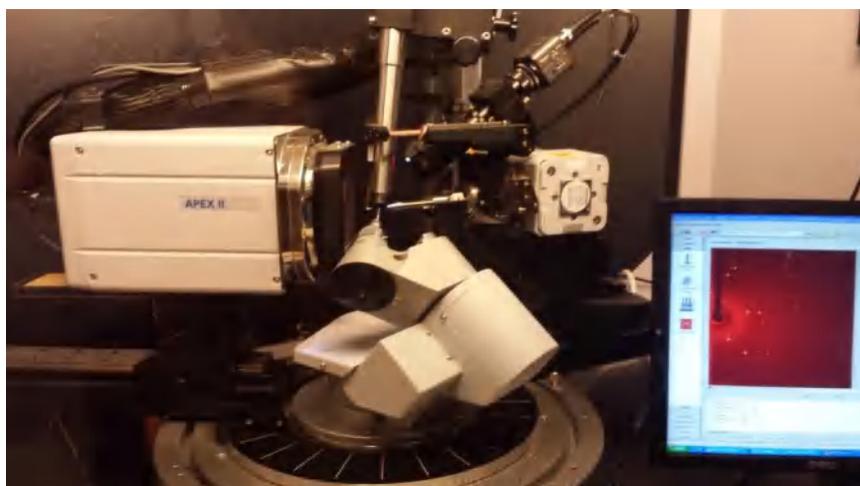
#### b) Etude sur un diffractomètre

L'analyse par diffraction des rayons X des produits synthétisés a été effectuée à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---

l'université Frères Mentouri Constantine 1 sur un diffractomètre Bruker APEX II présenté ci-dessous (Figure II-1).



**Figure I-1:** *Diffractomètre automatique Bruker Apex II.*

### c) Résolution et affinement des structures

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

Les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide du programme SIR2004 [2]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure  $F_2$ , à l'aide du programme SHELXL2014 [3]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [4]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [5]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [6].

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

$$R_1 = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|}$$
$$wR = \left[ \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

où:

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

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

### II-1-2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses DRX sur poudre ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation  $K\alpha$  du Cuivre (1,54056 Å), dans le domaine angulaire de 5,00-60,00° en (2 $\theta$ ) avec un pas de 0,013° (en 2 $\theta$ ) et un temps de comptage de 50 secondes par pas (**Figure II-2**).



**Figure II-2 :** *Diffractomètre Philips-Panalytical X'pert Pro.*

### II-2 La spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier JASCO 6300 dans le domaine  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  (**Figure II-3**), au laboratoire de cristallographie de l'université Frères Mentouri Constantine 1.



**Figure II-3** : Spectrophotomètre IR JASCO 6300

### II-3 Analyse par UV-Visible

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS Spectrophotomètre Optizen 1220. Le méthanol a été utilisé comme solvant.

### II-4 Analyse par Fluorescence

Les spectres de fluorescence de composés ont été acquis avec un spectrofluorimètre Cary Eclipse, Varian (Les Ulis, France). Les échantillons sont préparés sous forme de pastille de 1 mm de diamètre. Quelques mg de l'échantillon sont finement broyés dans un mortier.

### II-5 Analyse par surface d'Hirshfeld

Au sein d'un cristal, la surface d'Hirshfeld 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 [7-10].

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 par l'équation (1).

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{promol\acute{e}cule}(\mathbf{r})}{\rho_{procrystal}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in mol\acute{e}cule]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in cristal]} \quad (1)$$

La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque  $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$ , 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.

### II-5-1 Propriétés des surfaces $d_e$ et $d_i$

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. Quant à lui, 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.

### II-5-2 Propriétés des surfaces $d_{norm}$

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  $d_{norm}$  [11]. 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:

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

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié, ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de Van der

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---

Waals respectifs. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de Van der Waals des atomes considérés. La couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de Van der Waals des atomes voisins.

### II-5-3 Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

L'empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire [12-13]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal.

Deux propriétés colorées supplémentaires (indice de forme et courbure) basées sur la courbure locale de la surface peuvent également être spécifiées [14]. Les surfaces de Hirshfeld sont cartographiées avec des tracés  $d_{norm}$ , shape-index, courbure et empreintes digitales 2D (pleins et résolus) présentés dans cet article ont été générés à l'aide de Crystal-Explorer 3.1 [15].

### II-6 Analyse topologique

L'analyse topologique des réseaux des polymères de coordination synthétisés, de leur interpénétration, et les figures de représentations simplifiées de ceux-ci ont été réalisées à l'aide de la suite logicielle TOPOS.35 [16]. Dans une première étape, le logiciel AutoCN est utilisé pour déterminer la connectivité de tous les atomes de la structure, créant ainsi une "*adjacency matrix*" ("matrice de contiguïté"). Une deuxième étape consiste à réduire la structure à l'assemblage des nœuds du réseau à l'aide du programme ADS. Enfin, le "*vertex symbol*" ("symbole du sommet") du réseau est déterminé et comparé aux bases de données TTD (Topos Topological Database) et TTO (Topological Types Observed). Le cas échéant le degré d'interpénétration de la structure est calculé.

### II-7 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

Les mesures thermogravimétriques (ATG) associées aux analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées au moyen d'un appareil de type Thermal Analysis Instruments (*NETZCH STA 449 F3 instrument*) au laboratoire Thermodynamique et

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---

traitements de surface des Matériaux de l'université Frères Mentouri Constantine 1, où les conditions expérimentales et d'enregistrements sont:

- Masse des échantillons à analyser : 10 à 20 mg.
- Domaine de température : 20°C-1000°C.
- Vitesse de chauffage du four : 5°C/min.
- Atmosphère : Azote.

### II-8 Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse par voie hydrothermale est la méthode utilisée pour ces travaux. Des paramètres de synthèse plus précis sont donnés par la suite pour chaque nouvelle phase dont le but d'obtenir des monocristaux pour des études par diffraction des rayons X sur monocristal. Elle consiste à faire réagir les sels ou les hydroxydes en milieu aqueux à une température supérieure à 100°C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. La solution obtenue est donc placée dans une bombe hydrothermale. Les bombes utilisées (fabrication locale) permettent de travailler jusqu'à 200°C et sous pression autogène qui atteint environ 10 atmosphères à cette température (Figure II-4).



**Figure II-4 :** *Autoclave utilisé au laboratoire pour les synthèses hydrothermales.*

### II-9 Tests de corrosion

Les tests de corrosion ont été réalisés sur des échantillons d'acier X60 et d'aluminium 2017A en utilisant une méthode électrochimique. La composition chimique des matériaux métalliques est donnée dans les tableaux II-1 et II-2.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

**Tableau II-1:** Composition chimique en pourcentage massique de l'Acier X60

Eléments	Mn	Si	C	S	Cu	Nb	Cr	P	Ni	Fe
% massique	1,5	0,32	0,176	0,043	0,042	0,018	0,012	0,01	0,01	98,189

**Tableau II-2:** Composition chimique en pourcentage massique de l'Aluminium 2017A

Eléments	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Si	Cr	Al
% massique	3,5	0,7	0,4	0,4	0,25	0,2	0,1	94,45

Le milieu corrosif est préparé à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique HCl 37% de densité  $d=1,178$ . Les dilutions ont été réalisées en utilisant de l'eau distillée.

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule en pyrex de capacité égale à 30 mL, contenant 25 mL de l'électrolyte. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes : une électrode auxiliaire en platine (CE), une électrode de référence au calomel saturée (ECS), et une électrode de travail (ET) en acier X60 ou en aluminium 2017A. Ces électrodes possèdent une surface active égale à  $0,36 \text{ cm}^2$  pour l'acier et  $0,64 \text{ cm}^2$  pour l'aluminium.

Afin d'obtenir une surface uniforme, on procède avant chaque essai à un polissage mécanique de la surface de l'électrode de travail, en utilisant du papier abrasif de différentes granulométries : 400, 600, 1200 et 2000. La surface est ensuite dégraissée avec de l'acétone, puis rincée avec de l'eau distillée et enfin séchée.

Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat / galvanostat/ ZRA (GAMERY-référence 3000) piloté par un ordinateur permettant l'acquisition des données.

La figure II-5 représente le montage utilisé pour les tests électrochimiques. Les courbes de polarisation ont été enregistrées dans un domaine de potentiel allant de  $-800$  à  $-200 \text{ mV/ECS}$  pour l'acier et  $-1000$  à  $-200 \text{ mV/ECS}$  pour l'aluminium, avec une vitesse de balayage égale à  $1 \text{ mV/s}$ , après 30 min d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte.



**Figure II-5 :** *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.*

### Références bibliographiques

- [1] R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, A51 (1995) 33.
- [2] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 38 (2005) 381-388.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A71 (2015) 3-8.
- [4] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 563.
- [5] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32(4) (1999) 837-838.
- [6] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Version 2.1e. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [7] F. L. Hirshfeld, *Theoretica Chimica Acta.*, 44 (1977) 129-138.
- [8] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chemical Physics Letters.*, 267 (1997) 215-220.
- [9] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallographica Section B.*, B60 (2004) 627-668.
- [10] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.*, 11 (2009) 19-32.
- [11] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chemical Communications.*, (2007) 3814-3816.
- [12] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman, C. C. Wilson, *Cryst. Eng. Comm.*, 9 (2007) 648-652.
- [13] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm.*, 4 (2002) 378-392.
- [14] J. J. Koenderink, A. J. van Doorn, *Image Vision Comput.*, 10 (1992) 557-564.
- [15] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman M. A. Crystal Explorer. Université de Western Australia (2012).
- [16] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, V. N. Serezhkin, *J. Appl. Cryst.*, 33 (2000) 1193.

**Chapitre III :**  
**Polymères de coordination à base de  
strontium et de potassium**

### III-1 Introduction

La synthèse de polymères de coordination par la méthode hydrothermale est très réputée et reste aujourd'hui sans doute la méthode de synthèse la plus utilisée pour la mise au point des polymères de coordination et des MOFs. L'analyse bibliographique ne fait en effet mention d'aucun polymères de coordination des métaux alcalins et d'alcalino-terreux utilisant des 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylate ( $H_4btec$ ) comme ligand de base et dicarboxylate (oxalate, fumarate) comme coordinant supplémentaire pour améliorer leurs propriétés physiques. Dans ce chapitre, seront décrit successivement la synthèse, les propriétés spectroscopiques (IR, UV visible), l'étude de la structure par la diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, et la décomposition thermique des trois composés de coordination que nous avons obtenus par voie hydrothermale de formules :  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$  (**1**),  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$  (**2**) et  $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$  (**3**), respectivement.

### III-2 Les composés $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$ (**1**) et $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$ (**2**)

#### III-2-1 Préparation

Le composé  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$  (**1**) a été synthétisé par voie hydrothermale à partir d'un mélange de  $Sr(NO_3)_2$  (0.025 g, 0.12 mmol), acide pyromellitique  $H_4btec$  (0.043 g, 0.2 mmol), acide oxalique (0.154 g, 1.71 mmol) et l'eau distillée (10 mL). Le pH du milieu réactionnel a été ajusté par l'ajout du KOH ( $1\text{mol.L}^{-1}$ ). La solution a été placée dans un autoclave de Téflon de 25 mL à  $160^\circ\text{C}$  pendant 3 jours. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux prismatiques incolores qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

Le composé  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$  (**2**) a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse mais en changeant le rapport molaire. Ainsi, un mélange de  $Sr(NO_3)_2$  (0.05 g, 0.24 mmol), acide pyromellitique  $H_4btec$  (0.086 g, 0.4 mmol), acide oxalique (0.308 g, 3.42 mmol) et l'eau distillée (12 mL). Le pH du milieu réactionnel a été ajusté par l'ajout du KOH ( $1\text{mol.L}^{-1}$ ). La solution a été placée dans un autoclave de téflon de 25 ml à  $160^\circ\text{C}$  pendant 3 jours. Des monocristaux prismatiques incolores du composé (**2**) ont été obtenus.

### III-2-2 Caractérisation préliminaire

#### a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

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

Le spectre infrarouge du composé étudié entre 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  présente des bandes entre 3376 et 3448  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons O-H impliquées dans la formation de liaisons hydrogènes (molécules d'eau). dans la gamme de 3376-3448  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons O-H impliquées dans les groupes -COOH et la formation de liaisons hydrogènes (molécules d'eau), respectivement, une bande autour de 3054  $\text{cm}^{-1}$  attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons C-H portées par des cycles aromatiques, Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre 1397 et 1320  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique et entre 1591 et 1549  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation asymétrique, et les bandes vers 990  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations de déformation du groupe hydroxyle de l'acide  $\text{H}_4\text{btéc}$ . Ces bandes indique que l'acide  $\text{H}_4\text{btéc}$  est entièrement déprotoné dans le composé (**1**).

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

**Tableau III-1: Modes de coordination du composé  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btéc})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**)**

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1320	1549	228	229	Monodentate
1397	1591	169	194	Pontant

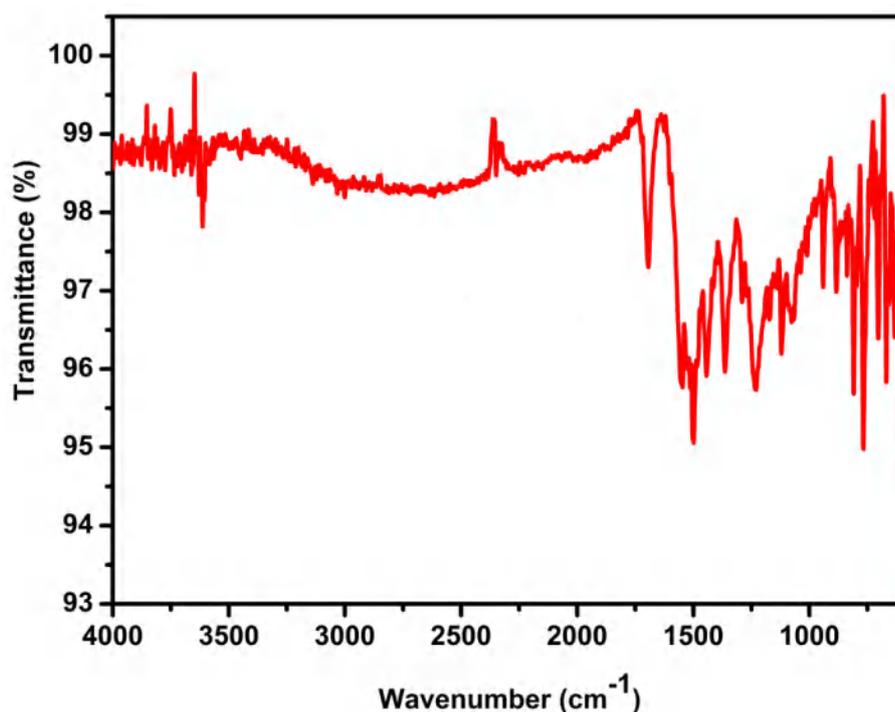
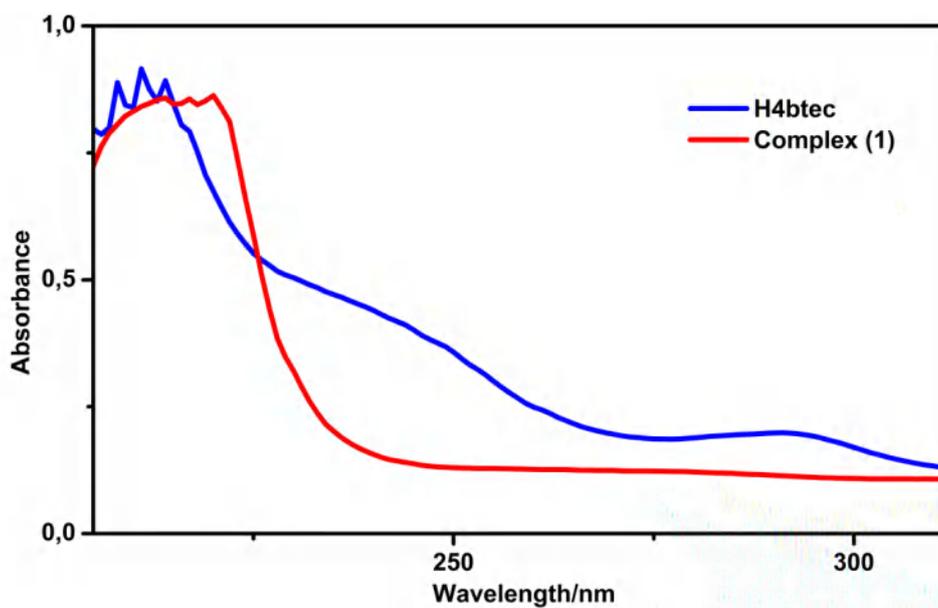


Figure III-1 : Spectre IR du Composé (1).

#### b. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Les propriétés spectroscopiques de l'acide pyromellitique et le complexe **(1)** ont été étudiées dans le méthanol de qualité spectroscopique, à une concentration de  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Figure III-2).

Le spectre d'absorption UV de complexe **(1)** ne présente pas tout à fait la même forme que celui du ligand isolé et est moins bien résolu. Le maximum d'absorption de **H<sub>4</sub>btec** à 211 nm se retrouve décalé de 8 nm vers le bleu par rapport à  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  qui est à 220 nm. Ce décalage peut être attribué aux différences d'agencements entre le ligand dans le complexe **(1)** et le ligand seul (influence du métal sur le ligand, fonctions carboxylates déprotonées, rigidité du ligand...).

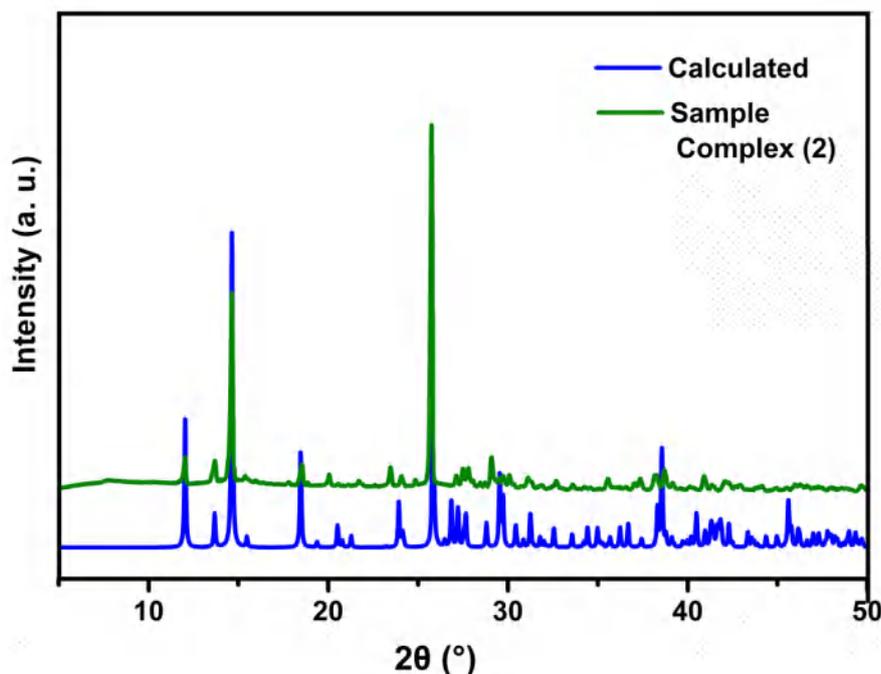


**Figure III-2 :** Spectres UV-visible du  $H_4bttec$  (bleu) et du composé (I) (rouge) à température ambiante

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

La structure présentée ci-après est issue de l'analyse d'un monocristal préalablement extrait de la solution mère. Afin de pouvoir caractériser ultérieurement le matériau, nous nous sommes assuré que l'échantillon était homogène et monophasé. Nous avons donc procédé à l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un lot de  $[Sr_2(H_2bttec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$  préalablement broyé. Ce diagramme a ainsi pu être comparé au diagramme simulé de la structure issue du monocristal (Figure III-3).

Les deux diagrammes semblent proches. L'indexation du diagramme de diffraction expérimental avec DICVOL 04 [2], a conduit aux paramètres de maille suivant :  $a = 7.9845$  (5) Å,  $b = 7.0740$  (2) Å,  $c = 7.84131$  (4) Å,  $\alpha = 101.800$ (3)°,  $\beta = 99.924$  (6)°,  $\gamma = 107.973$  (3)° et  $V = 398.98$ (2) Å<sup>3</sup>; avec les figures de mérites  $M(20) = 34.0$  et  $F(20) = 70.0$  (0.0082, 30). Nous pouvons émettre l'hypothèse que la structure reste sensiblement la même au contenu.



**Figure III-3:** Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , pas de  $0,013^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (vert) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (bleu).

### III-2-3 Résolution et affinement des structures (1) et (2)

Les données cristallographiques des deux composés (1) et (2) ont été collectées sur un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation monochromatique Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), à une température de 295K. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à l'aide du programme SADABS [3] à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.581 et 0.747 pour le complexe (1), et 0.875 et 0.992 pour le complexe (2), respectivement. Les structures ont été résolues et affinées respectivement à l'aide des programmes SIR2004 [4] et SHELXL2014 [5] intégrés dans WingX [6]. Les calculs géométriques finaux et les représentations cristallographiques ont été réalisés avec les programmes Ortep3 [7], Diamond [8] et Mercury [9]. Un résumé des données cristallographiques, des conditions d'enregistrements et d'affinements des structures est présenté dans le tableau III-2 tandis que les distances et les angles de liaison sont présentés dans le tableau III-3. Tous les paramètres d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds ont été affinés par moindres carrés. Les atomes d'hydrogène ont été localisés par synthèse de Fourier différence. Des contraintes ont été imposées aux molécules d'eau du complexe (2), fixant la valeur de la longueur de liaison O—H à  $0,96 \text{ \AA}$  et la distance H...H à  $1,55 \text{ \AA}$ , afin que l'angle H—O—H se rapproche de la valeur idéale de  $109,28^\circ$ . Les coordonnées

## Chapitre III : Polymères de coordination à base de strontium et de potassium

atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe A-1 et A-2).

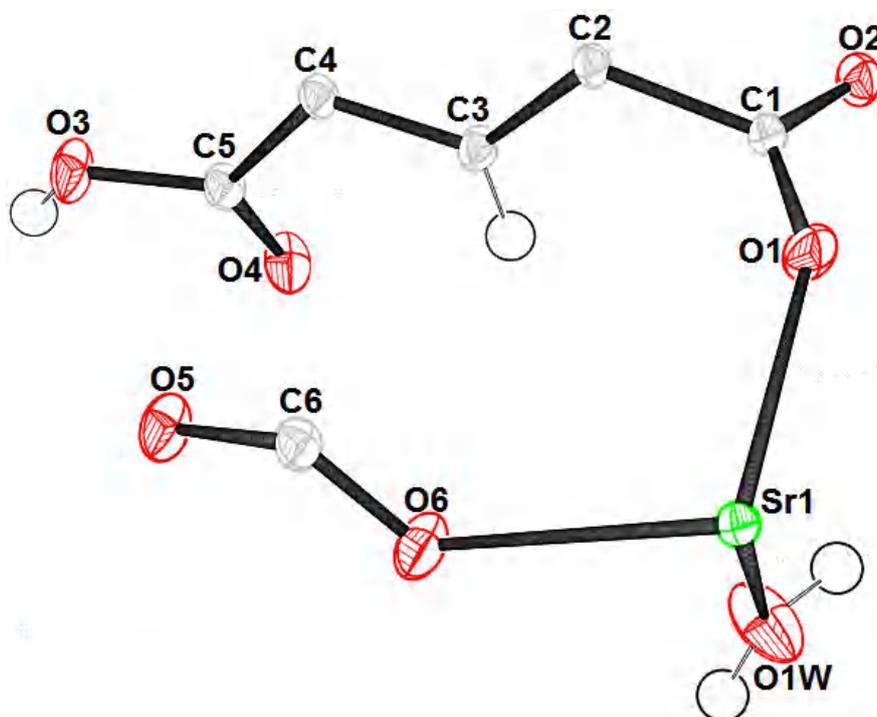
**Tableau III-2:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements des composés

	Composé (1)	Composé (2)
Formule chimique	[Sr <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>14</sub> ]	[Sr <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>16</sub> ]
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	551.42	587.42
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	C2/c
<i>a</i> (Å)	7.0691 (11)	15.3000(8)
<i>b</i> (Å)	7.8482 (12)	7.0576(3)
<i>c</i> (Å)	7.9767 (12)	16.5210(8)
α(°)	107.918 (6)	90
β(°)	103.318 (3)	107.650(3)
γ(°)	101.824 (6)	90
V (Å <sup>3</sup> )	398.74 (11)	1699.98(14)
Z	1	4
<i>d</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2.296	2.714
Coefficient d'absorption μ (mm <sup>-1</sup> )	6.77	6.37
Morphologie	Prisme	Prisme
Dimension (mm)	0.23×0.19× 0.11	0.21×0.15×0.09
Diffractomètre	Brucker Kappa Apex II	Brucker Kappa Apex II
Radiation	Mo Kα	Mo Kα
Température (K)	295	295
Domaine de θ (°)	4.9°- 36.1°	2.6°-34.8°
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)	Multiscan (SADABS)
Facteurs de transmission T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	0.581 ; 0.747	0.871 ; 0.996
Nombre de réflexions enregistrées	10965	12188
Nombre de réflexions indépendantes	3740	3606
Réflexions utilisées	3618	2187
Facteur d'accord interne R <sub>int</sub>	0.015	0.032
Domaine de mesures	-11 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 12 -10 ≤ l ≤ 13	-24 ≤ h ≤ 23 -11 ≤ k ≤ 10 -26 ≤ l ≤ 25
Paramètres	136	161
Restreints	0	9
Δρ <sub>max</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.58	0.77
Δρ <sub>min</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.39	-0.76
GooF	1.06	1.07
wR2	0.034	0.046
RI	0.013	0.019
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.003	0.002
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0.39	-0.70
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.57	0.86

## III-2-4 Description des structures

III-2-4-1 Le composé  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (1)

Le composé (1) cristallise dans le système triclinique groupe d'espace P-1. L'unité asymétrique de  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  se compose d'un seul atome de strontium, un dianion pyromellitate  $(\text{H}_2\text{btec})^{-2}$  génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, un ion oxalate centrosymétrique et une molécule d'eau de coordination (Figure III-4).



**Figure III-4:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La structure peut être décrite comme des chaînes hélicoïdales 1D générées par la jonction de polyèdres  $\text{SrO}_9$  partageant une arête s'étendant parallèlement à la direction  $[100]$  (Figure III-5). Les deux ligands pyromellitate et oxalate, s'insèrent en alternance entre les différentes files, pour les relier et conduire ainsi à un édifice polymérique 2D, bien visualisé sur les Figures III-6 et III-7. Le long d'une file, deux distances  $\text{Sr}\dots\text{Sr}$  sont relevées et valent respectivement 4.3687 (5) et 4.4366 (7) Å. En revanche, les angles  $\text{Sr}\dots\text{Sr}\dots\text{Sr}$  ont tous la même valeur : 106.79(5)°.

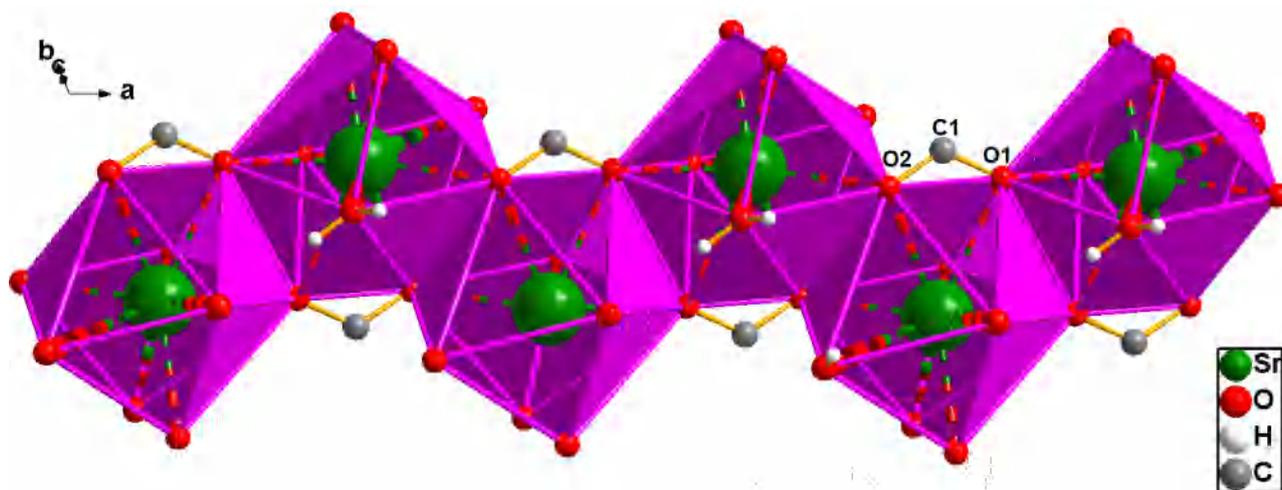


Figure III-5 : les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{a}$  dans le composé (1).

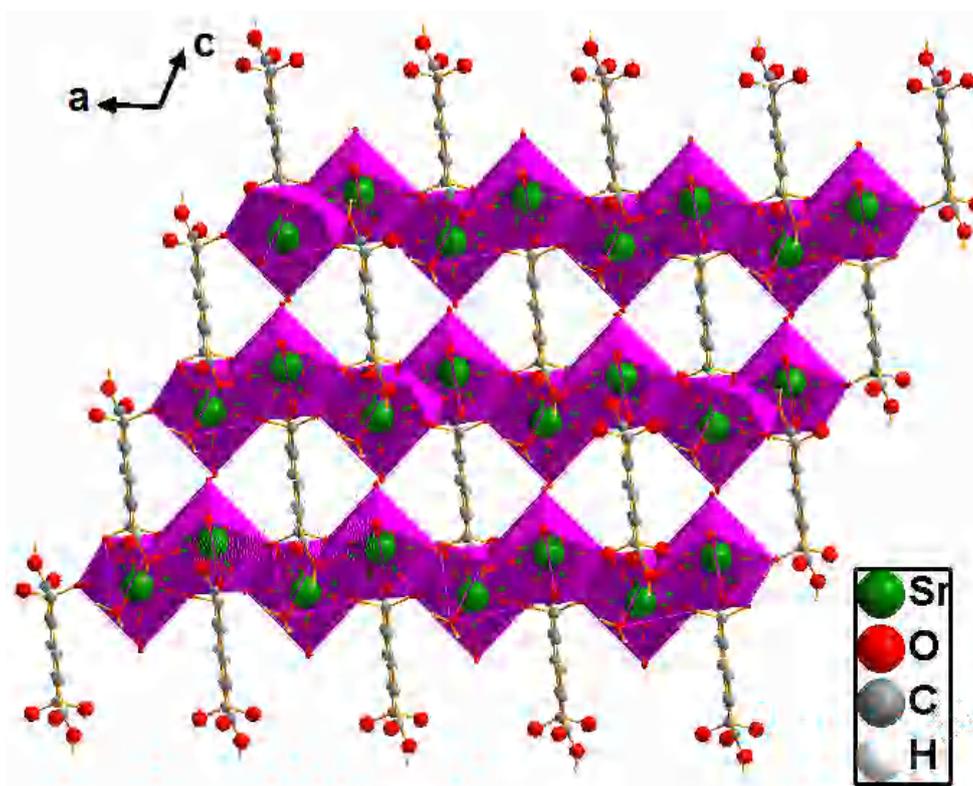
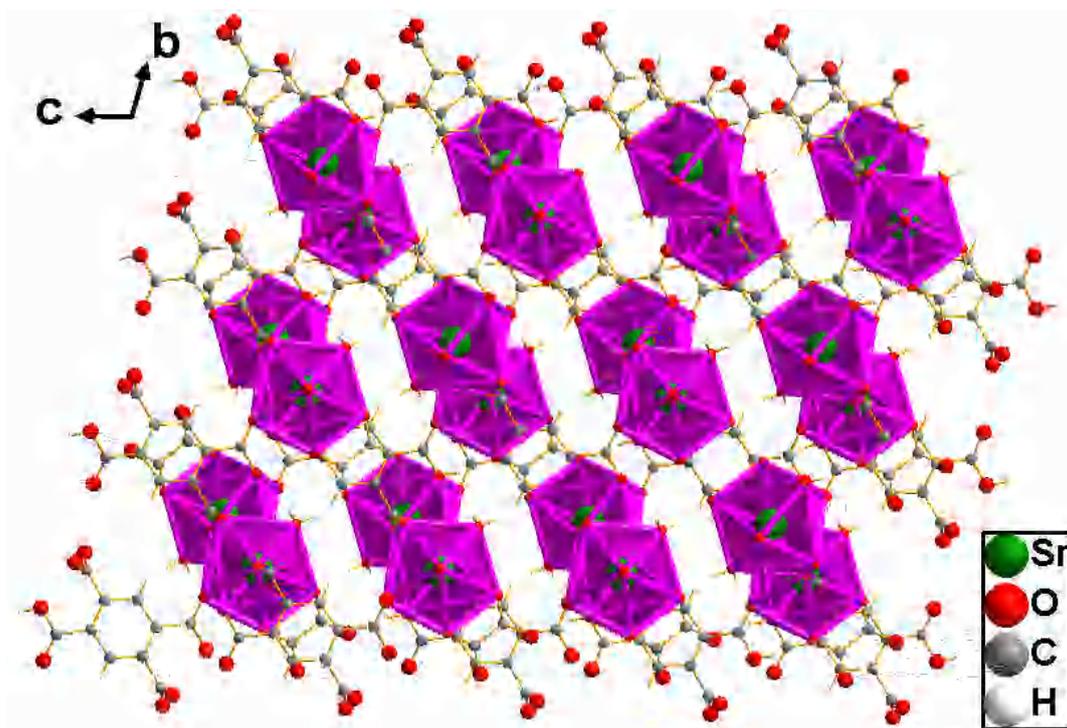


Figure III-6: Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{b}$ .



**Figure III-7:** Projection de la structure dans le plan (bc).

#### a) Le polyèdre de coordination du strontium

La coordinence de l'atome de strontium est ici de neuf lorsque l'on considère de longueur de liaison inférieure à 3.22 Å (tableau III-3). L'atome de strontium est entouré par six atomes d'oxygène [O1, O1<sup>iv</sup>, O2<sup>i</sup>, O2<sup>iv</sup>, O3<sup>iii</sup> et O4<sup>ii</sup>] de quatre ligand H<sub>2</sub>btec et deux atomes d'oxygènes de groupements oxalate Ox (O5<sup>iii</sup> et O6) et une molécule d'eau de coordination (O1W) (tableau III-3, Figure III-8a). Cependant, il faut remarquer que la distance entre le strontium et l'oxygène O3 du ligand H<sub>2</sub>btec est significativement plus longue (3.2513 (8) Å) que les valeurs trouvées pour les huit autres liaisons Sr–O (2.5012(8)-2.7612(7) Å ; moyenne : 2.609 Å). Quand l'atome O3 du ligand H<sub>2</sub>btec est volontairement retiré de l'environnement du Sr, le polyèdre SrO<sub>9</sub> prend alors la forme d'un prisme trigonale bicapé [d'après l'analyse des angles O–Sr–O, selon les critères de Haigh [10] (l'écart entre les 17<sup>ème</sup> et 18<sup>ème</sup> angles O–Sr–O est substantiel) (Tableau III-3). Un environnement similaire a été rapporté récemment pour les atomes de Sr : (SrO8) dans [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> [11]. De plus, dans [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, la valeur moyenne de 2.676 Å déduite des neuf plus proches interactions entre le strontium et les oxygène [2.5012(8)-3.2153(8)] Å est en accord avec celle calculée à partir du programme de Valence [12] pour une coordinence de neuf

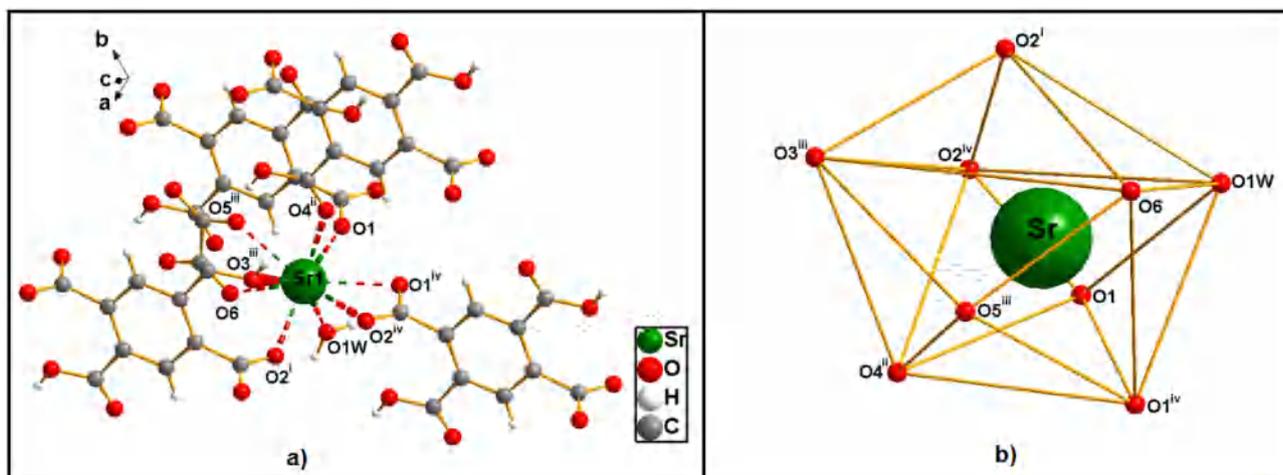
entouré par des oxygène, i.e. 2.675 Å; la somme des valence de liaisons qui est ici égale a 2.22 u.v. est proche à la charge formelle de Sr<sup>+2</sup>.

La coordinence 9 des atomes de strontium a été mentionnée dans la littérature, par exemple, dans le teteranion pyromellitate de strontium hydrate [Sr<sub>2</sub>(btcc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> [13], où la plus longue distance Sr–O a été observée entre le strontium et l'atome d'oxygène du ligand btcc [3.022(2) Å]. Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (Tableau III-3, Figure III-8b), dont la position capée est occupée par un oxygène O2<sup>i</sup> du ligand H<sub>2</sub>btcc, et à une distance de l'atome Sr égale à 2.5263 (7) Å et du premier plan carré à 1.63 Å. La géométrie du polyèdre SrO<sub>9</sub> est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale (D<sub>4d</sub>- $\bar{8}$  2m).

**Tableau III-3:** Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans la composé (1).

Distances Sr—O (Å)					
Sr1—O1	2.5109 (7)	Sr1—O2 <sup>iv</sup>	2.7023 (7)	Sr1—O5 <sup>iii</sup>	2.6181 (7)
Sr1—O1 <sup>iv</sup>	2.7612 (7)	Sr1—O3 <sup>iii</sup>	3.2153 (8)	Sr1—O6	2.6377 (7)
Sr1—O2 <sup>i</sup>	2.5263 (7)	Sr1—O4 <sup>ii</sup>	2.6148 (7)	Sr1—O1W	2.5012 (8)
Angles O—Sr—O (°)					
O1W—Sr1—O1	77.03 (2)	O1W—Sr1—O2 <sup>iv</sup>	92.93 (3)	O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	66.56 (2)
O1W—Sr1—O2 <sup>i</sup>	83.69 (2)	O1—Sr1—O2 <sup>iv</sup>	112.13(9)	O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	65.46 (2)
O1—Sr1—O2 <sup>i</sup>	160.64(2)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O2 <sup>iv</sup>	66.70 (2)	O6—Sr1—O3 <sup>iii</sup>	97.71 (2)
O1W—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	146.31(2)	O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O2 <sup>iv</sup>	80.07 (2)	O2 <sup>iv</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	76.62(19)
O1—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	75.36 (2)	O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O2 <sup>iv</sup>	137.44(2)	O1 <sup>iv</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	118.27 (2)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O4 <sup>ii</sup>	121.96(2)	O6—Sr1—O2 <sup>iv</sup>	146.54(2)		
O1W—Sr1—O5 <sup>iii</sup>	129.18(2)	O1W—Sr1—O1 <sup>iv</sup>	73.19 (2)		
O1—Sr1—O5 <sup>iii</sup>	86.72 (2)	O1—Sr1—O1 <sup>iv</sup>	65.48 (2)		
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O5 <sup>iii</sup>	107.19(2)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	107.31(2)		
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O5 <sup>iii</sup>	67.90 (2)	O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	78.00 (2)		
O1W—Sr1—O6	72.18 (3)	O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	140.61(2)		
O1—Sr1—O6	93.95 (2)	O6—Sr1—O1 <sup>iv</sup>	142.90(2)		
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O6	81.69 (2)	O2 <sup>iv</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	47.78(19)		
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O6	128.48(2)	O1—Sr1—O3 <sup>iii</sup>	138.91(2)		
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O6	61.19 (2)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	60.44 (2)		

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



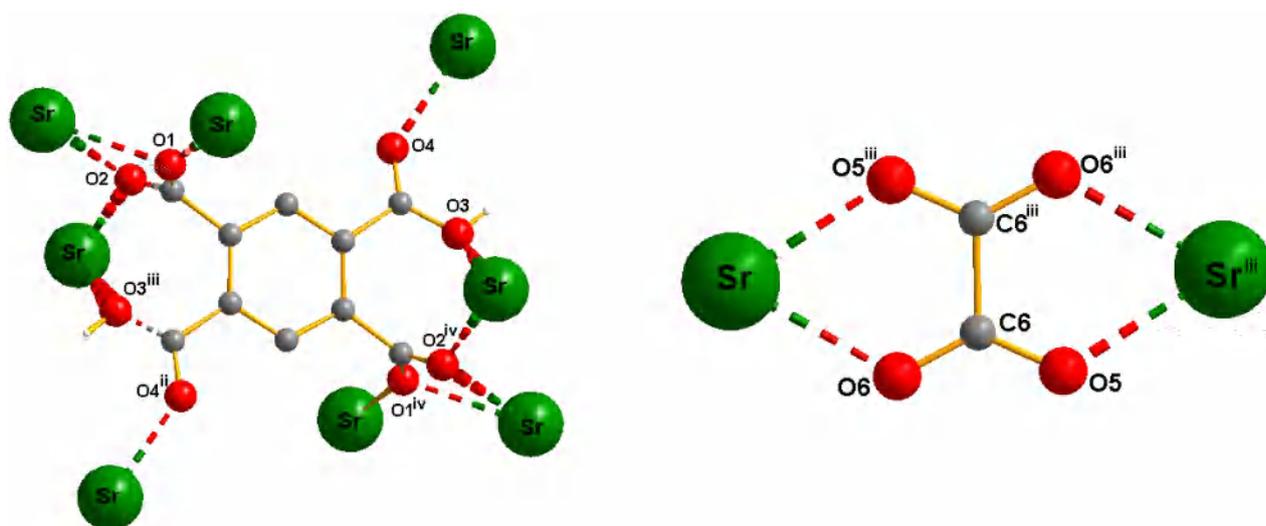
**Figure III-8 :** (a) *l'environnement de l'atome Sr dans la structure  $[Sr_2(H_2btcc)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$*  ; (b) *le polyèdre de strontium décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée*. Code de symétrie: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z-1$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+1$

On peut toutefois mesurer la déviation de la symétrie 'idéale' de l'antiprisme d'Archimède monocapée  $SrO_8(H_2O)$  dans la structure  $[Sr_2(H_2btcc)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$  par analyse de ces deux faces carrées de l'antiprisme. Premièrement, la déviation standard de planéité de la face  $[O_2^{iv}, O_3^{iii}, O_6, O_1W]$  capée par  $O_2^i$  est  $0.051 \text{ \AA}$  contre  $0.562 \text{ \AA}$  pour la deuxième face  $[O_1, O_1^{iv}, O_4^{ii}, O_5^{iii}]$ . Cependant, les quatre atomes d'oxygène de la première face carré présentent des arrêtes O–O moins régulières [ $3.029\text{--}4.424 \text{ \AA}$ ] par rapport à la deuxième face [ $2.858\text{--}5.064 \text{ \AA}$ ]. La déformation de l'un des deux faces carrées est aussi observable à partir des angles des torsions autour des atomes d'oxygène. Notamment, la comparaison entre deux séries d'angle de torsion confirme une déformation beaucoup plus marquée dans la deuxième face carrée [ $\pm 3.926^\circ$  contre  $\pm 22.3^\circ$  pour l'autre plan]. Les déviations des angles de  $90^\circ$  dans les deux faces carrées est inférieur à  $3.65^\circ$  par contre l'angle diédrale entre les deux plans est de  $6.98^\circ$ . Ces résultats montrent la faible déformation du polyèdre  $SrO_8(H_2O)$ .

### b) Les ligands $H_2btcc$ et oxalate

Dans cette structure, le ligand est sous forme entièrement déprotonée  $H_2btcc^{2-}$ . Il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique. La fonction hydroxy est en O3 et, de ce fait, la liaison C5–O3 est la plus longue des liaisons C–O ( $1.3115(8) \text{ \AA}$ ) (Figure III-9). On retrouve la plus courte : C4–O3 =  $1.2281(10) \text{ \AA}$  tandis que les deux autres : C1–O1 et C–O2 sont intermédiaires, égales à  $1.2526(9) \text{ \AA}$  et  $1.2558(9) \text{ \AA}$

respectivement. Les longueurs de liaisons C–C de  $H_2btec^{2-}$  varient de 1.3904(10) à 1.5099(10) Å, et les angles de liaison O–C–O de 123.86(7) à 126.98(7)° et O–C–C de 115.30(7) à 118.06 (6)° sont en bon accord de celles trouvées dans la littérature [14]. En mode de coordination, il ponte les ions Sr(II) selon le mode dodécadentate  $\mu_{12}$  (Figure III-9). Chacun de ses groupements carboxylates est coordonné de façon cis-trans ou Z,E-type bis-mono-bis-chélatant pontant:  $(\eta^1-\eta^1-\eta^2-\eta^2-\mu_6)$  donnant ainsi un mode de coordination  $\mu$ -12 bis-mono-bis-bidentate pontant  $(\eta^1-\eta^1-\eta^2-\eta^2-\mu_6) - (\eta^1-\eta^1-\eta^2-\eta^2-\mu_6)-\mu_{12}$ . Ce mode de coordination est connu est a déjà été reporté dans la littérature [15-16]. A travers ce mode de coordination on voit que les quatre groupements carboxylates ne sont pas coplanaires avec le cycle aromatique puisqu'ils forment entre eux un angle dièdre :  $\tau = 4.862^\circ$ . L'oxalate  $C_2O_4^{2-}$  quant lui adopte son mode de coordination habituel  $\mu$ -2 bis-bidentate pontant chélatant  $(\eta^1-\eta^1-\mu_2) - (\eta^1-\eta^1-\mu_2)$  (Figure III-9).



**Figure III-9:** Modes de coordination des ligands  $H_2btec$  et  $C_2O_4^{2-}$ . Code de symétrie: (ii)  $x, y, z-1$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+1$

### c) Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau du composé (1)

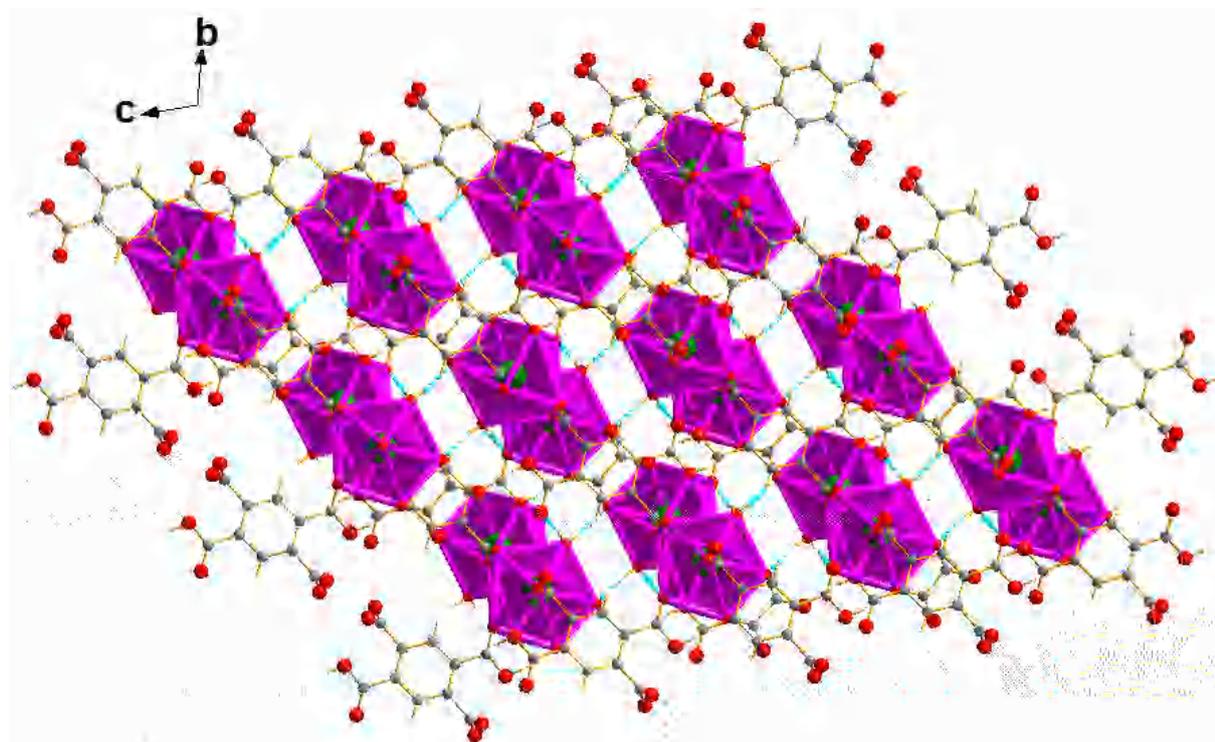
La cohésion dans le cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O–H...O, elles sont observés entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ligands  $H_2btec$  d'une part et les ligands  $H_2btec$  et l'oxalate d'autre part, l'ensemble forment un réseau tridimensionnel (Figure III-10).

On a trois liaisons hydrogène de type O-H...O avec des angles de 168° et 175° et des distances donneur-accepteur variant entre 2.5446(4)- 2.9594(5) Å. L'une de ces deux liaisons est observée entre l'atome donneur O3 du ligand H<sub>2</sub>btec et l'atome accepteur O5<sup>vii</sup> du groupement oxalate, c'est la liaison la plus forte avec une distance donneur-accepteur de 2.5446 (4) Å. Les deux autres sont observées entre l'atome donneur O1W de la molécule d'eau et les deux atomes accepteurs O6<sup>v</sup> et O4<sup>vi</sup> des groupements carboxylates des ligands H<sub>2</sub>btec et oxalate, respectivement. Elles sont faibles avec une distance donneur-accepteur de 2.7973 (4) Å et 2.9594 (5) respectivement [17] (Tableau III-4).

**Tableau III-4:** Les liaisons hydrogène dans le composé [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]*n*

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O1W—H1W...O6 <sup>v</sup>	0.85	1.95	2.7973 (4)	172
O1W—H2W...O4 <sup>vi</sup>	0.84	2.12	2.9594 (5)	175
O3—H33...O5 <sup>vii</sup>	0.877(16)	1.677(15)	2.5446 (4)	168

**Codes de Symétrie:** (v)  $-x + 2; -y; -z + 2$ ; (vi)  $-x + 1; -y; -z + 2$ ; (vii)  $-x + 2; -y + 1; -z + 3$ .

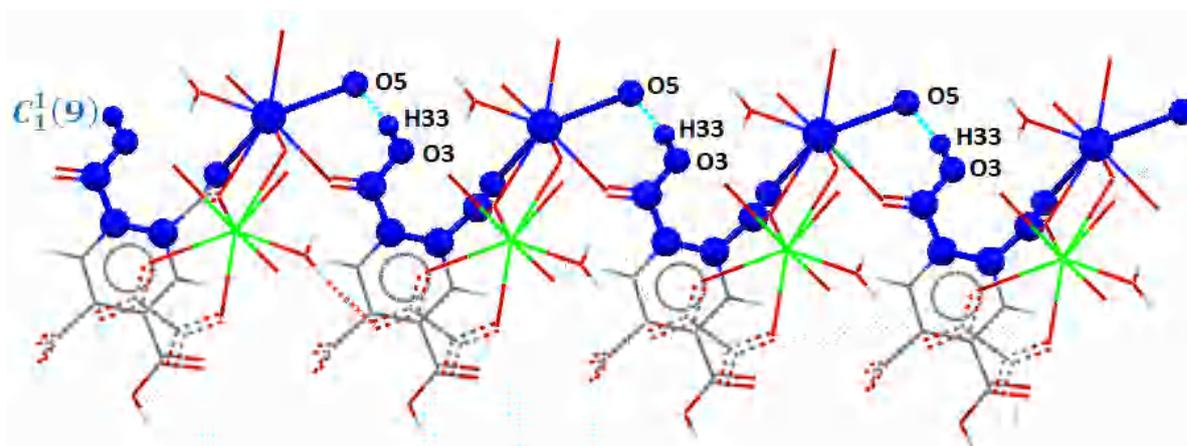


**Figure III-10 :** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (1).

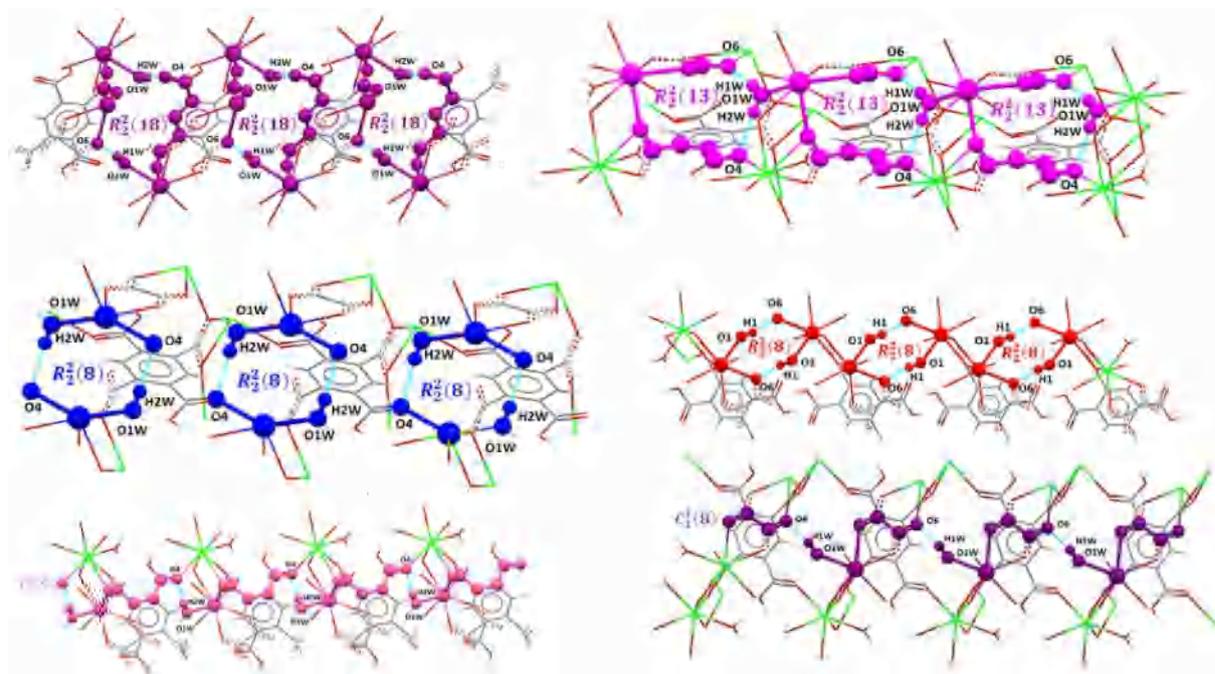
▪ **Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans le composé (1)**

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [18] de la structure a été réalisé à l'aide du programme Mercury [9] qui permet l'obtention des graphes quantitatif et qualitatif. Ainsi le graphe de modèle des liaisons hydrogène dans cette structure donne trois modèles de motifs C, S et R. Quelques exemples sont illustrés dans les Figure III-11-12.

Les trois liaisons hydrogène de ce composé se combinent deux à deux pour former le graphe binaire dont les motifs sont de type R et C avec des degrés variés :  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(13)$ ,  $R_2^2(18)$ ,  $C_1^1(8)$  et  $C_1^1(9)$ , respectivement.



**Figure III-11:** Les chaînes  $C_1^1(9)$  dans le composé (1).

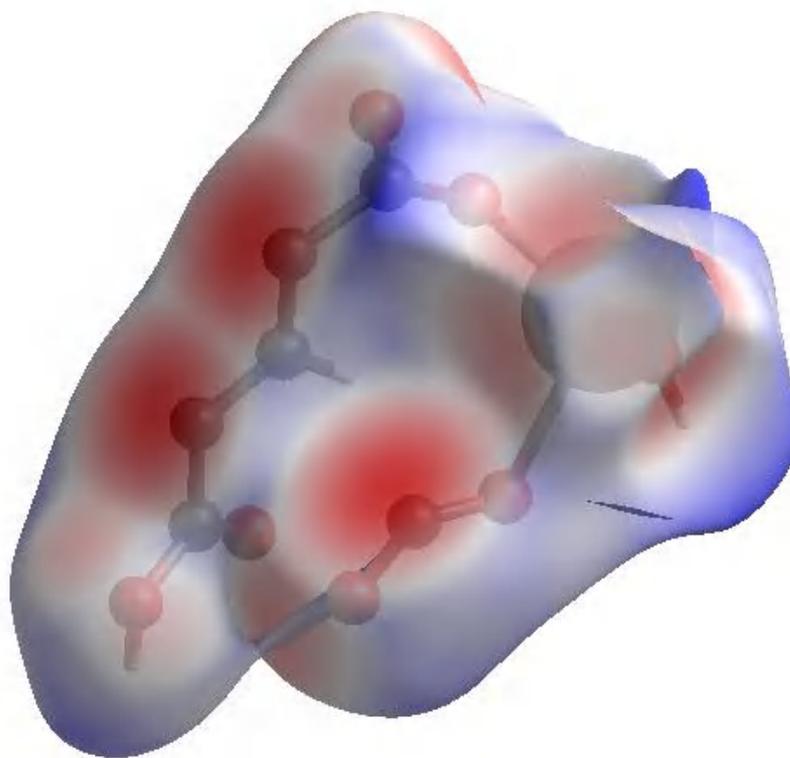


**Figure III-12:** Modèles de motifs de type R et C du graphe des liaisons hydrogène dans composé (1).

#### ▪ Analyse de surface Hirshfeld

Pour bien visualiser les interactions intermoléculaires dans le cristal, il est utile de représenter la surface d'Hirshfeld [19]. La surface d'Hirshfeld est la surface délimitée autour d'une molécule suivant la distribution électronique le séparant des molécules du cristal. Par définition, elle représente l'ensemble des points où le rapport entre la densité promoléculaire et la densité du procrystal est supérieure ou égale à 0,5 [20]. L'analyse de cette surface est réalisée avec le logiciel Crystal Explorer [21]. Le  $d_{norm}$  par exemple est une façon de représenter cette surface. Elle permet de faire une représentation impliquant des distances des contacts normalisés dans l'analyse. Une représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du composé (1) est montrée sur la Figure III-13. Cette figure fait apparaître un gradient de couleur utilisé pour illustrer la nature ou le type d'interaction intermoléculaire existant entre la surface de la molécule analysée et les atomes des molécules avoisinantes. Les surfaces blanches indiquent des contacts de types H...H et C...H avec des distances égales à la somme des rayons de van der Waals. Les couleurs rouges et bleues quant à elles indiquent

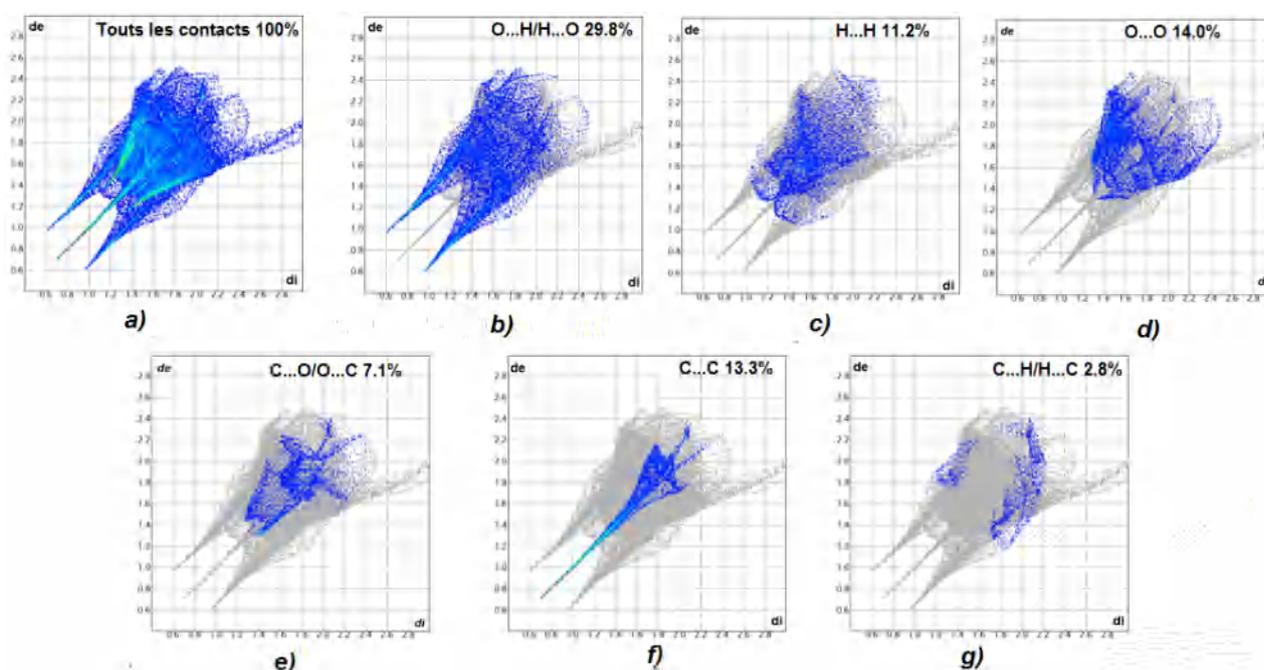
respectivement des distances courtes (contacts rapprochés O...H/H...O qui sont les plus dominant) ou plus longues (pas de contact) que les rayons de van der Waals [22].



**Figure III-13** : Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du composé (1) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.

Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld constituent aussi une autre manière de représenter les informations contenues dans la structure cristalline. Elles permettent de mettre en évidence les différents types d'interactions observées dans le cristal avec distribution de tous les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) sous forme de graphique [23, 24]. L'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé (1) est montrée sur la Figure III-14a et celles des contacts O...H/H...O, H...H, C...C, H...C/C...H, C...O/O...C sont illustrées respectivement sur les Figures 14b à 14f avec leurs contributions relatives à la surface d'Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure III-14b représente les contacts O...H/H...O entre les atomes d'hydrogènes situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut à gauche et en bas à droite avec ( $d_i+d_e$ )  $\sim 2\text{\AA}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (29.8%).

Le graphique représenté dans la Figure III-14c illustre l’empreinte 2D des points ( $d_i+d_e$ ) associés aux atomes d’hydrogène ( $r_{vdw} = 1,10 \text{ \AA}$ ). Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l’origine selon la diagonale et qui correspond à  $d_i \sim d_e \sim 1,10 \text{ \AA}$ , ce qui révèle non seulement la présence de contacts rapprochés H...H mais est également caractéristique de la présence de liaison hydrogène cyclique des acides carboxyliques [25] déjà mentionnée via la formation des motifs  $R_2^2(8)$  et  $R_2^2(18)$  au sein du composé. Ces contacts H...H représentent 11.2% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts: O...O (14.0%, Figure III-14d), C...O/O...C (7.1%, Figure III-14e), C...C (13.3%, Figure III-14f) et H...C/C...H (2.8%, Figure III-14g).



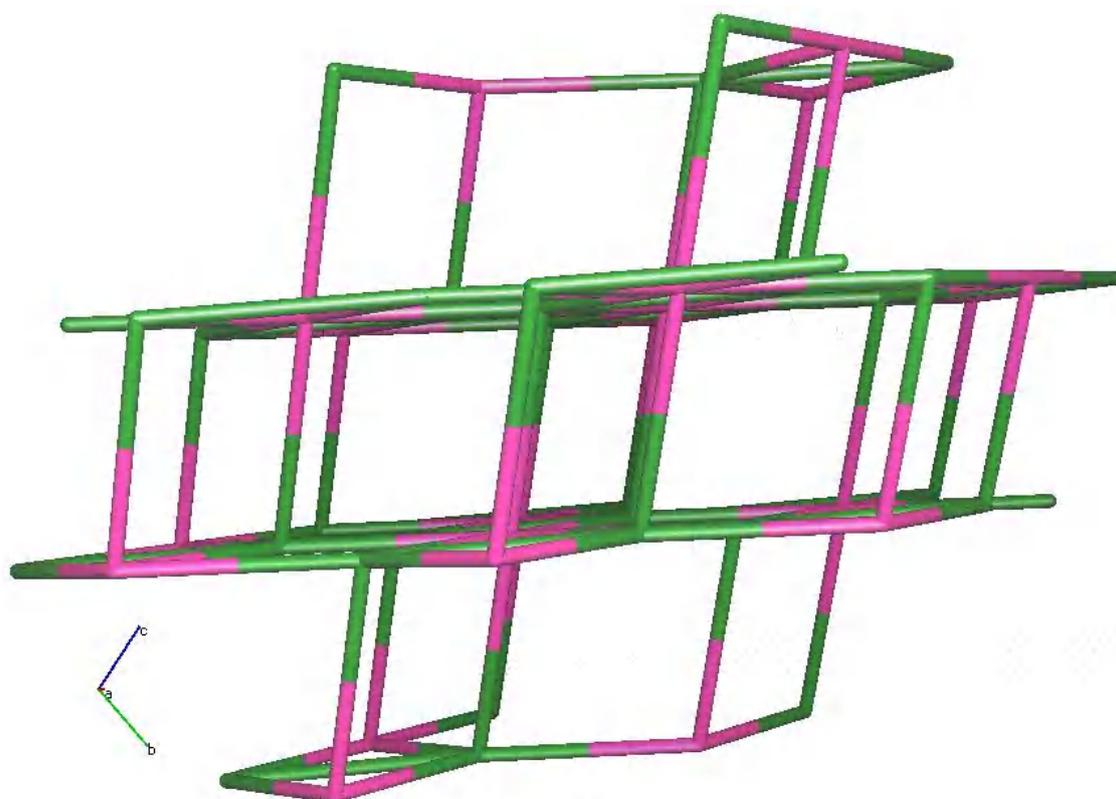
**Figure III-14:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (1): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...O/O...C (e) C...C (f) et C...H/H...C (g).

### d) L’analyse topologique

La simplification du réseau est un outil permettant une comparaison aisée de la structure avec les systèmes de type  $A_xB_y$  plus simple et représente une base commune pour comparer les topologies des polymères de coordinations, une même topologie pouvant laisser apparaître des structures très différentes chimiquement. L’étude de la topologie des polymères

de coordination et des MOF tout particulièrement, dont les bases ont été établies par A. F. Wells [26] tend à établir de façon rationnelle les liens entre les propriétés de tels complexes et les réseaux qu'ils forment. Pour ce faire, il y a depuis deux dizaines d'années un effort de référencement de la topologie des polymères de coordination connus ayant permis d'énumérer un grand nombre, de définir des topologies « par défaut » pour un certain nombre de structures [27] et a établi les bases de la discipline visant à préparer des matériaux de géométries ciblées, nommée reticular chemistry. L'attribution mathématique de la topologie d'un réseau 3D peut se faire à l'aide de logiciel TOPOS [28], ce dernier permettant de retrouver d'autres structures à la même topologie à l'aide de bases de données intégrantes notamment celles du « **Reticular Chemistry Structure Resource** ».

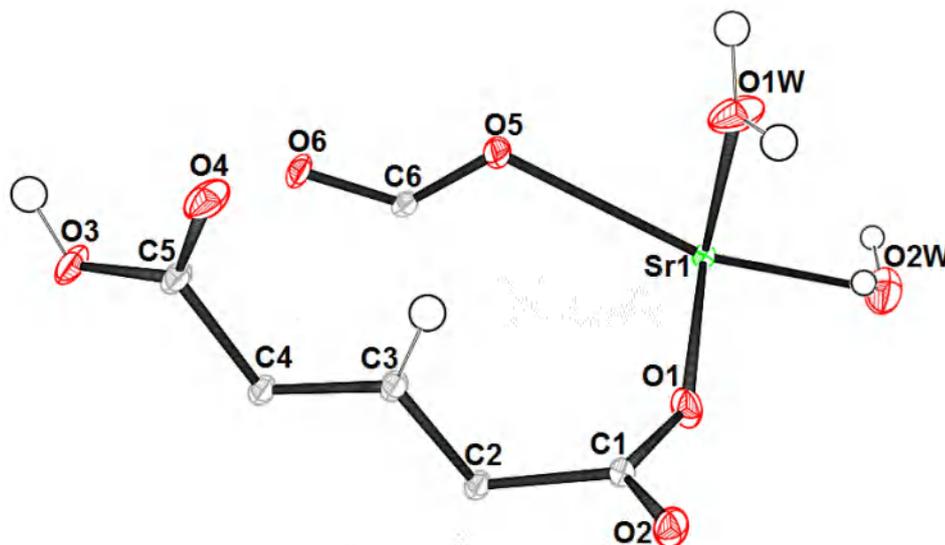
Ainsi le polymère de coordination  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  est composé d'un assemblage de colonnes organiques et inorganique le long de l'axe a. Afin d'en déterminer une topologie, on peut considérer le nœud issue du centroïde du complexe ainsi que le nœud issue du ligand, formant un réseau à deux nœuds **5,8-c** avec une stœchiométrie **(5-c)2(8-c)** (Figure III-15). Le point symbole (Schläfli) pour ce réseau est:  $\{3^2.4^{10}.5^8.6^4.7^4\}-\{3^2.4^6.5^2\}_2$ .



**Figure III-15:** Représentation topologique de la structure  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

### III-2-4-2 Le composé $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (2)

Le second composé cristallise dans le système monoclinique le groupe d'espace  $C2/c$ . L'unité asymétrique de  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  se compose d'un seul atome de strontium, un dianion pyromellitate ( $\text{H}_2\text{btec}^{2-}$ ) génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, un ion oxalate centrosymétrique et deux molécule d'eau de coordination (Figure III-16).



**Figure III-16:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La structure  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  est construite à l'aide de polyèdre  $\text{SrO}_9$  partageant des atomes d'oxygène pour former des unités inorganiques dimériques, ces unités sont connectées par les ligands pyromellitate et oxalate pour former un réseau bidimensionnel hybride inorganique-organique.

La structure cristalline  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  peut être décrite à partir de l'arrangement des dimères  $[\text{Sr}_2\text{O}_{16}]$  formée par la mise en commun de l'arrête O1–O2 de deux polyèdres  $[\text{SrO}_9]$ . Les dimères se connectent via le ligand pyromellitate selon en mode de coordination bis-mondentate, pour former une structure polymérique 2D se développant dans le plan (010) (Figure III-18). Ces derniers se déploient parallèlement à la direction [100] (Figure III-19). Ces couches sont à leurs tours interconnectées par l'oxalate pour générer l'architecture tridimensionnelle finale. Le réseau ainsi formé possède des canaux unidimensionnels (dimensions :  $12.31 \times 7.05 \text{ \AA}$ ) le long de l'axe de c (Figure III-20).

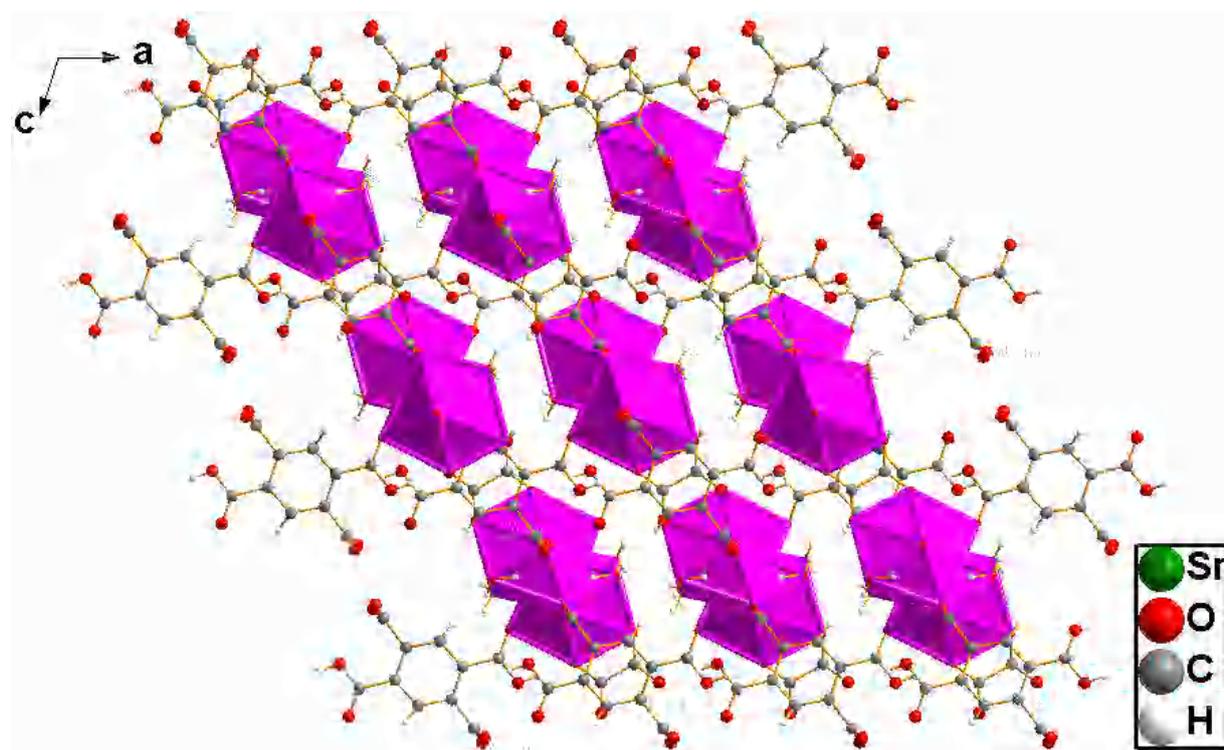


Figure III-18 : Projection de la structure (2) suivant l'axe  $\vec{b}$ .

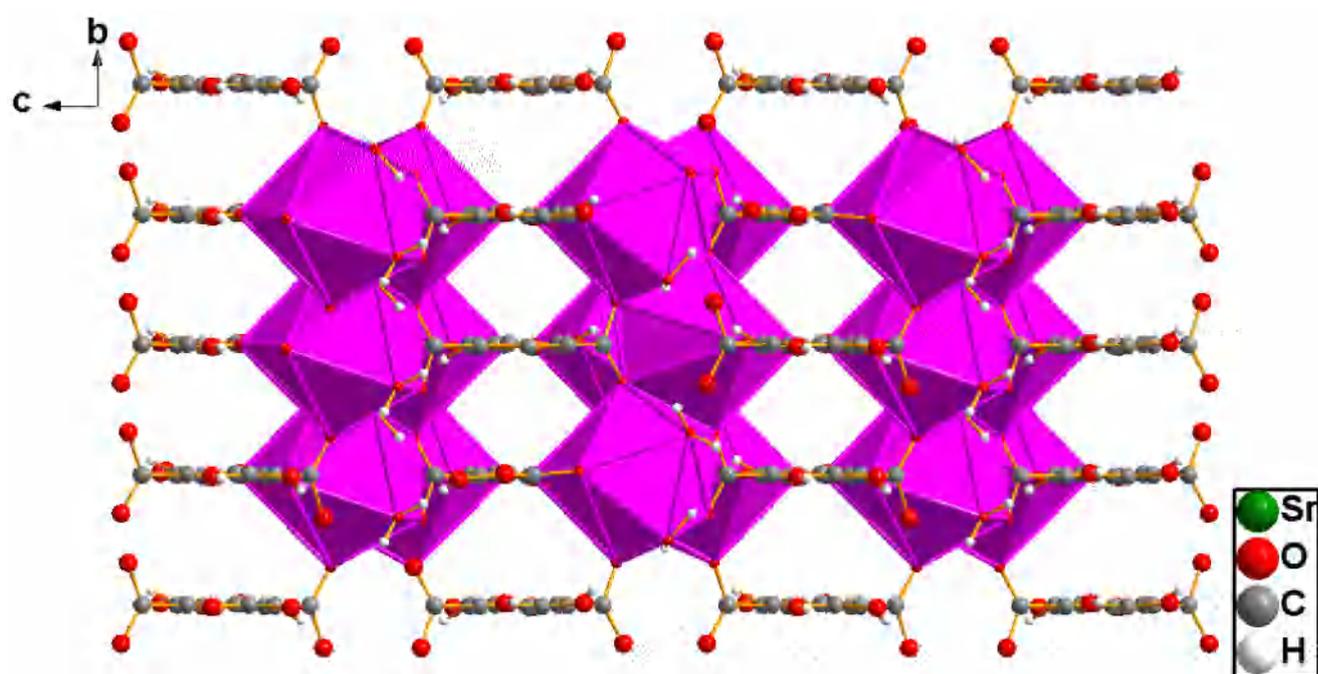


Figure III-19 : Projection de la structure (2) suivant l'axe  $\vec{a}$ .

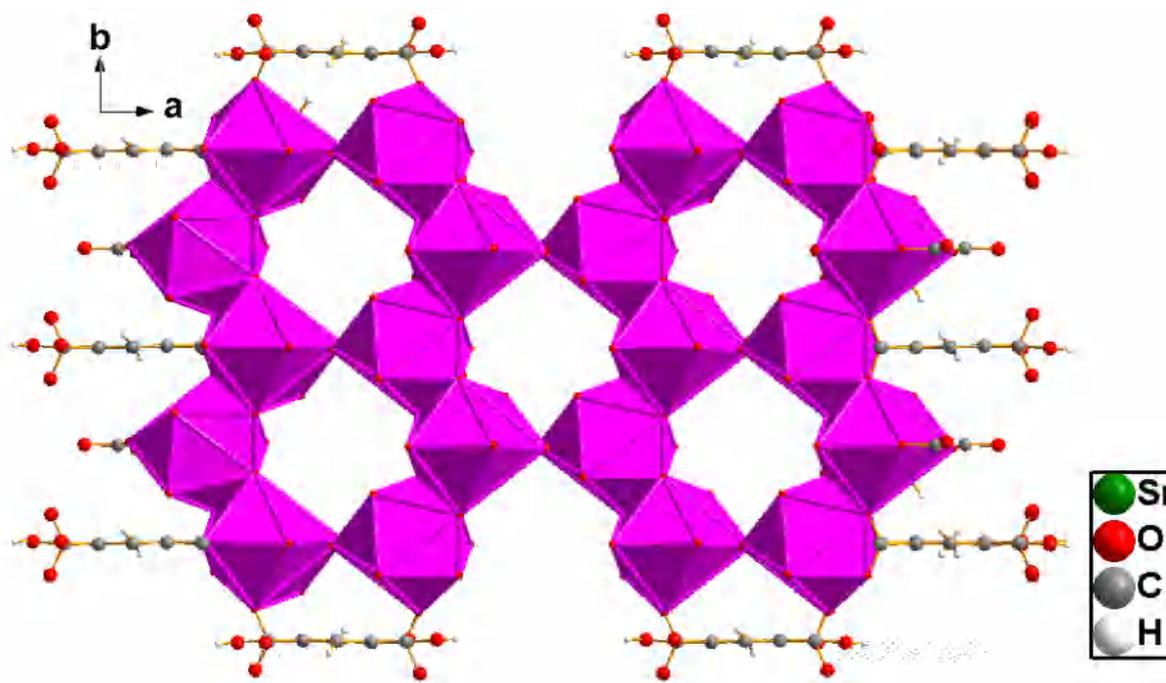


Figure III-20 : Projection de la structure (2) suivant l'axe  $\vec{c}$ .

#### a) Le polyèdre de coordination du strontium

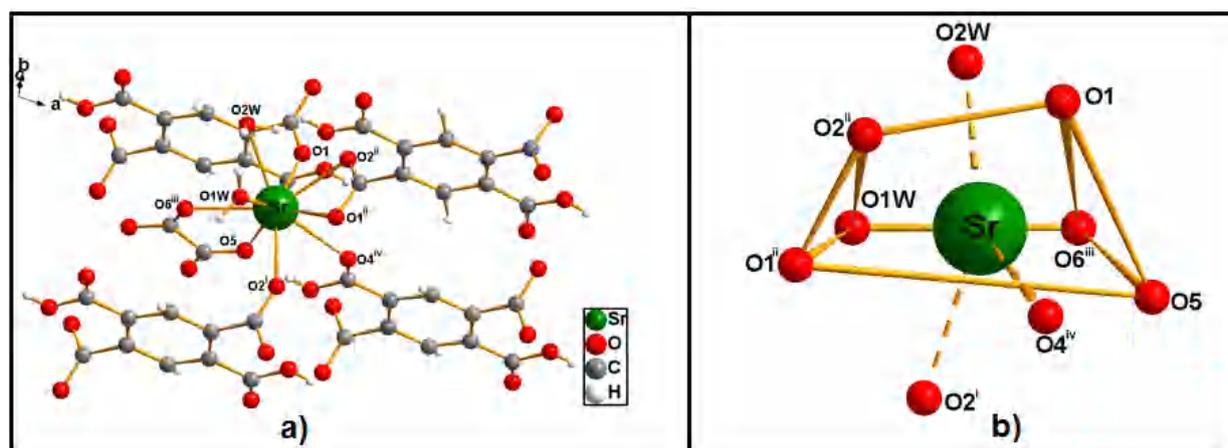
L'atome de strontium est à cinq atomes d'oxygène ( $O1$ ,  $O1^{ii}$ ,  $O2^i$ ,  $O2^{ii}$ ,  $O4^{iv}$ ) du ligand pyromellitate ( $H_2btec$ ), deux atomes d'oxygène ( $O5$ ,  $O6^{iii}$ ) du ligand l'oxalate et enfin deux atomes d'oxygène ( $O1W$ ,  $O2W$ ) provenant de deux molécules d'eau de coordination (tableau III-5 ; Figure III- 21a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricapé (Figure III-21b). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale  $D_{3h}$ . Les trois oxygènes  $O2^i$ ,  $O4^{iv}$  et  $O2W$  occupent les trois positions cappées et ils sont distants des faces latérales du prisme respectivement de 1.823(7) Å, 1.675(7) Å et 1.763(7) Å. En effet, l'angle entre les deux faces triangulaires formées par les plans ( $O1W$ ,  $O1^i$ ,  $O2^{ii}$ ) et ( $O1$ ,  $O5$ ,  $O6^{iii}$ ) est de 26.76°, et les angles entre ces faces et le plan formés par les atomes tricapés ( $O2^i$ ,  $O4^{iv}$ ,  $O2W$ ) sont de 41.73° et 40.59°, respectivement. Les distances Sr–O sont comprises 2.524(10) et 3.004(6) Å. Elles sont comparables à celles trouvées dans le polyèdre de strontium du composé (1). La valeur calculée par la méthode de valence [12] pour un atome de strontium nonacoordinée de 2.675 Å, cette dernière valeur est très proche à la distance moyenne ; 2.666(6) Å. Dans l'entité binucléaire, les deux atomes de strontium sont reliés via deux ponts oxo, avec la liaison Sr–O1 (2.524(10) Å) plus courte que Sr–O2 (2.546(7) Å). En conséquence, les deux atomes métalliques partageant une arête commune ( $O1$ – $O2$ ),

sont distants de 4.3977(8) Å, et les angles Sr...Sr...Sr sont tous la même valeur : 106.72(4)°. Ces valeurs sont comparables à celles trouvés dans les carboxylate de strontium [29].

**Tableau III-5:** Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans la composé (2).

Distances Sr—O (Å)					
Sr1—O1	2.524 (10)	Sr1—O1 <sup>ii</sup>	2.823 (10)	Sr1—O6 <sup>iii</sup>	2.699 (6)
Sr1—O2 <sup>i</sup>	2.546 (7)	Sr1—O4 <sup>iv</sup>	3.004 (6)	Sr1—O1W	2.536 (8)
Sr1—O2 <sup>ii</sup>	2.675 (7)	Sr1—O5	2.622 (6)	Sr1—O2W	2.567 (8)
Angles O—Sr—O (°)					
O1—Sr1—O1W	137.5 (3)	O1—Sr1—O6 <sup>iii</sup>	102.9 (3)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O4 <sup>iv</sup>	78.9 (2)
O1—Sr1—O2 <sup>i</sup>	148.8 (3)	O1W—Sr1—O6 <sup>iii</sup>	76.0 (2)	O2W—Sr1—O4 <sup>iv</sup>	138.3 (3)
O1W—Sr1—O2 <sup>i</sup>	71.9 (3)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O6 <sup>iii</sup>	93.7 (2)	O5—Sr1—O4 <sup>iv</sup>	65.51 (2)
O1—Sr1—O2W	69.2 (3)	O2W—Sr1—O6 <sup>iii</sup>	72.7 (3)	O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O4 <sup>iv</sup>	81.1 (2)
O1W—Sr1—O2W	70.2 (3)	O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O6 <sup>iii</sup>	59.75 (2)	O6 <sup>iii</sup> —Sr1—O4 <sup>iv</sup>	125.11 (2)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O2W	141.8 (3)	O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O6 <sup>iii</sup>	148.7 (2)	O1 <sup>ii</sup> —Sr1—O4 <sup>iv</sup>	90.1 (2)
O1—Sr1—O5	79.6 (3)	O1—Sr1—O1 <sup>ii</sup>	115.2 (2)		
O1W—Sr1—O5	129.1 (3)	O1W—Sr1—O1 <sup>ii</sup>	60.8 (3)		
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O5	86.4 (3)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O1 <sup>ii</sup>	65.0 (3)		
O2W—Sr1—O5	114.2 (3)	O2W—Sr1—O1 <sup>ii</sup>	99.7 (3)		
O1—Sr1—O2 <sup>ii</sup>	67.6 (3)	O5—Sr1—O1 <sup>ii</sup>	146.1 (3)		
O1W—Sr1—O2 <sup>ii</sup>	91.2 (3)	O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O1 <sup>ii</sup>	48.2 (3)		
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O2 <sup>ii</sup>	109.51(3)	O6 <sup>iii</sup> —Sr1—O1 <sup>ii</sup>	135.7 (2)		
O2W—Sr1—O2 <sup>ii</sup>	76.1 (3)	O1—Sr1—O4 <sup>iv</sup>	69.9 (3)		
O5—Sr1—O2 <sup>ii</sup>	139.7 (2)	O2 <sup>1W</sup> —Sr1—O4 <sup>iv</sup>	145.3 (2)		

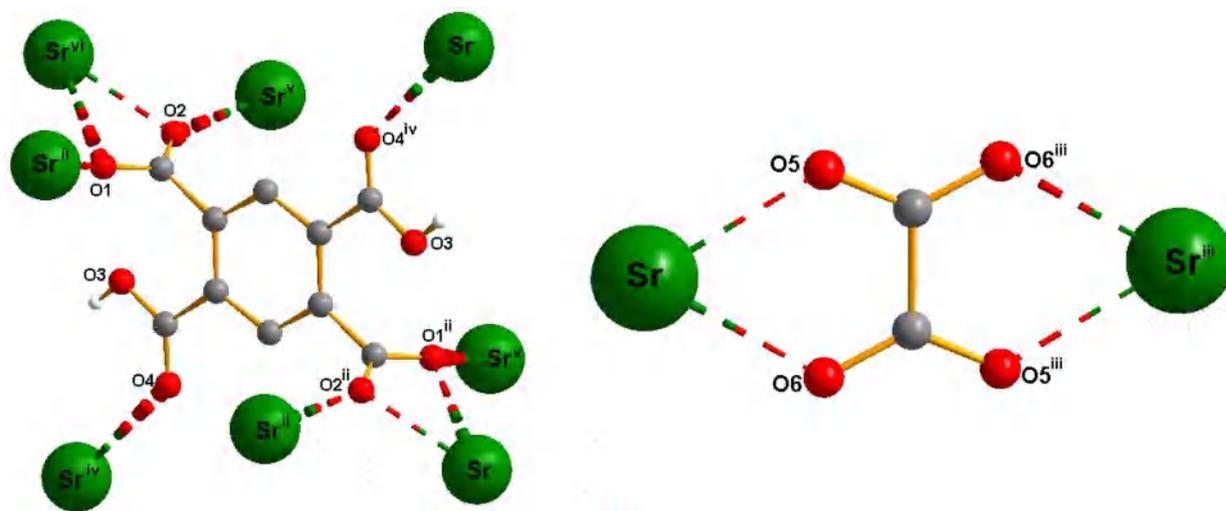
**Codes de symétrie :** (i)  $x, y-1, z$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, -y-1, -z$ ; (iv)  $-x+3/2, -y-1/2, -z$ .



**Figure III-21 :** (a) l'environnement de l'atome Sr dans la structure  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]n$ ; (b) le polyèdre de strontium décrit comme un prisme triangulaire tricappée. Code de symétrie: (i)  $x, y-1, z$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, -y-1, -z$ ; (iv)  $-x+3/2, -y-1/2, -z$ .

**b) Les ligands H<sub>2</sub>btec et oxalate**

Dans cette structure, le ligand est sous forme entièrement déprotonée H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup>. Il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique. La fonction hydroxy est en O3 et, de ce fait, la liaison C5–O3 est la plus longue des liaisons C–O (1.311 (7) Å) (Figure III-9). On retrouve la plus courte : C5–O4= 1.214 (9) Å tandis que les deux autres : C1–O1 et C–O2 sont intermédiaires, égales à 1.255 (9) Å et 1.254 (9) Å respectivement. Les longueurs de liaisons C–C de H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> varient de 1.395(9) à 1.512(10) Å, et les angles de liaison O–C–O de 123.1(8) à 126.9(7)° et O–C–C de 114.3(7) à 118.8 (8)° sont en bon accord avec la littérature [14]. En mode de coordination, il pontre les ions Sr(II) selon le mode décadentate μ<sub>10</sub> (Figure III-21). Chacun de ses groupements carboxylates est coordonné de façon cis-trans ou Z,E-type bis-mono-bis-bidentate pontants: (η<sup>1</sup>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-μ<sub>5</sub>) donnant ainsi un mode de coordination μ-10 bis-mono-bis- bidentate pontants (η<sup>1</sup>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-μ<sub>5</sub>) - (η<sup>1</sup>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-μ<sub>5</sub>)-μ<sub>10</sub>. Ce mode de coordination est connu est a déjà été reporté dans la littérature [15-16]. Les angles dièdres entre le plan du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylates qui lui sont attachés (C5, O3, O4) et (C1, O1, O2) sont respectivement de 8.6 et 33,5°. L'oxalate adopte son mode de coordination habituel bis-bidentate chélatant μ<sub>2</sub>:η<sup>1</sup>-η<sup>1</sup>/μ<sub>2</sub>:η<sup>1</sup>-η<sup>1</sup>.



**Figure III-21:** Modes de coordination des ligands H<sub>2</sub>btec et C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Code de symétrie: (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, -y-1, -z$ ; (iv)  $-x+3/2, -y-1/2, -z$ ; (v)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1, -y, -z$ .

c) Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau du composé (2)

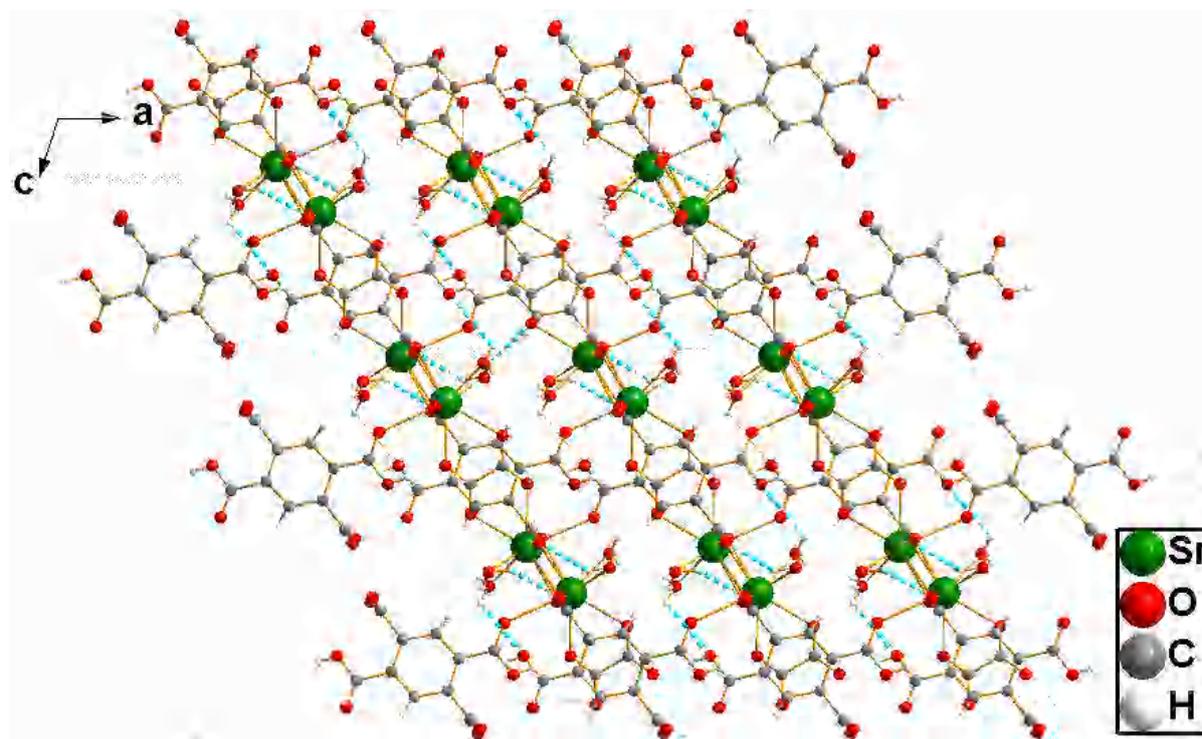
Les grandeurs caractéristiques des molécules d'eau sont rassemblées dans le Tableau III-6. Les molécules d'eau jouent un rôle important dans la cohésion du réseau structural, d'une part comme ligand pour le cation métallique et, d'autre part, parce qu'elles participent aux liaisons hydrogène avec l'entité organique. Il est auparavant nécessaire de rappeler que le terme de liaison hydrogène est donné à un système de deux liaisons, une liaison donneuse O—H et une liaison accepteuse H...O, pour lequel la liaison donneuse est plus courte que la liaison accepteuse [17].

La tridimensionnalité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type : O—H<sub>H2btec</sub>...O, O—H<sub>H2btec</sub>...O<sub>ox</sub> et O—H<sub>eau</sub>...O (tableau III-6). Brown a montré qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre un atome d'oxygène donneur et un atome d'oxygène accepteur est inférieure à 2.73 Å. Dans le cas présent, et en se basant sur le critère de Brown [17], on mit en évidence deux liaisons hydrogène forte et trois liaisons hydrogène faible (Figure III-22).

**Tableau III-6:** Les liaisons hydrogène dans le composé [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]*n*

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
<b>O1W—H1A...O4</b>	0.88	2.28	2.937 (13)	132
<b>O1W—H1B...O1W</b>	0.88	2.59	2.949 (13)	105
<b>O2W—H2A...O4<sup>vii</sup></b>	0.87	2.48	2.815(12)	104
<b>O2W—H2B...O2W</b>	0.87	1.86	2.634(16)	148
<b>O3—H3A...O5<sup>iv</sup></b>	0.82	1.66(15)	2.474 (9)	175

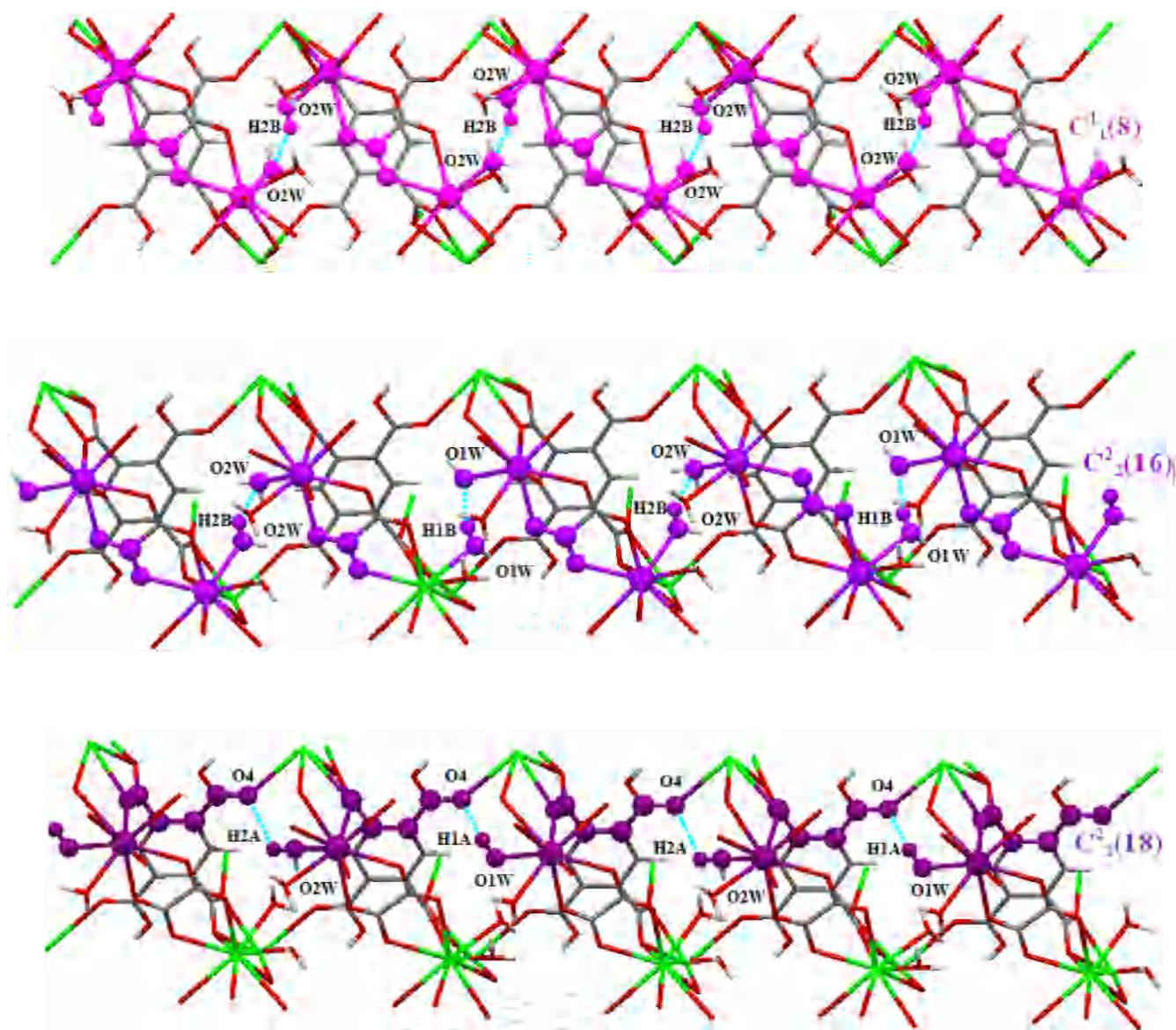
**Codes de symétrie** : (iv)  $-x+3/2, -y-1/2, -z$ ; (vii)  $x, y+1, z$ .



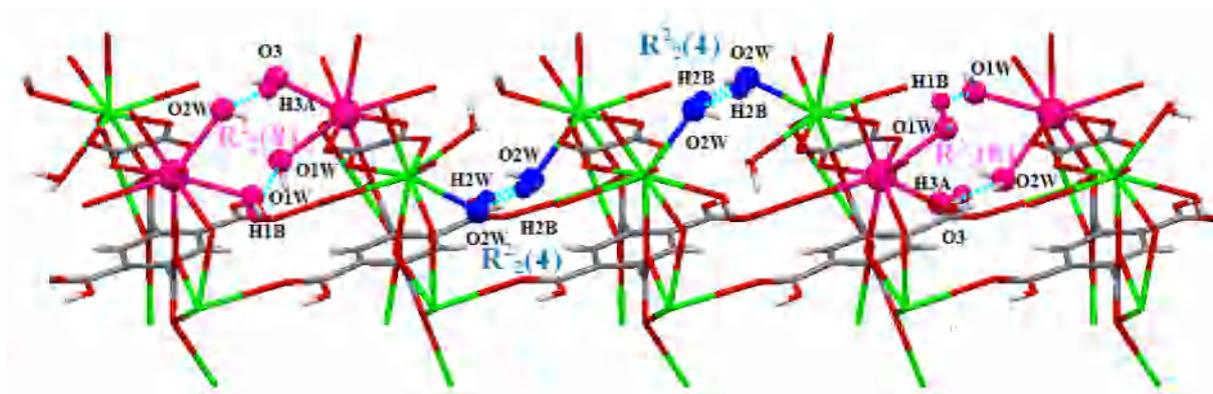
**Figure III-22:** Réseau de liaisons hydrogène dans composé (2).

▪ **Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans composé (2)**

Les liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et le groupe carboxylate du  $H_2btec$  et oxalate  $O-H_{H_2btec} \dots O$ ,  $O-H_{H_2btec} \dots O_{ox}$  et  $O-H_{eau} \dots O$  (tableau III-6) relient les molécules, formant des motifs sont de type R et C avec des degrés variés :  $R_2^2(4)$ ,  $R_2^2(8)$ ,  $C_1^1(8)$ ,  $C_2^2(16)$  et  $C_2^2(18)$ , respectivement (Figure III-23 et III-24).



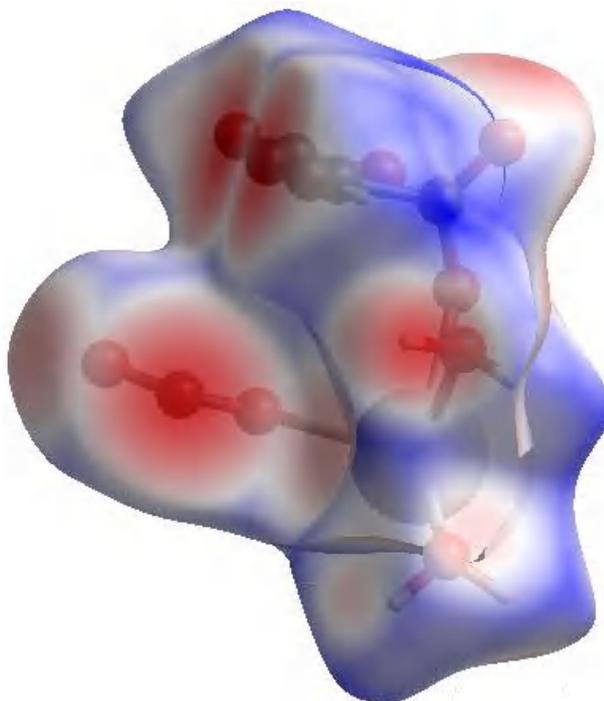
**Figure III-23:** Les chaînes infinies  $C^1_1(8)$   $C^2_2(16)$  et  $C^2_2(18)$  présentées dans le composé (2).



**Figure III-24:** Les cycles  $R^2_2(4)$  et  $R^2_2(8)$  présentées dans le composé (2).

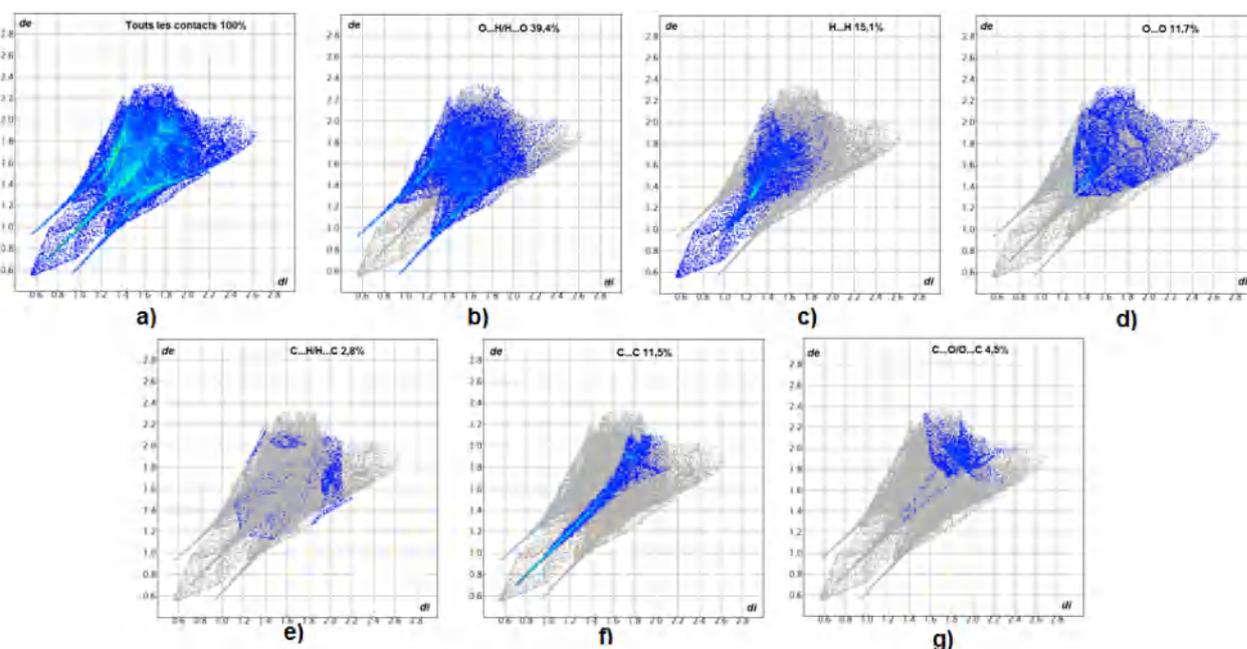
▪ **Analyse de surface Hirshfeld**

La surface de Hirshfeld, cartographiées avec  $d_{norm}$ , et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (2) ont été générés en utilisant toujours le programme *Crystal Explorer 3.1* [21]. La contribution relative de différents contacts intermoléculaires dans le composé (2) est illustrée par la Figure III-25.



**Figure III-25:** Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du composé (2) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.

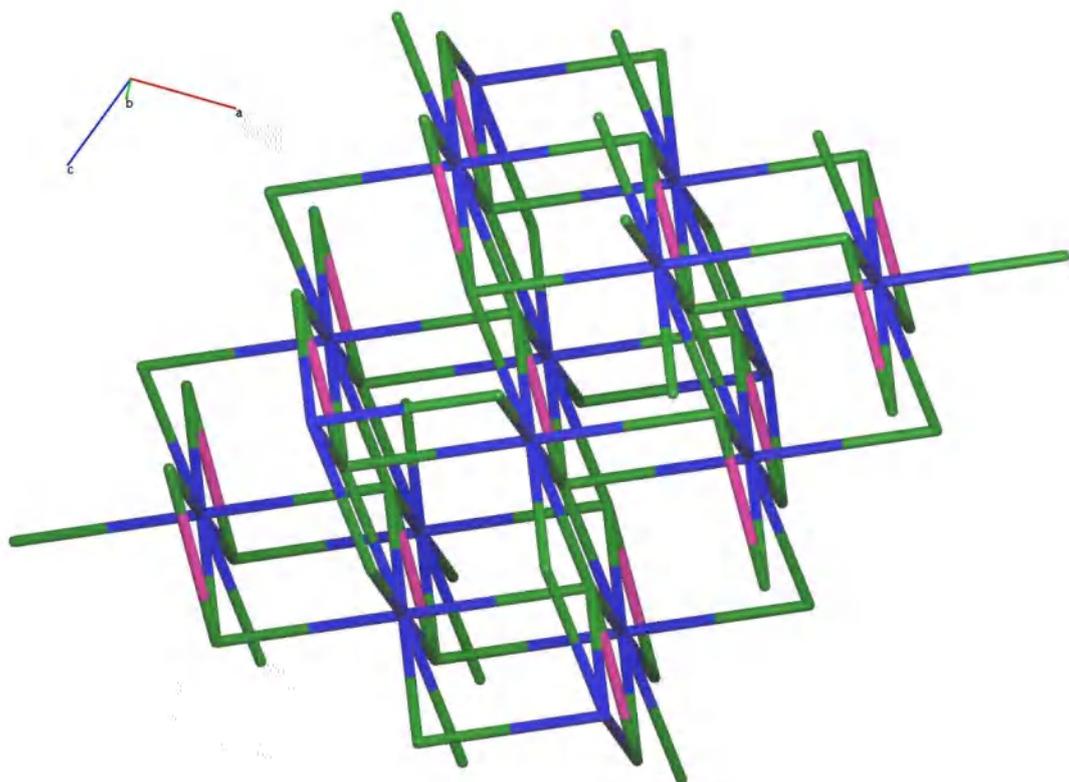
Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés [23, 24]. La Figure III-26a illustre l’empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure III-26b représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d’oxygène situés à l’extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 2\text{Å}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (39,4%). Le graphique représenté dans la Figure III-26c illustre l’empreinte 2D des points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) associés aux atomes d’hydrogène. Ces contacts H...H représentent 15,1% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts: O...O (11,7%, Figure III-26d), C...H/H...C (2,8 %, Figure III-26e), C...C (11,5% Figure III-26f) et C...O/O...C (4,5 %, Figure III-26g).



**Figure III-26:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (2): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).

**d) L'analyse topologique**

Le polymère de coordination formé par  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  montre que chaque ligand  $\text{H}_2\text{btec}$  relie huit unités Sr (II) adjacentes, tandis que chaque atome Sr relie cinq ligands  $\text{H}_2\text{btec}$  et deux ligands oxalate, respectivement. Sur la base de cette simplification, la structure de (2) peut être décrite comme un réseau à trois nœuds (2,5,8) avec le point symbole pour ce réseau est:  $\{4^{12}.6^{12}.8^4\}-\{4^8.6^2\}_2\{4\}$  (Figure III-27).



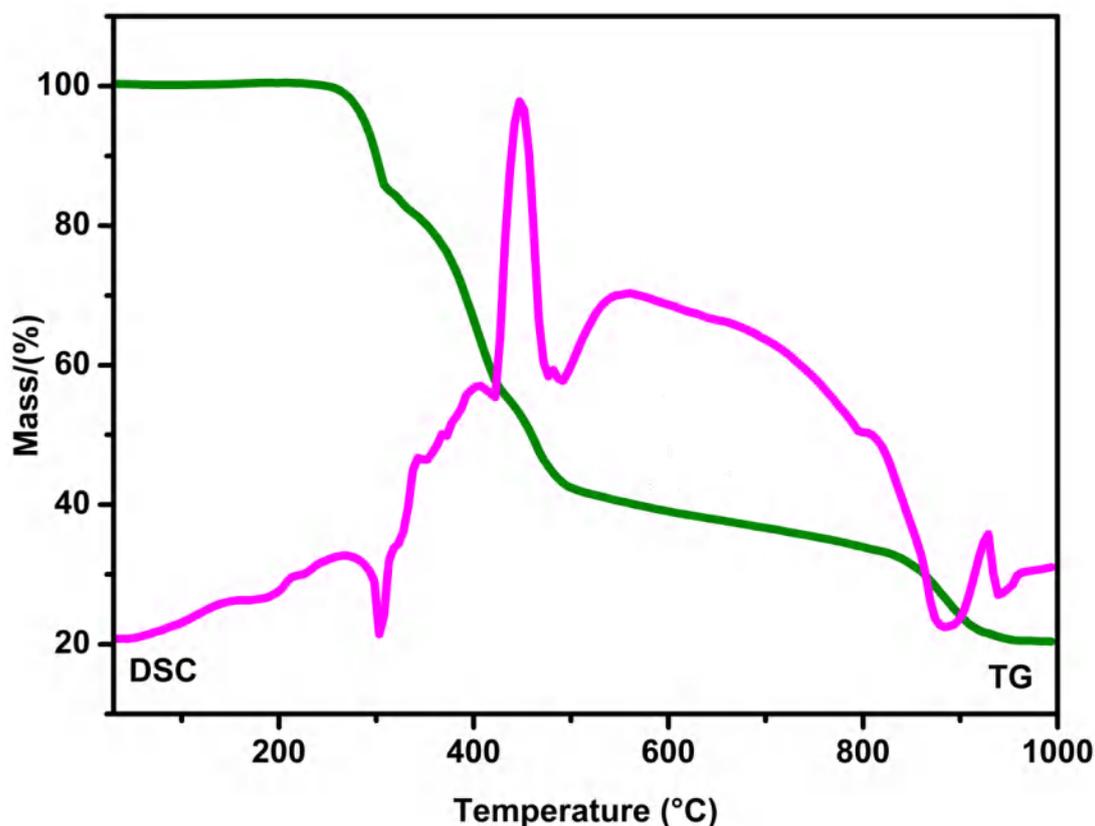
**Figure III-27:** Représentation topologique de la structure  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ .

**III-2-5 Analyse thermique des composés 1 et 2**

Afin de déterminer plus précisément les différentes phases présentes dans la décomposition des composés **1** et **2**, des mesures par analyse thermique différentielle couplées à une analyse thermogravimétrique sont réalisées (Figure III-28).

La Figure III-28 montre que le composé (**1**) est stable jusqu'à 238°C. La courbe TG peut être décomposée selon un processus à quatre étapes significatives. La première étape se produit de 238 à 307°C, avec une perte de masse de 14,16%, cela est dû au départ total d'une molécule d'eau de coordination et la décomposition du ligand oxalate. Cette décomposition

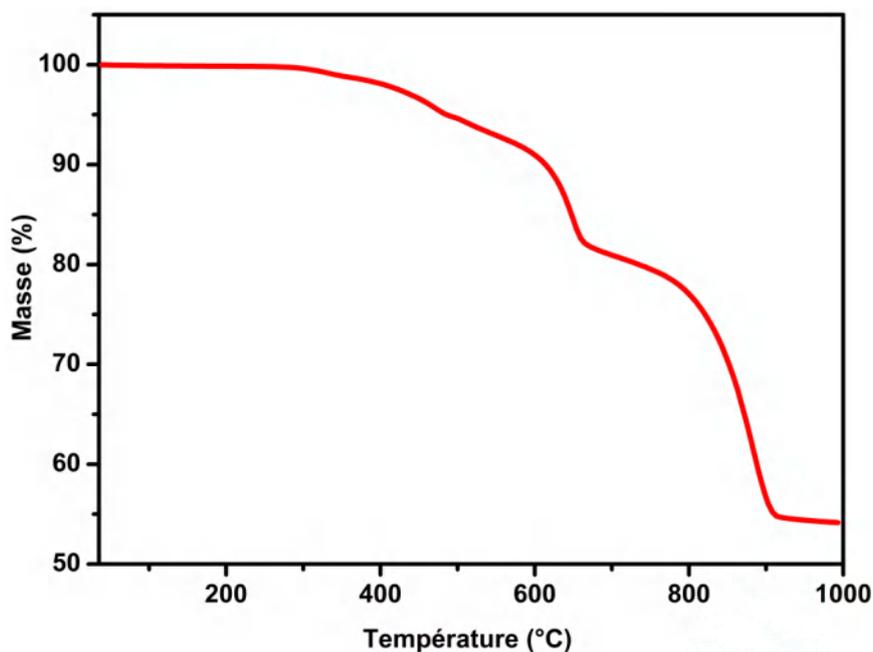
décelée par un pic endothermique aigü, donne un composé intermédiaire à 307°C. La deuxième perte de masse de 55,78%, se produisant en deux étapes entre 422 et 506 °C, correspond à la décomposition du ligand  $\text{H}_2\text{btec}^{2-}$ , et la formation de carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ . Ce qui confirme par la présence un pic exothermique à 451 °C. La décomposition du carbonate de strontium se déroule entre 834 et 935 °C, conduit à la formation d'oxyde de strontium  $\text{SrO}$ . Sur la courbe DSC, un deuxième pic exothermique à 923°C est relative à la destruction des groupements carbonates et à la production d'oxyde simple  $\text{SrO}$ .



**Figure III-28** : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) issue de la décomposition thermique de composé (1) sous azote (vitesse de chauffage 5°C/min).

Le processus de décomposition thermique de composé (2) se divise en trois étapes selon la courbe ATG (Figure III-29). La première perte de masse entre 309 et 484 °C avec une perte de masse de 5,33% (calculé 6,17% en masse), cela est dû au départ total de deux molécules d'eau de coordination. La deuxième étape entre 484-664 °C avec perte de masse env. 12,96% (cal. 12,88%) associés correspond à la décomposition du ligand oxalate. La dernière perte de masse de 27,34%, se produit entre 664 et 918 °C, correspond à la

décomposition du ligand  $\text{H}_2\text{bttec}^{2-}$ , et la formation de d'oxyde de strontium  $\text{SrO}$ . La perte de masse totale est de 45,76%, ce qui correspond à la valeur calculée de 46,11%.



**Figure III-29** : Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique de composé (2) sous flux d'air (vitesse de chauffage 5°C/min).

### III-3 Le composé $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3)

#### III-3-1 Préparation de $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3)

Le composé de potassium hydraté de formule  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  a été synthétisé par voie hydrothermal à partir d'un mélange de  $\text{KNO}_3$  (0.13g, 0.12 mmol), acide pyromellitique  $\text{H}_4\text{bttec}$  (0.043g, 0.2 mmol), acide fumarique (0.105g, 0.9 mmol) et l'eau distillée (10 mL), le mélange a été homogénéisé pendant deux heures. Le mélange homogène a ensuite été transféré dans un autoclave de Téflon de 25 mL et chauffé à 160 °C pendant 3 jours. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux transparents qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

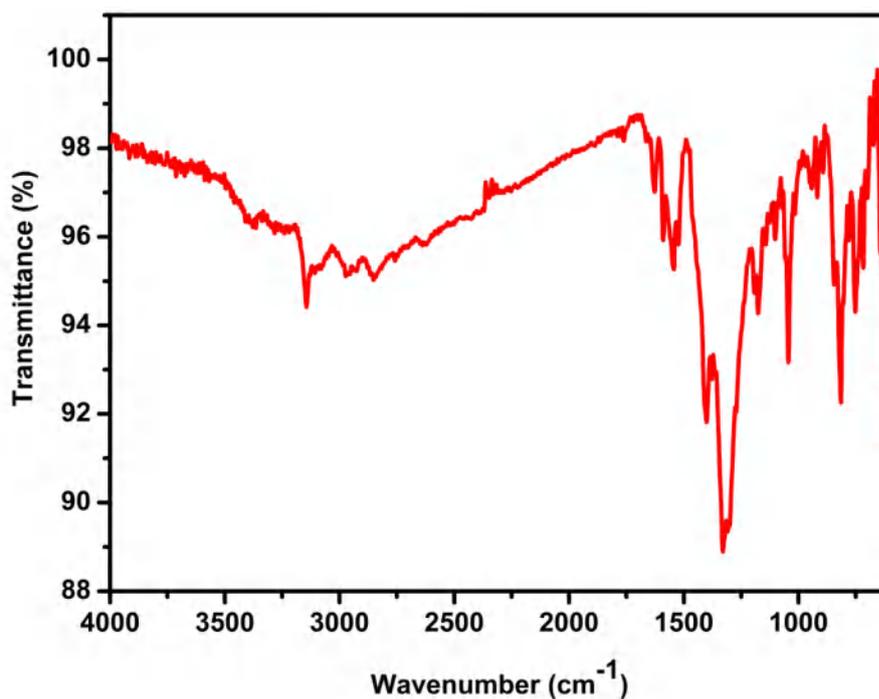
#### III-3-2 Analyses préliminaires

##### a) Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR du composé (3) (Figure III-30) présente des pics entre 3600- 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondants aux molécules d'eau et du groupe hydroxyle de l'acide pyromellitique [30].

Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre  $1373$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique et entre  $1549$  et  $1690\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation asymétrique. Les bandes à environ  $991\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de C–H hors du plan de l'anti-configuration des ligands fumarates [31]. Le pic à  $470\text{ cm}^{-1}$  signifié la vibration de la liaison K-O [32]. La présence des bandes à  $1690\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation (C = O), et les bandes vers  $990\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations de déformation du groupe hydroxyle de l'acide  $\text{H}_4\text{btec}$ . Ces bandes indiquent que l'acide  $\text{H}_4\text{btec}$  est protoné dans le complexe (3).

Afin de déterminer le mode de coordination du composé (3), nous avons procédé au calcul de la différence de fréquence  $\Delta\nu$  entre la vibration d'élongation asymétriques et la vibration d'élongation symétriques du groupe OCO, que nous avons comparé avec les données de la littérature relatives aux différents modes de coordination [1]. Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente deux modes de coordination monodentate et chélate pontant (Tableau III-7).



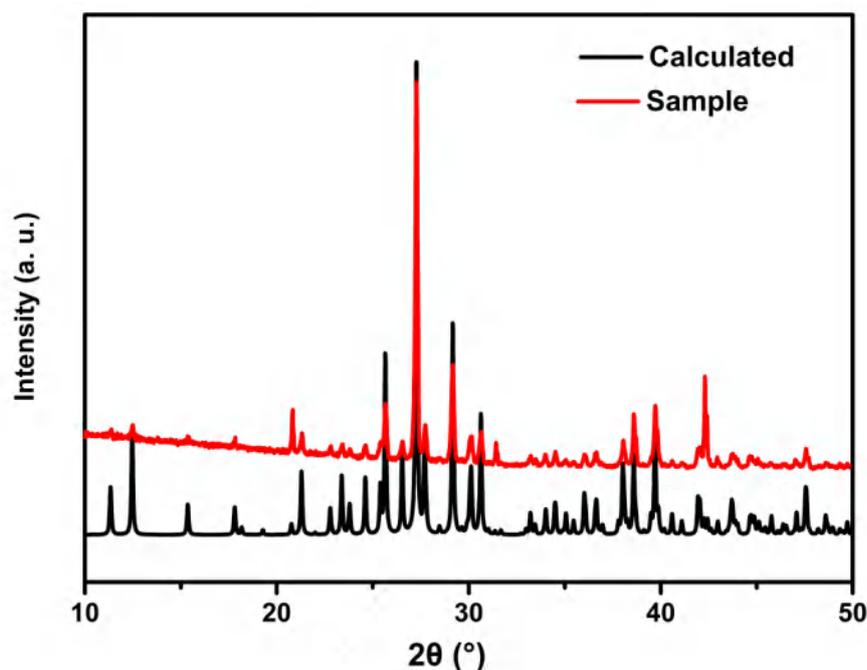
**Figure III-30 :** Spectre IR du Composé (3).

**Tableau III-7:** Modes de coordination du composé  $[K_2(\text{fum})(H_4\text{bttec})(H_2O)_2]_n$  (**3**)

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1373	1549	169	176	pontant
1450	1690	228	240	Monodentate

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

La structure présentée ci-après est issue de l'analyse d'un monocristal préalablement extrait de la solution mère. Afin de pouvoir caractériser ultérieurement le matériau, nous nous sommes assurés que l'échantillon était homogène et monophasé. Nous avons donc procédé à l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un lot de  $[K_2(\text{fum})(H_4\text{bttec})(H_2O)_2]_n$  préalablement broyé. Ce diagramme a ainsi pu être comparé au diagramme simulé de la structure issue du monocristal (Figure III-31).



**Figure III-31:** Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , pas de  $0,013^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de  $[K_2(\text{fum})(H_4\text{bttec})(H_2O)_2]_n$  (rouge) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (noire).

L'accord entre les deux diagrammes est parfait. L'indexation du diagramme de diffraction expérimental avec DICVOL 04 [2], a conduit aux paramètres de maille suivant :  $a = 8.8032 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.1593 (9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.3451 (1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.146 (7)^\circ$  et  $V = 893.935 (1) \text{ \AA}^3$ ; avec les figures de mérites  $M(20) = 92.2$  et  $F(20) = 91.9 (0.0010, 30)$ . Nous pouvons émettre l'hypothèse que la structure reste sensiblement la même au contenu.

### III-3-3 Résolution et affinement de la structure de $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3)

L'enregistrement de données a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) sur un monocristal de dimensions  $(0.21 \times 0.15 \times 0.09) \text{ mm}^3$ . Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.674 et 0.747 à l'aide du programme SADABS [3].

La structure de  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  a été déterminée sur la base de 15178 réflexions, parmi lesquelles 2975 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire  $3.5 \leq \theta \leq 34.5^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants :  $13 \geq h \geq -13$ ,  $26 \geq k \geq -27$ ,  $10 \geq l \geq -10$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-8. Cette structure cristalline a été résolue à l'aide du programme WINGX [6]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR2004 [4]; son affinement final effectuée avec le programme SHELXL2014 [5]. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C ou O) avec des distances O-H et C-H égales à 0.82 Å et 0.93 Å respectivement; et des facteurs d'agitation thermique  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$  ou  $1.5U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{O})$ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe A-3).

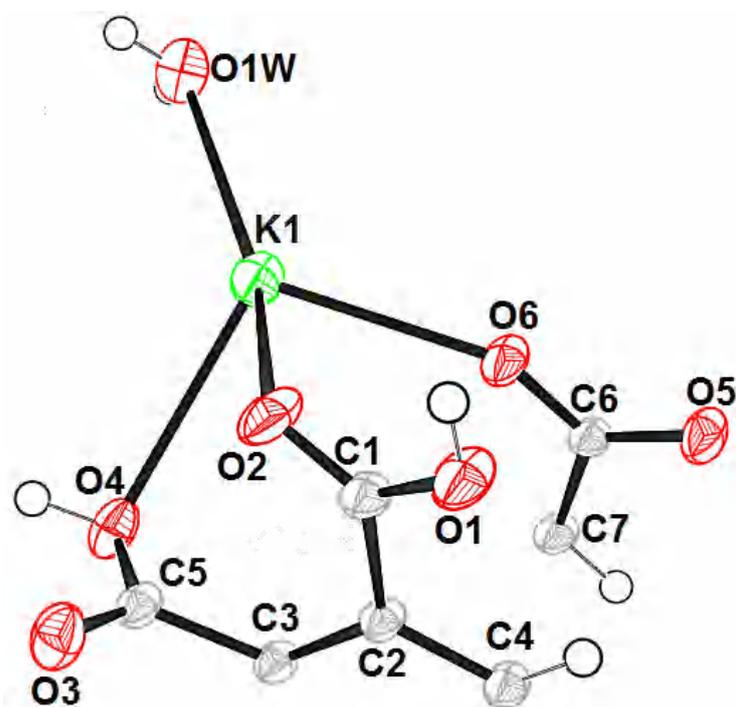
Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [7], Diamond [8] et Mercury [9].

**Tableau III-8:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure  $[K_2(\text{fum})(H_4\text{btec})(H_2O)_2]_n$ .

$[K_2(\text{fum})(H_4\text{btec})(H_2O)_2]_n$	
Formule chimique	$[K_2C_{14}H_{12}O_{14}]$
Masse moléculaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	482.44
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
$a$ (Å)	8.3359 (2)
$b$ (Å)	17.0987 (5)
$c$ (Å)	6.5405 (2)
$\beta$ (°)	110.687 (2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	872.13 (4)
$Z$	2
$d_{\text{calc.}}$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.837
Coefficient d'absorption $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.63
Morphologie	Prisme
Dimension (mm)	0.2 × 0.15 × 0.09
Diffractomètre	Brucker Kappa Apex II
Radiation	Mo $K\alpha$
Température (K)	295
Domaine de $\theta$ (°)	2.5° - 34.5°
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
Facteurs de transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.647 ; 0.747
Nombre de réflexions enregistrées	15178
Nombre de réflexions indépendantes	3759
Réflexions utilisées	2975
Facteur d'accord interne $R_{\text{int}}$	0.035
Domaine de mesures	-13 ≤ $h$ ≤ 13 -27 ≤ $k$ ≤ 26 -10 ≤ $l$ ≤ 10
Paramètres	146
Restreints	0
$\Delta\rho_{\text{max}}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	0.51
$\Delta\rho_{\text{min}}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	-0.46
GooF	1.06
$wR2$	0.120
$R1$	0.041
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	-0.41
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0.51

### III-3-4 Description de la structure de $[K_2(\text{fum})(H_4\text{btec})(H_2O)_2]_n$ (3)

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montrent clairement la formation d'un nouveau composé de coordination. L'unité asymétrique de  $[K_2(\text{fum})(H_4\text{btec})(H_2O)_2]_n$  se compose d'un seul atome de potassium, un ligand  $H_4\text{btec}$  génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, la moitié d'un dianion fumarate ( $\text{fum}$ )<sup>2-</sup> et une molécule d'eau de coordination (Figure III-32).



**Figure III-32:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[K_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

La structure cristalline  $[K_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  peut être décrite à partir d'un arrangement 2D d'atomes de potassium en coordination sept. Comme le montre la Figure III-33, deux ions de potassium  $K^+$  sont liés entre eux par des atomes d'oxygène du ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  et de la molécule d'eau de coordination pour former des chaînes polymériques le long de  $[001]$ . La distance la plus courte entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de  $4.2667(5) \text{ \AA}$  avec un angle  $K-K-K$  de  $100.072(9)^\circ$ . Ces chaînes sont connectées entre elles par le ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  et le ligand fumarate via le mode de coordination monodentate, génère une couche bidimensionnelle parallèle au plan (100) (Figure III-34).

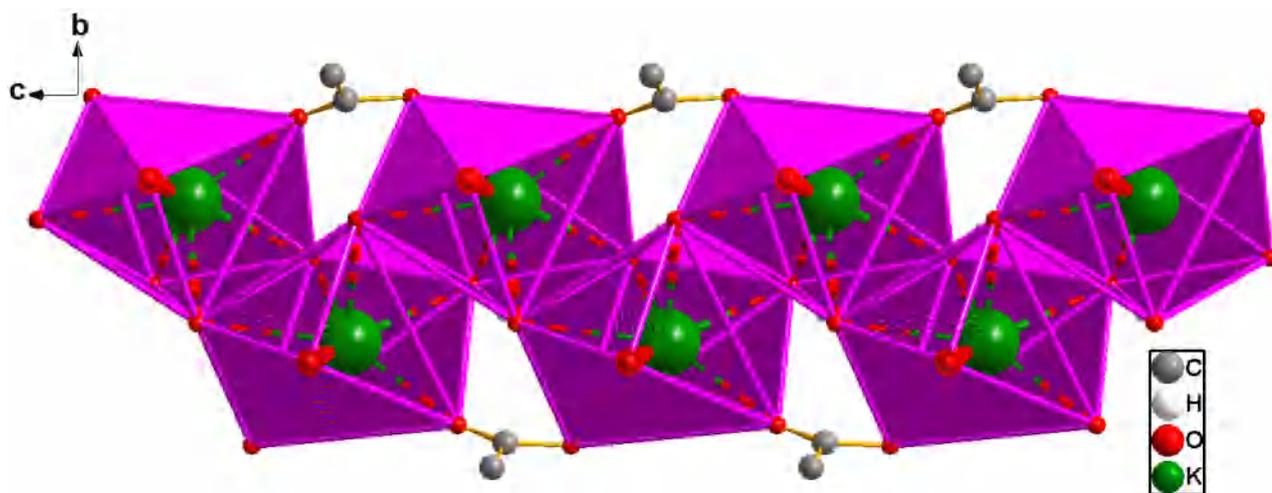


Figure III-33 : les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{c}$  dans le composé (3).

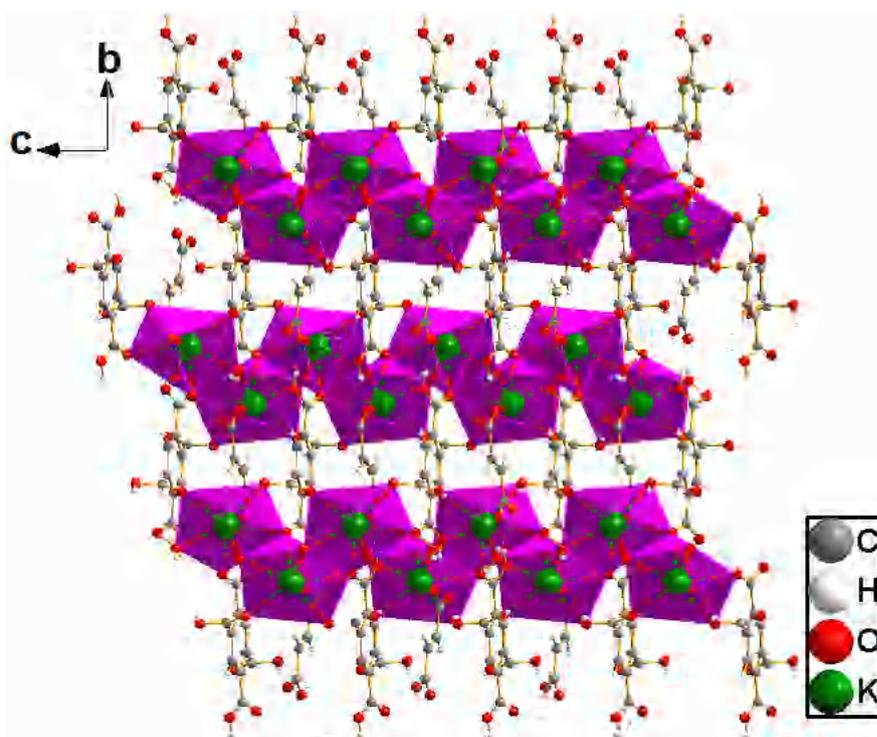


Figure III-34: Projection de la structure dans le plan (bc).

#### a) Le polyèdre de coordination du potassium

L'atome du potassium est lié à quatre atomes d'oxygène de trois ligand  $H_4btec$  ( $O2$ ,  $O2^{iv}$ ,  $O3^{vi}$ ,  $O4$ ) et un atome d'oxygène du ligand fumarate ( $O6$ ) et un deux atome d'oxygène de deux molécules d'eau de coordination ( $O1W$ ,  $O1W^{iii}$ ) (Tableau III-9 ; Figure III-35a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme une bipyramide pentagonale assez régulière

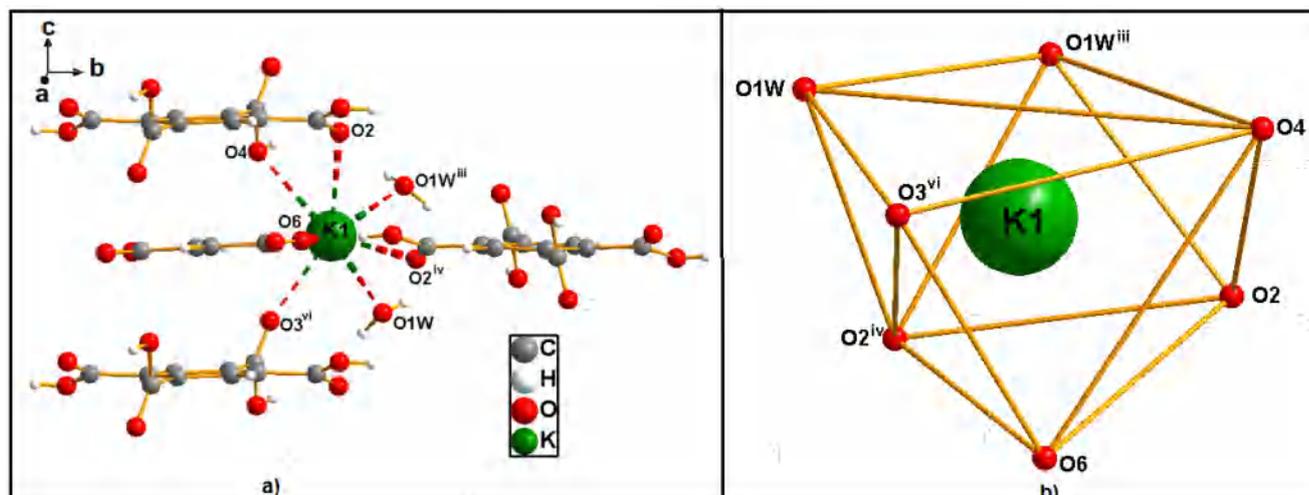
### Chapitre III : Polymères de coordination à base de strontium et de potassium

de symétrie (C<sub>2v</sub>), dont le plan équatorial est constitué par les atomes O2, O2<sup>iv</sup>, O3<sup>vi</sup>, O4 et O1W et les sommets axiaux occupés par les atomes O6 et O1W<sup>iii</sup> (Figure III-35b). Cette géométrie est peu courante pour cette coordinence du potassium, à l'état solide [34]. Les distances K–O sont comprises 2.7134(10) et 3.0429(11) Å. Elles sont comparables à celles trouvées dans les composés contenant le potassium coordinence 7. La valeur calculée par la méthode de valence [12] pour un atome de potassium heptacoordinée de 2.79 Å, cette dernière valeur est très proche à la distance moyenne ; 2.814 Å.

**Tableau III-9:** Les distances K-O (Å) et les angles O-K-O (°) dans le composé (3).

Distances K—O (Å)					
K1—O2	2.9127 (11)	K1—O4	3.0429 (11)	K1—O1W	2.7988 (12)
K1—O2 <sup>iv</sup>	2.7383 (10)	K1—O6	2.7532 (10)		
K1—O3 <sup>vi</sup>	2.7135 (10)	K1—O1W <sup>iii</sup>	2.7405 (12)		
Angles O—K—O (°)					
O3 <sup>vi</sup> —K1—O2 <sup>iv</sup>	111.0 (4)	O3 <sup>vi</sup> —K1—O4	99.97 (3)		
O3 <sup>vi</sup> —K1—O1W <sup>iii</sup>	134.0 (3)	O2 <sup>iv</sup> —K1—O4	146.52(3)		
O2 <sup>iv</sup> —K1—O1W <sup>iii</sup>	83.14 (4)	O1W <sup>iii</sup> —K1—O4	84.13 (3)		
O3 <sup>vi</sup> —K1—O6	86.15 (3)	O6—K1—O4	100.49(3)		
O2 <sup>iv</sup> —K1—O6	70.42 (3)	O1W—K1—O4	128.25(3)		
O1W <sup>iii</sup> —K1—O6	138.5 (3)	O2—K1—O4	61.54 (3)		
O3 <sup>vi</sup> —K1—O1W	68.32 (3)				
O2 <sup>iv</sup> —K1—O1W	76.80 (3)				
O1W <sup>iii</sup> —K1—O1W	73.49 (2)				
O6—K1—O1W	127.1 (3)				
O3 <sup>vi</sup> —K1—O2	146.5 (3)				
O2 <sup>iv</sup> —K1—O2	85.24 (3)				
O1W <sup>iii</sup> —K1—O2	74.88 (3)				
O6—K1—O2	71.69 (3)				
O1W—K1—O2	145.1 (3)				

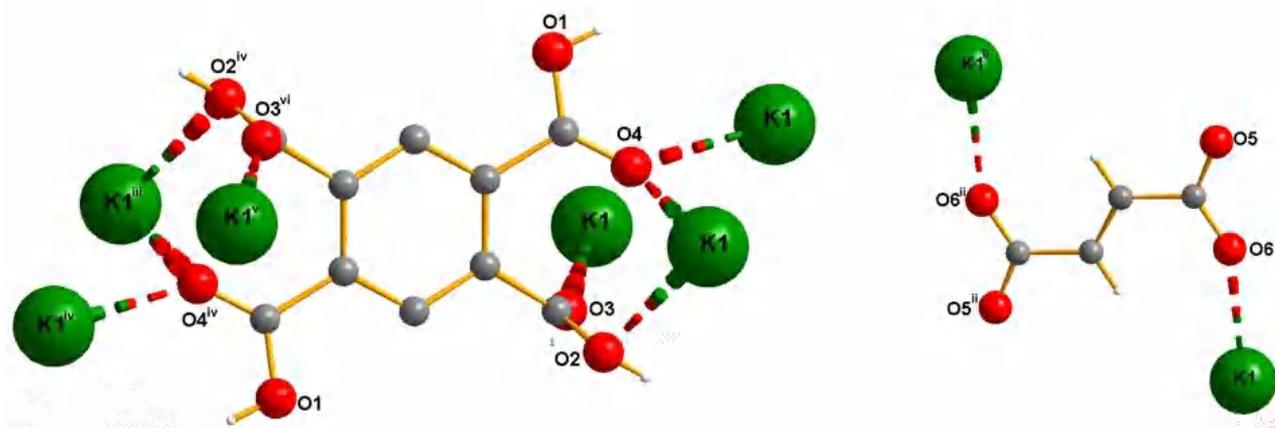
**Codes de symétrie :** (i)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (iv)  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $x, y, z-1$ .



**Figure III-35 :** (a) l'environnement de l'atome *K* dans la structure  $[K_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ; (b) le polyèdre de potassium décrit comme bipyramide pentagonale. Code de symétrie: (iii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (iv)  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $x, y, z-1$ .

#### b) Les ligands $\text{H}_4\text{bttec}$ et fumarate

Dans cette structure, le ligand est sous forme acide  $\text{H}_4\text{bttec}$ . En mode de coordination, il pontre les ions  $\text{K}(\text{I})$  selon le mode octadentate  $\mu_8$  (Figure III-36). Chacun de ses groupements carboxylates est coordonné de façon cis-trans ou Z,E-type bis-mono-bis-bidentate pontants: ( $\eta^1-\eta^1-\eta^2-\mu_4$ ) donnant ainsi un mode de coordination octadentate  $\mu_8$  bis-mono-bis-bidentate pontants ( $\eta^1-\eta^1-\eta^2-\mu_4$ ) - ( $\eta^1-\eta^1-\eta^2-\mu_4$ )- $\mu_8$ . Ce mode de coordination est connu est a déjà été reporté dans la littérature [35, 36]. Les liaisons C–O et les angles O–C–O sont comparables à ceux annoncés dans l'acide pyromellitique [37, 38], dans le composé de formule  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{H}_4\text{bttec})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  [39], et dans l'indium pyromellitate (**MIL-117**) de formule  $\text{In}_6(\text{OH})_6(\text{bttec})_3(\text{H}_4\text{bttec}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [40]. La planéité de la molécule d'acide pyromellitique est confirmée par le calcul des plans moyens et l'angle dièdre de  $0^\circ$  entre les deux groupements fonctionnels. Pour le ligand fumarate, L'existence d'un centre de symétrie au milieu de la liaison  $\text{C}7-\text{C}7^{\text{ii}}$  dans ce ligand. En mode de coordination, le ligand fumarate est bis-monodentate  $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ .



**Figure III-36:** Modes de coordination des ligands  $H_4bttec$  et  $fum$ . Code de symétrie: (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (iv)  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $x, y, z-1$ .

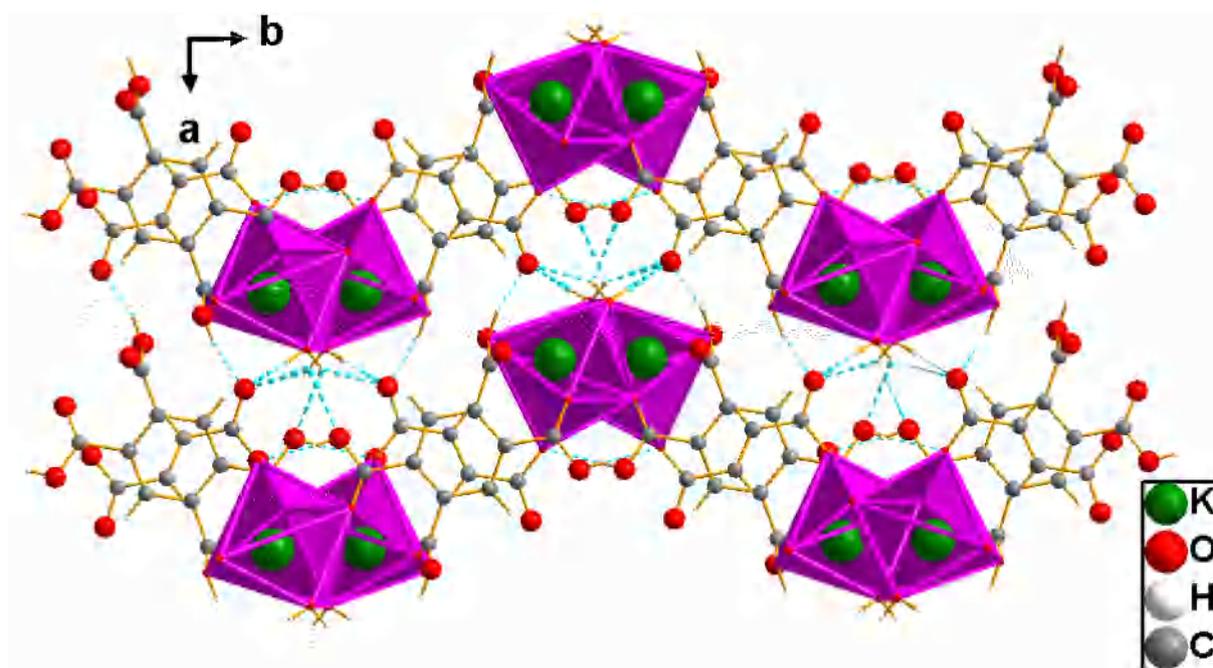
### c) Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau du composé (3)

La tridimensionnalité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type :  $O-H_{H_4bttec} \cdots O_{fum}$ ,  $O-H_{eau} \cdots O_{fum}$  et  $O-H_{eau} \cdots O_{H_4bttec}$  (tableau III-10). Brown a montré qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre un atome d'oxygène donneur et un atome d'oxygène accepteur est inférieure à 2.73 Å. Dans le cas présent, et en se basant sur le critère de Brown [17], on mit en évidence deux liaisons hydrogène forte et trois liaisons hydrogène faible (Figure III-37).

**Tableau III-10:** Les liaisons hydrogène dans le complexe  $[K_2(fum)(H_4bttec)(H_2O)_2]_n$

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$O1-H1 \cdots O6^i$	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
$O4-H2 \cdots O5^v$	0.91(2)	1.70(2)	2.5870 (13)	164(2)
$O1W-H1W \cdots O1^{vi}$	0.82(3)	2.57(2)	3.1087 (15)	124(2)
$O1W-H2W \cdots O5^{vi}$	0.84(3)	2.19(3)	3.0242(16)	172(2)
$O1W-H1W \cdots O5^{vii}$	0.82(3)	2.23(3)	2.9548(16)	147(2)

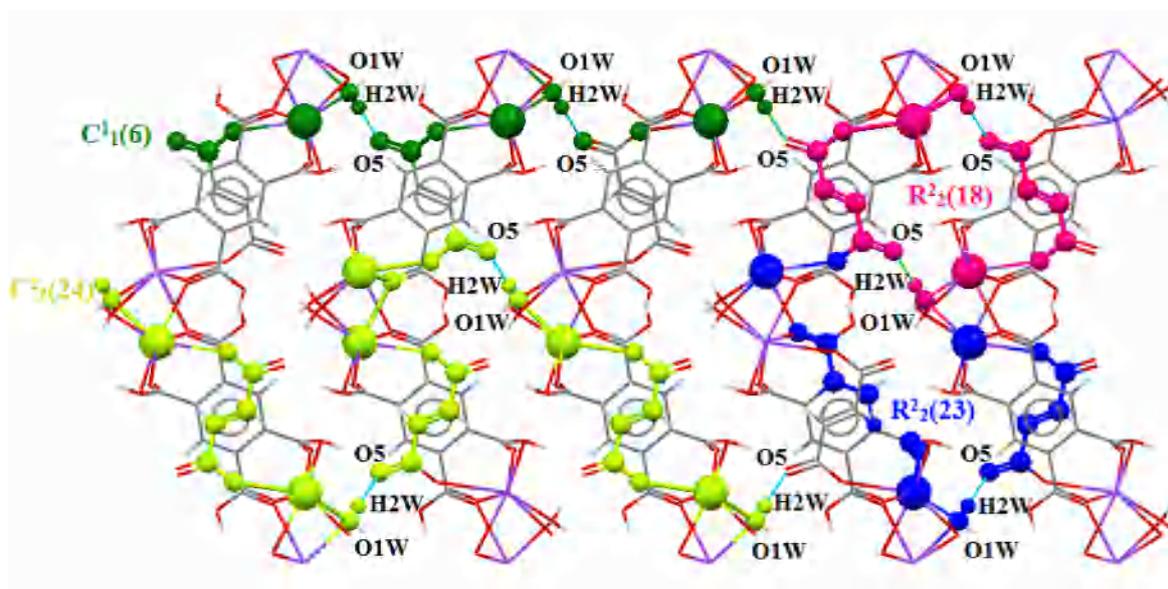
**Codes de symétrie :** (i)  $x; -y + 3/2; z + 1/2$ ; (v)  $x-1; y; z$ ; (vi)  $x-1; y; z-1$ ; (vii)  $x-1; y+3/2; z-1/2$ .



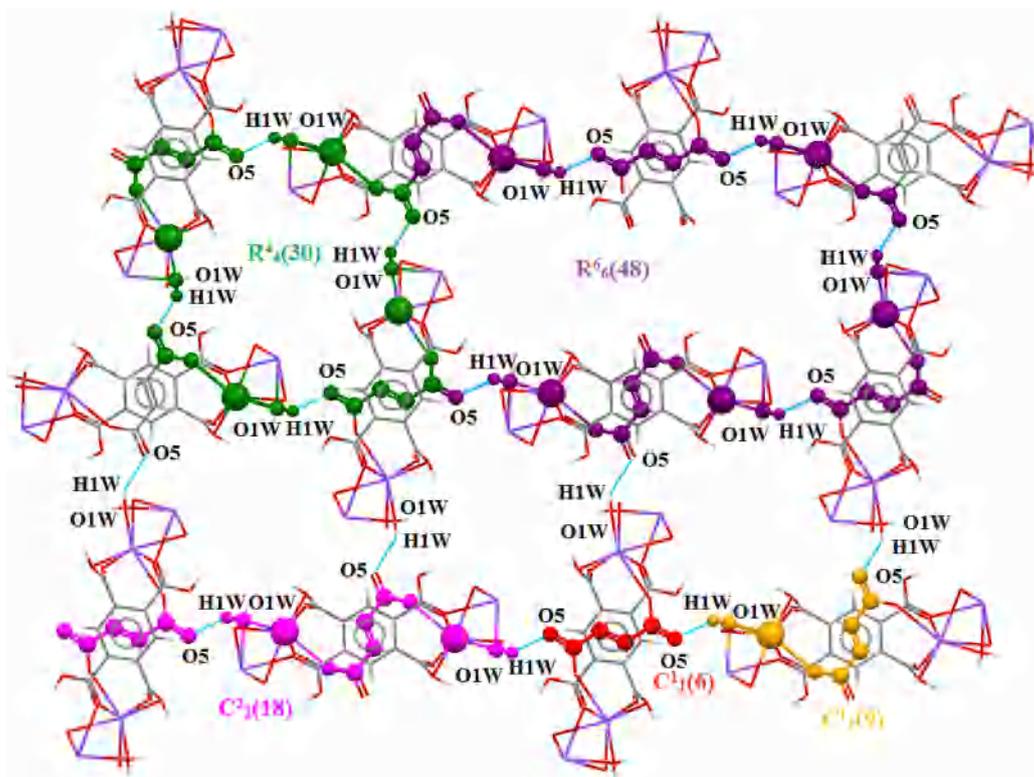
**Figure III-37:** Réseau de liaisons hydrogène dans composé (3).

▪ **Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans composé (3)**

Les liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et le groupe carboxylate du H<sub>4</sub>btec et fumarate  $O-H_{H4btec} \cdots O_{fum}$ ,  $O-H_{eau} \cdots O_{fum}$  et  $O-H_{eau} \cdots O_{H4btec}$  (Tableau III-10) relient les molécules, formant des motifs sont de type R et C avec des degrés variés :  $R_2^2(18)$ ,  $R_2^2(22)$ ,  $R_4^4(30)$ ,  $R_6^6(48)$ ,  $C_1^1(6)$ ,  $C_1^1(9)$ ,  $C_2^2(16)$  et  $C_2^2(18)$ , respectivement (Figure III-38 et III-39).



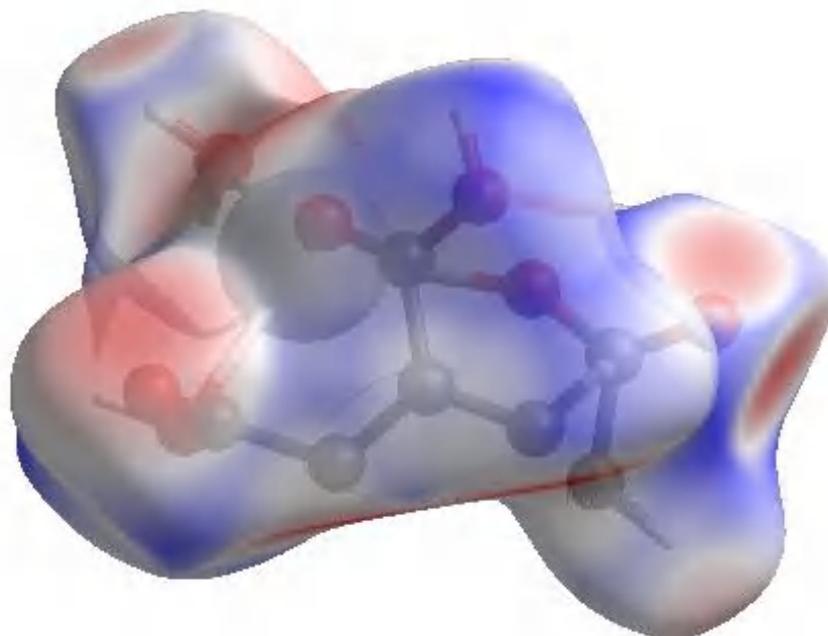
**Figure III-38:** Modèles de motifs de type  $R_2^2(18)$ ,  $R_2^2(23)$ ,  $C_1^1(6)$ , et  $C_2^2(24)$  du graphe des liaisons hydrogène dans composé (3).



**Figure III-39:** Modèles de motifs de type  $R_4^4(30)$ ,  $R_6^6(48)$ ,  $C_1^1(6)$ ,  $C_1^1(9)$  et  $C_2^2(18)$  du graphe des liaisons hydrogène dans composé (3).

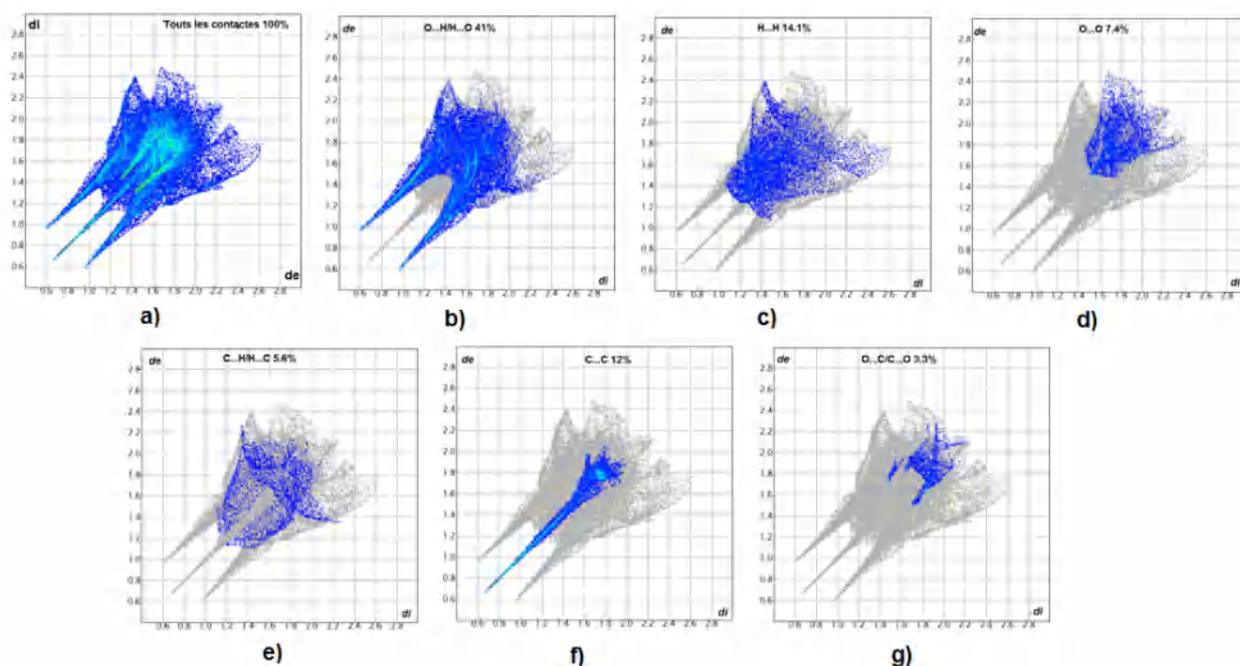
▪ **Analyse de surface Hirshfeld**

La surface de Hirshfeld, cartographiées avec  $d_{norm}$ , et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (3) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer [21]. La contribution relative de différents contacts intermoléculaires dans le composé (3) est illustrée par la Figure III-40.



**Figure III-40:** Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du composé (3) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.

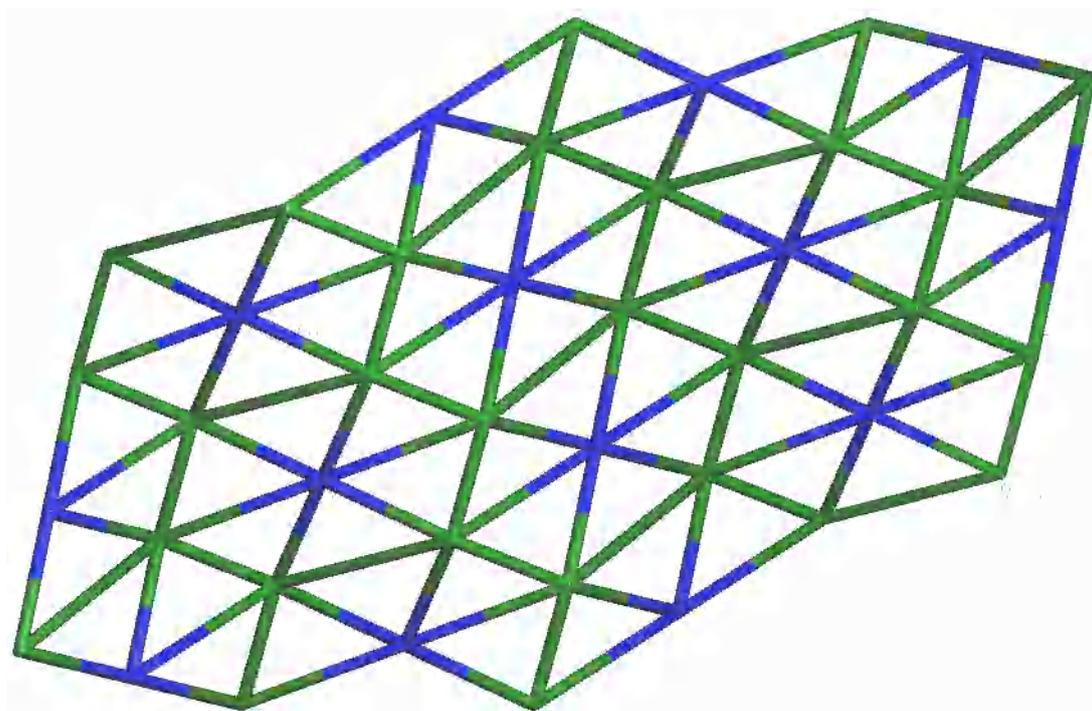
Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés [23, 24]. La Figure III-41a illustre l’empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure III-41b représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d’oxygène situés à l’extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 2\text{Å}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (41%). Le graphique représenté dans la Figure III-41c illustre l’empreinte 2D des points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) associés aux atomes d’hydrogène. Ces contacts H...H représentent 14,1% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts: O...O (7,4%, Figure III-41d), C...H/H...C (5,6 %, Figure III-41e), C...C (12% Figure III-41f) et C...O/O...C (3,3 %, Figure III-41g).



**Figure III-41:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (3): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).

#### d) L'analyse topologique

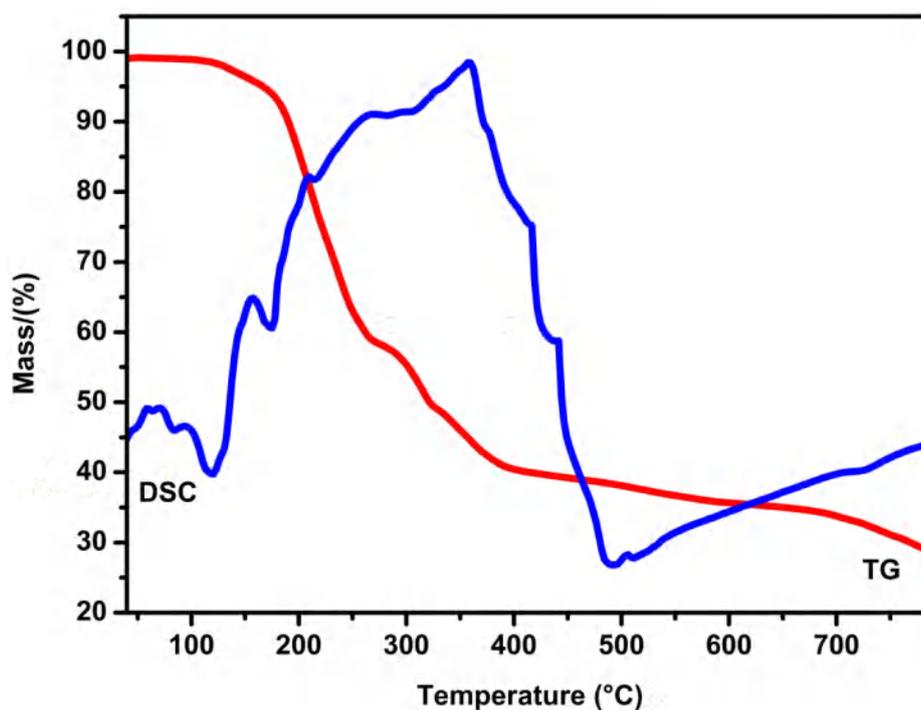
La topologie du réseau 2-D peut être déterminée en simplifiant la structure de sorte à ce que l'atome de potassium ainsi que le centroïde entre les atomes coordinants du ligand (Figure III-42). Le réseau bidimensionnel de cette structure est 6-Coordiné avec un type de topologie du réseau **hxl/Shubnikov (3,6) plane net**, où le point symbole de Schläfli pour ce réseau est :  $\{3^6.4^6.5^3\}$ . Un certain nombre de structures avec la même topologie a été signalée, comme par exemple dans le composé Zn  $L_{1/2}(2.5\ tdc)$  [41] avec [2,5- $H_2tdc$  = 2,5-thiophene dicarboxylic acid], et le composé  $[Ni(4-tza)_2(H_2O)]$  [42] avec [4-tza = thiazole-4-carboxylic acid].



**Figure III-42:** Représentation topologique de la structure  $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$ .

### III-3-5 Analyse thermique de composé 3

Les courbes ATG et DSC, enregistrées sous azote, sont représentées à la Figure III-43. Trois paliers apparaissent sur la courbe TG qui met en jeu une perte totale de 61,94%. Les températures correspondantes mesurées pourraient indiquer les transformations successives en oxyde de potassium comme produit final de la dégradation. La courbe DSC montre, en effet, sans ambiguïté un pic endothermique vers 115°C et un second moins net vers 180°C. Cependant, La première étape se produit de 112 à 268°C avec une perte de masse de 39,66%, cela est dû au départ total d'une molécule d'eau de coordination et la décomposition du ligand  $H_4btec$ . La deuxième perte de masse de 10,03%, se produisant en deux étapes entre 273 et 389 °C, correspond à la décomposition du ligand fumarate, et la formation de carbonate de potassium  $K_2CO_3$ . Ce qui confirme par la présence un pic exothermique à 483 °C. La décomposition du carbonate de potassium se déroule entre 399 et 799 °C, conduit à la formation d'oxyde de potassium  $K_2O$ .

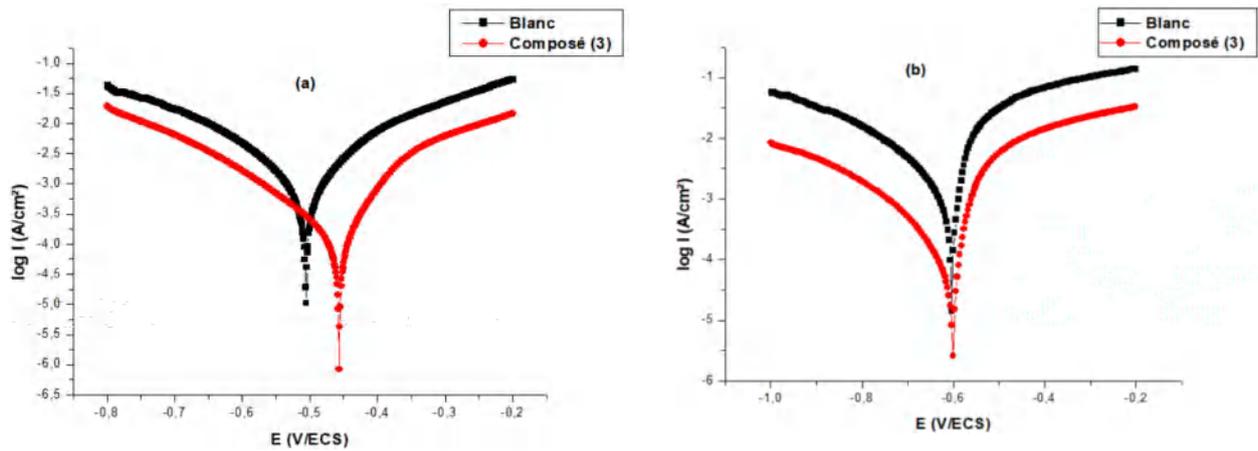


**Figure III-43** : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) issue de la décomposition thermique de composé (3) sous azote (vitesse de chauffage  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

### III-3-6 Résultats des tests de corrosion du composé 3

Dans cette partie de l'étude, nous avons évalué l'effet anti-corrosif du composé (3) sur l'acier X60 et l'aluminium 2017A dans le milieu acide, en utilisant une technique électrochimique.

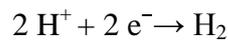
Les Figures III-44(a) et III-44(b) représentent les courbes de polarisation de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 0,5M à  $25^{\circ}\text{C}$ , sans et avec addition de  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  du composé (3).



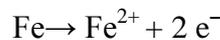
**Figure III-44 :** Courbes de polarisation de (a) l'acier et de (b) l'aluminium en milieu HCl 0.5M en absence et en présence de  $5.10^{-3}M$  du composé (3) à 25°C.

Sur les représentations logarithmiques des courbes de polarisation on distingue deux parties:

- Une partie cathodique relative à la réduction des ions  $H^+$  [43] :



- Une partie anodique qui correspond à la dissolution du métal [43] :



On remarque que l'ajout de l'extrait au milieu corrosif affecte les deux branches, et entraîne la diminution de la densité de courant cathodique et anodique. Cependant, pour l'acier les deux branches sont affectées.

A partir des courbes de polarisation, on peut déterminer les paramètres électrochimiques pour ensuite calculer les efficacités inhibitrices correspondantes en appliquant la relation suivante [44] :

$$E\% = \frac{i_{corr} - i_{corrinh}}{i_{corr}} \times 100$$

D'où  $i_{corr}$  et  $i_{corrinh}$  sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

**Tableau III-11:** Paramètres électrochimiques de l'acier et de l'aluminium dans le milieu HCl 0.5M sans et avec addition de  $5.10^{-3}M$  du composé (3) et efficacités inhibitrices correspondantes

		$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E (%)
<b>Acier</b>	<b>Blanc</b>	<b>-506</b>	<b>886.1</b>	<b>-</b>
	<b>Composé (3)</b>	<b>-457</b>	<b>148.6</b>	<b>83.2</b>
<b>Aluminium</b>	<b>Blanc</b>	<b>-604</b>	<b>517.2</b>	<b>-</b>
	<b>Composé (3)</b>	<b>-601</b>	<b>41.9</b>	<b>91.9</b>

D'après les données du **tableau III-11**, nous remarquons que la densité de courant de corrosion pour l'acier et l'aluminium diminue en présence du composé (3) donnant respectivement des efficacités inhibitrices égales à 83.2% et 91.9%. On constate que le composé étudié possède des propriétés inhibitrices de la corrosion dans le milieu HCl 0,5M très satisfaisantes pour les deux alliages, et qu'il donne un meilleur résultat avec l'aluminium. On remarque également qu'en présence du composé (3), le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs positives. Ce déplacement est négligeable puisque l'écart ne dépasse pas 49 mV par rapport au blanc pour l'acier et 3 mV pour l'aluminium. Cela confirme le caractère mixte de cet inhibiteur.

### III-4 Discussion

Toutes nos synthèses ont été réalisées par la méthode hydrothermale, à partir de l'acide pyromellitique ( $\text{H}_4\text{btcc}$ ) et de l'acide oxalique et fumarique à  $160^\circ\text{C}$  sur une période de 3 jours. En utilisant l'eau comme solvant de synthèse et le KOH comme additif pour moduler le pH de la réaction. Le mélange final est mis dans une chemise en téflon insérée dans une bombe métallique et introduite dans un four préchauffé à  $160^\circ\text{C}$ . L'objectif de nos synthèses par méthode hydrothermale était d'obtenir de nouveaux systèmes à base des métaux alcalins et d'alcalino-terreux à partir de l'acide pyromellitique et de l'acide oxalique ou l'acide fumarique. Ainsi, en raison des conditions de réaction relativement critiques, les réactions hydrothermales permettent une synthèse de ligands in situ plus facile par rapport aux autres méthodes synthèses classiques [45]. Les acides carboxyliques de faible masse moléculaire, tels que l'acide oxalique et l'acide fumarique, ont tendance à avoir une stabilité hydrothermale plus élevée et nécessitent par conséquent des conditions réactionnelles de température et de

pression plus importantes pour se décomposer. Cependant, les acides polycarboxyliques dans des conditions hydrothermales relativement élevées perdent facilement un de leurs groupements carboxylates par synthèse de ligands in situ pour construire des composés de coordination généralement inattendus [46]. Un changement de coligand, une variation de la concentration des ligands organiques et l'utilisation d'autres précurseurs métalliques a conduit à l'obtention des nouveaux composés à base de strontium et de potassium avec les formules :  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (**2**) et  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**3**).

Concernant ces deux composés (**1**) et (**2**), leur description structurale fait apparaître des structures cristallines bien différentes. Tout d'abord, l'examen des polyèdres de coordination montre clairement une géométrie de coordination différente. Bien que le cation métallique  $\text{Sr}^{2+}$  a le même environnement de coordination et que le ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  adopte deux modes de coordinations différents, l'origine de ces différences est également partiellement liée à la teneur en eau dans les deux polymères de coordination. Ainsi, en plus de ses deux molécules d'eau de coordination, le composé (**2**) contient quatre molécules d'eau de coordination. Par conséquent, l'interaction de toutes ces molécules d'eau avec les groupements carboxylates du ligand explique le fait qu'on observe un angle dièdre plus important entre les groupements carboxylates (C4, C5, O3, O4) et (C1, C2, O1, O2) ( $\tau = 87,38^\circ$ ) comparé à celui des groupements carboxylates (C1, C2, O1, O2) et (C4<sup>iii</sup>, C5<sup>iii</sup>, O3<sup>iii</sup>, O4<sup>iii</sup>) du composé (**1**) ( $\tau = 83,83^\circ$ ) qui lui n'interagit qu'avec deux molécules d'eau. C'est également cette différence de teneur en molécule d'eau qui pourrait expliquer la présence de toutes les formes de motifs moléculaires dans la nouvelle phase cristalline.

Pour le composé à base de potassium  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , obtenu par voie hydrothermale. Bien que ce dernier présente deux molécules d'eau dans sa structure cristalline, deux différences importantes sont à noter entre lui et les nouveaux composés (**1**) et (**2**). La première différence structurale vient du fait que l'unité asymétrique de ce troisième composé contient un ion  $\text{K}^+$ , avec une géométrie de coordination bipyramide pentagonale, un ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  protoné et un dianion fumarate ( $\text{fum}$ )<sup>2-</sup>. Dans ce polyèdre, la distance moyenne  $\text{K}-\text{O}_{\text{H}_4\text{btec}}$  et de l'ordre 2.852 (10) Å, la distance  $\text{K}-\text{O}_{\text{fum}}$  et de l'ordre 2.753 (10) Å et la distance moyenne  $\text{K}-\text{O}_{\text{aqua}}$  et de l'ordre 2.770 (12) Å. Enfin, ces trois composés ne présentent pas un empilement cristallin similaire.

Des travaux antérieurs ont été obtenus par voie hydrothermale par Hou et ses collaborateurs [47], Ils utilisèrent le ligand H<sub>4</sub>btec en la couplant à un second ligand du type oxalates [Ln<sub>2</sub>(ox)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](Ln = Eu (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4)), glutarate [Ln<sub>2</sub>(glu)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]. H<sub>2</sub>O (Ln = Tb (5), Eu (6), Dy (7), Ho (8)) et adipate [Ln<sub>2</sub>(ad)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Tb (9), Eu (10), Dy (11), Er (12)). Les résultats des analyses structurales de ces complexes indiquent que le changement du coligand et la nature de l'ion métallique influence fortement sur les architectures de ces complexes. A notre connaissance, les trois complexes décrit dans ce chapitre ce sont les premiers exemples à base d'un ligand rigide (H<sub>4</sub>btec) et d'un autre ligand flexible de type carboxylates.

### III-5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu élaborer de nouveaux polymères de coordination à base de deux ligands rigide et flexible en utilisant la voie hydrothermale. Nous avons réussi à synthétiser trois composés de formules : [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1), [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (2) et [K<sub>2</sub>(fum)(H<sub>4</sub>btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (3), respectivement.

Dans la structure du composé (1), l'ion Sr<sup>2+</sup> adopte une coordinence de neuf avec une géométrie d'un antiprisme d'Archimède monocapé. Agissant dans cette structure aussi de manière dodecédentate pontant, le H<sub>4</sub>btec coordine les centres métalliques Sr<sup>2+</sup> pour donner naissance à des feuillets bidimensionnels. La structure tridimensionnelle finale est assurée grâce à des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et les groupements carboxylates des ligands. La simplification de ce réseau a conduit à un réseau binodale, **5,8-c** avec une stœchiométrie **(5-c)2(8-c)**, et une topologie nouvelle qui est:  $\{3^2.4^{10}.5^8.6^4.7^4\}-\{3^2.4^6.5^2\}_2$ . La décomposition thermique du composé [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> s'effectuée en trois étapes conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 923 °C.

Le composé [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (2) est un polymère de coordination à charpente ouverte formée de couches bidimensionnelle interconnectées par les ligands H<sub>4</sub>btec et oxalate pour donner la structure tridimensionnelle poreuse de type MOF, où l'ion métallique adopte une coordinence de neuf avec une géométrie d'un prisme trigonal tricapé déformé. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et les groupements carboxylates du ligand. La simplification de ce réseau a conduit à un réseau trinodale, **2,5,8-c** avec une stœchiométrie **(2-c)(5-c)2(8-c)**, et une topologie nouvelle qui est:  $\{4^{12}.6^{12}.8^4\}-\{4^8.6^2\}_2\{4\}$ . La

décomposition thermique du composé  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  s'effectuée en deux étapes conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 918°C.

La diffraction des rayons X a révélé que dans la structure du composé **(3)**, l'ion  $\text{K}^+$  se trouve dans une géométrie bipyramide pentagonale. Le  $\text{H}_4\text{btec}$  agit comme un ligand octadentate coordonnant les centres métalliques  $\text{K}^+$  pour construire des couches bidimensionnelles qui sont interconnectées à travers le ligand fumarate via le mode de coordination monodentate pour donner une structure bidimensionnelle. Le réseau bidimensionnel de cette structure est 6-Coordiné avec un type de topologie du réseau **hxl/Shubnikov**, où le point symbole de Schläfli pour ce réseau est  $\{3^6.4^6.5^3\}$ . La décomposition thermique du composé  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  s'effectuée en trois étapes conduit à la formation d'oxyde de potassium  $\text{K}_2\text{O}$  à 799 °C.

Lors de ce travail, nous avons évalué l'effet inhibiteur de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl (0,5M) pour le composé **(3)**, L'étude a donné une efficacité inhibitrice égales à 83.2% et 91.9%. On constate que le composé étudié possède des propriétés inhibitrices de la corrosion dans le milieu HCl 0,5M très satisfaisantes pour les deux alliages.

## Références bibliographiques

- [1] B G. B. Deacon., R. J. Phillips., *Coordination Chemistry Reviews*, 33 (1980) 227-250.
- [2] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 724 -731.
- [3] G. M. Sheldrick, (2002). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [4] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 38 (2005) 381-388.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A71 (2015) 3-8.
- [6] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32(4) (1999) 837-838.
- [7] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849-854.
- [8] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [9] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van De Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures., *J. Appl. Crystallogr.*, 39 (3) (2006) 453–457.
- [10] F. Balegroune, A. Hammouche, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui & C. Lecomte, *Acta Cryst.* A67 (2011) C371.
- [11] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.
- [12] C. Trifa, S. Mokhtari, S. Bouacida, C. Boudaren, M. Boudraa & H. Merazig, *Acta Cryst.* C73 (2017) 369-375.
- [13] D. Sun., R. Cao., W. Bi., J. Weng., M. Hang & Y. liang., *Inorg. Chim. Acta*, 375 (2004) 991-1001.
- [14] R. Cao., D. Sun., Y. Liang., M. Hong., K. Tatsumi & Q. Shi., *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [15] M. Tabatabaee., R. Mohammadinasa & M. Aghaie., *J. Inorg. Organomet Polym*, 26 (2016) 127–133.
- [16] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24.

- [17] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, Techn. Univ. Munchen, Fak, f, Math, (1999) 1-31.
- [18] F. L. Hirshfeld, Theoret. *Chim. Acta*, 44(2) (1977) 129-138.
- [19] M. A. Spackman & J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 4(66) (2002) 378-392.
- [20] M. A. Spackman & D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11(1) (2009) 19-32.
- [21] P. Venkatesan, S. Thamocharan, A. Ilangovan, H. Liang, & T. Sundius, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153 (2016) 625-636.
- [22] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman & C. C. Wilson, *CrystEngComm*, 9(8) (2007) 648-652.
- [23] A. L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J. J. McKinnon, et B. Kahr, *Cryst. Growth Des*, 8(12) (2008) 4517-4525.
- [24] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, & A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 60(6) (2004) 627-668.
- [25] A.F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra* ; Wiley-Intescience, 1977.
- [26] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'keeffe, M & O.Yaghi, *Accounts Chem. Res.* 38 (2005) 176-182.
- [27] V. A Blatov, A. P Shevchenko & V. N. Serezhkin, *J. Appl. Cryst*, 33 (2000) 1193.
- [28] S-H. Lo, H-K. Liu, J-X. Zhan, W-C. Lin, C-C. Kao, C-H. Lin & V. Zima, *Inorg. Chem. Commun*, 14 (2011) 1602-1605.
- [29] R. Diniz, H. A. De Abreu, W. B. De Almeida, N. G. Fernandes & M.T.C. Sansiviero, *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005) 1747-1757.
- [30] S. C. Zhu, J. M. Shi, Q. Y. Liu & C. J. Wu, *J. Chem.* 76 (12) (2002) 1747-1758.
- [31] D. C. Luehrs, B. C. Cornilsen, C. B. Glover & T. L. Neils, *Inorganica Chimica Acta*, 145 (1988) 81-84.
- [32] D. Louër, A. Boultif, *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 26 (2007) 191.
- [33] M. Nadeem, M. H. Bhatti, U. Yunus, M. Mehmood, H. Muhammad Asif, S. Mehboob & U. Flörke, *Inorganica Chimica Acta*, 479 (2018) 179-188.
- [34] S. V Ganesan & S. Natarajan., *J. Chem. Sci*, 116 (2004) 65-69.

- [35] J-J. Yang., X-Y. Yu., Y-H. Luo., H. Zhang., W-P. Gao., *Inorganic Chemistry Communications*, 61 (2015) 16–20.
- [36] O. Fabelo., J. Pasan., L. Canadillas-Delagdo., F. S. Delagdo., A. Labrador., F. Loret., M. Julve & C. Ruiz-Pérez., *Cryst. Growth. Des*, 8, 11 (2008) 3948-3957.
- [37] X.Y. Gong & L. Zhang., *Acta Cryst. E*67 (2011) m736-m737.
- [38] S-F. Si, R-J. Wang, Y-Do. Li, *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (2003) 1152-1155.
- [39] Y. Gong., Z. Hao., J. L. Sun., H-F. Shi., P-G. Jiang & J-H. Lin., *Dalton Trans*, 42 (2013) 13241–13250.
- [40] N. Meundaeng., A. Rujiwatra1 & T. J. Prior., *Transition Metal Chemistry*, 41 (2016) 783-793.
- [41] M. Sahraoui, Thèse de doctorat, Université Frère Mentouri-Constantine 1, Constantine, Algérie (2022).
- [42] M. Sahraoui, M. Boulkroune, A. Chibani, Y. Larbah, A. Abdessemed, *J Bio Tribocorros*. 8 (2022) 1.
- [43] M. Mazaj, C. Volkringer, T. Loiseau, V. Kaučič, G. Férey, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 1488-1493.
- [44] S. Kirchhecker, M. Antonietti & D. Esposito, *Green Chem*, 16(8) (2014) 3705-3706.
- [45] W. Chen, H.-M. Yuan, J.-Y. Wang, Z.-Y. Liu, J.-J. Xu, M. Yang & J.-S. Chen, *J. Am. Chem. Soc*, 125(31) (2003) 9266-9267.
- [46] Y.-T. Liu, Y.-Q. Du, X. Wu, Z.-P. Zheng, X.-M. Lin, L.-C. Zhu, et Y.-P. Cai, *CrystEngComm*, 16( 29) (2014) 6797-6811.
- [47] K.-L. Hou, F.-Y. Bai, Y.-H. Xing, J.-L. Wang & Z. Shi, *CrystEngComm*, 13 (2011) 3884-3894.

**Chapitre IV :**  
**Polymères de coordination à base de**  
**strontium**

### IV-I Introduction

Après avoir pu mettre en évidence la possibilité de former trois polymères de coordination à base des ligands mixtes dans le chapitre précédent (chapitre III), nous avons essayé de synthétiser par voie hydrothermal deux autres composés dans le système Sr/pyromellitate en variant la température et le rapport molaire. En effet, Dans ce chapitre, seront décrit successivement la synthèse, les propriétés spectroscopiques, l'étude de la structure par la diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, et la décomposition thermique des deux composés de coordination que nous avons obtenus par voie hydrothermale de formules :  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**4**), et  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]$  (**5**), respectivement.

### IV-2 Le composé $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**)

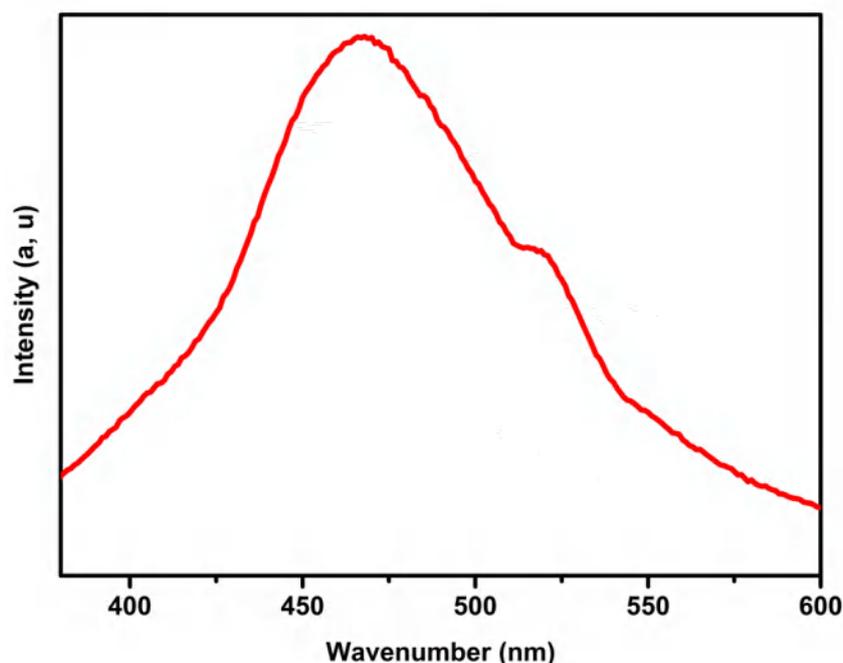
#### IV-2-1 Préparation de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**)

Le strontium teranion pyromellitate a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de nitrate de strontium (0.5 mmol, 0.105 g), acide pyromellitique (0.5 mmol, 0.12 g), hydroxyde de potassium KOH (1 mmol, 0.056 g) et l'eau distillée (10 mL). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à 160°C pendant trois jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores sous forme cubique qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

#### IV-2-2 Caractérisations préliminaires

##### a) Caractérisation par fluorescence

Le spectre d'émission de fluorescence a été enregistré en utilisant VARIAN CARY eclipse fluorescence Spe. Le spectre d'émission du  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  présente une bande large située à 468 nm et un autre bande faible à 519 nm, ces deux bandes correspondent aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow n$  du ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  (Figure IV-1).

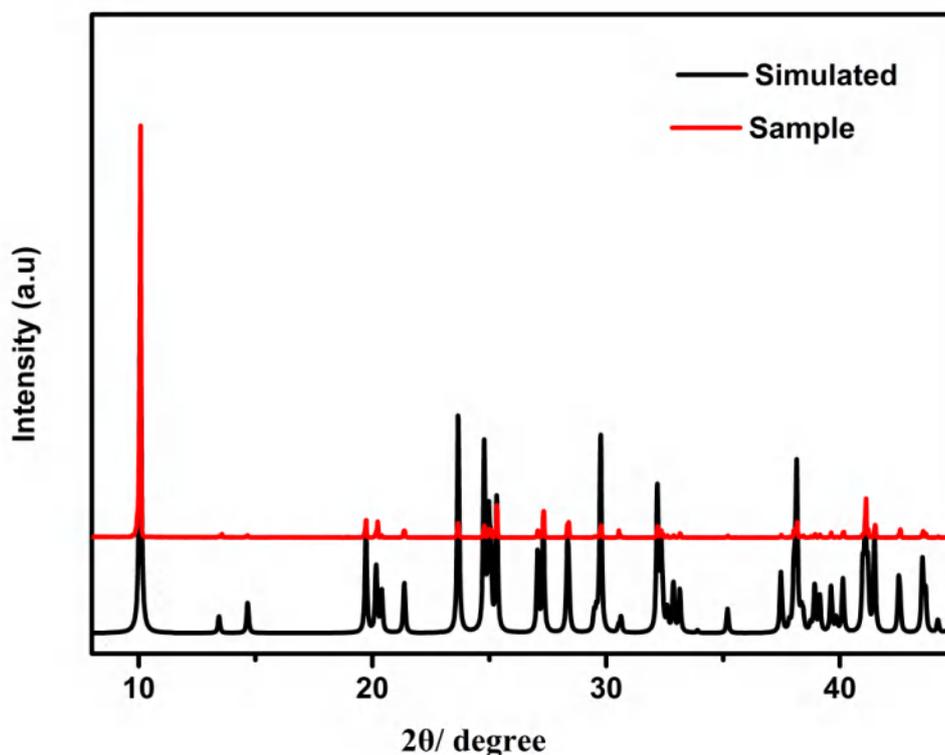


**Figure IV-1:** Spectres d'émission de fluorescence de  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  ( $\lambda_{exc} = 349\text{ nm}$ )

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

La détermination de la structure de  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  résulte de l'analyse d'un monocristal préalablement extrait de la solution mère. Afin de pouvoir caractériser le matériau, nous nous sommes assuré que l'intégralité de l'échantillon était homogène et monophasée. Nous avons donc procédé à l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un lot de composé (4) préalablement broyé. Ce diagramme a ainsi pu être comparé au diagramme simulé de la structure issue du monocristal (Figure IV-2).

Les deux diagrammes semblent proches. L'indexation du diagramme de diffraction expérimental avec DICVOL 06 [1], a conduit aux paramètres de maille suivant :  $a = 7.9162$  (5) Å,  $b = 17.5884$  (6) Å,  $c = 8.8557$  (6) Å,  $\beta = 115.041^\circ$  (7)  $V = 1117$  (3) Å<sup>3</sup>; avec les figures de mérites  $M(20) = 46.8$  et  $F(20) = 38.7$  (0.0052, 70). Nous pouvons émettre l'hypothèse que la structure reste sensiblement la même au contenu.



**Figure IV-2:** Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , pas de  $0,013^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (rouge) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (noire).

#### IV-2-3 Résolution et affinement de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4)

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  a été effectué à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.570 et 0.746 à l'aide du programme SADABS [2].

La structure de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  a été déterminée sur la base de 10520 réflexions, parmi lesquelles 2583 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire  $4.6 \leq \theta \leq 35.9^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants :  $-9 \leq h \leq 12$ ;  $-26 \leq k \leq 28$ ;  $-14 \leq l \leq 15$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV-1.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/c$  (No.15), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-

1. Les atomes de strontium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2004 [3]. Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL2014 [4], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (avec C—H = 0.95 Å) et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que  $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ .

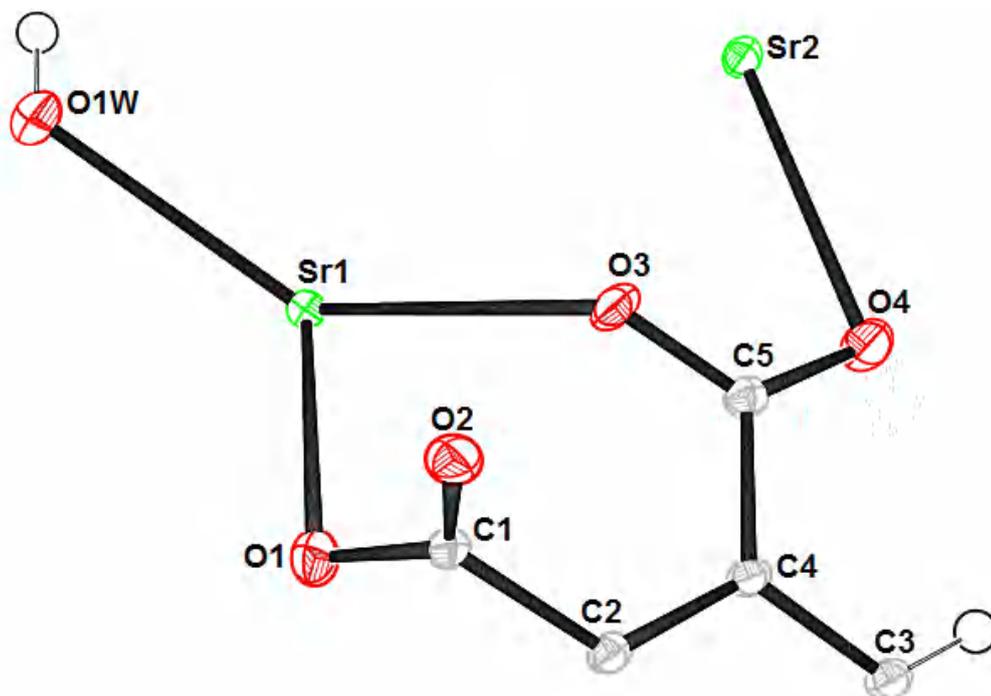
L'affinement des 101 paramètres a conduit aux facteurs d'accord  $R_1 = 0.041$  et  $wR_2 = 0.071$ . Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-4). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [5], Diamond [6] et Mercury [7].

**Tableau IV-1:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

$[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$	
Formule chimique	$[\text{Sr}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_9]$
Masse moléculaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	443.37
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
$a$ (Å)	7.8061(2)
$b$ (Å)	17.5559(5)
$c$ (Å)	9.1364(3)
$\beta$ (°)	114.5340(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1139.04(6)
Z	4
$d_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.585
Coefficient d'absorption $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	7.21
Morphologie	Prisme
Dimension (mm)	0.13×0.15×0.14
Diffractomètre	Brucker Kappa Apex II
Radiation	Mo K $\alpha$
Température (K)	295
Domaine de $\theta$ (°)	4.6°- 35.9°
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
Facteurs de transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.570 ; 0.746
Nombre de réflexions enregistrées	10520
Nombre de réflexions indépendantes	2680
Réflexions utilisées	2583
Facteur d'accord interne $R_{\text{int}}$	0.013
Domaine de mesures	-9 ≤ h ≤ 12 -26 ≤ k ≤ 28 -14 ≤ l ≤ 15
Paramètres	101
Restreints	1
$\Delta\rho_{\text{max}}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	0.71
$\Delta\rho_{\text{min}}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	-0.56
GooF	1.08
wR2	0.071
RI	0.041
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	-0.41
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0.51

#### IV-2-4 Description de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4)

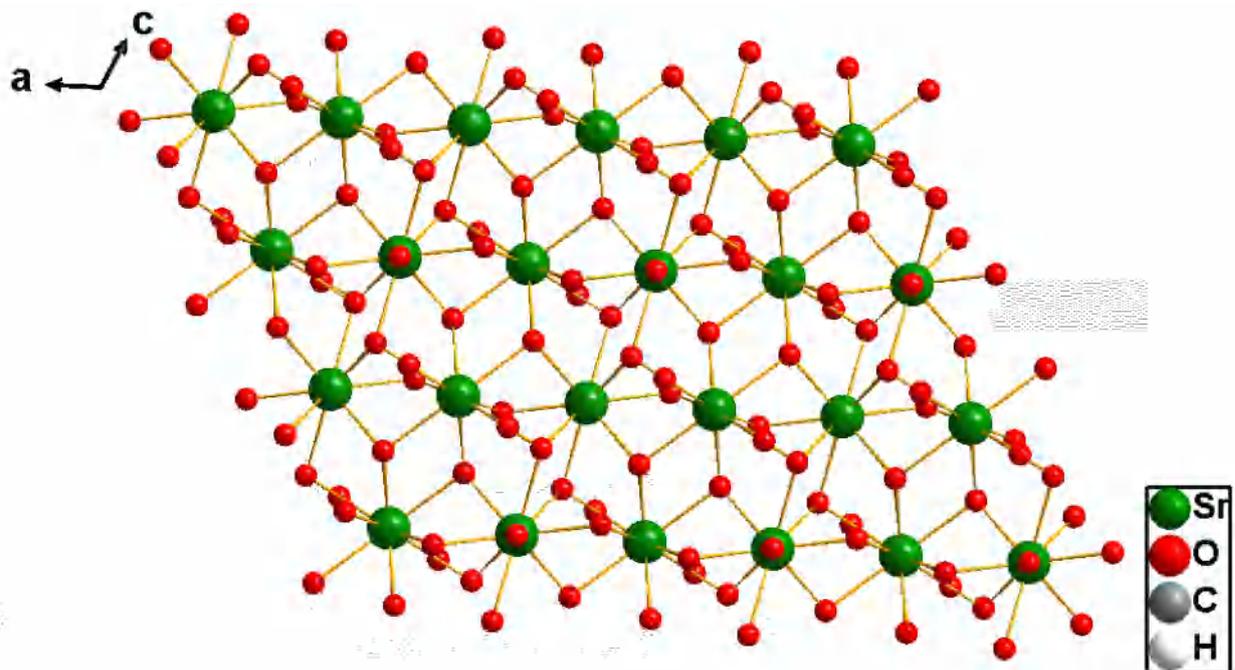
Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montrent clairement la formation d'un nouveau composé de coordination. L'unité asymétrique de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  se compose de deux atomes de strontium cristallographiquement indépendants qui sont situés en positions particulière (Wyckoff : 2e), un ion btec<sup>4-</sup> génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique et une molécule d'eau de coordination (Figure IV-3).



**Figure IV-3:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

Comme le montre la Figure IV-4, les polyèdres  $Sr1O_9/Sr2O_{10}$  partageant leurs arêtes par la mise en commun des atomes O1, O2 et O3 pour former un réseau bidimensionnel parallèle au plan (ac). Ces couches sont pilier par le ligand  $btec^{4-}$  le long de l'axe [010], conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure IV-5). Le réseau ainsi formé possède des canaux unidimensionnels (dimensions :  $7.06 \times 3.12 \text{ \AA}$ ) le long de l'axe de c (Figure IV-6).

Le long d'une file, deux distances Sr...Sr sont relevées et valent respectivement 4.2632 (2) et 4.6660 (1) Å. En revanche, les angles Sr...Sr...Sr ont tous la même valeur :  $132.55(5)^\circ$ .



**Figure IV-4:** *Couche inorganique bidimensionnel du composé  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  (Les atomes de Sr et  $\mu$ -O ont été inclus pour de raisons de clarté).*

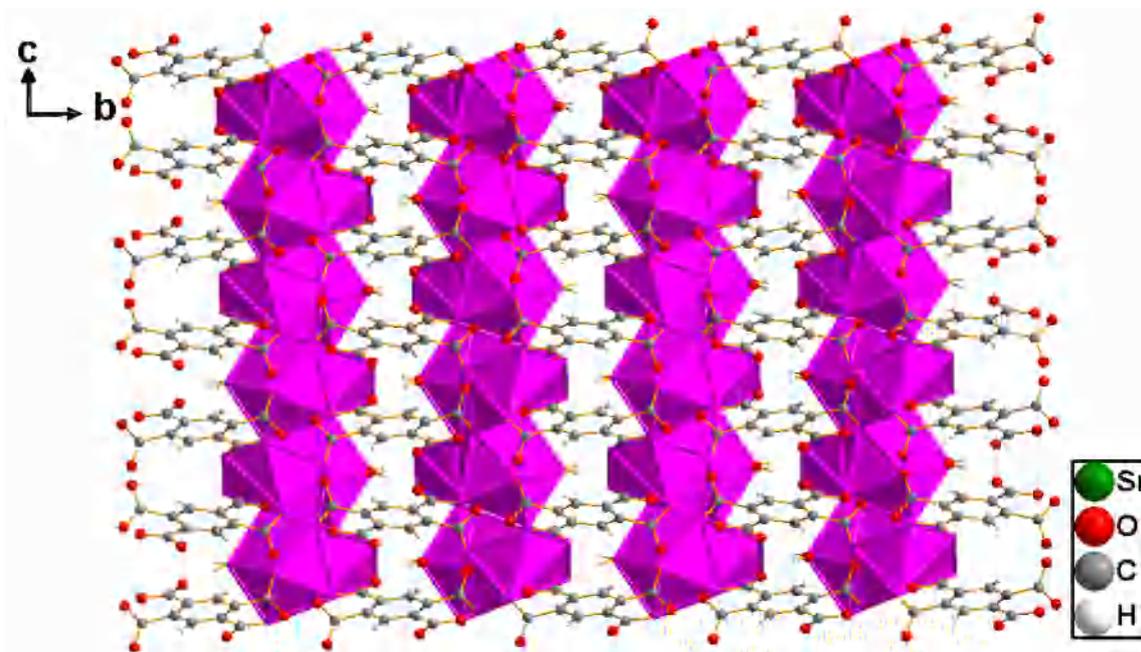


Figure IV-5: Projection de la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  le long de l'axe  $a$ .

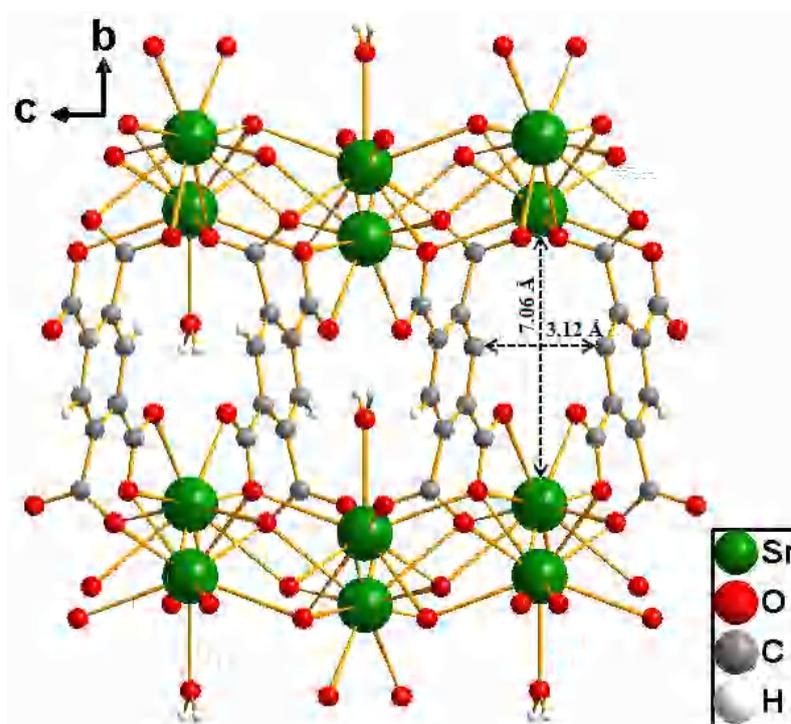


Figure IV-6: Projection de structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  le long de l'axe  $c$ , montre des unidimensionnels (dimensions :  $7.06 \times 3.12 \text{ \AA}$ ).

### a) Le polyèdre de coordination du strontium

La structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  se compose de deux atomes de strontium cristallographiquement indépendants, Sr1 et Sr2. L'environnement des atomes de strontium est constitué de neuf à dix atomes d'oxygène (Figure IV-7a). Toutefois, les atomes d'oxygène qui composent la sphère de coordination de l'atome de strontium ne sont pas les mêmes. L'environnement de :

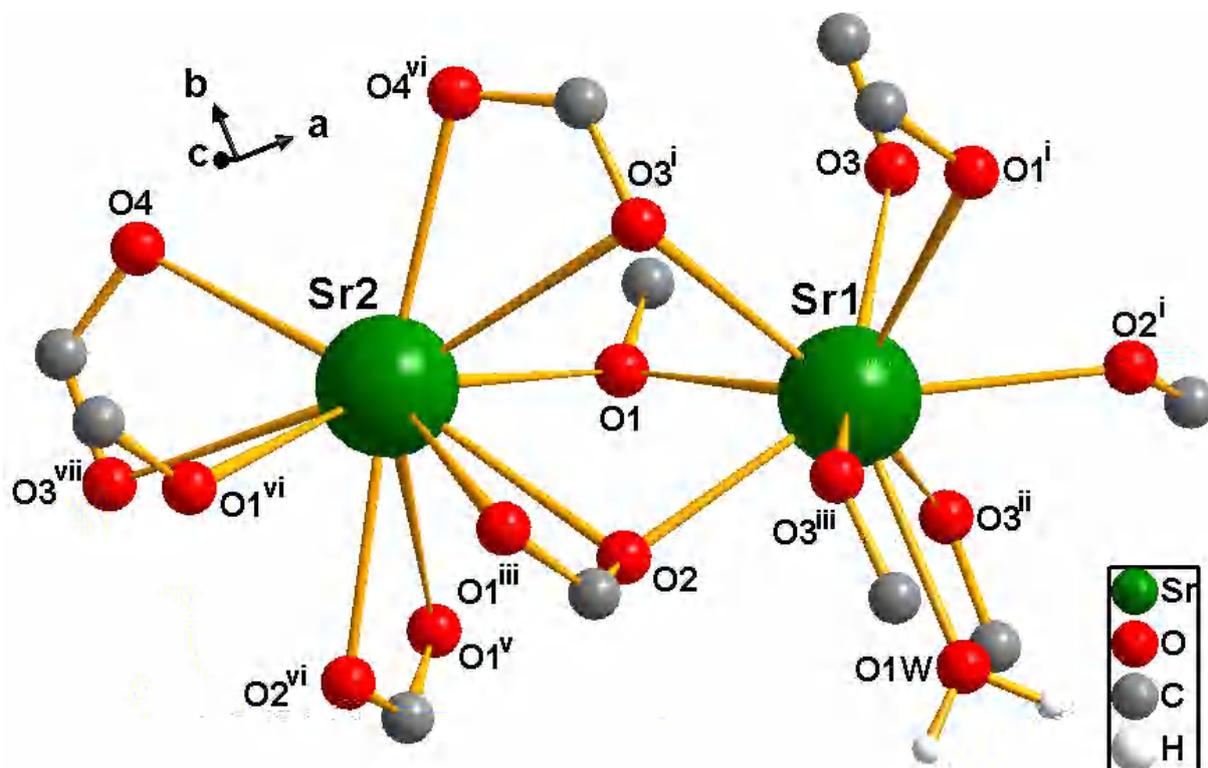
L'atome du strontium Sr1 est lié à huit atomes d'oxygène de huit ligands btec (O1, O2, Ow6, O3, O1<sup>i</sup>, O2<sup>i</sup>, O3<sup>i</sup>, O3<sup>ii</sup>, O3<sup>iii</sup>) et une molécule d'eau de coordination (O1W) (Tableau IV-2). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (Figure IV-7b), dont la position capée est occupée par un oxygène du ligand btec O1<sup>i</sup> et à une distance de l'atome de strontium égale à 2,795(3) Å et du premier plan carré à 1.861(3) Å. La géométrie du polyèdre Sr1O<sub>9</sub> est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale ( $D_{4d} - \bar{8}2m$ ). Les distances Sr–O sont comprises entre 2.660(3) Å et 2.927(4) Å (distance moyenne de  $d_{\text{Sr-O}} = 2.796(3)$  Å) (Tableau IV-2). La somme de valence de 2.18 *uv*, déterminée par la méthode de valence [8], est comparable à l'état d'oxydation 2+ de l'atome de strontium.

La sphère de coordination de l'atome Sr2 comprend huit atomes du ligand btec définissant un antiprisme d'Archimède déformé, bi-coiffé par deux atomes d'oxygène, O2 et O4 (Figure IV-7c). Cette coordinence 10, bien que peu fréquente pour les alcalino-terreux, se rencontre plus aisément dans les polyèdres de strontium [9]. Les distances entre l'atome de strontium et les atomes d'oxygène sont comprises entre 2.779(3) Å et 3.080(4) Å et la distance moyenne Sr–O est égale à 2.914(2) Å, en accord avec la valeur calculée par la méthode de Valence [8] pour une coordinence 10 de l'atome de strontium (2,84 Å).

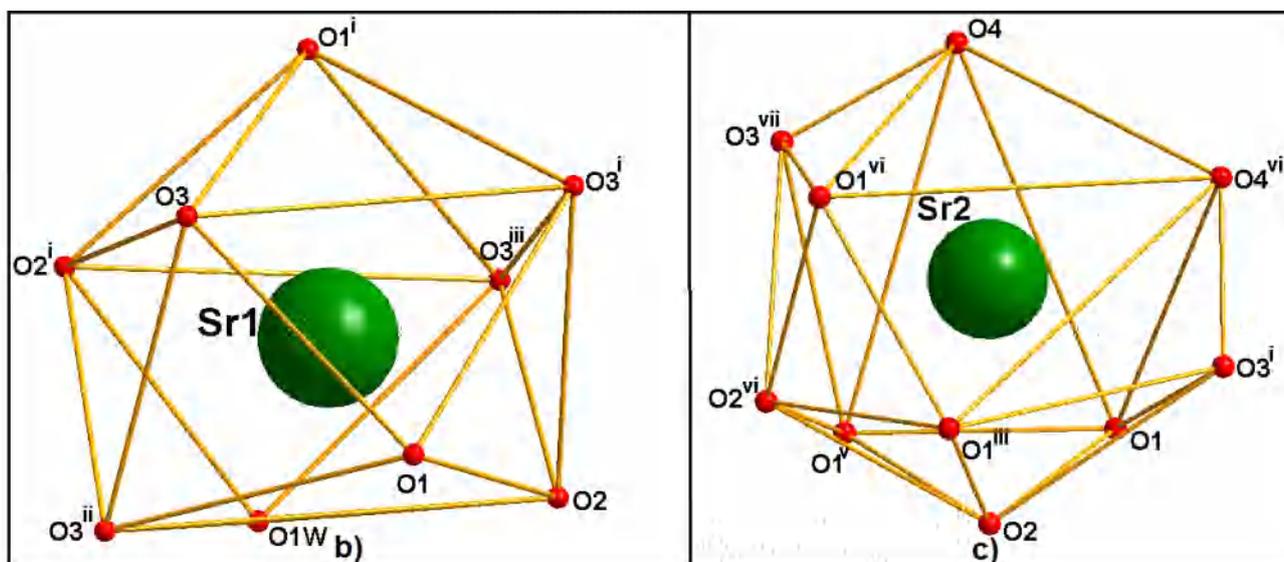
**Tableau IV-2:** Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans le composé (4).

Distances Sr—O (Å)					
Sr1—O1	2.795 (3)	Sr1—O3 <sup>v</sup>	2.928 (3)	Sr2—O4	2.826 (3)
Sr1—O1 <sup>iii</sup>	2.795 (3)	Sr1—O1W	2.736 (5)	Sr2—O4 <sup>viii</sup>	2.826(3)
Sr1—O2 <sup>i</sup>	2.659 (3)	Sr2—O1 <sup>viii</sup>	2.873(4)	Sr2—O1 <sup>i</sup>	3.082 (4)
Sr1—O2 <sup>ii</sup>	2.659 (3)	Sr2—O2 <sup>i</sup>	2.779 (3)	Sr2—O1 <sup>vii</sup>	3.082(4)
Sr1—O3	2.829 (3)	Sr2—O2 <sup>vii</sup>	2.779(3)	Sr2—O1	2.873 (4)
Sr1—O3 <sup>iii</sup>	2.829 (3)	Sr2—O3	3.013 (3)		
Sr1—O3 <sup>iv</sup>	2.928 (3)	Sr2—O3 <sup>viii</sup>	3.013(3)		
Angles O—Sr—O (°)					
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O2 <sup>ii</sup>	151.0 (7)	O3—Sr1—O3 <sup>iv</sup>	145.1 (7)	O4—Sr2—O1 <sup>vii</sup>	141.62(7)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O1W	75.53 (7)	O3 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>iv</sup>	71.18 (7)	O1 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>vii</sup>	107.97(7)
O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O1W	75.53 (7)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—O3 <sup>v</sup>	64.27 (7)	O1—Sr2—O1 <sup>vii</sup>	59.84(7)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O1	68.77 (7)	O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O3 <sup>v</sup>	105.15(7)	O3—Sr2—O1 <sup>vii</sup>	121.67(7)
O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O1	126.2 (7)	O1W—Sr1—O3 <sup>v</sup>	69.77 (7)	O3 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>vii</sup>	67.12(7)
O1W—Sr1—O1	117.24(7)	O1—Sr1—O3 <sup>v</sup>	128.5 (7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O1 <sup>i</sup>	67.75(7)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O1 <sup>iii</sup>	126.2 (7)	O1 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>v</sup>	72.12 (7)	O2 <sup>i</sup> —Sr2—O1 <sup>i</sup>	44.31(7)
O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O1 <sup>iii</sup>	68.77 (7)	O3—Sr1—O3 <sup>v</sup>	71.18 (7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>i</sup>	141.62(7)
O1W—Sr1—O1 <sup>iii</sup>	117.2 (7)	O3 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>v</sup>	145.13(7)	O4—Sr2—O1 <sup>i</sup>	101.82(7)
O1—Sr1—O1 <sup>iii</sup>	125.53(7)	O3 <sup>iv</sup> —Sr1—O3 <sup>v</sup>	139.54(7)	O1 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>i</sup>	59.84(7)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O3	69.92 (7)	O1 <sup>viii</sup> —Sr2—O3	111.70(7)	O1—Sr2—O1 <sup>i</sup>	107.97(8)
O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O3	134.6 (7)	O1—Sr2—O3	70.29(7)	O3—Sr2—O1 <sup>i</sup>	67.12(7)
O1W—Sr1—O3	136.0 (7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O3 <sup>viii</sup>	65.70(7)	O3 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>i</sup>	121.69(7)
O1—Sr1—O3	74.15 (7)	O2 <sup>i</sup> —Sr2—O3 <sup>viii</sup>	126.48(7)	O1 <sup>vii</sup> —Sr2—O1 <sup>i</sup>	100.57(7)
O1 <sup>iii</sup> —Sr1—O3	67.29 (7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O3 <sup>viii</sup>	44.56(7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O2 <sup>i</sup>	62.19(7)
O1 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	74.15 (7)	O4—Sr2—O3 <sup>viii</sup>	123.18(7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O4 <sup>viii</sup>	109.98(7)
O3—Sr1—O3 <sup>iii</sup>	87.89 (7)	O1 <sup>vii</sup> —Sr2—O3 <sup>viii</sup>	70.29(7)	O2 <sup>i</sup> —Sr2—O4 <sup>viii</sup>	169.62(7)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O3 <sup>iv</sup>	105.1 (7)	O1—Sr2—O3 <sup>viii</sup>	111.70(7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O4	78.62(7)
O2 <sup>ii</sup> —Sr1—O3 <sup>iv</sup>	64.27 (7)	O3—Sr2—O3 <sup>viii</sup>	167.74(7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O1 <sup>viii</sup>	66.06(7)
O1W—Sr1—O3 <sup>iv</sup>	69.77 (7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O1 <sup>vii</sup>	44.31(7)	O2 <sup>i</sup> —Sr2—O1 <sup>viii</sup>	98.38(7)
O1—Sr1—O3 <sup>iv</sup>	72.12 (7)	O2 <sup>i</sup> —Sr2—O1 <sup>vii</sup>	67.75(7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>viii</sup>	83.66(7)
O1 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>iv</sup>	128.57(7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O1 <sup>vii</sup>	101.82(7)	O4—Sr2—O1 <sup>viii</sup>	110.09(7)
O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O1	98.38(7)	O2 <sup>i</sup> —Sr2—O1	66.06(7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O1	110.19(7)
O4—Sr2—O1	83.66(7)	O1 <sup>viii</sup> —Sr2—O1	162.54(7)	O2 <sup>vii</sup> —Sr2—O3	126.48(7)
O2 <sup>i</sup> —Sr2—O3	65.70(7)	O4 <sup>viii</sup> —Sr2—O3	123.18(7)	O4—Sr2—O3	44.56(7)

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



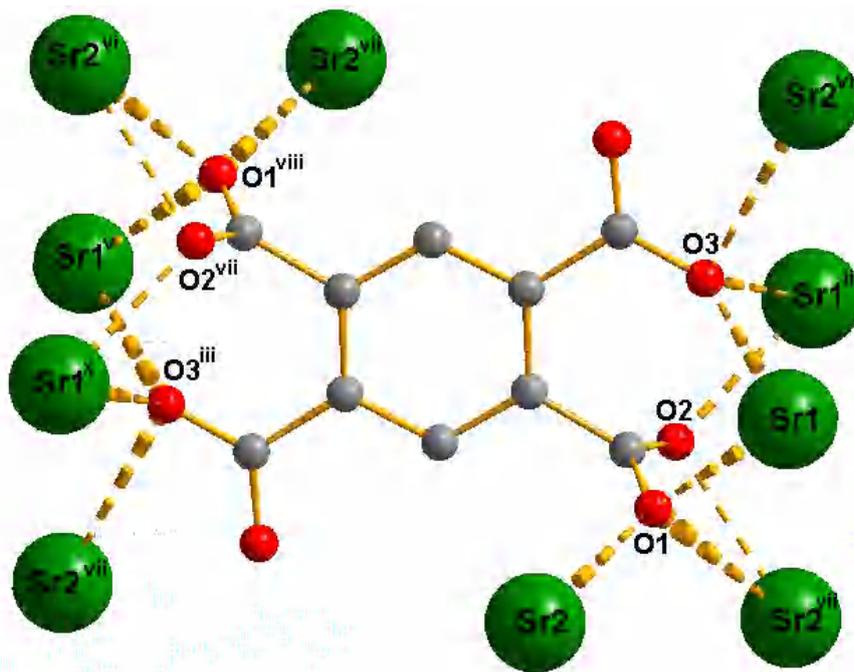
**Figure IV-7 :** (a) l'environnement des atomes de Sr dans la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  [Code de symétrie : ((i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $x, -y+1, z-1/2$ ; (iii)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (iv)  $x+1, y, z$ ; (v)  $-x, -y+1, -z$ ; (vi)  $x-1, -y+1, z-1/2$ ; (vii)  $-x, y, -z+1/2$ ].



**Figure IV-7 :** b) le polyèdre de coordination  $Sr1O_9$  décrit comme antiprisme d'Archimède à base carré monocapé déformé; c) le polyèdre de coordination  $Sr2O_{10}$  décrit comme un antiprisme d'Archimède déformé, bi-coiffé déformé.

### b) Le ligand btec

Dans cette structure, le ligand est totalement déprotonée  $\text{btec}^{4-}$ , il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, et se coordine au centre métallique en tant que ligand décadente. Il pontre deux atomes de Sr(II) symétriquement liés par un centre de symétrie selon le mode  $\mu_{10}$  (Figure IV-8), ce mode de coordination a été déjà reporté dans la littérature pour les polymères de coordination avec le ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  [10, 11]. Les longueurs de liaisons C–O de  $\text{btec}^{4-}$  varient de 1.248(5) à 1.286(5)Å, C–C de 1.396(5) à 1.508(5)Å et les angles de liaison O–C–O de 122.4(4) à 124.0(4)° et O–C–C de 117.3(3) à 119.6 (3)° sont en bon accord de celles trouvées dans la littérature [12-14]. Les valeurs des angles dièdres entre le plan moyen du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylate attachés sont respectivement 6,76(2) et 52,62 (5)°.



**Figure IV-8:** Mode de coordination du ligand  $\text{btec}^{4-}$  dans la structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [Code de symétrie : (ii)  $x, -y+1, z-1/2$ ; (iv)  $x+1, y, z$ ; (vii)  $-x, y, -z+1/2$ ; (viii)  $x-1, y, z$ ; (x)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ].

### c) La molécule d'eau

La molécule d'eau de la formule chimique est localisée de manière symétrique dans les canaux à section carrée et appartient au polyèdre de coordination de l'atome de Sr1.

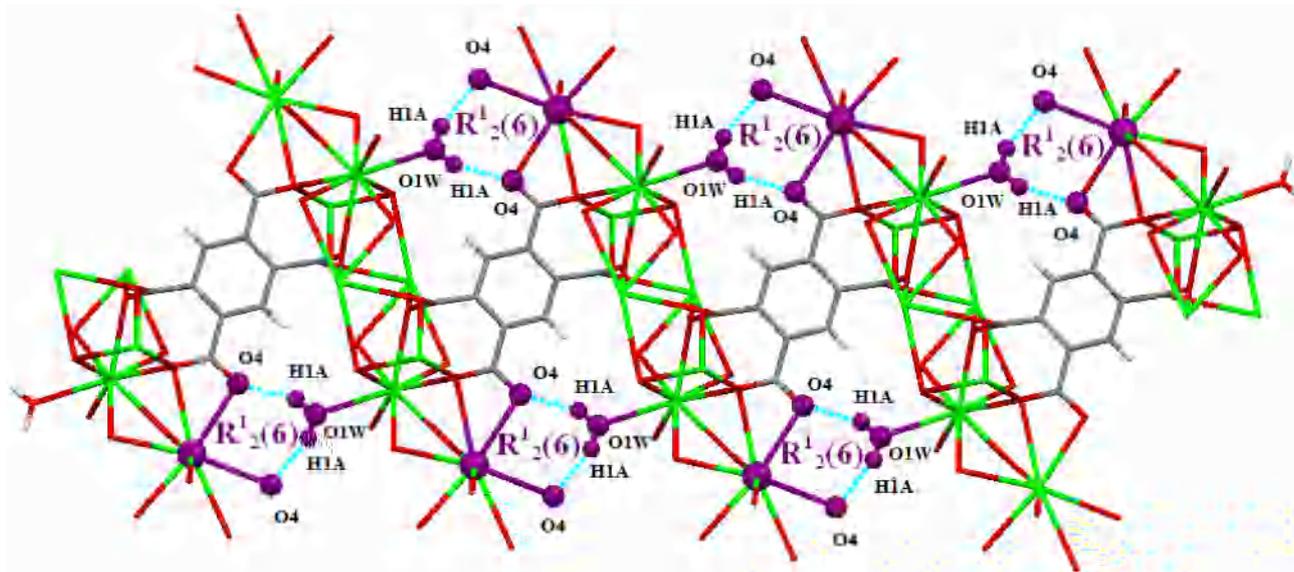
Comme il a été signalé précédemment, il n'existe pas de liaison entre la molécule d'eau et l'atome Sr2. En effet, la distance minimum observée dans la structure entre Sr2 et O1W est égale à 5.923(6) Å. La distance entre deux molécules d'eau appartenant à deux polyèdres adjacents, également plus proches voisins dans les canaux, est de 7.949(8) Å.

Dans ce composé, il y a une seule interaction de type O1W—H1W...O entre la molécule d'eau de coordination et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate du ligand btec<sup>4-</sup> (Tableau IV-3), qui donne au même temps un cycle de type R<sup>1</sup><sub>2</sub>(6) et une chaîne infinie de motif C<sup>1</sup><sub>1</sub>(6) (Figure IV-9 ; Figure IV-10).

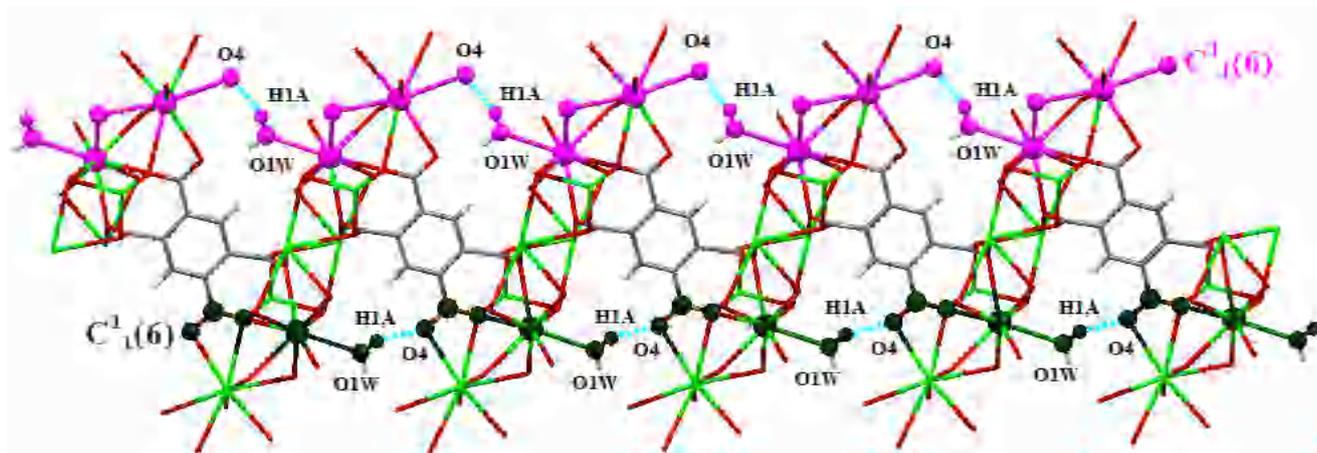
**Tableau IV-3:** Les liaisons d'hydrogène possible dans [Sr<sub>2</sub>(btec)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>. D : atome donneur ; A : atome accepteur

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H1W...O4 <sup>x</sup>	0.83(2)	2.02(2)	2.7941(5)	157(4)

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



**Figure IV-9 :** Les cycles R<sup>1</sup><sub>2</sub>(6) présentées dans le composé (4).

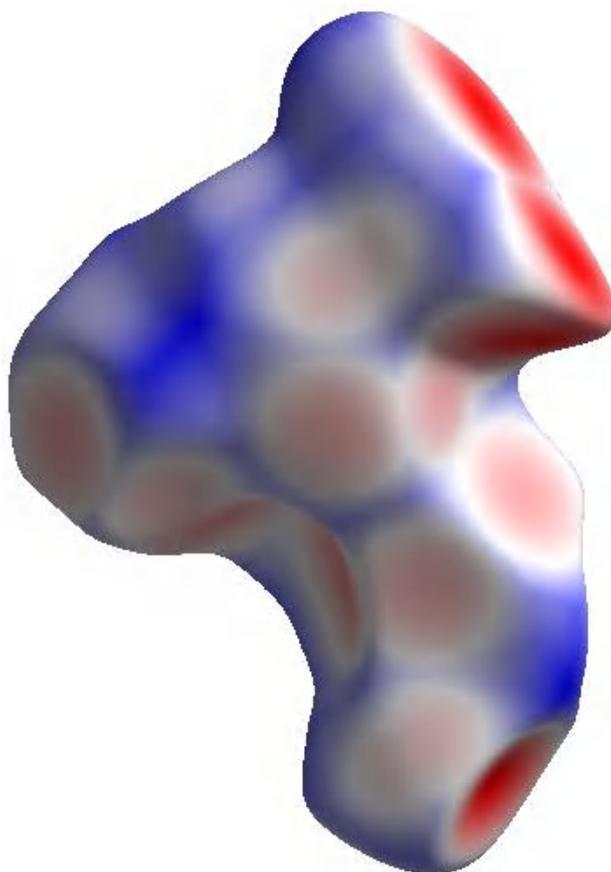


**Figure IV-10:** Les chaînes infinies  $C^1_1(6)$  présentées dans le composé (4).

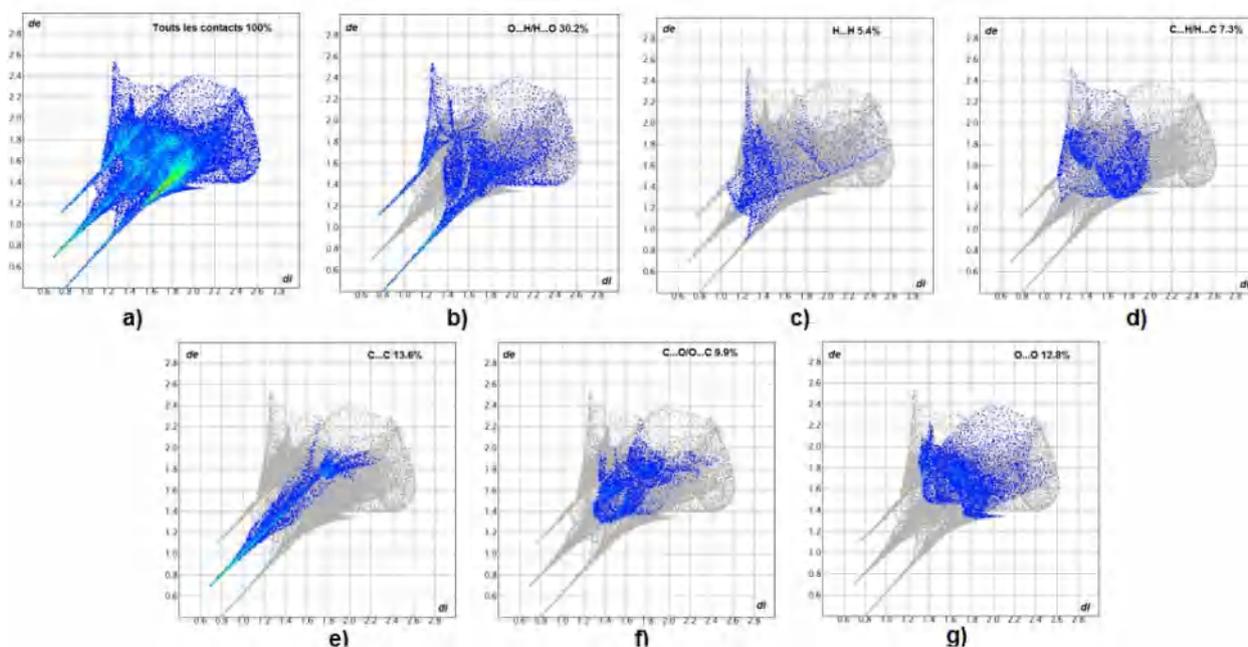
#### ▪ Analyse de surface Hirshfeld

La représentation de la surface Hirshfeld du composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. La  $d_{\text{norm}}$  cartographiée sur la surface Hirshfeld générée à l'aide du programme *Crystal Explorer 3.1* [15] est illustrée dans la Figure IV-11. Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld constituent aussi une autre manière de représenter les informations contenues dans la structure cristalline. Elles permettent de mettre en évidence les différents types d'interactions observées dans le cristal avec distribution de tous les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) sous forme de graphique [16, 17]. L'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé (4) est montrée sur la Figure IV-12a et celles des contacts O...H/H...O, H...H, C...C, O...O, H...C/C...H, C...O/O...C et Sr...O/O...Sr sont illustrées respectivement dans les Figures 12b à 12f avec leurs contributions relatives à la surface d'Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure IV-12b représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 2\text{Å}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (30,2%). Le graphique représenté dans la Figure IV-12c illustre l'empreinte 2D des points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) associés aux atomes d'hydrogène, ces contacts H...H représentent 5,4% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres

contacts: O...O (12,8%, Figure IV-12d), C...H/H...C (7,3 %, Figure IV-12e), C...C (13,6% Figure IV-12f) et C...O/O...C (9,9 %, Figure IV-12g).



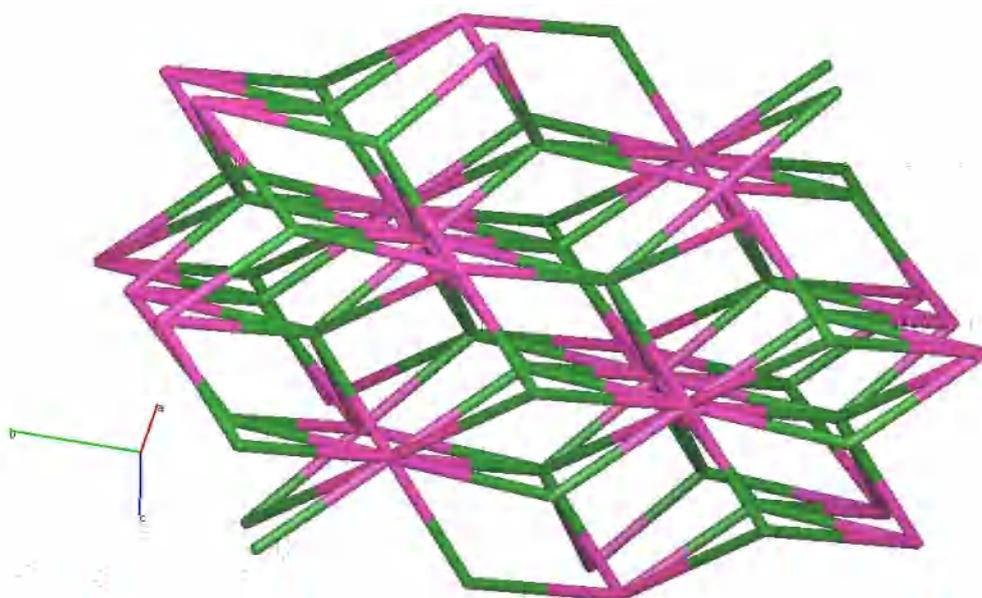
**Figure IV-11** : Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du complexe (4) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.



**Figure IV-12:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (4): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).

#### d) L'analyse topologique

Le polymère de coordination est composé d'un assemblage de colonnes organiques et inorganique. La simplification de la structure cristalline donne un réseau tridimensionnel à trois nœuds **4,6,10-c** avec une stœchiométrie **(4-c)(6-c)(10-c)**. Le point symbole (Schläfli) pour ce réseau est :  $\{4^{12}.6^3\}\{4^{28}.6^{16}.8\}\{4.6\}$  (Figure IV-13).

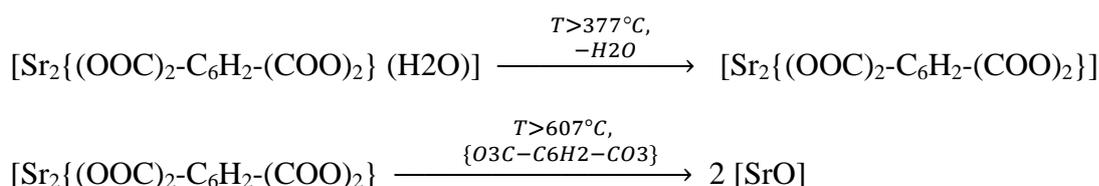


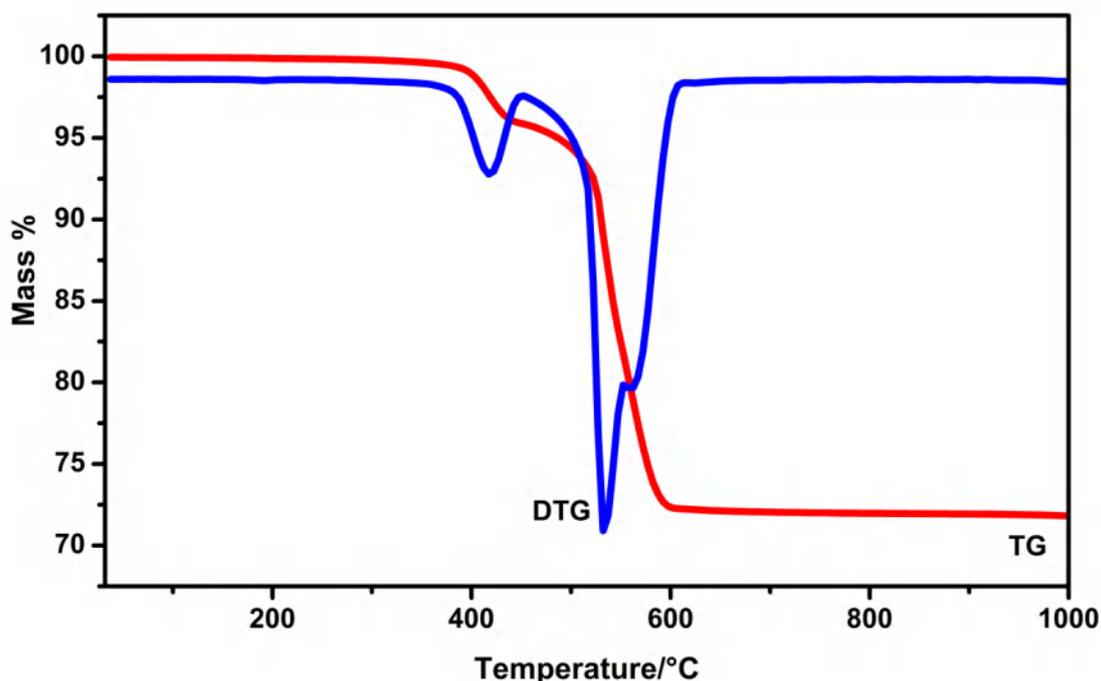
**Figure IV-13:** Représentation topologique de la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$ .

#### IV-2-5 Analyse thermique du composé (4)

La décomposition thermique de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  a été étudiée par thermogravimétrie (TG) et thermogravimétrie différentielle (TD) (Figure IV-14), sous azote, entre la température ambiante et  $\sim 1000^\circ\text{C}$ .

L'analyse thermogravimétrique ne montre que deux transformations avec perte de masse. La première transformation, relative à la déshydratation du précurseur, est observée à partir de  $377^\circ\text{C}$  (perte de masse expérimentale 3,64 %, perte de masse théorique 4,06 %), associée à un pic endothermique à  $417^\circ\text{C}$  sur le DTG. Il faut remarquer que la température du début de déshydratation est très élevée, comme l'ont également noté Guo et al (2012) [18], pour le pyromellitate de lanthanides,  $[\text{Ln}(\text{Hbtec})(\text{H}_2\text{O})]$ , avec  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ]. La seconde transformation est observée sur la courbe TG entre  $437$  et  $607^\circ\text{C}$ , révèle une perte de masse égale à 23,73 % et un large pic exothermique entre  $457^\circ\text{C}$  et  $532^\circ\text{C}$ , correspondant à la décomposition du ligand  $\text{btec}^{4-}$  et la formation d'oxyde de strontium (SrO). Le schéma réactionnel de la décomposition thermique est la suivante :





**Figure IV-14:** Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) issue de la décomposition thermique des composé (4) sous azote (vitesse de chauffage 10°C/min).

#### IV-2-6 Etude comparative

Un autre composé,  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  polymorphe à ce composé présenté ici avait déjà été obtenu par voie hydrothermale par Trifa et ses collaborateurs [19]. Bien que ce dernier composé présente la même formule chimique et le même nombre de molécules d'eau dans sa structure cristalline, deux différences importantes sont à noter entre lui et le nouveau composé (4). La première différence structurale vient du fait que l'unité asymétrique de ce composé contient deux ions  $\text{Sr}^{2+}$  cristallographiquement indépendants dans deux environnement de coordination 8 et 9 constitués d'un dodécaèdre et d'antiprisme d'Archimède monocapé, comme celui du composé (4) mais différentes en termes de mode de coordination de 9 et 10 avec une géométrie d'antiprisme d'Archimède monocapé et un antiprisme d'Archimède bi-coiffé, respectivement. Dans ces polyèdres, les distances moyennes Sr—O varient de (2.5932(15) Å pour le Sr1, 2.7404(18) Å pour le Sr2) sont fortement inférieures à celles du composé (4) (2.795(3) Å pour Sr1 et 2.914(2) Å pour Sr2). Pour le mode de coordination du ligand  $\text{btec}^{4-}$  est différente, dans le composé (4) est  $\mu_{10}$  tandis que dans le composé décrit par Trifa et al.,  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ , est de  $\mu_{12}$ . Enfin, ces deux composés présentent un empilement cristallin similaire, et possèdent de couches organiques-inorganiques piliers par le

## Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium

ligand  $\text{btec}^{4-}$  (ce qui est assez courant dans les composés à base de  $\text{btec}^{4-}$ ). Une étude comparative des composés a été menée et nous avons relevé les points suivants:

Formule chimique	$[\text{Sr}_2(\text{btec}(\text{H}_2\text{O}))] \text{ (4)}$	$[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})][\mathbf{19}]$
Données Cristallographiques	$a = 7.8061(2) \text{ \AA}$ $b = 17.2478 (5) \text{ \AA}$ $c = 9.1364(3) \text{ \AA}$ $\beta = 114.5340(2)^\circ$ $V = 1139.04(6) \text{ \AA}^3$ C2/c (No.15) Monoclinique $Z = 4$ $d = 2.585 \text{ g/cm}^3$ $R = 0.041$ $wR = 0.071$ $\text{GOF} = 1.08$	$a = 8.1694 (3) \text{ \AA}$ $b = 17.2478 (5) \text{ \AA}$ $c = 7.7689 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 97.521 (1)^\circ$ $V = 1085.25 (6) \text{ \AA}^3$ C2/c (No.15) Monoclinique $Z = 4$ $d = 2.714 \text{ g/cm}^3$ $R = 0.021$ $wR = 0.050$ $\text{GOF} = 1.05$
Nombre de coordination	$\text{NC} = 9$ $\text{NC} = 10$	$\text{NC} = 8$ $\text{NC} = 9$
La géométrie	-Antiprisme carré monocapé - antiprisme d'Archimède bi-coiffé	-Dodécaèdre -Antiprisme carré monocapé
Mode de coordination	$\mu\text{-}10$	$\mu\text{-}12$

### IV-3 Le composé $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (5)

#### IV-3-1 Préparation de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (5)

Le strontium teteranion pyromellitate hydrate a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de nitrate de strontium (0.5 mmol, 0.105 g), acide pyromellitique (0.5 mmol, 0.12 g),  $\text{NH}_3$  (2 mL) et l'eau distillée (10 mL). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à 160°C pendant trois jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores sous forme cubique qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

#### IV-3-2 Résolution et affinement de la structure de $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (5)

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  a été effectué à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.880 et 0.901 à l'aide du programme SADABS [2].

La structure de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  a été déterminée sur la base de 8765 réflexions, parmi lesquelles 5748 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire  $5.2 \leq \theta \leq 31^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants :  $-8 \leq h \leq 8$ ;  $-11 \leq k \leq 10$  ;  $0 \leq l \leq 13$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV-1.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système triclinique avec le groupe d'espace  $P-1$  (No.2), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-4. Les atomes de strontium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2004 [3]. Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL2014 [4], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (avec  $\text{C}-\text{H} = 0.95 \text{ \AA}$ ) et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ .

L'affinement des 146 paramètres a conduit aux facteurs d'accord  $R_1 = 0.027$  et  $wR_2 = 0.064$ . Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-4. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5

## Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium

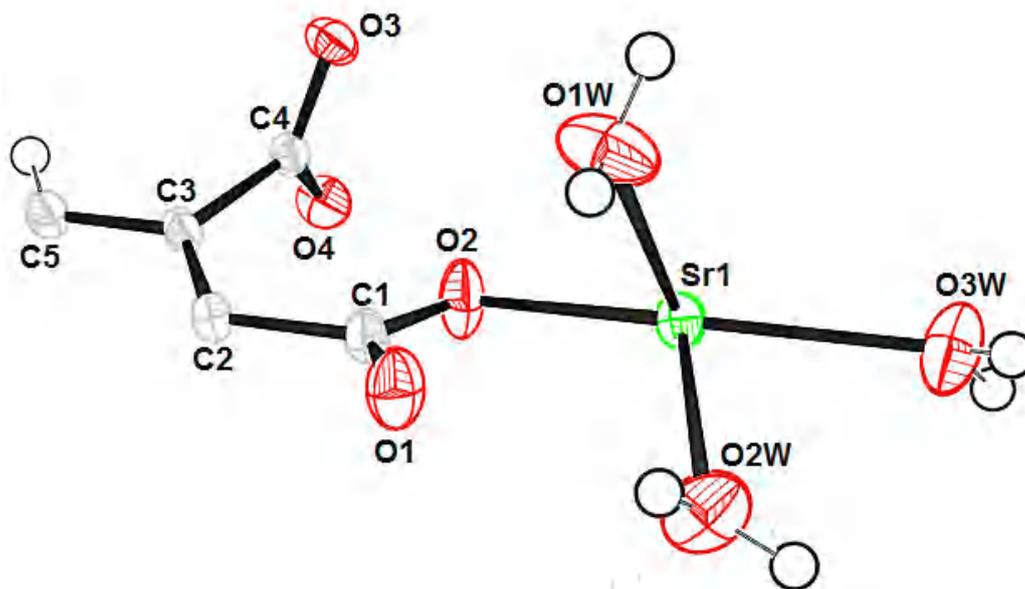
(Annexe A-5). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [5], Diamond [6] et Mercury [7].

**Tableau IV-4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]_n$ .

	$[Sr_2(btec)(H_2O)_6]_n$
Formule chimique	$[Sr_2C_{10}H_{14}O_{12}]$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	533.44
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P - 1
$a$ (Å)	5.8259(7)
$b$ (Å)	7.7202(9)
$c$ (Å)	9.6797(11)
$\alpha$ (°)	112.516(4)
$\beta$ (°)	101.240(4)
$\gamma$ (°)	97.594(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	384.05(8)
Z	2
$d_{calc.}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.895
Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0.82
Morphologie	Prisme
Dimension (mm)	0.16×0.14×0.13
Diffractomètre	Brucker Kappa Apex II
Radiation	Mo $K\alpha$
Température (K)	295
Domaine de $\theta$ (°)	5.2° - 31.0°
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
Facteurs de transmission $T_{min} / T_{max}$	0.880; 0.901
Nombre de réflexions enregistrées	8765
Nombre de réflexions indépendantes	2400
Réflexions utilisées	5748
Facteur d'accord interne $R_{int}$	0.031
Domaine de mesures	$-8 \leq h \leq 8$ $-11 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 13$
Paramètres	146
Restreints	10
$\Delta\rho_{max}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	0.46
$\Delta\rho_{min}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	-0.29
Goof	1.09
$wR2$	0.064
$R1$	0.027
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$\Delta\rho_{min}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	-0.326
$\Delta\rho_{max}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0.456

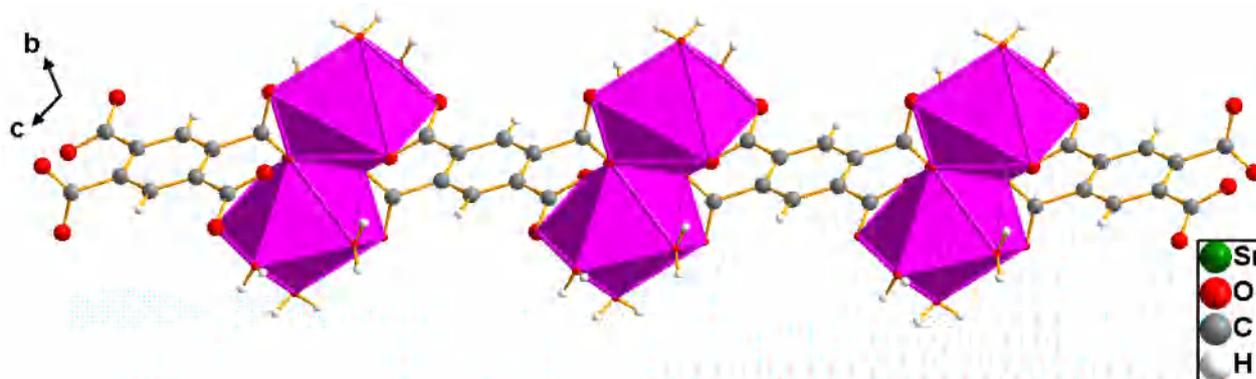
IV-3-3 Description de la structure de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (5)

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montrent clairement la formation d'un nouveau composé de coordination. L'unité asymétrique de  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  se compose d'un seul atome de strontium, un ion  $\text{btec}^{4-}$  génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique et trois molécules d'eau de coordinations (Figure IV-15).

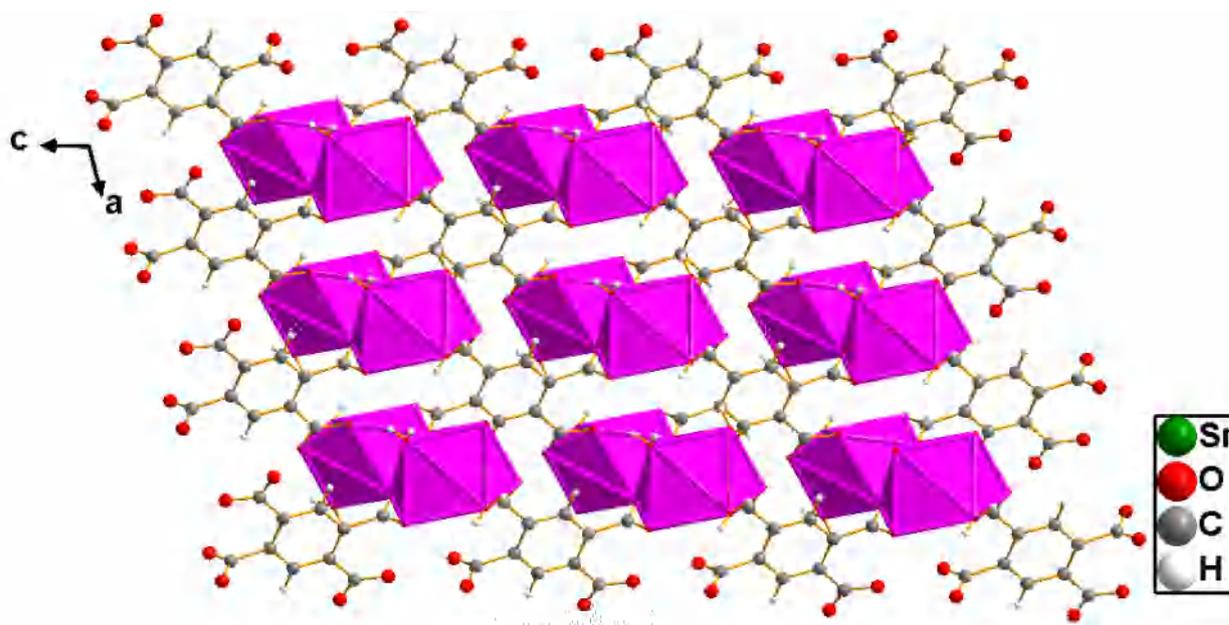


**Figure IV-15:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

La structure cristalline  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  peut être décrite à partir d'un arrangement 2D d'atomes de strontium en coordinence huit. Comme le montre la Figure IV-16, deux ions métalliques partageant une arête commune ( $\text{O3}^i\text{-O3}^{ii}$ ) pour former des chaînes polymériques le long de  $[100]$ , sont distants de  $3.985(5)$  Å. Ces chaînes sont connectées entre elles par le ligand btec via le mode de coordination bis-monodentate, génère une couche bidimensionnelle parallèle au plan (100) (Figure IV-17).



**Figure IV-16:** les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{a}$  dans le composé (5).



**Figure IV-17:** Projection de la structure dans le plan (ac).

**a) Le polyèdre de coordination du strontium**

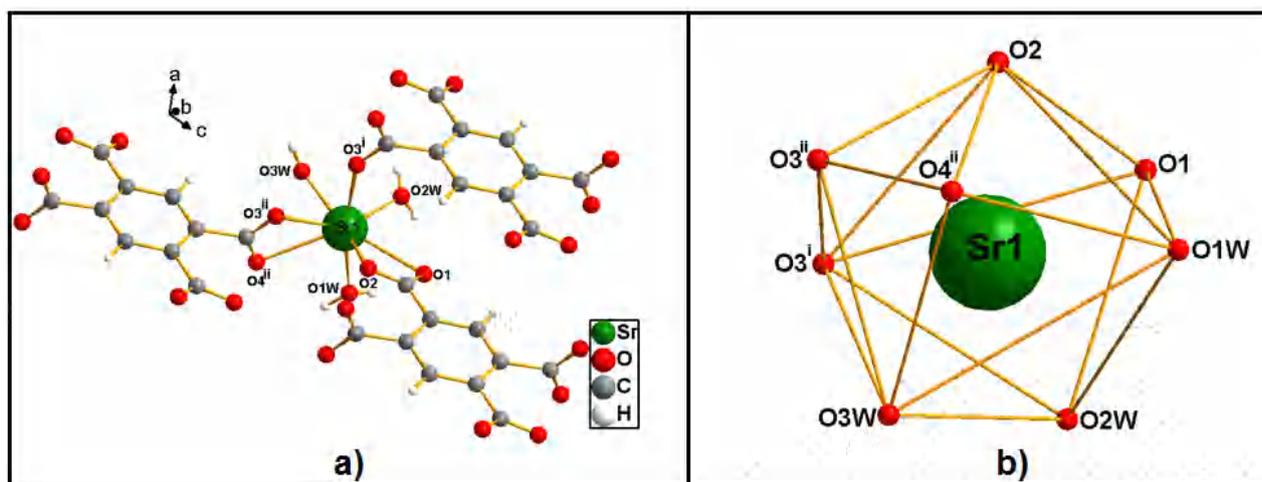
L'atome de strontium est entouré de huit atomes d'oxygène provenant respectivement de trois ligands  $\text{btec}^{-4}$  ( $\text{O1}$ ,  $\text{O2}$ ,  $\text{O3}^{\text{i}}$ ,  $\text{O3}^{\text{ii}}$  et  $\text{O4}^{\text{ii}}$ ) et de trois molécules d'eau ( $\text{O1W}$ ,  $\text{O2W}$ ,  $\text{O3W}$ ) (tableau IV-5, Figure IV-18a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un dodécaèdre à faces triangulaires (Figure IV-18b). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale  $D_{2d}\bar{4}2m$ . Un environnement similaire a été rapporté récemment pour les atomes de Sr : (SrO8) dans  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [20]. De plus, dans le composé (5), la valeur moyenne de 2.60 Å déduite des huit plus proches interactions entre le strontium et

les oxygène [2.561(8)-2.741(8)] Å est en accord avec celle calculée à partir du programme de Valence [22] pour une coordinence de huit entouré par des oxygène, i.e. 2.62 Å; la somme des valence de liaisons qui est ici égale a 2.15 u.v. est proche à la charge formelle de Sr<sup>+2</sup>.

**Tableau IV-5:** Les distances Sr-O (Å) et les angles O-Sr-O (°) dans le composé (5)

Distances Sr—O (Å)					
Sr1—O1	2.683 (9)	Sr1—O3 <sup>ii</sup>	2.562 (8)	Sr1—O2W	2.587(9)
Sr1—O2	2.529 (8)	Sr1—O4 <sup>ii</sup>	2.741 (8)	Sr1—O3W	2.561(9)
Sr1—O3 <sup>i</sup>	2.561 (8)	Sr1—O1W	2.561(9)		
Angles O—Sr—O (°)					
O3 <sup>i</sup> —Sr1—O2W	88.39 (3)	O3 <sup>i</sup> —Sr1—O3 <sup>ii</sup>	70.40 (3)	O3W—Sr1—O1	150.4(3)
O3 <sup>i</sup> —Sr1—O2	80.29 (3)	O2W—Sr1—O3 <sup>ii</sup>	148.0 (3)	O3 <sup>ii</sup> —Sr1—O1	131.17(3)
O2W—Sr1—O2	120.6 (3)	O2—Sr1—O3 <sup>ii</sup>	80.14 (3)	O3 <sup>i</sup> —Sr1—O4 <sup>ii</sup>	118.72(3)
O3 <sup>i</sup> —Sr1—O1W	168.4 (3)	O1W—Sr1—O3 <sup>ii</sup>	120.5(3)	O2W—S1—O4 <sup>ii</sup>	134.76(3)
O2W—Sr1—O1W	82.99 (4)	O3W—Sr1—O3 <sup>ii</sup>	77.12 (3)	O2—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	100.34(3)
O2—Sr1—O1W	97.52(4)	O3 <sup>i</sup> —Sr1—O1	98.59 (3)	O1W—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	72.79(3)
O3 <sup>i</sup> —Sr1—O3W	81.86 (3)	O2W—Sr1—O1	74.06 (3)	O3W—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	73.04(3)
O2W—Sr1—O3W	76.37 (4)	O2—Sr1—O1	51.05 (3)	O3 <sup>ii</sup> —Sr1—O4 <sup>ii</sup>	50.08(2)
O2—Sr1—O3W	154.7 (3)	O1W—Sr1—O1	71.72(3)	O1—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	129.29(3)
O1W—Sr1—O3W	103.3(4)				

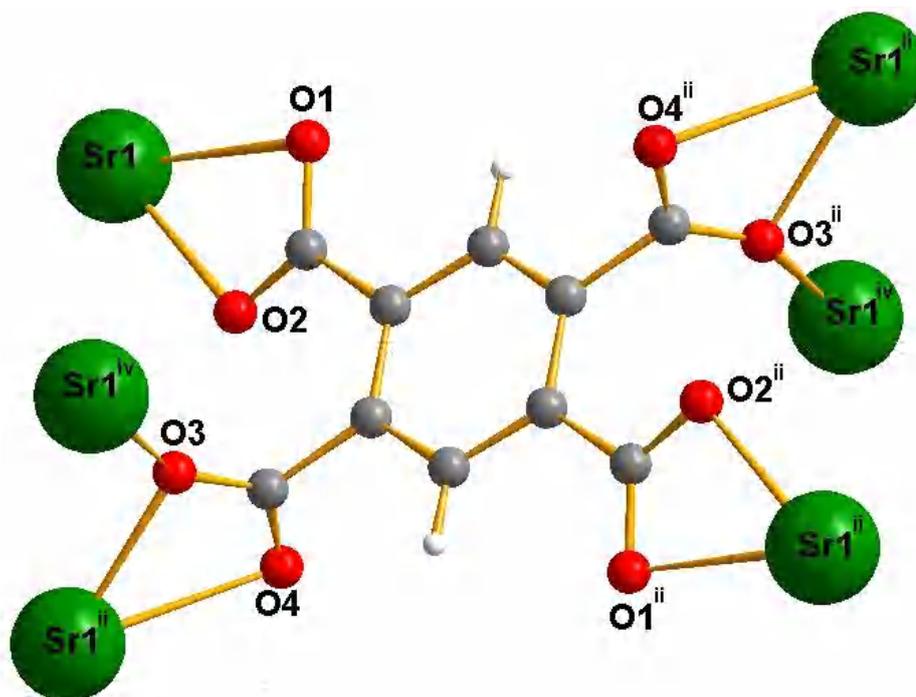
**Codes de Symétrie :** (i)  $x-l, y, z$ ; (ii)  $-x, -y+l, -z+l$ .



**Figure IV-18 :** (a) l'environnement de l'atome Sr dans la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]_n$  ; (b) le polyèdre de strontium décrit comme un dodécaèdre à faces triangulaires. Code de symétrie: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ .

#### b) Le ligand btec

Dans cette structure, le ligand est totalement déprotonée  $btec^{4-}$ , il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique. Le ligand btec est donc hexadentate et il est entouré de six atomes métalliques. Les deux groupements carboxylates indépendants adoptent un mode de coordination chélatant pour le groupement O1-C1-O2 et un mode de coordination chélatant-pontant pour le groupement O3-C4-O4 (Figure IV-19), chacune des fonctions carboxylate est impliquée dans une chélation  $\eta^3$  et un pont  $\mu-1,1$ . Ce mode de coordination a été déjà reporté dans la littérature pour les polymères de coordination avec le ligand  $H_4btec$  [21, 22]. Les longueurs de liaisons C–O de  $btec^{4-}$  varient de 1.243(1) à 1.264(1)Å, C–C de 1.391(1) à 1.504(1)Å et les angles de liaison O–C–O de 122.4(4) à 124.0(4)° et O–C–C de 118.1(9) à 119.2 (9)° sont en bon accord de celles trouvées dans la littérature [12-14]. Les deux groupements  $(CCOO)^-$  ne sont pas coplanaires, l'angle dièdre entre leurs plans moyens valent 72.36(3)° et sont respectivement twistés vers le cycle phényle de 17.41(4)° (groupement (C1/C2/O1/O2)) et 80.02(3) (groupement (C3/C4/O3/O4)).



**Figure IV-19:** Mode de coordination du ligand  $btec^{4-}$  dans la structure  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]_n$   
 [Code de symétrie : (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $x+1, y, z$ .

### c) Les molécules d'eau

La cohésion dans le cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, elles sont observés entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ligands btec, l'ensemble forment un réseau tridimensionnel (Figure IV-20).

L'ensemble des liaisons hydrogènes observés dans ce complexe sont résumées dans le tableau IV-6. Ainsi les molécules d'eau dans cette structure jouent un rôle important dans la cohésion du réseau structural, d'une part comme ligand pour le cation métallique et, d'autre part, parce qu'elles participent aux liaisons hydrogène avec les entités organiques.

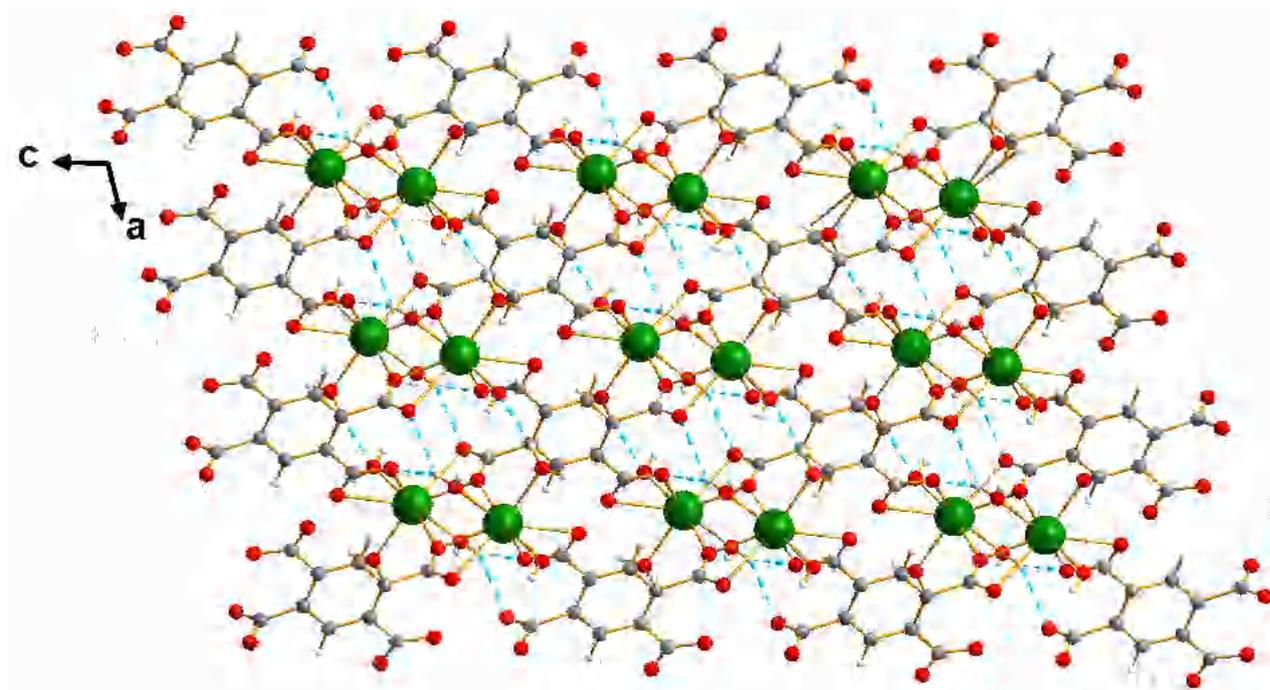
Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

- **O1W** est liée à l'atome du métal  $Sr^{+2}$ . Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène, avec les deux groupements carboxylate ( $O1^{vii}$ ,  $O4^{viii}$ ).
- **O2W** est liée à l'atome du métal  $Sr^{+2}$ . Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène de la molécule d'eau  $O1W^i$  et, d'autre part, vers l'oxygène  $O1^{vii}$  de l'entité organique btec.
- **OW3** : est liée à l'atome du métal  $Sr^{+2}$ . Elle est donneuse de trois liaisons hydrogène vers les oxygène  $O2^{iii}$ ,  $O4^{iii}$  et  $O4^{vi}$  du ligand btec.

**Tableau IV-6:** Les liaisons d'hydrogène possible dans  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]n$ . D : atome donneur ; A : atome accepteur

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H1A...O4 <sup>viii</sup>	0.876(14)	1.939(14)	2.8126 (13)	175.1(19)
O1W—H2B...O1 <sup>vii</sup>	0.850(14)	2.232(15)	3.0311(13)	157(2)
O2W—H2A...O1W <sup>i</sup>	0.873(14)	2.399(14)	3.2672 (15)	173(2)
O2W—H2B...O1 <sup>vii</sup>	0.841(13)	1.957(13)	2.7883 (14)	169.5(17)
O3W—H3A...O2 <sup>iii</sup>	0.850(14)	2.096(14)	2.8871(14)	154.8(17)
O3W—H3A...O4 <sup>iii</sup>	0.850(14)	2.487(17)	2.9999(12)	119.7(14)
O3W—H3B...O4 <sup>vi</sup>	0.843(13)	2.224(15)	3.0648(13)	176.0(19)

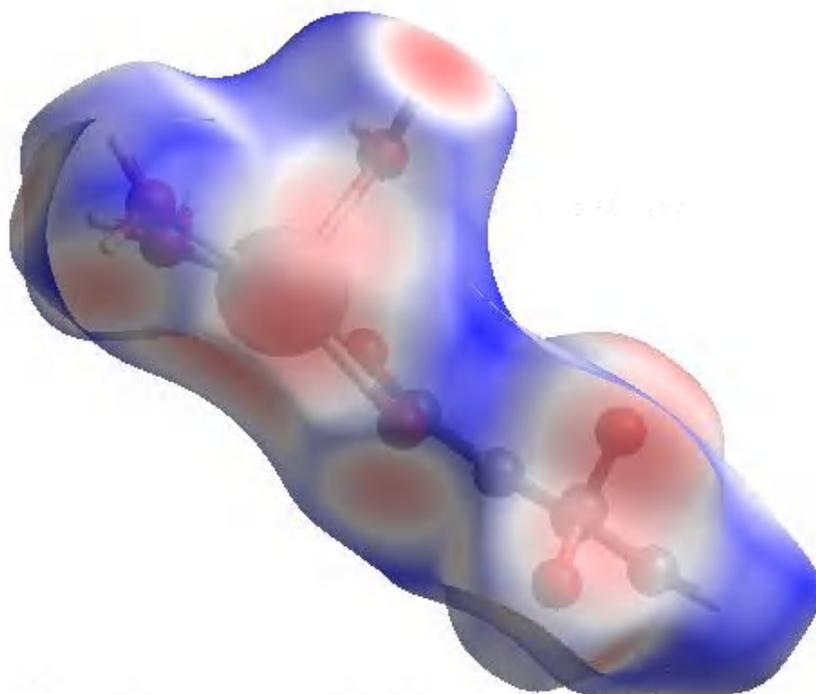
**Code de symétrie:** (vi)  $x-1, y+1, z$ ; (iii)  $-x-1, -y+1, -z+1$ ; (vii)  $-x-1, -y+1, -z$ ; (i)  $x-1, y, z$ ; (viii)  $x, y+1, z$ .



**Figure IV-20 :** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (5).

**d) Analyse de surface Hirshfeld**

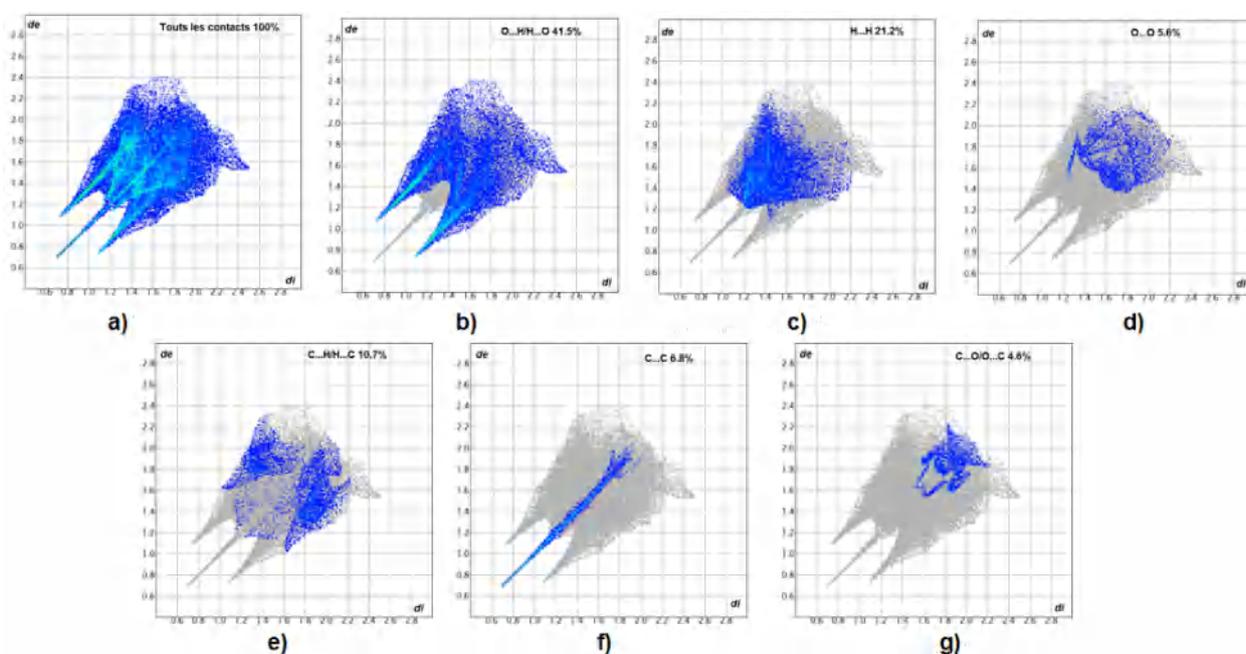
La surface de Hirshfeld, cartographiées avec  $d_{norm}$  (Figure IV-21), et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (5) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer [15]. La contribution relative de différents contacts intermoléculaires dans le composé (5) est illustrée par la Figure IV-22.



**Figure IV-21:** Surface de Hirshfeld du composé (5) cartographié avec  $d_{norm}$ .

L'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé (5) est montrée sur la Figure IV-22a et celles des contacts O...H/H...O, H...H, C...C, O...O, H...C/C...H, C...O/O...C et Sr...O/O...Sr sont illustrées respectivement dans les Figures 22b à 22h avec leurs contributions relatives à la surface d'Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure IV-22b représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 2\text{Å}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (41.5%). Le graphique représenté dans la Figure IV-22c illustre l'empreinte 2D des points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) associés aux atomes d'hydrogène, ces contacts H...H

représentent 21,2% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts: O...O (5,6%, Figure IV-22d), C...H/H...C (10,7 %, Figure IV-22e), C...C (6,8% Figure IV-22f) et C...O/O...C (4,6 %, Figure IV-22g).

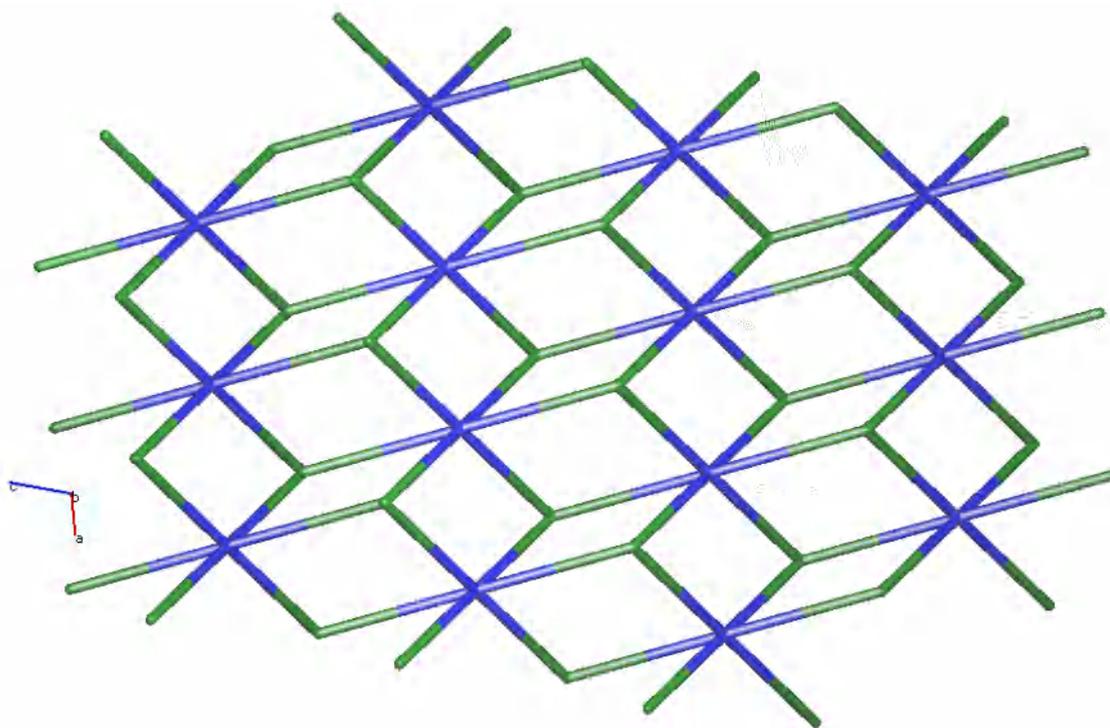


**Figure IV-22:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (5): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).

### e) L’analyse topologique

La topologie du réseau 2-D peut être déterminée en simplifiant la structure de sorte que l’atome de strontium ainsi que le centroïde entre les atomes coordinants du ligand soient deux nœuds de connexion (3, 6) (Figure IV-23). La simplification donne donc un réseau bidimensionnel à deux nœuds **3,6-c** avec une stœchiométrie **(3-c)(6-c)**. Le point symbole (Schläfli) pour ce réseau est  $\{4^3\}_2\{4^6.6^6.8^3\}$  et sa topologie est du type : **kgd [Shubnikov plane net (3.6.3.6)/dual]**. Un certain nombre de structures avec la même topologie a été signalée, comme par exemple dans le composé  $\{[\text{Cd}_2(\mu_4\text{-L})(\mu_3\text{-OH})(\text{phen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [23] avec [L = 4-(5-carboxypyridin-2-yl)isophthalic acid ; phen= 1,10 phenantroline], le composé  $\{[\text{Ln}(\text{Bcpi})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot(\text{H}_2\text{O})\}_n$  [24] avec [Ln= Tb(III), Eu(III), Gd(III) ; Bcpi= 1,3-bis(4-

carboxyphenyl)imidazolium]et dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{Hbcpb})_2]_n$  [25] avec  $[\text{Hbcpb} = 3,5\text{-Bis}(3\text{-carboxyphenyl})\text{pyridine}]$ .



**Figure IV-23:** Représentation topologique de la structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .

#### IV-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons la synthèse par voie hydrothermale de deux nouveaux composés de coordination à base de  $\text{Sr}^{\text{II}}$  et le ligand btec de formules :  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (4) et  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (5), respectivement.

La structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (4) possède un arrangement tridimensionnel avec des couches inorganiques bidimensionnelles piliers par le ligand  $\text{btec}^{4-}$ . Les unités de construction inorganiques présentent des modes de coordination allant de neuf à dix avec une géométrie d'un antiprisme carré monocapé déformé et un antiprisme d'Archimède déformé bi-coiffé, respectivement. Le ligand btec, complètement déprotoné est lié à dix atomes métalliques et adopte un mode de coordination  $\mu_{10}$ . La simplification de ce réseau a conduit à un réseau trinodal **4,6,10-c** avec une stœchiométrie **(4-c)(6-c)(10-c)**, et une topologie nouvelle qui est:  $\{4^{12}\cdot 6^3\}\{4^{28}\cdot 6^{16}\cdot 8\}\{4\cdot 6\}$ . La décomposition thermique du composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  s'effectué en deux étapes conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 607 °C.

La structure  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (**5**) possède un arrangement bidimensionnel, est constitué d'entités binucléaires  $\text{Sr}_2\text{O}_{14}$  discrètes (dodécaèdre à faces triangulaires partageant une arête) reliées par les ligands  $\text{btec}^{4-}$  s'étendant dans les directions  $[100]$  et  $[001]$  respectivement. Le ligand  $\text{btec}$  est lié à six atomes métalliques et adopte un mode de coordination  $\mu_6$ . Ce réseau peut être considéré comme un réseau bidimensionnel à deux nœuds possédant une topologie du type **kgd** [**Shubnikov plane net (3.6.3.6)/dual**].

## Références bibliographiques

- [1] D. Louër, A. Boultif, *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 26 (2007) 191.
- [2] G. M. Sheldrick, (2002). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [3] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst*, 38 (2005) 381-388.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst*, A71 (2015) 3-8.
- [5] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr*, 45 (2012) 849-854.
- [6] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [7] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van De Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures., *J. Appl. Crystallogr*, 39 (3) (2006) 453–457.
- [8] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24.
- [9] R. H. Groeneman & J. L. Atwood, *Crystal Engineering*, 2(4) (1999) 241-249.
- [10] R. Cao., D. Sun., Y. Liang., M. Hong., K. Tatsumi & Q. Shi., *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [11] M. Tabatabaee., R. Mohammadinas & M. Aghaie., *J. Inorg. Organomet Polym*, 26 (2016) 127–133.
- [12] O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, F. S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, M. M. Laz, M. Julve & C. Ruiz-Pérez, *Cryst. Growth Des*, 5 (2005) 1163.
- [13] O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, J. Pasán.,; Ruiz-Pérez.,; Julve, M., *CrystEngComm*, 2005, 8, 338 ;
- [14] L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, M. Julve, M. Hernández Molina, M. M. Laz & P. Lorenzo-Luis, *Cryst. Growth Des*, 6 (2006) 87.
- [15] M. A. Spackman & D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11(1) (2009) 19-32.
- [16] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman & C. C. Wilson, *CrystEngComm*, 9(8) (2007) 648-652.
- [17] A. L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J. J. McKinnon & B. Kahr, *Cryst. Growth Des*, 8(12) (2008) 4517-4525.

- [18] L. Guo., G. Wu & H-H. Li., *J Chem Crystallogr*, 42 (2012) 192–198.
- [19] C. Trifa, S. Mokhtari, S. Bouacida, C. Boudaren, M. Boudraa & H. Merazig, *Acta Cryst*, C73 (2017) 369-375.
- [20] F. Balegroune, A. Hammouche, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui & C. Lecomte, *Acta Cryst*, A67 (2011) C371.
- [21] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.
- [22] L. Cañadillas-Delgado, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, M. Julve, M. Hernández-Molina, M. M. Laz & P. Lorenzo-Luis, *Cryst Growth Des*, 6 (2006) 87-93.
- [23] O. Fabelo, J. Pasán, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Cryst. Eng. Comm*, 9 (2007) 815-827.
- [24] J. Z. Gu., Y. H. Cui., J. Wu & A. M. Kirillov, *RSC Adv.*, 5 (2015) 78889-78901.
- [25] C. Xu., A. M. Kirillov., Y. Shu., Y. Liu., L. Guo., L. Yang., W. Dou., W. Liu., C. Chen., X. Huang., J. Zhang & W. Liu., *CrystEngComm*, 18 (2016) 1190-1199.

## **Chapitre V :**

**Etude de  $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$  et  
 $[(\text{H}_2\text{btec}) 2(\text{NH}_4)^+]$**

### V-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse, la caractérisation et la description structurale de deux composés contenant l'acide 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylique ( $\text{H}_4\text{btec}$ ), avec les formules :  $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$  (**6**) et  $[(\text{H}_2\text{btec})_2(\text{NH}_4)^+]$  (**7**) respectivement, ainsi que l'étude théorique de ces composés.

### V-2 Le composé $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$ (**6**)

#### V-2-1 Préparation

Le composé  $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$  (**6**) a été synthétisé par voie hydrothermal à partir d'un mélange de nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0.21g, 1 mmol), l'acide pyromellitique ( $\text{H}_4\text{btec}$ ) (0.25g, 1mmol), l'acide phtalique (0.033g, 0.20 mmol), ont été dissous dans un mélange méthanol/eau (1 :1 12 mL). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 heure. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores sous forme prisme qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

#### V-2-2 Résolution et affinement de structure (**6**)

Les cristaux du composé (**6**) ont été enregistrés par un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ( $\text{MoK}\alpha = 0.71073\text{\AA}$ ), en utilisant des scans de type  $(\omega - 2\theta)$  à 296 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT [1]. La structure du composé (**6**) a été déterminée dans le groupe d'espace  $P-1$  du système triclinique. Les positions des atomes de carbone et d'oxygène du corps du ligand ont été déterminées par les méthodes directes avec le programme SIR2004 [2]. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone et des groupements hydroxyle ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL2014 [3]. Les détails de l'affinement structural réalisé sont présentés dans le Tableau V-1. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-5. Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [4], Diamond [5] et Mercury [6].

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

**Tableau V-1:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure  $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$

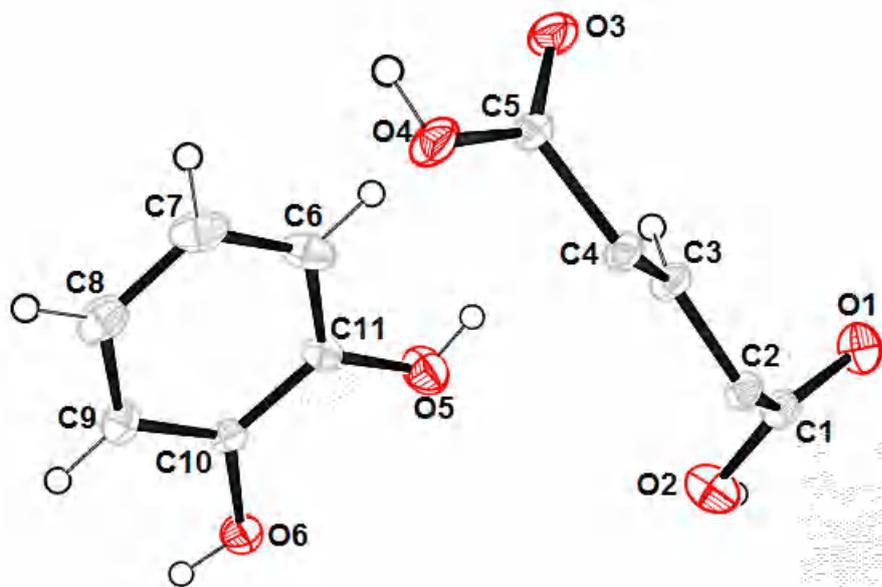
$[(C_{10}H_6O_8)(C_6H_4(OH)_2)]$	
Formule chimique	$[C_{16}H_{12}O_{10}]$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	237.18
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
$a$ (Å)	7.3017(2)
$b$ (Å)	8.1531(2)
$c$ (Å)	10.1146(2)
$\alpha$ (°)	113.2040(10)
$\beta$ (°)	108.6290(10)
$\gamma$ (°)	92.9040(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	513.55(2)
$Z$	2
$d_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	1.534
Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0.127
Morphologie	Prisme
Dimension (mm)	0.24 × 0.15 × 0.18
Diffractomètre	Brucker Kappa Apex II
Radiation	Mo $K\alpha$
Température (K)	295
Domaine de $\theta$ (°)	4.5° - 30.5°
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
Facteurs de transmission $T_{min} / T_{max}$	0.692 ; 0.745
Nombre de réflexions enregistrées	11426
Nombre de réflexions indépendantes	3097
Réflexions utilisées	2564
Facteur d'accord interne $R_{int}$	0.019
Domaine de mesures	-10 ≤ $h$ ≤ 10 -11 ≤ $k$ ≤ 11 -14 ≤ $l$ ≤ 14
Paramètres	154
Restreints	0
$\Delta\rho_{max}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	0.74
$\Delta\rho_{min}$ [ $e/\text{Å}^3$ ]	-0.75
GooF	1.06
$wR2$	0.210
$RI$	0.068
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$\Delta\rho_{min}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	-0.683
$\Delta\rho_{max}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0.747

### V-2-3 Description de la structure de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ (6)

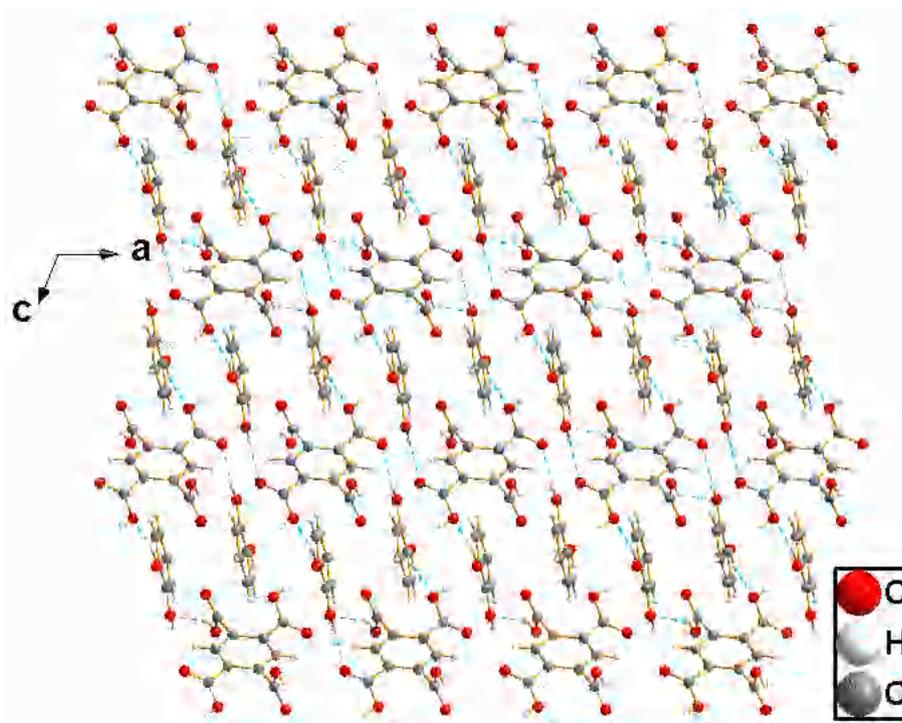
L'unité asymétrique de (6) comporte deux ligands : (acide 1, 2, 4, 5 benzenetetra-carboxylique: **H<sub>4</sub>btec**) et (benzene-1,2-diol) dont tous les atomes sont en position générale (Figure V-1). Les ligands sont liés par des liaisons hydrogène créées par les fonctions

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

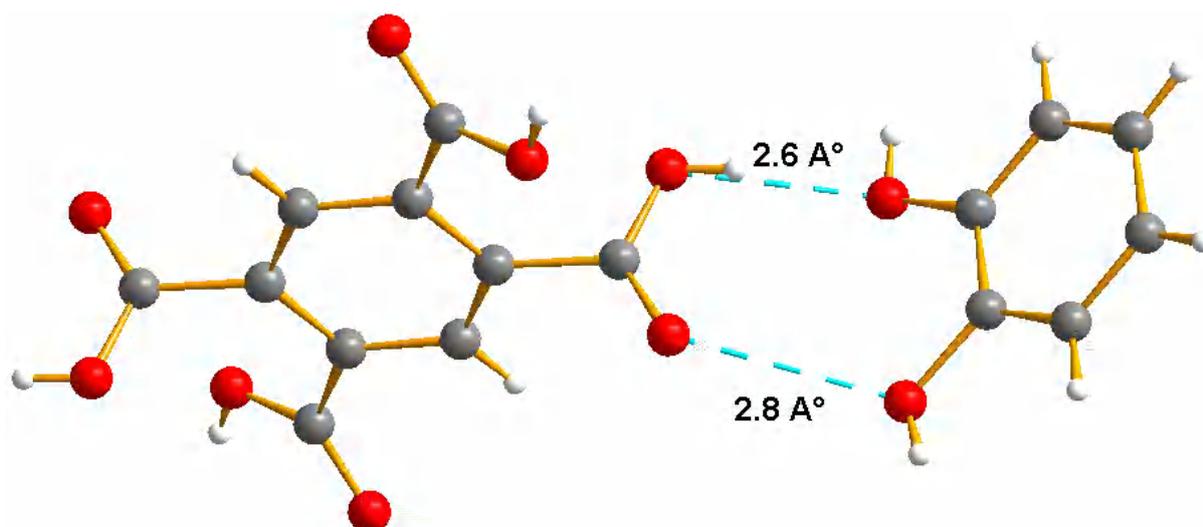
carboxylates formant des chaînes linéaires le long de la direction (100) (Figure V-2, Figure V-3; Tableau V-2). Les distances O-O intermoléculaires, de l'ordre de 2.6 et 2.8 Å, maintiennent la cohésion de la structure (Figure V-4).



**Figure V-1:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.



**Figure V-2 :** Projection du composé (6) sur le plan (100); montrant des couches connectées par des interactions de type O-H ...O.



**Figure V-3 :** *Liaisons hydrogène inter-ligands.*

Les longueurs des liaisons C-O, C-C et les angles O-C-O sont proches de celles trouvées dans la littérature [7-8]. La molécule de benzène 1,2 diol adopte une conformation anti-syn-anti (angles de torsion :  $3.35(2)$  et  $-178.8(17)^\circ$  respectivement).

**a) Les liaisons hydrogène dans le composé (6)**

La cohésion dans le cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, elles sont observés entre les atomes d'oxygène de ligand benzene-1,2-diol et les atomes d'oxygène des ligands  $H_4btec$  (Figure V-4).

On a quatre liaisons hydrogène de type O-H...O avec des angles de  $145^\circ$  et  $161^\circ$  et des distances donneur-accepteur variant entre  $2.707(2)$ -  $2.911(2)$  Å. Brown a montré qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre un atome d'oxygène donneur et un atome d'oxygène accepteur est inférieure à  $2.73$  Å. Dans le cas présent, et en se basant sur le critère de Brown [9], on mit en évidence deux liaisons hydrogène forte et deux liaisons hydrogène faible (Tableau V-2).

**Tableau V-2:** *Les liaisons hydrogène dans le  $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$*

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
<b>O4—H4...O6<sup>ii</sup></b>	0.82	1.92	2.707 (2)	161
<b>O2—H2...O5<sup>iii</sup></b>	0.82	1.94	2.650 (2)	145
<b>O6—H6...O4<sup>iv</sup></b>	0.82	2.13	2.911 (2)	159
<b>O5—H5...O3<sup>v</sup></b>	0.8482	2.15	2.911(2)	155
<b>C9—H9...Cg1</b>	0.8064	2.78	3.620 (2)	151

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

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

**Cg1** : C1/C2/C3/C4a/C2a/C3a/C4

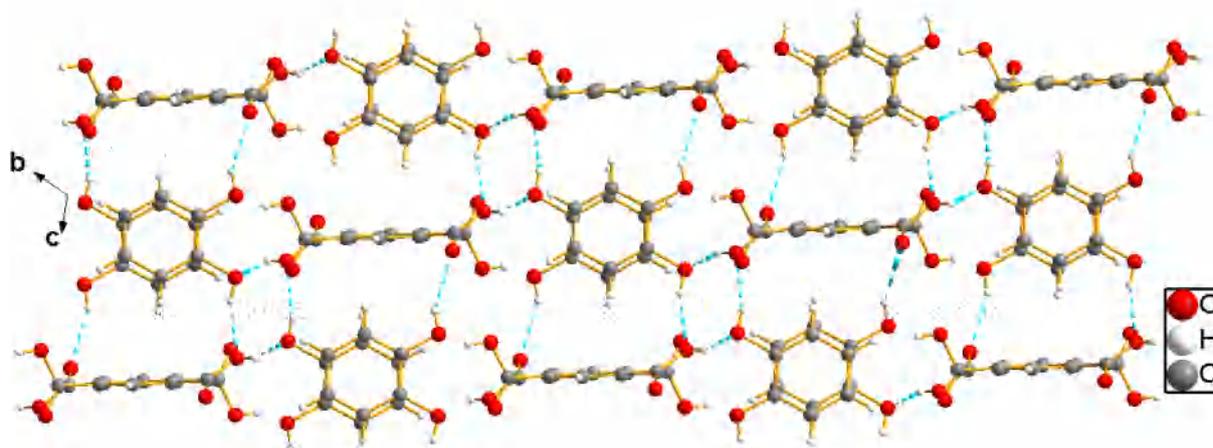


Figure V-4 : Projection du composé (6) selon (100)

Les quatre liaisons hydrogène de ce composé se combinent deux à deux pour former le graphe binaire dont les motifs sont de type R et C avec des degrés variés :  $R_4^4(8)$ ,  $R_4^4(18)$ ,  $R_4^4(28)$ ,  $C_1^1(11)$ ,  $C_2^2(9)$  et  $C_4^4(28)$ , respectivement (Figure V-5 et V-6).

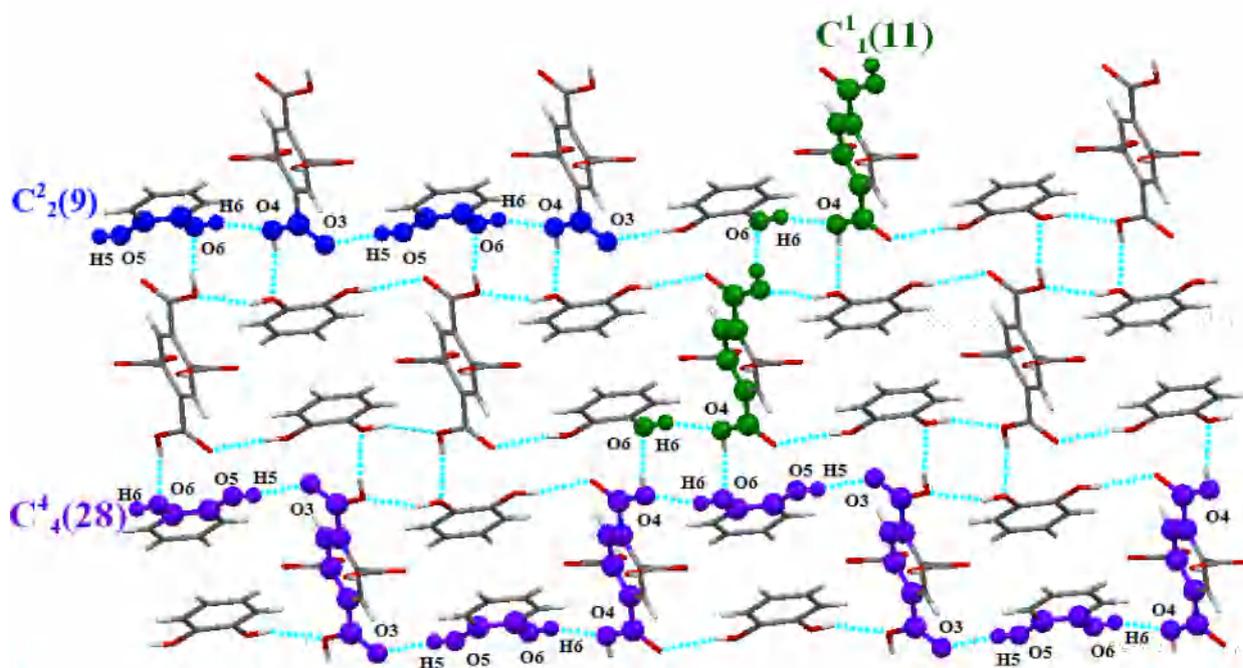
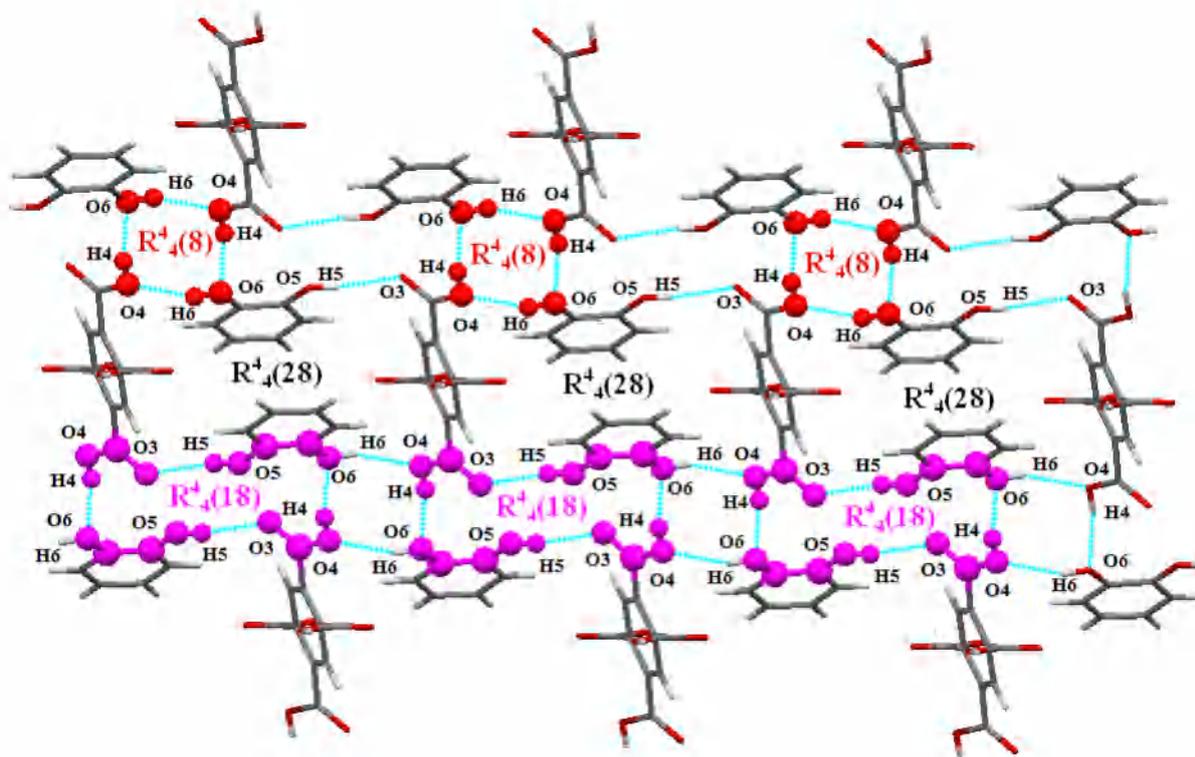
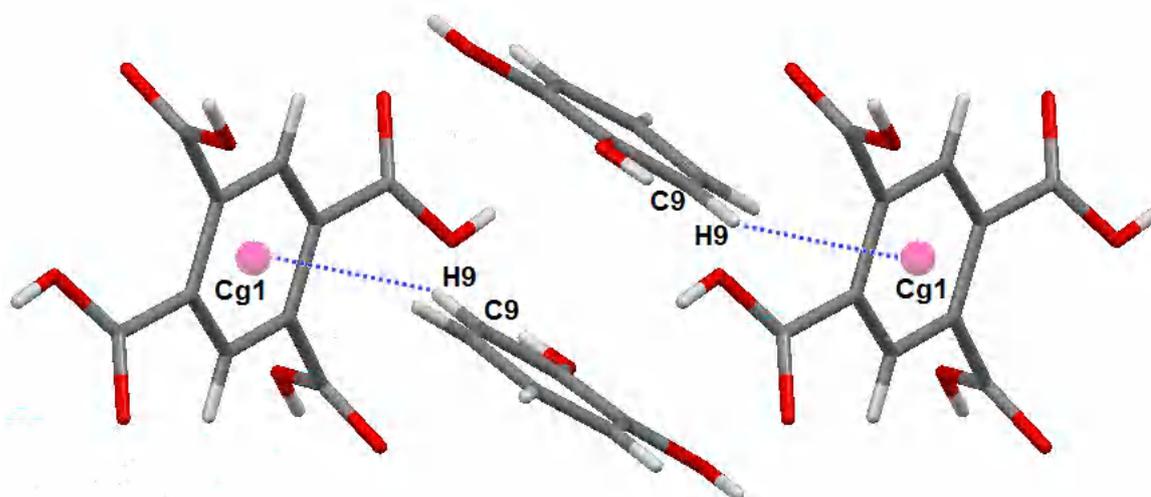


Figure V-5: Les chaînes infinies  $C_1^1(11)$ ,  $C_2^2(9)$  et  $C_4^4(28)$  présentées dans le composé (6).



**Figure V-6:** Les cycles  $R^2_2(8)$ ,  $R^4_4(18)$  et  $R^4_4(28)$  présentées dans le composé (6).

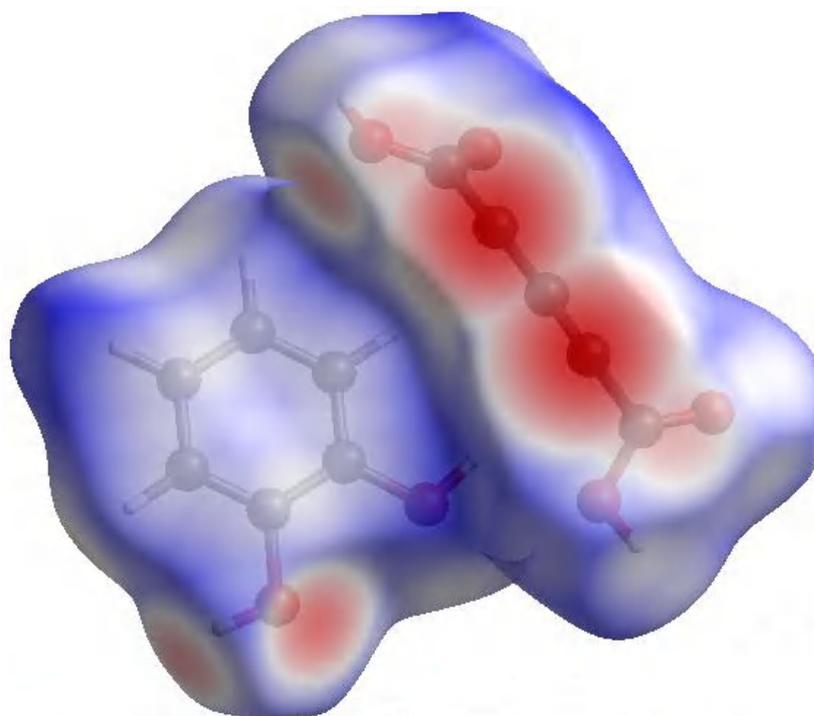
En effet, comme cité précédemment, cette structure est renforcée par des interactions autres que les liaisons hydrogène et qui sont de deux types :  $C-H \cdots \pi$  et  $\pi \cdots \pi$ . Les interactions  $\pi-\pi$  (3.684 (3) Å) peuvent être observées entre les cycles du ligand benzène-1,2-diol des différentes couches, et pour l'interaction  $C-H \cdots \pi$  à une distance de  $H9 \cdots Cg1 = 2.78$  Å (Figure V-7).



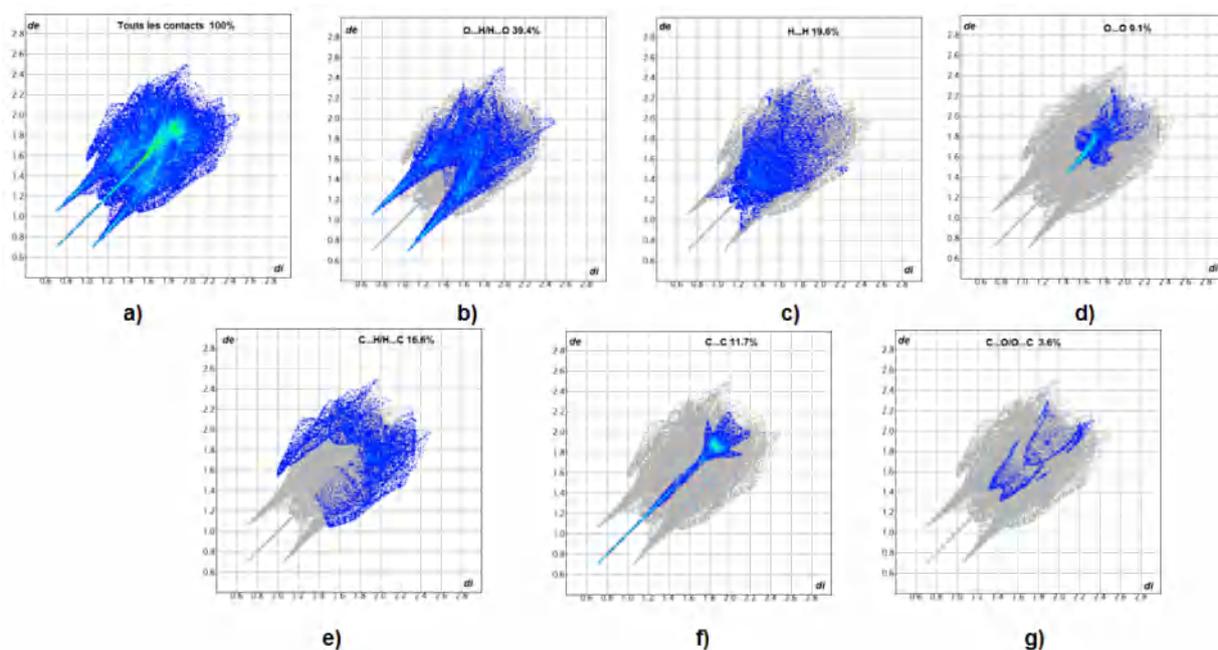
**Figure V-7 :** Interactions  $C-H \cdots \pi$  dans le composé (6).

### a) Analyse de surface 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 [10-11]. 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. La  $d_{norm}$  cartographiée sur la surface Hirshfeld générée à l'aide du programme *Crystal Explorer 3.1* [12] est illustrée dans la Figure V-8. La Figure V-9a montre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld de composé (6). La contribution relative des différentes interactions sont illustrés dans les Figures 9b à 9f. Ceux-ci représentent à la fois des tracés d'empreintes digitales 2D globaux qui représentent O...H/H...O (39,4%), H...H (19,6%), O...O (9,1 %), C...C (11,7%) et C...H/H...C (16,6%) respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les interactions O...H/H...O (39,4%).



**Figure V-8** : Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du complexe (6) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.



**Figure V-9:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (6): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H/H...C (e) C...C (f) et C...O/O...C (g).

Comme présentées, précédemment, les interactions  $\pi \dots \pi$  contribuent à la stabilité de la structure cristalline. Ce type d'interaction est observé, sur les surfaces d'Hirshfeld, entre les atomes de carbone appartenant aux cycles aromatiques situés de part et d'autre de la surface.

La représentation *shape index* de la surface d'Hirshfeld, entourant le composé (6), est représentée dans la Figure V-10. Dans cette représentation les deux triangles (bleu et orange), ayant un sommet commun, indiquent la présence des interactions  $\pi \dots \pi$ . La présence ou l'absence de ce type d'interaction est facilement repérable par la propriété *shape index* [13-14]. En résumé, la représentation *shape index* permet de mettre en évidence les empilements de type  $\pi$ , entre les cycles aromatiques, présents dans la structure (6).

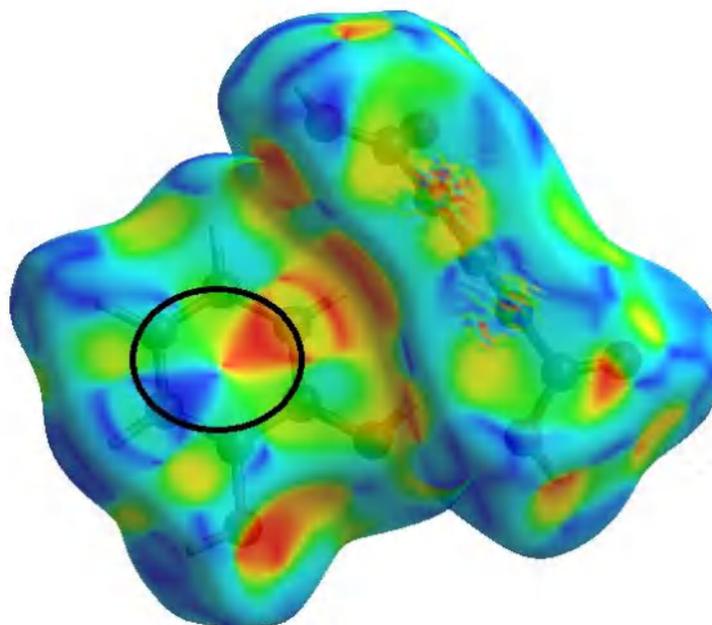


Figure V-10 : Surface d'Hirshfeld (shape index) du composé (6).

### V-3 Le composé $(H_2btec). 2(NH_4)^+$ (7)

#### V-3-1 Préparation

Le composé  $(H_2btec). (NH_4)^+$  (7) a été synthétisé par voie hydrothermal à partir d'un mélange de nitrate de strontium  $Sr(NO_3)_2$  (0.21g, 1 mmol), l'acide pyromellitique  $(H_4btec)$  (0.25g, 1mmol),  $NH_3$  (2 mL) et l'eau distillée (10 ml). Le mélange a été homogénéisé et introduit dans un autoclave et porté à  $120^\circ C$  pendant trois jours. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores sous forme prisme qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

#### V-3-2 Résolution et affinement de structure (7)

Les cristaux du composé (7) ont été enregistrés par un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ( $MoK\alpha = 0.71073\text{\AA}$ ), en utilisant des scans de type  $(\omega - 2\theta)$  à 296 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT [1]. La structure du composé (7) a été déterminée dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Les positions des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène du corps du ligand ont été déterminées par les méthodes directes avec le programme SIR2004 [2]. Les atomes d'hydrogène du cation organique et des groupements hydroxyle ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL2014 [3]. Les détails de l'affinement structural réalisé sans aucune contrainte sont présentés dans le Tableau V-4. Les

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

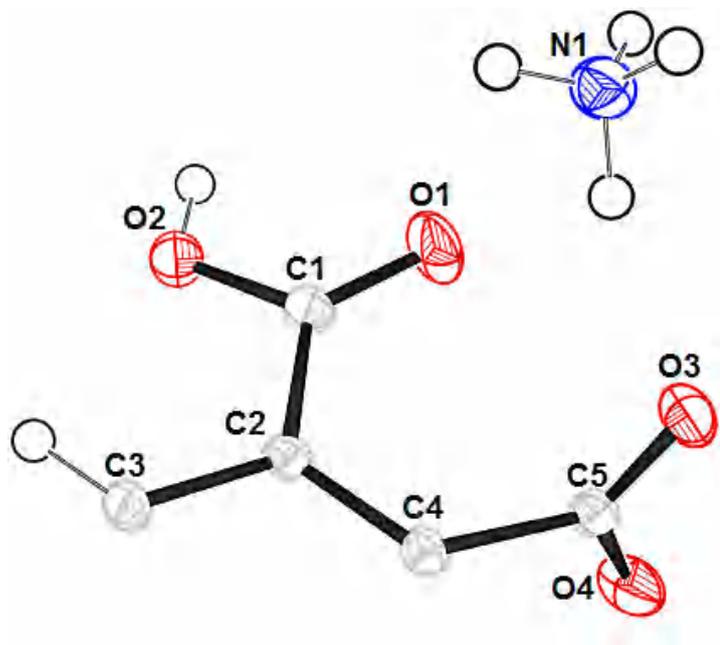
coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-6. Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [4], Diamond [5] et Mercury [6].

**Tableau V-3:** *Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure  $(H_2btec). (NH_4)^+$ .*

	$(H_2btec). (NH_4)^+$
Formule chimique	$[C_{10}H_{14}O_8N]$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	288.22
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
$a$ (Å)	4.76090(10)
$b$ (Å)	11.6589(2)
$c$ (Å)	10.1318(2)
$\beta$ (°)	102.1910(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	549.702(19)
$Z$	4
$d_{calc.}/ g\ cm^{-3}$	1.741
Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.153
Morphologie	Prisme
Dimension (mm)	0.22 × 0.12 × 0.13
Diffractomètre	Bruker Kappa Apex II
Radiation	Mo $K\alpha$
Température (K)	295
Domaine de $\theta$ (°)	37.1°- 4.1°
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
Facteurs de transmission $T_{min} / T_{max}$	0.776 ; 0.876
Nombre de réflexions enregistrées	11057
Nombre de réflexions indépendantes	2806
Réflexions utilisées	2134
Facteur d'accord interne $R_{int}$	0.027
Domaine de mesures	-8 ≤ h ≤ 8 -19 ≤ k ≤ 19 -16 ≤ l ≤ 17
Paramètres	111
Restreints	1
$\Delta\rho_{max}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.49
$\Delta\rho_{min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.30
GooF	1.05
$wR2$	0.045
$R1$	0.032
( $\Delta/\sigma$ )max	0.001
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.296
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.492

### V-3-3 Description de la structure de $(H_2btec). 2(NH_4)^+$ (7)

La structure cristalline de  $(H_2btec). 2(NH_4)^+$  appartient au groupe d'espace centro-symétrique  $P2_1/c$ . Elles consistent à des entités anioniques et cationiques liées entre elles uniquement par des liaisons hydrogène. La partie anionique de ce composé est formée par le dianion pyromellitate ( $H_2btec^{2-}$ ) génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique alors que la partie cationique est constituée par le cation ammonium  $(NH_4)^+$  (Figure V-11).



**Figure V-11:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $(H_2btec). 2(NH_4)^+$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

Pour l'entité anionique  $(H_2btec)^{2-}$ , les longueurs de liaisons C–C de  $H_2btec^{2-}$  varient de 1.393(10) à 1.515(11) Å, et les angles de liaison O–C–O de 123.55(7) à 124.92(8)° et O–C–C de 112.77(7) à 119.66 (7)° sont en bon accord avec la littérature [15]. Les angles dièdres entre le plan du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylates qui lui sont attachés (O1, C1, O2) et (O3, C5, O4) sont respectivement de 12,5 et 83,4°.

Pour l'entité cationique, l'ion ammonium est un tétraèdre presque idéal forme avec des angles H–N–H allant de 107.4(15) à 112.7(16)°, tous les atomes du groupement  $(NH_4)^+$  forme des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du ligand ( $(H_2btec)$ ).

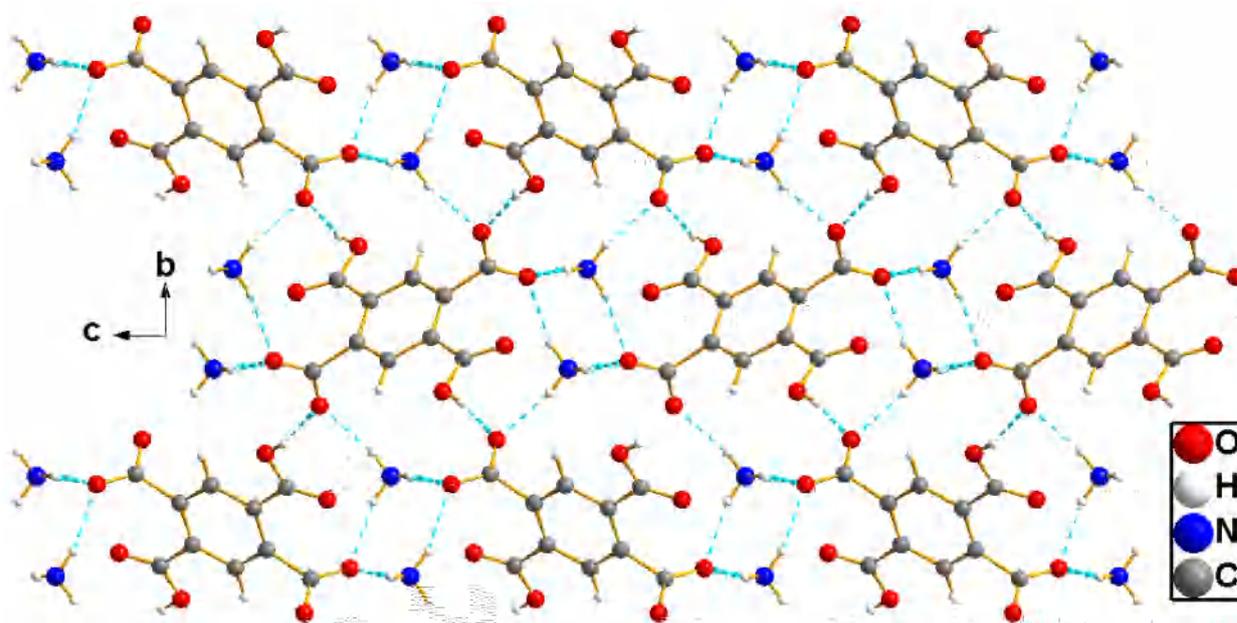
## a) Les liaisons hydrogène dans le composé (7)

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène établies entre les couches cationiques et les couches anioniques de type O-H...O et N-H...O entre les couches anioniques et les couches cationiques. Les caractéristiques géométriques de ces liaisons sont consignées dans le tableau V-4. En effet, la Figure V-12 montre que la structure peut être décrite à partir d'une alternance des cations et des anions le long de l'axe c.

**Tableau V-4:** Les liaisons hydrogène dans le  $(H_2btec). 2(NH_4)^+$

$D-H...A$	$D-H$	$H...A$	$D...A$	$D-H...A$
$O2-H2...O4^{ii}$	0.82	1.83	2.6359 (9)	166
$N1-H12...O3^{iii}$	0.893(15)	1.982(15)	2.8680 (11)	171.4(13)
$N1-H14...O3$	0.869(19)	2.005(19)	2.8491 (11)	163.5 (16)
$N1-H13...O3^{iv}$	0.908(17)	2.075(18)	2.9780(11)	172.6(15)
$N1-H11...O4^v$	0.858 (18)	1.975 (18)	2.8200 (11)	168.3 (16)

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



**Figure V-12 :** Liaisons hydrogène établies par  $(H_2btec)^{2-}$  et  $(NH_4)^+$  dans le composé (7).

Ces liaisons d'hydrogène relient les molécules, formant des motifs sont de type R et C avec des degrés variés :  $C_2^1(4)$ ,  $C_2^1(11)$  et  $R_4^2(22)$ , respectivement (Figure V-13 et V-14).

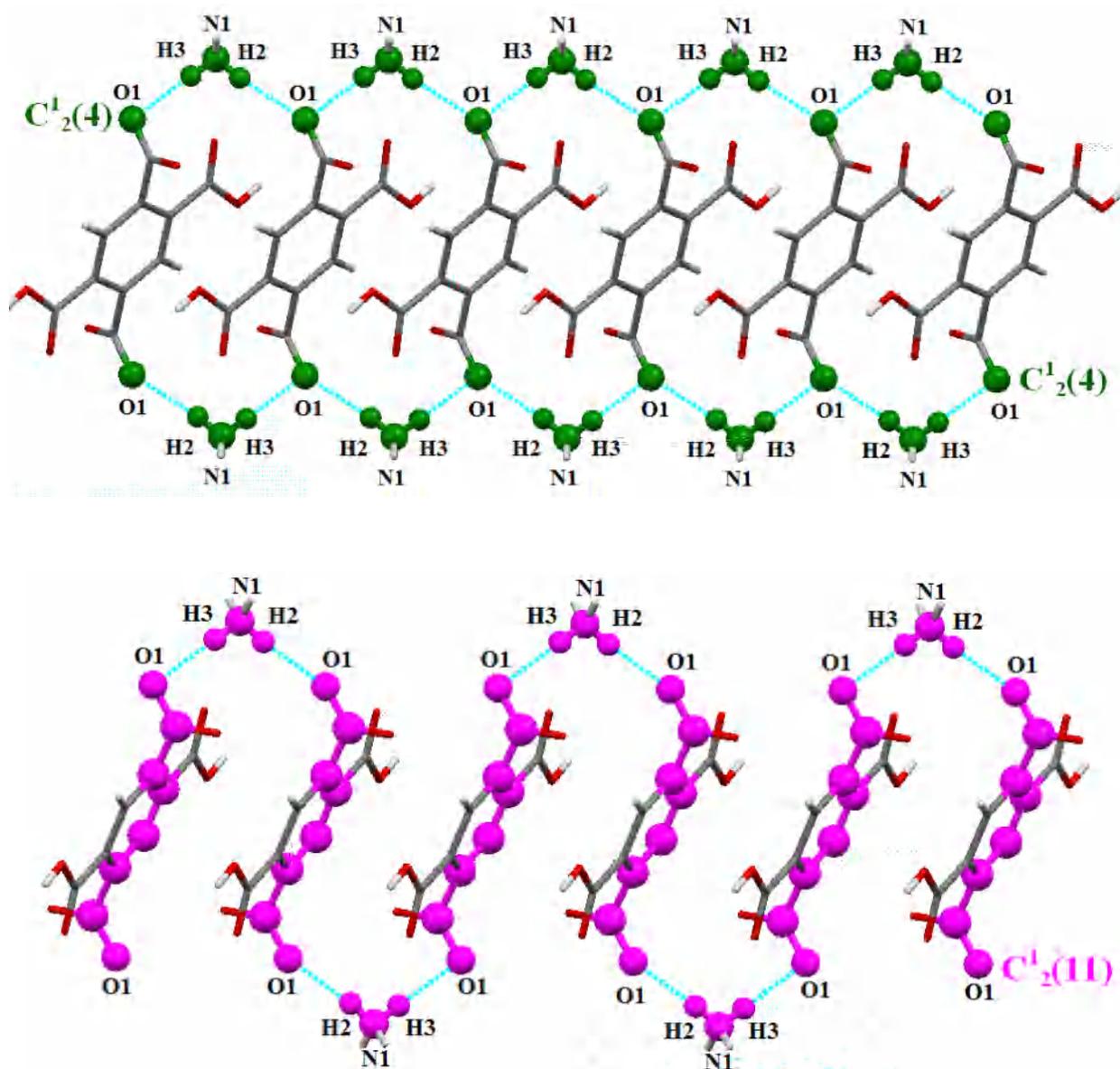


Figure V-13: Les chaînes infinies  $C^1_2(4)$  et  $C^1_2(11)$  présentées dans le composé (7).

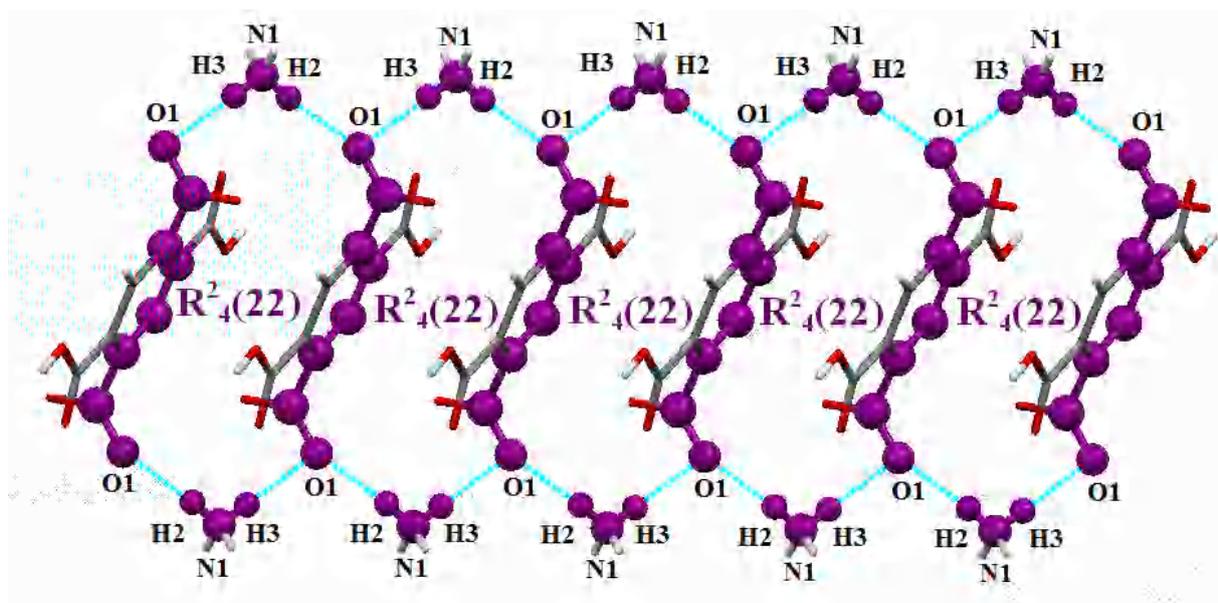


Figure V-14: Les cycles  $R^2_4(22)$  présentées dans le composé (7).

#### b) Analyse de surface Hirshfeld

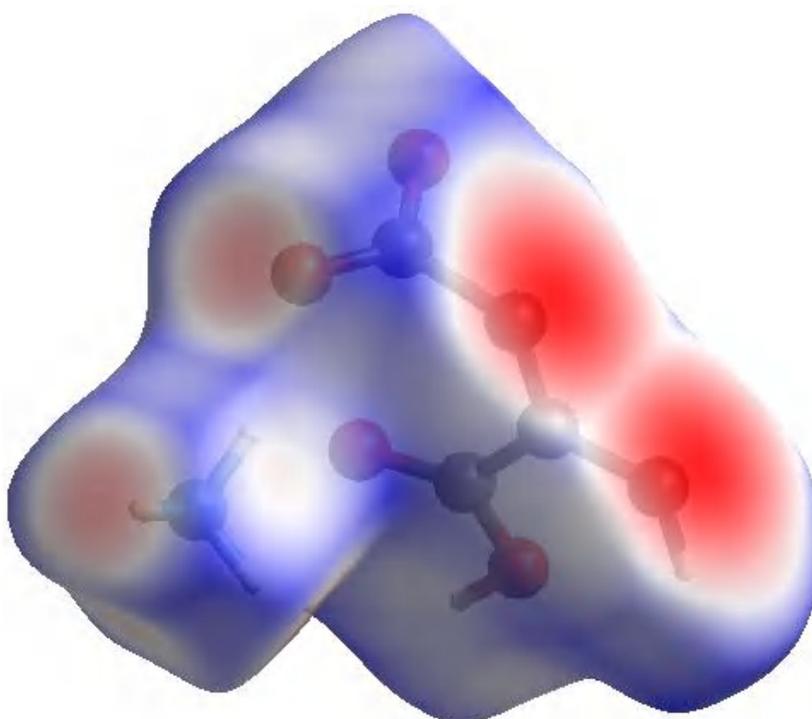
L'analyse de surface Hirshfeld a été réalisée pour identifier les types et les régions d'interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions [12]. La surface moléculaire de Hirshfeld dans la structure cristalline est construite à partir de la distribution électronique, calculée comme la somme des densités électroniques à répartition sphérique des atomes [12-13].

Les projections 2D de la surface Hirshfeld prennent en compte tous les contacts intermoléculaires en même temps et donnent un résumé quantitatif de la nature et du type de contacts intermoléculaires subis par les molécules dans le cristal d'après l'aire des surfaces.

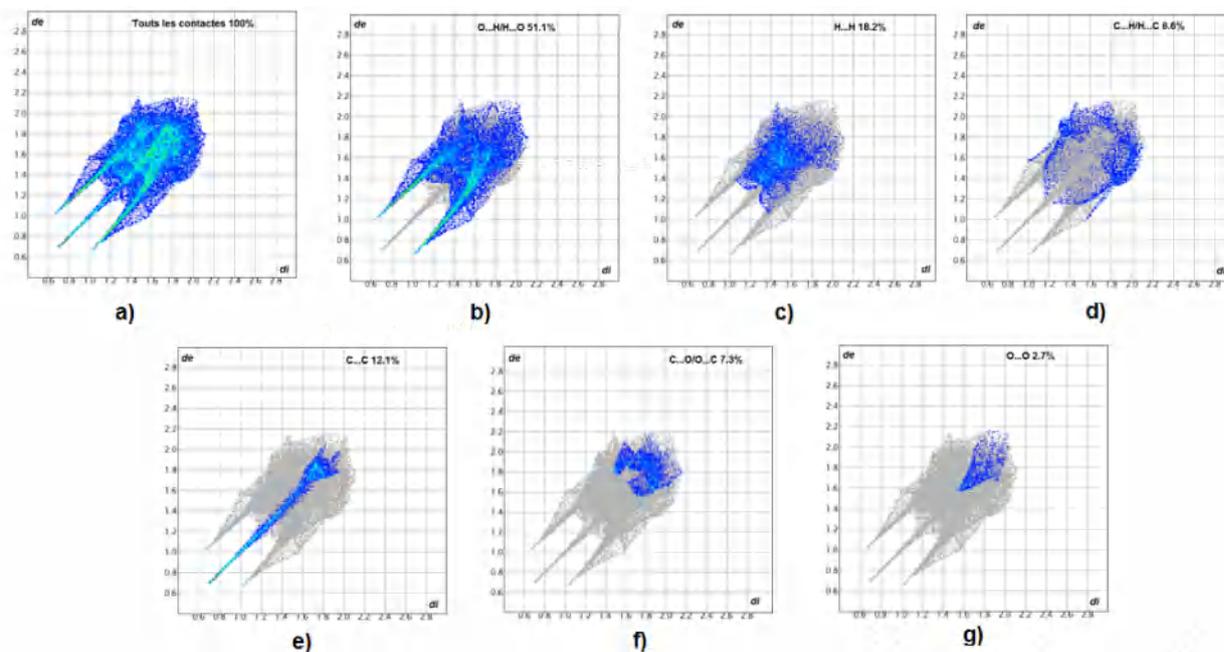
La représentation de la surface Hirshfeld du cation organique  $(NH_4)^+$  et de l'anion  $(H_2btec)^{2-}$  du composé permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. La  $d_{norm}$  cartographiée sur la surface Hirshfeld de composé (7) générée à l'aide du programme *Crystal Explorer 3.1* [11] est illustrée dans la Figure V-15. Les zones rouges correspondent aux contacts rapprochés H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène O-H...H. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés : elles indiquent des interactions de type H...H. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

Les projections 2D des points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. La Figure V-16a illustre la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld et celles des contacts O...H/H...O, H...H, C...C, H...C/C...H, C...O/O...C sont illustrées respectivement sur les Figures 11b à 11f avec leurs contributions relatives à la surface d'Hirshfeld. Les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O, elles représentent la contribution la plus importante de la surface Hirshfeld totale (51.1 % ; Figure V-16b), les contacts H...H qui représentent 18.2 % de la totalité de tous les contacts intermoléculaires (Figure V-16c). La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts: H...C/C...H (8.6%, Figure V-16d), C...C (12.1%, Figure V-16e), C...O/O...C (7.3%, Figure V-16f) et O...O (2.7%, Figure V-16g).



**Figure V-15** : Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du complexe (7) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires.



**Figure V-16:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (6): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), C...H/H...C (d) C...C (e) C...O/O...C (f) et O...O (g).

#### V-4 Etude théorique de la structure électronique des composés (6) et (7)

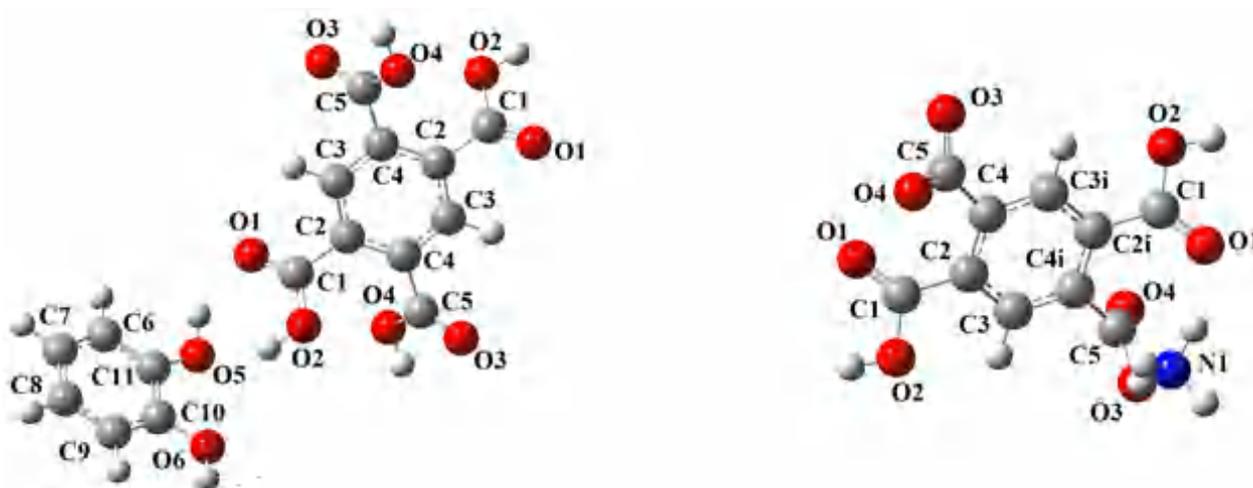
Après la synthèse de nos composés, nous avons étudiés leurs structures par la diffraction des RX sur monocristal, la détermination structurale a été complétée par une étude théorique afin de déduire leurs propriétés. Il existe plusieurs méthodes permettant de faire des calculs de modélisation moléculaire, dans notre travail nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode donne, avec des temps de calcul relativement raisonnables, des résultats convenables.

##### V-4-1 Détails des calculs

Les géométries de l'état fondamental des composés ont été optimisées au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP (Becke's three parameter hybrid functional using the LYP correlation functional) [16]. Le programme de calcul Gaussian 09 version E.01 et le programme de visualisation GaussView 5.0.9 ont été utilisés [17, 18]. La base d'orbitales atomiques 6-31g+(d) est utilisée pour décrire les atomes (C, H, N, O) [19]. Tous les calculs sont effectués en phase gazeuse.

## V-4-2 Optimisation de la géométrie

La Figure V-17 représente les structures optimisées des deux composés. Les principaux paramètres géométriques calculés sont comparés à ceux trouvés expérimentalement et sont résumés dans le tableau V-5.



**Figure V-17 :** Structures optimisées des deux composés.

**Tableau V-5 :** Paramètres géométriques calculés (B3LYP/6-31+G (d,p)) et expérimentaux pour les deux composés.

	Composé (6)		Composé (7)		
	Expérimentale	B3LYP	Expérimentale	B3LYP	
<b>Liaisons (Å)</b>					
<b>O4-C5</b>	1,305(2)	1,328	<b>O4-C5</b>	1,2584(10)	1,2596
<b>O6-C10</b>	1,364(2)	1,373	<b>O3-C5</b>	1,2505(10)	1,2609
<b>C3-C4</b>	1,394(2)	1,396	<b>O2-C1</b>	1,3190(10)	1,3246
<b>C4-C2<sup>i</sup></b>	1,399(2)	1,407	<b>O1-C1</b>	1,2128(11)	1,2112
<b>C2-C3</b>	1,394(2)	1,396	<b>C4-C3<sup>i</sup></b>	1,3939(10)	1,4049
<b>C2-C1</b>	1,504(2)	1,499	<b>C4-C2</b>	1,4015(11)	1,4091
<b>C10-C9</b>	1,386(3)	1,392	<b>C2-C1</b>	1,4981(10)	1,4976
<b>Angles (°)</b>					
<b>C5-O4-H4</b>	109,50	106,22	<b>C1-O2-H2</b>	109,50	106,250
<b>C10-O6-H6</b>	109,50	108,84	<b>C3<sup>i</sup>-C4-C5</b>	117,46(7)	116,260
<b>C3-C4-C5</b>	121,52(15)	115,94	<b>C2-C4-C5</b>	123,54(6)	122,580
<b>C4-C3-C2</b>	120,75(15)	121,46	<b>O1-C1-O2</b>	123,55(7)	124,053
<b>C10-C9-C8</b>	120,13(19)	120,13	<b>O1-C1-C2</b>	123,68(8)	124,390

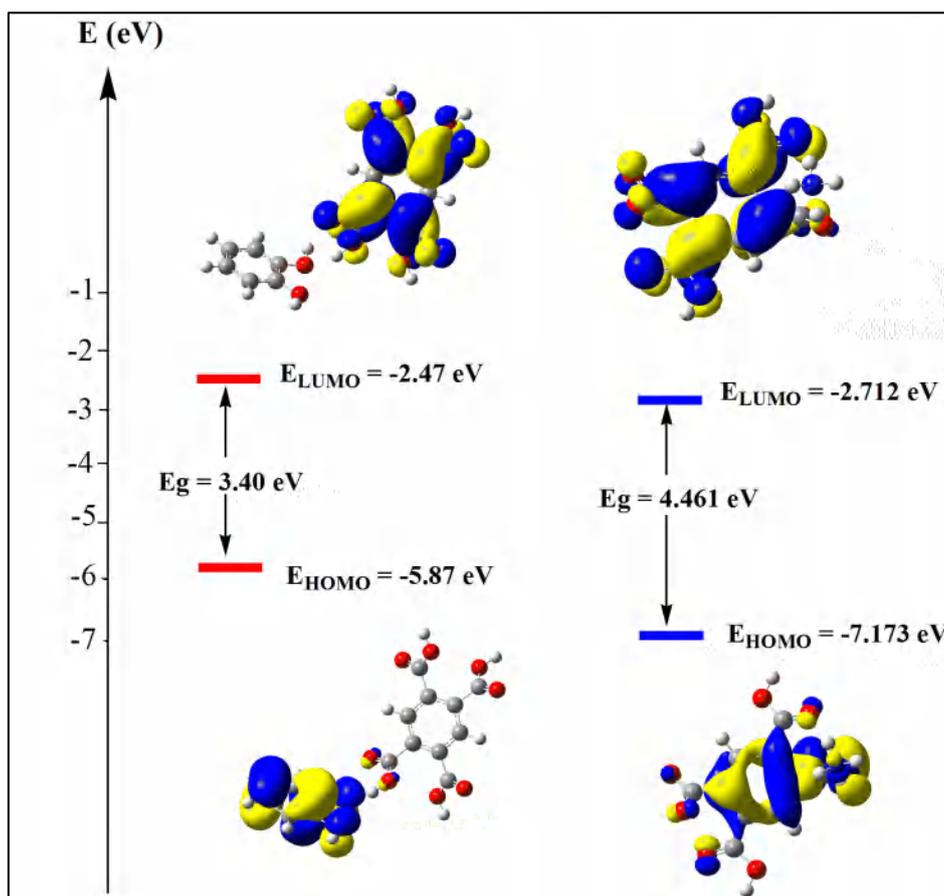
## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

Les valeurs calculées sont en très bon accord avec les données expérimentales. La longueur de liaison optimisée **C3-C4** dans le composé **(6)** et **O4-C5** dans le composé **(7)**, par exemple, est respectivement égale à 1,396 Å et 1,2596 Å, par rapport aux valeurs respectives expérimentales de 1,394 (2) Å et 1,2584 (10) Å. De même, la distance calculée **C10-C9** est de 1,392 Å dans le composé **(6)** et la distance calculée **C2-C1** est de 1,4976 Å dans le composé **(7)**, contre des valeurs expérimentales de 1,386(3) Å et 1,4981(10) Å. Par conséquent, les longueurs de liaisons calculées sont presque similaires aux celles expérimentales avec une erreur relative moyenne de 0,03.

Le calcul des angles de liaisons est très comparable aux valeurs expérimentales correspondantes avec une légère déviation.

### a) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs)

Le gap est l'écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO), est utilisé comme un signe de la stabilité de la molécule [20]. L'analyse des orbitales moléculaires des composés, représentée en Figure V-18 montre que, dans l'orbitale occupée HOMO pour le composé **(6)**, les électrons sont principalement localisés sur le cycle alcool avec une contribution négligeable ou nulle des orbitales d'acide, pour le composé **(7)** les électrons sont localisés sur toute la molécule. Ces orbitales peuvent donc être décrites comme des orbitales  $\pi$  liante. Pour les orbitales inoccupées LUMO pour le composé **(6)**, les électrons sont localisés sur la molécule d'acide, et aussi localisés sur toute la molécule dans le composé **(7)**. Ces orbitales peuvent alors être considérées comme des orbitales  $\pi^*$  antiliantes. Par conséquent dans le premier cas (composé **(6)**) il y'a un transfert de charge à partir de cycle alcool vers le cycle acide, et un transfert de charge de type intramoléculaire dans le deuxième cas (composé **(7)**).



**Figure V-18:** *Isosurfaces et les énergies des orbitales frontières des composés étudiés.*

### b) Les indices de la réactivité globale

Il existe plusieurs indices de la réactivité chimique globale. Nous nous intéressons aux plus importants.

- **Le gap**

C'est un indice de la stabilité des molécules. Plus sa valeur est faible plus la molécule est polaire et chimiquement réactive et par conséquent moins stable. Le gap énergétique correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales frontières HOMO et LUMO.

- **Le potentiel chimique ( $\mu$ )**

Le potentiel chimique informe sur le caractère donneur ou accepteur d'électrons. Sa valeur est toujours négative net elle est obtenue grâce à la relation. Ainsi, lors de la comparaison entre deux molécules, celle possédant le potentiel chimique le plus grand (plus proche de zéro) correspond au donneur d'électrons.

$$\mu = -\frac{I + A}{2}$$

- **La dureté chimique ( $\eta$ )**

C'est la résistance aux transferts de charges.

$$\left(\eta = \frac{I-A}{2}\right)$$

Où : I est l'énergie d'ionisation et A représenté l'affinité électronique.

- **La mollesse chimique (S)**

Elle donne un concept sur la capacité d'une molécule à garder une charge obtenue. Elle est exprimée par la relation suivante:

$$S = \frac{1}{2} \eta$$

Les valeurs calculées du gap et des autres indices de réactivité chimique globale pour les deux composés (**Tableau V-6**) montrent que le composé (**7**) possède les plus grandes valeurs de gap (4,461 eV) et de la dureté globale ( $\eta$ ) (4,461), avec les plus petites valeurs de la mollesse (S) (0,224) et du potentiel chimique ( $\mu$ ) (-4,941) inspirant ainsi qu'il est le moins réactif, le moins polaire et le plus stable des deux composés étudié.

**Tableau V-6:** Les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique, le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la Mollesse chimique (S) des ligands (SIC et NIC).

	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	Gap (eV)	Pot.Chi. ( $\mu$ )	Dureté( $\eta$ )	Mollesse(S)
<b>Composé(6)</b>	-5,872	-2,473	3,399	-4,172	3,399	0,294
<b>Composé(7)</b>	-7,173	-2,712	4,461	-4,941	4,461	0,224

### c) Charges de Mulliken

Les structures des composés avec les valeurs de charges de Mulliken sont illustrées sur la Figure V-19. L'analyse des charges atomiques de molécules étudiées montre que la charge positive la plus élevée située sur l'atome C1 (0.839) dans les deux molécules (**6**) et (**7**) (0.835). Par contre la charge négative la plus petite située sur l'atome O5 (-0.74) et l'atome N1 (-1.11) dans les deux molécules (**6**) et (**7**) respectivement. Indiquant que le C1 est le site

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

concerné par une attaque nucléophile dans les deux composés et les atomes O5 et N1 sont les sites concernés par une attaque électrophile pour (6) et (7) successivement.

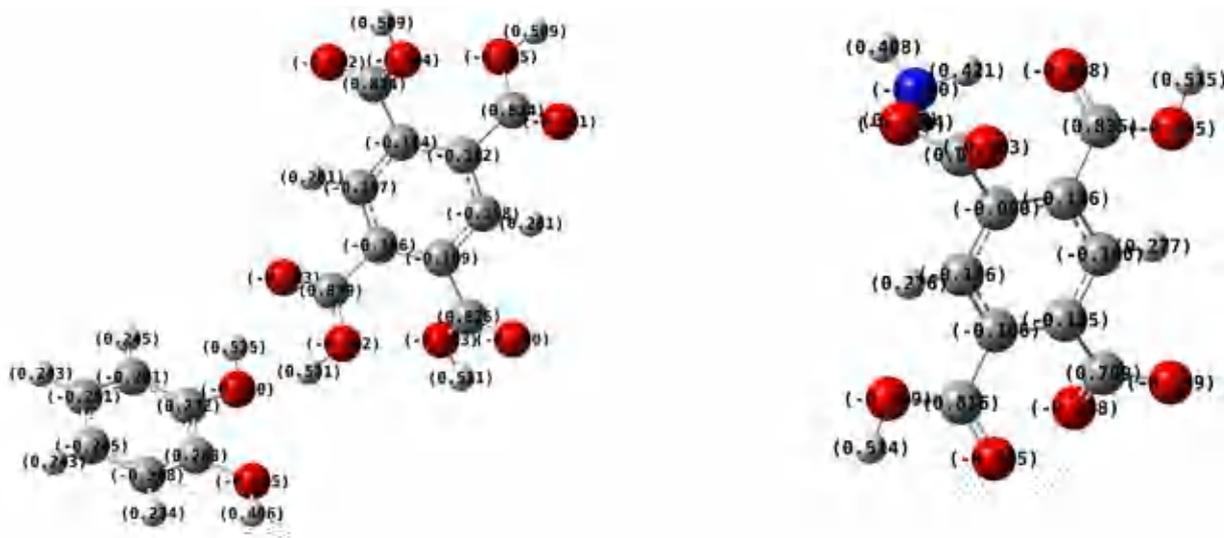


Figure V-19 : La distribution des charges de Mulliken des composés étudiés.

### V-5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons la synthèse, la caractérisation et la description structurale de deux composés contenant le ligand 1, 2, 4, 5 benzenetetracarboxylique acid ( $H_4btec$ ), avec les formules :  $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$  (6) et  $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$  (7), respectivement.

Le composé (6) cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, la structure peut être décrite comme des chaînes linéaires le long de [100]. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type O-H...O, C-H... $\pi$  et une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$  stacking.

Le composé (7) cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système monoclinique. Elles consistent à des entités anioniques et cationiques liées entre elles uniquement par des liaisons hydrogène. La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...O et O-H...O.

Une étude théorique (DFT) a été réalisée pour les deux composés, Les principaux paramètres géométriques calculés sont comparés à ceux trouvés expérimentalement, les valeurs calculées sont en très bon accord avec celles de l'expérience, les valeurs calculées du gap montrent que le composé (7) possède les plus grandes valeurs de gap (4,461 eV).

### Références bibliographiques

- [1] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [2] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst*, 38 (2005) 381-388.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst*, A71 (2015) 3-8.
- [4] L. J., Farrugia, *J. Appl. Cryst*, 45 (2012) 849-854.
- [5] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [6] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van De Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures., *J. Appl. Crystallogr*, 39 (3) (2006) 453-457.
- [7] D. Sun., R. Cao., W. Bi., J. Weng., M. Hang & Y. liang., *Inorg. Chim. Acta*, 375 (2004) 991-1001.
- [8] O. Fabelo., J. Pasan., L. Canadillas-Delgado., F. S. Delgado., A. Labrador., F. Loret., M. Julve & C. Ruiz-Pérez., *Cryst. Growth. Des*, 8, 11 (2008) 3948-3957.
- [9] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24.
- [10] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman & C. C. Wilson, *CrystEngComm*, 9(8) (2007) 648-652.
- [11] M. A. Spackman, J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm*, 4 (2002) 378-392.
- [12] M. A. Spackman & D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11(1) (2009) 19-32.
- [13] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta*, 44 (2), (1977) 129-138.
- [14] J. J. McKinnon, M. A. Spackman & A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, 60 (2004) 627-668.
- [15] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi & Q. Shi, *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [16] A. D. Becke. *J. Chem. Phys*, 98 (1993) 1372-1377.

## Chapitre V : Etude de $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$ et $[(H_2btec) 2(NH_4)^+]$

---

[17] Gaussian 09, Revision E.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman & D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[18] Gauss View, Version 5.0.9, R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

[19] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 4066–4073.

[20] K.H. Kim, Y.K. Han, J. Jung, *Theor. Chem. Acc.*, 113 (2005) 233-273.

# **Conclusion Générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion

Ce travail nous a permis de caractériser des nouveaux composés issus d'un tétra-acide carboxylique aromatique l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique de nom commun acide pyromellitique, et de co-ligand organique sous forme de dicarboxylate (oxalate et fumarate) avec les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif principal l'étude structurale et le comportement thermique pour ces nouveaux matériaux hybrides. Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV, la diffraction des rayons X par monocristal et par poudre, et l'analyse thermique (ATG-ATD) ont été effectuées, ainsi que l'étude des réseaux des liaisons hydrogène, analyse des surfaces de Hirshfeld et les formes topologique de chaque composé.

La préparation de ces composés a été réalisée par voie hydrothermale, cette dernière méthode est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveau matériaux hybrides avec des architectures cristallines originales qui répondent à des besoins aussi bien technologiques qu'industriels.

Nous avons donc présenté deux composés à base de strontium (II)  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**) et  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{btec})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (**2**), en utilisant le ligand pyromellitate comme un ligand de base et l'oxalate comme coordinaant supplémentaire. Ces sont des polymères de coordination à charpente ouverte formée de couches bidimensionnelles interconnectées par les ligands  $\text{H}_4\text{btec}$  et oxalate pour donner la structure tridimensionnelle poreuse de type MOF. La décomposition thermique du ces deux composés conduit à la formation d'oxyde de strontium  $\text{SrO}$  à 900 °C.

Le troisième composé,  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**3**), à base de potassium en utilisant le ligand pyromellitate comme ligand de base et le fumarate comme co-ligand. Ce composé est un polymère de coordination tridimensionnel formé de couches parallèles pontées par les ligands fumarate, où l'ion métallique se trouve dans une géométrie bipyramide pentagonale. L'édifice cristallin est assurés par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type  $\text{O}-\text{H}_{\text{H}_4\text{btec}} \dots \text{O}_{\text{fum}}$ ,  $\text{O}-\text{H}_{\text{eau}} \dots \text{O}_{\text{fum}}$  et  $\text{O}-\text{H}_{\text{eau}} \dots \text{O}_{\text{H}_4\text{btec}}$ . La décomposition thermique du composé s'effectuée en trois étapes conduit à la formation d'oxyde de potassium  $\text{K}_2\text{O}$  à 799 °C. Lors de ce travail, nous avons évalué l'effet inhibiteur de la corrosion de l'aluminium en milieu  $\text{HCl}$  (0,5M) pour le composé (**3**), L'étude a donné une efficacité inhibitrice égales à 83.2% et

## Conclusion générale

---

91.9%. On constate que le composé étudié possède des propriétés inhibitrices de la corrosion dans le milieu HCl 0,5M très satisfaisantes pour les deux alliages

Le quatrième composé de formule  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**4**) cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique. La structure possède un arrangement tridimensionnel avec des couches inorganiques bidimensionnelles piliers par le ligand  $\text{btec}^{4-}$ . Les unités de construction inorganiques présentent des modes de coordination allant de neuf à dix avec une géométrie d'antiprisme d'Archimède monocapé et un antiprisme d'Archimède bi-coiffé, respectivement. La décomposition thermique du composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  a montré que ce dernier se déshydrate en un seul étape, conduit à une phase anhydre. Le ligand  $\text{btec}$ , complètement déprotoné est lié à dix atomes métalliques et adopte un mode de coordination  $\mu_{10}$ . La décomposition thermique du composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  s'effectué en deux étapes conduit à la formation d'oxyde de strontium  $\text{SrO}$  à  $607^\circ\text{C}$ .

Le cinquième composé  $[\text{Sr}_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (**5**) cristallise dans le groupe d'espace  $P-1$  du système triclinique. La structure possède un arrangement bidimensionnel, ou l'ion métallique se trouve dans une géométrie d'un dodécaèdre à faces triangulaires, et le ligand  $\text{btec}$  est lié à six atomes métalliques et adopte un mode de coordination  $\mu_6$ .

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté une étude structurale des deux composés synthétisés,  $[(\text{H}_4\text{btec})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)]$  (**6**) et  $[(\text{H}_2\text{btec}) 2(\text{NH}_4)^+]$  (**7**) respectivement. L'étude qualitative et quantitative des interactions intermoléculaires des deux composés a été réalisée en utilisant les surfaces d'Hirshfeld. Ces dernières présentent un outil de visualisation très performant en examinant les interactions intermoléculaires et en mesurant les distances entre les atomes impliqués dans les contacts rapprochés. Une étude théorique (DFT) a été réalisée pour les deux composés, Les principaux paramètres géométriques calculés sont comparés à ceux trouvés expérimentalement, les valeurs calculées sont en très bon accord avec celles de l'expérience, les valeurs calculées du gap montrent que le composé (**7**) possède les plus grandes valeurs de gap (4,461 eV).

Ce travail offre nombreuses perspectives d'études sur de structures nouvelles qui n'ont pas été déterminée, des monocristaux, et des études à partir des échantillons sous forme de poudre devront être réalisées. Plusieurs points pourraient être développés:

- ✓ Étudier les structures à base des métaux alcalins (Cs, Rb) avec le ligand  $\text{H}_4\text{btec}$  comme un ligand de base est les dicarboxylates comme un coordinaat supplémentaire.

## Conclusion générale

---

- ✓ Étudier les structures mixtes à base de baryum et de strontium de formule  $[\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{H}_5\text{btc})]$ .
- ✓ L'étude des applications de ces composés en catalyse et l'adsorption de gaz.

# **ANNEXES**

# ANNEXES

## ANNEXE A-1.

**Tableau 1 :** *Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]n$ .*

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Sr1	0.83251 (2)	0.14827 (2)	0.63190 (2)	0.00640 (2)
O1W	0.76443 (11)	-0.10423 (10)	0.77754 (10)	0.01890 (13)
H1W	0.839 (2)	-0.147 (2)	0.857 (2)	0.028*
H2W	0.6406 (19)	-0.167 (2)	0.735 (2)	0.028*
O1	0.47464 (9)	0.13075 (9)	0.63408 (8)	0.01216 (10)
O4	0.67613 (10)	0.31300 (9)	1.38704 (8)	0.01358 (10)
O2	0.17158 (8)	0.07297 (8)	0.66983 (8)	0.01006 (9)
O3	0.82622 (10)	0.61042 (8)	1.48312 (8)	0.01383 (11)
O6	1.01120 (10)	0.27809 (8)	0.98772 (8)	0.01337 (10)
C5	0.70583 (11)	0.46351 (10)	1.35895 (10)	0.00873 (11)
C3	0.52885 (11)	0.33677 (10)	1.02990 (10)	0.00801 (11)
H3	0.5495	0.2279	1.051	0.01*
C4	0.60311 (10)	0.48956 (10)	1.17556 (9)	0.00733 (10)
C2	0.42455 (10)	0.34469 (9)	0.85375 (9)	0.00654 (10)
C6	1.02617 (11)	0.43548 (10)	1.06204 (10)	0.00824 (11)
C1	0.35070 (10)	0.17133 (10)	0.70680 (9)	0.00703 (10)
O5	1.08020 (10)	0.50487 (8)	1.23130 (8)	0.01207 (10)
H33	0.866 (2)	0.586 (2)	1.590 (2)	0.018*

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sr1	0.00662(3)	0.00655(3)	0.00545(3)	0.00224(2)	0.00138(2)	0.00092(2)
O1W	0.0150(3)	0.0172(3)	0.0204(3)	0.0002(2)	-0.0007(2)	0.0123(2)
O1	0.0097(2)	0.0136(2)	0.0123(2)	0.00336(18)	0.00543(18)	-0.0018 (2)
O4	0.0173(2)	0.0099(2)	0.0096(2)	0.00085(19)	-0.00012 (19)	0.00492(19)
O2	0.00706(19)	0.0099 (2)	0.0103(2)	0.00033(16)	0.00204(16)	-0.00049 (18)
O3	0.0209(3)	0.0091(2)	0.0055(2)	0.0025(2)	-0.00186 (19)	0.00082 (18)
O6	0.0210(3)	0.0087(2)	0.0081(2)	0.0061(2)	0.00131(19)	0.00126 (18)
C5	0.0103(2)	0.0093(3)	0.0055(2)	0.0028(2)	0.0012(2)	0.0022(2)
C3	0.0101(2)	0.0065(2)	0.0060(2)	0.0023(2)	0.0010(2)	0.0012(2)
C4	0.0087(2)	0.0073(3)	0.0050(2)	0.0022(2)	0.00111(19)	0.0014(2)
C2	0.0072(2)	0.0066(3)	0.0049(2)	0.00169(19)	0.00135(19)	0.0008(2)
C6	0.0094(2)	0.0086(3)	0.0058(2)	0.0028(2)	0.0011(2)	0.0022(2)
C1	0.0076(2)	0.0071(3)	0.0055(2)	0.00268(19)	0.00124(19)	0.0008(2)
O5	0.0188(3)	0.0106(2)	0.0046(2)	0.00406(19)	0.00135(18)	0.00158 (18)

## ANNEXES

**Tableau 3 :** Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1-Atome2	Distance(Å)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O1-C1	1.2526 (9)	O4-C5-O3	123.99 (7)
O4-C5	1.2281 (10)	O4-C5-C4	120.71 (7)
O6-C6	1.2424 (10)	O3-C5-C4	115.30 (7)
C5-C4	1.4898 (10)	C2-C3-C4	121.07 (7)
C3-C2	1.3904 (10)	C2-C3-H3	119.5
C3-C4	1.3961 (10)	C4-C3-H3	119.5
C3-H3	0.93	C3-C4-C2 <sup>viii</sup>	120.34 (7)
C4-C2 <sup>viii</sup>	1.4022 (10)	C3-C4-C5	116.31 (7)
C2-C4 <sup>viii</sup>	1.4022 (10)	C2 <sup>viii</sup> -C4-C5	123.34 (6)
C2-C1	1.5099 (10)	C3-C2-C4 <sup>viii</sup>	118.59 (6)
C6-O5	1.2685 (9)	C3-C2-C1	116.58 (6)
C6-C6 <sup>iii</sup>	1.5545 (15)	C4 <sup>viii</sup> -C2-C1	124.82 (6)
O2-C1	1.2558 (9)	O6-C6-O5	126.98 (7)
O3-C5	1.3114 (10)	O6-C6-C6 <sup>iii</sup>	117.90 (8)
O3-H33	0.877 (16)	O5-C6-C6 <sup>iii</sup>	115.12 (8)
		O1-C1-O2	123.86 (7)
		O1-C1-C2	118.01 (6)
		O2-C1-C2	118.06 (6)

**Tableau 5 :** Angles de torsion(°).

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)
Sr1 <sup>vi</sup> -O4-C5-O3	-13.89 (14)	Sr1 <sup>iv</sup> -O1-C1-O2	12.78 (8)
Sr1 <sup>vi</sup> -O4-C5-C4	166.18 (6)	Sr1-O1-C1-C2	23.27 (16)
Sr1 <sup>iii</sup> -O3-C5-O4	128.17 (7)	Sr1 <sup>iv</sup> -O1-C1-C2	-170.17 (6)
Sr1 <sup>iii</sup> -O3-C5-C4	-51.89 (8)	Sr1-O1-C1-Sr1 <sup>iv</sup>	-166.57 (13)
C2-C3-C4-C2 <sup>viii</sup>	-0.65 (12)	Sr1 <sup>vii</sup> -O2-C1-O1	-140.14 (6)
C2-C3-C4-C5	177.92 (6)	Sr1 <sup>iv</sup> -O2-C1-O1	-13.10 (8)
O4-C5-C4-C3	-19.42 (11)	Sr1 <sup>vii</sup> -O2-C1-C2	42.80 (9)
O3-C5-C4-C3	160.64 (7)	Sr1 <sup>iv</sup> -O2-C1-C2	169.85 (6)
O4-C5-C4-C2 <sup>viii</sup>	159.10 (8)	Sr1 <sup>vii</sup> -O2-C1-Sr1 <sup>iv</sup>	-127.05 (6)
O3-C5-C4-C2 <sup>viii</sup>	-20.84 (11)	C3-C2-C1-O1	-85.84 (9)
C4-C3-C2-C4 <sup>viii</sup>	0.64 (12)	C4 <sup>viii</sup> -C2-C1-O1	93.59 (9)
C4-C3-C2-C1	-179.89 (6)	C3-C2-C1-O2	91.39 (8)
Sr1-O6-C6-O5	168.87 (6)	C4 <sup>viii</sup> -C2-C1-O2	-89.18 (9)
Sr1-O6-C6-C6 <sup>iii</sup>	-11.05 (11)	O6-C6-O5-Sr1 <sup>iii</sup>	168.67 (6)
Sr1-O1-C1-O2	-153.79 (9)	C6 <sup>iii</sup> -C6-O5-Sr1 <sup>iii</sup>	-11.41 (11)

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

# ANNEXES

## ANNEXE A-2.

**Tableau 1 :** Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]n$ .

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Sr1	0.67102 (5)	-0.49921 (13)	0.18973 (4)	0.01432 (18)
O6	0.5091 (4)	-0.4817 (10)	-0.1024 (4)	0.0196 (12)
O5	0.6176 (4)	-0.5003 (13)	0.0232 (4)	0.0271 (14)
O1W	0.6001 (6)	-0.6641 (15)	0.2909 (5)	0.044 (3)
H1A	0.6428	-0.7077	0.3355	0.067*
H1B	0.5701	-0.7670	0.2681	0.067*
O4	0.6753 (4)	0.0065 (12)	-0.1118 (4)	0.0263 (14)
C3	0.4980 (5)	-0.0019 (14)	0.0829 (5)	0.0153 (13)
H3	0.4965	-0.0079	0.1388	0.018*
C1	0.6672 (5)	0.0022 (14)	0.1436 (4)	0.0152 (12)
C4	0.5845 (5)	-0.0092 (12)	-0.0172 (4)	0.0114 (11)
O2W	0.5877 (7)	-0.2562 (15)	0.2555 (6)	0.045 (2)
H2A	0.5944	-0.2844	0.3082	0.067*
H2B	0.5288	-0.2622	0.2315	0.067*
O3	0.7439 (5)	0.007 (2)	0.0245 (5)	0.085 (6)
H3	0.7893	0.0112	0.0080	0.128*
C2	0.5828 (5)	-0.0042 (13)	0.0671 (4)	0.0121 (11)
C5	0.6718 (5)	-0.0002 (15)	-0.0395 (5)	0.0166 (12)
C6	0.5361 (5)	-0.5009 (15)	-0.0239 (5)	0.0179 (14)
O2	0.6958 (5)	0.1457 (10)	0.1803 (4)	0.0230 (13)*
O1	0.7131 (7)	-0.1657 (14)	0.1608 (6)	0.043 (2)*

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sr1	0.0145(3)	0.0135(3)	0.0125(3)	0.0016(3)	0.0005(2)	-0.0024(3)
O6	0.018(3)	0.028(3)	0.013(2)	0.002(3)	0.005(2)	0.005(2)
O5	0.012(2)	0.053(4)	0.015(2)	-0.004(4)	0.003(2)	0.007(3)
O1W	0.039(5)	0.072(7)	0.029(4)	0.036(5)	0.022(4)	0.027(4)
O4	0.017(3)	0.046(4)	0.016(2)	-0.002(3)	0.004(2)	0.016 (3)
C3	0.011 (3)	0.022 (3)	0.013 (3)	0.002 (3)	0.0036 (2)	0.013 (3)
C1	0.011 (3)	0.021 (3)	0.012 (3)	0.007 (3)	0.0011 (2)	0.0116 (3)
C4	0.008 (2)	0.012 (3)	0.013 (3)	-0.004(3)	0.0022 (2)	0.0032 (3)
O2W	0.038 (5)	0.056 (6)	0.040 (5)	0.014 (5)	0.011 (4)	-0.019 (4)
O3	0.010 (3)	0.230 (17)	0.015 (3)	0.021 (7)	0.002 (2)	-0.029 (7)
C2	0.010 (2)	0.012 (3)	0.012 (3)	0.0033(3)	-0.001 (2)	0.001 (3)
C5	0.012 (3)	0.024 (3)	0.013 (3)	0.0022(4)	0.0022 (2)	-0.002 (3)
C6	0.013 (3)	0.026 (4)	0.016 (3)	0.012 (4)	0.005 (2)	0.013 (4)

## ANNEXES

**Tableau 3 :** Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1-Atome2	Distance(Å)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O6-C6	1.243 (9)	C4 <sup>vi</sup> -C3-C2	121.8 (6)
O5-C6	1.254 (9)	O2-C1-O1	123.1 (8)
O4-C5	1.214 (9)	O2-C1-C2	122.7 (8)
C3-C4 <sup>vi</sup>	1.395 (9)	O1-C1-C2	113.8 (8)
C3-C2	1.400 (10)	C3 <sup>vi</sup> -C4-C2	119.2 (6)
C3-H3	0.9300	C3 <sup>vi</sup> -C4-C5	118.2 (6)
C1-O2	1.254 (9)	C2-C4-C5	122.2 (6)
C1-O1	1.255(9)	C3-C2-C4	118.9 (6)
C1-C2	1.509 (10)	C3-C2-C1	116.8 (6)
C4-C3 <sup>vi</sup>	1.395 (9)	C4-C2-C1	124.3 (6)
C4-C2	1.402 (10)	O4-C5-O3	121.9 (8)
C4-C5	1.490 (10)	O4-C5-C4	123.7 (7)
O3-C5	1.311(7)	O3-C5-C4	114.3 (7)
O3-H3	0.8200	O6-C6-O5	126.9 (7)
C6-C6 <sup>iii</sup>	1.512 (10)	O6-C6-C6 <sup>iii</sup>	118.8 (8)
		O5-C6-C6 <sup>iii</sup>	114.5 (8)

**Tableau 5 :** Angles de torsion(°).

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)
C4 <sup>vi</sup> -C3-C2-C4	-4.6 (15)	C2-C4-C5-O3	2.0 (15)
C4 <sup>vi</sup> -C3-C2-C1	174.4 (9)	Sr1 <sup>iii</sup> -O6-C6-O5	177.8 (9)
C3 <sup>vi</sup> -C4-C2-C3	4.5 (15)	Sr1 <sup>iii</sup> -O6-C6-C6 <sup>iii</sup>	-11.1 (16)
C5-C4-C2-C3	176.2 (9)	Sr1-O5-C6-O6	171.9 (8)
C3 <sup>vi</sup> -C4-C2-C1	-174.4 (9)	Sr1-O5-C6-C6 <sup>iii</sup>	0.6 (16)
C5-C4-C2-C1	-2.7 (14)	O1-C1-O2-Sr1 <sup>vii</sup>	174.8 (7)
O2-C1-C2-C3	-80.0 (11)	C2-C1-O2-Sr1 <sup>vii</sup>	2.3 (15)
O1-C1-C2-C3	106.9 (9)	Sr1 <sup>v</sup> -C1-O2-Sr1 <sup>vii</sup>	-171.5 (11)
O2-C1-C2-C4	99.0 (11)	O1-C1-O2-Sr1 <sup>v</sup>	-13.7 (9)
O1-C1-C2-C4	-74.1 (11)	C2-C1-O2-Sr1 <sup>v</sup>	173.8 (6)
Sr1 <sup>iv</sup> -O4-C5-O3	7.5 (19)	O2-C1-O1-Sr1	130.4 (9)
Sr1 <sup>iv</sup> -O4-C5-C4	-175.0 (6)	C2-C1-O1-Sr1	-56.5 (11)
C3 <sup>vi</sup> -C4-C5-O4	-4.0 (15)	Sr1 <sup>v</sup> -C1-O1-Sr1	117.6 (9)
C2-C4-C5-O4	-175.7 (10)	O2-C1-O1-Sr1 <sup>v</sup>	12.8 (9)
C3 <sup>vi</sup> -C4-C5-O3	173.7 (12)	C2-C1-O1-Sr1 <sup>v</sup>	-174.1 (5)

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

# ANNEXES

## ANNEXE A-3.

**Tableau 1 :** Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé  $[K_2(H_4btec)(fum)(H_2O)_2]n$ .

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
C1	0.93580 (15)	0.66677 (6)	0.97381 (19)	0.0185 (2)
C2	0.97022 (13)	0.58054 (6)	0.99383 (17)	0.01600 (18)
C3	0.83263 (13)	0.52835 (6)	0.94466 (16)	0.01586 (18)
C4	1.13694 (14)	0.55191 (6)	1.05042 (18)	0.01697 (19)
H4	1.2286	0.5866	1.0851	0.02*
C5	0.65238 (14)	0.55624 (7)	0.90375 (18)	0.01760 (19)
C6	1.11060 (14)	0.60140 (6)	0.55870 (17)	0.01701 (19)
C7	1.07784 (14)	0.51546 (6)	0.53281 (19)	0.0188 (2)
H7	1.1714	0.482	0.5643	0.023*
O1	1.06794 (12)	0.71036 (6)	1.07318 (19)	0.0296 (2)
H1	1.0399	0.7565	1.0554	0.044*
O2	0.79288 (13)	0.69178 (6)	0.86869 (18)	0.0301 (2)
O1W	0.41584 (15)	0.73427 (8)	0.00636 (19)	0.0335 (2)
H1W	0.338 (3)	0.7621 (15)	0.016 (4)	0.05*
H2W	0.370 (3)	0.7013 (15)	-0.091 (4)	0.05*
O3	0.60596 (13)	0.57607 (6)	1.05134 (16)	0.0282 (2)
O4	0.55295 (12)	0.55313 (6)	0.69666 (15)	0.0259 (2)
O5	1.26422 (11)	0.62429 (6)	0.62434 (18)	0.0280 (2)
O6	0.98499 (12)	0.64685 (5)	0.51763 (18)	0.0265 (2)
K1	0.63695 (4)	0.66986 (2)	0.39791 (5)	0.02661 (10)
H2	0.447 (3)	0.5705 (12)	0.684 (3)	0.04*

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C1	0.0178 (5)	0.0124 (4)	0.0240 (5)	0.0003 (4)	0.0057 (4)	0.0001 (4)
C2	0.0152 (4)	0.0111 (4)	0.0200 (4)	0.0012 (3)	0.0040 (3)	0.0003 (3)
C3	0.0143 (4)	0.0130 (4)	0.0187 (4)	0.0014 (3)	0.0038 (3)	0.0000 (3)
C4	0.0150 (4)	0.0117 (4)	0.0225 (4)	0.0003 (3)	0.0046 (3)	-0.0001(3)
C5	0.0157 (4)	0.0129 (4)	0.0226 (4)	0.0009 (3)	0.0048 (3)	-0.0005(3)
C6	0.0155 (4)	0.0111 (4)	0.0220 (4)	-0.0002(3)	0.0036 (3)	0.0005 (3)
C7	0.0176 (5)	0.0112 (4)	0.0251 (5)	0.0007 (4)	0.0042 (4)	0.0002 (4)
O1	0.0199 (4)	0.0121 (4)	0.0491 (6)	-0.0003(3)	0.0028 (4)	-0.0007(4)
O2	0.0203 (4)	0.0158 (4)	0.0451 (6)	0.0038 (3)	0.0003 (4)	0.0009 (4)
O1W	0.0268 (5)	0.0388 (6)	0.0351 (5)	0.0012 (4)	0.0109 (4)	-0.0030(4)
O3	0.0243 (4)	0.0335 (5)	0.0285 (4)	0.0057 (4)	0.0114 (3)	-0.0034(4)
O4	0.0162 (4)	0.0330 (5)	0.0238 (4)	0.0039 (3)	0.0013 (3)	-0.0034(3)
O5	0.0150 (4)	0.0169 (4)	0.0459 (5)	-0.0020(3)	0.0031 (4)	-0.0008(4)
O6	0.0172 (4)	0.0124 (4)	0.0468 (5)	0.0013 (3)	0.0076 (4)	0.0004 (4)
K1	0.02380(14)	0.02474(16)	0.02974(15)	0.0004(10)	0.0075(10)	-0.0015(9)

## ANNEXES

**Tableau 3 :** Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1–Atome2	Distance (Å)	Atome1–Atome2–Atome3	Angle(°)
C1–O2	1.2231 (14)	O2–C1–O1	124.50 (11)
C1–O1	1.2982 (15)	O2–C1–C2	120.75 (10)
C1–C2	1.4989 (15)	O1–C1–C2	114.74 (10)
C2–C4	1.3946 (15)	C4–C2–C3	119.78 (10)
C2–C3	1.3980 (15)	C4–C2–C1	120.70 (10)
C3–C4 <sup>i</sup>	1.3937 (15)	C3–C2–C1	119.45 (9)
C3–C5	1.5075 (15)	C4 <sup>i</sup> –C3–C2	119.69 (10)
C4–C3 <sup>i</sup>	1.3938 (15)	C4 <sup>i</sup> –C3–C5	118.51 (10)
C4–H4	0.93	C2–C3–C5	121.61 (10)
C5–O3	1.2085 (14)	C3 <sup>i</sup> –C4–C2	120.52 (10)
C5–O4	1.3158 (14)	C3 <sup>i</sup> –C4–H4	119.7
C6–O6	1.2545 (14)	C2–C4–H4	119.7
C6–O5	1.2605 (14)	O3–C5–O4	124.79 (11)
C6–C7	1.4932 (15)	O3–C5–C3	121.82 (10)
C7–C7 <sup>ii</sup>	1.325 (2)	O4–C5–C3	113.32 (9)
C7–H7	0.93	O6–C6–O5	123.45 (11)
O1–H1	0.82	O6–C6–C7	118.68 (10)
		O5–C6–C7	117.86 (10)
		C7 <sup>ii</sup> –C7–C6	123.27 (13)
		C7 <sup>ii</sup> –C7–H7	118.4
		C6–C7–H7	118.4

**Tableau 5 :** Angles de torsion(°).

Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)	Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)
O2–C1–C2–C4	159.54 (12)	C2–C3–C5–O4	106.52 (12)
O1–C1–C2–C4	–19.78 (15)	O6–C6–C7–C7 <sup>ii</sup>	0.4 (2)
O2–C1–C2–C3	–17.30 (17)	O5–C6–C7–C7 <sup>ii</sup>	179.31 (14)
O1–C1–C2–C3	163.38 (11)	O1–C1–O2–K1 <sup>iii</sup>	–25.51 (19)
C4–C2–C3–C4 <sup>i</sup>	–0.91 (17)	C2–C1–O2–K1 <sup>iii</sup>	155.25 (8)
C1–C2–C3–C4 <sup>i</sup>	175.96 (10)	O1–C1–O2–K1	114.09 (12)
C4–C2–C3–C5	174.06 (10)	C2–C1–O2–K1	–65.16 (14)
C1–C2–C3–C5	–9.07 (15)	O4–C5–O3–K1 <sup>v</sup>	–124.08 (16)
C3–C2–C4–C3 <sup>i</sup>	0.92 (17)	C3–C5–O3–K1 <sup>v</sup>	59.1 (2)
C1–C2–C4–C3 <sup>i</sup>	–175.91 (10)	O3–C5–O4–K1	113.41 (12)
C4 <sup>i</sup> –C3–C5–O3	98.71 (14)	C3–C5–O4–K1	–69.53 (11)
C2–C3–C5–O3	–76.32 (15)	O5–C6–O6–K1	–176.13 (12)
C4 <sup>i</sup> –C3–C5–O4	–78.45 (13)	C7–C6–O6–K1	2.7 (2)

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

# ANNEXES

## ANNEXE A-4.

**Tableau 1 :** *Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé  $[Sr_2(btec)(H_2O)]n$ .*

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Sr1	0.5000	0.47082 (2)	0.2500	0.00775 (10)
Sr2	0.0000	0.56851 (2)	0.2500	0.00992 (10)
O2	0.2007 (4)	0.56702 (18)	-0.1970 (4)	-0.1970 (4)
O3	0.4203 (5)	0.58684 (18)	0.4275 (4)	0.0299 (6)
C1	0.2056 (5)	0.5877 (2)	-0.0637 (5)	0.0230 (6)
O1	0.1756 (5)	0.54367 (18)	0.0330 (4)	0.0312 (6)
O4	0.2513 (5)	0.69306 (19)	0.3553 (5)	0.0373 (8)
C5	0.4064 (5)	0.6596 (2)	0.4106 (5)	0.0239 (6)
C2	0.7640 (5)	0.6713 (2)	0.5230 (4)	0.0222 (5)
C3	0.5745 (5)	0.7839 (2)	0.4377 (5)	0.0236 (6)
H3	0.4571	0.8073	0.3963	0.028*
C4	0.5848 (5)	0.7050 (2)	0.4587 (4)	0.0223 (6)
O1W	0.5000	0.3150 (3)	0.2500	0.0357 (10)
H1A	0.440 (7)	0.2718 (18)	0.226 (8)	0.018 (14)*

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sr1	0.00746(14)	0.00678(15)	0.00991(15)	0.000	0.00450(10)	0.000
Sr2	0.00745 (14)	0.00663(15)	0.01521(16)	0.000	0.00422(11)	0.000
O2	0.0259 (12)	0.0286 (13)	0.0323 (14)	-0.0018(10)	0.0132 (11)	-0.005(10)
O3	0.0291 (13)	0.0229 (12)	0.0359 (15)	-0.0023(10)	0.0116 (11)	-0.0003(11)
C1	0.0217 (13)	0.0195 (13)	0.0278 (15)	0.0000 (10)	0.0103 (11)	-0.0011(11)
O1	0.0316 (14)	0.0262 (13)	0.0368 (15)	0.0001 (11)	0.0150 (12)	0.0053 (11)
O4	0.0228 (13)	0.0276 (14)	0.055 (2)	-0.0001(10)	0.0098 (13)	0.0007 (13)
C5	0.0226 (14)	0.0223 (14)	0.0261 (14)	-0.0019(11)	0.0094 (12)	-0.0010(11)
C2	0.0211 (13)	0.0210 (13)	0.0246 (13)	-0.0003(11)	0.0095 (11)	0.0007 (11)
C3	0.0196 (13)	0.0236 (14)	0.0265 (15)	-0.0004(11)	0.0084 (12)	0.0016 (12)
C4	0.0192 (12)	0.0219 (14)	0.0251 (14)	-0.0004(10)	0.0084 (11)	0.0011 (11)
O1W	0.041 (3)	0.027 (2)	0.039 (2)	0.000	0.018 (2)	0.000

## ANNEXES

**Tableau 3 :** Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1-Atome2	Distance (Å)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O2-C1	1.256 (5)	O2-C1-O1	124.0 (4)
O3-C5	1.286 (5)	O2-C1-C2 <sup>iii</sup>	118.5 (3)
C1-O1	1.267 (5)	O4-C5-O3	122.4 (4)
C1-C2 <sup>iii</sup>	1.509 (5)	O4-C5-C4	119.6 (3)
O4-C5	1.248 (5)	O3-C5-C4	118.0 (3)
C5-C4	1.503 (5)	C3 <sup>ix</sup> -C2-C4	120.4 (3)
C2-C3 <sup>ix</sup>	1.400 (5)	C3 <sup>ix</sup> -C2-C1 <sup>iii</sup>	116.8 (3)
C2-C4	1.403 (5)	C4-C2-C1 <sup>iii</sup>	122.7 (3)
C2-C1 <sup>iii</sup>	1.508 (5)	C4-C3-C2 <sup>ix</sup>	121.8 (3)
C3-C4	1.396 (5)	C3-C4-C2	117.8 (3)
C3-C2 <sup>ix</sup>	1.400 (5)	C2-C4-C5	122.8 (3)
C3-H3	0.9300	C4-C3-H3	119.1
		C2 <sup>ix</sup> -C3-H3	119.1

**Tableau 5 :** Angles de torsion(°).

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)
Sr1 <sup>ii</sup> -O2-C1-O1	-97.2 (4)	Sr2-O3-C5-O4	8.0 (5)
Sr2 <sup>vii</sup> -O2-C1-O1	18.4 (4)	Sr1-O3-C5-C4	-75.3 (4)
Sr1 <sup>ii</sup> -O2-C1-C2 <sup>iii</sup>	87.2 (4)	Sr1 <sup>v</sup> -O3-C5-C4	82.8 (4)
Sr2 <sup>vii</sup> -O2-C1-C2 <sup>iii</sup>	-157.2 (3)	Sr2-O3-C5-C4	-171.5 (3)
Sr1 <sup>ii</sup> -O2-C1-Sr2 <sup>vii</sup>	-115.6 (3)	Sr1-O3-C5-Sr2	96.2 (3)
O2-C1-O1-Sr1	89.0 (4)	Sr1 <sup>v</sup> -O3-C5-Sr2	-105.7 (2)
C2 <sup>iii</sup> -C1-O1-Sr1	-95.5 (3)	C2 <sup>ix</sup> -C3-C4-C2	0.7 (6)
Sr2 <sup>vii</sup> -C1-O1-Sr1	105.17 (18)	C2 <sup>ix</sup> -C3-C4-C5	-178.5 (4)
O2-C1-O1-Sr2	-145.4 (3)	C3 <sup>ix</sup> -C2-C4-C3	-0.7 (6)
C2 <sup>iii</sup> -C1-O1-Sr2	30.1 (5)	C1 <sup>iii</sup> -C2-C4-C3	175.0 (4)
Sr2 <sup>vii</sup> -C1-O1-Sr2	-129.2 (3)	C3 <sup>ix</sup> -C2-C4-C5	178.5 (4)
O2-C1-O1-Sr2 <sup>vii</sup>	-16.2 (4)	C1 <sup>iii</sup> -C2-C4-C5	-5.9 (6)
C2 <sup>iii</sup> -C1-O1-Sr2 <sup>vii</sup>	159.3 (3)	O4-C5-C4-C3	-1.3 (6)
Sr2-O4-C5-O3	-8.7 (5)	O3-C5-C4-C3	178.2 (4)
Sr2-O4-C5-C4	170.8 (3)	O4-C5-C4-C2	179.5 (4)
Sr1-O3-C5-O4	104.1 (5)	O3-C5-C4-C2	-1.0 (6)
Sr1 <sup>v</sup> -O3-C5-O4	-97.7 (4)		

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

# ANNEXES

## ANNEXE A-5.

**Tableau 1 :** *Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]n$ .*

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Sr1	-0.45003 (3)	0.58774 (3)	0.34048 (2)	0.01489 (7)
O4	0.11068 (14)	0.11797 (11)	0.41618 (9)	0.02066 (16)
O1W	-0.22789 (19)	0.76750 (14)	0.23245 (11)	0.0347 (2)
O3	0.29309 (13)	0.37160 (10)	0.39321 (8)	0.01789 (15)
O1	-0.40067 (15)	0.33810 (12)	0.07079 (9)	0.02540 (18)
O2W	-0.78327 (17)	0.57002 (15)	0.14406 (11)	0.0323 (2)
O3W	-0.66284 (18)	0.81242 (15)	0.48342 (12)	0.0333 (2)
O2	-0.23885 (16)	0.33159 (13)	0.29434 (9)	0.02597 (18)
C5	0.19659 (17)	-0.02962 (14)	0.08750 (11)	0.01487 (18)
C4	0.15953 (16)	0.15953 (16)	0.33604 (11)	0.01350 (17)
C2	-0.12868 (16)	0.13246 (13)	0.07383 (11)	0.01359 (17)
C3	0.06955 (16)	0.10156 (13)	0.16149 (10)	0.01280 (17)
C1	-0.26619 (17)	0.27594 (14)	0.15113 (11)	0.01599 (18)
H5	0.339 (2)	-0.0484 (19)	0.1482 (15)	0.016 (3)*
H3B	-0.722 (4)	0.895 (3)	0.461 (3)	0.067 (7)*
H3A	-0.733 (3)	0.780 (3)	0.542 (2)	0.055 (6)*
H2B	-0.746 (3)	0.593 (3)	0.0721 (19)	0.041 (5)*
H2A	-0.911 (3)	0.614 (3)	0.160 (2)	0.060 (6)*
H1A	-0.128 (3)	0.880 (2)	0.287 (2)	0.053 (5)*
H1B	-0.304 (4)	-0.304 (4)	0.1471 (18)	0.1471 (18)

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sr1	0.01755(10)	0.01531(11)	0.01354(10)	0.00480(7)	0.00529(7)	0.00698(7)
O4	0.0256 (4)	0.0218 (4)	0.0157 (3)	0.0016 (3)	0.0061 (3)	0.0101 (3)
O1W	0.0435 (5)	0.0307 (5)	0.0238 (4)	-0.0105(4)	0.0024 (4)	0.0145 (4)
O3	0.0201 (3)	0.0151 (3)	0.0137 (3)	-0.0008(3)	0.0027 (3)	0.0035 (3)
O1	0.0314 (4)	0.0274 (4)	0.0223 (4)	0.0175 (3)	0.0087 (3)	0.0115 (3)
O2W	0.0281 (4)	0.0469 (6)	0.0280 (4)	0.0120 (4)	0.0045 (3)	0.0223 (4)
O3W	0.0384 (5)	0.0351 (5)	0.0424 (5)	0.0221 (4)	0.0245 (4)	0.0222 (4)
O2	0.0333 (4)	0.0323 (4)	0.0156 (4)	0.0193 (4)	0.0110 (3)	0.0076 (3)
C5	0.0164 (4)	0.0146 (4)	0.0122 (4)	0.0045 (3)	0.0031 (3)	0.0042 (3)
C4	0.0138 (4)	0.0144 (4)	0.0109 (4)	0.0040 (3)	0.0033 (3)	0.0034 (3)
C2	0.0159 (4)	0.0123 (4)	0.0120 (4)	0.0045 (3)	0.0049 (3)	0.0036 (3)
C3	0.0153 (4)	0.0113 (4)	0.0100 (4)	0.0016 (3)	0.0036 (3)	0.0029 (3)
C1	0.0174 (4)	0.0144 (4)	0.0160 (4)	0.0053 (3)	0.0065 (3)	0.0046 (3)

## ANNEXES

**Tableau 3 :** Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1–Atome2	Distance (Å)	Atome1–Atome2–Atome3	Angle(°)
O2—C1	1.2535(13)	C3—C5—C2 <sup>v</sup>	121.00(8)
C5—C3	1.3912(13)	C3—C5—H5	120.1(8)
C5—C2 <sup>v</sup>	1.3972(13)	C2 <sup>v</sup> —C5—H5	118.9(8)
C5—H5	0.979(11)	O3—C4—O4	123.27(9)
O4—C4	1.2593(12)	O3—C4—C3	118.14(9)
C4—C3	1.5098(13)	O4—C4—C3	118.40(9)
O3—C4	1.2534(12)	C5 <sup>v</sup> —C2—C3	119.14(8)
C2—C5 <sup>v</sup>	1.3972(13)	C5 <sup>v</sup> —C2—C1	120.09(8)
C2—C3	1.3987(13)	C3—C2—C1	120.77(8)
C2—C1	1.5041(13)	C5—C3—C2	119.86(8)
O1—C1	1.2636(13)	C5—C3—C4	116.66(8)
		C2—C3—C4	123.47(8)
		O2—C1—O1	122.60(9)
		O2—C1—C2	118.16 (9)
		O1—C1—C2	119.23 (9)

**Tableau 5 :** Angles de torsion(°).

Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)	Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)
Sr1 <sup>iv</sup> —O3—C4—O4	155.35(8)	Sr1 <sup>ii</sup> —C4—C3—C5	39.7 (3)
Sr1 <sup>ii</sup> —O3—C4—O4	9.32(10)	O3—C4—C3—C2	-81.95 (12)
Sr1 <sup>iv</sup> —O3—C4—C3	-19.50(16)	O4—C4—C3—C2	102.94 (11)
Sr1 <sup>ii</sup> —O3—C4—C3	-165.53(7)	Sr1 <sup>ii</sup> —C4—C3—C2	-139.4 (2)
Sr1 <sup>iv</sup> —O3—C4—Sr1 <sup>ii</sup>	146.03(12)	Sr1—O2—C1—O1	-7.81 (12)
Sr1 <sup>ii</sup> —O4—C4—O3	-8.19(9)	Sr1—O2—C1—C2	170.93 (7)
Sr1 <sup>ii</sup> —O4—C4—C3	166.65(7)	Sr1—O1—C1—O2	6.93 (11)
C2 <sup>v</sup> —C5—C3—C2	-0.31(16)	Sr1—O1—C1—C2	-171.80 (8)
C2 <sup>v</sup> —C5—C3—C4	-179.48(9)	C5 <sup>v</sup> —C2—C1—O2	163.59 (10)
C5 <sup>v</sup> —C2—C3—C5	0.30(16)	C3—C2—C1—O2	-17.13 (15)
C5 <sup>v</sup> —C2—C3—C5	0.30 (16)	C5 <sup>v</sup> —C2—C1—O1	-17.63 (15)
C1—C2—C3—C5	-178.99 (9)	C3—C2—C1—O1	161.66 (10)
C5 <sup>v</sup> —C2—C3—C4	179.41 (9)	C5 <sup>v</sup> —C2—C1—Sr1	-149.2 (4)
C1—C2—C3—C4	0.12 (14)	C3—C2—C1—Sr1	30.1 (4)
O3—C4—C3—C5	97.18 (11)		

**Codes de symétrie :** (i)  $x-l, y, z$ ; (ii)  $-x, -y+l, -z+l$ ; (iii)  $-x-l, -y+l, -z+l$ ; (iv)  $x+l, y, z$ ; (v)  $-x, -y, -z$ .

# ANNEXES

## ANNEXE A-6.

**Tableau 1 :** Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé [(H<sub>4</sub>btec) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)]

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
O4	0.4642 (2)	0.92247 (19)	1.29155 (16)	0.0315 (4)
H4	0.4093	1.0027	1.3312	0.047*
O2	0.2616 (2)	0.0447 (2)	0.89185 (19)	0.0380 (4)
H2	0.1826	-0.0528	0.8380	0.057*
O1	0.1068 (2)	0.1094 (2)	0.69362 (17)	0.0327 (4)
O3	0.1663 (2)	0.8111 (2)	1.10124 (17)	0.0376 (4)
O6	0.2706 (2)	0.1393 (2)	1.45603 (18)	0.0333 (4)
H6	0.3334	0.1440	1.5411	0.050*
O5	0.0633 (3)	0.1930 (2)	1.1946 (2)	0.0426 (4)
H5	0.0081	0.2268	1.1282	0.064*
C4	0.4242 (2)	0.6504 (2)	1.07348 (18)	0.0206 (3)
C2	0.3772 (2)	0.3282 (2)	0.91024 (19)	0.0208 (3)
C10	0.2603 (3)	0.3240 (2)	1.4703 (2)	0.0227 (3)
C3	0.3029 (2)	0.4778 (2)	0.98345 (19)	0.0218 (3)
H3	0.1708	0.4623	0.9721	0.026*
C9	0.3507 (3)	0.4724 (3)	1.6132 (2)	0.0294 (4)
H9	0.4221	0.4548	1.6992	0.035*
C11	0.1563 (3)	0.3465 (3)	1.3388 (2)	0.0261 (4)
C5	0.3423 (3)	0.8069 (2)	1.1597 (2)	0.0233 (4)
C7	0.2259 (4)	0.6713 (3)	1.4993 (3)	0.0403 (5)
H7	0.2110	0.7876	1.5089	0.048*
C1	0.2360 (3)	0.1469 (2)	0.8183 (2)	0.0238 (4)
C6	0.1390 (3)	0.5225 (3)	1.3561 (3)	0.0358 (5)
H6A	0.0680	0.5405	1.2703	0.043*
C8	0.3347 (4)	0.6476 (3)	1.6283 (3)	0.0372 (5)
H8	0.3963	0.7477	1.7238	0.045*

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O4	0.0293 (7)	0.0248 (6)	0.0262 (7)	0.0071 (5)	0.0079 (5)	-0.0012(5)
O2	0.0376 (8)	0.0253 (7)	0.0400 (8)	-0.0038(6)	0.0015 (6)	0.0146 (6)
O1	0.0295 (7)	0.0304 (7)	0.0255 (7)	-0.0060(5)	0.0033 (5)	0.0065 (5)
O3	0.0299 (7)	0.0430 (9)	0.0286 (7)	0.0195 (6)	0.0060 (6)	0.0068 (6)
O6	0.0382 (8)	0.0279 (7)	0.0316 (7)	0.0096 (6)	0.0107 (6)	0.0120 (6)
O5	0.0459(10)	0.0391 (9)	0.0357 (8)	0.0049 (7)	0.0062 (7)	0.0166 (7)
C4	0.0213 (7)	0.0177 (7)	0.0180 (7)	0.0050 (5)	0.0059 (6)	0.0040 (5)
C2	0.0215 (7)	0.0172 (7)	0.0190 (7)	0.0029 (5)	0.0065 (6)	0.0040 (5)
C10	0.0229 (7)	0.0213 (7)	0.0240 (8)	0.0066 (6)	0.0097 (6)	0.0089 (6)
C3	0.0181 (7)	0.0202 (7)	0.0216 (7)	0.0035 (6)	0.0069 (6)	0.0042 (6)
C9	0.0326 (9)	0.0246 (8)	0.0262 (8)	0.0045 (7)	0.0110 (7)	0.0064 (7)
C11	0.0228 (8)	0.0259 (8)	0.0291 (9)	0.0053 (6)	0.0073 (7)	0.0131 (7)
C5	0.0262 (8)	0.0209 (7)	0.0209 (7)	0.0088 (6)	0.0090 (6)	0.0065 (6)
C7	0.0385(11)	0.0223 (9)	0.0595(14)	0.0087 (8)	0.0179(10)	0.0171 (9)

## ANNEXES

C1	0.0235 (8)	0.0183 (7)	0.0238 (8)	0.0019 (6)	0.0093 (6)	0.0034 (6)
C6	0.0327(10)	0.0297 (9)	0.0464(12)	0.0082 (8)	0.0084 (9)	0.0225 (9)
C8	0.0399(11)	0.0227 (8)	0.0416(11)	0.0042 (8)	0.0167 (9)	0.0057 (8)

**Tableau 3** : Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1–Atome2	Distance (Å)	Atome1–Atome2–Atome3	Angle(°)
O4—C5	1.305 (2)	C5—O4—H4	109.5
O4—H4	0.8200	C1—O2—H2	109.5
O2—C1	1.303 (2)	C10—O6—H6	109.5
O2—H2	0.8200	C11—O5—H5	109.5
O1—C1	1.217 (2)	C3—C4—C2 <sup>i</sup>	119.04 (14)
O3—C5	1.240 (2)	C3—C4—C5	119.30 (15)
O6—C10	1.364 (2)	C2 <sup>i</sup> —C4—C5	121.52 (15)
O6—H6	0.8200	C3—C2—C4 <sup>i</sup>	120.22 (15)
O5—C11	1.383 (3)	C3—C2—C1	116.85 (15)
O5—H5	0.8200	C4 <sup>i</sup> —C2—C1	122.92 (14)
C4—C3	1.394 (2)	C9—C10—C11	121.23 (17)
C4—C2 <sup>i</sup>	1.399 (2)	C9—C10—O6	120.01 (16)
C4—C5	1.510 (2)	C11—C10—O6	118.76 (16)
C2—C3	1.394 (2)	C4—C3—C2	120.75 (15)
O4—C5	1.275 (2)	C4—C3—H3	119.6
O4—H4	0.8200	C2—C3—H3	119.6
O2—C1	1.303 (2)	C10—C9—C8	120.13 (19)
O2—H2	0.8200	C5—O4—H4	109.5
O1—C1	1.217 (2)	C1—O2—H2	109.5
O3—C5	1.240 (2)	C10—O6—H6	109.5
O6—C10	1.463 (2)	C11—O5—H5	109.5
O6—H6	0.8200	C10—C9—H9	119.9
C2—C4 <sup>i</sup>	1.399 (2)	C8—C9—H9	119.9
C2—C1	1.504 (2)	C6—C11—C10	117.97 (18)
C10—C9	1.386 (3)	C6—C11—O5	121.66 (18)
C10—C11	1.393 (3)	C10—C11—O5	120.28 (16)
C3—H3	0.9300	O3—C5—O4	125.74 (17)
C9—C8	1.390 (3)	O3—C5—C4	119.14 (16)
C9—H9	0.9300	O4—C5—C4	115.10 (15)
C11—C6	1.393 (3)	C6—C7—C8	120.36 (19)
C7—C6	1.387 (3)	C6—C7—H7	119.8
C7—C8	1.387 (4)	C8—C7—H7	119.8
C7—H7	0.9300	O1—C1—O2	125.52 (17)
C6—H6A	0.9300	O1—C1—C2	121.95 (17)
C8—H8	0.9300	O2—C1—C2	112.39 (15)
C2—C4 <sup>i</sup>	1.399 (2)	C7—C6—C11	121.1 (2)
C2—C1	1.504 (2)	C7—C6—H6A	119.5
C10—C9	1.386 (3)	C11—C6—H6A	119.5

## ANNEXES

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)	Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)
C2 <sup>i</sup> –C4–C3–C2	-0.1 (3)	C3–C4–C5–O4	144.39 (17)
C5–C4–C3–C2	-175.94 (15)	C2 <sup>i</sup> –C4–C5–O4	-31.4 (2)
C4 <sup>i</sup> –C2–C3–C4	0.1 (3)	C3–C2–C1–O1	73.7 (2)
C1–C2–C3–C4	178.76 (15)	C4 <sup>i</sup> –C2–C1–O1	-107.7 (2)
C11–C10–C9–C8	1.5 (3)	C3–C2–C1–O2	-102.30 (19)
O6–C10–C9–C8	-177.51(18)	C4 <sup>i</sup> –C2–C1–O2	76.3 (2)
C9–C10–C11–C6	-2.5 (3)	C8–C7–C6–C11	1.0 (4)
O6–C10–C11–C6	176.58 (17)	C10–C11–C6–C7	1.2 (3)
C9–C10–C11–O5	-179.26 (18)	O5–C11–C6–C7	178.0 (2)
O6–C10–C11–O5	-0.2 (3)	C6–C7–C8–C9	-1.9 (4)
C3–C4–C5–O3	-33.8 (3)	C10–C9–C8–C7	0.7 (3)
C2 <sup>i</sup> –C4–C5–O3	150.45 (19)		

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

# ANNEXES

## ANNEXE A-7.

**Tableau 1 :** Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes du composé ( $H_2btcc$ ).  $2(NH_4)^+$

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
O4	-0.19274 (17)	0.20920 (6)	0.72875 (7)	0.02707 (17)
O3	0.14297 (15)	0.10134 (6)	0.85710 (7)	0.02220 (15)
O2	-0.52067 (15)	-0.17543 (6)	0.61877 (7)	0.02314 (15)
H2	-0.6131	-0.2004	0.6722	0.035*
O1	-0.32782 (18)	-0.06429 (8)	0.79379 (8)	0.0320 (2)
N1	0.26655 (18)	-0.12036 (7)	0.97313 (9)	0.02230 (16)
C4	-0.00807 (16)	0.05638 (6)	0.62218 (8)	0.01359 (14)
C3	-0.15730 (17)	-0.09923 (7)	0.46499 (8)	0.01532 (15)
C2	-0.16679 (16)	-0.04431 (6)	0.58656 (8)	0.01382 (14)
C1	-0.34446 (16)	-0.09452 (7)	0.67786 (8)	0.01613 (15)
C5	-0.01969 (17)	0.12626 (7)	0.74699 (8)	0.01556 (15)
H12	0.135 (3)	-0.1221 (12)	1.0241 (14)	0.021 (3)*
H14	0.235 (4)	-0.0592 (16)	0.9230 (17)	0.039 (4)*
H13	0.443 (4)	-0.1201 (15)	1.0292 (17)	0.037 (4)*
H11	0.255 (3)	-0.1787 (15)	0.9207 (17)	0.032 (4)*
H3	-0.266 (3)	-0.1698 (12)	0.4396 (15)	0.029 (4)*

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

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O4	0.0409 (4)	0.0231 (3)	0.0198 (3)	0.0141 (3)	0.0121 (3)	0.0011 (2)
O3	0.0253 (3)	0.0261 (3)	0.0144 (3)	-0.0008(2)	0.0023 (2)	-0.0013(2)
O2	0.0285 (3)	0.0238 (3)	0.0198 (3)	-0.0108(2)	0.0112 (2)	-0.0028(2)
O1	0.0383 (4)	0.0442 (5)	0.0179 (3)	-0.0186(3)	0.0156 (3)	-0.0085(3)
N1	0.0262 (4)	0.0220 (4)	0.0195 (4)	0.0010 (3)	0.0065 (3)	0.0008 (3)
C4	0.0160 (3)	0.0143 (3)	0.0116 (3)	0.0004 (2)	0.0056 (2)	-0.0006(2)
C3	0.0179 (3)	0.0161 (3)	0.0134 (3)	-0.0022(2)	0.0067 (2)	-0.0016(2)
C2	0.0156 (3)	0.0148 (3)	0.0126 (3)	-0.0005(2)	0.0063 (2)	0.0002 (2)
C1	0.0171 (3)	0.0178 (3)	0.0149 (3)	-0.0011(2)	0.0067 (2)	0.0005 (3)
C5	0.0199 (3)	0.0148 (3)	0.0137 (3)	-0.0010(2)	0.0073 (2)	-0.0009(2)

**Tableau 3 :** Distances interatomique (Å) et les angles (°)

Atome1-Atome2	Distance (Å)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O4—C5	1.2584 (10)	C1—O2—H2	109.5
O3—C5	1.2505 (10)	H12—N1—H14	107.4 (15)
O2—C1	1.3190 (10)	H12—N1—H13	107.9 (13)
O2—H2	0.8200	H14—N1—H13	112.7 (16)
O1—C1	1.2128 (11)	H12—N1—H11	112.3 (14)
N1—H12	0.893 (15)	H14—N1—H11	108.0 (15)
N1—H14	0.869 (19)	H13—N1—H11	108.6 (15)
N1—H13	0.908 (17)	C3 <sup>i</sup> —C4—C2	118.88 (7)
N1—H11	0.858 (18)	C3 <sup>i</sup> —C4—C5	117.46 (7)
C4—C3 <sup>i</sup>	1.3939 (10)	C2—C4—C5	123.54 (6)
C4—C2	1.4015 (11)	C4 <sup>i</sup> —C3—C2	121.46 (7)

## ANNEXES

C4—C5	1.5151 (11)	C4 <sup>i</sup> —C3—H3	118.2 (9)
C3—C4 <sup>i</sup>	1.3939 (10)	C2—C3—H3	120.3 (9)
C3—C2	1.3974 (11)	C3—C2—C4	119.65 (7)
C3—H3	0.976 (12)	C3—C2—C1	119.52 (7)
C2—C1	1.4981 (10)	C4—C2—C1	120.82 (7)
		O1—C1—O2	123.55 (7)
		O1—C1—C2	123.68 (8)
		O2—C1—C2	112.77 (7)
		O3—C5—O4	124.92 (8)
		O3—C5—C4	119.66 (7)
		O4—C5—C4	115.39 (7)

**Tableau 5 : Angles de torsion(°).**

Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)	Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)
C4 <sup>i</sup> —C3—C2—C4	0.26 (13)	C4—C2—C1—O1	-12.26 (13)
C4 <sup>i</sup> —C3—C2—C1	-179.15 (7)	C3—C2—C1—O2	-12.71 (11)
C3 <sup>i</sup> —C4—C2—C3	-0.25 (13)	C4—C2—C1—O2	167.898
C5—C4—C2—C3	175.83 (7)	C3 <sup>i</sup> —C4—C5—O3	-97.01 (9)
C3 <sup>i</sup> —C4—C2—C1	179.15 (7)	C2—C4—C5—O3	86.86 (10)
C5—C4—C2—C1	-4.77 (12)	C3 <sup>i</sup> —C4—C5—O4	80.93 (10)
C3—C2—C1—O1	167.13 (9)	C2—C4—C5—O4	-95.20 (10)

**Codes de symétrie** : (i)  $-x, -y, -z+1$ .

# **Publications**



ISSN: 2053-2296

[journals.iucr.org/c](http://journals.iucr.org/c)

## Alkali and alkaline earth coordination polymers constructed from benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and flexible dicarboxylate acid ligands: syntheses, structures and spectroscopic and thermal properties

**Said Lifa, Chahrazed Trifa, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren and Hocine Merazig**

*Acta Cryst.* (2021). **C77**, 90–99



Copyright © International Union of Crystallography

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

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



ISSN 2053-2296

# Alkali and alkaline earth coordination polymers constructed from benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and flexible dicarboxylate acid ligands: syntheses, structures and spectroscopic and thermal properties

Said Lifa,<sup>a,b</sup> Chahrazed Trifa,<sup>a</sup> Sofiane Bouacida,<sup>c,\*</sup> Chaouki Boudaren<sup>a</sup> and Hocine Merazig<sup>a</sup>

Received 17 October 2020

Accepted 4 January 2021

Edited by S. Moggach, The University of Western Australia, Australia

**Keywords:** alkali; alkaline earth; metal coordination polymer; benzenetetracarboxylic acid; crystal structure; flexible dicarboxylate ligand; topology; Hirshfeld surface; thermogravimetric analysis; DSC analysis; MOF.

**CCDC references:** 2053685; 2053684

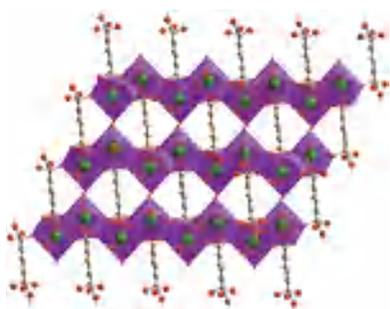
**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/c

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université des frères Mentouri Constantine 1, 25000, Algeria, <sup>b</sup>Département Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université Larbi Tebessi, Algeria, and <sup>c</sup>Département Sciences de la matière, Faculté des Sciences exactes et Sciences de la nature et de la vie, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algeria. \*Correspondence e-mail: bouacida\_sofiane@yahoo.fr

Two new metal coordination complexes, namely, poly[aqua( $\mu_6$ -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid- $\kappa^8 O^1:O^1,O^2:O^2:O^4:O^4,O^5:O^5$ )( $\mu$ -but-2-enedioato- $\kappa^2 O^1:O^4$ )-potassium(I)],  $[K_2(C_4H_2O_4)(C_{10}H_6O_8)(H_2O)_2]_n$  or  $[K_2(\text{fum})(H_4\text{bttec})(H_2O)_2]_n$ , (1), and poly[aqua( $\mu_8$ -2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylato- $\kappa^{12} O^1:O^1,O^2:O^2,O^2':O^2':O^4:O^4,O^5:O^5,O^5':O^5'$ )( $\mu$ -ethanedioato- $\kappa^4 O^1,O^2:O^1',O^2'$ )strontium(II)],  $[Sr_2(C_2O_4)(C_{10}H_4O_8)(H_2O)_2]_n$  or  $[Sr_2(\text{ox})(H_2\text{bttec})(H_2O)_2]_n$ , (2) ( $H_4\text{bttec}$  = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid,  $H_2\text{bttec}$  = 2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylate,  $\text{fum}$  = fumarate and  $\text{ox}$  = oxalate), have been obtained under hydrothermal conditions by reacting the different alkali and alkaline earth metal salts with  $H_4\text{bttec}$ , fumaric acid ( $H_2\text{fum}$ ) and oxalic acid ( $H_2\text{ox}$ ). Complexes (1) and (2) were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR and UV-Vis spectroscopy, powder X-ray diffraction (PXRD) and thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC). Complex (1) displays a two-dimensional (2D) layer with the  $K^+$  ion in a distorted pentagonal bipyramidal geometry and exhibits a uninodal 6-connected hxl/Shubnikov plane net (3,6) with  $\{3^6.4^6.5^3\}$  topology. Complex (2) displays a three-dimensional (3D) network structure, in which the  $Sr^{2+}$  ion is in a distorted monocapped square antiprism geometry. The framework possess a binodal (5,8)-connected net with the Schläfli symbol  $\{3^2.4^{10}.5^8.6^4.7^4\}\{3^2.4^6.5^2\}_2$ . The 3D Hirshfeld surfaces and 2D fingerprint plots show that the main interactions are the  $O \cdots H/H \cdots O$  intermolecular interactions. Moreover, the thermal decompositions of (1) and (2) in the temperature range 303–1273 K revealed that they both decompose in three steps and transform to the corresponding metal oxide.

## 1. Introduction

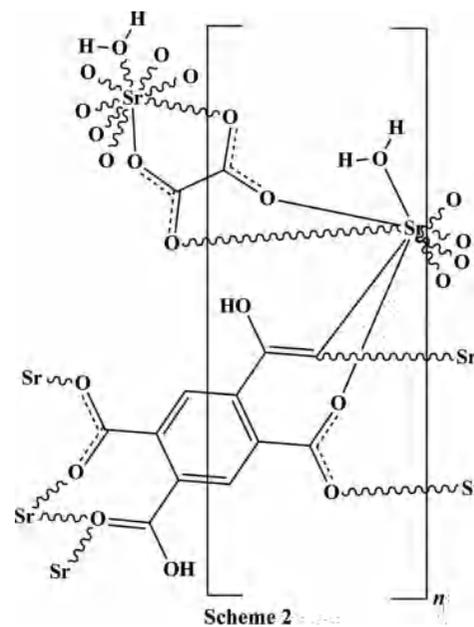
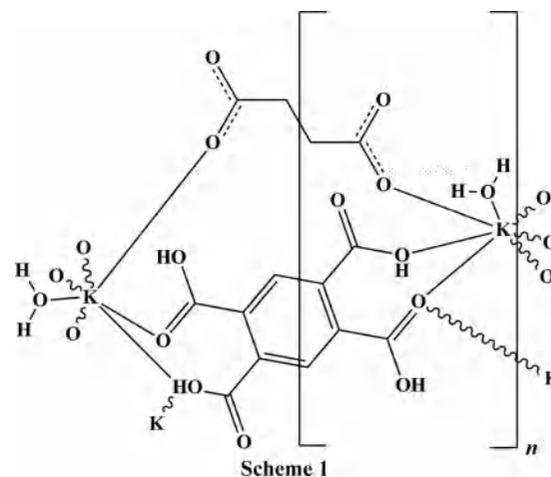
Over the past decade, considerable attention has been devoted to the rational design and synthesis of metal coordination polymers (MCPs) or metal-organic frameworks (MOFs), owing to their intriguing architectures (Cook *et al.*, 2013; Stock & Biswas, 2012; Zhang *et al.*, 2009) and their potential applications as functional solid materials in scientific areas such as gas storage/separation (Bétard & Fischer, 2012; Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2012), catalysis (Cohen, 2012; Bradshaw *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2009), sensing (Kreno *et al.*, 2012), magnetism (Shao *et al.*, 2013; Weng *et al.*, 2011; Coronado *et al.*, 2013), ferroelectricity (Dong *et al.*, 2013; Hang *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2007), optics (Wang *et al.*, 2012; Cui *et al.*, 2012; Allendorf *et al.*, 2009), drug delivery (Horcajada *et al.*, 2012), conduc-



© 2021 International Union of Crystallography

tivity (Horike *et al.*, 2013) and clean energy generation (Li & Du, 2011; Xiao *et al.*, 2011; Hao & Zhang, 2011). It is well known that the final structures and fascinating properties of the synthesized MCPs can be tuned by altering synthetic variables, for example, the solvent (Li & Xu, 2013; Xiao *et al.*, 2011; Hao & Zhang, 2011), temperature (Zheng *et al.*, 2008; Kanoon *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2010), molar ratio of metal ions and organic bridging linkers (Stock *et al.*, 2012), counterions (Ni *et al.*, 2010), pH value (Li *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; Long, 2010) and the metal centres and organic ligands (Ye *et al.*, 2005; Lin & Tong, 2011; Zhang & Su, 2013). Obviously, the metal centres play a crucial role in the final architectures and physical properties (Hu *et al.*, 2013; Hou *et al.*, 2013; Li & Xu, 2013). Generally, much research thus far has been focused on the exploration of transition-metal ions and rare earth ions as coordination centres (Yin *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2012; Dong *et al.*, 2012). However, relatively less attention has been paid to alkali or alkaline earth metal coordination polymers (AMCPs). Recently, some interesting complexes (Fromm, 2008; Cheng *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2013) containing alkali and alkaline earth ions, such as Li (Liu *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2004), Na (Zhu *et al.*, 2011; Van Ausdall *et al.*, 2011), K (Dudev & Lim, 2010; Murugesapandian & Roesky, 2010; Nagapradeep *et al.*, 2013), Rb (Torvisco *et al.*, 2009), Cs (Wiesbrock & Schmidbaur, 2003; Smith *et al.*, 2007), Mg (Platero-Prats *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2010), Ca (Vakiti *et al.*, 2012; Jisha *et al.*, 2010), Sr (Zhang *et al.*, 2013; Fei *et al.*, 2005; Dan *et al.*, 2006; Murugavel & Korah, 2007; Bush *et al.*, 2008) and Ba (Murugavel & Korah, 2007; Bush *et al.*, 2008; Foo *et al.*, 2011, 2012) have been documented. During the synthetic preparation of these interesting AMCPs, the choice of functional organic bridging ligands plays a key role in their construction (Almeida Paz *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2013; Aromí *et al.*, 2011). It is popular to use polycarboxylate bridging linkers (Banerjee & Parise, 2011; Appelhans *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2005). In fact, aromatic polycarboxylate-type building blocks with special configurations, such as benzene-1,4-dicarboxylic acid ( $H_2BDC$ ) with a  $180^\circ$  angle, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid ( $H_3BTC$ ) with a  $120^\circ$  angle between two carboxylic acid groups and another special aromatic polycarboxylate ligand, benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid ( $H_4btcc$ ), which has centrosymmetric geometry, are all widely used linkers of metal ions in the construction of MOFs with desired configurations and serviceable functions (Yaghi *et al.*, 1995; Dai *et al.*, 2002; Fabelo *et al.*, 2008). In addition, dicarboxylate ligands as typical flexible linkers are a good choice. They have the potential to bridge metal centres to form polymeric frameworks (Yang *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2008). Hou *et al.* (2011) have reported the structural and luminescence properties of a family of lanthanide MOFs, using  $H_4btcc$  as a rigid polycarboxylate metal linker and three types of flexible dicarboxylate ligands containing different  $-CH_2-$  spacers as the second linker. Based on the aforementioned points, we report here the syntheses and crystal structures of two new metal coordination complexes constructed from the rigid  $H_4btcc$  ligand coordinated to alkali and alkaline earth ions in the presence of a flexible ligand (fumarate or

oxalate), namely  $[K_2(\text{fum})(H_4btcc)(H_2O)_2]_n$ , (1) (Scheme 1), and  $[Sr_2(\text{ox})(H_2btcc)(H_2O)_2]_n$ , (2) (Scheme 2). Besides the crystal structures, the vibrational spectroscopy, PXRD patterns and thermogravimetric properties have been investigated.



## 2. Experimental

### 2.1. Materials and general methods

All reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. IR spectra were recorded with a JASCO FT/IR-6300 spectrometer in the region  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Powder X-ray diffraction (PXRD) data were collected on a PANalytical X'Pert PRO powder X-ray diffractometer at room temperature. The  $2\theta$  scan range was  $10\text{--}50^\circ$ , with a step size of  $0.013^\circ$ . UV spectra were recorded on an Optizen 1220 UV-Vis spectrophotometer. The thermogravimetric (TG) curves were recorded on a NETZCH STA 449 F3 instrument under the following conditions: temperature range =  $303\text{--}1273\text{ K}$ , heating rate =  $5\text{ K min}^{-1}$  and under a nitrogen atmosphere.

The crystals were coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection. X-ray data were collected with a

Table 1

Experimental details.

Experiments were carried out at 295 K with Mo  $K\alpha$  radiation using a Bruker APEXII diffractometer. Absorption was corrected for by multi-scan methods (SADABS; Sheldrick, 2002). H atoms were treated by a mixture of independent and constrained refinement.

	(1)	(2)
Crystal data		
Chemical formula	$[\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Sr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_2]$
$M_r$	482.44	551.42
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$	Triclinic, $P\bar{1}$
$a, b, c$ (Å)	8.3359 (2), 17.0987 (5), 6.5405 (2)	7.0691 (11), 7.8482 (12), 7.9767 (12)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 110.687 (2), 90	99.938 (7), 107.918 (6), 101.824 (6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	872.13 (4)	398.74 (11)
$Z$	2	1
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.63	6.77
Crystal size (mm)	0.21 × 0.15 × 0.09	0.23 × 0.19 × 0.11
Data collection		
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.674, 0.747	0.581, 0.747
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	15178, 3759, 2975	10965, 3740, 3618
$R_{\text{int}}$	0.035	0.015
( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.802	0.828
Refinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.041, 0.120, 1.06	0.013, 0.034, 1.06
No. of reflections	3759	3740
No. of parameters	146	136
No. of restraints	0	3
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.51, -0.46	0.58, -0.39

Computer programs: APEX2 (Bruker, 2011), SHELXS86 (Sheldrick, 2008), SIR2004 (Burla *et al.*, 2005), SHELXL2014 (Sheldrick, 2015), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012), DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001) and WinGX (Farrugia, 2012).

Bruker APEXII CCD area-detector diffractometer using a graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation source (0.71073 Å) at 295 K.

## 2.2. Synthesis and crystallization

**2.2.1. Preparation of  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_{n'}$  (1).** Single crystals of (1) were grown by hydrothermal reaction.  $\text{K}(\text{NO}_3)$  (0.012 g, 0.12 mmol),  $\text{H}_4\text{bttec}$  (0.043 g, 0.2 mmol),  $\text{H}_2\text{fum}$  (0.105 g, 0.9 mmol) and  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) were mixed in a 25 ml beaker and stirred. The pH value was adjusted to 5.0 with KOH. After being stirred for 2 h, the final reaction mixture was sealed in a bomb and heated at 160 °C for 3 d. After this time, the reaction vessel was cooled to room temperature over a period of 1 h. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were filtered off, washed with water and dried in air.

**2.2.2. Preparation of  $[\text{Sr}_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_{n'}$  (2).** The complex was synthesized by hydrothermal reaction.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0.025 g, 0.12 mmol),  $\text{H}_4\text{bttec}$  (0.043 g, 0.2 mmol),  $\text{H}_2\text{ox}$  (0.154 g, 1.71 mmol) and  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) were mixed in a 25 ml beaker and stirred. KOH was then added dropwise under continuous stirring until a pH of 5.0 was achieved. After 2 h, the final reaction mixture was sealed in a bomb equipped with a Teflon liner and heated at 160 °C for 3 d, followed by slow cooling to room temperature. Colourless prismatic single crystals of (2) were obtained.

## 2.3. Refinement

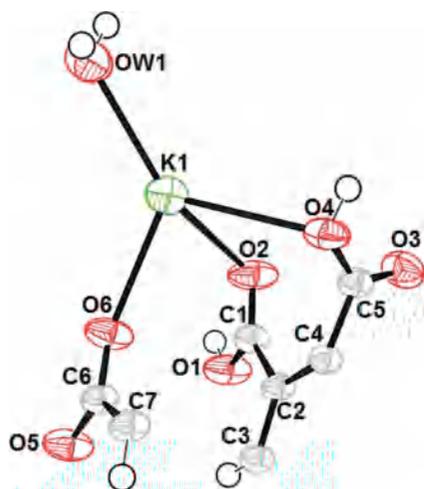
Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. H atoms were located in

difference Fourier maps but were placed in geometrically idealized positions and included as riding atoms, with  $\text{C}-\text{H} = 0.93$  Å and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Full details of the refinement strategies can be found in the embedded instruction files in the CIF.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Description of the crystal structures

**3.1.1. Crystal structure of  $[\text{K}_2(\text{fum})(\text{H}_4\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_{n'}$  (1).** Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that (1) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The asymmetric unit consists of one  $\text{K}^+$  ion, half a fumarate ligand, half a  $\text{H}_4\text{bttec}$  ligand and one coordinated water molecule (Fig. 1). The coordination environment of the  $\text{K}^+$  ion is shown in Fig. 2(a). The  $\text{K}^+$  ion is in a distorted pentagonal bipyramidal geometry (Fig. 2b), involving seven O atoms, of which four [O2, O2<sup>ii</sup>, O3<sup>iv</sup> and O4; symmetry codes: (ii)  $x, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$ ; (iv)  $x, y, z - 1$ ] are from three different  $\text{H}_4\text{bttec}$  ligands, one (O6) is from one fumarate ligand and two [O1W and O1W<sup>i</sup>; symmetry code: (i)  $x, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$ ] are from coordinated water molecules (Fig. 2a). The  $\text{K}-\text{O}(\text{H}_4\text{bttec})$ ,  $\text{K}-\text{O}(\text{fum})$  and  $\text{K}-\text{O}(\text{water})$  bond lengths (Table 2) are comparable to those found in other  $\text{K}-\text{O}(\text{donor})$  complexes (Nadeem *et al.*, 2018). The flexible fumarate ligand exhibits a  $\mu_2$ -bridging mode with each carboxylate group coordinating in a monodentate mode (Fig. 3b). In the  $\text{H}_4\text{bttec}$  ligand, the four carboxyl groups adopt two different kinds of coordination mode: one pair of centrosymmetric carboxyl groups exhibit a  $\mu_2-\kappa^2\text{O}:\text{O}$  bridging



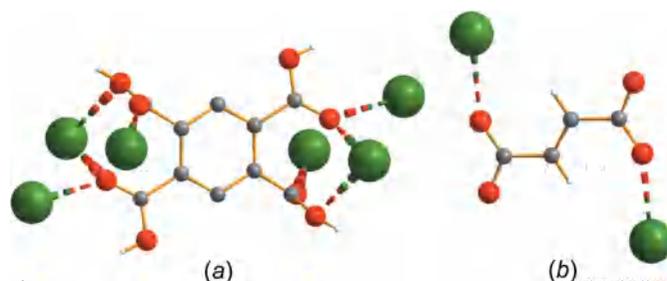
**Figure 1**  
The asymmetric unit of (1), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

mode and the other two centrosymmetric carboxyl groups display a  $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O}'\text{O}'$  bridging mode. Thus, the  $\text{H}_4\text{bttec}$  ligand as a whole presents a  $\mu_6\text{-}\kappa^8$  coordination mode (Fig. 3a). The  $\text{K}^+$  ions are interconnected through  $\text{H}_4\text{bttec}$  and fumarate ligands to form a two-dimensional (2D) layer. As shown in Fig. 4(a), adjacent  $\text{K}^+$  ions are linked by bridging carboxyl O atoms from  $\text{H}_4\text{bttec}$  ligands and one O atom from a coordinated water molecule to form a polymeric chain along the [001] direction, with a  $\text{K}\cdots\text{K}$  separation of 4.2667 (5) Å. These chains are further connected by the  $\text{H}_4\text{bttec}$  and fumarate ligands to form a 2D layer in the  $bc$  plane (Fig. 4b). Thus, the  $\text{K}^+$  unit can be defined as a 6-connected node with a Schläfli symbol of  $(3.3.3.3.3.3.4.4.4.4.4.4.5^2.5^2)$ . Topological analysis using *TOPOS* software (Blatov *et al.*, 2014) indicates that complex (1) exhibits a uninodal 6-connected hxl/Shubnikov plane net (3,6) with  $\{3^6.4^6.5^3\}$  topology (Fig. 4c). The supramolecular assembly in the crystal structure of (1) is mainly directed by carboxyl-carboxyl and water-carboxyl  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  intermolecular hydrogen-bond interactions, forming chains and rings, respectively, with  $R_4^4(30)$ ,  $R_6^6(48)$ ,  $C_2^2(18)$ ,  $C(6)$  and  $C(9)$  graph-set motifs (Etter *et al.*, 1990) (Table 3 and Fig. 4d).

**Table 2**  
Selected bond lengths (Å) for (1).

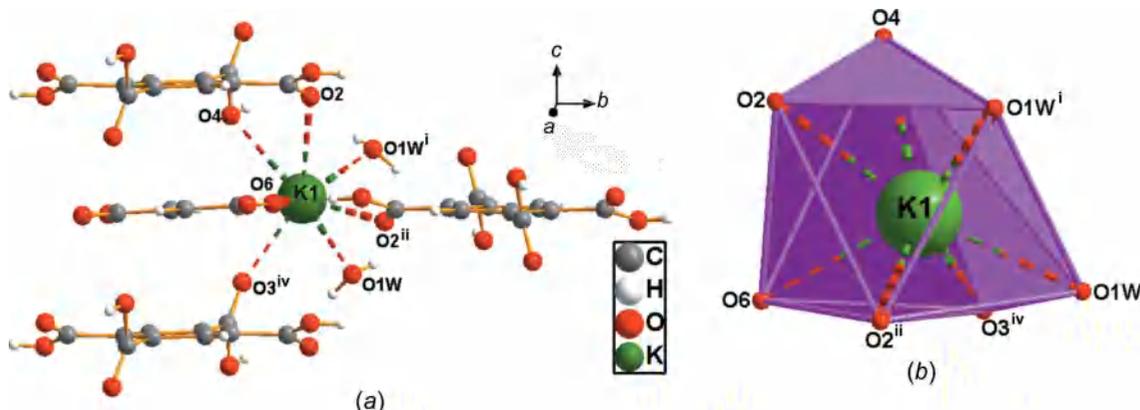
O2—K1 <sup>i</sup>	2.7384 (10)	O4—K1	3.0429 (11)
O2—K1	2.9127 (11)	O6—K1	2.7532 (10)
O1W—K1 <sup>ii</sup>	2.7406 (12)	K1—O3 <sup>iv</sup>	2.7135 (10)
O1W—K1	2.7988 (12)	K1—O2 <sup>ii</sup>	2.7383 (10)
O3—K1 <sup>iii</sup>	2.7134 (10)	K1—O1W <sup>i</sup>	2.7405 (12)

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



**Figure 3**  
The coordination modes of (a)  $\text{H}_4\text{bttec}$  and (b) the flexible fumarate ligand in (1).

**3.1.2. Crystal structure of  $[\text{Sr}_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (2).** A single-crystal X-ray diffraction study shows that compound (2) has a three-dimensional (3D) framework, crystallizing in the triclinic space group  $P\bar{1}$ . The asymmetric unit contains one  $\text{Sr}^{2+}$  ion, half a dianionic  $\text{H}_2\text{bttec}^{2-}$  ligand, half an oxalate ligand and one coordinated water molecule (Fig. 5), exhibiting a slightly distorted monocapped square-antiprismatic configuration (Fig. 6a). The coordination environment of the  $\text{Sr}^{2+}$  ion is shown in Fig. 6(b). The  $\text{Sr}^{2+}$  ion is coordinated by six O atoms [O1, O1<sup>iv</sup>, O2<sup>i</sup>, O2<sup>iv</sup>, O3<sup>iii</sup> and O4<sup>ii</sup>; symmetry codes: (i)  $x + 1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z - 1$ ; (iii)  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$ ; (iv)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ] of two bidentate carboxyl groups and two tridentate carboxylate groups from four different  $\text{H}_2\text{bttec}^{2-}$  ligands, two O atoms [O5<sup>iii</sup> and O6; symmetry code: (iii)  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$ ] of the chelating bidentate carboxylate groups of the oxalate ligand and one O atom (O1W) from the coordinated water molecule. The  $\text{Sr}-\text{O}(\text{ox})$  bond lengths range between 2.6181 (7) and 2.6377 (7) Å, and the  $\text{Sr}-\text{O}(\text{aqua})$



**Figure 2**  
(a) The coordination environment of the K atom in (1) [symmetry codes: (i)  $x, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$ ; (ii)  $x, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$ ; (iv)  $x, y, z - 1$ ]. (b) The distorted pentagonal bipyramidal coordination around the  $\text{K}^+$  ion.

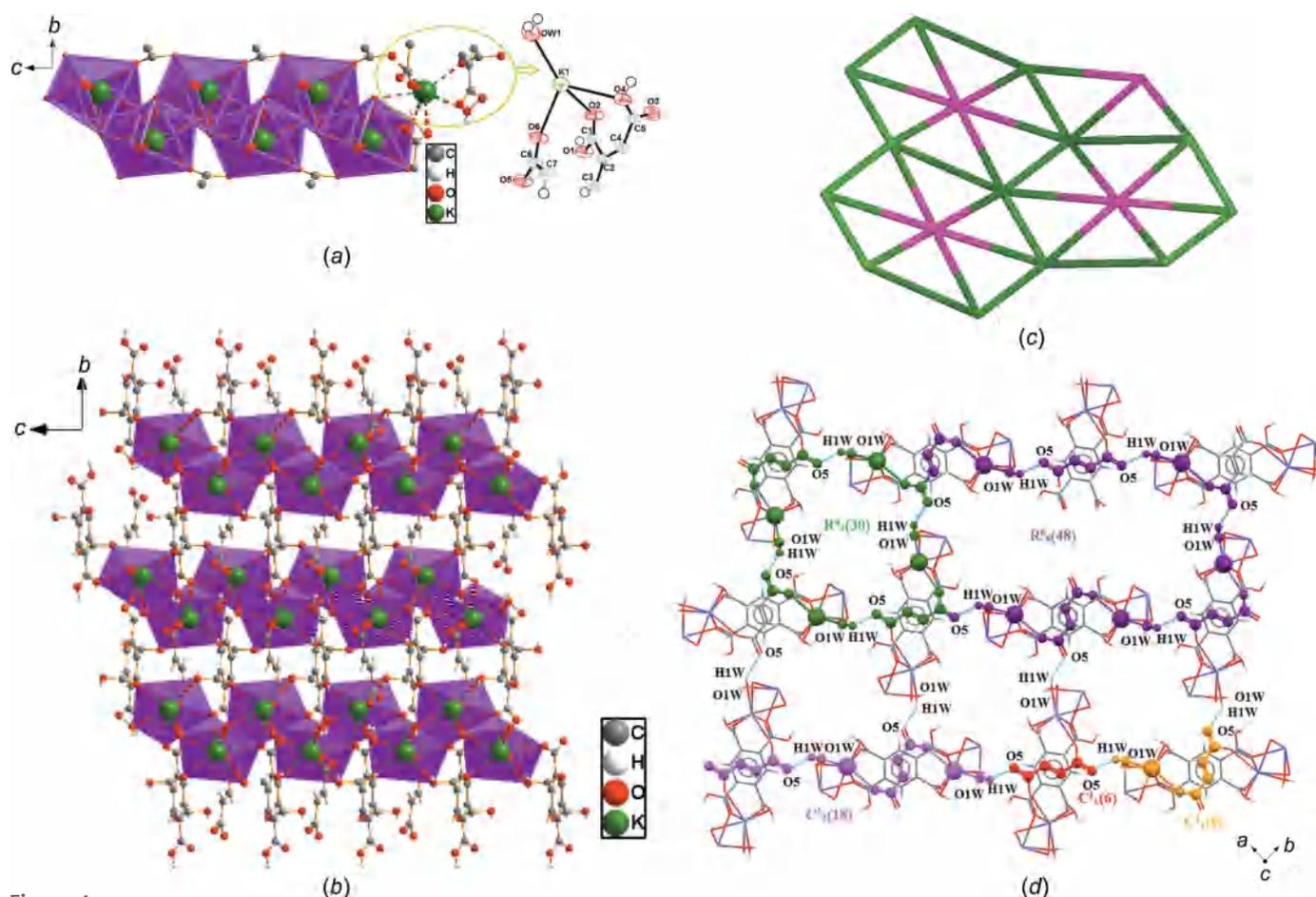


Figure 4

(a) A view of an infinite chain along the [001] direction in complex (1), (b) the 2D layer structure in the *bc* plane, (c) the topological net and (d) the hydrogen-bonded-ring patterns. Generic atom labels without symmetry codes have been used.

bond length is 2.5012 (8) Å. The Sr–O(H<sub>2</sub>btec) bond lengths range between 2.5109 (7) and 2.7612 (7) Å. The ninth O atom (O3) lies at a longer distance [Sr–O3 = 3.2513 (8) Å]. Herein, the coordination environment around the Sr<sup>2+</sup> ion can be described as SrO<sub>(8+1)</sub>. All of these bonds are comparable to those reported previously for other strontium–oxygen donor complexes (Chen *et al.*, 2008; Lo *et al.*, 2011). The oxalate ligand displays a  $\mu_2\text{-}\kappa^4\text{O}^1,\text{O}^2:\text{O}^1',\text{O}^2'$  bridging mode linking two Sr<sup>2+</sup> ions (Fig. 7b). The four carboxyl/carboxylate groups of H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> adopt two kinds of coordination mode: the centrosymmetric carboxylate groups exhibit a  $\mu_3\text{-}\kappa^4\text{O}:\text{O}:\text{O}':\text{O}'$  bridging mode and the pair of centrosymmetric carboxyl groups display a  $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O}:\text{O}'$  bridging mode. Thus, the H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> ligand as a whole presents a  $\mu_8\text{-}\kappa^{12}$  bridging mode linking eight Sr<sup>2+</sup> ions (Fig. 7a). In complex (2), SrO<sub>(8+1)</sub> polyhedra are connected *via* carboxylate O atoms (O1 and O2) and are extended into a one-dimensional (1D) polymeric chain along the crystallographic *a* axis (Fig. 8a). The intermetallic distances between each adjacent polyhedron within a 1D polymeric chain are 4.3687 (5) Å for each Sr···(O2<sup>i</sup>/O2<sup>iv</sup>)···Sr separation and 4.4366 (7) Å for each Sr···(O1/O1<sup>iv</sup>)···Sr separation. The latter separations are also indirectly connected by the bidentate carboxyl group (O3/O4). The aromatic rings of the H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> ligands connect these chains to

form a 2D Sr–H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> sheet in the *ac* plane; these sheets are further crosslinked by H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> ligands, giving rise to a 3D structure possessing channels in the extended structure (Fig. 8b). Moreover, the oxalate ligand in the form of a bridging linker inserted in the structure serves to enhance the stability of the extended structure (Fig. 8c). To better understand the complete structure of compound (2), the topological

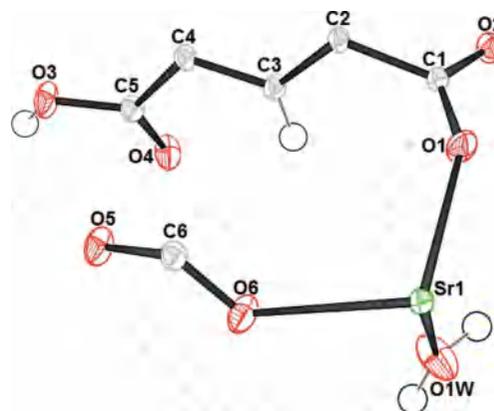


Figure 5

The asymmetric unit of (2), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Table 3**  
 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (1).

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1—H1···O6 <sup>i</sup>	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
O4—H2···O5 <sup>v</sup>	0.91 (2)	1.70 (2)	2.5870 (13)	164 (2)
O1W—H2W···O5 <sup>vi</sup>	0.84 (3)	2.19 (3)	3.0242 (16)	172 (2)
O1W—H1W···O1 <sup>vi</sup>	0.82 (3)	2.57 (2)	3.1087 (15)	124 (2)
O1W—H1W···O5 <sup>vii</sup>	0.82 (3)	2.23 (3)	2.9548 (16)	147 (2)
O1—H1···O6 <sup>i</sup>	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
O4—H2···O5 <sup>v</sup>	0.91 (2)	1.70 (2)	2.5870 (13)	164 (2)
O1W—H2W···O5 <sup>vi</sup>	0.84 (3)	2.19 (3)	3.0242 (16)	172 (2)
O1W—H1W···O1 <sup>vi</sup>	0.82 (3)	2.57 (2)	3.1087 (15)	124 (2)
O1W—H1W···O5 <sup>vii</sup>	0.82 (3)	2.23 (3)	2.9548 (16)	147 (2)
O1—H1···O6 <sup>i</sup>	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
O4—H2···O5 <sup>v</sup>	0.91 (2)	1.70 (2)	2.5870 (13)	164 (2)
O1W—H2W···O5 <sup>vi</sup>	0.84 (3)	2.19 (3)	3.0242 (16)	172 (2)
O1W—H1W···O1 <sup>vi</sup>	0.82 (3)	2.57 (2)	3.1087 (15)	124 (2)
O1W—H1W···O5 <sup>vii</sup>	0.82 (3)	2.23 (3)	2.9548 (16)	147 (2)

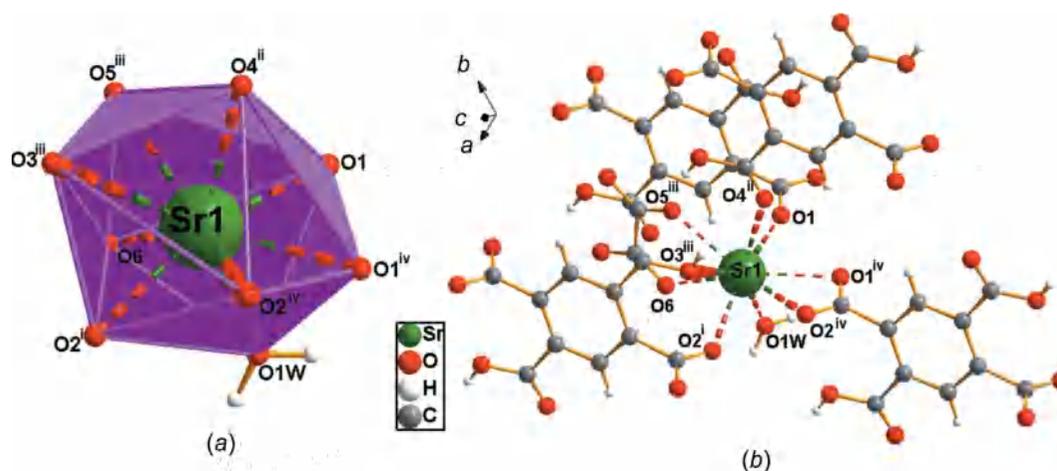
Symmetry codes: (i)  $x, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$ ; (v)  $x - 1, y, z$ ; (vi)  $x - 1, y, z - 1$ ; (vii)  $x - 1, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$ .

**Table 4**  
 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (2).

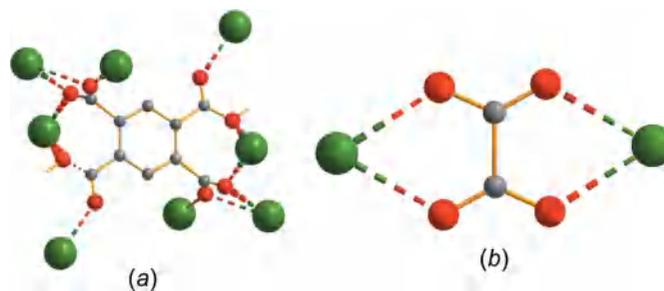
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1W—H1W···O6 <sup>v</sup>	0.85	1.95	2.7973 (4)	172
O1W—H2W···O4 <sup>vi</sup>	0.84	2.12	2.9594 (5)	175
O3—H33···O5 <sup>vii</sup>	0.877 (16)	1.677 (15)	2.5446 (4)	168.00

Symmetry codes: (v)  $-x + 2, -y, -z + 2$ ; (vi)  $-x + 1, -y, -z + 2$ ; (vii)  $-x + 2, -y + 1, -z + 3$ .

analysis approach was adopted, which is a standard procedure for reducing multidimensional structures to a simple node-and-linker model. The H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> and oxalate ligands can be simplified as connectors, while the Sr<sup>2+</sup> ions can be viewed as 5,8-connected nodes. Based on this simplification, the structure of compound (2) can be described as a 2-nodal 5,8-connected 3D network with the Schläfli symbol {3<sup>2</sup>.4<sup>10</sup>.5<sup>8</sup>.6<sup>4</sup>.7<sup>4</sup>}-{3<sup>2</sup>.4<sup>6</sup>.5<sup>2</sup>}<sub>2</sub> analyzed by TOPOS (Blatov *et al.*, 2014) (Fig. 8d). The 3D supramolecular packing of (2) is regulated by O—H···O hydrogen bonding. Three intermolecular hydrogen-bonding interactions (OW—HW···O and O—H···O types)



**Figure 6**  
 (a) A view of the distorted monocapped square antiprismatic geometry around the Sr<sup>II</sup> ion in complex (2) [symmetry codes: (i)  $x + 1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z - 1$ ; (iii)  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$ ; (iv)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ] and (b) the coordination environment of the Sr atom.



**Figure 7**  
 The coordination modes of (a) H<sub>4</sub>btec and (b) the flexible oxalate ligand in (2).

form chains and rings, respectively, with  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(13)$ ,  $R_2^2(18)$ ,  $C(8)$  and  $C(9)$  graph-set motifs (Etter *et al.*, 1990) (Table 4 and Fig. 8e).

### 3.2. Hirshfeld surface analysis

For further analysis of the intermolecular interactions of complexes (1) and (2), Hirshfeld surface analyses were performed and 2D fingerprint plots created using the *CrystalExplorer* program (Wolff *et al.*, 2007). Views of the Hirshfeld surface distribution through  $d_{\text{norm}}$  mapping for (1) and (2) are shown in Fig. S1(a) (see supporting information). The proportions of the H···O/O···H, C···H/H···C, H···H and C···C interactions in complexes (1) and (2) can be calculated from the 2D fingerprint plots depicted in Fig. S1(b) (see supporting information). The red region of the 3D  $d_{\text{norm}}$  surface corresponds to the significant O···H longer contacts. Compared with complex (2), (1) displays more red regions. The percentage contribution of the O···H interaction is 41.1% in complex (1) compared with 29.9% in complex (2), which is mainly due to the O···H interaction between the H<sub>4</sub>btec and fumarate ligands. This was confirmed by the presence of the intermolecular O1—H1···O6<sup>i</sup> and O4—H2···O5<sup>v</sup> hydrogen bonds (Table 3). The proportion of H···H interactions is 14.1% in (1) and 11.2% in (2). Except for the O···H/H···O and H···H interactions, the percentage contributions of the

other interactions involving H atoms in (1) and (2) have no sharp distinction, with the C···C interactions accounting for 12 and 13.3%, and the C···H interactions accounting for 5.6 and 2.8% in (1) and (2), respectively.

### 3.3. Comparison of the structures of (1) and (2)

From the structure description above, it can be clearly seen that alkali/alkaline earth (A/AE) metal coordination polymers (1) and (2) with H<sub>4</sub>btec and different flexible ligands were successfully synthesized under hydrothermal conditions. For the purpose of clarity, we compare their structures. In the two complexes, the dicarboxylate ligands vary in their assembly process and are capable of diversifying the structures, as well as the coordination spheres of the alkali/alkaline earth atom. Two different coordination modes (fumarate  $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O}^1\text{:O}^4$  and oxalate  $\mu_2\text{-}\kappa^4\text{O}^1\text{:O}^2\text{:O}^1\text{:O}^2$ ) are observed for the dicarboxylate ligands (Figs. 3*b* and 7*b*). It is found that the flexible dicarboxylate ligands spanning the metal atoms differently can sensitively and regularly affect the coordination modes of the rigid H<sub>4</sub>btec ligand. In complex (1), the H<sub>4</sub>btec ligand is fully protonated and adopts a  $\mu_6\text{-}\kappa^8$  bridging mode (Fig. 3*a*). In (2), the two carboxyl and two carboxylate groups of the H<sub>2</sub>btec<sup>2-</sup> ligand result in a  $\mu_8\text{-}\kappa^{12}$  bridging mode (Fig. 7*a*). Moreover, it can be seen that the average A/AE–O(H<sub>4</sub>btec) distance is 2.8316 (3) Å in (1) and 2.7168 (3) Å in (2). It is also worth noting that the average A/AE–O bond length (from the flexible ligand) is 2.7532 (3) Å in (1) and 2.6279 (3) Å in (2). The coordination spheres of A/AE in this work vary from pentagonal bipyramidal to monocapped square antiprismatic, and they are also undoubtedly associated with the incorporation of the dicarboxylate moiety into the structure. In a word, the different dicarboxylates are responsible for the structural diversity of the resulting coordination networks. In previous work, we reported several complexes involving the H<sub>4</sub>btec ligand and flexible aliphatic dicarboxylates, including [Eu<sub>2</sub>(ox)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], {[Tb<sub>2</sub>(glu)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> and [Dy<sub>2</sub>(ad)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (H<sub>2</sub>ox = oxalic acid, H<sub>2</sub>glu = glutaric acid and H<sub>2</sub>adi = adipic acid) (Hou *et al.*, 2011). The results of the structure analyses of these complexes indicate that the change of the aliphatic dicarboxylate coligand or of the metal ion strongly influences the architectures of the resulting complexes.

### 3.4. IR spectroscopy

The IR spectra of the complexes were measured in the range 400–4000 cm<sup>-1</sup> (Fig. S2 in the supporting information) and exhibit strong and broad absorption bands in the range 3376–3448 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of coordinated water molecules in the coordination frameworks. For (1) and (2), the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylate groups are observed in the ranges 1550–1642 and 1327–1461 cm<sup>-1</sup>, respectively. The presence of prominent bands at 1690 cm<sup>-1</sup> due to carbonyl (C=O) stretching and at 990 cm<sup>-1</sup> due to –OH deformation vibrations, routinely found in H<sub>4</sub>btec, indicates that all four carboxylic acid groups remain protonated in (1). Weak absorptions observed at 2973 cm<sup>-1</sup>

are a feature of the  $\nu_{\text{C-H}}$  vibration modes of –CH– groups within the carbon chain of fumaric acid, and the metal–ligand vibrations are expected below 500 cm<sup>-1</sup>. The above assignments are in agreement with the single-crystal X-ray results.

### 3.5. Powder X-ray diffraction (PXRD)

In order to check the phase purities and to confirm that the crystal structures are truly representative of the bulk materials, PXRD experiments were carried out for complexes (1) and (2) at room temperature. As shown in Fig. S3 (see supporting information), the main peak positions of the experimental patterns match well with those of the corresponding simulated patterns obtained from the single-crystal data, which is consistent with the presence of only one crystalline phase and the synthesized bulk material being the same as the single crystal.

### 3.6. Thermal analysis

Since coordination polymers are potential functional materials, thermal stability is an important measure for verifying their potential application. Herein, the thermogravimetric (TG) experiments for compounds (1) and (2) were performed by heating the samples from 303 to 1273 K under a nitrogen atmosphere and using the TG analysis technique (Figs. S4*a* and S4*b* in the supporting information). For (1), the TG curve indicates that there is a weight loss of approximately 39.66% from 385 to 541 K, corresponding to the loss of coordinated water and the decomposition of the H<sub>4</sub>btec ligand (calculated 39.85%), and indicates that there exist strong hydrogen-bond interactions between water molecules and carboxyl groups (Wang *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2017). This process corresponds to an endothermic peak observed in the differential scanning calorimetry (DSC) curve at 388 K. The second step in the range 542–662 K with a mass loss of *ca* 10.03% (calculated 7.41%) is associated with the endothermic peaks at 309 K on the DSC curve and is attributed to the beginning of the decomposition of the fumarate ligand, yielding the compound K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The third step in the range 672–1072 K with a mass loss of about 12.25%, associated with exothermic peaks at 756 K on the DSC curve, may be attributed to the remaining carbonate group, resulting in the formation of K<sub>2</sub>O as the residue. Compared with compound (1), (2) is less stable and begins to lose weight at 511 K. As shown in Fig. S4 (see supporting information), the first weight loss of 14.16% occurred between 511 and 580 K, corresponding to the release of coordinated water molecules and the decomposition of the oxalate ligand (calculated 12.34%). At the same time, an endothermic peak was observed in the DSC curve at 575 K. The second and third weight-loss steps merge into a continuous weight-loss process and could be assigned as the decomposition of the H<sub>4</sub>btec ligands (calculated 55.78%). Correspondingly, in the DSC curve, one strong exothermic peak at 715 K and one relatively weak exothermic peak at 1152 K indicate this process of weight loss. Finally, a plateau occurs from 1107 to 1187 K. The residue equals 11.68%, which is attributed to SrO (calculated 11.67%).

Similar cases have been found for the strontium benzenetetracarboxylate ion (Trifa *et al.*, 2017).

### 3.7. UV–Vis absorption spectra

In order to further characterize complexes (1) and (2), the UV–Vis absorption spectra of the complexes, together with those of free H<sub>4</sub>btec and the two flexible aliphatic carboxylic

acids (fumaric and oxalic acid) were investigated in methanol solution (see Fig. S5 in the supporting information). The absorption maxima of free H<sub>4</sub>btec appear in the UV region at 208, 211 and 214 nm, with a shoulder at around 290 nm, which are assigned to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the ligands. The  $\pi^* \rightarrow n$  transitions are very weak compared to that of the  $\pi^* \rightarrow \pi$  transition of H<sub>4</sub>btec. As a result, the absorption bands of compounds (1) and (2) are neither metal-to-ligand charge

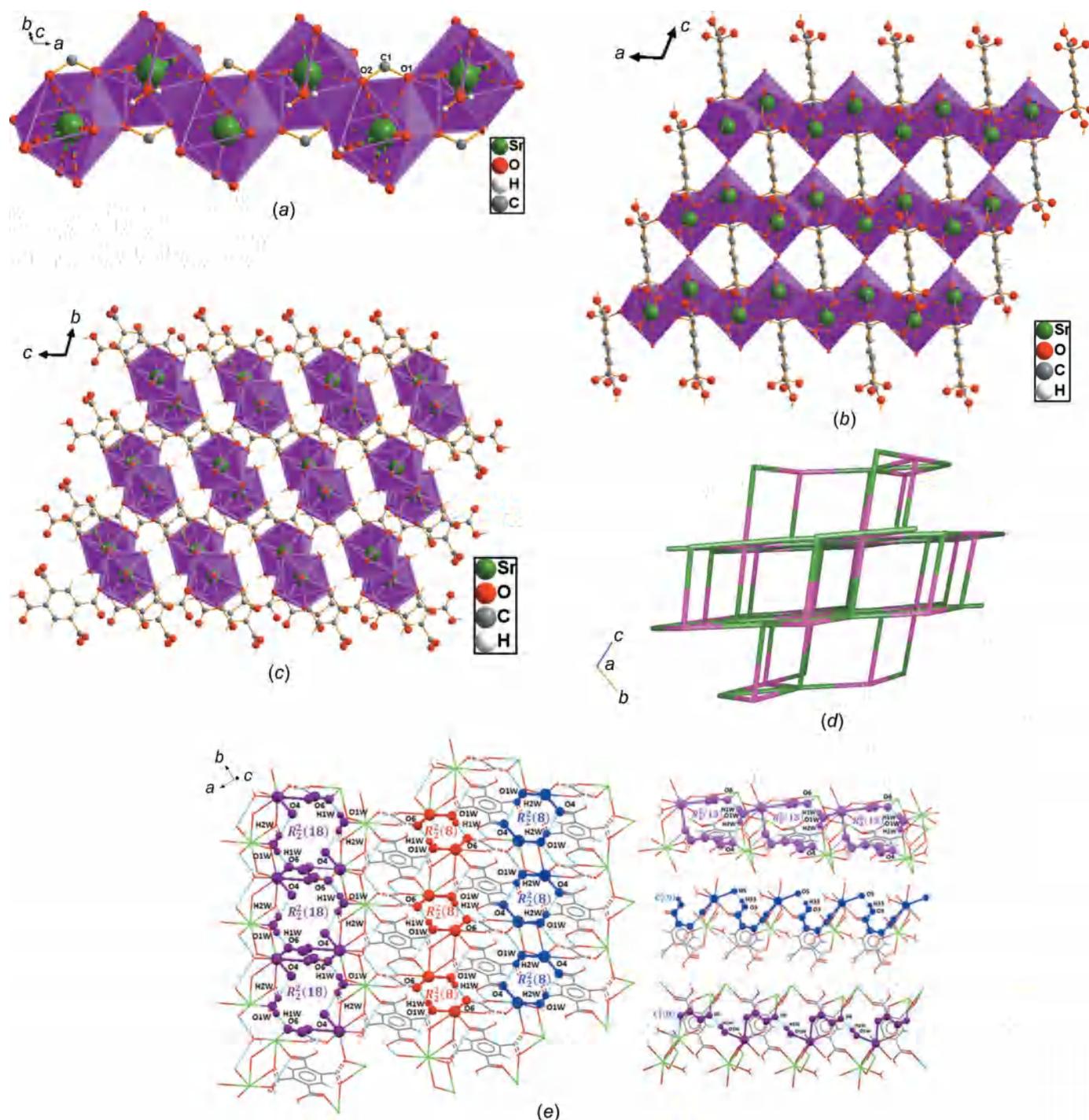


Figure 8

(a) The infinite 1D polymeric chain of complex (2) along the [100] direction, (b) the 2D sheet structure formed by polymeric chains and H<sub>4</sub>btec ligands in the *ac* plane (the coordination water molecules have been omitted for clarity), (c) the 3D packing framework, (d) the topological net and (e) the hydrogen-bonded-ring patterns.

transfer (MLCT) nor ligand-to-metal charge transfer (LMCT) in nature, but are ascribed to a mixture of intraligand and ligand-to-ligand charge transition (LLCT). The different absorption bands of the two compounds may be attributed to the cation radius of the alkali/alkaline earth metal ions and the rigid differences of the coordination modes.

#### 4. Conclusion

In this work, two new coordination polymers constructed by the rigid H<sub>4</sub>btec ligand as the first linker and introducing a flexible ligand as the second linker to coordinate alkali/alkaline earth metals at the same time have been considered. Complex (1) displays a 2D layer with the K<sup>+</sup> ion in a distorted pentagonal bipyramidal geometry and exhibits a uninodal 6-connected hxl/Shubnikov plane net (3,6) with a {3<sup>6</sup>.4<sup>6</sup>.5<sup>3</sup>} topology. Complex (2) displays a 3D network structure, in which the Sr<sup>2+</sup> ion is in a distorted monocapped square-antiprism geometry. The framework possesses a binodal (5,8)-connected net with the Schläfli symbol {3<sup>2</sup>.4<sup>10</sup>.5<sup>8</sup>.6<sup>4</sup>.7<sup>4</sup>}{3<sup>2</sup>.4<sup>6</sup>.5<sup>2</sup>}<sub>2</sub>. The flexible dicarboxylate ligands play a key role in controlling the complete molecular architecture. To the best of our knowledge, the title complexes are the first examples with the rigid H<sub>4</sub>btec ligand and a flexible aliphatic dicarboxylate ligand coordinating with alkali/alkaline earth ions.

#### Acknowledgements

This work is supported by the Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université des Frères Mentouri Constantine, Algeria. Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie Algérie). In addition, the authors wish to acknowledge Professor Ali Kara (Thermodynamique et Traitements de Surface des Matériaux) for the thermogravimetric analysis and Laboratoire de Cristallographie, Université des Frères Mentouri, Algeria, for the IR measurements and the powder X-ray diffraction data collection.

#### References

Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K. & Houk, R. J. T. (2009). *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1330–1352.  
 Appelhans, L. N., Kosa, M., Radha, A. V., Simoncic, P., Navrotsky, A., Parrinello, M. & Cheetham, A. K. (2009). *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15375–15386.  
 Aromí, G., Barrios, L. A., Roubeau, O. & Gamez, P. (2011). *Coord. Chem. Rev.* **255**, 485–546.  
 Banerjee, D. & Parise, J. B. (2011). *Cryst. Growth Des.* **11**, 4704–4720.  
 Bétard, A. & Fischer, R. A. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1055–1083.  
 Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. & Proserpio, D. M. (2014). *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576–3586.  
 Bradshaw, D., Garai, A. & Huo, J. (2012). *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2344–2381.  
 Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.  
 Bruker (2011). *APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.  
 Bush, M. F., Oomens, J., Saykally, R. J. & Williams, E. R. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6463–6471.  
 Chang, X.-H., Ma, L.-F., Hui, G. & Wang, L.-Y. (2012). *Cryst. Growth Des.* **12**, 3638–3646.  
 Chen, B., Wang, L., Zapata, F., Qian, G. & Lobkovsky, E. B. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6718–6719.  
 Cheng, P. C., Tseng, F. S., Yeh, C. T., Chang, T. G., Kao, C. C., Lin, C. H., Liu, W. R., Chen, J. S. & Zima, V. (2012). *CrystEngComm*, **14**, 6812–6822.  
 Cohen, S. M. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 970–1000.  
 Cook, T. R., Zheng, Y.-R. & Stang, P. J. (2013). *Chem. Rev.* **113**, 734–777.  
 Coronado, E. & Mínguez Espallargas, G. (2013). *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1525–1539.  
 Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. & Chen, B. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1126–1162.  
 Dai, J. C., Wu, X. T., Fu, Z. Y., Cui, C. P., Hu, S. M., Du, W. X., Wu, L. M., Zhang, H. H. & Sun, R. Q. (2002). *Inorg. Chem.* **41**, 1391–1396.  
 Dan, M., Cheetham, A. K. & Rao, C. N. R. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 8227–8238.  
 Dong, W.-W., Li, D.-S., Zhao, J., Wu, Y.-P. & Wang, Y.-Y. (2012). *Inorg. Chem. Commun.* **21**, 53–56.  
 Dong, X.-Y., Li, B., Ma, B.-B., Li, S.-J., Dong, M.-M., Zhu, Y.-Y., Zang, S.-Q., Song, Y., Hou, H.-W. & Mak, T. C. W. (2013). *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10214–10217.  
 Du, M., Li, C. P., Liu, C. S. & Fang, S. M. (2013). *Coord. Chem. Rev.* **257**, 1282–1305.  
 Dudev, T. & Lim, C. (2010). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2321–2332.  
 Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256–262.  
 Fabelo, O., Pasán, J., Cañadillas-Delgado, L., Delgado, F. S., Lloret, F., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. (2008). *Inorg. Chem.* **47**, 8053–8061.  
 Fang, Y. Q., Bio, M. M., Hansen, K. B., Potter, M. S. & Clausen, A. (2010). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15525–15527.  
 Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.  
 Fei, Z. F., Geldbach, T. J., Zhao, D. B., Scopelliti, R. & Dyson, P. J. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 5200–5202.  
 Foo, M. L., Horike, S., Inubushi, Y. & Kitagawa, S. (2012). *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6107–6111.  
 Foo, M. L., Horike, S. & Kitagawa, S. (2011). *Inorg. Chem.* **50**, 11853–11855.  
 Fromm, K. M. (2008). *Coord. Chem. Rev.* **252**, 856–885.  
 Hang, T., Zhang, W., Ye, H.-Y. & Xiong, R.-G. (2011). *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3577–3598.  
 Hao, Z. M. & Zhang, X. M. (2011). *Dalton Trans.* **40**, 2092–2098.  
 Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R. E. & Serre, C. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1232–1268.  
 Horike, S., Umeyama, D. & Kitagawa, S. (2013). *Acc. Chem. Res.* **46**, 2376–2384.  
 Hou, K.-L., Bai, F.-Y., Xing, Y.-H., Wang, J.-L. & Shi, Z. (2011). *CrystEngComm*, **13**, 3884–3894.  
 Hou, L., Jia, L. N., Shi, W. J., Du, L. Y., Li, J., Wang, Y. Y. & Shi, Q. Z. (2013). *Dalton Trans.* **42**, 6306–6309.  
 Hu, S., Yu, F. Y., Zhang, P. & Lin, D. R. (2013). *Dalton Trans.* **42**, 7731–7740.  
 Jisha, K. R., Suma, S. & Sudarsanakumar, M. R. (2010). *Polyhedron*, **29**, 3164–3169.  
 Kanoon, P., Gurunatha, K. L. & Maji, T. K. (2009). *Cryst. Growth Des.* **9**, 4147–4156.  
 Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P. & Hupp, J. T. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1105–1125.  
 Li, C. P. & Du, M. (2011). *Chem. Commun.* **47**, 5958–5972.  
 Li, J.-R., Sculley, J. & Zhou, H.-C. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 869–932.

- Li, S. L., Tan, K., Lan, Y. Q., Qin, J. S., Li, M. N., Du, D. Y., Zang, H. Y. & Su, Z. M. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 1699–1705.
- Li, S. L. & Xu, Q. (2013). *Energy Environ. Sci.* **6**, 1656–1683.
- Li, X. L., Chen, K., Liu, Y., Wang, Z. X., Wang, T. W., Zuo, J. L., Li, Y. Z., Wang, Y., Zhu, J. S., Liu, J. M., Song, Y. & You, X. Z. (2007). *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 6820–6830.
- Lin, Z. J. & Tong, M. L. (2011). *Coord. Chem. Rev.* **255**, 421–450.
- Liu, D., Ren, Z. G., Li, H. X., Chen, Y., Wang, J., Zhang, Y. & Lang, J. P. (2010). *CrystEngComm*, **12**, 1912–1919.
- Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R. & Liu, J. (2012). *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2308–2322.
- Liu, X., Guo, G. C., Liu, B., Chen, W. T. & Huang, J. S. (2005). *Cryst. Growth Des.* **5**, 841–843.
- Liu, X., Guo, G. C., Wu, A. Q. & Huang, J. S. (2004). *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 1261–1263.
- Lo, S.-H., Liu, H.-K., Zhan, J.-X., Lin, W.-C., Kao, C.-C., Lin, C.-H. & Zima, V. (2011). *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 1602–1605.
- Long, L. S. (2010). *CrystEngComm*, **12**, 1354–1365.
- Lu, J., Lin, J.-X., Cao, M.-N. & Cao, R. (2013). *Coord. Chem. Rev.* **257**, 1334–1356.
- Ma, L., Abney, C. & Lin, W. (2009). *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1248–1256.
- Murugavel, R. & Korah, R. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 11048–11062.
- Murugesapandian, B. & Roesky, P. W. (2010). *Dalton Trans.* **39**, 9598–9603.
- Nadeem, M., Bhatti, M. H., Yunus, U., Mehmood, M., Asif, H. M., Mehboob, S. & Flörke, U. (2018). *Inorg. Chim. Acta.* **479**, 179–188.
- Nagapradeep, N., Sharma, S. & Verma, S. (2013). *Cryst. Growth Des.* **13**, 455–459.
- Ni, J., Wei, K. J., Liu, Y. Z., Huang, X. C. & Li, D. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 3964–3976.
- Paz, F. A., Klinowski, J., Vilela, S. M. F., Tomé, J. P. C., Cavaleiro, J. A. S. & Rocha, J. (2012). *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1088–1110.
- Platero-Prats, A. E., Iglesias, M., Snejko, N., Monge, A. N. & Gutiérrez-Puebla, E. (2011). *Cryst. Growth Des.* **11**, 1750–1758.
- Shao, F., Li, J., Tong, J.-P., Zhang, J., Chen, M.-G., Zheng, Z., Huang, R.-B., Zheng, L.-S. & Tao, J. (2013). *Chem. Commun.* **49**, 10730–10732.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Smith, G., Wermuth, U. D., Young, D. J. & White, J. M. (2007). *Polyhedron*, **26**, 3645–3652.
- Stock, N. & Biswas, S. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 933–969.
- Sun, C. Y., Li, X. X., Wang, S. F., Li, W. J. & Zheng, X. J. (2008). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634**, 950–955.
- Sun, F., Yin, Z., Wang, Q. Q., Sun, D., Zeng, M. H. & Kurmoo, M. (2013). *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4538–4543.
- Torvisco, A., Decker, K., Uhlig, F. & Ruhlandt-Senge, K. (2009). *Inorg. Chem.* **48**, 11459–11465.
- Trifa, C., Mokhtari, S., Bouacida, S., Boudaren, C., Boudraa, M. & Merazig, H. (2017). *Acta Cryst.* **C73**, 369–375.
- Vakiti, R. K., Garabato, B. D., Schieber, N. P., Rucks, M. J., Cao, Y., Webb, C., Maddox, A., Celestian, J. B., Pan, W.-P. & Yan, B. (2012). *Cryst. Growth Des.* **12**, 3937–3943.
- Van Ausdall, B. R., Poth, N. F., Kincaid, V. A., Arif, A. M. & Louie, J. (2011). *J. Org. Chem.* **76**, 8413–8420.
- Wang, C., Zhang, T. & Lin, W. B. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1084–1104.
- Wang, J. H., Tang, G. M., Wang, Y. T., Qin, T. X. & Ng, S. W. (2014). *CrystEngComm*, **16**, 2660–2683.
- Wang, X. F., Zhang, Y. B., Xue, W., Qi, X. L. & Chen, X. M. (2010). *CrystEngComm*, **12**, 3834–3837.
- Weng, D.-F., Wang, Z.-M. & Gao, S. (2011). *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3157–3181.
- Wiesbrock, F. & Schmidbaur, H. (2003). *Inorg. Chem.* **42**, 7283–7289.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2007). *CrystalExplorer*. Version 2.1. University of Western Australia. <http://crystalexplorer.scb.uwa.edu.au/>.
- Xiao, J., Liu, B. Y., Wei, G. & Huang, X. C. (2011). *Inorg. Chem.* **50**, 11032–11038.
- Yaghi, O. M., Li, G. M. & Li, H. L. (1995). *Nature*, **378**, 703–706.
- Yang, H.-X., Yang, Y.-Q., Cheng, D., Li, Y.-X. & Meng, X.-R. (2017). *Acta Cryst.* **C73**, 828–832.
- Yang, P. P., Li, B., Wang, Y. H., Gu, W. & Liu, X. (2008). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634**, 1210–1214.
- Ye, B. H., Tong, M. L. & Chen, X. M. (2005). *Coord. Chem. Rev.* **249**, 545–565.
- Yin, Z., Wang, Q.-X. & Zeng, M.-H. (2012). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4857–4863.
- Zhang, J.-P., Huang, X. C. & Chen, X. M. (2009). *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2385–2396.
- Zhang, J. Y. & Su, C. Y. (2013). *Coord. Chem. Rev.* **257**, 1373–1408.
- Zheng, B., Dong, H., Bai, J. F., Li, Y. Z., Li, S. H. & Scheer, M. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7778–7779.
- Zhu, H. F., Zhang, Z. H., Sun, W. Y., Okamura, T. & Ueyama, N. (2005). *Cryst. Growth Des.* **5**, 177–191.
- Zhu, Q. L., Sheng, T. L., Fu, R. B., Hu, S. M., Shen, C. J., Ma, X. A. & Wu, X. T. (2011). *CrystEngComm*, **13**, 2096–2105.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2021). C77, 90-99 [https://doi.org/10.1107/S2053229621000085]

## Alkali and alkaline earth coordination polymers constructed from benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and flexible dicarboxylate acid ligands: syntheses, structures and spectroscopic and thermal properties

Said Lifa, Chahrazed Trifa, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren and Hocine Merazig

### Computing details

For both structures, data collection: *APEX2* (Bruker, 2011); cell refinement: *APEX2* (Bruker, 2011); data reduction: *APEX2* (Bruker, 2011). Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 2008) and *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005) for K; *SHELXS86* (Sheldrick, 2002) for Sr. For both structures, program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015). Molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001) for K; *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) for Sr. For both structures, software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

Poly[aqua( $\mu_6$ -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid- $\kappa^8 O^1:O^1,O^2:O^2':O^4:O^4,O^5:O^5'$ )( $\mu$ -but-2-enedioato- $\kappa^2 O^1:O^4$ )potassium(I)] (K)

### Crystal data

[K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

$M_r = 482.44$

Monoclinic,  $P2_1/c$

Hall symbol: -P 2ybc

$a = 8.3359$  (2) Å

$b = 17.0987$  (5) Å

$c = 6.5405$  (2) Å

$\beta = 110.687$  (2)°

$V = 872.13$  (4) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$

$F(000) = 492$

$D_x = 1.837$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 4306 reflections

$\theta = 3.5$ – $34.5$ °

$\mu = 0.63$  mm<sup>-1</sup>

$T = 295$  K

Prism, colorless

$0.21 \times 0.15 \times 0.09$  mm

### Data collection

Bruker APEXII  
diffractometer

Radiation source: Enraf–Nonius FR590

CCD rotation images, thick slices scans

Absorption correction: multi-scan  
(SADABS; Sheldrick, 2002)

$T_{\min} = 0.674$ ,  $T_{\max} = 0.747$

15178 measured reflections

3759 independent reflections

2975 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.035$

$\theta_{\max} = 34.8$ °,  $\theta_{\min} = 2.4$ °

$h = -13$ → $13$

$k = -27$ → $26$

$l = -10$ → $10$

Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$

$wR(F^2) = 0.120$

$S = 1.06$

3759 reflections

146 parameters

0 restraints

0 constraints

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0634P)^2 + 0.1981P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$

$\Delta\rho_{\max} = 0.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.46 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Extinction correction: SHELXL2014

(Sheldrick, 2015),

$F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinction coefficient: 0.024 (5)

Special details

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

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.93580 (15)	0.66677 (6)	0.97381 (19)	0.0185 (2)
C2	0.97022 (13)	0.58054 (6)	0.99383 (17)	0.01600 (18)
C3	0.83263 (13)	0.52835 (6)	0.94466 (16)	0.01586 (18)
C4	1.13694 (14)	0.55191 (6)	1.05042 (18)	0.01697 (19)
H4	1.2286	0.5866	1.0851	0.02*
C5	0.65238 (14)	0.55624 (7)	0.90375 (18)	0.01760 (19)
C6	1.11060 (14)	0.60140 (6)	0.55870 (17)	0.01701 (19)
C7	1.07784 (14)	0.51546 (6)	0.53281 (19)	0.0188 (2)
H7	1.1714	0.482	0.5643	0.023*
O1	1.06794 (12)	0.71036 (6)	1.07318 (19)	0.0296 (2)
H1	1.0399	0.7565	1.0554	0.044*
O2	0.79288 (13)	0.69178 (6)	0.86869 (18)	0.0301 (2)
O1W	0.41584 (15)	0.73427 (8)	0.00636 (19)	0.0335 (2)
H1W	0.338 (3)	0.7621 (15)	0.016 (4)	0.05*
H2W	0.370 (3)	0.7013 (15)	-0.091 (4)	0.05*
O3	0.60596 (13)	0.57607 (6)	1.05134 (16)	0.0282 (2)
O4	0.55295 (12)	0.55313 (6)	0.69666 (15)	0.0259 (2)
O5	1.26422 (11)	0.62429 (6)	0.62434 (18)	0.0280 (2)
O6	0.98499 (12)	0.64685 (5)	0.51763 (18)	0.0265 (2)
K1	0.63695 (4)	0.66986 (2)	0.39791 (5)	0.02661 (10)
H2	0.447 (3)	0.5705 (12)	0.684 (3)	0.04*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0178 (5)	0.0124 (4)	0.0240 (5)	0.0003 (4)	0.0057 (4)	0.0001 (4)
C2	0.0152 (4)	0.0111 (4)	0.0200 (4)	0.0012 (3)	0.0040 (3)	0.0003 (3)
C3	0.0143 (4)	0.0130 (4)	0.0187 (4)	0.0014 (3)	0.0038 (3)	0.0000 (3)

C4	0.0150 (4)	0.0117 (4)	0.0225 (4)	0.0003 (3)	0.0046 (3)	-0.0001 (3)
C5	0.0157 (4)	0.0129 (4)	0.0226 (4)	0.0009 (3)	0.0048 (3)	-0.0005 (3)
C6	0.0155 (4)	0.0111 (4)	0.0220 (4)	-0.0002 (3)	0.0036 (3)	0.0005 (3)
C7	0.0176 (5)	0.0112 (4)	0.0251 (5)	0.0007 (4)	0.0042 (4)	0.0002 (4)
O1	0.0199 (4)	0.0121 (4)	0.0491 (6)	-0.0003 (3)	0.0028 (4)	-0.0007 (4)
O2	0.0203 (4)	0.0158 (4)	0.0451 (6)	0.0038 (3)	0.0003 (4)	0.0009 (4)
O1W	0.0268 (5)	0.0388 (6)	0.0351 (5)	0.0012 (4)	0.0109 (4)	-0.0030 (4)
O3	0.0243 (4)	0.0335 (5)	0.0285 (4)	0.0057 (4)	0.0114 (3)	-0.0034 (4)
O4	0.0162 (4)	0.0330 (5)	0.0238 (4)	0.0039 (3)	0.0013 (3)	-0.0034 (3)
O5	0.0150 (4)	0.0169 (4)	0.0459 (5)	-0.0020 (3)	0.0031 (4)	-0.0008 (4)
O6	0.0172 (4)	0.0124 (4)	0.0468 (5)	0.0013 (3)	0.0076 (4)	0.0004 (4)
K1	0.02380 (14)	0.02474 (16)	0.02974 (15)	0.00048 (10)	0.00754 (10)	-0.00155 (9)

*Geometric parameters (Å, °)*

C1—O2	1.2231 (14)	O1—H1	0.82
C1—O1	1.2982 (15)	O2—K1 <sup>iii</sup>	2.7384 (10)
C1—C2	1.4989 (15)	O2—K1	2.9127 (11)
C2—C4	1.3946 (15)	O1W—K1 <sup>iv</sup>	2.7406 (12)
C2—C3	1.3980 (15)	O1W—K1	2.7988 (12)
C3—C4 <sup>i</sup>	1.3937 (15)	O1W—H1W	0.82 (3)
C3—C5	1.5075 (15)	O1W—H2W	0.84 (3)
C4—C3 <sup>i</sup>	1.3938 (15)	O3—K1 <sup>v</sup>	2.7134 (10)
C4—H4	0.93	O4—K1	3.0429 (11)
C5—O3	1.2085 (14)	O4—H2	0.91 (2)
C5—O4	1.3158 (14)	O6—K1	2.7532 (10)
C6—O6	1.2545 (14)	K1—O3 <sup>vi</sup>	2.7135 (10)
C6—O5	1.2605 (14)	K1—O2 <sup>iv</sup>	2.7383 (10)
C6—C7	1.4932 (15)	K1—O1W <sup>iii</sup>	2.7405 (12)
C7—C7 <sup>ii</sup>	1.325 (2)	K1—K1 <sup>iii</sup>	4.2667 (4)
C7—H7	0.93	K1—K1 <sup>iv</sup>	4.2667 (4)
O2—C1—O1	124.50 (11)	O3 <sup>vi</sup> —K1—O2 <sup>iv</sup>	111.08 (4)
O2—C1—C2	120.75 (10)	O3 <sup>vi</sup> —K1—O1W <sup>iii</sup>	134.06 (3)
O1—C1—C2	114.74 (10)	O2 <sup>iv</sup> —K1—O1W <sup>iii</sup>	83.14 (4)
C4—C2—C3	119.78 (10)	O3 <sup>vi</sup> —K1—O6	86.15 (3)
C4—C2—C1	120.70 (10)	O2 <sup>iv</sup> —K1—O6	70.42 (3)
C3—C2—C1	119.45 (9)	O1W <sup>iii</sup> —K1—O6	138.53 (3)
C4 <sup>i</sup> —C3—C2	119.69 (10)	O3 <sup>vi</sup> —K1—O1W	68.32 (3)
C4 <sup>i</sup> —C3—C5	118.51 (10)	O2 <sup>iv</sup> —K1—O1W	76.80 (3)
C2—C3—C5	121.61 (10)	O1W <sup>iii</sup> —K1—O1W	73.49 (2)
C3 <sup>i</sup> —C4—C2	120.52 (10)	O6—K1—O1W	127.13 (3)
C3 <sup>i</sup> —C4—H4	119.7	O3 <sup>vi</sup> —K1—O2	146.55 (3)
C2—C4—H4	119.7	O2 <sup>iv</sup> —K1—O2	85.24 (3)
O3—C5—O4	124.79 (11)	O1W <sup>iii</sup> —K1—O2	74.88 (3)
O3—C5—C3	121.82 (10)	O6—K1—O2	71.69 (3)
O4—C5—C3	113.32 (9)	O1W—K1—O2	145.12 (3)
O6—C6—O5	123.45 (11)	O3 <sup>vi</sup> —K1—O4	99.97 (3)

O6—C6—C7	118.68 (10)	O2 <sup>iv</sup> —K1—O4	146.52 (3)
O5—C6—C7	117.86 (10)	O1W <sup>iii</sup> —K1—O4	84.13 (3)
C7 <sup>ii</sup> —C7—C6	123.27 (13)	O6—K1—O4	100.49 (3)
C7 <sup>ii</sup> —C7—H7	118.4	O1W—K1—O4	128.25 (3)
C6—C7—H7	118.4	O2—K1—O4	61.54 (3)
C1—O1—H1	109.5	O3 <sup>vi</sup> —K1—K1 <sup>iii</sup>	173.77 (2)
C1—O2—K1 <sup>iii</sup>	130.91 (8)	O2 <sup>iv</sup> —K1—K1 <sup>iii</sup>	68.11 (3)
C1—O2—K1	122.11 (9)	O1W <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>iii</sup>	40.13 (3)
K1 <sup>iii</sup> —O2—K1	98.01 (3)	O6—K1—K1 <sup>iii</sup>	99.16 (2)
K1 <sup>iv</sup> —O1W—K1	100.75 (4)	O1W—K1—K1 <sup>iii</sup>	105.68 (3)
K1 <sup>iv</sup> —O1W—H1W	107.1 (17)	O2—K1—K1 <sup>iii</sup>	39.460 (19)
K1—O1W—H1W	115.9 (18)	O4—K1—K1 <sup>iii</sup>	82.349 (19)
K1 <sup>iv</sup> —O1W—H2W	112.1 (17)	O3 <sup>vi</sup> —K1—K1 <sup>iv</sup>	76.41 (2)
K1—O1W—H2W	114.1 (17)	O2 <sup>iv</sup> —K1—K1 <sup>iv</sup>	42.53 (2)
H1W—O1W—H2W	107 (2)	O1W <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>iv</sup>	89.79 (3)
C5—O3—K1 <sup>v</sup>	150.49 (9)	O6—K1—K1 <sup>iv</sup>	91.40 (2)
C5—O4—K1	115.49 (8)	O1W—K1—K1 <sup>iv</sup>	39.13 (2)
C5—O4—H2	108.5 (13)	O2—K1—K1 <sup>iv</sup>	127.36 (2)
K1—O4—H2	99.5 (13)	O4—K1—K1 <sup>iv</sup>	167.372 (18)
C6—O6—K1	149.93 (8)	K1 <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>iv</sup>	100.073 (13)
O2—C1—C2—C4	159.54 (12)	C2—C3—C5—O4	106.52 (12)
O1—C1—C2—C4	-19.78 (15)	O6—C6—C7—C7 <sup>ii</sup>	0.4 (2)
O2—C1—C2—C3	-17.30 (17)	O5—C6—C7—C7 <sup>ii</sup>	179.31 (14)
O1—C1—C2—C3	163.38 (11)	O1—C1—O2—K1 <sup>iii</sup>	-25.51 (19)
C4—C2—C3—C4 <sup>i</sup>	-0.91 (17)	C2—C1—O2—K1 <sup>iii</sup>	155.25 (8)
C1—C2—C3—C4 <sup>i</sup>	175.96 (10)	O1—C1—O2—K1	114.09 (12)
C4—C2—C3—C5	174.06 (10)	C2—C1—O2—K1	-65.16 (14)
C1—C2—C3—C5	-9.07 (15)	O4—C5—O3—K1 <sup>v</sup>	-124.08 (16)
C3—C2—C4—C3 <sup>i</sup>	0.92 (17)	C3—C5—O3—K1 <sup>v</sup>	59.1 (2)
C1—C2—C4—C3 <sup>i</sup>	-175.91 (10)	O3—C5—O4—K1	113.41 (12)
C4 <sup>i</sup> —C3—C5—O3	98.71 (14)	C3—C5—O4—K1	-69.53 (11)
C2—C3—C5—O3	-76.32 (15)	O5—C6—O6—K1	-176.13 (12)
C4 <sup>i</sup> —C3—C5—O4	-78.45 (13)	C7—C6—O6—K1	2.7 (2)

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
O4—H2 $\cdots$ O5 <sup>vii</sup>	0.91 (2)	1.70 (2)	2.5870 (13)	164 (2)
O1W—H2W $\cdots$ O5 <sup>viii</sup>	0.84 (3)	2.19 (3)	3.0242 (16)	172 (2)
O1W—H1W $\cdots$ O1 <sup>viii</sup>	0.82 (3)	2.57 (2)	3.1087 (15)	124 (2)
O1W—H1W $\cdots$ O5 <sup>ix</sup>	0.82 (3)	2.23 (3)	2.9548 (16)	147 (2)
O1—H1 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
O4—H2 $\cdots$ O5 <sup>vii</sup>	0.91 (2)	1.70 (2)	2.5870 (13)	164 (2)
O1W—H2W $\cdots$ O5 <sup>viii</sup>	0.84 (3)	2.19 (3)	3.0242 (16)	172 (2)

O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O1 <sup>viii</sup>	0.82 (3)	2.57 (2)	3.1087 (15)	124 (2)
O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O5 <sup>ix</sup>	0.82 (3)	2.23 (3)	2.9548 (16)	147 (2)
O1—H1...O6 <sup>iii</sup>	0.82	1.71	2.5286 (13)	179
O4—H2...O5 <sup>vii</sup>	0.91 (2)	1.70 (2)	2.5870 (13)	164 (2)
O1 <i>W</i> —H2 <i>W</i> ...O5 <sup>viii</sup>	0.84 (3)	2.19 (3)	3.0242 (16)	172 (2)
O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O1 <sup>viii</sup>	0.82 (3)	2.57 (2)	3.1087 (15)	124 (2)
O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O5 <sup>ix</sup>	0.82 (3)	2.23 (3)	2.9548 (16)	147 (2)

Symmetry codes: (iii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (vii)  $x-1, y, z$ ; (viii)  $x-1, y, z-1$ ; (ix)  $x-1, -y+3/2, z-1/2$ .

**Poly[aqua( $\mu_8$ -2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylato- $\kappa^{12}$ O<sup>1</sup>:O<sup>1'</sup>,O<sup>2</sup>:O<sup>2</sup>,O<sup>2'</sup>:O<sup>2'</sup>:O<sup>4</sup>:O<sup>4'</sup>,O<sup>5</sup>:O<sup>5</sup>,O<sup>5'</sup>:O<sup>5'</sup>)strontium(II)] (Sr)**

*Crystal data*

[Sr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

$M_r = 551.42$

Triclinic,  $P\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

$a = 7.0691$  (11) Å

$b = 7.8482$  (12) Å

$c = 7.9767$  (12) Å

$\alpha = 99.938$  (7)°

$\beta = 107.918$  (6)°

$\gamma = 101.824$  (6)°

$V = 398.74$  (11) Å<sup>3</sup>

$Z = 1$

$F(000) = 268$

$D_x = 2.296$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 9963 reflections

$\theta = 3.4$ – $36.1$ °

$\mu = 6.77$  mm<sup>-1</sup>

$T = 295$  K

Prism, colorless

$0.23 \times 0.19 \times 0.11$  mm

*Data collection*

Bruker APEXII  
diffractometer

Radiation source: Enraf–Nonius FR590

CCD rotation images, thick slices scans

Absorption correction: multi-scan  
(SADABS; Sheldrick, 2002)

$T_{\min} = 0.581$ ,  $T_{\max} = 0.747$

10965 measured reflections

3740 independent reflections

3618 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.015$

$\theta_{\max} = 36.1$ °,  $\theta_{\min} = 4.9$ °

$h = -11$ → $11$

$k = -10$ → $12$

$l = -10$ → $13$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.013$

$wR(F^2) = 0.034$

$S = 1.06$

3740 reflections

136 parameters

3 restraints

0 constraints

Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: structure-  
invariant direct methods

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent  
and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0.0825P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$

$\Delta\rho_{\max} = 0.58$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min} = -0.39$  e Å<sup>-3</sup>

*Special details*

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

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sr1	0.83251 (2)	0.14827 (2)	0.63190 (2)	0.00640 (2)
O1W	0.76443 (11)	−0.10423 (10)	0.77754 (10)	0.01890 (13)
H1W	0.839 (2)	−0.147 (2)	0.857 (2)	0.028*
H2W	0.6406 (19)	−0.167 (2)	0.735 (2)	0.028*
O1	0.47464 (9)	0.13075 (9)	0.63408 (8)	0.01216 (10)
O4	0.67613 (10)	0.31300 (9)	1.38704 (8)	0.01358 (10)
O2	0.17158 (8)	0.07297 (8)	0.66983 (8)	0.01006 (9)
O3	0.82622 (10)	0.61042 (8)	1.48312 (8)	0.01383 (11)
O6	1.01120 (10)	0.27809 (8)	0.98772 (8)	0.01337 (10)
C5	0.70583 (11)	0.46351 (10)	1.35895 (10)	0.00873 (11)
C3	0.52885 (11)	0.33677 (10)	1.02990 (10)	0.00801 (11)
H3	0.5495	0.2279	1.051	0.01*
C4	0.60311 (10)	0.48956 (10)	1.17556 (9)	0.00733 (10)
C2	0.42455 (10)	0.34469 (9)	0.85375 (9)	0.00654 (10)
C6	1.02617 (11)	0.43548 (10)	1.06204 (10)	0.00824 (11)
C1	0.35070 (10)	0.17133 (10)	0.70680 (9)	0.00703 (10)
O5	1.08020 (10)	0.50487 (8)	1.23130 (8)	0.01207 (10)
H33	0.866 (2)	0.586 (2)	1.590 (2)	0.018*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sr1	0.00662 (3)	0.00655 (3)	0.00545 (3)	0.00224 (2)	0.00138 (2)	0.00092 (2)
O1W	0.0150 (3)	0.0172 (3)	0.0204 (3)	0.0002 (2)	−0.0007 (2)	0.0123 (2)
O1	0.0097 (2)	0.0136 (2)	0.0123 (2)	0.00336 (18)	0.00543 (18)	−0.0018 (2)
O4	0.0173 (2)	0.0099 (2)	0.0096 (2)	0.00085 (19)	−0.00012 (19)	0.00492 (19)
O2	0.00706 (19)	0.0099 (2)	0.0103 (2)	0.00033 (16)	0.00204 (16)	−0.00049 (18)
O3	0.0209 (3)	0.0091 (2)	0.0055 (2)	0.0025 (2)	−0.00186 (19)	0.00082 (18)
O6	0.0210 (3)	0.0087 (2)	0.0081 (2)	0.0061 (2)	0.00131 (19)	0.00126 (18)
C5	0.0103 (2)	0.0093 (3)	0.0055 (2)	0.0028 (2)	0.0012 (2)	0.0022 (2)
C3	0.0101 (2)	0.0065 (2)	0.0060 (2)	0.0023 (2)	0.0010 (2)	0.0012 (2)
C4	0.0087 (2)	0.0073 (3)	0.0050 (2)	0.0022 (2)	0.00111 (19)	0.0014 (2)
C2	0.0072 (2)	0.0066 (3)	0.0049 (2)	0.00169 (19)	0.00135 (19)	0.0008 (2)
C6	0.0094 (2)	0.0086 (3)	0.0058 (2)	0.0028 (2)	0.0011 (2)	0.0022 (2)
C1	0.0076 (2)	0.0071 (3)	0.0055 (2)	0.00268 (19)	0.00124 (19)	0.0008 (2)
O5	0.0188 (3)	0.0106 (2)	0.0046 (2)	0.00406 (19)	0.00135 (18)	0.00158 (18)

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

Sr1—O1W	2.5012 (8)	O2—C1	1.2558 (9)
Sr1—O1	2.5109 (7)	O2—Sr1 <sup>vii</sup>	2.5263 (7)
Sr1—O2 <sup>i</sup>	2.5263 (7)	O2—Sr1 <sup>iv</sup>	2.7024 (7)
Sr1—O4 <sup>ii</sup>	2.6148 (7)	O3—C5	1.3114 (10)
Sr1—O5 <sup>iii</sup>	2.6181 (7)	O3—Sr1 <sup>iii</sup>	3.2153 (8)
Sr1—O6	2.6377 (7)	O3—H33	0.877 (16)

Sr1—O2 <sup>iv</sup>	2.7023 (7)	O6—C6	1.2424 (10)
Sr1—O1 <sup>iv</sup>	2.7612 (7)	C5—C4	1.4898 (10)
Sr1—C1 <sup>iv</sup>	3.0733 (8)	C3—C2	1.3904 (10)
Sr1—O3 <sup>iii</sup>	3.2153 (8)	C3—C4	1.3961 (10)
Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	4.3687 (5)	C3—H3	0.93
Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	4.4366 (7)	C4—C2 <sup>viii</sup>	1.4022 (10)
Sr1—H2W	2.941 (16)	C2—C4 <sup>viii</sup>	1.4022 (10)
O1W—H1W	0.852 (13)	C2—C1	1.5099 (10)
O1W—H2W	0.841 (13)	C6—O5	1.2685 (9)
O1—C1	1.2526 (9)	C6—C6 <sup>iii</sup>	1.5545 (15)
O1—Sr1 <sup>iv</sup>	2.7612 (7)	C1—Sr1 <sup>iv</sup>	3.0733 (8)
O4—C5	1.2281 (10)	O5—Sr1 <sup>iii</sup>	2.6180 (7)
O4—Sr1 <sup>vi</sup>	2.6148 (7)		
O1W—Sr1—O1	77.03 (2)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	135.979 (16)
O1W—Sr1—O2 <sup>i</sup>	83.69 (2)	O4 <sup>ii</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	74.189 (16)
O1—Sr1—O2 <sup>i</sup>	160.64 (2)	O5 <sup>iii</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	116.658 (16)
O1W—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	146.31 (2)	O6—Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	122.370 (17)
O1—Sr1—O4 <sup>ii</sup>	75.36 (2)	O2 <sup>iv</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	78.169 (16)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O4 <sup>ii</sup>	121.96 (2)	O1 <sup>iv</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	30.991 (13)
O1W—Sr1—O5 <sup>iii</sup>	129.18 (2)	C1 <sup>iv</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	54.925 (15)
O1—Sr1—O5 <sup>iii</sup>	86.72 (2)	O3 <sup>iii</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	136.162 (13)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O5 <sup>iii</sup>	107.19 (2)	Sr1 <sup>v</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	106.797 (12)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O5 <sup>iii</sup>	67.90 (2)	O1W—Sr1—H2W	15.2 (3)
O1W—Sr1—O6	72.18 (3)	O1—Sr1—H2W	64.8 (3)
O1—Sr1—O6	93.95 (2)	O2 <sup>i</sup> —Sr1—H2W	95.8 (3)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O6	81.69 (2)	O4 <sup>ii</sup> —Sr1—H2W	131.1 (3)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O6	128.48 (2)	O5 <sup>iii</sup> —Sr1—H2W	132.8 (3)
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O6	61.19 (2)	O6—Sr1—H2W	82.9 (3)
O1W—Sr1—O2 <sup>iv</sup>	92.93 (3)	O2 <sup>iv</sup> —Sr1—H2W	89.4 (3)
O1—Sr1—O2 <sup>iv</sup>	112.128 (19)	O1 <sup>iv</sup> —Sr1—H2W	60.7 (3)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O2 <sup>iv</sup>	66.70 (2)	C1 <sup>iv</sup> —Sr1—H2W	72.0 (3)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O2 <sup>iv</sup>	80.07 (2)	O3 <sup>iii</sup> —Sr1—H2W	155.7 (3)
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O2 <sup>iv</sup>	137.44 (2)	Sr1 <sup>v</sup> —Sr1—H2W	93.0 (3)
O6—Sr1—O2 <sup>iv</sup>	146.54 (2)	Sr1 <sup>iv</sup> —Sr1—H2W	56.9 (3)
O1W—Sr1—O1 <sup>iv</sup>	73.19 (2)	Sr1—O1W—H1W	134.9 (11)
O1—Sr1—O1 <sup>iv</sup>	65.48 (2)	Sr1—O1W—H2W	113.7 (11)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	107.31 (2)	H1W—O1W—H2W	111.3 (15)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	78.00 (2)	C1—O1—Sr1	152.60 (5)
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	140.61 (2)	C1—O1—Sr1 <sup>iv</sup>	92.08 (4)
O6—Sr1—O1 <sup>iv</sup>	142.90 (2)	Sr1—O1—Sr1 <sup>iv</sup>	114.52 (2)
O2 <sup>iv</sup> —Sr1—O1 <sup>iv</sup>	47.781 (19)	C5—O4—Sr1 <sup>vi</sup>	139.52 (5)
O1W—Sr1—C1 <sup>iv</sup>	80.08 (3)	C1—O2—Sr1 <sup>vii</sup>	131.37 (5)
O1—Sr1—C1 <sup>iv</sup>	89.37 (2)	C1—O2—Sr1 <sup>iv</sup>	94.77 (4)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—C1 <sup>iv</sup>	85.54 (2)	Sr1 <sup>vii</sup> —O2—Sr1 <sup>iv</sup>	113.30 (2)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—C1 <sup>iv</sup>	80.68 (2)	C5—O3—Sr1 <sup>iii</sup>	115.15 (5)
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—C1 <sup>iv</sup>	148.31 (2)	C5—O3—H33	109.5 (10)
O6—Sr1—C1 <sup>iv</sup>	150.50 (2)	Sr1 <sup>iii</sup> —O3—H33	118.2 (10)

O2 <sup>iv</sup> —Sr1—C1 <sup>iv</sup>	24.031 (18)	C6—O6—Sr1	121.27 (5)
O1 <sup>iv</sup> —Sr1—C1 <sup>iv</sup>	24.035 (18)	O4—C5—O3	123.99 (7)
O1 <sup>W</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	143.99 (2)	O4—C5—C4	120.71 (7)
O1—Sr1—O3 <sup>iii</sup>	138.91 (2)	O3—C5—C4	115.30 (7)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	60.44 (2)	C2—C3—C4	121.07 (7)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	66.56 (2)	C2—C3—H3	119.5
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	65.46 (2)	C4—C3—H3	119.5
O6—Sr1—O3 <sup>iii</sup>	97.71 (2)	C3—C4—C2 <sup>viii</sup>	120.34 (7)
O2 <sup>iv</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	76.627 (19)	C3—C4—C5	116.31 (7)
O1 <sup>iv</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	118.27 (2)	C2 <sup>viii</sup> —C4—C5	123.34 (6)
C1 <sup>iv</sup> —Sr1—O3 <sup>iii</sup>	98.89 (2)	C3—C2—C4 <sup>viii</sup>	118.59 (6)
O1 <sup>W</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	88.17 (2)	C3—C2—C1	116.58 (6)
O1—Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	141.129 (15)	C4 <sup>viii</sup> —C2—C1	124.82 (6)
O2 <sup>i</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	34.618 (14)	O6—C6—O5	126.98 (7)
O4 <sup>ii</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	101.506 (19)	O6—C6—C6 <sup>iii</sup>	117.90 (8)
O5 <sup>iii</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	128.792 (16)	O5—C6—C6 <sup>iii</sup>	115.12 (8)
O6—Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	115.629 (17)	O1—C1—O2	123.86 (7)
O2 <sup>iv</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	32.079 (13)	O1—C1—C2	118.01 (6)
O1 <sup>iv</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	75.898 (17)	O2—C1—C2	118.06 (6)
C1 <sup>iv</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	52.415 (16)	O1—C1—Sr1 <sup>iv</sup>	63.88 (4)
O3 <sup>iii</sup> —Sr1—Sr1 <sup>v</sup>	64.637 (16)	O2—C1—Sr1 <sup>iv</sup>	61.20 (4)
O1 <sup>W</sup> —Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	72.120 (18)	C2—C1—Sr1 <sup>iv</sup>	171.05 (5)
O1—Sr1—Sr1 <sup>iv</sup>	34.489 (15)	C6—O5—Sr1 <sup>iii</sup>	122.58 (5)
Sr1 <sup>vi</sup> —O4—C5—O3	-13.89 (14)	Sr1 <sup>iv</sup> —O1—C1—O2	12.78 (8)
Sr1 <sup>vi</sup> —O4—C5—C4	166.18 (6)	Sr1—O1—C1—C2	23.27 (16)
Sr1 <sup>iii</sup> —O3—C5—O4	128.17 (7)	Sr1 <sup>iv</sup> —O1—C1—C2	-170.17 (6)
Sr1 <sup>iii</sup> —O3—C5—C4	-51.89 (8)	Sr1—O1—C1—Sr1 <sup>iv</sup>	-166.57 (13)
C2—C3—C4—C2 <sup>viii</sup>	-0.65 (12)	Sr1 <sup>vii</sup> —O2—C1—O1	-140.14 (6)
C2—C3—C4—C5	177.92 (6)	Sr1 <sup>iv</sup> —O2—C1—O1	-13.10 (8)
O4—C5—C4—C3	-19.42 (11)	Sr1 <sup>vii</sup> —O2—C1—C2	42.80 (9)
O3—C5—C4—C3	160.64 (7)	Sr1 <sup>iv</sup> —O2—C1—C2	169.85 (6)
O4—C5—C4—C2 <sup>viii</sup>	159.10 (8)	Sr1 <sup>vii</sup> —O2—C1—Sr1 <sup>iv</sup>	-127.05 (6)
O3—C5—C4—C2 <sup>viii</sup>	-20.84 (11)	C3—C2—C1—O1	-85.84 (9)
C4—C3—C2—C4 <sup>viii</sup>	0.64 (12)	C4 <sup>viii</sup> —C2—C1—O1	93.59 (9)
C4—C3—C2—C1	-179.89 (6)	C3—C2—C1—O2	91.39 (8)
Sr1—O6—C6—O5	168.87 (6)	C4 <sup>viii</sup> —C2—C1—O2	-89.18 (9)
Sr1—O6—C6—C6 <sup>iii</sup>	-11.05 (11)	O6—C6—O5—Sr1 <sup>iii</sup>	168.67 (6)
Sr1—O1—C1—O2	-153.79 (9)	C6 <sup>iii</sup> —C6—O5—Sr1 <sup>iii</sup>	-11.41 (11)

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1 <sup>W</sup> —H1 <sup>W</sup> ⋯O6 <sup>ix</sup>	0.85	1.95	2.7973 (4)	172

---

O1 $\mathcal{W}$ —H2 $\mathcal{W}$ ···O4 <sup>x</sup>	0.84	2.12	2.9594 (5)	175
O3—H33···O5 <sup>xi</sup>	0.877 (16)	1.677 (15)	2.5446 (4)	168.00

---

Symmetry codes: (ix)  $-x+2, -y, -z+2$ ; (x)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (xi)  $-x+2, -y+1, -z+3$ .

## Abstract

This thesis focuses on the synthesis of new porous coordination polymers based on pyromellitic acid. The crystal structures of the hybrid materials have been solved from single-crystal X-ray diffraction data and the thermal behaviours have been studied by thermogravimetry (ATG and ATD). Likewise, the influence of the bond strength within the hydrogen-bonding network on both the structure stability has been evidenced within these architectures.

So in our current work, we have utilized the rigid H<sub>4</sub>btec ligand and introduced two different flexible ligands, oxalic acid, and fumaric acid, to develop a new H<sub>4</sub>btec linker family of alkali/alkaline earth coordination polymer: [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**), [Sr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>btec)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**2**), and [K<sub>2</sub>(fum)(H<sub>4</sub>btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**3**).

The compound [Sr<sub>2</sub>(btec)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (**4**), it's an open-framework coordination polymer (MOFs), is formed from two-dimensional inorganic layers pillared by btec ligand to give a porous three-dimensional structure. The compound [Sr<sub>2</sub>(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (**5**), It consists of parallel layers bridged by btec ligands to generate the final two-dimensional structure. The other two compounds of formulas: [(H<sub>4</sub>btec)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)] (**6**) and [(H<sub>2</sub>btec) 2(NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>] (**7**) respectively, can be described as infinite chains connected by hydrogen bonds.

**Keywords:** Coordination polymers, X-ray diffraction, Topology, Hirshfeld surfaces, Mofs.

## المخلص

هذه الدراسة تخص التحضير، التصميم الهيكلي بواسطة حيود الاشعة السينية ودراسة الخصائص الفيزيائية الكيماوية والفيزيائية الضوئية والثبات الحراري، بالإضافة الى نظرية المخططات, تحليل مساحة هارشفلد والطوبولوجيا لكل مركب في هذا العمل.

تم تخصيص هذا العمل لتكوين مركبات جديدة ودراسة التوصيف الهيكلي لها، بناءً على حمض البيرومبيتك مع المعادن الأرضية و المعادن الأرضية القلوية مع دمج دي كربوكسيلات في التركيبة، تم الحصول على خمس مركبات جديدة اربعة منها بمعدن السترونسيوم والخامس مع البوتاسيوم.

كما تم عرض مركبين عضويين مع حمض البيرومبيتك، ووصفوا على انهم سلاسل لا نهائية متصلة بواسطة روابط هيدروجينية.

**الكلمات المفتاحية:** البوليمرات التنسيقية ، حيود الأشعة السينية ، الطوبولوجيا ، أسطح هيرشفلد .

## Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation des nouveaux matériaux à base de potassium et de strontium. Les structures cristallines des matériaux hybrides ont été résolues par diffraction des rayons X par monocristal et les comportements thermiques ont été étudiés par thermogravimétrie (ATG et ATD).

L'utilisation de l'acide pyromellitique  $H_4btec$  comme un ligand de base associé à des co-ligands de type dicarboxylate tels que l'oxalate et fumarate, a conduit à trois nouveaux composés :  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$  (**1**),  $[Sr_2(H_2btec)(C_2O_4)(H_2O)_4]_n$  (**2**), et  $[K_2(fum)(H_4btec)(H_2O)_2]_n$  (**3**), pouvant être décrits comme des polymères de coordination tridimensionnels.

Le composé  $[Sr_2(btec)(H_2O)]_n$  (**4**), il s'agit d'un polymère de coordination à charpente ouverte (MOFs), est formé de couches inorganiques bidimensionnelles pilier par de ligand btec pour donner une structure tridimensionnelle poreuse. Le composé  $[Sr_2(btec)(H_2O)_6]_n$  (**5**), Il est constitué de couches parallèles pontées par les ligands btec pour engendrer la structure bidimensionnelle finale. Les deux autres composés de formules :  $[(H_4btec)(C_6H_4(OH)_2)]$  (**6**) et  $[(H_2btec). 2(NH_4)^+]$  (**7**) respectivement, pouvant être décrit comme des chaînes infinies reliées par des liaisons hydrogène.

**Mots clés** : Polymères de coordination, diffraction des RX, Topologie, surfaces d'Hirshfeld, Mofs.