

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

U n i v e r s i t é F r è r e s M e n t o u r i C o n s t a n t i n e 1
F a c u l t é d e s S c i e n c e s E x a c t e s
D é p a r t e m e n t d e C h i m i e

N° d'ordre : 85/Ds/2018

Série : 08/Ch/2018

T h è s e

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

Spécialité : Chimie Inorganique

P a r

M. Mehdi BOUTEBDJA

Intitulée

**« Synthèse, étude structurale et propriétés physico-
chimiques de nouveaux complexes de métaux de transition
mono et polynucléaires »**

Soutenue le : 14 Mai 2018

Devant le jury composé de

Mr. Djamil-Azzedine ROUAG

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Président

Mr. Adel BEGHIDJA

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Mme Aouatef CHEROUANA-KHOLADI

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examinatrice

Mlle. Fatima SETIFI

Professeur. Université Ferhat Abbas de Sétif

Examinatrice

Mr. Lakhemici KABOUB

Professeur. Université Ferhat Abbas de Sétif

Examinateur

Mr. Bachir ZOUCOUNE

Professeur. Université Larbi Ben M'hidi de Oum El-Bouaghi

Examinateur

Dédicace

*À mes très chers parents
À toute ma famille et mes amis.*

Remerciements

Premièrement, je voudrais remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) de l'université des frères Mentouri-Constantine en collaboration avec l'institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS). Mes sincères gratitudee sont adressées aux directeurs de ces laboratoires pour leurs contributions à la réussite de ce travail

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

Des remerciements particuliers vont à Monsieur *Pierre RABU* directeur de recherche à l'université de Strasbourg, Mme *Emile DELAHAYE* et Mr. *Guillaume ROGEZ* et à toutes les personnes avec qui j'ai eu plaisir de travailler au sein de l'équipe de IPCMS de Strasbourg. Je vous remercie de m'avoir permis de travailler dans d'aussi bonnes conditions, et réaliser des étapes très intéressantes sans lesquelles mon projet n'aurait pas eu lieu. Je tiens également à remercier tout le staff des services communs de l'institut.

Je remercie vivement M. *Mourad ELHABIRI* directeur de recherche à l'université de Strasbourg de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire à l'ECPM (école européenne de chimie, polymères et matériaux) pour le temps qu'il a dépensé pour réaliser les mesures électrochimiques sur mes composés, pour son aide sa gentillesse et sa disponibilité malgré toutes ses responsabilités.

Également, j'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de jury :

Monsieur *Djamil ROUAG* pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

J'adresse mes profondes reconnaissances à Mme *Aouatef CHEROUANA*, Professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes profonds remerciements à Mademoiselle le professeur *Fatima SETIFI* de l'université Ferhat Abbas de Sétif qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur *Lakhemici KABOUB* professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour sa participation à ce jury.

Je remercie aussi monsieur le professeur *Bachir ZOUCOUNE* de l'université d'OumEl-Bouaghi d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Merci aussi à tous les membres de l'unité de recherche (CHEMS) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

J'adresse toute ma gratitude au gens qui ont cru en moi et à mes capacités, qui m'ont soutenu et étaient toujours à mes côtés jusqu'à la réalisation de cet objectif.

Je tiens à remercier Mme *Chabrazed RIHANE, Asma LEHLEH, Nessrine BENAROUS, Ahlem Linda BOULKEDDID*, monsieur *Hassan AYADI, Mohamed Abdelatif BENSEGUENI, Issam BOUDRAA, Rochdi GHELAB, Hamza HADJEDJ, Adlen BOUCHEMA, Sofiane BOUHROUM, Doreir BEZBEIRI, Youcef BENBRIGUENA* pour leurs aides et leurs conseils.

Je tiens également à remercier tous mes amis de promo en particulier Abdellah, Ali, Djallel, Ahmed, Zakaria et Hamza.

Enfin et surtout, je remercie ma famille, et particulièrement mes parents, ma fiancée pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements.

Sommaire

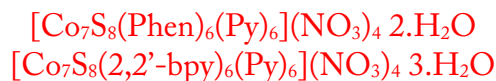
Introduction générale	1
Références :	4

Chapitre I : Généralités

I. Le magnétisme moléculaire une approche simple : ^[1-3]	6
I.1. Le diamagnétisme :	7
I.2. Le paramagnétisme :	7
I.3. Le ferromagnétisme :	10
I.4. L'antiferromagnétisme :	12
I.5. Le ferrimagnétisme :	13
I.6. Résumé des différents types de comportements magnétiques :	14
II. La synthèse hydrothermale ou solvothermale :	15
III. État de l'art sur les complexes polynucléaires à structure cubane :	17
III.1. Introduction :	17
III.2. Qu'est-ce qu'un cluster :	18
III.3. Les clusters à structures cubane avec des ponts chalcogène :	18
III.4. Les clusters de type $[M_4E_4]$:	20
III.5. Les clusters de type $[M_6E_6]$:	22
III.6. Les clusters de type $[M_7E_8]$:	24
III.7. Complexes polynucléaires à base de fer :	26
III.8. Les complexes à structures cubane incomplète :	27
III.9. Les clusters de type $[M_6E_4]$:	27
IV. Références :	29

Chapitre II

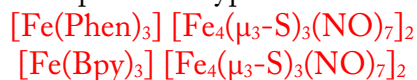
Synthèse, Étude Structurale et Propriétés
Physico-Chimiques de Nouveaux Complexes à
Structures Cubanes de formules :



I. Introduction :	32
II. Procédure générale de synthèses et microanalyse :	32
III. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	33
III.1. Collecte des données :	33
III.2. Descriptions des structures :	35
IV. Étude par DRX sur poudre :	47
V. Étude par Spectroscopie IR :	48
VI. Spectroscopie UV-visible :	50
VII. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (TG) :	51
VIII. Étude électrochimique des clusters :	54
IX. Étude des propriétés magnétiques :	57
X. Calcule DFT :	59
XI. Conclusion :	60
XII. Références :	61

Chapitre III

Synthèse, Étude Structurale et Propriétés redox
de Nouveaux Complexes du type Roussinate de Formules :



I. Introduction :	63
II. Procédures générales de synthèses :	64
III. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	64
III.1. Collecte des données :	64
III.2. Descriptions des structures :	66
a) La partie cationique :	68
b) La partie anionique :	72
IV. Étude par diffraction des rayons X sur poudre :	80
V. Étude par spectroscopie Infra rouge :	81
VI. Étude par spectroscopie UV-Vis :	82
VII. Étude électrochimique des clusters :	83
VIII. Conclusion :	88
IX. Références :	89

Chapitre IV

Complexes de coordination à structures discrètes et polymériques :
Synthèses, caractérisations et Propriétés Magnétiques

I. Introduction :	91
II. Procédures générales de synthèses :	91
1. Synthèse du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{DMSO})(\text{N}_3)]_n$ (1) :	91
2. Synthèse du composé $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) :	91
3. Synthèse du composé $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) :	92
4. Synthèse du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4) :	92
III. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	92
IV. Descriptions des structures :	94
IV.1. Description de la structure $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{DMSO})(\text{N}_3)]_n$ (1):	94
IV.1.1. Propriétés magnétiques :	100
IV.2. Description de la structure du complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) :	104
IV.3. Description de la structure du complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) :	109
IV.4. Description de la structure du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4) :	115
V. Analyse par spectroscopie infrarouge des complexes :	120
VI. Conclusion :	123
VII. Références :	124
Conclusions générales et perspectives	125
Annexes	A1
Publications	

Abréviation

MSA	Acide mercapto succinique
Bpy	2,2'-bipyridine
Phen	1,10-phénanthroline
Py	Pyridine
OAc	Acétate
Acac	Acétyle acétonate
MeOH	Méthanol
CH ₃ CN	Acétonitrile
DMF	Diméthyle Formamide
DMSO	Diméthyle sulfoxide
NBu ₄ PF ₆	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate
DRX	Diffraction des rayons X
ATG	Analyse thermogravimétrique différentiel
ATD	Analyse thermodifférentiel
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
IR	Infra Rouge
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
VC	Voltammétrie cyclique
Epa	Potentiel d'oxydation anodique
Epc	Potentiel de réduction cathodique
τ	Indice de trigonalité
CSD	Base de données structurales de Cambridge
ICDD	International Center for Diffraction Data
Cg	Centre of gravity (centroid)
Å	Angstrom

Oe	Oersted
χ	Susceptibilité magnétique
K	kelvin
T _c	Température de curie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
LMCT	Transfert de Charge du Métal au Ligand
MLCT	Transfert de Charge du Métal au Ligand
mmole	Millimole
mv	Millivolte

Introduction générale

Au vu que Alfred Werner est considéré comme le père de la chimie de coordination pour avoir proposé la théorie la plus avancée en matière de composés de coordination (prix Nobel en 1913). Le développement dans ce domaine s'est étendu avec un rythme exponentiel dans de nombreuses directions, ce qui en fait un sujet véritablement interdisciplinaire avec des applications diverses dans différents domaines. Depuis, divers ligands organiques et ions métalliques ont été utilisés pour l'auto-assemblage d'une variété de réseaux uni-, bi- et tridimensionnelles (1D, 2D, 3D) à travers des interactions classiques non covalentes, tels que les liaisons hydrogène, les interactions de type Van der Waals, les interactions $\pi \cdots \pi$ et des liaisons covalentes telles que les liaisons datives.^[1] La nature d'un composé de coordination dépend de l'ion métallique et les atomes donneurs de la structure du ligand et de l'interaction métal-ligand.

La synthèse et la caractérisation de complexes polynucléaires à base de métaux de transition avec différentes topologies attirent de plus en plus l'attention des chercheurs scientifiques dans plusieurs disciplines telles que la chimie de coordination ainsi que dans le domaine de la magnétochimie. Il y a beaucoup de forces motrices pour la préparation de ces complexes polymétalliques, mais les motivations les plus importantes en plus de leurs structures fascinantes et esthétiquement agréables, sont la pertinence de ces clusters à la catalyse ^[2-3], à la photoluminescence et à leurs propriétés magnétiques et électroniques très riches ^[4-6], chose qui nécessite de nouvelles voies de synthèses pour découvrir de nouvelles structures pour le développement de ces propriétés. Il est difficile de prévoir la structure et la nucléarité des clusters, car de nombreux facteurs tels que les modes de coordination des ligands, les solvants, le contre-ion et la température affecteront la formation des clusters à forte nucléarité.

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse consiste à synthétiser de nouveaux complexes de coordination mono et polynucléaire à base de métaux de transition, par voie douce et solvothermale et les caractériser par les différentes méthodes d'analyses couramment

utilisées en chimie inorganique telles que la diffraction des rayons x (sur poudre et monocristal), en plus des méthodes spectroscopiques, et enfin essayé d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. L'intérêt est bien sûr d'obtenir des systèmes les plus coopératifs possible, mais aussi d'observer et analyser les influences des différents paramètres sur les propriétés physiques des matériaux obtenus et essayé de corréler structures propriétés.

Dans cette optique, notre équipe, a utilisé depuis quelques années des ligands organiques à fonction carboxylate connus pour leurs caractères ambidentate, chélatant et pontant, associées à des co-ligands poly-pyridine, pour la synthèse de nouveaux complexes de coordination mono et polynucléaire à propriétés magnétiques intéressantes.^[7-8]

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous introduisons des notions sur le magnétisme moléculaire ainsi qu'une brève étude bibliographique sur les complexes polynucléaires à structure cubane.

Le second chapitre sera consacré à la synthèse de deux nouveaux clusters à base de cobalt à valence mixte ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) à structure double cubane et à l'étude structurale par la diffraction des RX sur poudre et sur monocristal et par spectroscopie IR et UV-Visible suivis d'une étude de stabilité thermique ATG/ATD et d'une étude électrochimique par voltammétrie cyclique, complétée par l'étude de leurs propriétés magnétiques.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse de deux nouveaux clusters à base de fer à ponts soufré de type Roussinate et l'étude structurale de par la diffraction des RX sur poudre et sur monocristal, suivi par une étude spectroscopique IR et UV-Visible, et d'une étude électrochimique par voltammétrie cyclique.

Le quatrième chapitre concerne la synthèse et l'étude structurale par la diffraction des RX sur monocristal et par spectroscopie IR de trois complexes mononucléaires à base de cuivre (II) et de nickel (II) avec des ligand poly pyridines, ainsi qu'un polymère de coordination à base de cuivre (II) et de ligands pontant mixte OAc et N_3^- .

Dans la conclusion générale, nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales de ces composés. Enfin, quelques perspectives de ce travail sont tracées.

Références :

- [1]. Yuan, G., *et al. Inorganic Chemistry Communications*, 33 19-24, (2013).
- [2]. Powers, D. C., *et al. Journal of the American Chemical Society*, 136 (43), 15346-15355, (2014).
- [3]. Smith, P. F., *et al. Journal of the American Chemical Society*, 137 (49), 15460-15468, (2015).
- [4]. Glaser, T., *et al. Coordination Chemistry Reviews*, 289-290 261-278, (2015).
- [5]. Kostakis, G. E., *et al. Coordination Chemistry Reviews*, 256 (11), 1246-1278, (2012).
- [6]. Sun, H., *et al. Polyhedron*, 125 135-140, (2017).
- [7]. Khalfaoui, O., *et al. Dalton Transactions*, 46 (12), 3943-3952, (2017).
- [8]. Lehle, A., *et al. Cr Chim*, 18 (5), 530-539, (2015).

Chapitre I : Généralités

Dans ce chapitre, nous résumons brièvement les principaux types d'interactions magnétiques qui peuvent exister au sein d'un matériau, suivi d'un bref aperçu sur la synthèse hydrothermale utilisée au cours de notre travail pour l'élaboration des matériaux et nous terminons notre chapitre par une étude bibliographique détaillée sur les complexes polynucléaires à structure cubane.

I. Le magnétisme moléculaire une approche simple :^[1-3]

Le magnétisme moléculaire s'est rapidement développé comme un domaine d'investigation interdisciplinaire vital, ce qui a conduit à de nouveaux types de matériaux moléculaires magnétiques. Le développement de l'intérêt commun chez les chimistes qui ont commencé à comprendre les techniques théoriques et expérimentales difficiles et nécessaires pour caractériser les propriétés magnétiques très complexes du nouveau magnétisme moléculaire, et chez les physiciens qui avait besoin d'aide pour comprendre les structures moléculaires complexes que l'ingéniosité chimique était capable de produire. Aujourd'hui les chimistes, physiciens et les théoriciens travaillent main dans la main pour concevoir, réaliser et utiliser de nouveaux systèmes.^[4]

De manière générale, les substances peuvent être classées comme diamagnétiques (contenant des électrons appariés) ou paramagnétiques (avec des électrons non appariés). Les substances diamagnétiques sont repoussées par un champ magnétique appliqué, alors que les matériaux paramagnétiques sont attirés dans un champ magnétique appliqué de l'extérieur. La susceptibilité magnétique χ_m est utilisée pour décrire le comportement d'une substance, dans un champ magnétique H :

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

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

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

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

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

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

Généralement χ est la somme algébrique de deux contributions :

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

Où χ^{Dia} et χ^P représentent les susceptibilités diamagnétiques et paramagnétiques, respectivement.

I.1 Le diamagnétisme :

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière atomique qui est toujours présente [5], il est dû à l'interaction du champ magnétique avec le mouvement des électrons dans les orbitales. Ces électrons se comportent en effet comme un circuit électrique et induisent un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué (loi de Lenz). La susceptibilité diamagnétique χ^D est généralement indépendante de la température et la force du champ appliqué, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, une magnétisation négative est produite et la susceptibilité est négative ($\chi^D = -10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

I.2 Le paramagnétisme :

N'importe quel atome, ion ou molécule qui ont un ou plusieurs électrons non appariés, est paramagnétique et possède donc un moment magnétique (S) net, éventuellement couplé à un moment magnétique orbital. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

Généralités

$\chi^p = \frac{C}{T}$: Où C, la constante de Curie, est définie par :

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

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

Cependant, la loi de Curie peut être appliquée dans le cas de centres métalliques magnétiquement isolée, tels que des ions et des atomes libres. En outre, il n'est pas valide dans les champs hauts et basses températures.

En 1932, Van Vleck traduit la dépendance de la température et de la susceptibilité paramagnétique dans la langue de la mécanique quantique avec la formule de Van Vleck :

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)^2}}{k_b T} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}$$

Où $E_n^{(0)}$ est l'énergie du niveau n en champ nul et $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ sont appelés coefficients de Zeemann du premier et du deuxième ordre, respectivement ^[1]. La méthode de Van Vleck ne s'applique que pour les champs faibles pour lesquels l'aimantation varie linéairement en fonction du champ (**Figure 1**).

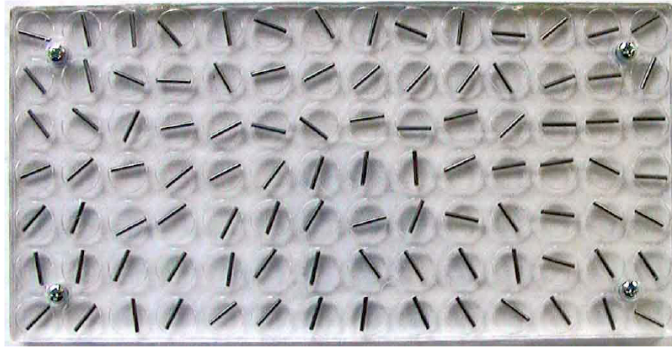


Figure 1. Désordre (paramagnétique) des tiges de fer.

Dans certains cas où des atomes ou des ions paramagnétiques interagissent, la loi de Curie n'est plus valide et les interactions d'échanges magnétiques entre spins doivent être inclus dans le modèle. En conséquence, dans les matériaux ferromagnétiques et les matériaux antiferromagnétiques la loi de Curie-Weiss est applicable, comme suite :

$$M = C \frac{H}{T - \theta} \quad \text{Où } \theta = \frac{zJS(S+1)}{3k_b}$$

Où θ est la constante de Weiss, exprimée en Kelvin, intrinsèque au matériau (Figure 2).

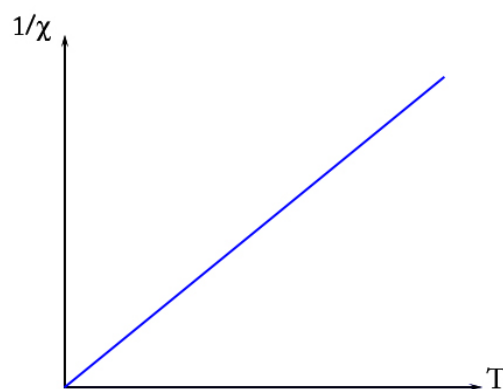


Figure 2. Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique répondant à la loi de Curie.

La valeur et surtout le signe de θ , donnent des informations sur la nature des interactions : si θ est positive, l'interaction entre les spins est dite ferromagnétique, alors que si elle est négative le comportement ferrimagnétique ou antiferromagnétique prédomine (**Figure 3**).

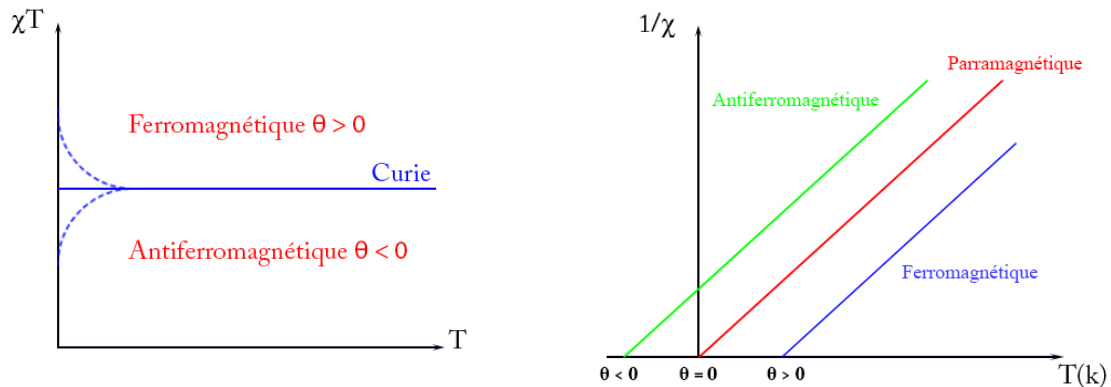


Figure 3. *Variation thermique du χT , pour les composés à interactions ferromagnétique ($\theta > 0$) et antiferromagnétique ($\theta < 0$).*

I.3 Le ferromagnétisme :

L'apparition d'une aimantation est due à la présence d'un champ magnétique externe, c'est ce qu'on a vu précédemment dans les cas du diamagnétisme et du paramagnétisme. Dans ces deux cas, lorsque le champ magnétique externe est coupé, l'aimantation macroscopique disparaît. Certains matériaux, au-dessous d'une certaine température (appelée température de Curie T_c), présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique externe (**Figure 4**).

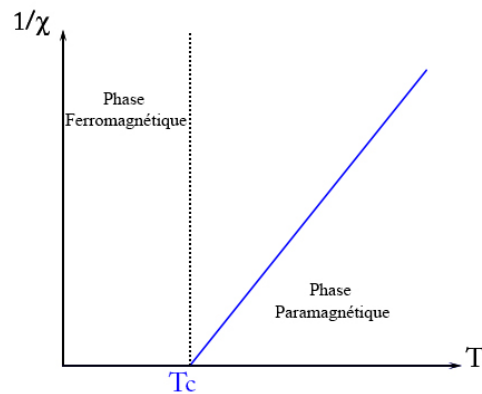


Figure 4. *Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique.*

Un tel comportement suggère un arrangement parallèle des spins électroniques et des moments magnétiques (**Figure 5**). Dans ce cas, il y aura un alignement parallèle des spins dans le même domaine : cela constitue le ferromagnétisme.

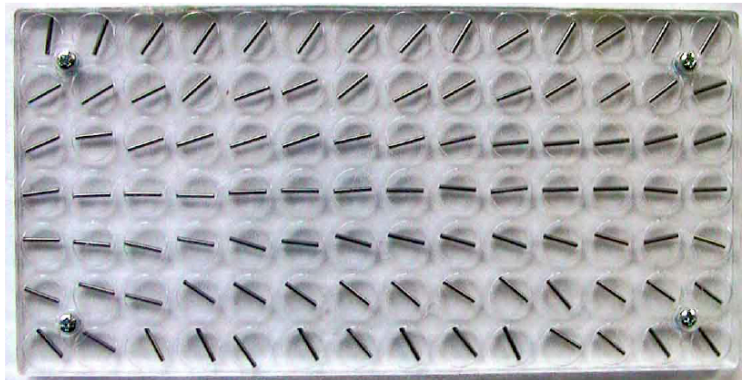


Figure 5. *Ordre (ferromagnétique) des tiges de fer.*

Une propagation de ces interactions à longue distance et au-dessous de T_C produit une aimantation maximale à basse température qui décroît avec la température pour s'annuler à $T=T_C$. Pour des températures supérieures à T_C , le matériau est paramagnétique et suit la loi de Curie-Weiss (**Figure 6 et 7**).

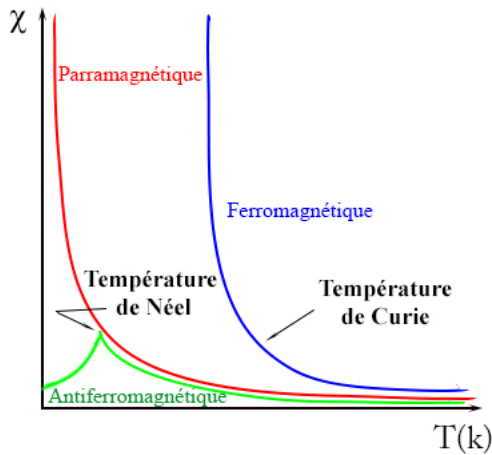


Figure 6. La susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

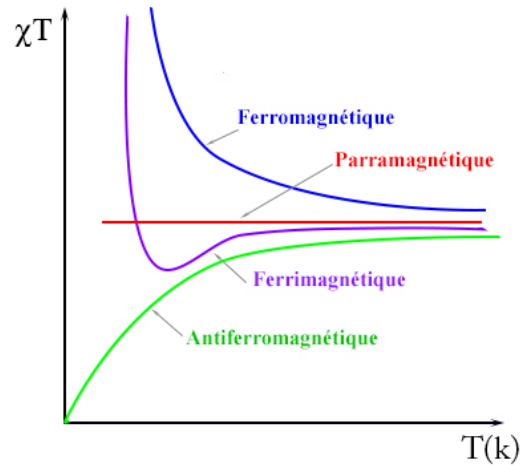


Figure 7. χT en fonction de la température pour les matériaux paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.

Dans les matériaux ferromagnétiques, tous les spins sont alignés parallèlement au sein de ce que l'on appelle « Weiss-domaines », ces domaines sont séparés par les « parois de Bloch », ce qui minimise l'énergie libre totale du système (**Figure 8**).

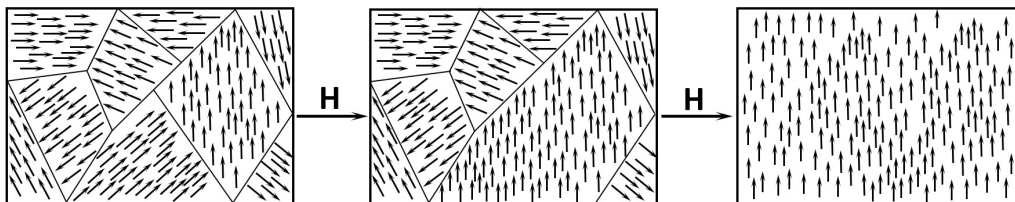


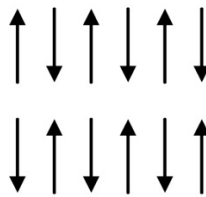
Figure 8. Schéma représentant l'évolution des domaines de Weiss avec un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique.

I.4 L'antiferromagnétisme :

Dans un système antiferromagnétique, les spins ont un arrangement antiparallèle, à travers le réseau. L'antiferromagnétisme se caractérise par une disparition des propriétés magnétiques d'un composé en dessous d'une certaine température appelée température de Néel T_N . Au-dessus de cette température, le composé suit alors un comportement de type Curie-Weiss avec une valeur θ négative. De 0 K jusqu'à cette température (T_N),

la susceptibilité augmente de façon continue depuis l'augmentation de température facilite la rupture de l'alignement antiparallèle des moments dans le champ magnétique externe et en atteignant cette température, le système devient paramagnétique.

Arrangement Antiferromagnétique



I.5 Le ferrimagnétisme :

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique T_C . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques, mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss avec θ négatif (**Figure 9**).

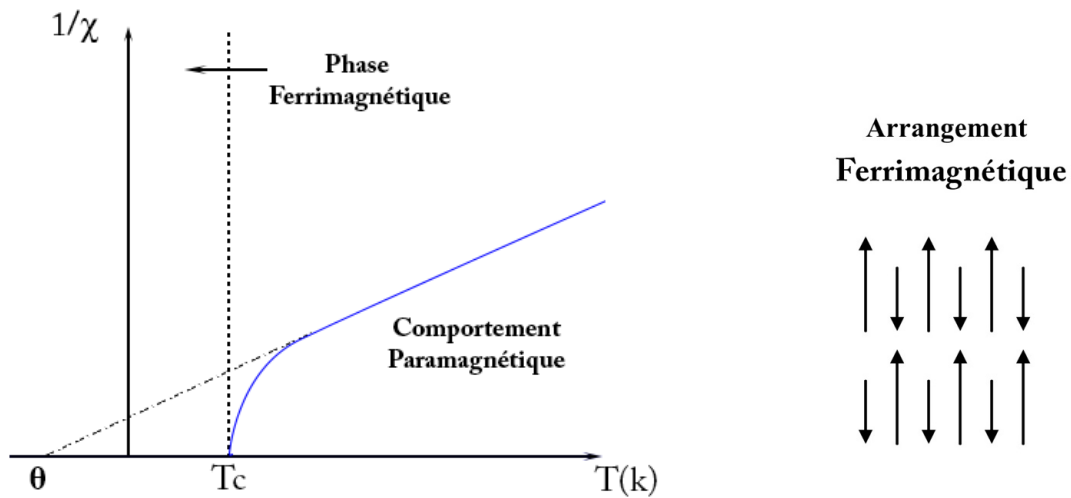


Figure 9. Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique.





Un exemple bien connu d'une substance ferrimagnétique est la magnétite (Fe_3O_4), qui a initialement été classifiée comme une substance ferromagnétique avant que L. Néel découvrant le phénomène du ferrimagnétisme.^[6]

I.6 Résumé des différents types de comportements magnétiques :

Les principaux types d'interactions magnétiques observés dans un matériau se résument ainsi :

1. Comportement diamagnétique : pas de moment magnétique (χ négative et très faible)
2. Comportement paramagnétique : aucun ordre, la valeur de la susceptibilité magnétique est très faible de l'ordre 10^{-3} .
3. Dans une substance ferromagnétique, les spins de différent centre métallique sont couplés selon un alignement parallèle. La valeur de la susceptibilité magnétique est très grande de l'ordre 10^5 .
4. Dans un système antiferromagnétique, les spins ont un arrangement alterné \uparrow, \downarrow à travers le réseau.

Tableau 1. Classification des types d'interactions magnétiques.

	Moment magnétique des atomes	Valeur de χ	
Diamagnétique	Aucun	χ négative et très faible	
Paramagnétique	Orienté au hasard	χ positive et faible	
Ferromagnétique	Alignés	χ positive et très fort	
Antiferromagnétique	Aligné parallèle et antiparallèle	χ positive et faible	
Ferrimagnétisme	Alignés et antiparallèles	χ positive et très fort	

II. La synthèse hydrothermale ou solvothermale :

La synthèse hydrothermale est une technique importante dans la synthèse inorganique, le développement de la synthèse hydrothermale a une histoire de plus de 100 ans, en commençant par la synthèse des minéraux et de l'extraction des éléments minéraux. La technique hydrothermale est historiquement enracinée dans les sciences géologiques. Au milieu du XIX siècle, le terme « hydrothermal » a été d'abord utilisé par un géologue britannique, *Roderick Murchison* (1792-1871), pour décrire la formation de minéraux par des solutions d'eau chaude. Depuis, une vaste étude a été effectuée pour étudier la synthèse de nouveaux matériaux, le développement de nouvelles méthodes hydrothermales et la compréhension du mécanisme de réaction. La synthèse dans des conditions hydrothermiques est généralement pratiquée au-dessus de la température supercritique de l'eau (374 °C).

La synthèse solvothermale est une méthode de préparation d'une variété de matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques et les polymères. Le procédé implique l'utilisation d'un solvant sous pression modérée à élever (typiquement entre 1 atm et 10 000 atm) et la température (typiquement entre 100 °C et 1000 °C) qui facilite l'interaction des précurseurs pendant la synthèse.

Généralités

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fine particule de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température.

De nos jours, ces techniques ont été largement appliquées dans les synthèses de matériaux classiques et avancés :

1. Traitement de déchets et imitant géothermique et des processus de bio-hydrothermal.
2. La préparation de la matière divisée, notamment de microcristallites de taille et de morphologie contrôlées.
3. L'élaboration de céramiques denses dans des conditions thermiques plus douces.
4. La cristallogenèse à moyenne température.

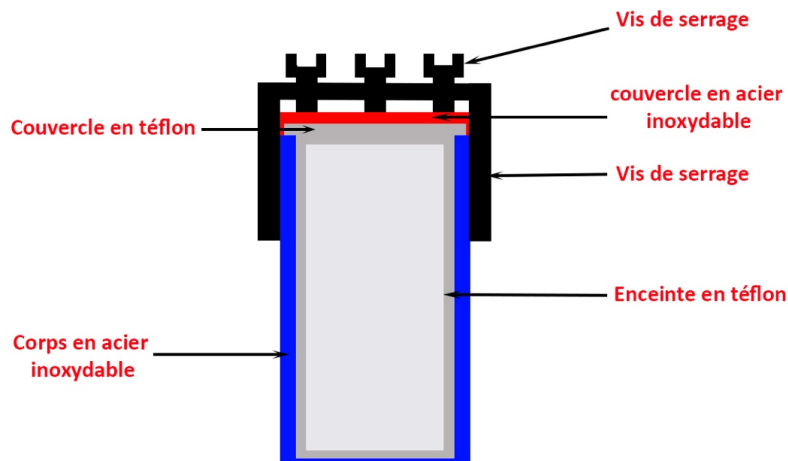


Schéma 1. *Autoclave de minéralisation pour la synthèse solvothermale.*

III. État de l'art sur les complexes polynucléaires à structure cubane :

III.1 Introduction :

Les complexes polynucléaires à base des métaux de transition ont fait l'objet de plusieurs études au cours de ces dernières années, en raison de leurs propriétés magnétiques très intéressantes dues à leurs tailles (ou nucléarité) qui se situent entre les complexes binucléaires (les plus simples) et les complexes polynucléaires.^[7]

Plusieurs modes de coordination avec les noyaux M₄ ont été décrits dans la littérature avec différentes topologies : ces structures peuvent avoir des arrangements cubiques, papillon, adamantane, carré...etc.^[8] Cependant, les complexes avec des structures type cubane étaient les plus étudiés, vu leurs propriétés magnétiques très intéressantes, car de tels composés montrent le plus souvent des interactions ferromagnétiques voir un comportement de molécules aimants singuliers.^[9]

De nombreux complexes polynucléaires à structure cubane avec différents ligands et différents métaux ont été décrits dans la littérature ^[9-11] (**Figure 10**), selon la banque de données CSD-2018 (Cambridge Structurale Database) ^[12], les complexes à base de cuivre sont les plus connus et dans la plupart des cas ils présentent des interactions ferromagnétiques.

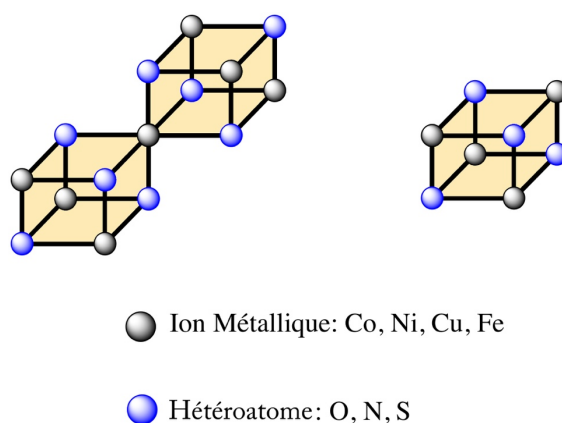


Figure 10. Exemple de structure avec l'arrangement du type cubane.

Dans ce type d'arrangement, l'orthogonalité des orbitales magnétiques des différents ions métalliques inflige un tel comportement *via* des ponts oxo, dont l'angle de liaison M-O-M est proche de 90° dans la plupart des cas, cette orthogonalité est imposée par la géométrie cubique.^[13] Ce type d'arrangement a été également observé avec d'autres métaux tels que le cobalt, le fer et le Nickel (**Tableau 2**).^[14-16]

Tableau 2. *Nombre de complexe a structure cubane.*

Métal	Nombres de structure
Cu	680
Fe	449
Ni	349
Co	271

III.2 Qu'est-ce qu'un cluster :

Le terme ' *Metal Atom Cluster* ' a été utilisé pour la première fois en 1964 par le chimiste américain *F.A. Cotton* qui par la suite s'est réduit à '*clusters*', pour définir un agrégat d'atomes métalliques reliés les uns aux autres par des liaisons directes entre ces atomes : il s'agit d'un groupe fini d'atomes métalliques directement liés entre eux par des liaisons métal-métal même si certains des atomes non métalliques peuvent également être intimement associés au cluster. ^[17]

En chimie inorganique, le terme anglais *cluster* est souvent utilisé pour définir de façon indifférenciée des agrégats d'atomes métalliques à l'état solide. De nombreuses structures de composés inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques, rapportées dans la littérature, sont basées sur des clusters. Ces clusters interviennent dans de nombreux domaines tels que la chimie de coordination, la chimie organométallique, et la catalyse homogène et hétérogène.

III.3 Les clusters à structures cubane avec des ponts chalcogène :

De nombreux composés avec des structures cubane avec des ponts oxygènes ou soufres ont été mis en évidence. Le type de structure le plus connue dans ce type de cluster est le cube M_4E_4 où les structures peuvent être considérées comme un tétraèdre formé par quatre centres métalliques et chaque face triangulaire est pontée par un ligand μ_3 -E (**Figure 11**)

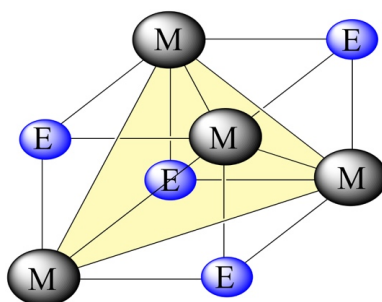


Figure 11. *Cube du type M_4E_4 .*

Les centres métalliques sont en outre coordonnés à un, deux, ou trois ligands terminaux par des halogènes, chalcogènes et autres. Ce groupe comprend aussi un vaste nombre de clusters dont les structures sont basées sur la fusion de deux ou plusieurs unités de cubane *via* des interactions par les sommets ou par les arêtes, ou partage une face. Une sélection de ces clusters est représentée sur la **Figure 12**.

L'intérêt de ce type de complexes et en particulier ceux qui contiennent du fer ou du molybdène ou du vanadium est essentiellement lié à leurs similarités structurales, ils adoptent la structure M_4E_4 , qui se produit dans plusieurs systèmes biologiques.

De tels clusters jouent un rôle central dans une variété de processus biologiques, y compris la fixation de l'azote et la photosynthèse ^[18-20].

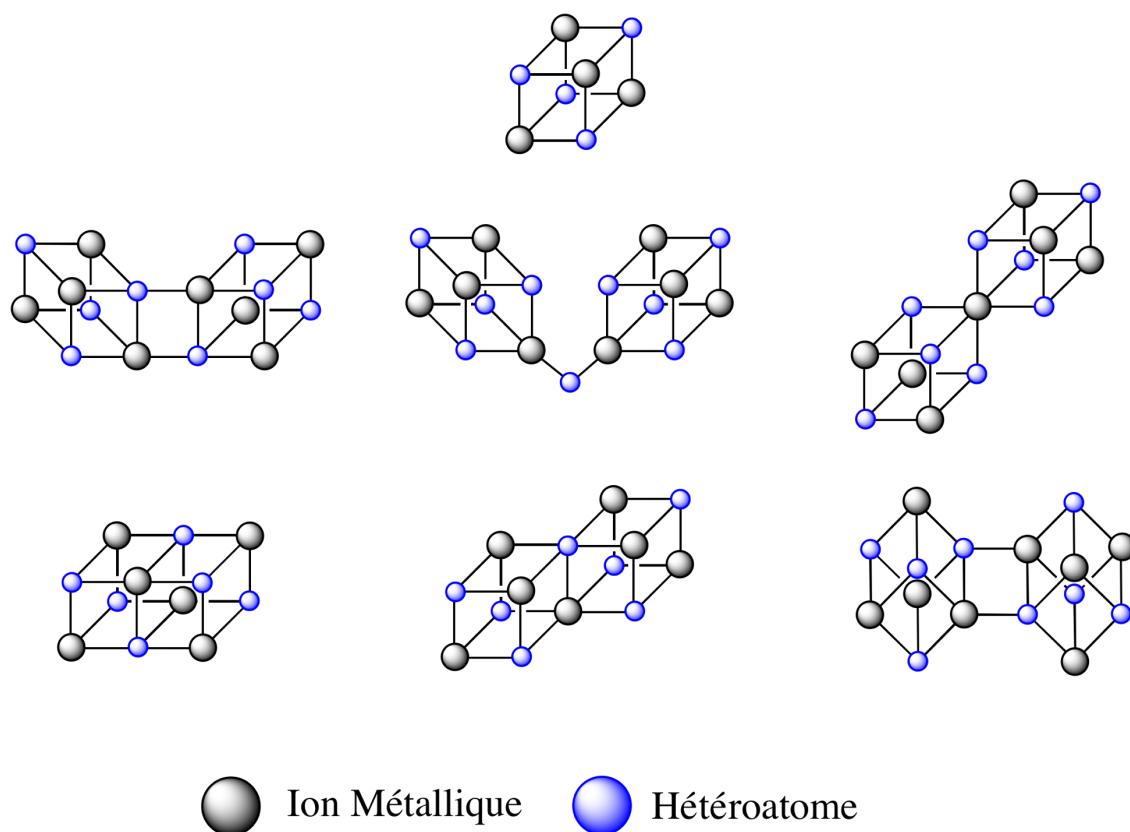


Figure 12. Représentation schématique de la cage des cubanes avec diverses structures double cubane.

III.4 Les clusters de type $[M_4E_4]$:

Plusieurs clusters à base de manganèse à structure cubane ont fait l'objet de plusieurs études, certains d'entre eux présentent des propriétés magnétiques intéressantes, nous citons comme exemple le $[Mn^{III}_3Mn^{II}(\mu_3-O)(mbp)_3(OAc)_3] \cdot 4H_2O$ ou $[H_2mbp = 2-(1H\text{-benzimidazol-2-yl})-2\text{-methylpropane-1,3-diol}]$ (CCDC, Refcode. QORHOW) synthétisé par *Wang* et ces collaborateurs.^[21] Ce complexe présente un comportement ferromagnétique avec un état de spin $S = 7/2$, les courbes de la susceptibilité montrent une relaxation lente de l'aimantation avec un comportement de molécule aimant singulier. (Figure 13)

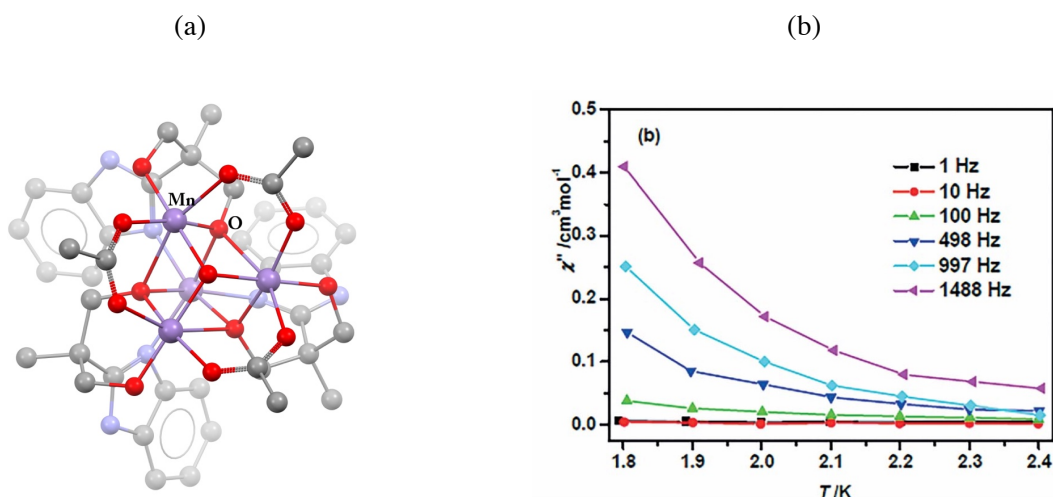


Figure 13. (a) Structure du composé $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{mbp})_3(\text{OAc})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(b) Evolution du χ'' par la température.

D'autres exemples de complexes tétranucléaires de nickel avec un corps de type cubane $[\text{Ni}_4\text{O}_4]$ et $\mu_3\text{-OR}^-$ ou $\mu_3\text{-OH}^-$ aux quatre coins de cube ont été décrits^[22-34] (Figure 14), dans la plupart des cas le squelette de Ni_4O_4 n'est pas un cube régulier, mais avec de différents ensembles de face. Le paramètre dominant dans la corrélation magnéto-structurales est la moyenne de l'angle Ni-O-Ni de chaque face du cube. Le couplage ferromagnétique est observé lorsque cet angle est à proximité de l'orthogonalité, alors que si l'angle Ni-O-Ni est plus grand que 99° conduit à des interactions antiferromagnétiques. En fonction de la symétrie de l'individu cubane, différents modèles ont été utilisés pour analyser les données magnétiques de ces systèmes.

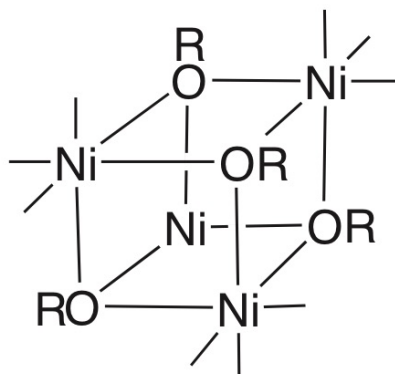


Figure 14. Structure cubane Ni_4O_4 .

En 2012 Sarah petit *et coll.* [35] ont élaboré un cluster de type cubane à base de nickel et de hexafluoroacetylacétone (CCDC, Refcode. QEGFEP) (Figure 15), l'unité asymétrique correspond à quatre centres métalliques indépendants placés au sommet d'un tétraèdre et liés entre eux par des molécules de méthanol déprotonnés $\mu_3\text{-OCH}_3$ pour former l'unité de type cubane : $[\text{M}_4\text{O}_4]$.

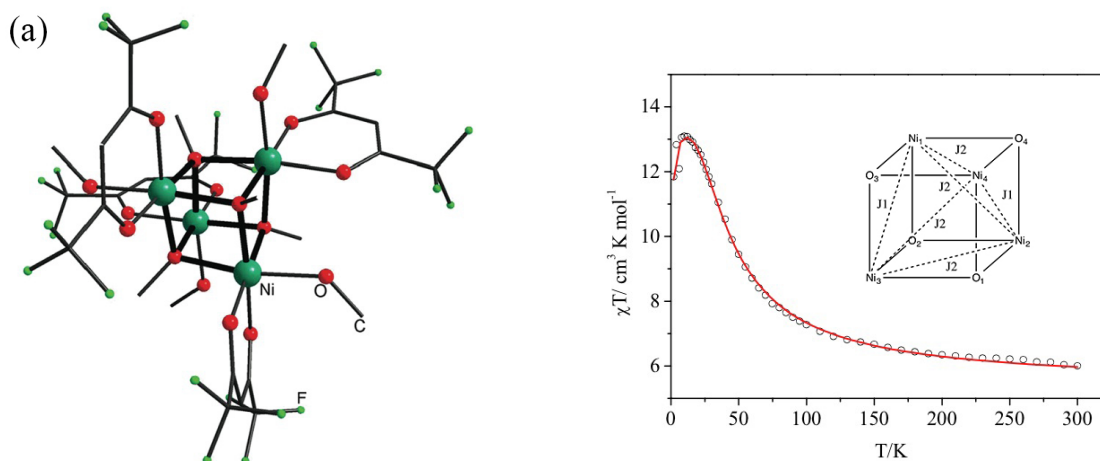


Figure 15. Exemple de structure cubane à base de nickel(II).
Évolution en température du produit χT pour les cubane de nickel.

III.5 Les clusters de type $[\text{M}_6\text{E}_6]$:

Le cluster $[\text{Mn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_2(\text{OAc})_4(\text{Mesalim})_4]$ où (Mesalim = methyl salicylimidate) (CCDC, Refcode. CEMSIX) a été reporté par Godbole *et coll.* [36], la structure de ce complexe dispose un bicubane partagé par la face qui est rare dans la chimie de cluster de manganèse. Les bicubane avec la face partagée sont généralement trouvés dans la chimie de polyoxomolybdate ou -vanadate [37-38], et se retrouvent dans quelques clusters de manganèse et de fer [39-41]. Les propriétés magnétiques de ce complexe sont dominées par des interactions antiferromagnétiques conduisant à des États fondamental zéro-spin. (Figure 16)

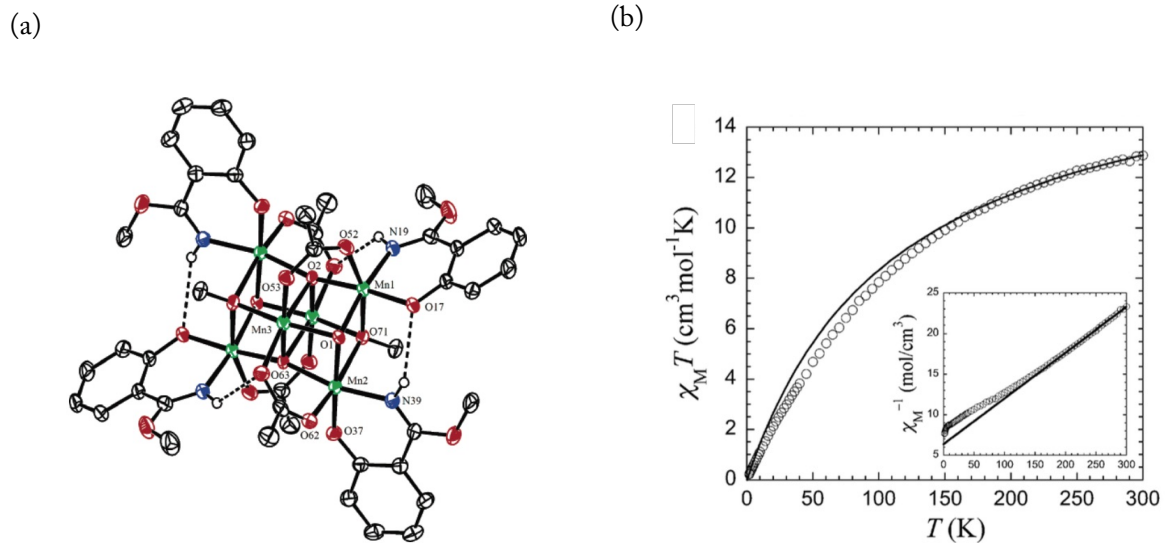


Figure 16. (a) Structure bicubane $[Mn_6O_4(OMe)_2(OAc)_4(Mesalim)_4]$ (b) Evolution en température du produit χT .

En 2009 Igashira *et coll.* ont synthétisé un cluster de type double cubane partagé par la face $[Mn_6O_4(Hpzbg)_4(AcO)_4(MeO)_2]$ ou Hpzbg : dérivé de monopyrazolyl biguanide (CCDC, Refcode. HUXLUI), les études magnétiques réalisées sur ce dernier montrent que la valeur $\chi_M T$ diminue progressivement en fonction de la température ce qui indique la présence d'un couplage antiferromagnétique fort entre les ions Mn (III), comme illustré à la Figure 17.^[42]

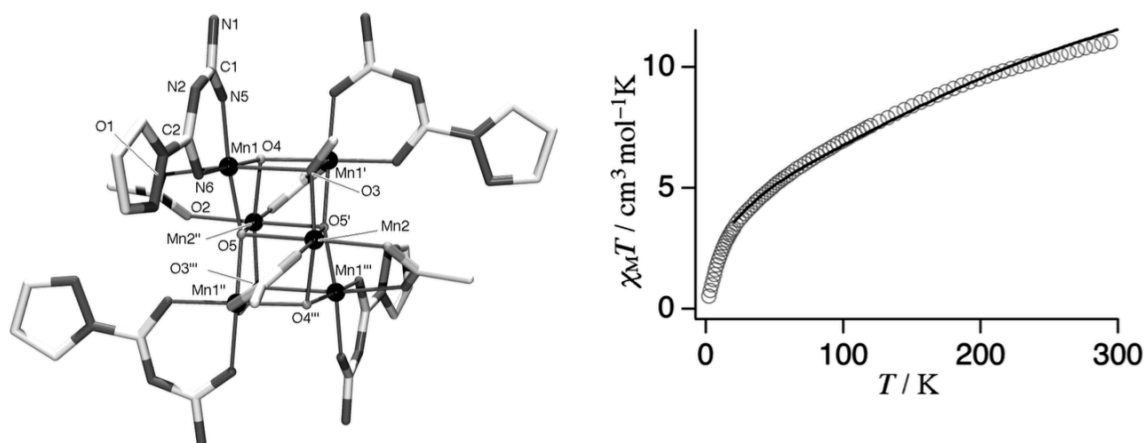


Figure 17. Exemple de structure double cubane partagée par la face et évolution en température du produit $\chi_M T$

III.6 Les clusters de type $[M_7E_8]$:

La découverte de nouveaux clusters de métaux de transition à structure cubane avec diverses topologies est d'une importance considérable, en raison de la prévalence de ce type de structure dans les protéines catalytiques. Très récemment, un cluster à base de vanadium avec une structure double cubane a été mis en évidence par Tianyang Li *et coll.*^[43] Cette molécule de formule $[V_7S_8Cl_2(en)_8]Cl_4$ (en = ethylenediamine) (CCDC, Refcode. ZAFDAO) a été synthétisé par voie solvothermale. Le cluster contient un noyau V_7S_8 qui s'organise en deux cubes de formule V_4S_4 déformés connectés *via* un atome central de V, ce cluster de vanadium à valence mixte contient six atomes de V^{3+} périphériques et d'un atome central V^{4+} reliant les deux cubes. Les mesures magnétiques réalisées sur ce composé ont montré que le comportement au sein du cluster est paramagnétique (Figure 18).

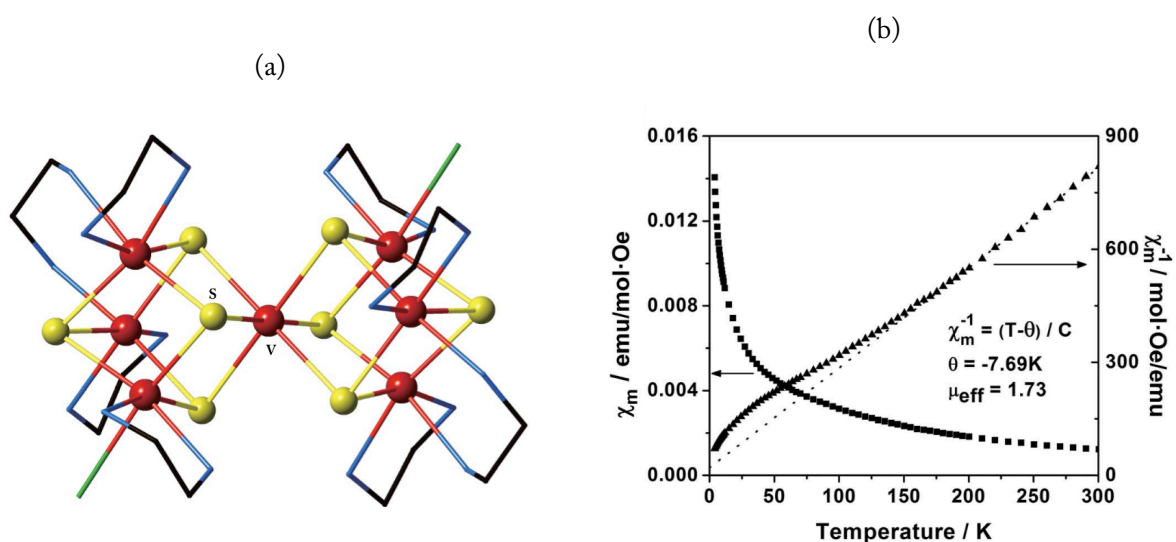


Figure 18. (a) Structure double cubane à base vanadium ;

(b) Variation de la susceptibilité magnétique par la température et l'ajustement linéaire selon la loi de Curie-Weiss

En 2010 un cluster à base de cobalt a été mis en évidence par Qing Chen *et coll.*^[9] le complexe a été obtenu aussi par la synthèse solvothermale, la structure cristalline $[\text{Co}^{\text{II}}_7(\text{bhqe})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$, (bhqe = 2-bis (8-hydroxyquinolin-2-yl)ethane-1,2-diol) (CCDC, Refcode. SUSYUB), est constituée de sept atomes de cobalt (II) ponté par huit atomes d'oxygène forment un bicubane avec six ligands autour du cœur. L'observation d'un comportement d'une SMMs (single Molecule Magnets) dans ce cluster est due au couplage ferromagnétique entre les atomes de cobalt en raison du faible angle de Co-O-Co (96°) (Figure 19).

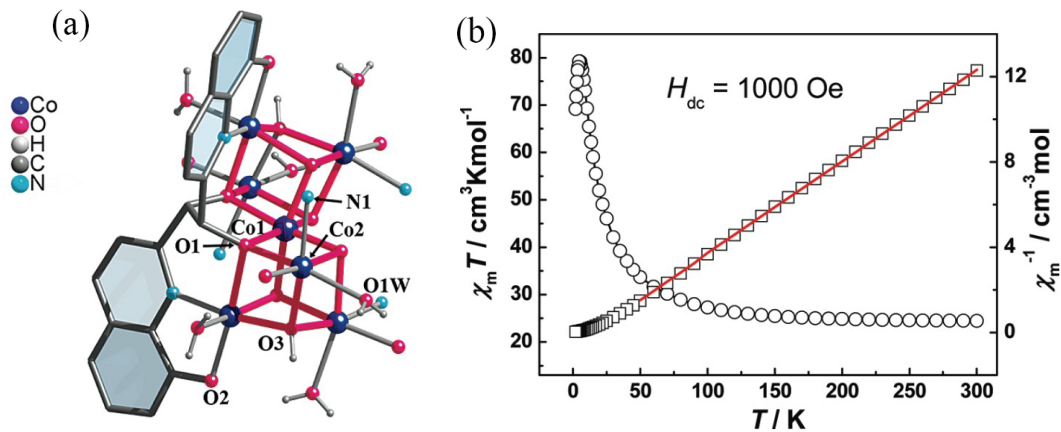


Figure 19. (a) Unité Heptanucléaire de Cobalt.
(b) χT et l'inverse de χ en fonction de la température.

Le troisième complexe de type double cubane $[\text{Ni}_7\text{O}_8]$ (CCDC, Refcode. QEGFAL) peut-être décrit comme une condensation de deux cubes $[\text{Ni}_4\text{O}_4]$, avec la mise en commun d'un sommet métallique, l'angle M-O-M est en moyenne de 97° , le comportement magnétique est ferromagnétique dominantes au sein du cubane (Figure 20).^[35]

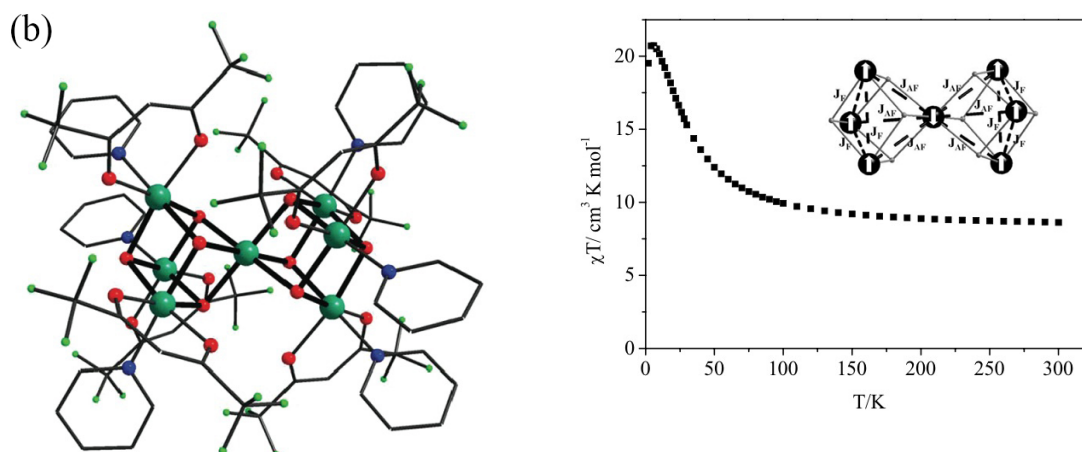


Figure 20. Evolution du χT en fonction de la température d'un complexe heptanucléaire de nickel.

III.7 Complexes polynucléaires à base de fer :

Les complexes à structures cubanes à base de fer et de ligands soufrés constituent une thématique importante dans la modélisation des systèmes biologiques. Les clusters homométalliques du type Fe_4S_4 (Figure 21) avec une structure cubane sont connus depuis une quarantaine d'années, et les premiers exemples ont été synthétisés en 1972-1973.^[44-45] Depuis des centaines de clusters de ce type et comportant différents ligands avec des degrés d'oxydation différents ont été préparés et parmi ces clusters ceux avec le noyau $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ qui été le plus fréquents.^[7]

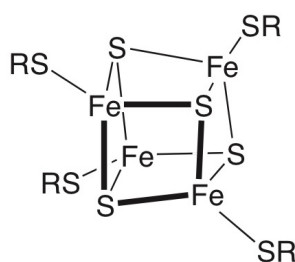


Figure 21. Clusters homo-métallique Fe_4S_4 .

Nous citons, comme exemple des complexes à structures cubanes à base de fer possédant des ponts soufrés et qui ont été mis en évidence par : Zhou *et al*^[46] (Figure 18) et Challen *et ces collaborateurs*^[47] (Figure 22 et 23).

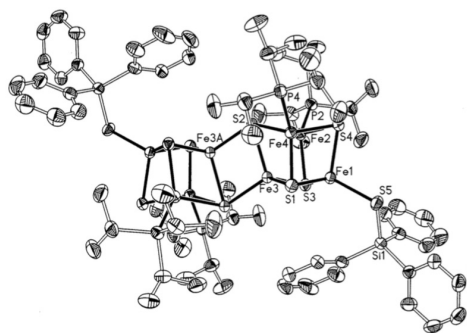


Figure 22. Structure cubane $[Fe_8S_8(ppri_3)_4(ssiph_3)_2]$.

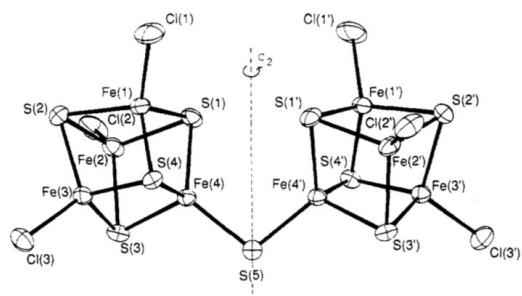


Figure 23. Structure cubane $[(Fe_4S_4Cl_3)_2S]$.

III.8 Les complexes à structures cubane incomplète :

L'inclusion des complexes à structures cubanes incomplets du type $[M_6E_4]$ a augmenté les membres de la famille des clusters de type cubane comme le témoigne les nombreux travaux édités ces derniers temps (Figure 25).^[8, 48-53]

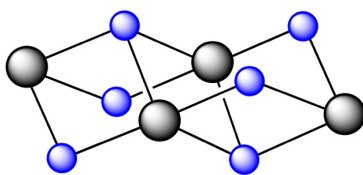


Figure 24. Différentes structures des complexes à structures cubane incomplète.

III.7.1 Les clusters de type $[M_6E_4]$:

Récemment Zhang et coll. ont synthétisé un nouveau cluster à base de cobalt le $[Co_4(Q)]$ où $Q = 8$ -hydroxyquinoline (CCDC, Refcode. TIVYAA). Ce complexe est composé de quatre ions métalliques de Co(II), deux ligands $\mu_1:\eta^1\eta^1-Q^-$, quatre ligands $\mu_2:\eta^2\eta^1-Q^-$ et deux ligands $\mu_3:\eta^3\eta^1-Q^-$. Comme le montre la Figure 25, les propriétés magnétiques de ces complexes sont de nature antiferromagnétique.^[53]

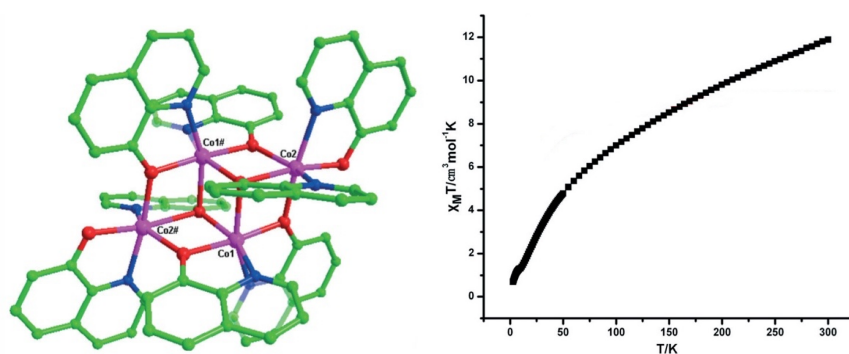


Figure 25. (a) Structure avec un cœur double cubane incomplet.
(b) évolution du produit χT par la température

Aussi, Zafar et coll. Ont synthétisé deux autres molécules avec un cœur M_6E_4 , $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-dea})_2(\text{bipy})_4]4\text{Cl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1) et $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-dea})_2(\text{Phen})_4]4\text{Cl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2) (CCDC, Refcode. LIGHOA ; LIGHIU), les deux composés présentent cette fois une unité moléculaire cuboidal à valence mixte ($\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$) où chaque ion cobalt adopte une géométrie octaédrique déformée. Les interactions magnétiques sont de nature ferromagnétiques faibles.^[54]

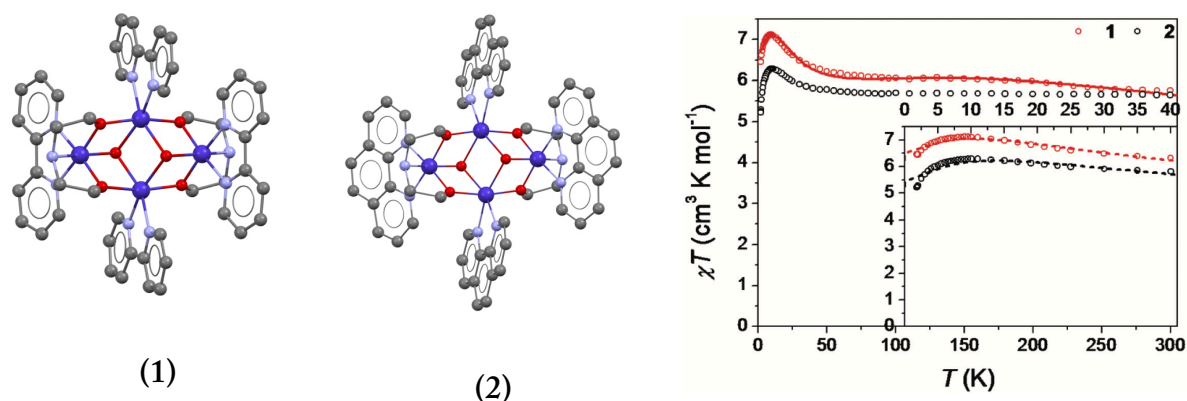


Figure 26. Structure des deux composés $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-dea})_2(\text{bipy})_4]4\text{Cl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-dea})_2(\text{Phen})_4]4\text{Cl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et l'évolution en température du produit χT .

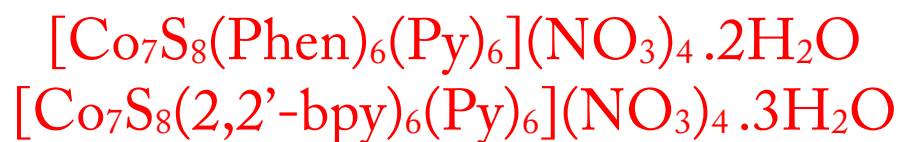
IV. Références :

- [1]. Kahn, O. *Molecular magnetism*. VCH: (1993).
- [2]. Boča, R. *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier Science: (1999).
- [3]. Lévy, L. P. *Magnétisme et supraconductivité*. EDP Sciences: (2012).
- [4]. Verdaguer, M.; Gatteschi, D. *Cr Chim*, 11 (10), 1083-1084, (2008).
- [5]. Smart, L., *et al.* *Introduction à la chimie du solide*. Masson: (1997).
- [6]. Stefanita, C.-G. *Magnetism Basics and Applications*. Springer Berlin Heidelberg: (2012).
- [7]. McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology*. Elsevier Pergamon: (2004).
- [8]. Hosseinian, S. R., *et al.* *Dalton Transactions*, 42 (15), 5355-5366, (2013).
- [9]. Chen, Q., *et al.* *Chemistry of Materials*, 22 (6), 2114-2119, (2010).
- [10]. Zhang, K., *et al.* *Dalton Transactions*, 42 (15), 5439-5446, (2013).
- [11]. Wang, H.-S.; Song, Y. *Inorganic Chemistry Communications*, 35 (0), 86-88, (2013).
- [12]. Groom, C. R., *et al.* *Acta Crystallographica Section B*, 72 (2), 171-179, (2016).
- [13]. Oshio, H.; Nakano, M. *Chemistry – A European Journal*, 11 (18), 5178-5185, (2005).
- [14]. Ghisolfi, A., *et al.* *Dalton Transactions*, 43 (21), 7847-7859, (2014).
- [15]. Deng, L., *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 131 (31), 11213-11221, (2009).
- [16]. Chakrabarti, M., *et al.* *Inorganic Chemistry*, 50 (10), 4322-4326, (2011).
- [17]. Cotton, F. A. *Inorganic Chemistry*, 3 (9), 1217-1220, (1964).
- [18]. Lippard, S. J. *Progress in Inorganic Chemistry*. Wiley: (1993).
- [19]. Sykes, A. G. *ADVANCES IN INORGANIC CHEMISTRY*. Elsevier Science: (1992).
- [20]. Harris, S. *Polyhedron*, 8 (24), 2843-2882, (1989).
- [21]. Wang, F., *et al.* *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 641 (10), 1762-1766, (2015).
- [22]. Bizilj, K., *et al.* *Australian Journal of Chemistry*, 39 (7), 1035-1042, (1986).
- [23]. Ballester, L., *et al.* *Inorganic Chemistry*, 31 (11), 2053-2056, (1992).
- [24]. Atkins, A. J., *et al.* *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (21), 1662-1665, (1993).
- [25]. Blake, A. J., *et al.* *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19), 1983-1985, (1995).

- [26]. Halcrow, M. A., *et al. Inorganic Chemistry*, 34 (16), 4167-4177, (1995).
- [27]. El Fallah, M. S., *et al. Inorganica Chimica Acta*, 247 (2), 231-235, (1996).
- [28]. Escuer, A., *et al. Polyhedron*, 18 (6), 909-914, (1999).
- [29]. Tong, M.-L., *et al. Chemistry Letters*, 28 (10), 1087-1088, (1999).
- [30]. Clemente-Juan, J. M., *et al. Inorganic Chemistry*, 39 (24), 5515-5519, (2000).
- [31]. Liang, Q., *et al. Inorganic Chemistry Communications*, 13 (10), 1134-1136, (2010).
- [32]. Karmakar, S.; Khanra, S. *CrystEngComm*, 16 (12), 2371-2383, (2014).
- [33]. Massard, A., *et al. Dalton Transactions*, 43 (1), 42-46, (2014).
- [34]. Saha, S., *et al. Polyhedron*, 74 (0), 1-5, (2014).
- [35]. Petit, S., *et al. Inorganic Chemistry*, 51 (12), 6645-6654, (2012).
- [36]. Godbole, M. D., *et al. Inorganic Chemistry*, 45 (17), 6713-6722, (2006).
- [37]. Duraisamy, T., *et al. Journal of Materials Chemistry*, 9 (3), 763-767, (1999).
- [38]. Biagioli, M., *et al. Inorganic Chemistry Communications*, 2 (5), 214-217, (1999).
- [39]. Taft, K. L., *et al. Inorganic Chemistry*, 33 (7), 1510-1520, (1994).
- [40]. Sun, Z., *et al. Inorganic Chemistry*, 35 (23), 6640-6641, (1996).
- [41]. Cavaluzzo, M., *et al. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (2), 131-133, (1993).
- [42]. Igashira-Kamiyama, A., *et al. Inorganic Chemistry*, 48 (23), 11388-11393, (2009).
- [43]. Li, T., *et al. ChemInform*, 47 (13), no-no, (2016).
- [44]. Herskovitz, T., *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 69 (9), 2437-2441, (1972).
- [45]. Averill, B. A., *et al. Journal of the American Chemical Society*, 95 (11), 3523-3534, (1973).
- [46]. Zhou, H.-C.; Holm, R. H. *Inorganic Chemistry*, 42 (1), 11-21, (2003).
- [47]. Challen, P. R., *et al. Journal of the American Chemical Society*, 112 (6), 2455-2456, (1990).
- [48]. Bertrand, J. A., *et al. Inorganic Chemistry*, 18 (2), 230-233, (1979).
- [49]. Seisenbaeva, G. A., *et al. Polyhedron*, 22 (18), 2581-2586, (2003).
- [50]. King, P., *et al. Dalton Transactions*, (17), 2670-2676, (2004).
- [51]. Telfer, S. G., *et al. Inorganic Chemistry*, 45 (12), 4592-4601, (2006).
- [52]. Pattacini, R., *et al. Dalton Transactions*, 40 (40), 10526-10534, (2011).
- [53]. Zhang, X.-m., *et al. CrystEngComm*, 16 (13), 2570-2573, (2014).
- [54]. Siddiqi, Z. A., *et al. Dalton Transactions*, 42 (26), 9513-9522, (2013).

Chapitre II

Synthèse, Étude Structurale et Propriétés Physico-Chimiques de Nouveaux Complexes à Structures Cubanes de formules :



I. Introduction :

Les complexes de métaux de transition polynucléaires ont toujours reçu beaucoup d'attention en raison de leurs vastes gammes d'applications comme les propriétés biologiques, catalytiques et magnétiques.^[1-13] Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux composés à base de cobalt à structure cubane associé à deux ligands poly-pyridine. Ces composés ont été étudiés par diverses méthodes d'analyses usuelles en chimie inorganique : DRX sur poudre et monocristal, spectroscopies IR, UV-Visible, ATG/ATD ainsi que les mesures magnétiques sur SQUID. Des calculs DFT ont été réalisés pour confirmer les degrés d'oxydation des ions cobalt, enfin une étude par voltammétrie cyclique a été effectuée sur les deux composés afin d'étudier leurs propriétés redox.

II. Procédure générale de synthèses et microanalyse :

Les deux composés ont été synthétisés par voie solvothermale, dans le rapport stoechiométrique métal : ligand 1:1, pesés respectivement (0,291 g, 1 mmole) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et (0,15 g, 1 mmole) de l'acide thiomalique, introduits dans une chemise en téflon de 21 mL d'un autoclave, contenant 10 mL d'un mélange de solvant DMF/Py en proportion équimoléculaire. On y ajoute (0,117 g, 0,5 mmole) de 1,10-phenantroline pour (1) et (0,078g, 0,5 mmole) de 2,2'-bipyridine pour (2). Les réactions ont eu lieu sous une pression autogène à 120° pendant 72 heures. Après, les autoclaves sont retirés de l'étuve et refroidis dans un bain d'eau pendant une demi-heure. Les produits obtenus dans les deux cas sont des composés cristallins de couleur marron foncé, sous forme de monocristaux adaptés pour la diffraction des rayons X. Ces derniers sont filtrés, lavés avec du méthanol et séchés à l'air libre. Les rendements des réactions sont de 65 et 68 % respectivement. Les produits obtenus sont :



L'analyse élémentaire a été réalisée au service de microanalyse de l'université de Strasbourg (France). Les formules brutes données dans le **Tableau 2** ont été établies à partir des résultats de la diffraction des rayons X sur monocristal par les deux composés. L'analyse élémentaire vient confirmer la pureté et l'homogénéité des produits obtenus. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Résultats de l'analyse élémentaire des clusters.

Microanalyse Cluster 1			
Élément	C%	N%	H%
Mesuré	43.35	10.88	3.63
Calculé	42.72	11.32	3.58
Microanalyse Cluster 2			
Élément	C%	N%	H%
Mesuré	42.23	12.92	3.62
Calculé	43.52	12.40	3.16

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

III.1. Collecte des données :

Les cristaux des deux composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEX 2 CCD (Mo $K\alpha_1$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), en utilisant des scans de ω -2 θ à 100 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logiciel SAINT. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de $0,5^\circ$ en rotation oméga) exposées 15 secondes chacune. Les structures cristalline ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme (SHELXS-2017/1), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2017/1.^[14] L'absorption n'a pas été corrigée. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec le programme SHELXL-2017/1. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON.^[15] Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenues sont reportées dans le Tableau 2.

Chapitre II

Tableau 2. Données Cristallographiques des Clusters (1) et (2).

Composés	1	2
Formule chimique	C ₅₁ H ₄₅ Co _{3.5} N ₁₂ O ₁₂ S ₄	C ₄₅ H ₄₂ Co _{3.5} N ₁₁ O _{7.5} S ₄
Masse molaire	1352.50	1191.39
Système Cristallin	Trigonal	Monoclinique
Groupe d'espace	R-3	C2/c
<i>a</i> (Å)	22.629(5)	31.687(4)
<i>b</i> (Å)	22.629(5)	15.4887(18)
<i>c</i> (Å)	17.536(5)	24.488(3)
α (°)	90.000(5)	90
β	90.000(5)	117.845(6)
γ	120.000(5)	90
<i>D</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.733	1.489
μ /mm ⁻¹	1.343	1.292
Couleur	Marron foncé	Marron foncé
Forme	Prisme	Prisme
Size/mm ³	0.15/0.19/0.17	0.14/0.21/0.17
<i>T</i> /K	100(2)	293.15(2)
<i>V</i> (Å ³)	7777(4)	10627(2)
<i>Z</i>	6	8
Θ _{min}	2.985	2.335
Θ _{max}	25.050	25.051
Refl Mesuré.	15157	79647
Refl Independent.	3045	9297
Réflexions utilisées	2632	6618
<i>R</i> _{int}	0.0217	0.0494
Paramètres	270	648
Restreints	0	17
$\Delta\rho$ _{max} [e/Å ³]	1.405	1.117
$\Delta\rho$ _{min} [e/Å ³]	-0.836	-0.565
GooF	1.065	1.118
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1268	0.1906
<i>wR</i> ₂	0.1213	0.1736
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0544	0.0804
<i>R</i> ₁	0.0471	0.0587

III.2. Descriptions des structures :

L'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que les deux composés cristallisent sous la forme d'un cluster centrosymétrique heptanucléaire Co₇ à valence mixte Co^{II}/Co^{III} avec une structure double-cubane avec les formules générales [Co₇S₈(phen)₆(py)₆](NO₃)₄ · 2H₂O (**1**) et [Co₇S₈(2,2'-bpy)₆(py)₆](NO₃)₄ · 3H₂O (**2**). Le composé (**1**) cristallise dans le groupe d'espace R-3 (N° 148) du système trigonal, alors que le composé (**2**) cristallise dans le groupe d'espace C2/c (N° 15) du système monoclinique.

L'unité asymétrique du complexe (**1**) est constituée de deux ions cobalt cristallographiquement indépendants avec une multiplicité de 1 et 0.16 et de deux anions thio (S²⁻) avec une multiplicité de 1 et 0.33, avec un ligand phenanthroline et une molécule de pyridine en plus deux molécule d'eau de solvation et un anion nitrate libre. Alors que l'unité asymétrique du complexe (**2**) est composée de la moitié du cluster métallique final, soit : quatre ions cobalt avec une multiplicité de 0.5 pour le cobalt central et 1 pour les trois cobalt périphériques, ses ions cobalt sont pontés par quatre anions thio (S²⁻) et occupent alternativement les sommets du cube, où chaque ion cobalt périphérique est coordonné à un ligand 2,2'-bipyridine et une molécule de pyridine, en plus de deux anions nitrate et trois molécules d'eau de solvation, comme le montre la Figure 1 et 2.

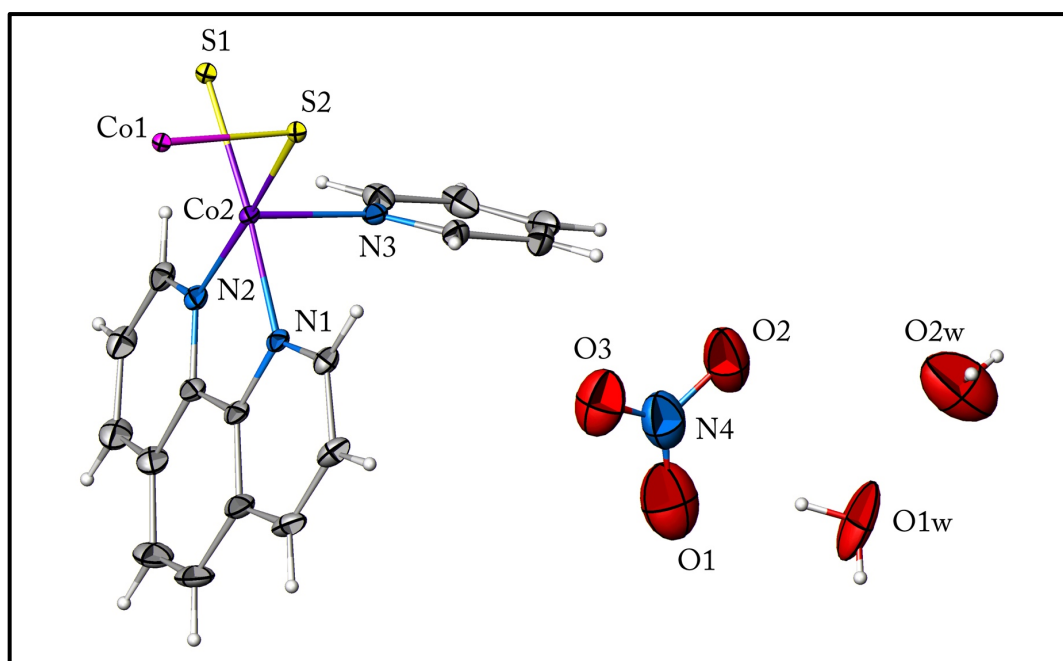


Figure 1. Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du composé [Co₇S₈(phen)₆(py)₆](NO₃)₄ · 2(H₂O).

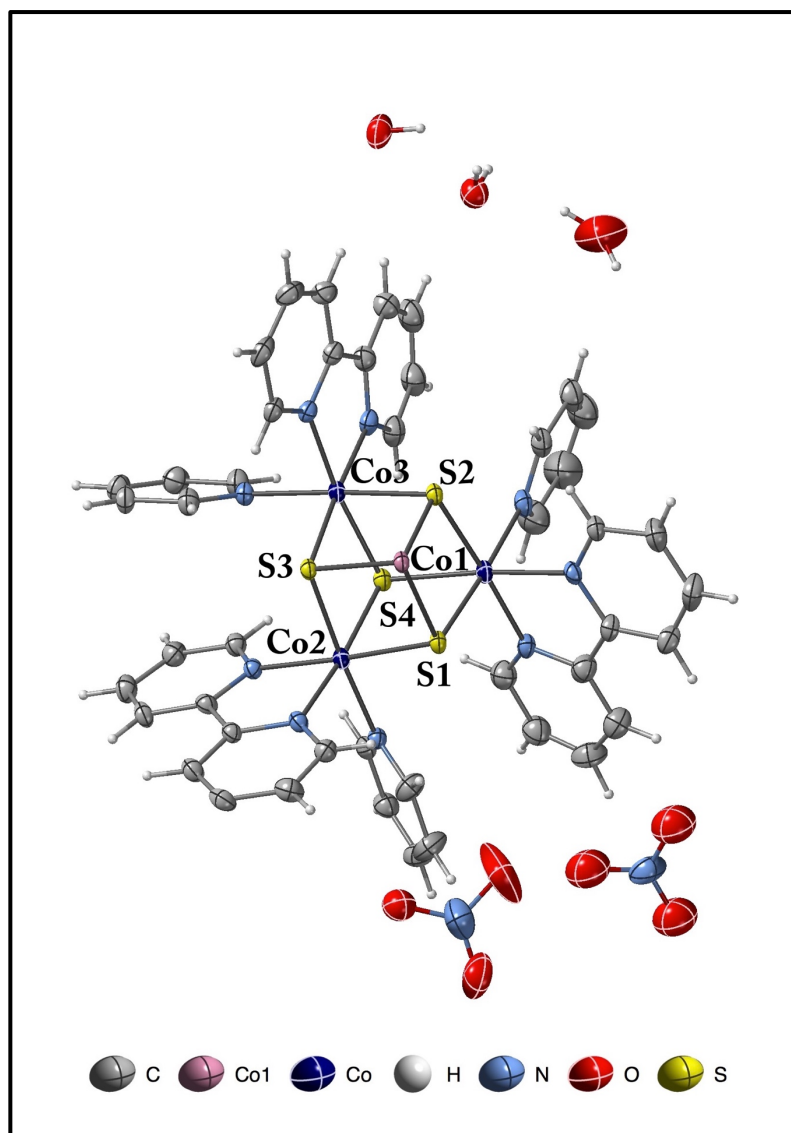
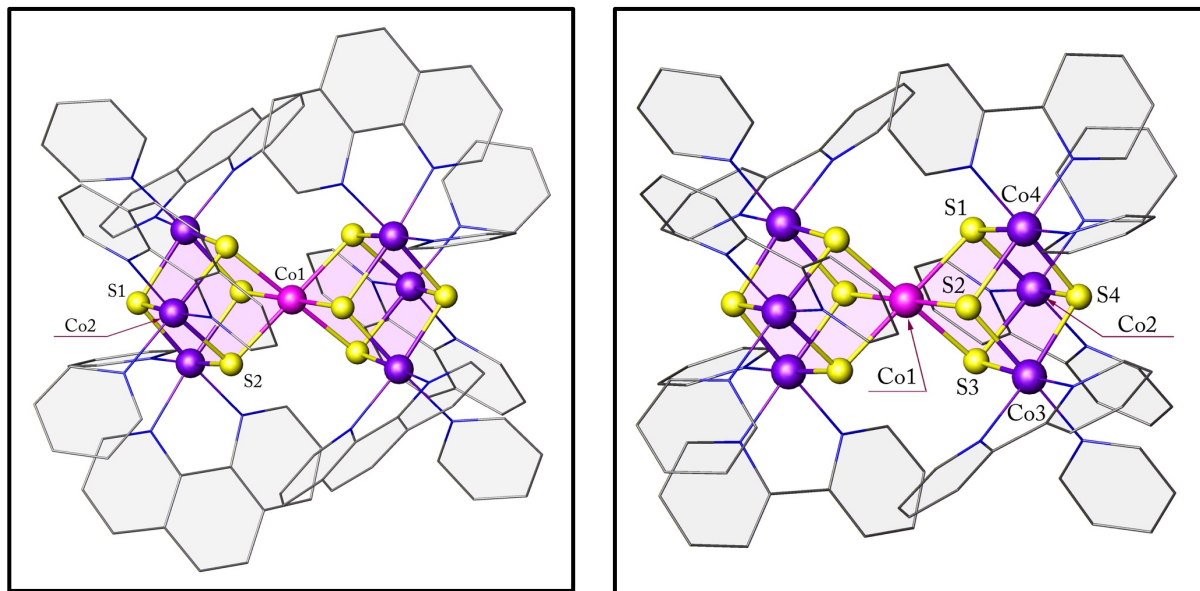


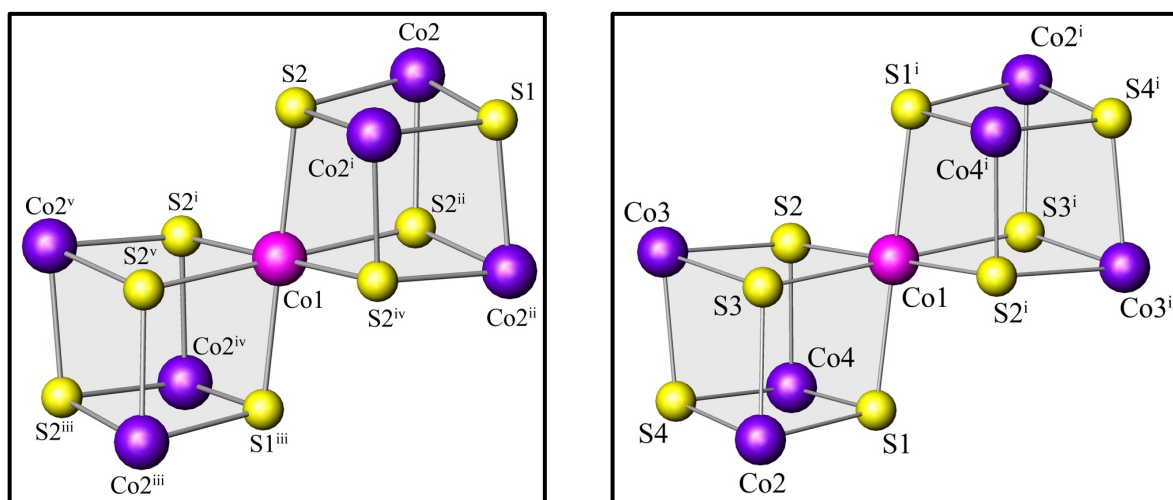
Figure 2. Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du composé $[Co_7S_8(2,2'-bpy)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 3H_2O$.

Dans les deux composés, la moitié du cluster est générée par symétrie pour donner des clusters héptanucléaire chargé (4+), dans lesquels l'ion central Co1 (II) occupe une position spéciale ; il est situé sur un centre d'inversion à (1, 0, 1) et (0.25, 0.75, 0) pour les complexes 1 et 2 respectivement, ces derniers centres métalliques adoptent des géométries octaédriques formées par les six anions de thio qui les entourent, alors que les ions périphériques Co(III) qui adoptent aussi une géométrie octaédrique sont coordonnés par deux atomes d'azote du ligand bidentate 1,10-phenanthroline ou 2,2'-bipyridine et un atome d'azote de la molécule de pyridine et trois anions thio (S^{2-}).

Nous pouvons dire enfin, que les deux clusters Co7 peuvent être décrits comme un agencement de deux cubes $[Co_4S_4]$, avec la mise en commun d'un sommet métallique Co(II) (Figure 3).



(A)



(B)

Figure 3. (A) Unité symétrique des clusters (1) et (2), Les atomes d'hydrogène et les nitrates sont omis pour plus de clarté, (B) Le cœur $[Co_7S_8]$.

Chapitre II

Le cœur héptanucléaire dans les deux clusters, est légèrement distordu, cela se traduit à travers :

✓ Les distances Métal...Métal : Le composé (1) affiche une distance Co...Co de 3.36 Å, et le composé (2), affiche des distances moyennes de 3.380 Å et 3.349 Å (Tableau 3 et 4).

Tableau 3. Distances métal...métal (Å) au sein du cluster (1).

M...M (Cluster 1)	Longueur de liaison, Å
Co1...Co2	3.366 Å
Co2... Co2	3.363 Å

Tableau 4. Distances Métal...Métal (Å) au sein du cluster (2).

M...M (Cluster 2)	Longueur de liaison, Å	M...M Cluster 2	Longueur de liaison, Å
Co1... Co3	3.399 Å	Co2... Co3	3.345 Å
Co1... Co4	3.376 Å	Co3... Co4	3.354 Å
Co2... Co4	3.370 Å		
Co1...Co2	3.377		

✓ Les distances Soufre...Soufre : sont en moyenne de 2.955 Å pour le composé (1), par contre dans le composé (2) elles se divisent en deux groupes : deux longues de 2.97 Å et quatre courtes en moyenne de 2.95 Å. Ces distances sont plus courtes par rapport aux distances Métal...Métal (Tableau 5 et 6).

Tableau 5. Distances Anion...Anion (Å) au sein du cluster (1).

S...S (Cluster 1)	Longueur de liaison, Å
S1...S2	2.944 Å
S2... S2	2.967 Å

Tableau 6. Distances Anion...Anion (Å) au sein du cluster (2).

S...S (Cluster 2)	Longueur de liaison, Å	S...S Cluster 2	Longueur de liaison, Å
S1... S3	2.973 Å	S2... S3	2.954 Å
S1... S2	2.967 Å	S3... S4	2.959 Å
		S1... S4	2.948 Å
		S2... S4	2.946 Å

✓ Les liaisons Métal...Soufre : Les longueurs de liaison Co1-S sont légèrement plus longues que celles observées pour les ions Co de périphérie voir **Tableau 7** et **8**.

Tableau 7. Longueurs de liaisons Métal-Soufre (Å) au sein du cluster (1).

M-S (Cluster 1)	Longueur de liaison, Å	M-S	Longueur de liaison, Å
Co1-S2	2.2694(12)	Co1-S2_e	2.2694(12)
Co1-S2_a	2.2694(14)	Co2-S1	2.2483(12)
Co1-S2_b	2.2694(12)	Co2-S2	2.2235(13)
Co1-S2_c	2.2694(12)	Co2-S2_b	2.2345(16)
Co1-S2_d	2.2694(14)		

Code de symétrie : $a = 1-y, -1+x-y, z$; $b = 2-x+y, 1-x, z$; $c = 2-x, -y, 2-z$; $d = 1+y, 1-x+y, 2-z$; $e = x-y, -1+x, 2-z$.

Tableau 8. Longueurs de liaisons Métal-Soufre (Å) au sein du cluster (2).

M-S (Cluster 2)	Longueur de liaison, Å	M-S	Longueur de liaison, Å
Co1-S1	2.2757(12)	Co2-S1	2.2319(15))
Co1-S2	2.2683(14)	Co2-S2	2.2490(14)
Co1-S3	2.2701(12)	Co2-S4	2.2353(13)
Co1-S1_a	2.2757(12)	Co3-S1	2.2440(13)
Co1-S2_a	2.2683(14)	Co3-S3	2.2281(13)
Co1-S3_a	2.2701(12)	Co3-S4	2.2392(15)
		Co4-S2	2.2196(13)
		Co4-S3	2.2553(15)
		Co4-S4	2.2449(13)

Code de symétrie : $a = 1-y, -1+x-y, z$.

✓ Les angles de liaison Métal-Soufre-Métal : Tous les angles de liaison Co-S-Co sont supérieurs à 90°, ils sont en moyenne de 97° pour les deux clusters ce qui conduit à des distorsions dans le cœur hépatnucléaire.

Selon la banque de données CSD 2018 ^[16], seulement deux composés homonucléaires présentant la même architecture avec des ponts soufrés ont été observés, le premier à base de molybdène qui a été publié par Shibahara et *al.* en 1987 (REF code : FILJUF)^[17] et le deuxième à base de vanadium publié en 2016 par Tianyang et *ces coll.* (REF code : ZAFDAO).^[18]

Le cluster (1) est arrangé sous forme d'hexagones qui forment des couches parallèles au plan (ab), dans cette maille hexagonale la distance entre les centres métallique Co1 est de 22.629 Å au sein de la même couche et de 5.845 Å entre les couches (Figure 4 et 5).

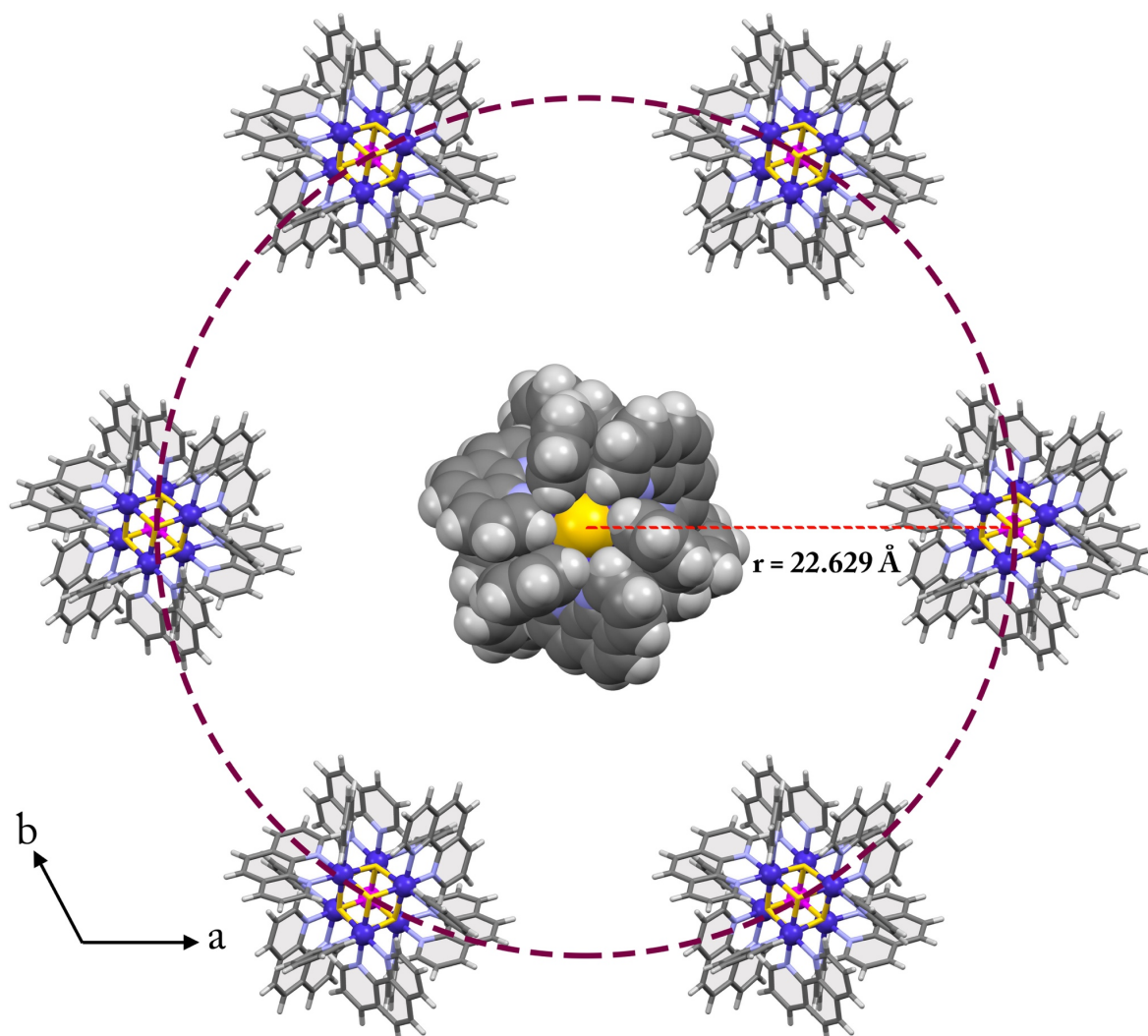


Figure 4. Représentation de la couche Hexagonale du cluster (1) dans le plan (ab).

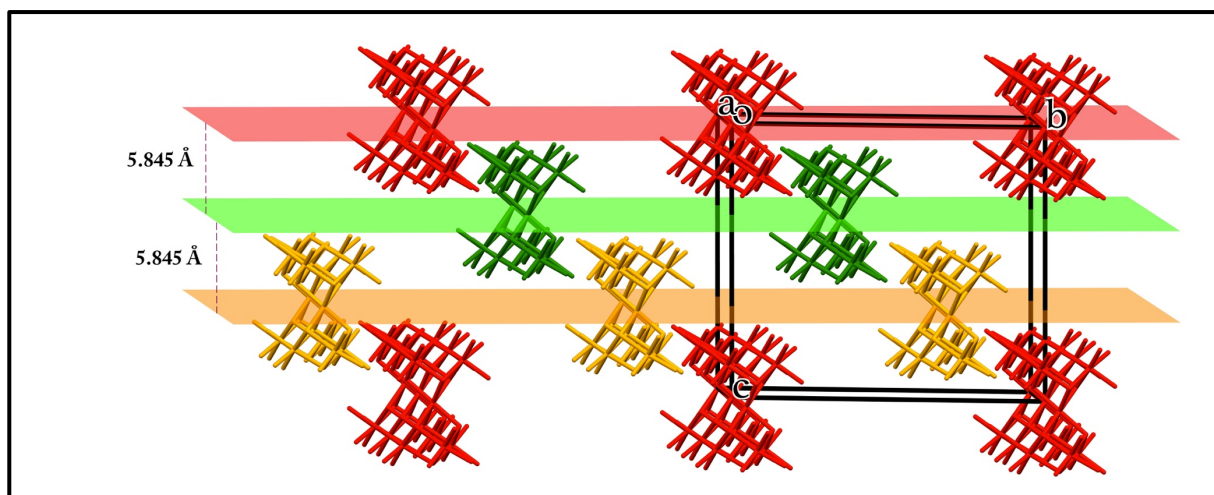


Figure 5. Empilement de la structure du composé (1). Les atomes de carbone et hydrogène ont été volontairement omis par soucis de clarté.

La Figure 6 présente l'empilement du cluster (2) selon le plan (ab), la structure de ce complexe se développe sous forme de couches parallèles au plan (bc).

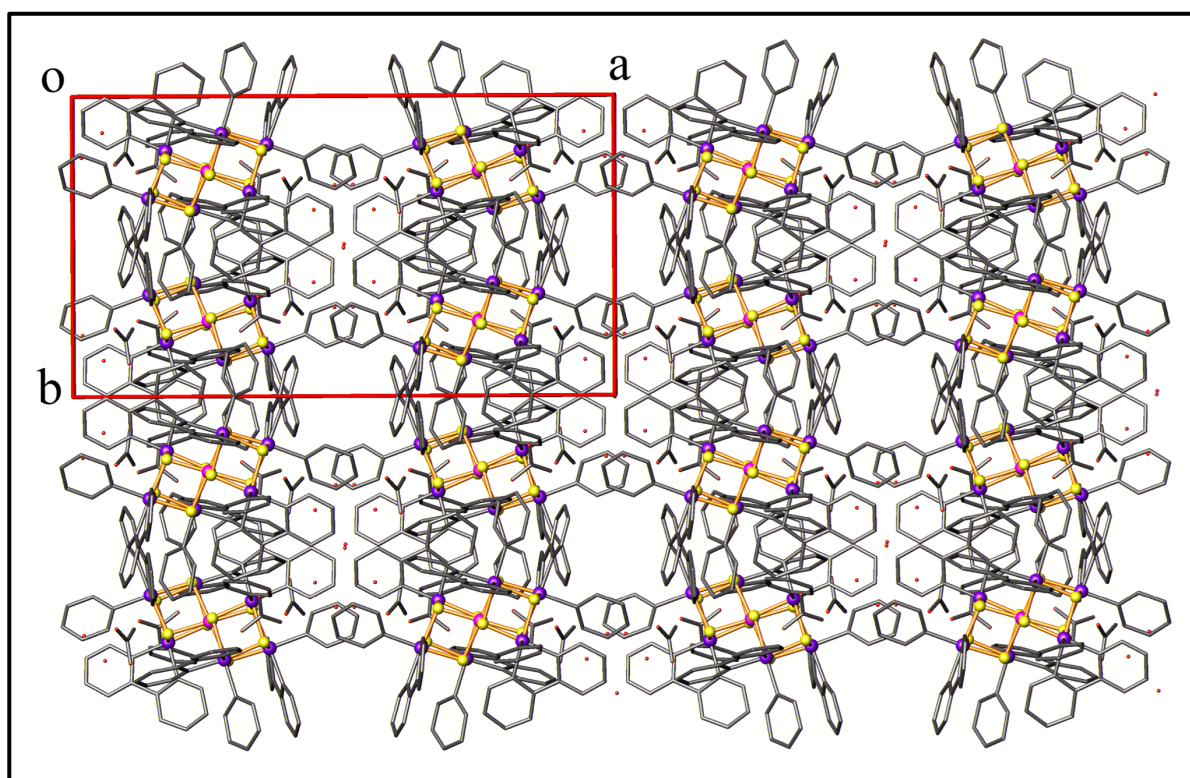


Figure 6. Empilement de la structure du composé (2). Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de clarté.

Les distances Co1...Co1 entre les clusters dans la même couche varie de 14.488 Å à 15.489 Å alors que, entre les couches elle est de 14.01 Å comme le montre la **Figure 7**.

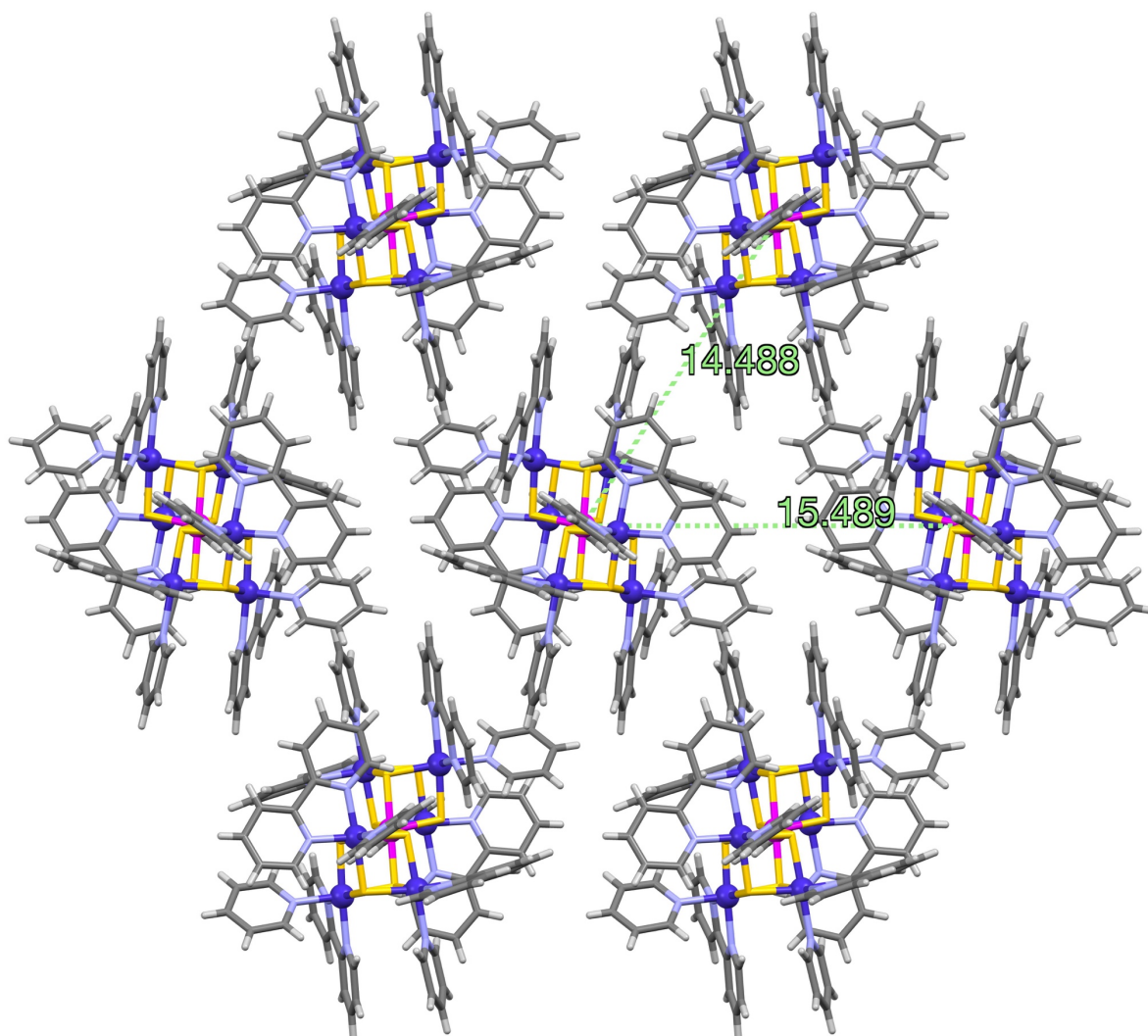


Figure 7. *Empilement de la structure du composé (2).*

Nous signalons que la structure du composé (2) contient des vides (solvent accessibles voids). Cependant, l'emplacement des molécules de solvant désordonnées ne pouvait pas être déterminé par un affinement simple, ce vide correspond à trois molécules d'eau qui a été calculé avec le programme PLATON (SQUEEZE) ^[19]. Le solvant squeezé (c'est-à-dire corrigé pour les effets dû au nuage électronique diffus) occupe un volume de 359Å³, soit 3.4 % du volume de la maille. Ce vide est représenté sur la **Figure 8** et **9** en utilisant le logiciel MERCURY v3.10.

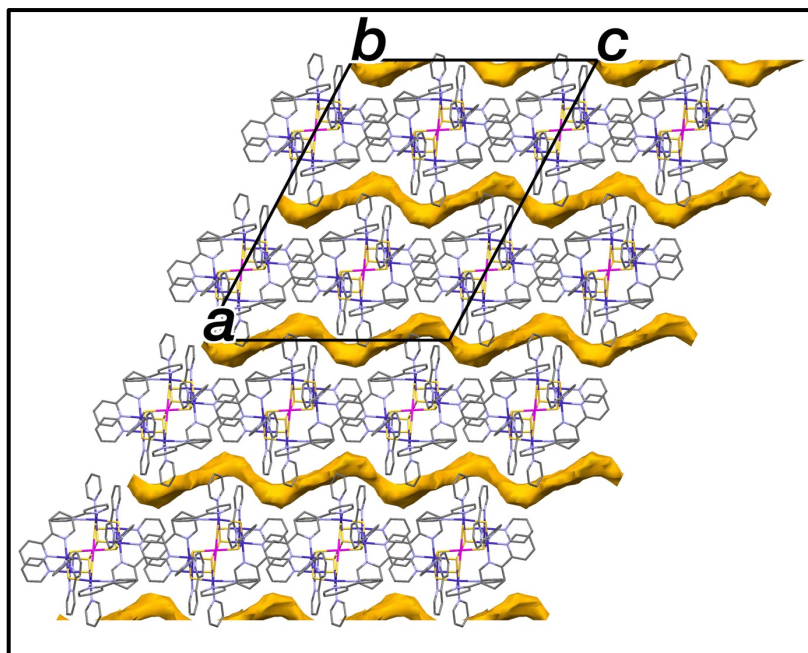


Figure 8. La structure cristalline du cluster (2) avec des espaces vides s'étendant parallèlement à l'axe c , les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de clarté.

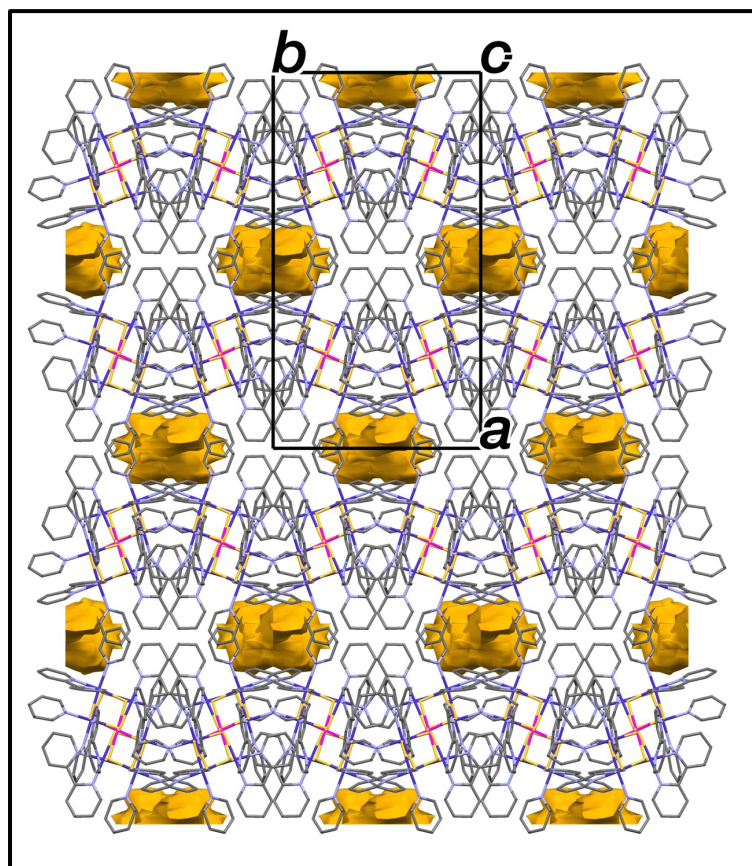


Figure 9. Représentation des vides selon le plan (ab) .

La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par le biais d'un réseau de liaisons intermoléculaires de type C—H...O. Les liaisons hydrogène intermoléculaires dans le composé (**1**) sont observées entre l'atome de carbone C6 et l'oxygène O3 *via* l'hydrogène H6 [C6...O3 = 3.324(8) Å, et un angle C1—H6...O3 = 148°] et entre le carbone C9 et l'oxygène O2 *via* l'hydrogène H9 [C9...O2 = 3.275(8) Å, et un angle C1—H9...O2 = 161°] et entre le carbone C14 et l'oxygène O2 *via* l'hydrogène H14 [C14...O2 = 3.361(9) Å, et un angle C1—H14...O2 = 154°] (Figure 10).

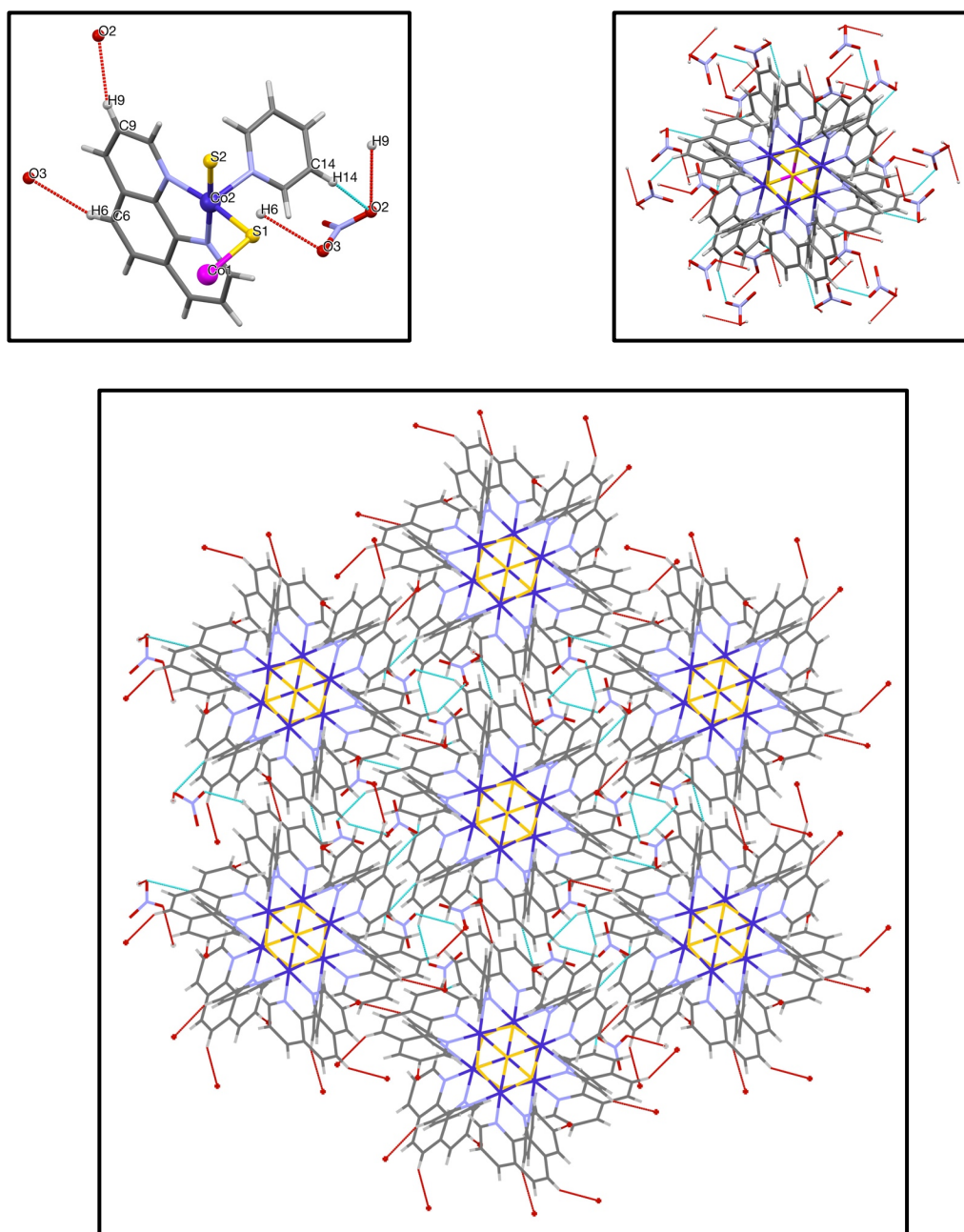


Figure 10. Représentation des liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du complexe (**1**)

Dans le composé (2) nous observons plus de liaison hydrogène que pour le composé (1) forment un réseau tridimensionnel.

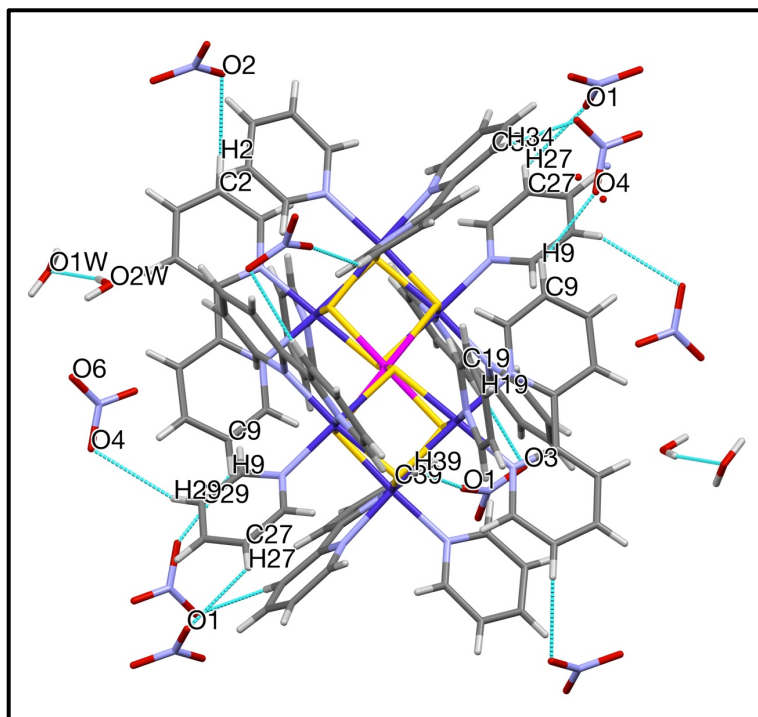


Figure 11. Représentation des liaisons hydrogène du complexe (2).

L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans ces deux clusters a été généré par le programme PLATON et sont résumées dans le Tableau 9 et Tableau 10, respectivement.

Tableau 9. Les liaisons hydrogène dans le cluster (1).

Donneur---H...Accepteur	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C6—H6...O3 ^{vi}	0.95	2.48	3.324(8)	148.00
C9—H9...O2 ^{vii}	0.48	2.36	3.275(8)	161.00
C14—H14...O2	0.95	2.48	3.361(9)	154.00

Codes de symétrie : (vi) $-x+7/3, -y-1/3, -z+5/3$; (vii) $x-y-1/3, x-5/3, -z+4/3$.

Tableau 10. Les liaisons hydrogène dans le cluster (2).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O2W—H2wb...O1w	0.85	2.13	2.951 (14)	162
O1W—H1wa...O2w	0.85	2.47	2.951 (14)	117
C2—H2...O2 ⁱⁱ	0.93	2.52	3.442 (10)	173
C8—H8...O4A ⁱⁱⁱ	0.93	2.44	3.29 (2)	152
C9—H9...O4 ⁱ	0.93	2.49	3.208 (16)	135
C9—H9...O4A ⁱ	0.93	2.53	3.18 (3)	127
C17—H17...O6A ^{iv}	0.93	2.36	3.08 (4)	134
C19—H19...O3 ^v	0.93	2.56	3.484 (9)	174
C27—H27...O1	0.93	2.51	3.193 (9)	130
C29—H29...O4A ^{vi}	0.93	2.56	3.44 (3)	158
C34—H34...O6	0.93	2.32	3.140 (15)	147
C34—H34...O6A	0.93	2.28	2.96 (4)	130
C39—H39...O1 ^{vii}	0.93	2.52	3.321 (9)	145

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

IV. Étude par DRX sur poudre :

Les diagrammes de diffraction RX sur poudre, présentés sur les **Figures 12** et **13**, ont été enregistrés pour vérifier la pureté de nos composés. Les diffractogrammes mesurés sont bien adaptés au simulés générés à partir des résultats obtenus à partir des données de diffraction des rayons X sur un monocristal.

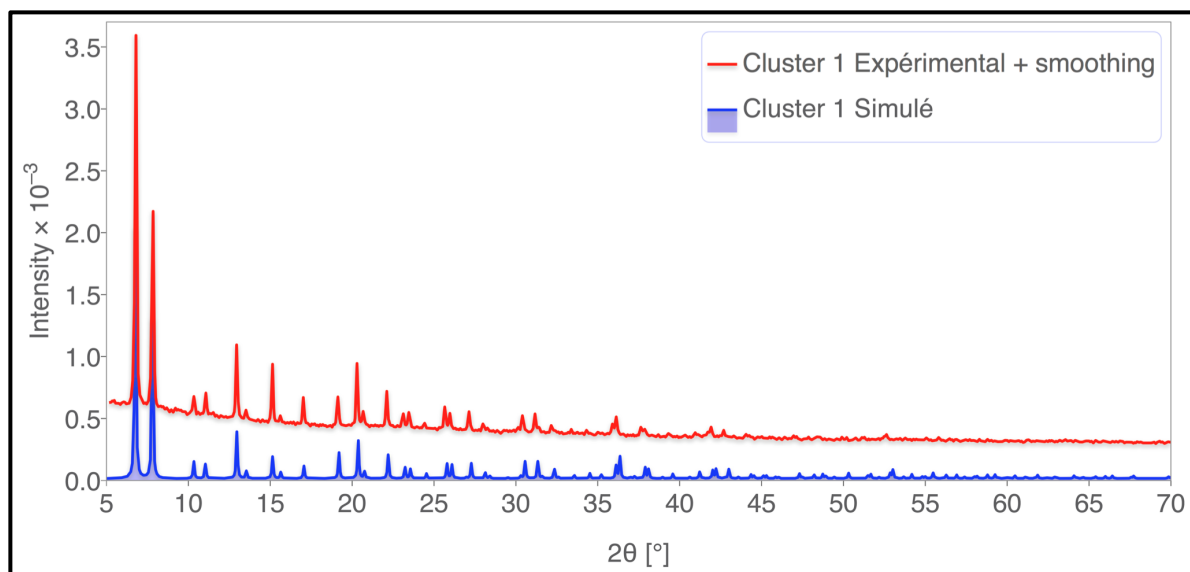


Figure 12. Diagrammes de diffraction RX simulé et expérimental du cluster (1)

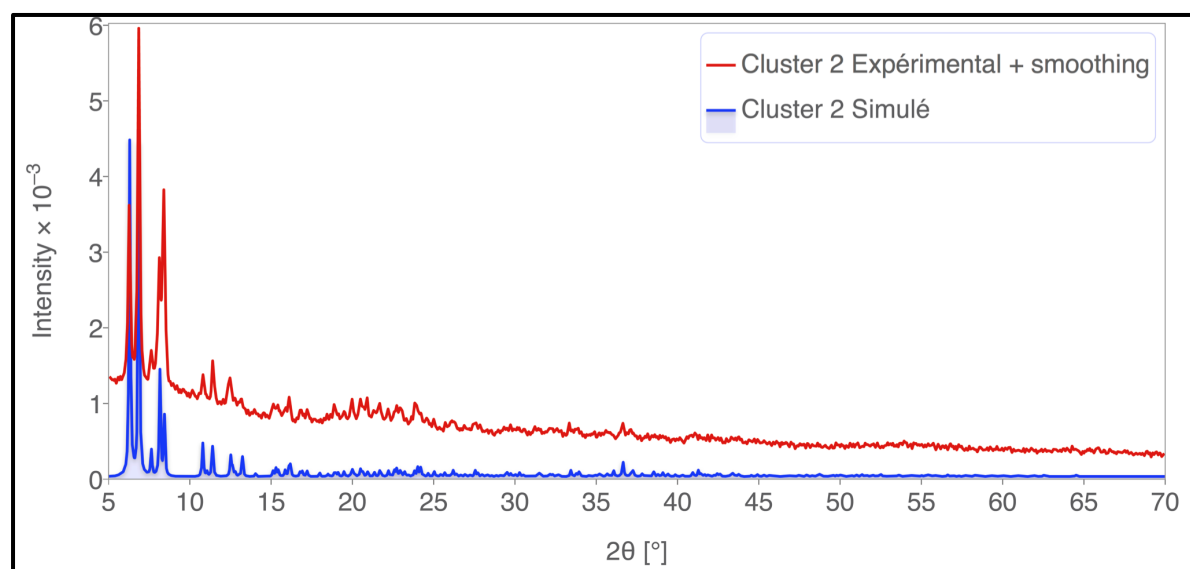


Figure 13. Diagrammes de diffraction RX simulé et expérimental du cluster (2)

V. Étude par Spectroscopie IR :

Les spectres infrarouges des complexes et des ligands sont enregistrés dans la gamme de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} (Figure 14 et Figure 15). Après l'examen des spectres IR des complexes en comparaison avec ceux des ligands, nous remarquons dans les deux spectres des clusters la présence d'une bande large vers 1330 cm^{-1} correspondant à la vibration des anions nitrates $\nu(\text{NO}_3^-)$,^[20-21] et des bandes vers 3060 cm^{-1} qui appartiennent à la vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ aromatique des ligands.^[22] Le Tableau 11 résume les bandes caractéristiques des clusters (1) et (2) ainsi que leurs ligands.

Tableau 11. Les bandes IR caractéristique des clusters (1) et (2) ainsi que leurs ligands.

	1,10-phenanthroline	2,2'-bipyrididne	Cluster 1	Cluster 2
Molécule d'eau $\nu(\text{O-H})$ (cm^{-1})	3377 (b)	-	3403 (b)	3387 (b)
$\nu(\text{C-H})$ aromatique (cm^{-1})	3066 (w)	3055 (w)	3063 (w)	3078 (w)
$\nu(\text{C=N})$ (cm^{-1})	1651 (w)	1578 (s) 1556 (s)	1512 (w) 1487 (w)	1488 (w) 1471 (w)
$\nu(\text{C=C})$ (cm^{-1})	1587 (w) 1562 (w) 1218 (w)	1450 (m), 1415 (m), 1250 (m)	1600 (w) 1444 (w) 1425 (w)	1600 (w) 1442 (w)
$\delta(\text{C-H})$ hors plan (cm^{-1})	737 (s)	754 (s)	849 (s), 774 (s) 737(s)	829 (m) 695 (s)
NO_3^- (cm^{-1})	-	-	1326 (b) 850 (m)	1334 (b) 829 (m)

(b) : large, (s) : forte, (m) : modérée, (w) : faible.

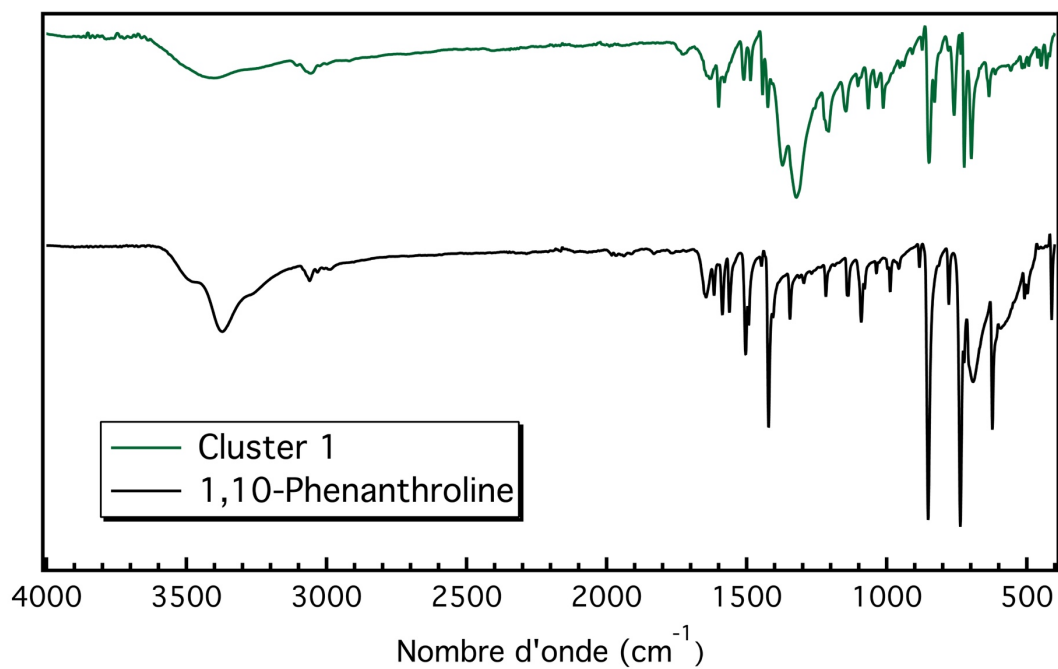


Figure 14. Superposition des Spectres IR du composé (1) ainsi que le ligand 1,10-phenanthroline.

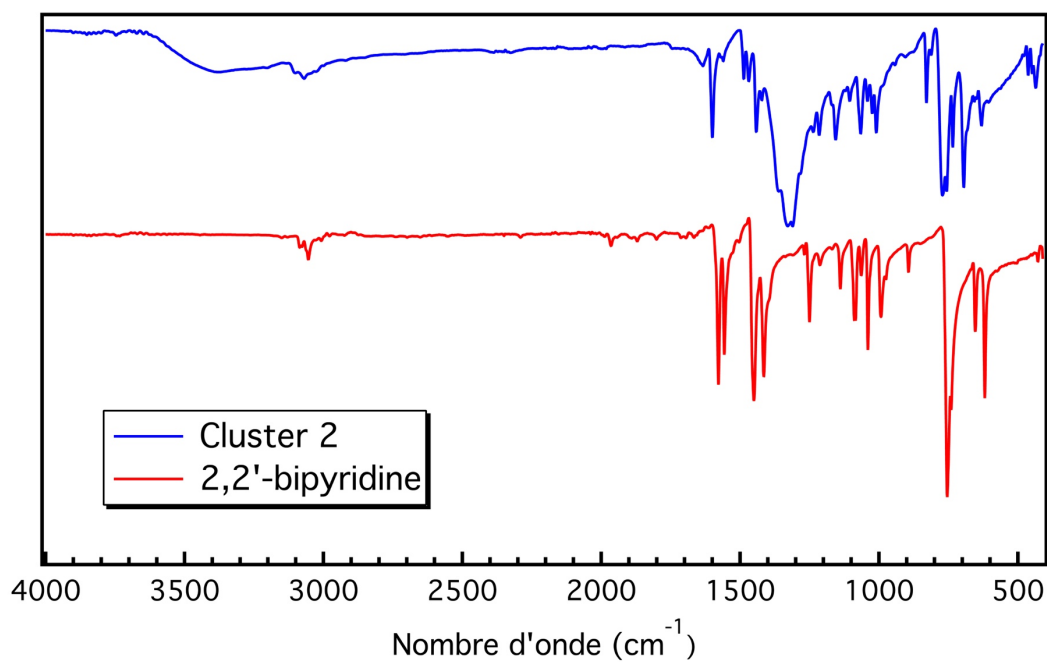


Figure 15. Superposition des Spectres IR du composé (2) ainsi que le ligand 2,2'-bipyridine.

VI. Spectroscopie UV-visible :

Les spectres d'absorptions électroniques UV-Visible des composés (1) et (2) ont été enregistrés sur les deux échantillons à l'état liquide dans le DMSO (montré en trait plein rouge), ensuite dans le DMSO (Image 1), en présence de l'électrolyte Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6) (montré en trait plein bleu). Nous remarquons que les spectres présentent une bande dans la gamme 410 - 500nm, cette bande peut être attribuée à la transition $\pi-\pi^*$. (Figure 16 et Figure 17).

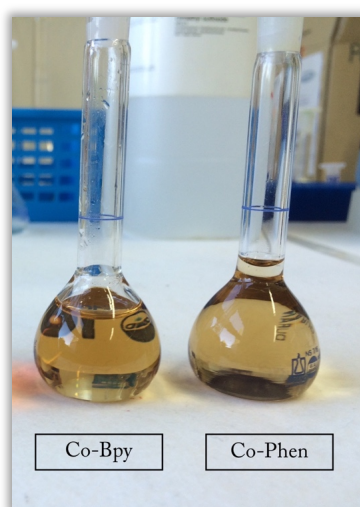


Image 1. Les solutions des clusters (1) et (2) dans le DMSO.

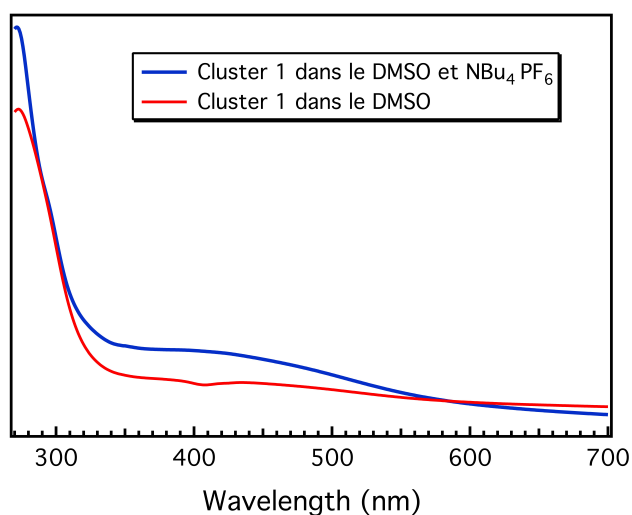


Figure 16. Spectres UV-visible du Cluster (1) à température ambiante.

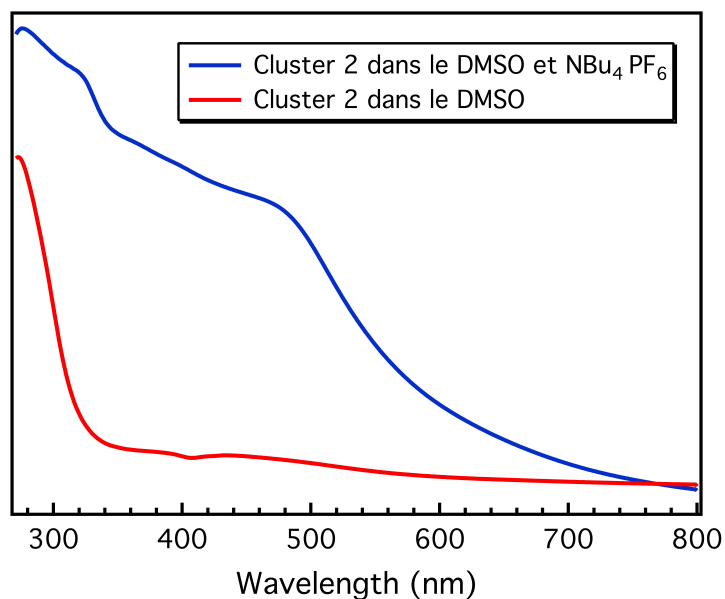


Figure 17. Spectres UV-visible du Cluster (2) à température ambiante.

VII. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (TG) :

L'analyse thermogravimétrie a été effectuée sous air entre la température ambiante et 900°C à une vitesse de 5°C / min. Sur la **Figure 18** et la **Figure 19** sont présentées les courbes ATG/ATD en fonction de la température, pour le cluster (1), nous constatons une première perte vers 90°C de 6.8% de la masse initiale, qui correspond à deux molécules d'eau de solvation, une deuxième perte de 21.47% est observée à 300°C qui correspond à la perte de l'anion (NO_3^-) et d'une molécule ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Après un chauffage supplémentaire, entre 350 et 750°C nous observons une perte de 55% qui correspond à la décomposition du complexe et la formation de l'oxyde de cobalt correspondant (Co_3O_4), cette décomposition est accompagnée par un pic exothermique vers 530°C, ce processus correspond bien avec la courbe ATG.

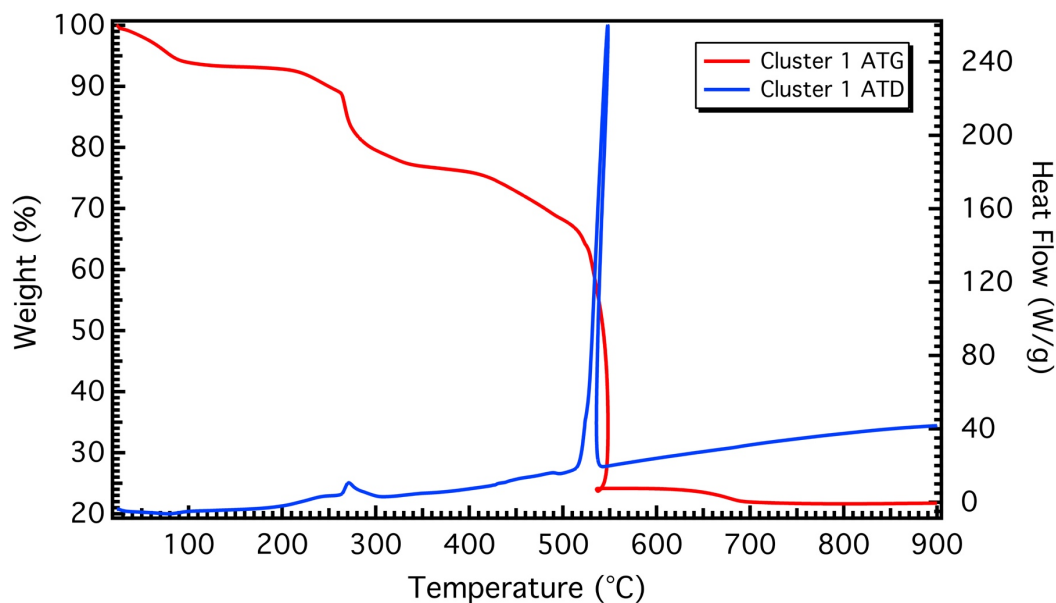


Figure 18. Courbes ATG/ATD du cluster $[Co_7S_8(phen)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$

La Figure 19 représente la courbe ATG du cluster (2). Ce complexe se décompose en trois étapes entre 100°C et 900°C. En considérant la formation de Co_3O_4 sous air à haute température, il faut 0.5 moles du cluster de cobalt pour former une mole de Co_3O_4 , nous avons en théorie une masse finale par rapport à la masse initiale de $M(Co_3O_4)/0.5M$ (Cluster de Co) = $240.79/(0.5 \cdot 2382.78) = 20.21\%$, en bon accord avec la masse finale de 20.46% mesurée. La décomposition totale du composé (2) est suivie de la formation de l'oxyde de cobalt de type Co_3O_4 . Cette bonne adéquation entre la masse finale obtenue par ATG et la masse calculée montre que la décomposition totale des clusters vers 700°C.

Sur la courbe ATD du cluster 2 (montrée en trait plein bleu), nous remarquons que la première perte du cluster se produit à une température de 240°C représenté par un pic exothermique suivi par un deuxième pic vers 320°C, trois autres pics exothermiques ont été observés aussi entre 450 et 550°C correspond à trois pertes successives dans la courbe ATG.

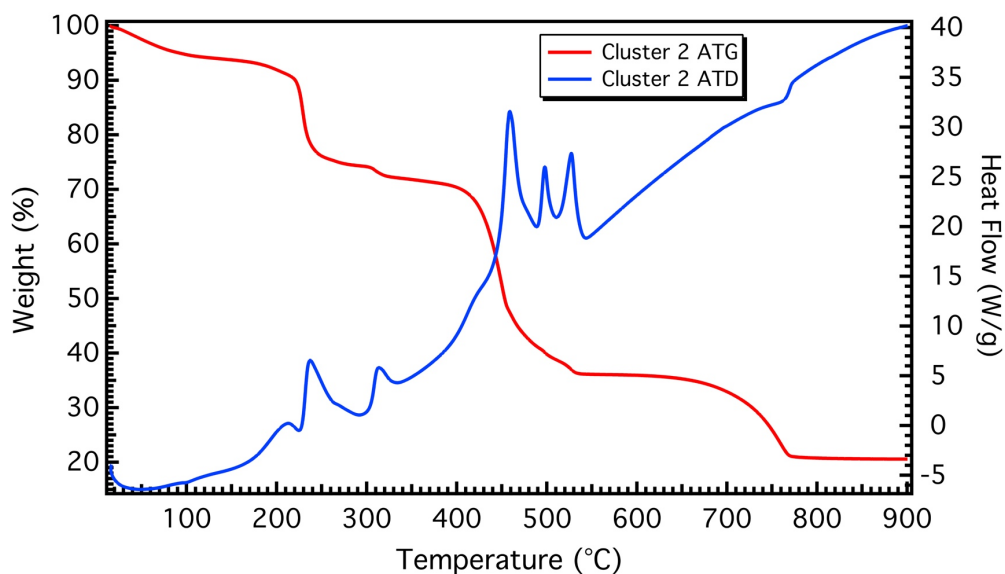


Figure 19. Courbes ATG/ATD du Cluster 2 $[Co_7S_8(2,2'-bpy)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 3.H_2O$

Les poudres calcinées à 900 °C ont été analysées par diffraction des rayons X sur poudre et sont identifiées par comparaison de leurs diffractogrammes avec ceux des composés références dans la base de données pdf-4+ 2017 établie par le centre international des données de diffraction (International Center for Diffraction Data (ICDD)) à l'aide du logiciel EVA. Les diffractogrammes confirment que la calcination finale des deux clusters conduit à la formation de l'oxyde de cobalt.

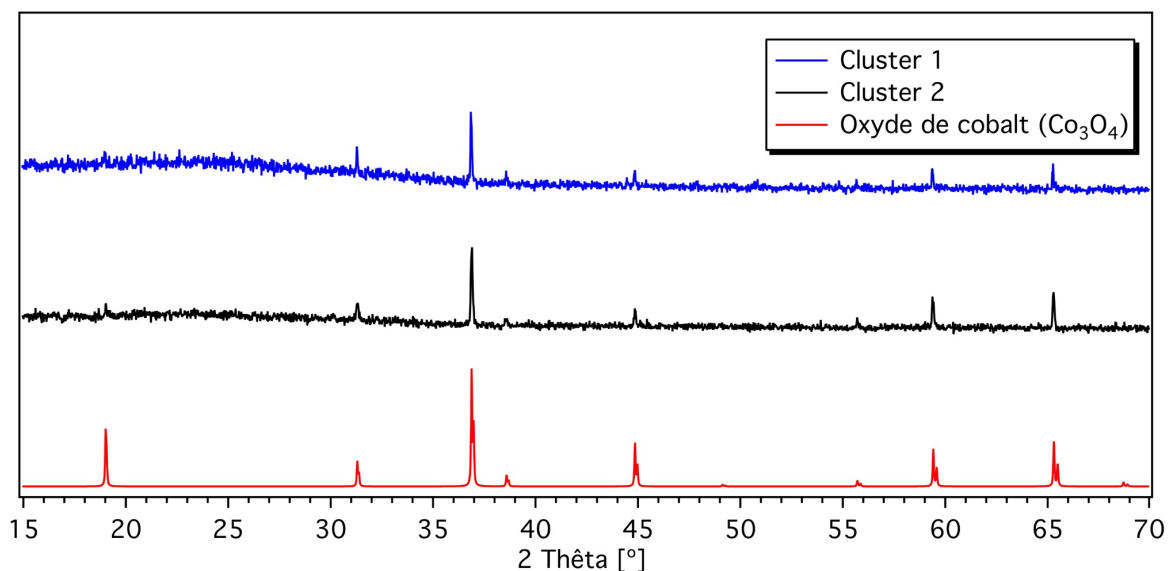


Figure 20. Diagrammes de diffraction RX simulé et expérimentale du cluster (1) et (2) après la calcination des produits.

VIII. Étude électrochimique des clusters :

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés redox des clusters en solution à l'aide de la technique voltamétrie cyclique (CV). Des tests de solubilité de ces clusters dans plus de 4 différents solvants ont été réalisés et le DMSO était le seul solvant qui a montré une bonne solubilité des composés. La solubilité est augmentée en présence de l'électrolyte Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6) suivi d'une sonication dans l'eau (Milli-Q), La vitesse de balayage est usuellement de 200 mV/s. Les résultats de voltamétrie cyclique ont été obtenus à l'aide d'un analyseur PST050 dans un support polarographique MDE150 Voltalab. Pour toutes les études électrochimiques, nous avons utilisé une cellule électrochimique non-divisée, comportant un montage standard à trois électrodes avec une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode.

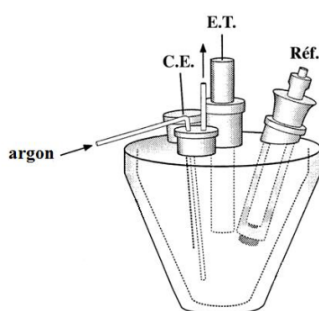


Schéma 1. Schéma du montage à trois électrodes, *E.T.* : électrode de travail ; *C.E.* : contre électrode ; *Réf.* : électrode de référence.

Le comportement électrochimique des clusters présente de nombreuses similitudes comme le montre les figures ci-dessous. Tous les voltamogrammes cycliques des cubanes présentent des vagues réversibles et irréversibles pour le système $[\text{Co}_1^{\text{II}}\text{Co}_6^{\text{III}}\text{S}_8]^{4+}/[\text{Co}_7^{\text{III}}\text{S}_8]^{5+}$. Le voltamogramme du cluster (1) montre trois processus électrochimiques irréversibles. En oxydation, on distingue un processus réversible qui peut être attribué au couple redox $[\text{Co}_1^{\text{II}}\text{Co}_6^{\text{III}}\text{S}_8]^{4+}/[\text{Co}_7^{\text{III}}\text{S}_8]^{5+}$, trois pics d'oxydation O1, O2 et O3 sont présents respectivement à -0.65, 0.462 et 1.38 V. Au balayage retour, nous distinguons deux pics de réduction R1 et R2 à -1.31 et -2.74 V, ce comportement est observé quelle que soit la vitesse de balayage (Figure 22).

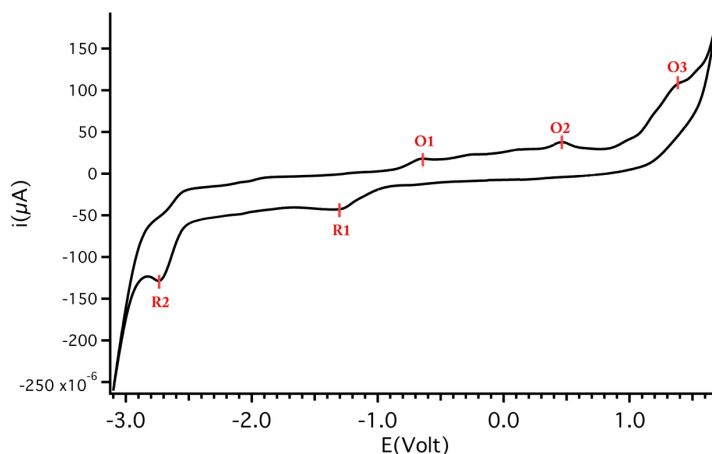


Figure 21. Voltampérogramme Cyclique de $[Co_7S_8(phen)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 2.H_2O$ 0,1M dans NBu_4PF_6 0,1M ; 200 mV/s ; 25 °C sous argon.

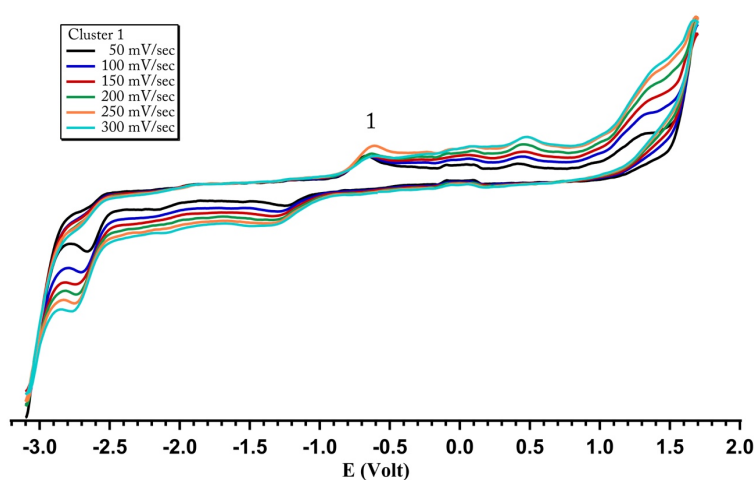


Figure 22. Voltampérogramme Cyclique de $[Co_7S_8(phen)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 2.H_2O$ 0,1M dans NBu_4PF_6 0,1M ; 50 à 300 mV/s ; 25 °C sous argon.

Le voltamogramme du cluster (2) a la même allure que celui de cluster (1). Nous remarquons la présence de trois pics anodiques, les pics d'oxydation O1, O2 et O3 sont présents respectivement à -2, -0.684 et 1.264 V. Au balayage retour, trois pics de réductions R1, R2 et R3 apparaissent également à -1.264, -2.132 et -2.854 V, respectivement. Les deux vagues réversibles de ce voltamogramme peuvent être attribuées au processus redox $[Co_1^{II}Co_6^{III}S_8]^{4+}/[Co_7^{III}S_8]^{5+}$ et $[Co_7^{III}S_8]^{5+}/[Co_1^{IV}Co_6^{III}S_8]^{6+}$, le troisième processus d'oxydation (O3) a eu lieu aux plus hauts potentiels, ce comportement est observé quelle que soit la vitesse de balayage. Par conséquent, la réduction du cluster est suivie d'une réaction chimique très rapide générant une espèce réduite qui s'oxyde à plus haut potentiel. Toutes les données sont répertoriées dans le *Tableau 12*.

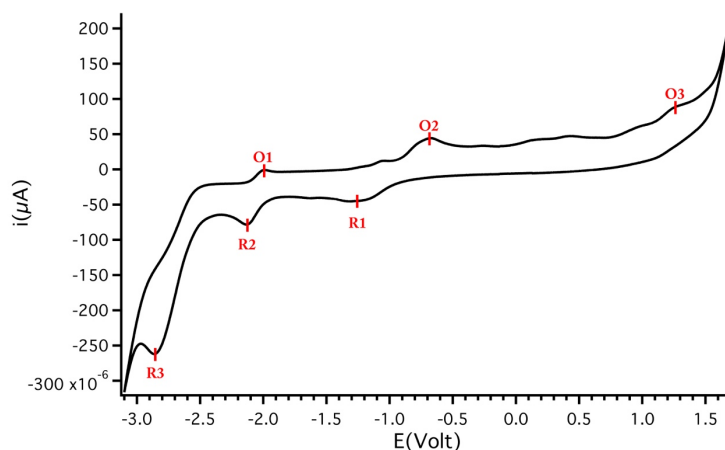


Figure 23. Voltampérogramme Cyclique de $[Co_7S_8(2,2'-bpy)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 3.H_2O$, 0,1M dans NBu_4PF_6 0,1M ; 200 mV/s ; 25 °C sous argon.

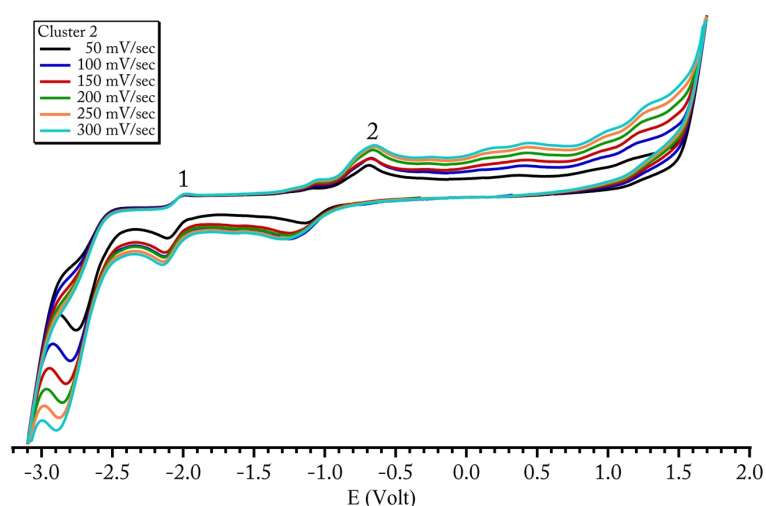


Figure 24. Voltampérogramme Cyclique de $[Co_7S_8(2,2'-bpy)_6(py)_6](NO_3)_4 \cdot 3.H_2O$, 0,1M dans NBu_4PF_6 0,1M ; 50 à 300 mV/s ; 25 °C sous argon.

Tableau 12. Les données électrochimiques mesurées à l'aide de voltamétrie cyclique (CV)

	1/3 (irréversible)				3/3 (réversible)			
	Epa1	Epc1	ΔEp	E ₃ ⁰	Epa2	Epc2	ΔEp	E ₁ ⁰
1	-	-2.74	-	-	-0.65	-1.31	660	0.98
2	-	-2.854	-	-	-2	-2.132	132	2.066
	2/3 (réversible)							
	Epa3	Epc3	ΔEp	E ₂ ⁰				
1	0.462	-	-	-				
2	-0.688	-1.264	576	0.976				

DMSO; $c=0.1M$ *n*-Bu₄NPF₆. (E_{pc} et E_{pa} (V), $E=(E_{pc}+E_{pa})/2$ (V), $\Delta E=E_{pa}-E_{pc}$ (mV), $v = 200mVs$; électrode de référence =KCl(3M)/Ag/AgCl; électrode de travail= disque de carbon 0.07 cm²; électrode auxiliaire = Pt. E_{pc} : Potentiel de réduction cathodique; E_{pa} : Potentiel d'oxydation anodique.

Ces voltamogrammes étudiés à différentes vitesses allant de 50 à 300mV/s montrent une variation linéaire de $E_{1/2}$ (potentiel de demi-vague) avec la racine carrée de la vitesse $v^{1/2}$, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion, chose qui confirme la réversibilité des vagues obtenues lors du balayage (Figure 25).

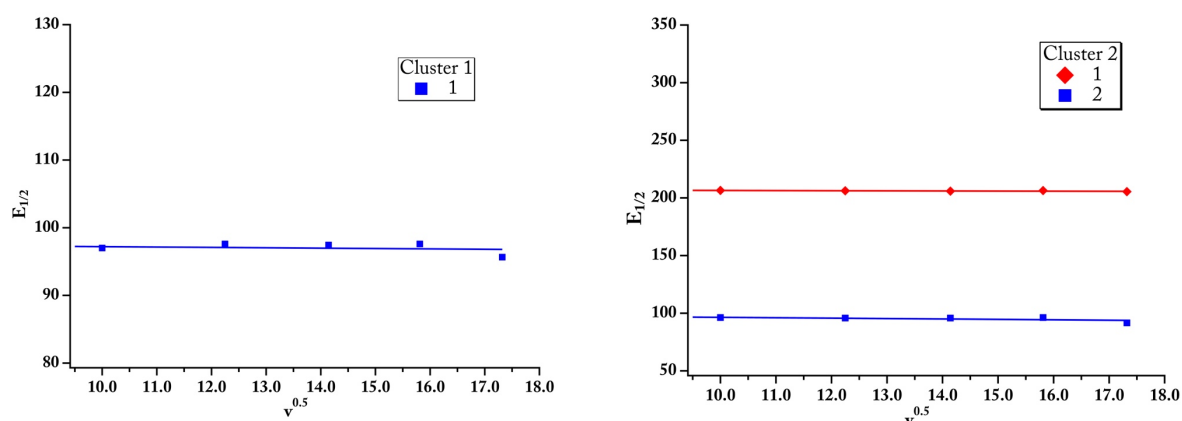


Figure 25. Évaluation du potentiel de demi-vague en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

IX. Étude des propriétés magnétiques :

Les mesures magnétiques des deux clusters ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Quantum Design MPMS-XL) sur un échantillon poly cristallin orientés aléatoirement, la pureté de phase a été confirmée par DRX. La variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée sous un champ appliqué de 5000 Oe dans une gamme de température de 1.8 à 300 K. Les figures 26 et 27 montrent les courbes de susceptibilité magnétique relative aux cluster (1) et (2) en fonction de la température.

Les valeurs du χT attendues à température ambiante pour les clusters (1) et (2) sont différentes de celles observées, alors qu'elles devraient être très proches, car il s'agit du même cœur. Ces mesures confirment uniquement le caractère paramagnétique des deux clusters mais

avec des moments magnétiques très faibles, ceci peut être expliqué par le fait que seulement le cobalt central est paramagnétique mais avec une configuration bas spin ($S=1/2$) alors que les ions cobalt (III) périphériques sont diamagnétiques ($S=0$).

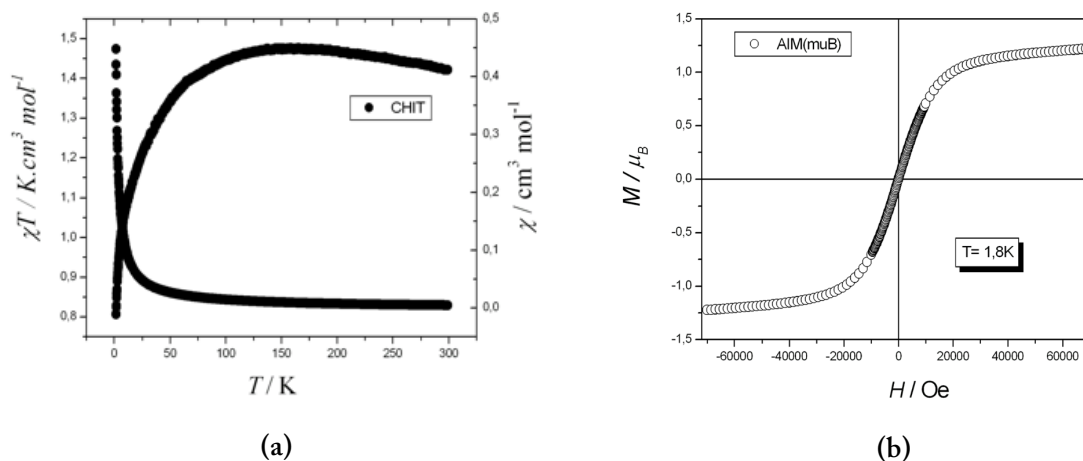


Figure 26. (a) La susceptibilité magnétique et la variation thermique du produit χT en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000Oe. (b) Aimantation isotherme du cluster 1 à 1.8 K
(c) L'inverse de χ en fonction de la température, En trait plain l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température.

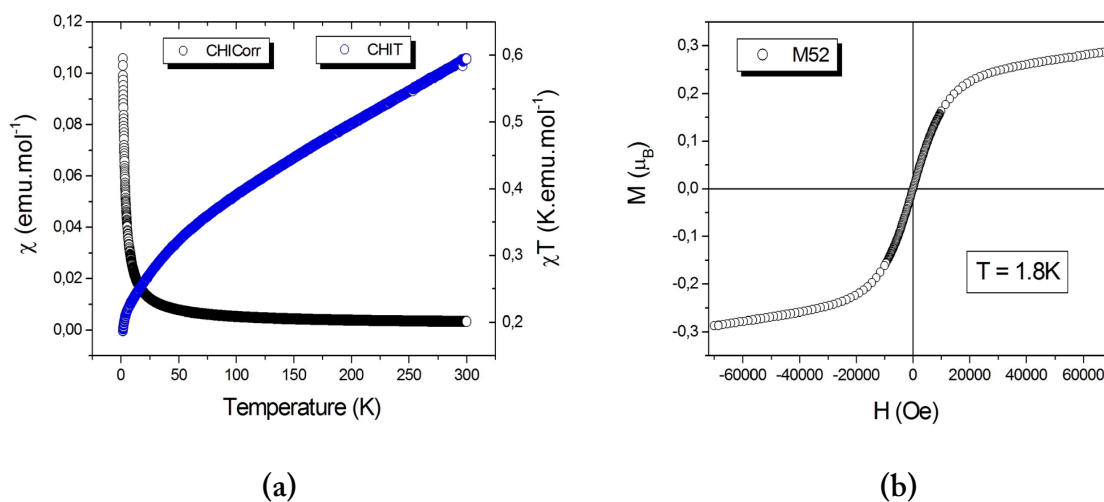


Figure 27. (a) La susceptibilité magnétique et la variation thermique du produit χT en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000Oe. (b) Aimantation isotherme du cluster 1 à 1.8 K.

X. Calcule DFT :

Des calculs DFT ont été réalisés afin de confirmer le degré d'oxydation des ions cobalt, la géométrie optimisée est présentée sur la **Figure 28**. La densité de spin calculée de 0,79 montre que l'électron non apparié est localisé sur le Co central, partagé entre les deux cubes $[\text{Co}_4\text{S}_4]$, qui correspond au cation central Co(II) , considérant que les six autres centres Co sont les cations périphériques Co(III) . (**Figure 29**).

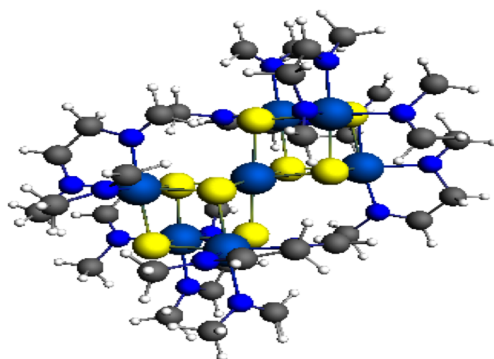


Figure 28. La structure optimisée pour les deux clusters.

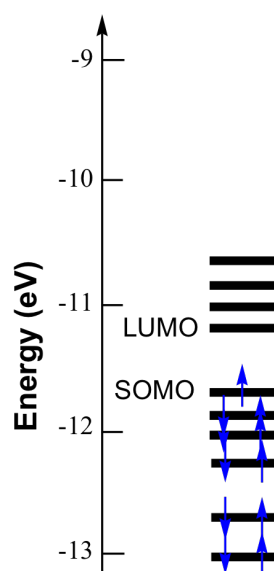


Figure 29. Diagramme d'O.M. de Kohn-Sham obtenue par la méthode BP86.

XI. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse par voie solvothermale de deux nouveaux clusters à structure double cubane avec les formules : $[\text{Co}_7\text{S}_8(\text{phen})_6(\text{py})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) et $[\text{Co}_7\text{S}_8(2,2'\text{-bpy})_6(\text{py})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) à partir de ligand poly-pyridine.

Les deux composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et par méthodes spectroscopiques (IR, UV-Vis).

Le cluster (1) cristallise dans le groupe d'espace R-3 (N° 148) du système trigonal avec $\frac{1}{6}$ de la molécule présente dans l'unité asymétrique, alors que le cluster (2) cristallise dans le groupe d'espace C2/c (N° 15) du système monoclinique avec une unité asymétrique constituée $\frac{1}{2}$ de la molécule.

L'analyse des structures cristallines des deux complexes montre qu'ils cristallisent selon une structure double cubane avec sept ions cobalt pontés par huit anions thio (S^{2-}) où chaque ion cobalt périphérique est coordonné à une molécule de pyridine et une molécule de 1,10 phénantroline pour le composé (1) et à trois molécules de pyridine et trois molécules de 2,2' bipyridine pour le composé (2).

Les six ions cobalt périphériques sont chargés (+3) et forment une géométrie octaédrique déformées CoN_3S_3 , cependant, le cobalt central, qui assure la jonction entre les deux cubes, est chargé (II), il est coordonné à six atomes de soufre, qui sont fournies par la décomposition du ligand de départ (MSA), et forme un octaèdre CoS_6 légèrement déformé.

Une correction par Squeeze, c'est-à-dire corrigée pour les effets dû au nuage électronique diffus a été utilisée pour le composé (2) afin de traiter un problème de désordre des molécules de solvant, cette correction a révélé l'existence de vides d'un volume de 359\AA^3 , ce qui représente 3.4 % du volume de la maille.

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène faibles et forment ainsi un réseau tridimensionnel.

L'analyse des voltammogrammes indique que les complexes obtenus sont à valence mixte avec l'observation de couple réversible et irréversible à la fois en oxydation et en réduction. De plus, les études réalisées en faisant varier la vitesse de balayage confirment que les transferts d'électrons impliqués sont rapides.

Les mesures magnétiques sur les deux composés ont confirmé que tous les ions cobalt adoptent une configuration bas spin, avec des ions cobalt périphériques diamagnétiques d'une

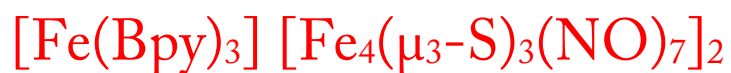
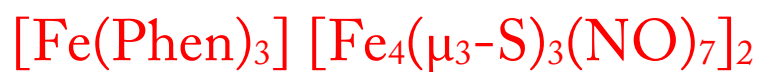
configuration $t_{2g}^6 e_g^0$ et l'ion cobalt central paramagnétique de configuration : $t_{2g}^6 e_g^1$, ceci est traduit par l'observation de moments magnétiques très faibles.

XII. Références :

- [1]. Usman, M., *et al. Inorganica Chimica Acta*, 473 121-132, (2018).
- [2]. Affan, M. A., *et al. Inorganica Chimica Acta*, 471 777-781, (2018).
- [3]. Nguyen, A. I., *et al. Chemical Science*, 8 (6), 4274-4284, (2017).
- [4]. Mameri, S. *Inorganica Chimica Acta*, 455 231-234, (2017).
- [5]. Sun, H., *et al. Polyhedron*, 125 135-140, (2017).
- [6]. Ardizzoia, G. A.; Brenna, S. *Coordination Chemistry Reviews*, 311 53-74, (2016).
- [7]. Wang, F., *et al. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 641 (10), 1762-1766, (2015).
- [8]. Zhang, S. H., *et al. Inorganica Chimica Acta*, 396 119-125, (2013).
- [9]. Symes, M. D., *et al. Chemsuschem*, 6 (1), 65-69, (2013).
- [10]. Song, X. L., *et al. Chem Commun*, 49 (44), 4992-4994, (2013).
- [11]. Sivanesan, D., *et al. Polyhedron*, 50 (1), 339-344, (2013).
- [12]. Hameury, S., *et al. Dalton Transactions*, 42 (14), 5013-5024, (2013).
- [13]. Zhang, S. Y., *et al. Inorganic Chemistry Communications*, 16 74-77, (2012).
- [14]. Sheldrick, G. *Acta Crystallographica Section C*, 71 (1), 3-8, (2015).
- [15]. Spek, A. *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148-155, (2009).
- [16]. Groom, C. R., *et al. Acta Crystallographica Section B*, 72 (2), 171-179, (2016).
- [17]. Shibahara, T., *et al. Journal of the American Chemical Society*, 109 (11), 3495-3496, (1987).
- [18]. Li, T., *et al. ChemInform*, 47 (13), 28-32, (2016).
- [19]. Spek, A. *Acta Crystallographica Section C*, 71 (1), 9-18, (2015).
- [20]. Gerasimova, T. P.; Katsyuba, S. A. *Dalton Transactions*, 42 (5), 1787-1797, (2013).
- [21]. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*. 4 ed.; wiley: (1986).
- [22]. Niven, M. L.; Percy, G. C. *Transition Metal Chemistry*, 3 (1), 267-271, (1978).

Chapitre III

Synthèse, Étude Structurale et Propriétés redox de
Nouveaux Complexes du type Roussinate
de Formules:



I. Introduction :

La chimie de coordination des nitrosyles métalliques s'est développée rapidement au cours de ces dernières décennies. Ces complexes présentent des propriétés biologiques, photochimiques ou spectroscopiques différentes en raison des particularités structurales distinctes et sont souvent étudiés par la résonance paramagnétique nucléaire (RPE), l'infrarouge (IR), la diffraction des RX, Mössbauer, la voltammétrie cyclique et les calculs théoriques.^[1]

François-Zacharie Roussin (1827-1894) a découvert le premier composé polynucléaire d'oxyde nitrique à la suite de ses études sur les réactions de sulfate de fer (II), le sulfure d'ammonium et l'acide nitreux (HNO₂), ce matériau cristallin noir a été caractérisé par la suite en tant que sel [Fe₄S₃(NO)₇]⁻ (sel noir de Roussin). Plusieurs voies de synthèse ont été publiées pour les sels Na⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Me₄N⁺, Et₄N⁺, [AsPh₄]⁺ et Me₃S⁺ du mono-anion du Roussin noir classique [Fe₄(NO)₇(μ₃-S)₃]⁻ (Figure 1).

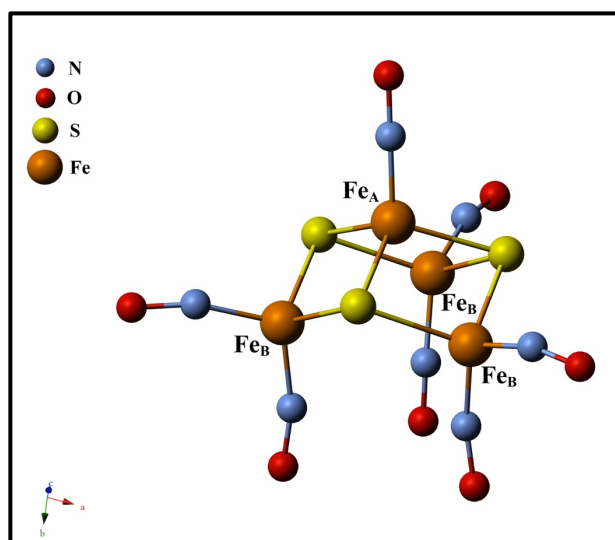


Figure 1. Structure de l'anion [Fe₄(μ₃-S)₃(NO)₇]⁻.

Les clusters de formule générale [Fe_mS_qL_l]^z avec des atomes de cœur Fe et S et des ligands terminaux L (L : NO) constituent une famille de clusters moléculaires avec diverses structures géométriques et électroniques.^[2] La grande majorité des recherches sur ces clusters a impliqué l'explication des propriétés physiques.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse, l'étude structurale par la diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge et UV-Visible de trois nouveaux composés. Des mesures de voltammétrie cyclique ont été également réalisées.

II. Procédures générales de synthèses :

Les trois composés ont été synthétisés par voie solvothermale, dans le rapport stochiométrique métal : ligand 1:1, pesés respectivement (0,259 g, 1 mmole) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et (0,15 g, 1 mmole) de l'acide thiomalique, introduits dans une chemise en téflon de 21 ml, d'un autoclave, contenant 10 ml d'un mélange de solvant DMF/Py en proportion équivolumiques. On y ajoute (0,117 g, 0,5 mmol) de 1,10-phenantroline pour (1) et (0,078g, 0.5 mmol) de 2,2'-bipyridine pour (2a). Les réactions ont eu lieu sous une pression autogène à 120° pendant 48 heures.

Après 2 jours, les autoclaves sont retirés de l'étuve et refroidis dans un bain d'eau pendant une demi-heure. Les produits obtenus dans les deux cas sont des composés monocristallins de couleur noir, contenant des monocristaux adaptés pour la diffraction de rayons X. Ces derniers sont filtrés, lavés avec du méthanol et séchés à l'air libre, les rendements des réactions sont : (R (1) = 73%), (R (2a) = 70%). Dans les mêmes conditions, le troisième composé (2b) a été isolé par une évaporation lente du filtrat, des monocristaux de couleur noir ont été obtenus, ils sont lavés avec du méthanol et séchés à l'air (rendement R=65%).

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

III.1. Collecte des données :

Les cristaux des trois composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ($\text{Mo K}\alpha_1\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), en utilisant des scans de ω -2 θ à 100 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de 0.5° en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme (SHELXS-2016/4), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2016/4.^[3] L'absorption n'a pas été corrigée. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en

Chapitre III

accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec le programme SHELXL-2016/4. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON.^[4] Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le *Tableau 1*

Tableau 1. *Données Cristallographiques des Complexes.*

Composés	Cluster 1	Cluster 2a	Cluster 2b
Formule chimique	C ₃₆ H ₂₄ Fe ₉ N ₂₀ O ₁₄ S ₆	C ₃₀ H ₂₄ Fe ₉ N ₂₀ O ₁₄ S ₆	C ₃₀ H ₂₄ Fe ₉ N ₂₀ O ₁₄ S ₆
Masse molaire Mw	1655.76	1583.76	1583.76
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	C2/c	P2 ₁ /n	P-1
a [Å]	21.526 (5)	29.009 (5)	11.3836 (5)
b [Å]	13.040 (5)	13.034 (5)	15.2242 (7)
c [Å]	21.167 (5)	18.609 (5)	16.3603 (7)
α [°]	90	90	86.248
β [°]	107.460 (5)	126.278 (5)	71.619
γ [°]	90	90	77.370
Volume [Å ³]	5668 (3)	5672 (3)	2625.6 (2)
Z	4	4	2
ρ [g/cm ³]	1.940	1.855	2.003
F(000)	3288	3144	1572
μ [mm ⁻¹]	2.53	2.53	2.73
θ _{min} - θ _{max} [°]	3.4-25	1.8-26.7	2.2-26.7°
Limite hkl	-25/25; -15/15; -23/25	-36/33 ; -13/16 ; -23/23	-13/14 ; -19/19 ; -20/20
Réflexions mesurées	16361	60980	55137
Réflexions unique	4968	12039	11146
[R _{int}] observé	0.032	0.066	0.021
Réflexions utilisés (I > 2σ(I))	3893	6426	10022
Data/Restraints/Param	4968 / 0 / 384	12039 / 0 / 712	11146 / 0 / 712
GOOF (S)	1.058	1.015	1.06
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.032 / 0.075	0.056 / 0.116	0.021/0.051
R1, wR2 (all data)	0.049 / 0.083	0.133 / 0.146	0.026/0.054
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e/Å ³]	0.395 / -0.440	0.85 / -0.70	0.46/-0.32

III.2. Descriptions des structures :

Les structures moléculaires des trois composés obtenus sont représentées dans les Figures 2 et 3. Le premier composé synthétisé $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]_2$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique, l'analyse par diffraction des rayons X nous a révélé que le cluster (**1**) se compose d'un cation de formule : $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ noté (**A**) (Phen = 1,10-phenanthroline) et de deux anions de formule : $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ notés (**B**).

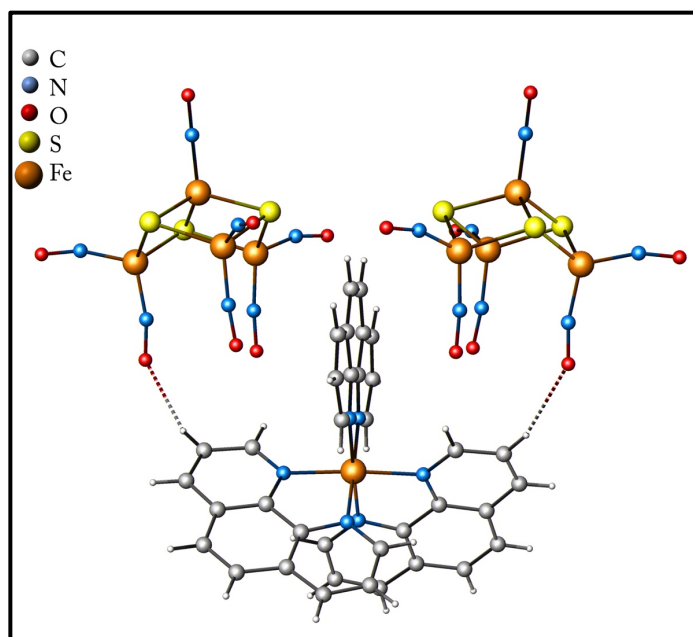


Figure 2. Représentation du cluster (**1**) : $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]_2$.

La réaction du nitrate de fer et l'acide thiomalique avec le co-ligand 2,2'-bpy dans un mélange Py/DMF a conduit à deux nouveaux clusters (polymorphes) à base de fer de type Roussinate. Les composés (**2a**) et (**2b**) cristallisent dans deux systèmes cristallins différents avec la même formule chimique $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3][\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]_2$, le cluster (**2a**) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique, tandis que, le cluster (**2b**) cristallise dans le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique. Comme le montre la Figure 3, le cluster (**2**) se compose d'un cation $[\text{Fe}(\text{Bpy})_3]^{2+}$ et deux anions $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$.

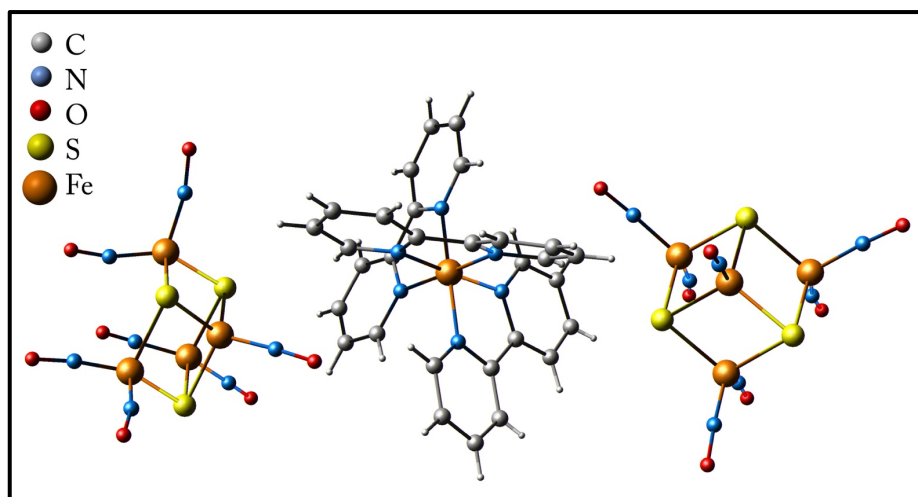


Figure 3. Représentation du cluster (2) $[Fe(Bpy)_3][Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]_2$.

Les clusters obtenus au cours de ce travail diffèrent des clusters déjà connus par la présence d'un cation sous forme d'un complexe du type $[Fe^{II}(Phen)_3]^{2+}$ pour le composé (1) et $[Fe^{II}(Bpy)_3]^{2+}$ pour le composé (2) voir le **Tableau 2**.

Tableau 2. Série de composés apparentés.

Complexes	Réf
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]_2^- [Fe(Phen)_3]^{2+}$	Ce travail
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]_2^- [Fe(Bpy)_3]^{2+}$	Ce travail
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- Na^+$	[5-6]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- (Bu)_4N^+$	[5]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- M^+$ (M = K^+ , Ti^+)	[7]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- Cs^+$	[8-9]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- NH_4^+$	[5, 10]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- Me_4N^+$	[11]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- Et_4N^+$	[12-13]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- Me_3S^+$	[14]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- [AsPh_4]^+$	[15]
$[Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]^- [Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_4(PPh_3)_3]^+$	[16]

a) La partie cationique :

Dans le cluster (1) le cation (A) se compose d'un ion de fer (II) situé sur un axe binaire chélaté par trois ligands phénanthroline bidentates. Les six atomes d'azote dans les trois ligands phénanthroline forment un octaèdre légèrement déformé autour de l'ion de fer, avec une distance Fe-N moyenne de 1.97(3) Å (Figure 4).

Dans la partie cationique $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ des deux clusters (2a) et (2b) (Figure 5), l'ion Fe(II) occupe une position générale est exclusivement coordonnée par six atomes d'azote des ligands bpy avec une distance moyenne Fe—N égale à 1.969 Å pour le complexe (2a) et 1.972 Å pour le complexe (2b). Une recherche sur la banque de données *CSD 2018* ^[17] sur la longueur de liaison Fe-N dans une géométrie octaédrique similaire est illustrée sur la Figure 6, Il existe quelques liaisons Fe-N plus courtes que 1.9 Å et la longueur de liaison moyenne est de 1.98 Å. L'ensemble des liaisons Fe-N est résumé dans le *Tableau 3*.

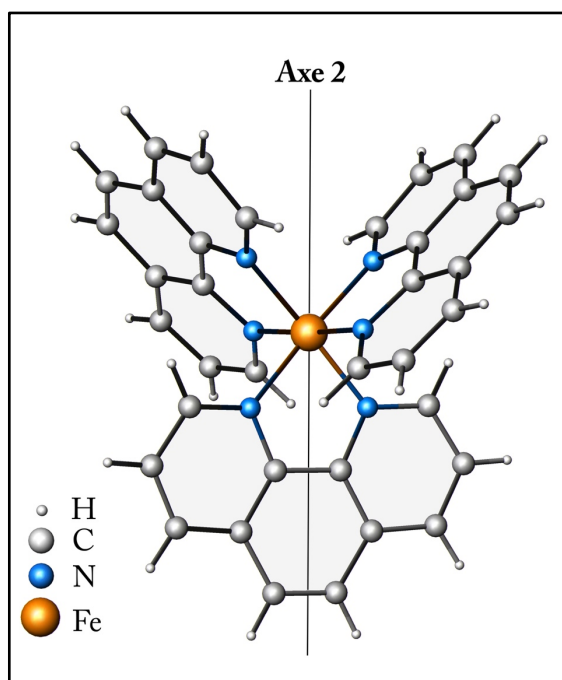


Figure 4. Représentation du cation $\text{Fe}(\text{II})$ tris phénanthroline.

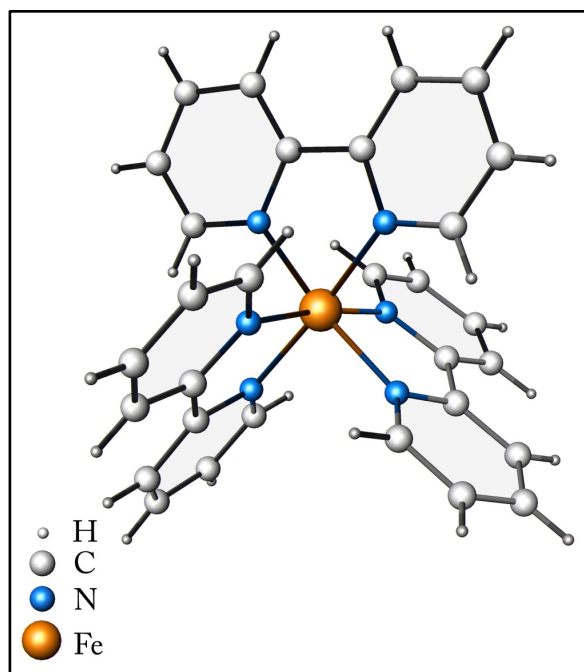


Figure 5. Représentation du cation $\text{Fe}(\text{II})$ tris bipyridine.

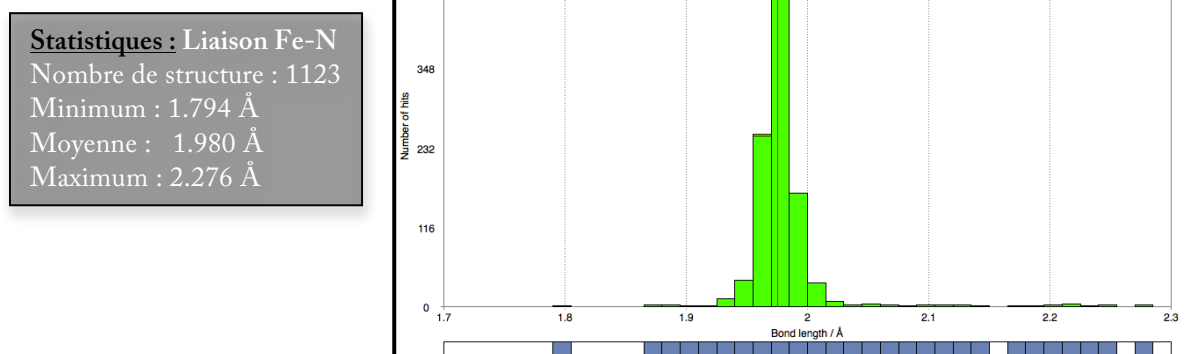


Figure 6. Variation des longueurs des liaisons Fe-N (axe x) avec le nombre d'observations tirées principalement de la banque de données CSD 2018.

On constate aussi que le site octaédrique dans le composé (2a) et (2b) est légèrement déformé avec des angles de liaison [N2—Fe1—N5 = 173.1(2)°, N1—Fe1—N4 = 172.7(2)°, N3—Fe1—N6 = 175.0(2)° cluster (2a); N1—Fe1—N4 = 176.46(6)°, N2—Fe1—N6 = 171.34(6)°, N3—Fe1—N5 = 175.45(7)° cluster (2b)], au lieu de 180° (Figure 7).

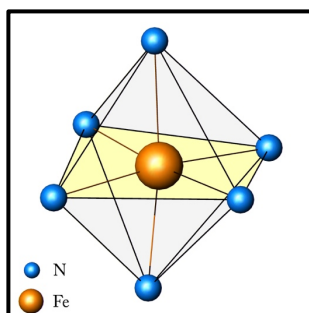


Figure 7. Sphère de coordination.

Tableau 3. Distances des liaisons Fe-N de la partie cationique des clusters (1), (2a) et (2b).

Bond length	1	Bond length	2a	2b
Fe1—N1	1.976 (3)	Fe1—N1	1.971 (5)	1.981 (16)
Fe1—N1 ⁱ	1.976 (3)	Fe1—N2	1.969 (5)	1.967 (15)
Fe1—N2	1.964 (3)	Fe1—N3	1.968 (6)	1.983 (14)
Fe1—N2 ⁱ	1.964 (3)	Fe1—N4	1.976 (6)	1.975 (16)
Fe1—N3	1.984 (3)	Fe1—N5	1.963 (6)	1.964 (14)
Fe1—N3 ⁱ	1.984 (3)	Fe1—N6	1.968 (8)	1.959 (14)

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

Dans le premier cluster (1) l'entité cationique se développe dans le réseau sous forme des couches parallèle au plan (bc), ces couches se répètent périodiquement le long de l'axe a (Figure 8 et 9).

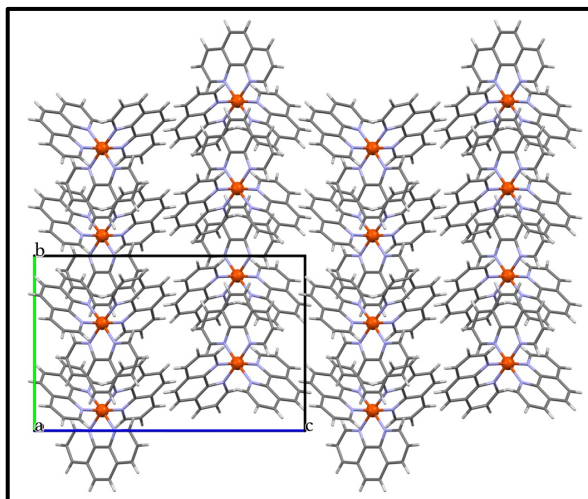


Figure 8. *Disposition des couches du cation sur le plan (bc).*

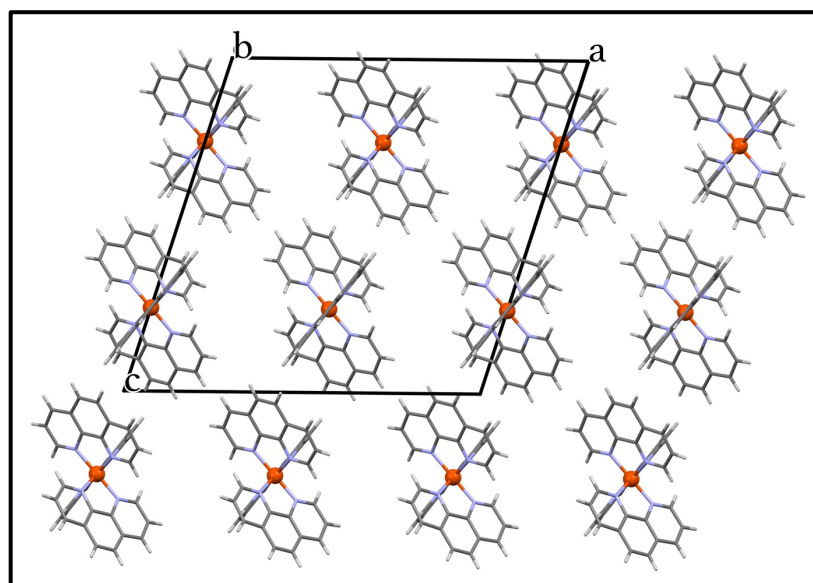


Figure 9. *Projection sur le plan (ac)*

La Figure 10 représente l'entité cationique du cluster (2a) qui se développe sous forme de couches parallèles au plan (1 1 -1).

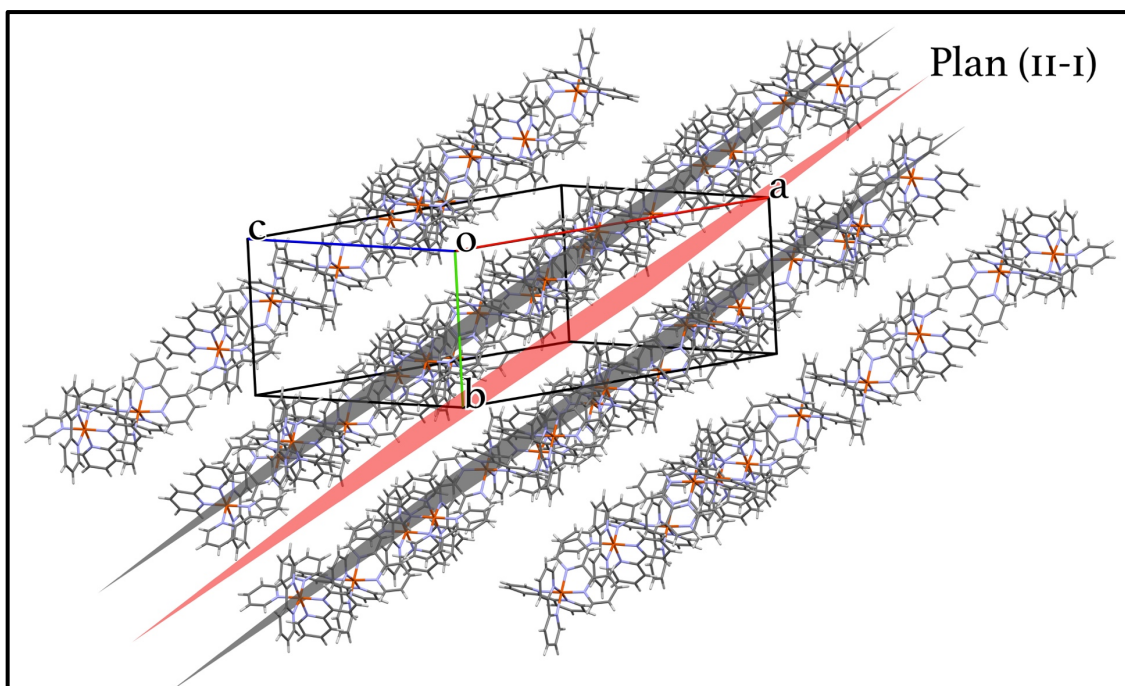


Figure 10. *Disposition des couches du cation sur le plan (11-1).*

Dans la structure cristalline du cluster (2b) les cations se regroupent par paires et se développent sous forme de chaînes le long de l'axe *a*, la distance intermétallique entre ces chaînes est de 9.343 Å. (Figure 11).

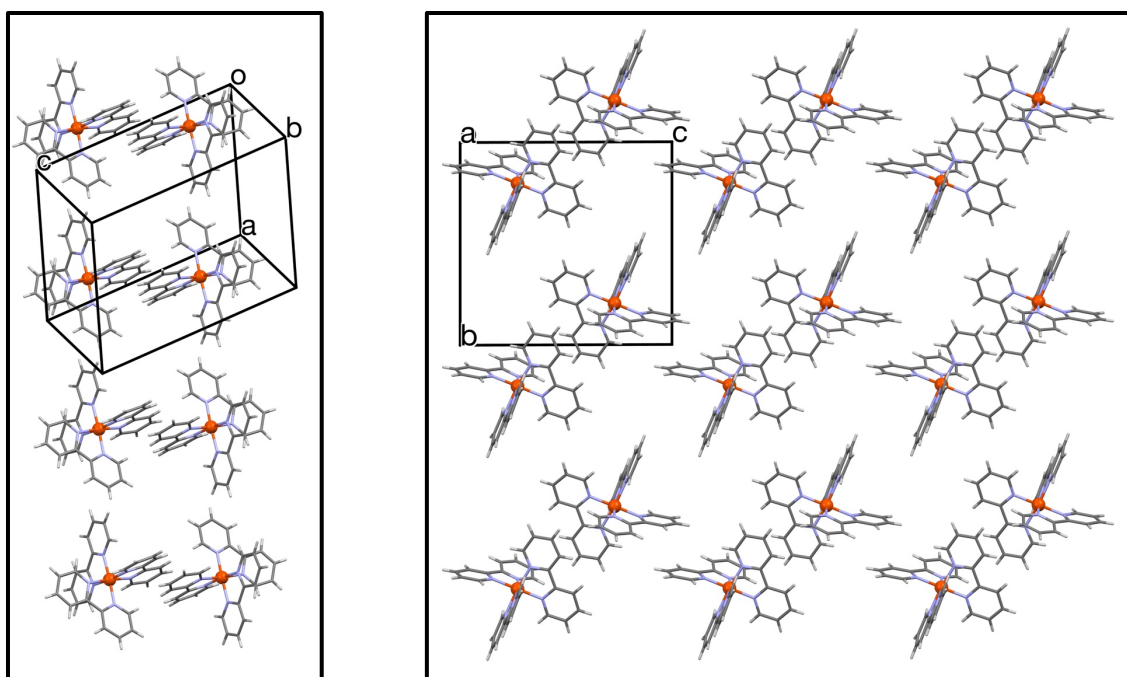


Figure 11. *Projection de la partie cationique A sur le plan (bc).*

b) La partie anionique :

La partie anionique $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7(\mu_3\text{-S})_3]^-$ représentée sur la Figure 12 peut être décrite comme une pyramide trigonale formée par quatre ions Fe(III) pontés par trois atomes de soufre, dans lesquels le fer apical Fe_A a un seul groupements nitrosyle. Alors que, dans le plan de base, chaque atome de Fe_B est coordinnées par deux atomes de soufre et deux groupement nitrosyle : qui peuvent être considérés comme axiaux et équatoriaux.

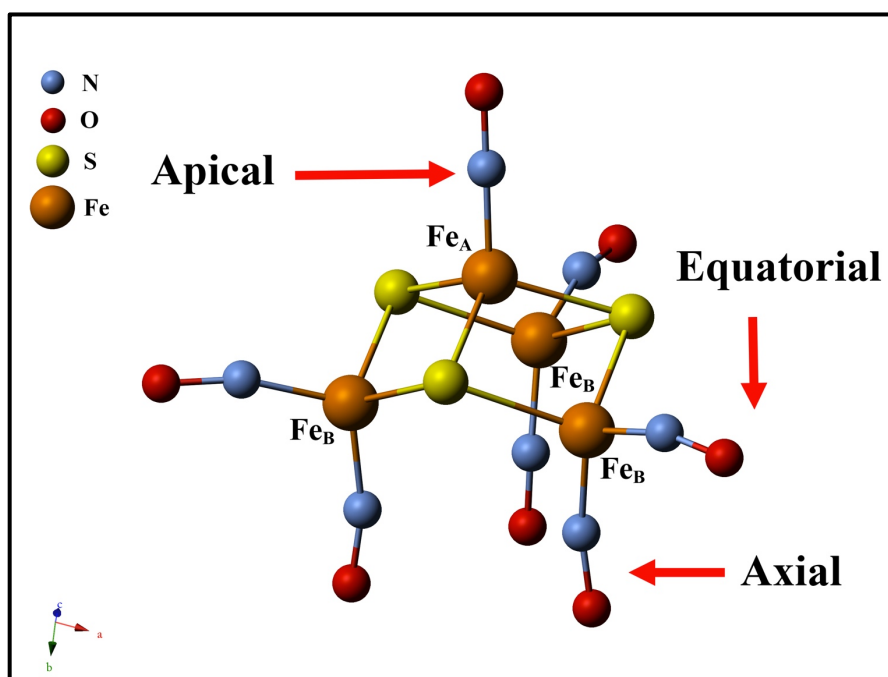


Figure 12. L'anion $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7(\mu_3\text{-S})_3]^-$

Il est connu que la meilleure façon de décrire les complexes M-NO est de les traiter comme des groupements fonctionnels à l'aide de la notation *Enemark-Feltham* $\{\text{M}(\text{NO})_x\}^n$, où 'n' est le nombre d'électrons situés sur les orbitales 'd' du métal et les orbitales π^* de NO, et 'x' étant le nombre de nitrosyles liés au métal. Cette notation fournit des prédictions adéquates et des explications pour la géométrie de la liaison M-NO, de façon que Si $n < 6$ nous trouvons un nitrosyle linéaire (l'angle de liaison est de 180°).^[18]

Pour le cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ qui se compose d'un groupement fonctionnel $\{\text{FeNO}\}^7$ et trois $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$, la description la plus récente est basée sur des calculs DFT et la spectroscopie UV-Vis ^[19], dans cette description le cluster est mieux décrit comme un système $4\text{Fe}(\text{III}) / 7\text{NO}^-$. Dans cette description, les unités $\{\text{FeNO}\}^7$ et $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$ se composent

d'atomes de fer haut spin Fe(III) ($S = 5/2$) couplés antiferromagnétiquement à des groupements de NO^- ($S = 1$), donnant lieu à des unités $\{\text{FeNO}\}^7$ ($S = 3/2$) et $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$ ($S = 1/2$). En outre l'unité $\{\text{FeNO}\}^7$ ($S = 3/2$) est antiferromagnétiquement couplée au trois unités $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$ ($S = 1/2$) menant à un état global $S = 0$ du cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$.

Dans cette partie anionique, chaque atome de fer (Fe_B) est entouré tétraédriquement par deux atomes d'azote et deux atomes de soufre, l'atome de fer (Fe_A) est également entouré tétraédriquement par trois atomes de soufre et un atome d'azote en position apicale (**Figure 13**).

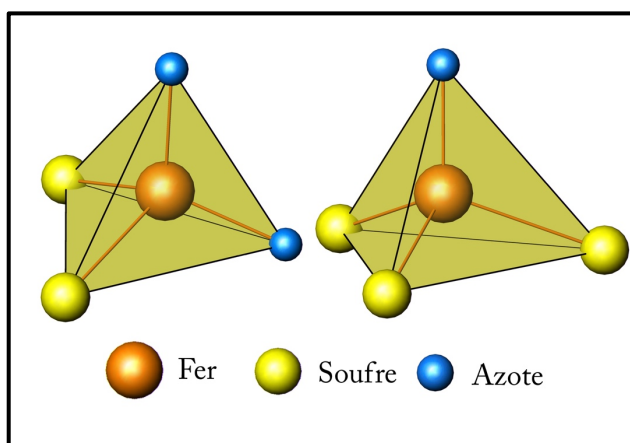


Figure 13. *Sphere de coordination*

Les distances intermétalliques $\text{Fe}\dots\text{Fe}$ varient entre 2.67 et 2.71 Å, elles sont comparables à celles trouvées dans la littérature. Voir le **Tableau 4**.

Tableau 4. *Distance intermétallique $\text{Fe}\dots\text{Fe}$.*

Longueur de la liaison	1	Longueur de la liaison	2	3
Fe2...Fe3	2.6995 (12)	Fe2...Fe3	2.707 (2)	2.7125 (4)
Fe2...Fe4	2.7015 (13)	Fe2...Fe4	2.6866 (16)	2.6855 (4)
Fe2...Fe5	2.7154 (14)	Fe2...Fe5	2.7071 (19)	2.7106 (4)
		Fe6...Fe7	2.700 (2)	2.7103 (4)
		Fe6...Fe8	2.683 (2)	2.6949 (4)
		Fe6...Fe9	2.6738 (19)	2.6721 (5)

Dans le composé (1), l'angle de liaison métal-nitrosyle (Fe-N-O) en position apicale égale à 178.4° , il est nettement supérieur à l'angle de liaison métal-nitrosyle en position axiale et équatoriale qui varient entre 161.28° et 170.3° (voir **Tableau 5**) pour les clusters

(2a) et (2b), les angles des liaisons Fe-NO sont portés dans le **Tableau 6** ; les distances Fe-N varient de 1.657Å à 1.676Å et la moyenne des distances Fe_A-S et Fe_B-S est de 2.2065Å et 2.2539Å, respectivement.

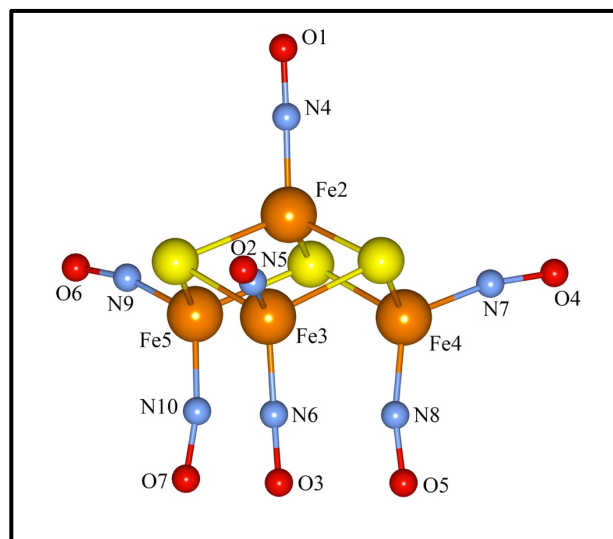


Figure 14. Anion Roussinate [$Fe_4S_3(NO)_7$]⁷⁻

Tableau 5. Angles de liaisons Fe-NO.

Composé 1	Angle Fe-NO (°)
Fe2—N4—O1	178.4 (4)
Fe3—N5—O2	162.8 (3)
Fe3—N6—O3	170.3 (3)
Fe4—N7—O4	163.5 (4)
Fe4—N8—O5	166.6 (3)
Fe5—N9—O6	161.3 (4)
Fe5—N10—O7	167.1 (3)

Tableau 6. Angles des liaisons Fe-NO des composés (2a) et (2b).

Angle Fe-NO (°)	Composé (2a)	Composé (2b)
Fe3—N7—O1	166.7 (7)	169.06 (15)
Fe3—N8—O2	167.6 (5)	167.20 (18)
Fe4—N9—O3	167.7 (8)	169.46 (17)
Fe4—N10—O4	166.1 (6)	168.96 (18)
Fe5—N11—O5	164.6 (7)	164.07 (16)
Fe5—N12—O6	167.6 (4)	167.01 (17)
Fe2—N13—O7	175.3 (8)	176.84 (16)
Fe7—N14—O8	168.6 (8)	168.75 (17)
Fe7—N15—O9	169.1 (9)	167.90 (18)
Fe8—N16—O10	170.0 (15)	169.49 (16)
Fe8—N17—O11	166.7 (12)	167.05 (18)
Fe9—N18—O12	168.2 (7)	166.67 (19)
Fe9—N19—O13	168.3 (7)	169.14 (19)
Fe6—N20—O14	173.1 (10)	178.21 (17)

Dans l'entité anionique, la longueur de liaison du groupement nitrosyle NO dans les trois composés varie entre 1.15 et 1.17 Å, elle est comparable à celles trouvées dans la

littérature, sur 326 structures sélectionnées dans la banque de données CSD 2018 nous trouvons une distance moyenne égale à 1.166 Å (Figure 15). La distance moyenne Fer-Soufre égale à 2.237 Å, elle est aussi comparable avec les 69 structures sélectionnées dans la banque de données CSD 2018.

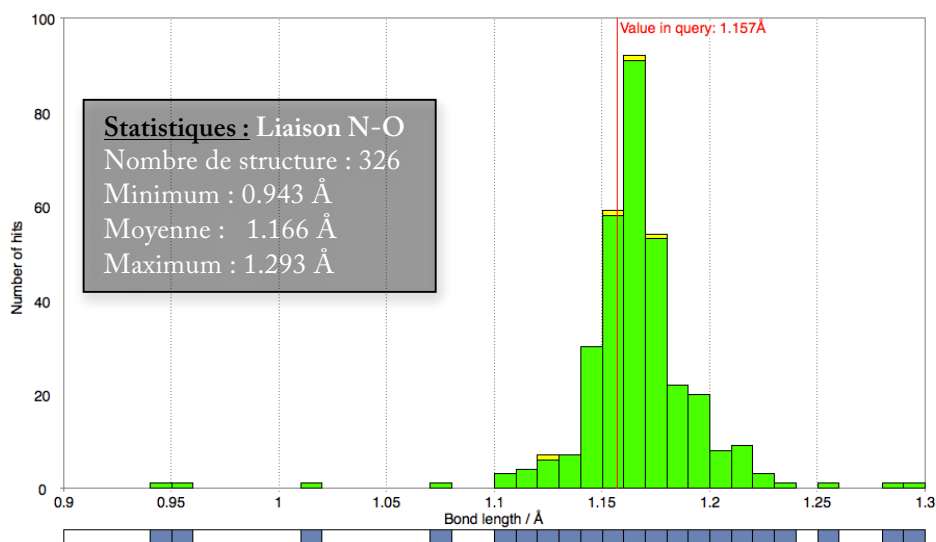


Figure 15. Variation des longueurs des liaisons N-O (axe x) avec le nombre d'observations tirées principalement de la banque de données CSD 2018.

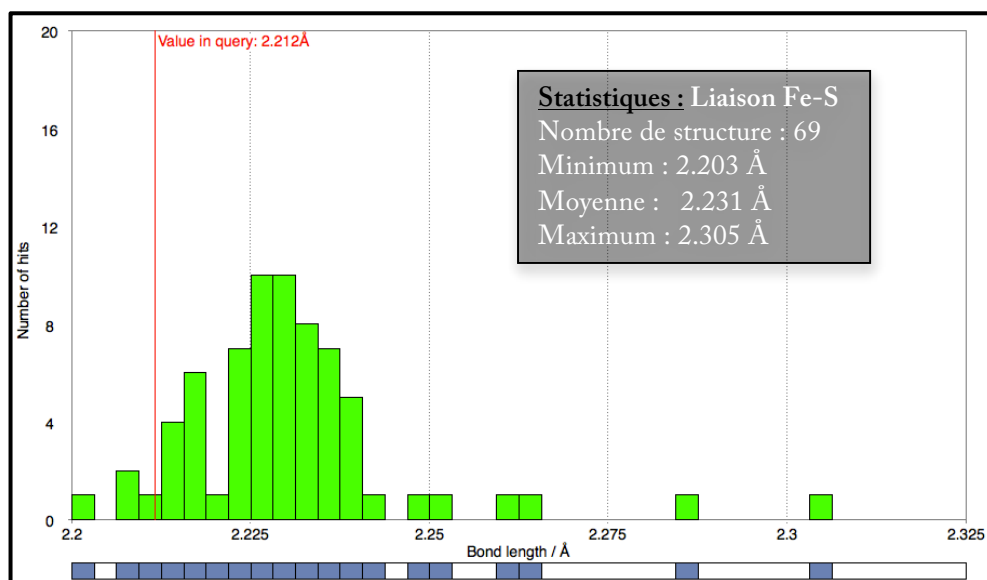


Figure 16. Variation des longueurs des liaisons Fe-S (axe x) avec le nombre d'observations tirées principalement de la banque de données CSD 2018.

L'angle de liaison S-Fe-S sur le fer apical est de 107° et ceux des atomes de fer de la base sont autour de 103° (Figure 17).

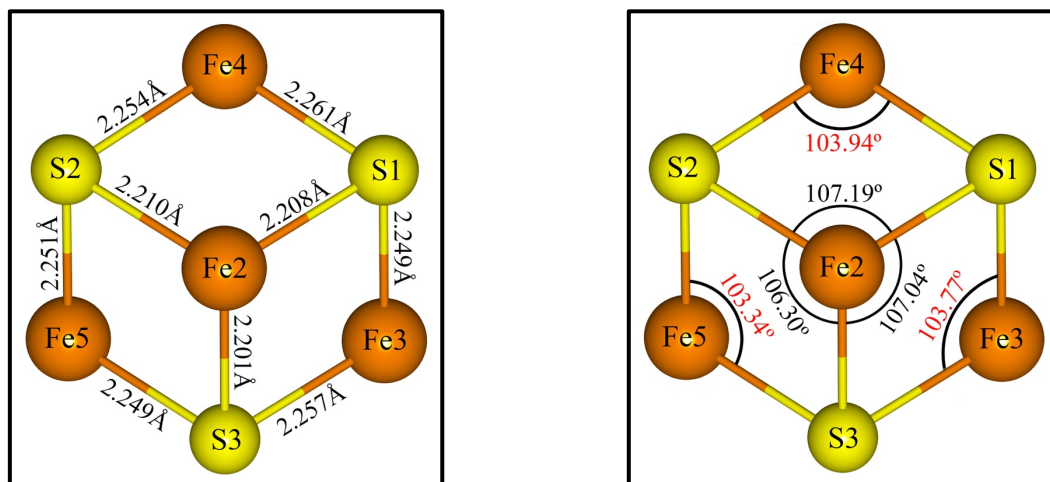


Figure 17. Distances et angles de liaisons de l'entité cuboidal de l'anion du composé 1.

L'entité anionique du cluster (1) se développe dans le réseau sous forme des couches parallèles au plan (bc). Ces couches se répètent périodiquement le long de l'axe a. (Figure 18)

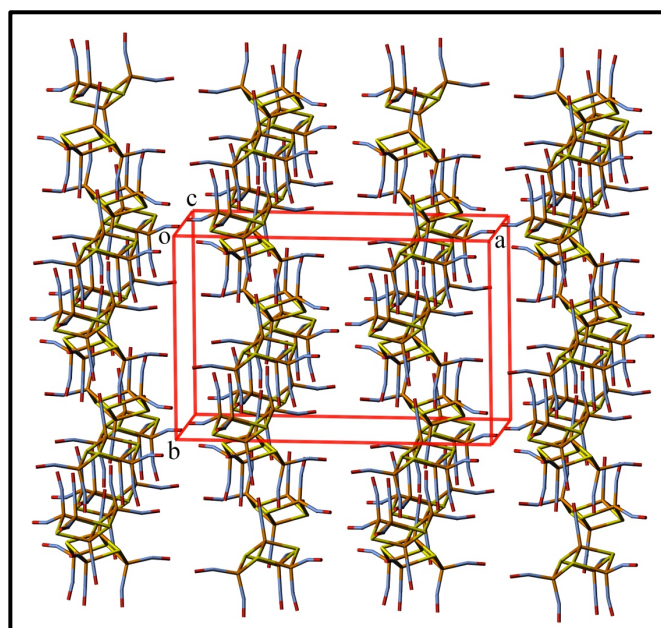


Figure 18. Disposition des couches de l'anion (1).

Nous remarquons aussi que ces anions se regroupent par paires le long de l'axe c.

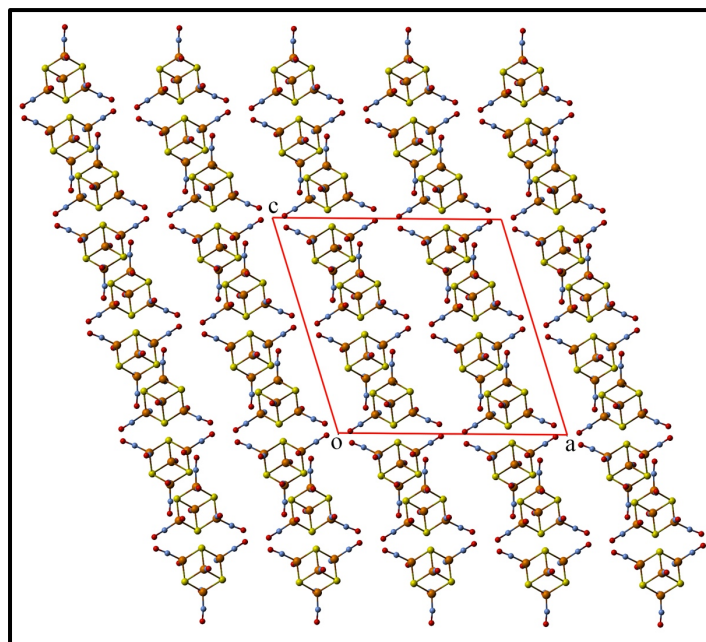


Figure 19. Projection sur le plan (ac)

Une liaison hydrogène intermoléculaire non classique faible de type C—H \cdots O a été observée entre le carbone C2 du ligand phénantroline et l'oxygène O5 du groupement nitrosyle *via* l'hydrogène H2. Cette liaison a été générée à l'aide du programme PLATON. Voir *Tableau 7*.

Tableau 7. Liaisons hydrogène du cluster (1).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C2—H2 \cdots O5	0.95	2.53	3.444 (5)	161

L'édifice cristallin du cluster (1) peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques, le long de l'axe a. Les couches cationiques se situent à $a = 0, \frac{1}{2}$ et les couches anioniques viennent s'insérer entre ces dernières et sont placées vers $a = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ (Figure 20).

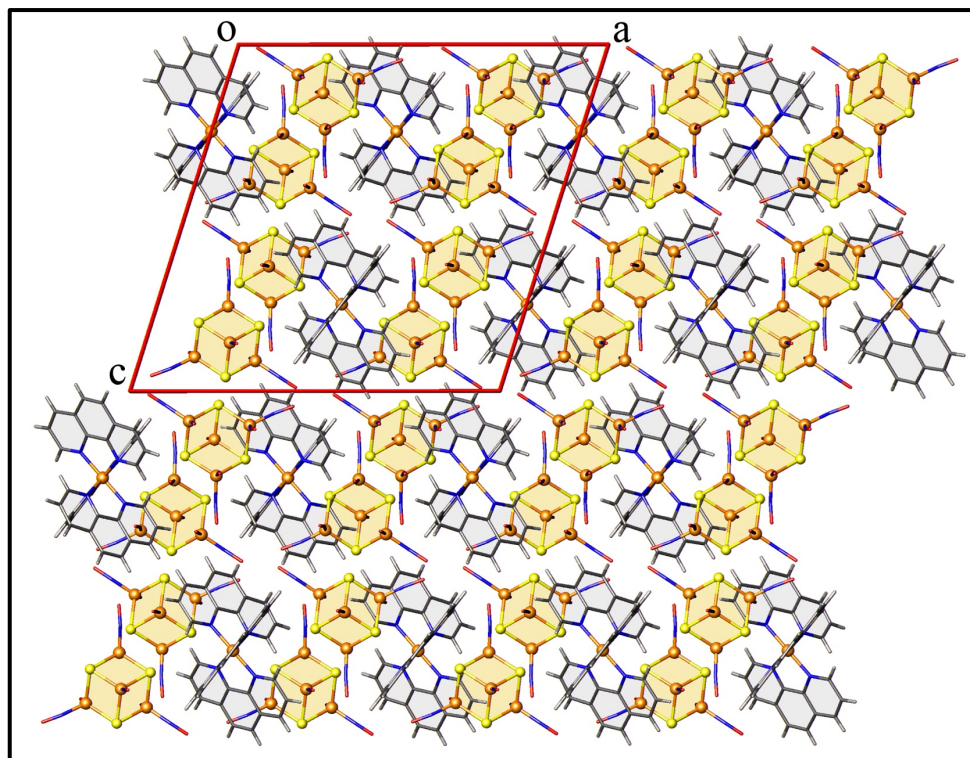


Figure 20. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du cluster (1) selon le plan (ac).

Dans la partie anionique des clusters (2a) et (2b), l'anion se développe sous forme des chaînes parallèles à l'axe c du cluster (2a) et sous forme de couches parallèles au plan (011) du cluster (2b).

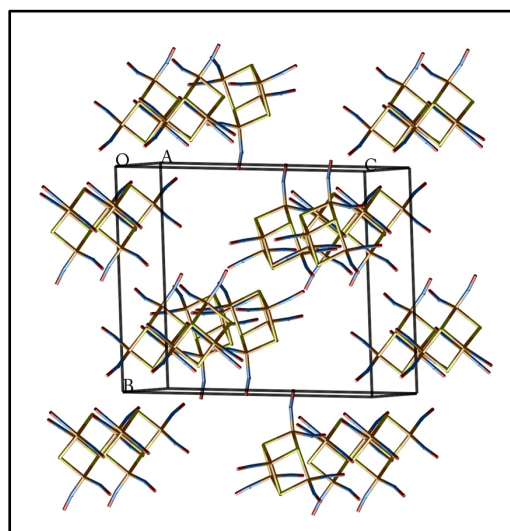
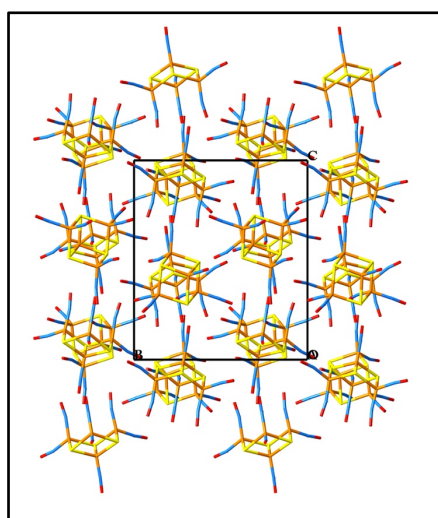


Figure 21. Représentation de l'empilement moléculaire de la partie anionique du cluster (2a) et (2b)

L'empilement de la structure moléculaire des clusters (2a) et (2b) est assuré par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles de type C—H...O et C—H...S. L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans ces complexes a été généré par le programme PLATON et sont résumées dans le **Tableau 8** et **9**.

Tableau 8. *Liaisons hydrogène intermoléculaires du cluster (2a).*

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C10—H10...O6 ⁱ	0.93	2.45	3.172 (11)	135
C14—H14...S2 ⁱⁱ	0.93	2.73	3.419 (8)	132
C21—H21...O7 ⁱⁱ	0.93	2.54	3.293 (12)	138
C28—H28...O8 ⁱⁱⁱ	0.93	2.55	3.418 (16)	155

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

Tableau 9. *Liaisons hydrogène intermoléculaires du cluster (2b).*

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C3—H3...O10 ⁱ	0.93	2.48	3.215 (3)	136
C10—H10...O13 ⁱⁱ	0.93	2.31	3.041 (3)	135
C19—H19...O5 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.242 (3)	127
C22—H22...S1 ⁱ	0.93	2.85	3.6283 (19)	141
C23—H23...S6	0.93	2.84	3.6362 (19)	144
C24—H24...O8	0.93	2.51	3.433 (2)	175

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

Les **Figure 22** et **Figure 23** présentent les empilements selon le plan (ab) et (bc) des clusters (2a) et (2b), respectivement.

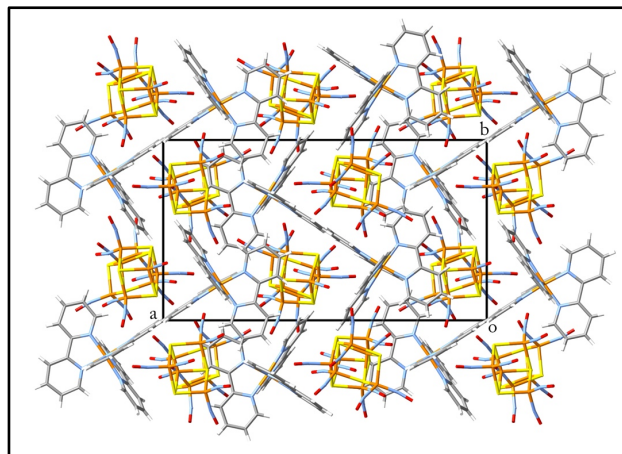


Figure 22. Représentation de l'empilement moléculaire de cluster (2a).

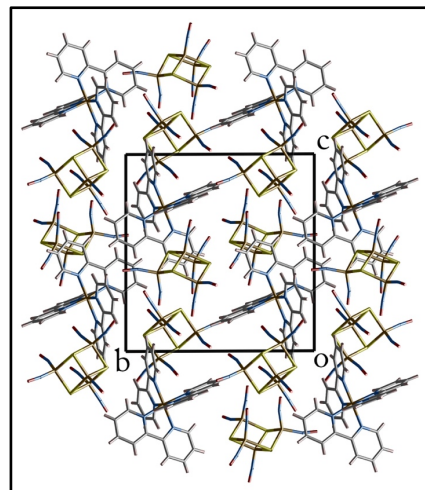


Figure 23. Représentation de l'empilement moléculaire de cluster (2b).

IV. Étude par diffraction des rayons X sur poudre :

Les trois produits ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) afin de confirmer leurs puretés, cela est réalisé par comparaison des positions angulaires des pics de diffractogrammes de poudre expérimentaux avec celles des diffractogrammes simulés à partir des données du modèle cristallographique de l'échantillon. Les diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux et simulés des trois clusters sont présentés dans la **Figure 24**, qui montrent bien que les diffractogrammes mesurés des deux clusters (1) et (2b) sont bien adaptés au simulés, nous remarquons aussi que les diffractogrammes expérimentaux des clusters (2a) et (2b) montrent un pic supplémentaire vers 6.95° en 2θ , provient vraisemblablement d'un artefact de l'appareil. De plus, le diffractogramme mesuré du cluster (2a) affiche des pics supplémentaires par rapport au simulé, pour cela nous avons choisi de faire les mesures électrochimiques sur le premier et le troisième cluster (2b).

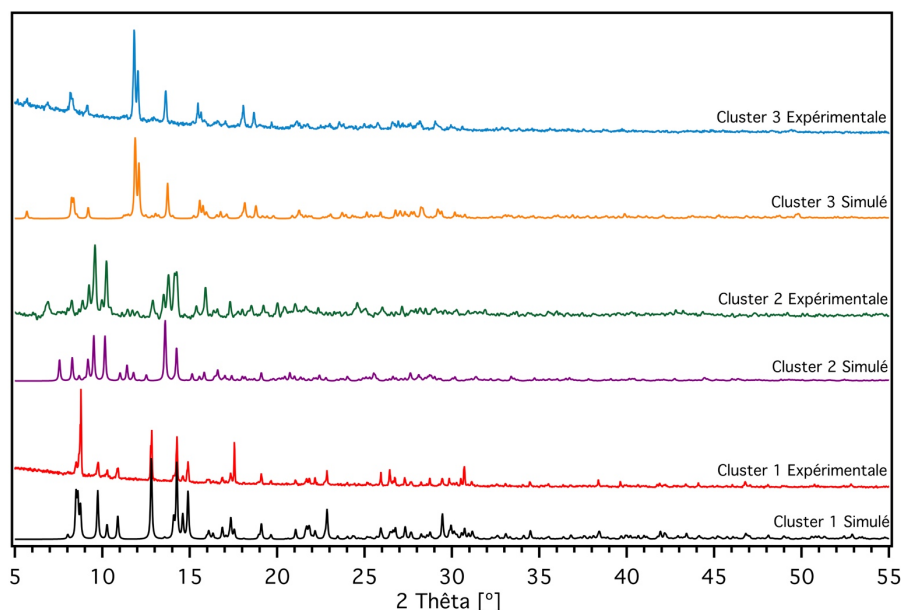


Figure 24. Diagrammes de DRX des clusters (1), (2a) et (2b).

V. Étude par spectroscopie Infra rouge :

Généralement, les composés de type $\{M(NO)\}$ peuvent avoir différentes conformations autour de NO : linéaire ou coudée. De plus, nous pouvons avoir différentes charges sur l'entité NO tel que : NO-radical, NO^+ et NO^- . Le domaine de vibration de NO pour ce type de composé donne une rapide information sur la charge de NO conditionnant par conséquent les propriétés physico-chimiques de la molécule.

Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ où nous distinguons quelques régions de fréquences vibrationnelles spécifiques (Figure 25) :

- 1) $650-1650\text{ cm}^{-1}$ fréquences pour les liaisons C-C ; C=C ; C-N ; C=N
- 2) $1650 - 1750\text{ cm}^{-1}$ fréquences vibrationnelle du groupement nitrosyle NO.^[20]
- 3) 3000 cm^{-1} fréquences pour les liaisons C-H aromatiques.

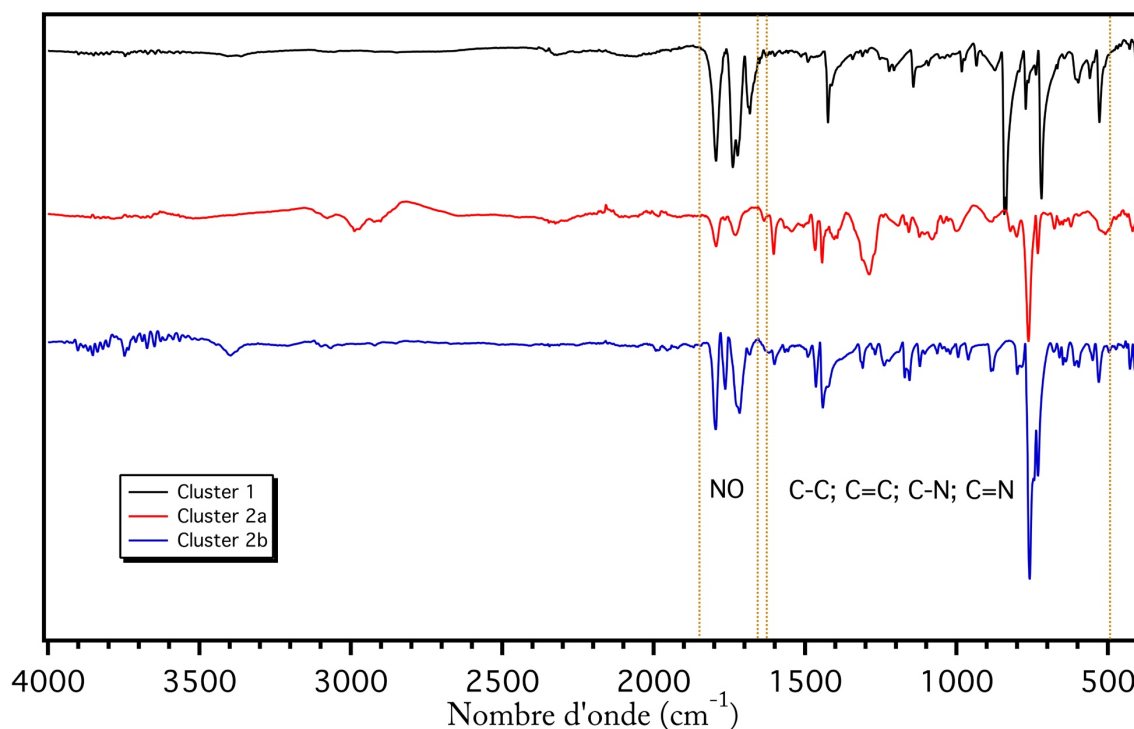


Figure 25. Spectre Infra Rouge des clusters (1) et (2a) et (2b).

VI. Étude par spectroscopie UV-Vis :

Les spectres d'absorption électroniques des clusters (1) et (2b) ont été mesurés à l'état solide, comme illustré à la Figure 26, le cluster (1) montre une forte bande vers 276 nm et une bande moyenne à 355nm et deux bandes faibles à 426 et 515 nm. Ces absorptions proviennent principalement des transitions entre les orbitales délocalisées sur le cluster Fe-S, le transfert de charge de ligand au métal (LMCT Ligand-to-Metal Charge Transfer) $\pi_{NO}^* - d_{Fe}$, et le transfert de charge du métal au ligand (MLCT : Metal-to-Ligand Charge Transfer) $d_{Fe} - \pi_{NO}^*$. Les bandes de plus de 400 nm sont attribuées à la LMCT, tandis que les bandes à plus haute énergie sont conçues pour être de MLCT et les transitions au sein du cluster Fe-S. De la même façon le cluster (2b) affiche une forte bande vers 276 nm, moyenne vers 358 nm, une faible bande vers 426 nm en plus d'une très faible bande vers 580 nm.

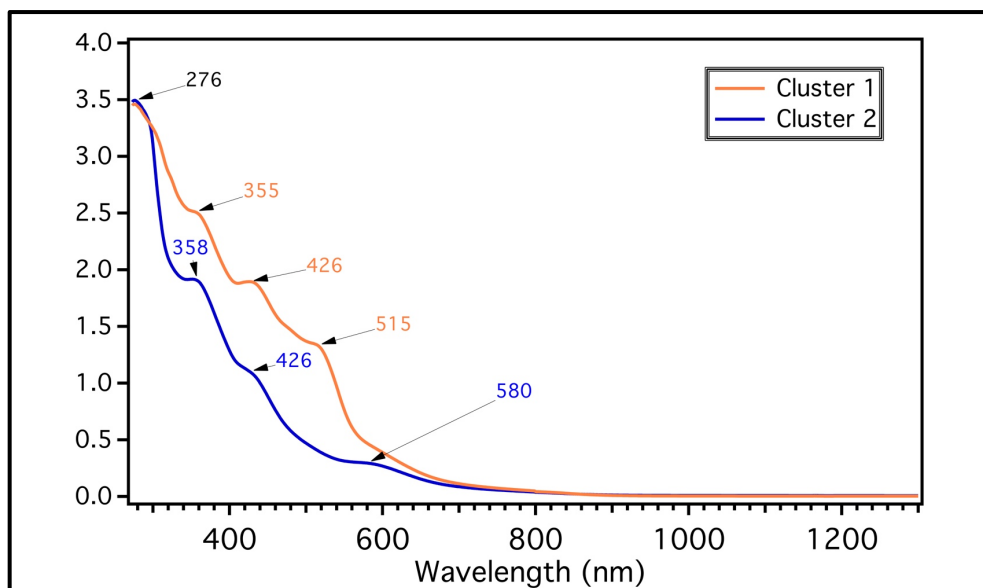


Figure 26. Spectre UV-Vis des cluster 1 et 2.

VII. Étude électrochimique des clusters :

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques des clusters (1) et (2b) par voltamétrie cyclique dans le DMSO en présence de NBu_4PF_6 comme électrolyte support, la vitesse est usuellement 200 mV/s. les voltampérogrammes cycliques des clusters (1) et (2b) sont représentés dans les Figures 27 et 28, respectivement. L'étude montre l'existence d'une séquence de quatre étapes de transfert d'électrons.

Les propriétés redox de la partie anionique $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ de cluster (1) montrent l'existence d'une séquence de trois étapes de transfert d'électron (-2 à -0.4 V), dans lequel la charge globale varie de -1 à -4 ; Les potentiels redox (V vs SCE) dans une solution de DMSO sont comme suit : $E_{-1/-2} = -0.52$, $E_{-2/-3} = -1.44$, $E_{-3/-4} = -1.7$; selon la littérature des résultats similaires ont été également obtenus dans des solvants différents (acétonitrile, dichlorométhane et le tétrahydrofurane), citant l'exemple de Longoni et ses collaborateurs qui ont réalisés des études électrochimiques sur le comportement redox du monoanion noir de roussin $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$, ces résultats sont reportés dans le Tableau 10. Le composé a traversé un mécanisme typique de transfert d'électron et de réaction chimique, l'espèce oxydée a probablement été transformée dans un processus réactionnel complexe de type (ECE) (électrochimique-chimique-électrochimique). Toutes les données sont répertoriées dans le Tableau 11.

Tableau 10. Comparaison du potentiel d'électrode (V) et ΔE_p (mV) pour les trois ajouts successifs d'un électron à $[Fe_4(NO)_7(\mu_3-S)_3]^-$ Dans différentes solutions non aqueuses.

Solution	-1/-2		-2/-3		-3/-4		Ref
	E	ΔE_p	E	ΔE_p	E	ΔE_p	
DMSO	-0.52	80	-1.205	90	-1.7	140	Ce travail
	-0.524	72	-1.22	88	-1.697	134	Ce travail
MeCN	-0.68	70	-1.26	72	-1.75	75	[12]
CH ₂ Cl ₂	-0.78	72	-1.33	72	-1.9		[12]
THF	-0.77	130	-1.35	123	-1.81	-1.43	[12]
	-0.77		-1.37		-1.87		[21]

Ainsi, à partir des données expérimentales, le schéma de transformation électrochimique suivant pour le cluster étudié semble être le plus probable :

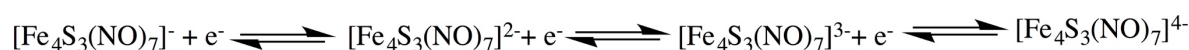


Schéma 1. Schéma de transformation électrochimique de la partie anionique

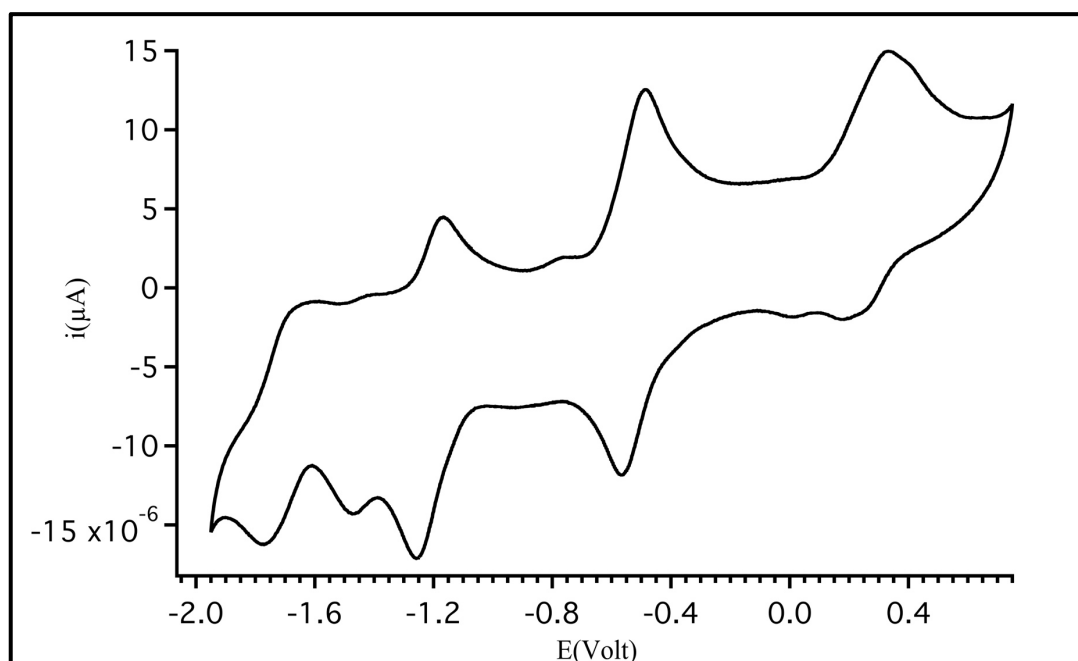


Figure 27. Voltampérogramme Cyclique de $[Fe_1(Phen)_3][Fe_4(\mu_3-S)_3(NO)_7]$ 0,1M dans NBu_4PF_6 0,1M ; 200 mV/s ; 25 °C sous argon.

Le comportement redox de la partie anionique du composé (2b) illustrée sur la Figure 28 montre quatre pics de courants cathodiques à $E_{pc} = -0.56, -1.26, -1.464$ et -1.764 V et

quatre pics anodiques à $E_{pa} = -0.488, -1.172, -1.382$ et -1.63 V lors de l'analyse de -2 à 0.8 V avec une vitesse de balayage de 200 mVs^{-1} .

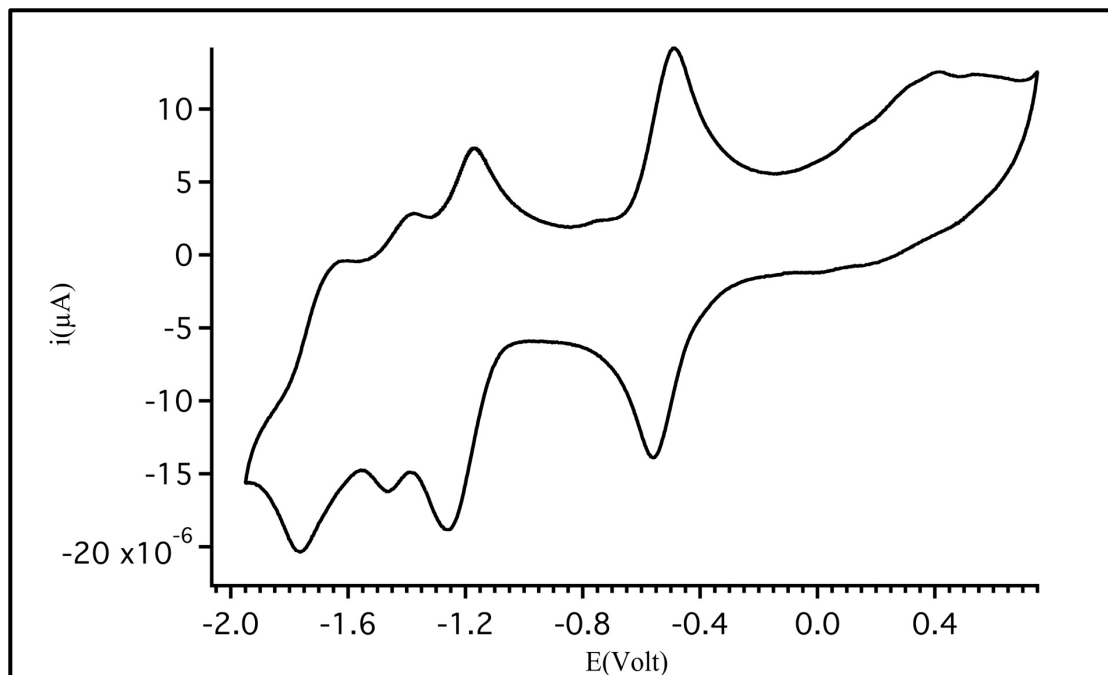


Figure 28. Voltampérogramme Cyclique de $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3][\text{Fe}_2(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]_2$ $0,1\text{M}$ dans NBu_4PF_6 $0,1\text{M}$; 200 mV/s ; 25°C sous argon.

Le comportement typique de la partie cationique est observé entre 0 et 0.5 V. Le $\text{Fe}(\text{L})_3^{2+}$ (ou $\text{L} = \text{Phen}$; Bpy) est oxydé à l'ion Fe^{3+} à $E_{pa} = 0.16$ V pour le cluster (1) et $E_{pa} = 0.188$ V pour le cluster (2b), et réduit lors de l'inversion de balayage à $E_{pc} = 0.302$ V et $E_{pc} = 0.304$ V pour le cluster (1) et (2b), respectivement.

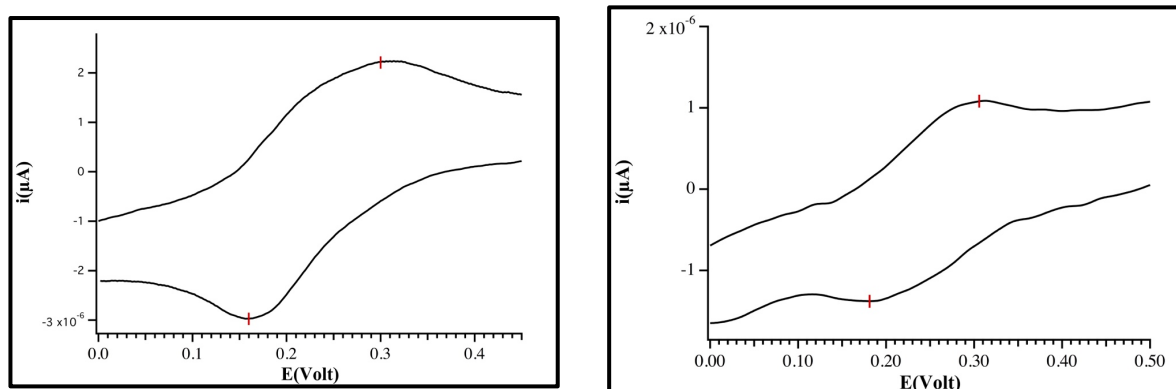


Figure 29. Voltampérogramme cyclique de la partir cationique.

Tableau 11. Les données électrochimiques des clusters mesurée à l'aide de voltamétrie cyclique (CV).

Anion	$\frac{1}{4}$ (réversible)				$\frac{2}{4}$ (réversible)			
	E _{pa1} (V)	E _{pc1} (V)	ΔE_p (mV)	E ₁ ⁰ (V)	E _{pa2}	E _{pc2}	ΔE_p	E ₂ ⁰
Cluster 1	-0.48	-0.56	80	-0.52	-1.16	-1.25	90	-1.205
Cluster 3	-0.488	-0.56	72	-0.524	-1.172	-1.26	88	-1.22
	$\frac{3}{4}$ (réversible)				$\frac{4}{4}$ (quasi réversible)			
	E _{pa3}	E _{pc3}	ΔE_p	E ₃ ⁰	E _{pa4}	E _{pc4}	E _p	E ₄ ⁰
Cluster 1	-1.404	-1.474	40	-1.44	-1.63	-1.77	140	-1.7
Cluster 3	-1.382	-1.464	82	-1.423	-1.63	-1.764	134	-1.697

Cation	1'/1'			
	E _{pa1}	E _{pc1}	ΔE_p	E ₁ ⁰
Cluster 1	0.16	0.302	142	0.231
Cluster 3	0.188	0.304	116	0.246

Nous avons voulu étudier l'influence de la vitesse de balayage sur la forme des voltammogrammes, les deux Figure 30 et 31 montrent l'effet de la vitesse de balayage sur le profil des voltammogrammes enregistrés. Nous notons que lorsque la vitesse de balayage augmente, les pics de réduction cathodique deviennent de plus en plus intenses. De même dans la zone anodique, l'intensité des pics d'oxydation augmente avec la vitesse.

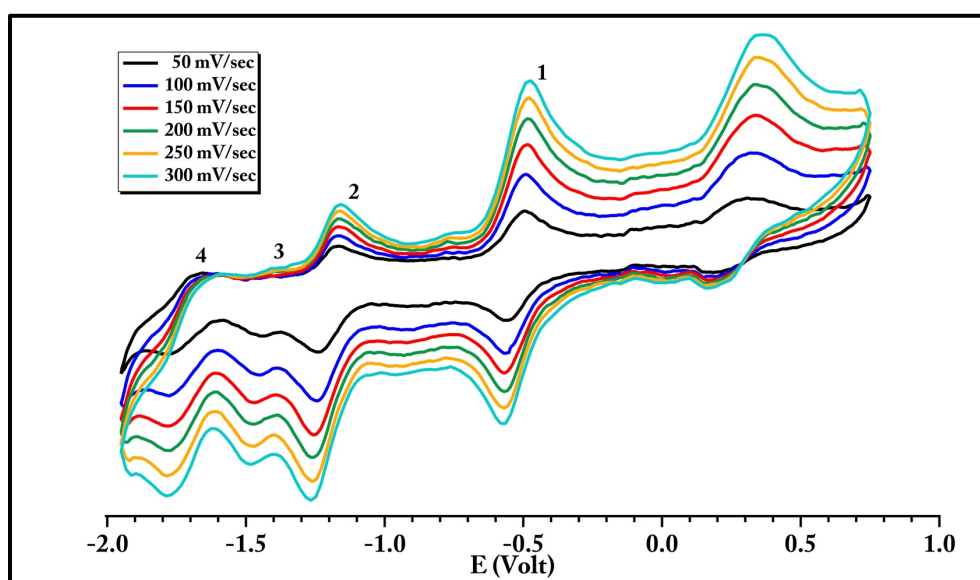


Figure 30. Voltampérogramme Cyclique du cluster (1) à différentes vitesses de balayage.

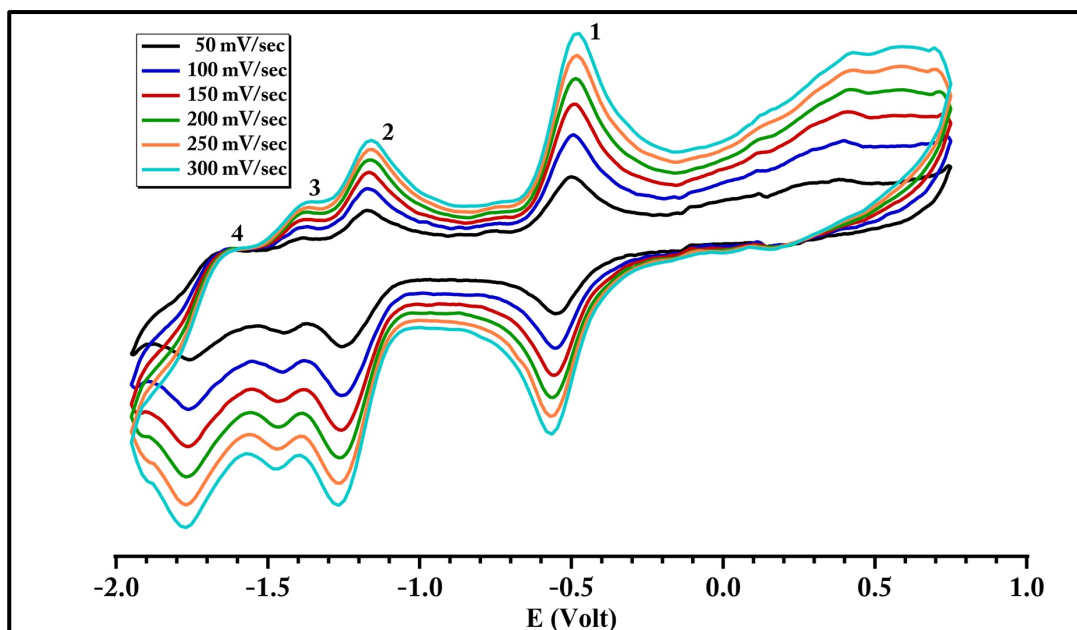


Figure 31. Voltampérogramme Cyclique du cluster (2b) à différentes vitesses de balayage.

Ces voltamogramme étudiés à différences vitesses allant de 50 à 300mV/s montrent une variation linéaire de $E_{1/2}$ (potentiel de demi-vague) avec la racine carrée de la vitesse $v^{1/2}$ ce qui confirme la réversibilité des vagues obtenues lors de balayage (Figure 32).

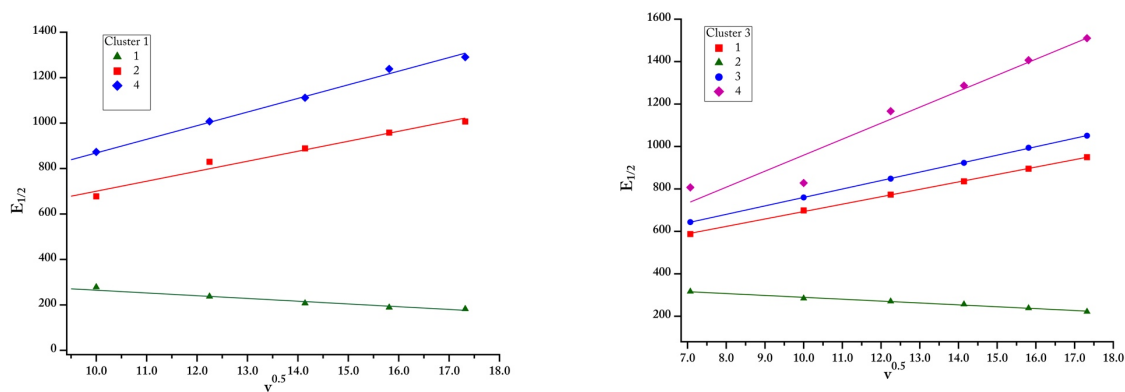


Figure 32. Évaluation du potentiel de demi-vague en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage

VIII. Conclusion :

Dans ce chapitre trois nouveaux clusters fer-soufre-nitrosyle avec les formules $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3] 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]$ (1) et $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3] 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]$ (2a et 2b) ont été synthétisés par voie solvothermale, la synthèse du deuxième cluster nous a conduit à deux polymorphes qui cristallisent dans deux systèmes cristallin différents. Les structures des trois composés ont été étudiées par diffraction des rayons X sur monocristaux et sur poudre. Les propriétés redox ainsi que les propriétés spectroscopiques ont été également étudiées.

La spectroscopie infrarouge nous a permis de caractériser la présence du groupement nitrosyle NO.

La réaction de complexation entraîne la décomposition du ligand de départ, cette décomposition fournit les ions thio responsables de la formation des ponts entre les ions de Fers.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique réalisée sur les deux clusters montre que la réduction de l'anion $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^-$ peut être réalisée en une série de trois étapes de attachement transfert d'électron pour produire à son tour le $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^{2-}$, $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^{3-}$ et $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^{4-}$.

IX. Références :

- [1]. Li, L.; Li, L. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, Part 2 678-700, (2016).
- [2]. Holm, R. H.; Lo, W. *Chemical Reviews*, 116 (22), 13685-13713, (2016).
- [3]. Sheldrick, G. *Acta Crystallographica Section C*, 71 (1), 3-8, (2015).
- [4]. Spek, A. *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148-155, (2009).
- [5]. Sanina, N. A., *et al. Russ Chem Bull*, 49 (3), 444-451, (2000).
- [6]. Butler, A. R., *et al. Polyhedron*, 9 (19), 2399-2405, (1990).
- [7]. Pavel, O. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 15 (2), 2600-2615, (1882).
- [8]. Johansson, G.; Lipscomb, W. N. *Acta Crystallographica*, 11 (9), 594-598, (1958).
- [9]. Butler, A. R., *et al. In Advances in Inorganic Chemistry*; Sykes, A. G., Ed.; Academic Press: 1988; Vol. Volume 32, pp 335-393.
- [10]. Martin, L. L., *et al. European Journal of Biochemistry*, 268 (22), 5676-5686, (2001).
- [11]. Wang, R., *et al. Inorganic Chemistry*, 49 (11), 4814-4819, (2010).
- [12]. D'Addario, S., *et al. Inorganic Chemistry*, 32 (7), 1153-1160, (1993).
- [13]. Harrop, T. C., *et al. Journal of the American Chemical Society*, 130 (46), 15602-15610, (2008).
- [14]. Glidewell, C., *et al. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (9), 2685-2690, (1990).
- [15]. Chu, C. T.-W.; Dahl, L. F. *Inorganic Chemistry*, 16 (12), 3245-3251, (1977).
- [16]. Scott, M. J.; Holm, R. H. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32 (4), 564-566, (1993).
- [17]. Groom, C. R., *et al. Acta Crystallographica Section B*, 72 (2), 171-179, (2016).
- [18]. Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coordination Chemistry Reviews*, 13 (4), 339-406, (1974).
- [19]. Jaworska, M.; Stasicka, Z. *Journal of Molecular Structure*, 785 (1-3), 68-75, (2006).
- [20]. Nakamoto, K. *In Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: 2008; p 155.
- [21]. Crayston, J. A., *et al. Polyhedron*, 9 (14), 1741-1746, (1990).

Chapitre IV

Complexes de coordination à structures
discrètes et polymériques : Synthèses,
caractérisations et Propriétés Magnétiques

I. Introduction :

Dans ce dernier chapitre nous présenterons la synthèse et l'étude structurale de quatre nouveaux complexes à base de cuivre et de nickel, dont le premier est un polymère de coordination unidimensionnel avec la formule $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{DMSO})(\text{N}_3)]_n$ (1), alors que les trois derniers sont des complexes mononucléaires à structures discrètes avec les formules $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) et $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4). Nous commencerons d'abord par détailler les différentes étapes de leurs synthèses, puis nous passerons à l'analyse et à l'interprétation de leurs structures cristallines, nous aborderons aussi dans ce chapitre, l'étude du comportement magnétique du premier composé et essayé de corrélérer sa structure avec ses propriétés magnétiques.

II. Procédures générales de synthèses :

1. Synthèse du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{DMSO})(\text{N}_3)]_n$ (1) :

Le complexe (1) a été synthétisé en conditions normales par la réaction du ligand MSA (0.075g, 0.5 mmole) avec l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{OAc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17g, 1 mmole) dans un mélange DMSO/EtOH (1:5). La solution est maintenue sous agitation pendant quelques minutes, ensuite (0.075 g 1 mmole) d'azoture de sodium est ajouté au mélange, l'agitation est maintenue encore pendant 30 minutes à température ambiante. À la fin la solution est laissée pour une évaporation lente loin de toutes perturbations. Au bout de quelques jours, des cristaux parallélépipédiques de couleur verte sont apparus. Ces derniers sont filtrés, lavés avec du l'éthanol et séchés à l'air libre. Le rendement est de 70 %.

2. Synthèse du composé $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) :

Le complexe (2) a été synthétisé par voie douce, en faisant réagir l'acide MSA (0.075 g, 0.5 mmole) avec l'acétyl acétonate de Nickel $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.13 g, 0.5 mmole) dans un mélange méthanol/Pyridine (5:2), le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante. La solution finale est filtrée pour éliminer le précipité bleu obtenu. Après une évaporation lente de quelques jours, des monocristaux sous forme de bloc de couleur bleu sont obtenus. Les cristaux sont filtrés, lavés avec du méthanol et séchés à l'air libre. Le rendement est de 65 %.

3. Synthèse du composé $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{2,2}'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) :

Le complexe (3) a été synthétisé par la réaction du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmole, 0.0989g) dissout dans l'éthanol avec l'acide MSA (0.5 mmole, 0.15g) dissout dans la pyridine en présence du 2,2'-bipyridine (0.5 mmole ; 0.078g), le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 30 min, ensuite le produit a été filtré pour éliminer le précipité. La solution est alors laissée pour une évaporation lente pendant quelques jours, des cristaux verts appropriés pour l'analyse par diffraction des rayons X sont obtenus.

4. Synthèse du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{1,10}'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4) :

Le complexe (4) a été synthétisé en faisant réagir le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,1208 g, 0,5 mmole) avec le 1,10'-phénanthroline (0,9 g, 0,5 mmole) à température ambiante. Après quelques minutes d'agitation, un précipité vert apparaît ensuite la solution a été filtrée pour séparer le précipité. Le filtrat vert a été laissé pour évaporation de plusieurs jours à température ambiante. Des cristaux verts appropriés pour l'analyse des rayons X sont obtenus.

III. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux des quatre composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ($\text{Mo K}\alpha_1\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), en utilisant des scans de ω - 2θ à $T=296(2) \text{ K}$ pour les composés 1-3 et à $T=150(2) \text{ K}$ pour le complexe 4. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logiciel SAINT. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées et collectées sur 36 images (pas de $0,5^\circ$ en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme (SHELXS-2016/4), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2016/4. L'absorption n'a pas été corrigée. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec le programme SHELXL-2016/4. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le Tableau 1.

Chapitre IV

Tableau 1. Données cristallographiques des complexes

COMPLEXE	1	2	3	4
Formule chimique	C ₄ H ₉ CuN ₃ O ₃ S	C ₄₀ H ₅₆ N ₄ Ni ₂ O ₁	C ₂₀ H ₂₂ ClN ₅ Ni	C ₂₄ H ₁₈ CuN ₆ O
Masse molaire Mw	242.82	1803.72	522.58	565.99
Système Cristallin	Tétragonal	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	I4/m	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1
<i>a</i> [Å]	16.924(5)	16.362(5)	8.2341(2)	7.0836(3)
<i>b</i> [Å]	16.924(5)	14.476(5)	21.1920(5)	11.7898(3)
<i>c</i> [Å]	6.464(5)	9.543(5)	13.1284(4)	14.2951(4)
α°	90	90	90	78.079(2)
β°	90	91.510(5)	99.7220(10)	79.862(3)
γ°	90	90	90	73.782(3)
V [Å] ³	1851.4(18)	2259.5(16)	2257.97(10)	1112.68(7)
Z	8	1	4	2
<i>d</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.742	1.326	1.537	1.689
μ /mm ⁻¹	2.559	0.894	1.025	1.045
Couleur	Vert	Bleu	Vert	Vert
Taille/mm ³	0.12/0.11/0.05	0.15/0.12/0.10	0.11/0.13/0.16	0.12/0.10/0.08
<i>T</i> /K	298,15(2)	298,15(2)	298,15(2)	150(1)
θ_{min}°	3.374	1.245	2.687	2.14
θ_{max}°	28.273	28.311	27.507	27.88
Réflexions Mesuré	5348	55078	21142	11903
Réflexions Indépendante	1021	5587	5179	11903
Réflexions Utilisé	929	4298	3813	10562
<i>R</i> _{int}	0.0268	0.0181	0.0344	0.0407
Paramètres	76	269	316	344
$\Delta\rho_{max}$	0.3	0.218	0.467	0.982
$\Delta\rho_{min}$	-0.3	-0.247	-0.441	-0.632
GooF	1.182	1.048	1.022	1.172
wR_2 (all data)	0.0872	0.1017	0.1248	0.1723
wR_2	0.0975	0.0894	0.1127	0.1654
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0620	0.0479	0.0658	0.0660
<i>R</i> ₁	0.0409	0.0342	0.0434	0.0576

IV. Descriptions des structures :

IV.1. Description de la structure $[Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N_3)]_n$ (1):

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que le complexe (1) cristallise dans le groupe d'espace $I4/m$ du système cristallin tétragonal, il adopte une structure en chaîne de charge neutre dont l'unité asymétrique est constituée d'un ion Cu (II), une molécule de DMSO, un anion azide et la moitié d'un anion acétate (**Figure 1**).

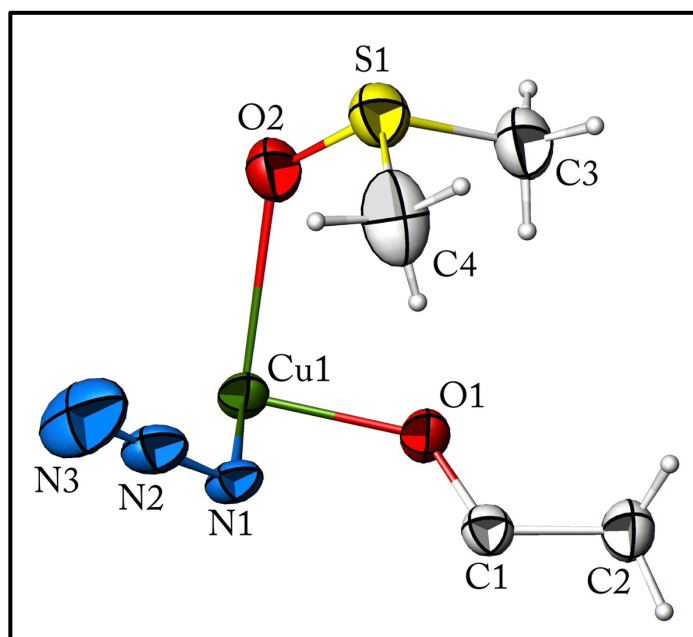


Figure 1. Représentation ORTEP du complexe $[Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N_3)]_n$

Le centre métallique Cu(II) occupe une position spéciale sur un centre d'inversion à $(0.75, 0.25, 0.25)$, tandis que l'anion azide et les deux atomes de carbone de l'acétate se situent sur un miroir ($z = \frac{1}{2}$), cependant, les atomes C3, S et O de la molécule de DMSO se trouvent sur un deuxième plan miroir ($z = 0$). L'ion Cu(II) adopte une géométrie octaédrique, ce dernier adopte une coordinance de six *via* le chromophore N_2O_4 , dans lequel les deux atomes d'azote (N1 et N1ⁱⁱ) (code de symétrie : $-x+3/2, -y+1/2$) sont fournis par deux anions azide et les deux atomes d'oxygène (O1 et O1ⁱⁱⁱ) (code de symétrie : $-x+3/2, -y+1/2, -z+3/2$) sont fournis par deux carboxylates qui se situent sur le plan équatorial, alors que les deux atomes d'oxygène (O2 et O2ⁱ) (code de symétrie : $-x+3/2, -y+1/2$) des deux molécules de DMSO sont en positions apicales. L'aspect de la structure moléculaire de (1) est décrit dans la **Figure 2**.

Chapitre IV

Les ions métalliques Cu (II) adjacents sont simultanément coordonnés à trois ponts différents : le premier est assuré par le ligand azide, en mode *end-on* (μ -1,1 (EO)-azide), le deuxième est un pont carboxylate en mode *syn, syn* fournit par les molécules d'acétates, et c'est par le biais de son oxygène que chaque molécule μ_2 -DMSO garantit le troisième pont, pour former à la fin une chaîne polymérique le long de l'axe \vec{c} . Le squelette du cœur du complexe a été déjà rapporté dans la littérature.^[1-3]

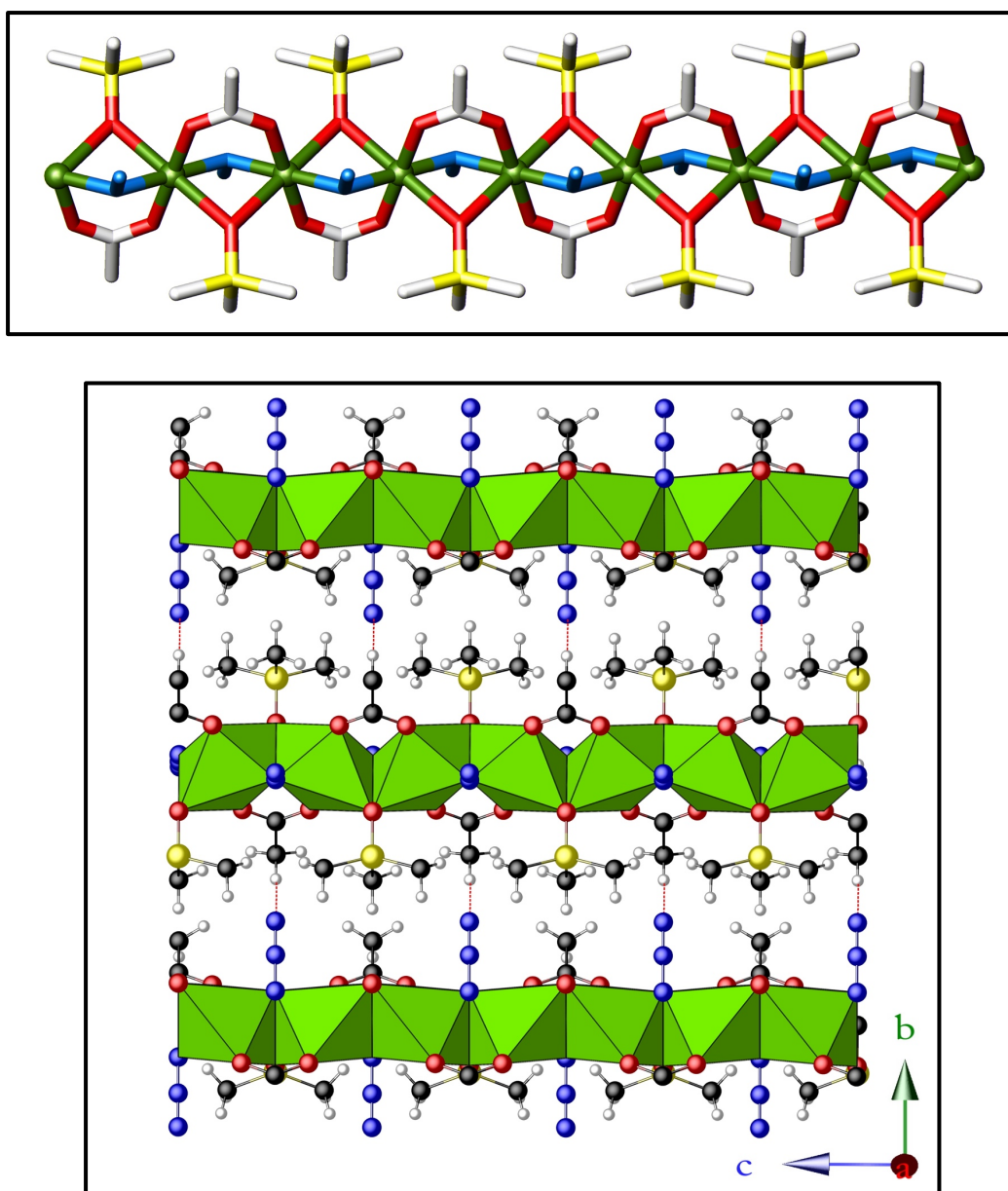


Figure 2. Assemblage des octaèdres du composé $[Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N_3)]_n$

La distance de liaison Cu-L moyenne augmente dans l'ordre : 1.955Å (μ -O acide acétique) < 1.992Å (μ_2 -N Azide) < 2.557Å (μ_2 -O DMSO), il est à noter que la distance de la liaison axiale Metal-ligand est plus longue que l'équatoriale, due à l'effet Jahn-Teller ^[4], souvent observé pour les complexes à base de cuivre divalent hexacoordiné. La distance axiale Cu-O (2.557Å) est beaucoup plus longue que la normale (distance moyenne 2.101Å) voir **Figure 3**, mais elles sont comparables à celles observées dans la littérature. ^[5-7], ainsi que toutes les distances de liaison Cu-L. Le **Tableau 2** résume les distances et les angles de liaisons interatomiques du composé **1**.

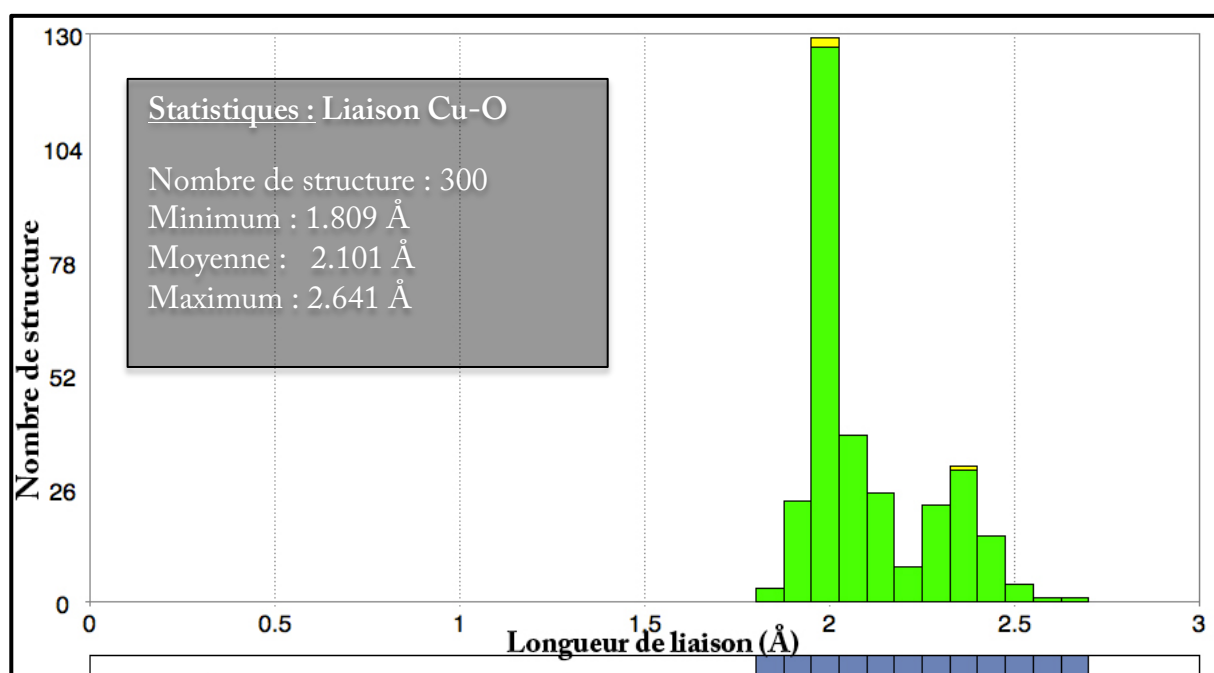


Figure 3. Histogramme des distances Cu-O sur 300 structures

Dans le composé **(1)**, les octaèdres se développent parallèlement à l'axe c. ces derniers sont connectés par les arêtes de sorte que, chaque octaèdre partage ses deux arêtes formées par l'oxygène du DMSO et l'azote de la molécule d'azoture avec ses deux voisins (**Figure 2**), pour avoir à la fin une chaîne d'octaèdres qui se développe le long de l'axe c. L'angle du pont Cu1-N1_(Azide)-Cu1^v est égal à 108,41° (code de symétrie $x, y, -z+1$) cette valeur est comparable à celle attendue pour le mode de coordination (*End-On*), alors que l'angle de liaison Cu1-O2_(DMSO)-Cu1^v est égale à 78,38°, on observe aussi que la distance entre cations Cu (II) adjacents est de 3,232 Å et l'angle Cu...Cu...Cu dans la même chaîne égale à 180°. Les

anions azido sont légèrement courbés, avec un angle N1-N2-N3 de 178,09° ils présentent des longueurs de liaison N-N asymétriques, ou la liaison (N(1)–N(2) = 1.210 (6) Å) étant relativement plus longue que N(2)–N(3) = 1.123(7) Å. (Figure 4)

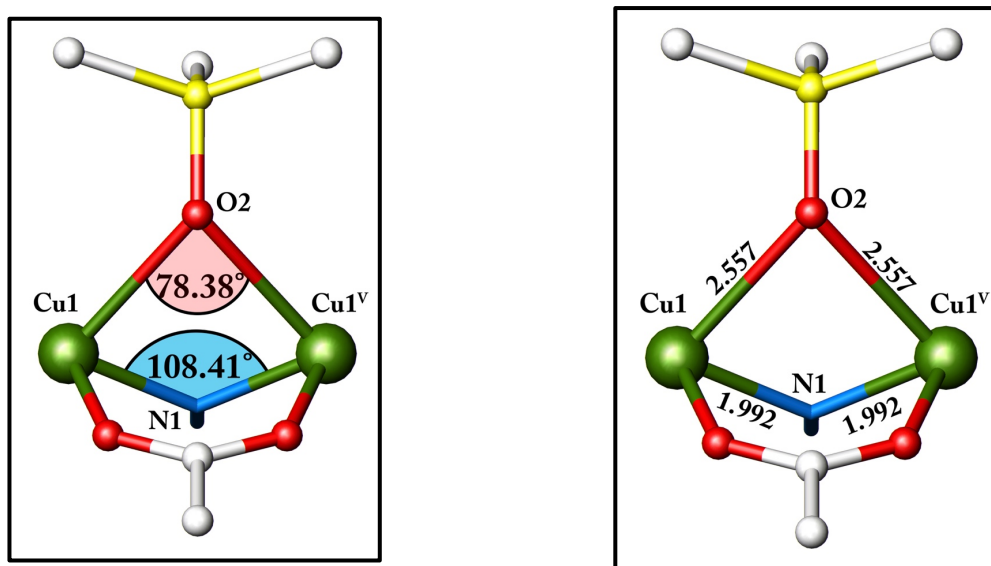


Figure 4. Distances et angles de liaison du composé $[Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N_3)]_n$

Tableau 2. Tableau des liaisons et angles de liaisons du composé (1)

Liaison	Distance (Å)	Angle de liaison	Angle (°)
Cu1—O1	1.955 (3)	O1—Cu1—O2	95.81 (10)
Cu1—O2	2.557 (3)	O1—Cu1—N1	90.59 (14)
Cu1—N1	1.992 (3)	O1—Cu1—O2 ⁱ	84.20 (10)
Cu1—O2 ⁱ	2.557 (3)	O1—Cu1—N1 ⁱⁱ	89.41 (14)
Cu1—N1 ⁱⁱ	1.992 (3)	O2—Cu1—N1	96.22 (11)
Cu1—O1 ⁱⁱⁱ	1.955 (3)	O2—Cu1—N1 ⁱⁱ	83.78 (11)
S1—O2	1.499 (4)	O1 ⁱⁱⁱ —Cu1—O2	84.20 (10)
S1—C3	1.771 (7)	O2 ⁱ —Cu1—N1	83.78 (11)
S1—C4	1.765 (11)	N1—Cu1—N1 ⁱⁱ	180.00
S1—C4 ^{iv}	1.765 (11)	O1 ⁱⁱⁱ —Cu1—N1	89.41 (14)
O1—C1	1.253 (4)	O1 ⁱⁱⁱ —Cu1—O2 ⁱ	95.81 (10)
N1—N2	1.210 (6)	Cu1—O2—Cu1 ^{iv}	78.38 (10)
N2—N3	1.123 (7)	Cu1—N1—Cu1 ^v	108.41 (17)
		N1—N2—N3	178.1 (7)

Opération de symétrie : (i) $-x+3/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x+3/2, -y+1/2, z+1/2$;

(iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+3/2$; (iv) $x, y, -z+2$; (v) $x, y, -z+1$.

En plus des liaisons covalentes, le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires faibles. L'ensemble des liaisons hydrogène observées est regroupé dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. *Liaisons hydrogène observés dans le composé (1)*

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C3—H3C...O1	0.96	2.50	3.385 (6)	153
C2—H2A...N3	0.945	2.525	3.405 (11)	154.98

Dans la structure cristalline, la liaison entre les chaînes est assurée par une faible liaison hydrogène de type C-H...N, entre le carbone C2 du ligand acétate et l'atome d'azote terminal (N3) du groupement azide de la molécule voisine $(-y+1, x, z)$, *via* l'atome d'hydrogène H2A [C2...N3 = 3.405 Å, \angle C2-H2A...N3= 154.98 °], une autre liaison faible de type C-H ... O a été observé entre le carbone C3 de la molécule de DMSO et l'atome d'oxygène (O1) de l'acétate de la molécule voisine [C3...O1 = 3.385 Å, \angle C3-H3C...O1 = 153 °] (**Tableau 3**). Ces interactions faibles étendent la structure de la chaîne (1D) à un réseau tridimensionnel (3D), voir la **Figure 5**. La liaison hydrogène inter chaîne entre l'atome d'oxygène dans la molécule d'acétate et l'atome d'azote terminal dans le ligand azide peut induire une transmission magnétique, qui intègre toutes les chaînes de Cu (II), La distance inter chaînes minimales entre les ions Cu (II) est de 8.462 Å.

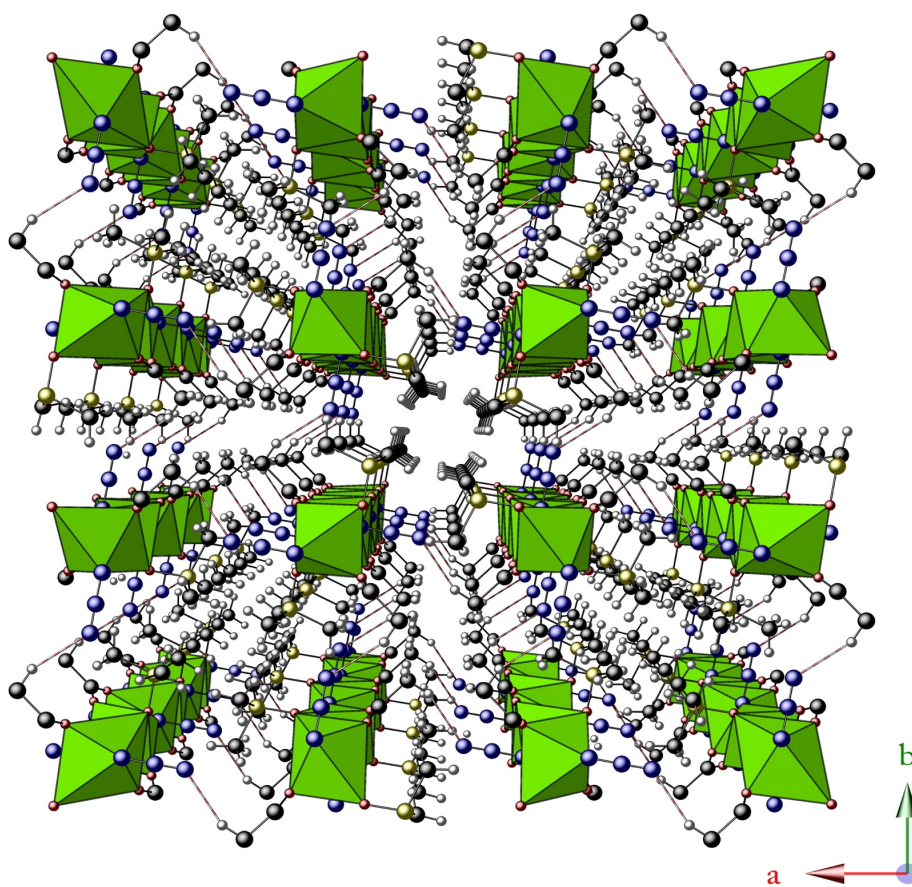


Figure 5. *Vue supramoléculaire de composé (1)*

Nous avons enregistré un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (Figure 6), afin de vérifier l'homogénéité et la pureté de notre échantillon, nous remarquons que le diffractogramme mesuré du composé (1) est bien adapté au simulé généré à partir du résultat des données de diffraction des rayons X sur un monocristal.

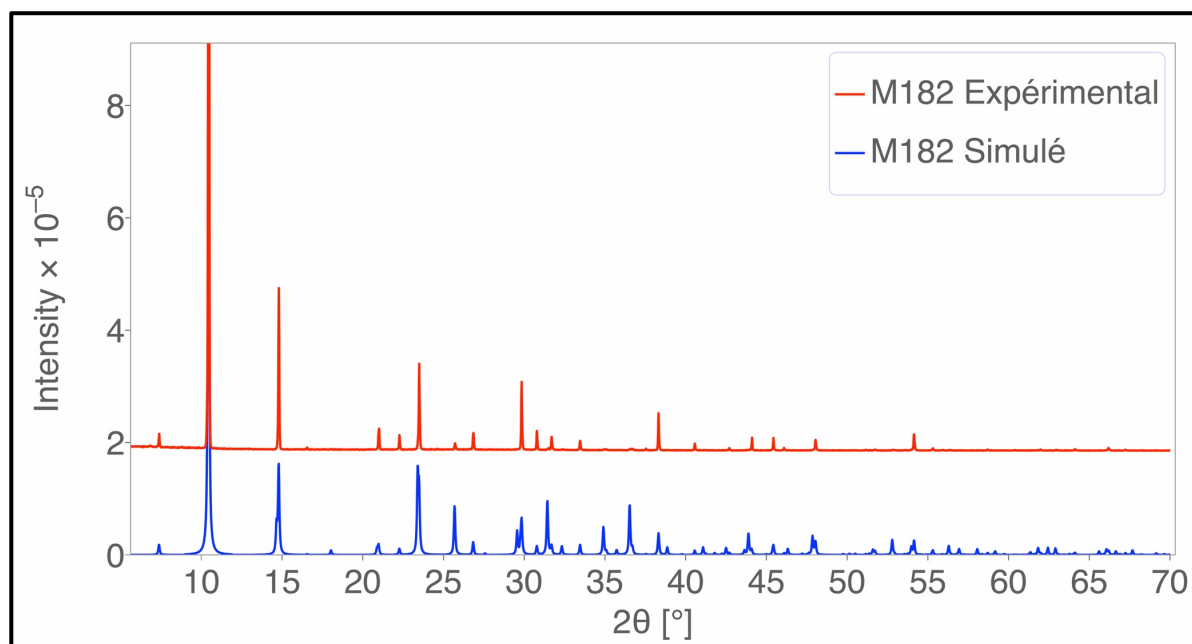


Figure 6. Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulé du composé (1).

IV.1.1 Propriétés magnétiques :

Les mesures magnétiques sur ce complexe ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Quantum Design MPMS-XL) sur un échantillon poly cristallin réduit en une fine poudre constituée de particules orientées aléatoirement, la pureté de la phase a été confirmée par DRX. La variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée sous un champ appliqué de 1000 Oe et dans une gamme de température de 2.1 à 300 K. Les courbes correspondantes ont été tracées par mole de cuivre. De plus, les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit. En se basant sur les résultats expérimentaux. La valeur de χT à température ambiante de (1) est de $0.48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ qui est légèrement supérieur à la valeur attendue pour un spin $S=1/2$ magnétiquement isolé ($0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour un ion Cu(II) basé avec $g = 2.00$). Cette valeur est en accord avec les valeurs observées dans la littérature pour des ions Cu(II) qui présentent des valeurs de g comprises entre 2.0 et 2.3. Lors du refroidissement, la valeur de χT augmente jusqu'à atteindre un maximum de $4.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à $T=2.63 \text{ K}$, ce qui suggère les interactions dominantes sont du type ferromagnétique entre les ions de cuivre dans la chaîne (Figure 7), puis la valeur du χT commence à diminuer légèrement jusqu'à $4,79 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à $2,4 \text{ K}$. Les mesures de susceptibilité en champ alternatif (Figure 7) indiquent également la présence d'un maximum

de $\chi'(T)$ à $T = 2.1$ K, alors qu'aucun signal n'est enregistré pour la partie imaginaire de la susceptibilité. Ce comportement est attribué à un ordre antiferromagnétique à longue distance, c'est-à-dire que les chaînes ferromagnétiques sont couplées antiferromagnétiquement.

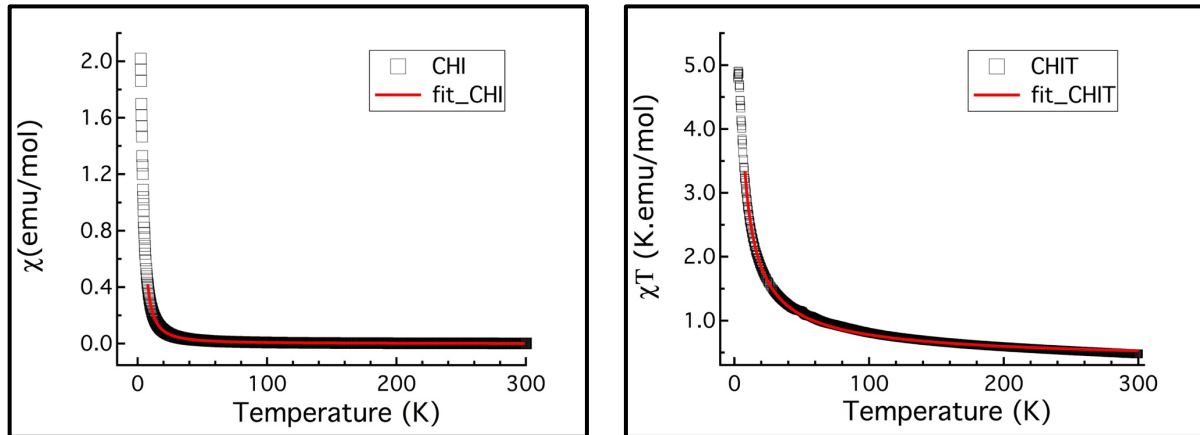


Figure 7. *Le produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température en fonction de la température sous un champ de 1000 gauss. En trait plein (rouge) l'ajustement du produit de la susceptibilité par la température selon le modèle d'une chaîne Heisenberg*

Cette interprétation est confirmée par la courbe d'aimantation (**Figure 8**) à basse température qui présente une forme sigmoïde, caractéristique d'un comportement métamagnétique. Le point d'inflexion est observé à 600 Oe à 1,8 K. Ce comportement est caractéristique d'une transition métamagnétique, les chaînes ferromagnétiques étant couplées entre elles par une faible interaction antiferromagnétique. Le point d'inflexion définit le champ seuil nécessaire pour vaincre l'interaction antiferromagnétique entre chaînes à la température considérée. Quand nous continuons à augmenter le champ magnétique appliqué au-delà du champ seuil, les moments des chaînes voisines s'alignent et l'aimantation continue à augmenter jusqu'à tendre vers une valeur à saturation d'environ $1.06 \mu_B$ qui est une valeur normale pour un spin $S = 1/2$ (**Figure 8**).

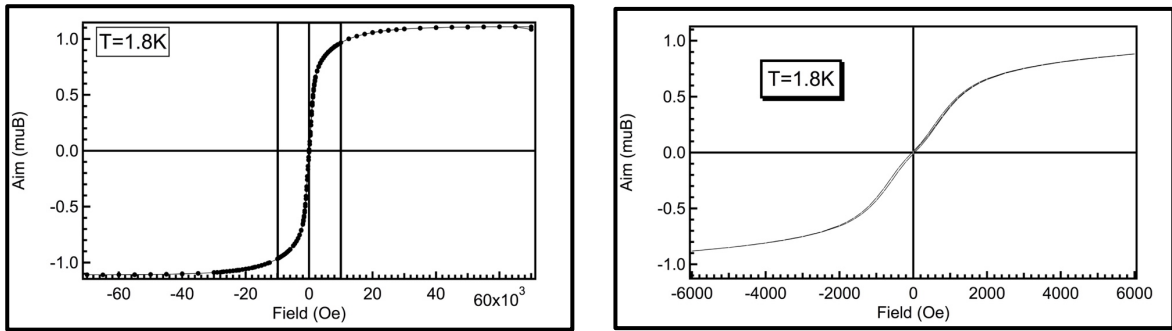


Figure 8. Aimantation isotherme du complexe 1 à 1.8 K

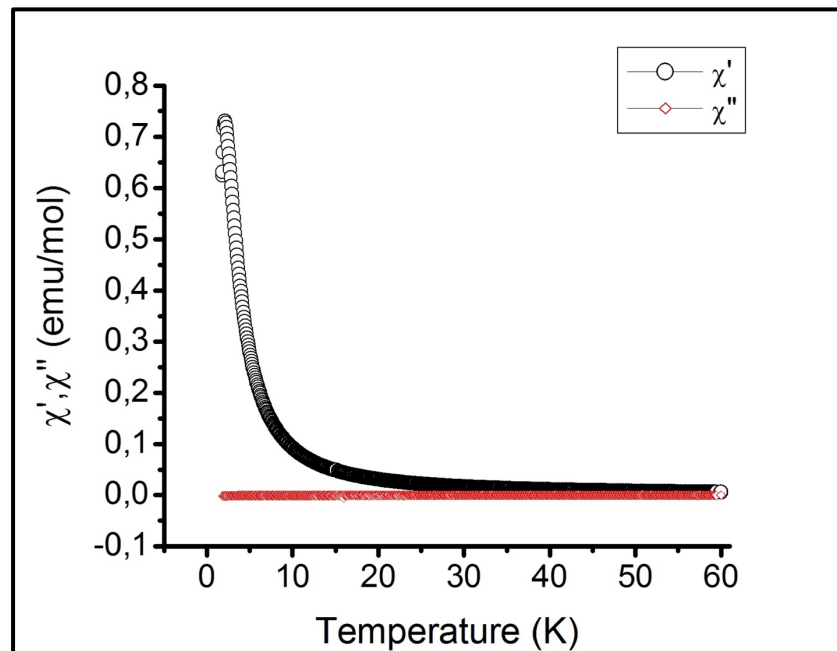


Figure 9. Variation de la susceptibilité réelle χ' et imaginaire χ'' en fonction de la température.

Pour calculer la force de l'échange entre les centres Cu(II) dans les chaînes, les données de susceptibilité magnétique ont été paramétrés en utilisant l'expression analytique (adaptée pour les hautes températures) proposée par *Baker et al.* pour des chaînes ferromagnétiques du type Heisenberg de spin $1/2$ décrites par l'Hamiltonien suivant ^[8] :

$$H = -J \sum_{i=1}^{n-1} S_i \cdot S_{i+1}$$

Où J est appelée constante d'échange.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique est donnée par l'équation :

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \left(\frac{N}{D}\right)^{2/3} \quad (1)$$

Où $N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.8329959y^4 + 14.036918y^5$

$D = 1.0 + 2.7979916y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4$ avec $y = J/2kT$

Les données expérimentales sont bien reproduites en utilisant l'équation (1) avec les valeurs de paramètres : $J = 48.991 \pm 6.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.391 \pm 0.001$. La valeur positive de J confirme que les interactions d'échange sont de nature ferromagnétique dans les chaînes (**Figure 7**).

Trois voies sont concernées par le super échange entre les atomes de cuivre : le pont oxo du DMSO, en raison de la distorsion de Jahn-Teller, la distance de Cu-O_{DMSO} est sensiblement plus longues (2.557 Å), donc la contribution au couplage magnétique est négligeable. Le pont carboxylate avec la conformation syn-syn, qui est bien connu pour favoriser des interactions antiferromagnétiques entre des ions métalliques voisins ^[9]. La troisième voie d'échange et le pont azido avec la conformation End-On est certainement la voie d'échange magnétique la plus intéressante, car elle favorise souvent des interactions ferromagnétiques, dont l'amplitude de la constante d'échange J dépend de plusieurs facteurs, principalement elle dépend de l'angle Cu-N-Cu, l'écart hors-plan (CuNCuN) du groupe azido et de la distance de Cu...Cu.^[1, 10-11] Selon la littérature, le mode de coordination EO-azido pour les ions Cu (II) avec un angle entre 101 et 126° favorise souvent un couplage ferromagnétique.^[12-13]

Pour mieux discerner les corrélations magnéto-structurelles, les paramètres structuraux similaires et les constantes de couplages J dans les systèmes carboxylato / EO-azido / Cu (II) ont été résumés dans le **Tableau 4**, sur lequel la valeur J est de 49 cm⁻¹ du composé (1) tombe simplement dans la gamme de couplage J rapportées pour les angles correspondants.

Tableau 4. Comparaison des paramètres structuraux (distances [Å] et angles [°])
et les constantes d'échange (J [cm^{-1}]) dans les chaînes de cuivre

Cu...Cu Å	Cu-N-Cu °	J (cm^{-1})	Références
3.291	110.3	81.2	[3]
3.232	108.41	49	Ce travail
3.2004	104.64	69.38	[1]
3.190	106.5	126	[7]
3.182	106	65.3	[6]
3.160	105.2	36.2	[5]

IV.2. Description de la structure du complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) :

L'analyse structurale du composé $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par diffraction des rayons X a révélé que ce complexe cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec les paramètres de maille cités dans le **Tableau 1**.

L'unité asymétrique est formée de deux molécules géométriquement indépendantes **A** et **B** de formule identique : $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{py})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (où acac = acétylacétonate et py = pyridine). Des structures similaires ont été rapportées précédemment en littérature : la structure publiée par Elder (1968) est l'anhydride de notre composé ^[14], en 2007 Zukerman-Schpector & al ont publié la même molécule, mais avec un dérivé méthylé de la pyridine ^[15], d'autres molécules avec les dérivés 3 et 4-cyanopyridine ont également été rapportés par Zukerman-Schpector & al (2000) ^[16]. D'autres structures ont été obtenues avec des dérivés de l'acac : 1,3-diphényl-1,3-propanedionato (Soldatov, et al., (2001)) et 4-pyridyltétrathia-fulvalène (Wang, et al., (2006)).^[17-18]

La **Figure 10** montre l'ORTEP décrivant l'unité symétrique de ce complexe, où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 30% de probabilité.

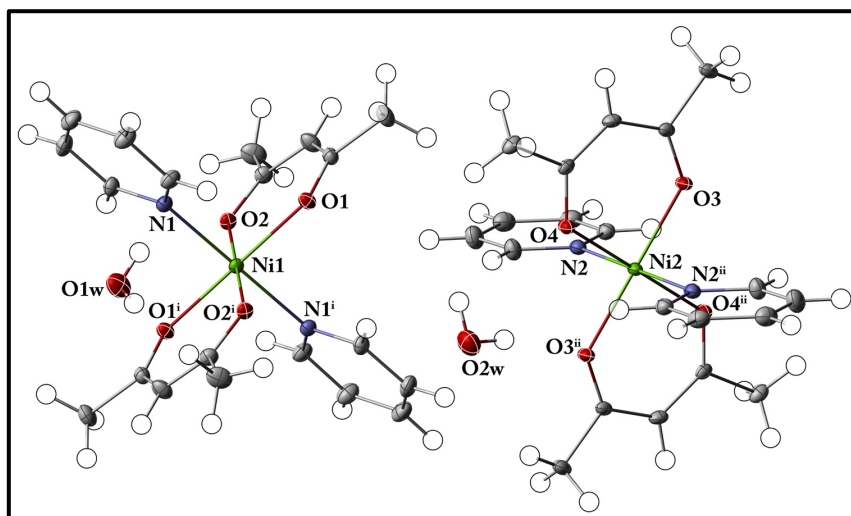


Figure 10. Représentation Ortep du Complexe $[Ni(acac)_2(py)_2] \cdot 2H_2O$.

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

Dans chacune de ces molécules, les atomes de nickel Ni(II) occupent une position spéciale Ni1 à (0, 0.5, 0.5) et Ni2 à (0.5, 0.5, 0.5). D'autre part ces ions métalliques sont hexacoordinés, ils se trouvent au centre d'une bipyramide à base carrée (Figure 11), où le plan de base est défini par quatre atomes d'oxygène de l'acac (O1, O1ⁱ, O2, O2ⁱ) et (O3, O3ⁱⁱ, O4, O4ⁱⁱ) pour Ni1 et Ni2, respectivement (code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$). Les distances Ni—O varient entre 2.0297 (17) Å et 2.0427 (17) Å. La sphère de coordination est complétée par un atome d'azote appartenant à la molécule de pyridine en position apicale avec une distance Ni1—N1 = 2.1039 (19) Å et Ni2—N2 = 2.126 (2) Å.

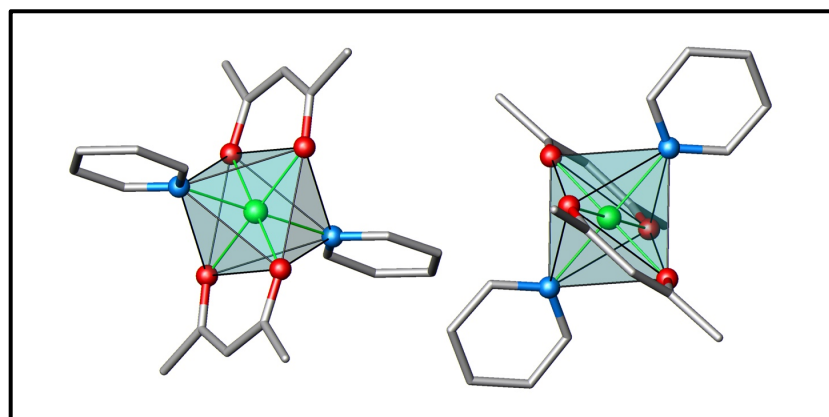


Figure 11. Sphère de coordination du composé (2).

Une sélection des distances et angles de la structure du composé (2) est reportée dans le Tableau 5.

Tableau 5. Distances et angle interatomique dans le complexe.

Molécule A		Molécule B	
Ni1—O1	2.0427 (17) Å	Ni2—O3	2.0299 (16) Å
Ni1—O2	2.0407 (16) Å	Ni2—O4	2.0297 (17) Å
Ni1—N1	2.1039 (19) Å	Ni2—N2	2.126 (2) Å
O1—Ni1—O2	90.81 (5) °	O3—Ni2—O4	92.08 (5) °
O1—Ni1—N1	89.82 (6) °	O4—Ni2—N2	89.80 (6) °
O1—Ni1—O1 ⁱ	180°	O3—Ni2—O3 ⁱⁱ	180°
O2—Ni1—O2 ⁱ	180°	O4—Ni2—O4 ⁱⁱ	180°
N1—Ni1—N1 ⁱ	180°	N2—Ni2—N2 ⁱⁱ	180°

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

Les distances Ni-O et Ni-N sont représentées sur un histogramme à l'aide du programme Mogul v 1.7.2 de la banque de données CSD 2018.^[19] Les distances de liaison Ni-N dans 125 structures avec un environnement similaire à notre complexe varient entre 2 et 2.2 Å, et dans le cas de la liaison Ni-O on trouve que dans 263 structures la distance Ni-O varie entre 1.95 et 2.15 Å, voir les Figure 12 et 13.

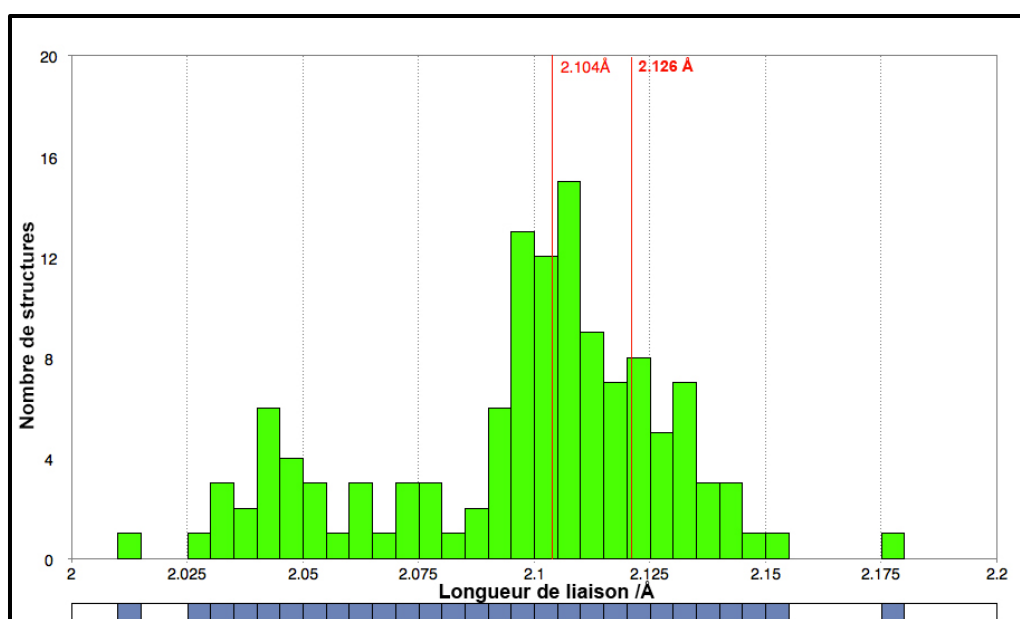


Figure 12. Histogramme des liaisons Ni-N sur 125 structures.

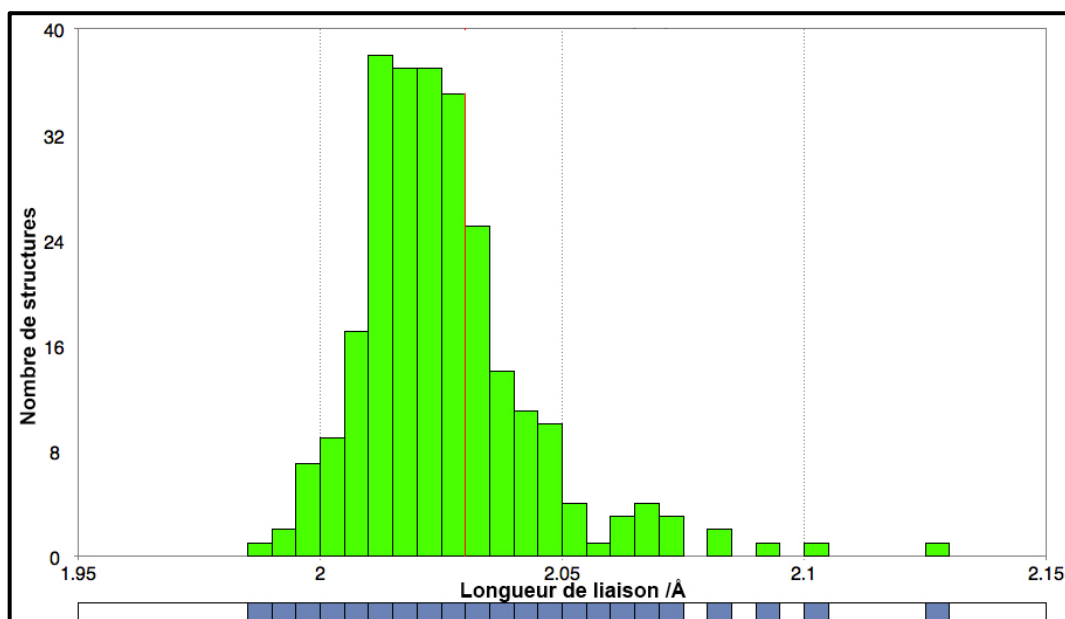


Figure 13. Histogramme des liaisons Ni-O sur 263 structures.

Les deux molécules indépendantes sont reliées entre elles par des faibles liaisons hydrogènes de type O — H \cdots O et forment une chaîne unidimensionnelle, qui se développe le long de l'axe a. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires sont observées entre les deux molécules d'eau O1w et O2w qui relient les deux molécules A et B *via* l'oxygène O1, O2 et O3 du groupement acac, O2w-H1w...O1 [O2w...O3 = 3.92 Å, \angle O2w-H1w...O3= 166 °], voir le **Tableau 6**.

En plus des liaisons hydrogène observées, nous notons la présence d'interactions du type C—H \cdots π , qui stabilisent l'empilement cristallin, ces interactions sont présentes entre le C-H(20) de la molécule acac et le cg de la pyridine adjacente avec une distance H \cdots π égale à 3.183 Å, voir la **Figure 14**.

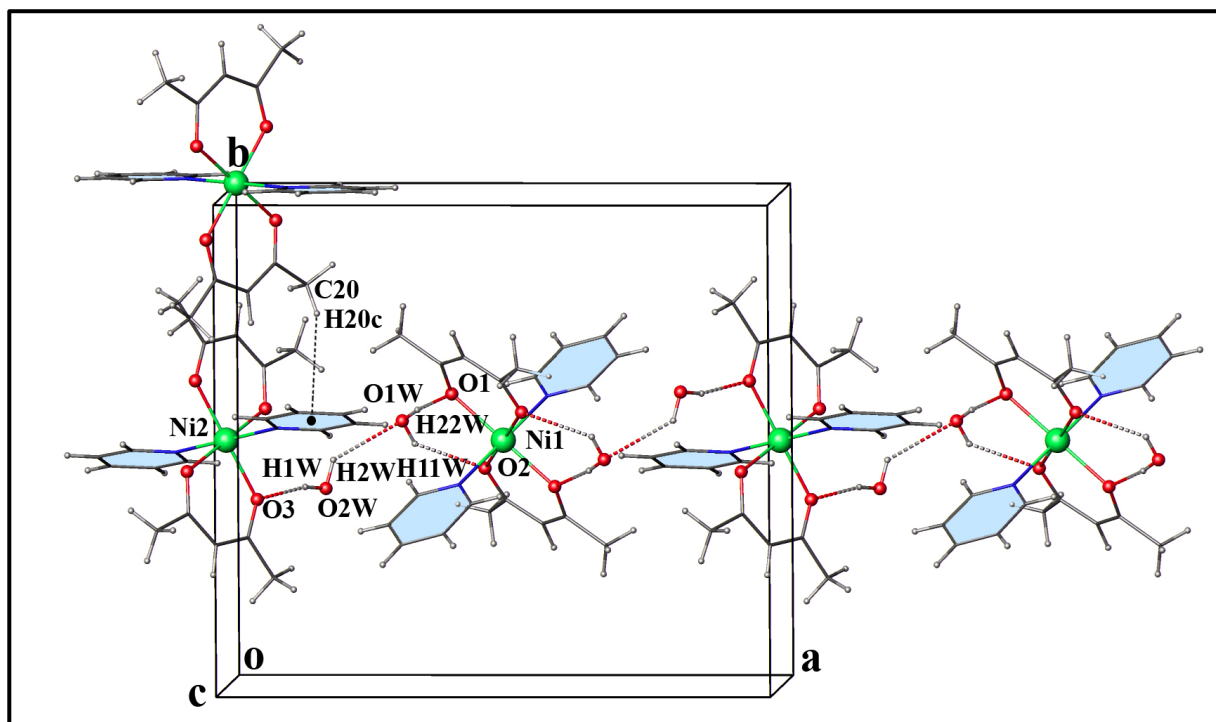


Figure 14. Une vue supramoléculaire du complexe (1) montrant les liaisons hydrogène ainsi que l'interaction C-H... π entre molécules adjacentes.

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

Tableau 6. Liaisons hydrogène du complexe (1)

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
O2W—H1W...O3	0.84	2.1000	3.926(3)	166
O2W—H2W...O1W	0.86	2.4600	3.092(4)	131
O1W—H11W...O2	0.83	2.4500	2.908(3)	116
O1W—H22W...O1 ⁱ	0.84	2.0700	2.896(3)	169
C3—H3...O2W ^{vi}	0.93	2.5600	3.445(4)	159

Opération de symétries : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $x, -y+1/2, z+1/2$.

IV.3. Description de la structure du complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) :

L'analyse de ce complexe par la diffraction des rayons X a révélé que l'unité asymétrique est constituée d'un cation $[\text{NiCl}(2,2'\text{-bpy})_2]^+$ et un anion $(\text{NO}_3)^-$ et trois molécules d'eau de solvatation. La structure moléculaire du complexe (3) est illustrée dans la **Figure 15**, le complexe cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$ du système monoclinique avec les paramètres de maille suivant : $a = 8.2341$ (2) Å $b = 21.1920$ (5) Å $c = 13.1284$ (4) Å $\beta = 99.722^\circ$, toutes les données cristallographiques sont reportées dans le **Tableau 1**.

L'ion central Ni(II) est penta-coordonné et affiche une géométrie de coordination trigonale bipyramidale.

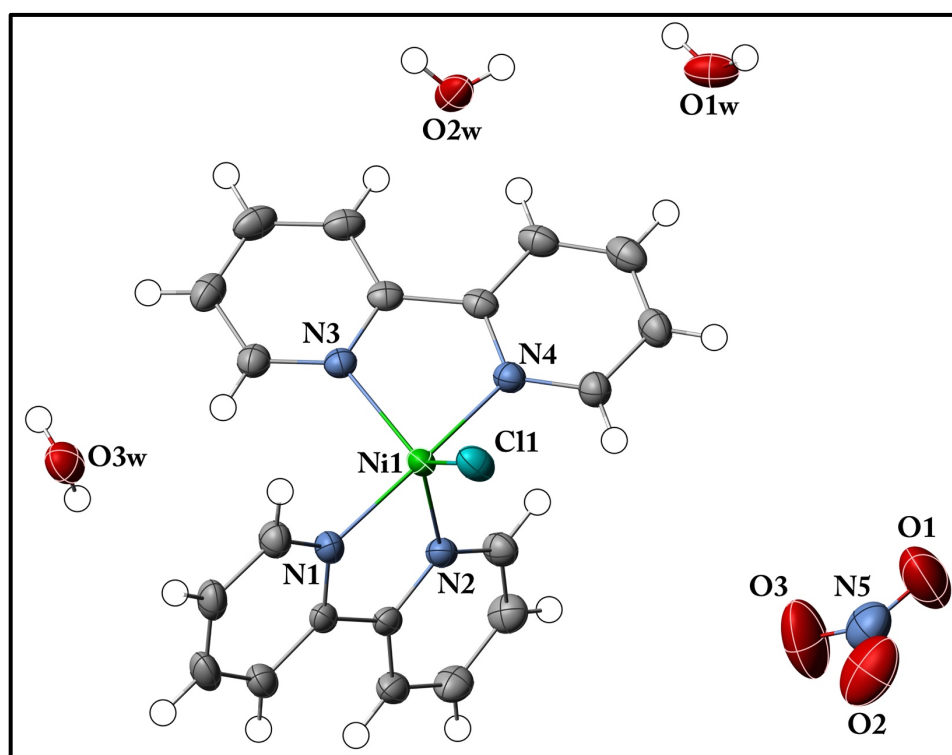


Figure 15. Représentation ORTEP du $[\text{NiCl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Le plan de base est défini par les atomes (N2 N3 Cl1) et les positions apicales sont occupées par les atomes N1 et N4 du ligand 2,2'-bpy, voir **Figure 16**. Dans la sphère de coordination, les distances Ni-N varient entre 1.983 (2) Å et 2.107 (2) Å et la distance Ni-Cl est égale à 2.3035 (9) Å, nous constatons une légère déformation du site avec des angles de liaisons inférieurs à 180° .

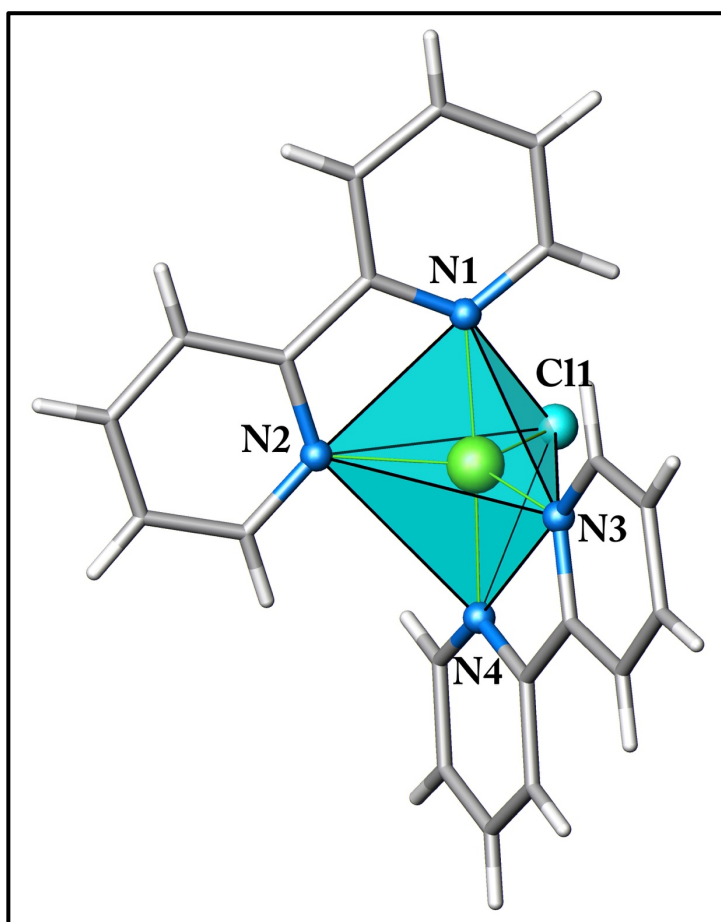


Figure 16. Sphère de coordination du composé (3).

Les principaux distances et angles sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Sélection des distances et angles du complexe (1)

Liaison	Distance
Ni1—N1	1.989 (2) Å
Ni1—N2	2.088 (2) Å
Ni1—N3	2.107 (2) Å
Ni1—N4	1.983 (2) Å
Ni1—Cl1	2.3035 (9) Å
N1—Ni1—N4	175.13 (10) °
N2—Ni1—N3	108.69 (9) °
N2—Ni1—N4	96.75 (10) °
Cl1—Ni1—N2	128.03 (6) °
Cl1—Ni1—N4	92.10 (8) °

Les deux molécules de la bipyridine ne sont pas perpendiculaires où l'angle dièdre entre les deux plans contenant les deux molécules est de 71.86°

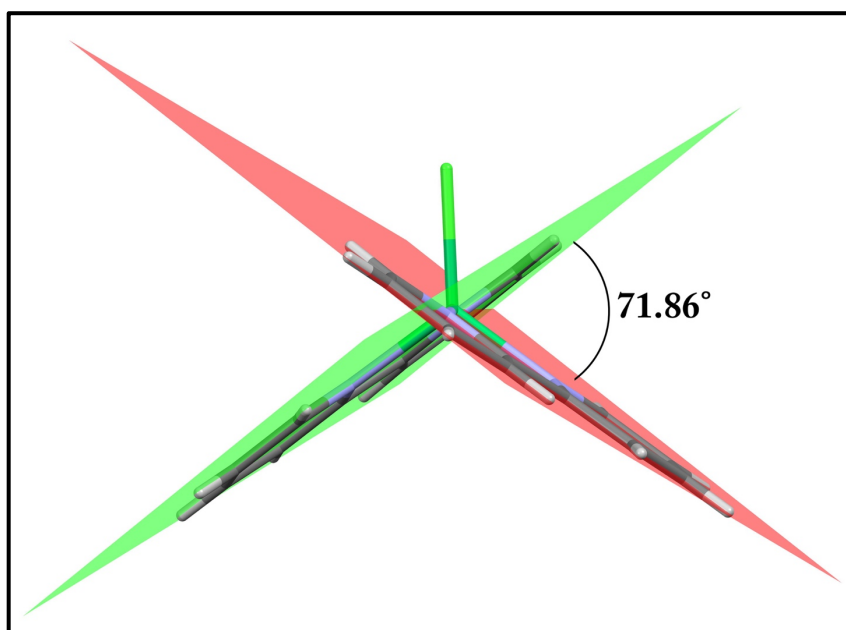


Figure 17. Angle dièdre entre les deux 2,2'-bipyridine

Dans la structure cristalline, les molécules sont liées entre elles par de faibles liaisons hydrogène de type C-H...O et des liaisons moyennes de type O-H...O. Les principales liaisons hydrogène observées dans ce complexe ont été analysées au moyen du programme PLATON, elles sont représentées sur la **Figure 18** et **19**.

Les molécules d'eau et le nitrate jouent un rôle très important dans l'enchaînement de cette structure, les liaisons hydrogène de type O-H...O génèrent un enchaînement des cycles avec un motif de $R_7^9(24)$,^[20] et assurent la jonction entre les couches cationiques *via* les liaisons hydrogène de type O-H...O et O-H...Cl (**Figure 18**).

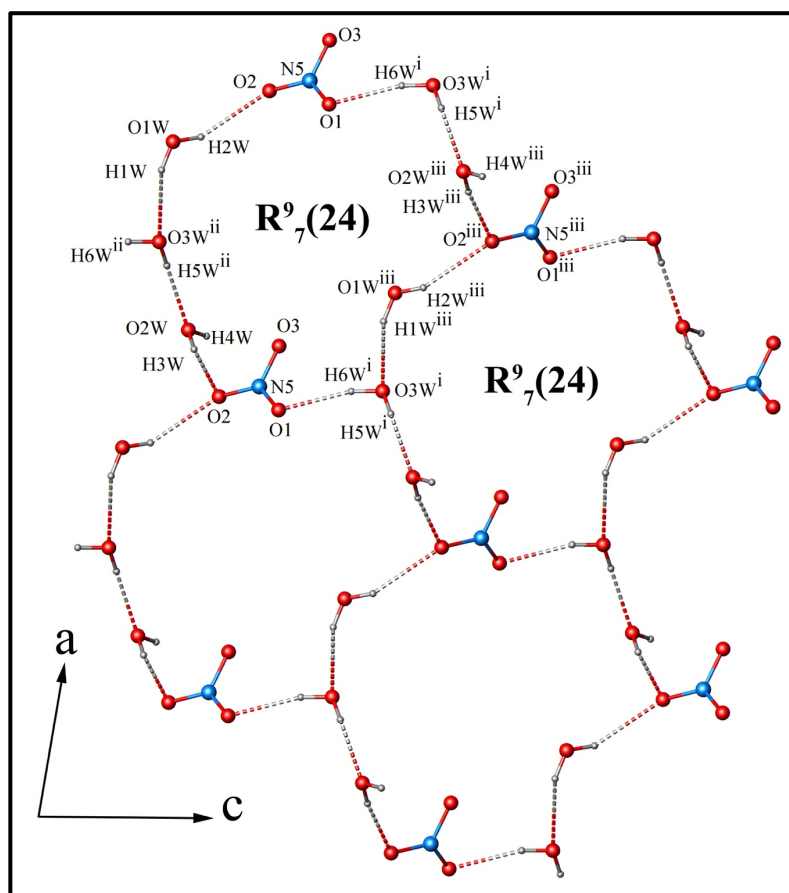


Figure 18. Graphe des liaisons hydrogène

Opération de Symétries : (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x+1, -y, -z$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

De plus le cation $[\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ est relié avec ses analogues par des interactions faibles du type π - π stacking pour former un réseau bidimensionnel parallèle au plan (ac) avec les distances centroïde-centroïde $\text{Cg}(1)\text{—}\text{Cg}(2) = 3.660(2) \text{ \AA}$, $\text{Cg}(2)\text{—}\text{Cg}(2i) = 3.635(2) \text{ \AA}$ et $\text{Cg}(3)\text{—}\text{Cg}(4) = 3.693(2) \text{ \AA}$. [où $\text{Cg}(1)$ est le centroïde du cycle N4—C20 , $\text{Cg}(2)$ est le centroïde du cycle N3—C15 , $\text{Cg}(3)$ est le centroïde du cycle N2—C10 et $\text{Cg}(4)$ est le centroïde du cycle N1—C5] voir Figure 19.

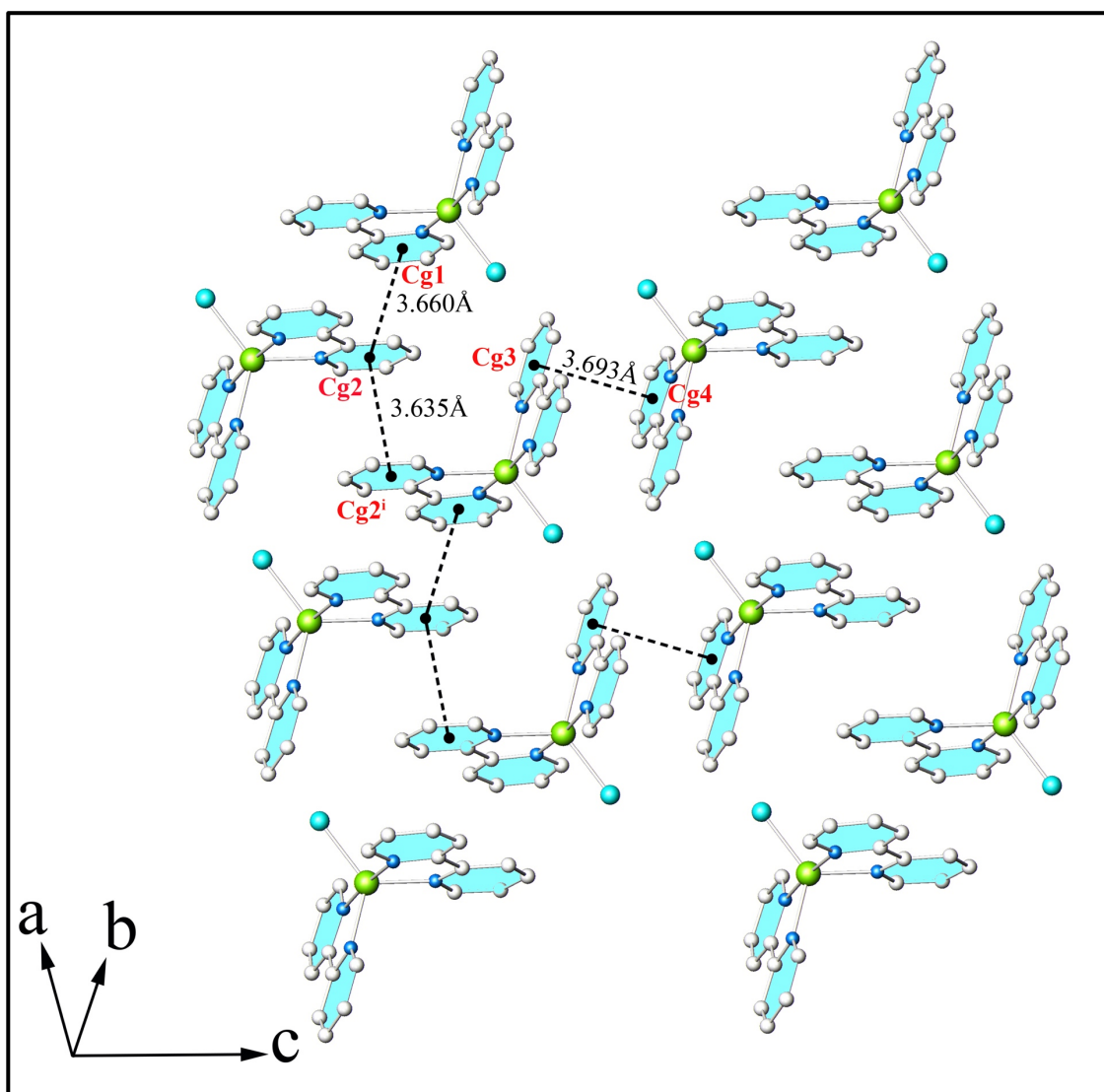


Figure 19. Représentation de l'enchaînement de l'interaction π - π dans le composé (3)
 [Opération de symétrie : (i) $1-x, -y, -z$]

L'édifice cristallin forme un réseau tridimensionnel, et peut être décrit comme une alternance de couches de cations et les couches formées par les molécules d'eau et les nitrates, voir la Figure 20.

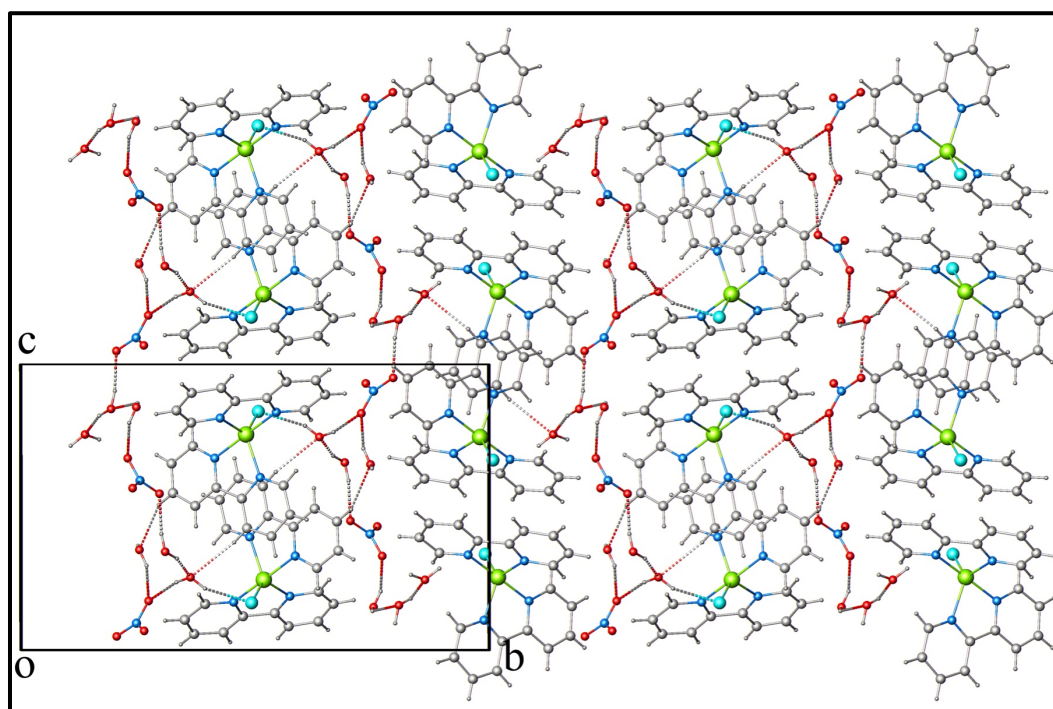


Figure 20. Diagramme de l'édifice supramoléculaire montrant les liaisons hydrogène sous forme de lignes en pointilles

L'ensemble de ces liaisons hydrogène observées dans ce complexe sont résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Liaisons hydrogène dans le complexe (3)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W—H1W \cdots O3w ⁱ	0.82 (3)	2.22 (4)	2.886 (9)	139 (6)
O1W—H2W \cdots O2 ⁱⁱ	0.82 (4)	2.20 (3)	2.934 (9)	149 (4)
O2W—H3W \cdots O2 ⁱⁱ	0.84 (4)	1.91 (4)	2.732 (8)	168 (5)
O2W—H4W \cdots C11 ⁱ	0.83 (3)	2.49 (4)	3.239 (5)	150 (4)
O3W—H5W \cdots O2w ⁱⁱⁱ	0.85 (4)	1.90 (4)	2.711 (9)	160 (4)
O3W—H6W \cdots O1 ^{iv}	0.85 (2)	1.99 (3)	2.813 (9)	163 (4)
C14—H14 \cdots O2w	0.93	2.53	3.405 (6)	156
C18—H18 \cdots O1w	0.93	2.40	3.267 (7)	155

IV.4. Description de la structure du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10\text{'-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4) :

La structure cristalline du complexe (4) est un nouveau polymorphe de molécules précédemment rapportées.^[21-23] Ce nouveau polymorphe cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, contrairement à ce qui a été observé dans la littérature, où trois fois la molécule cristallise dans le groupe d'espace C2/c, une fois elle cristallise dans le groupe d'espace Cc.^[21-23] L'unité asymétrique du complexe (4) présentée sur la **Figure 21** est constituée d'un cation $[\text{Cu}(1,10\text{'-phen})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ et deux anions nitrate qui neutralisent la charge du complexe. L'ion Cu (II) occupe une position générale chélaté par deux molécules de 1,10-phenanthroline à travers les quatre atomes d'azote N1, N2, N3 et N4 et une molécule d'eau de coordination O1w.

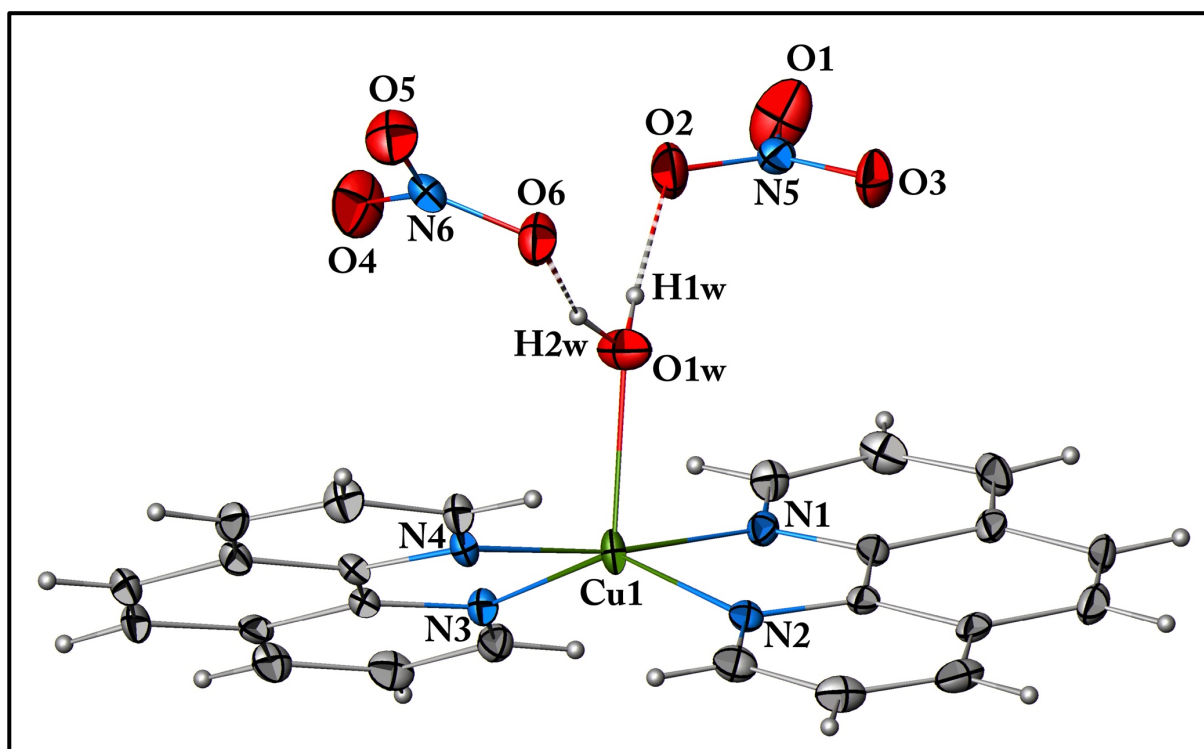


Figure 21. Représentation Ortep du $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$
 Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Le centre métallique est coordonné par cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée ou une bipyramide à base triangulaire. Cependant, les deux molécules de phénanthroline ne peuvent pas adopter un arrangement carré coplanaire autour de l'atome de cuivre en raison des répulsions stériques entre les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone en position 2 et 9 de la molécule de 1,10'-phen et leurs correspondants dans l'autre. L'angle dièdre entre deux molécules de phenanthroline est de 37.32° (Figure 22).

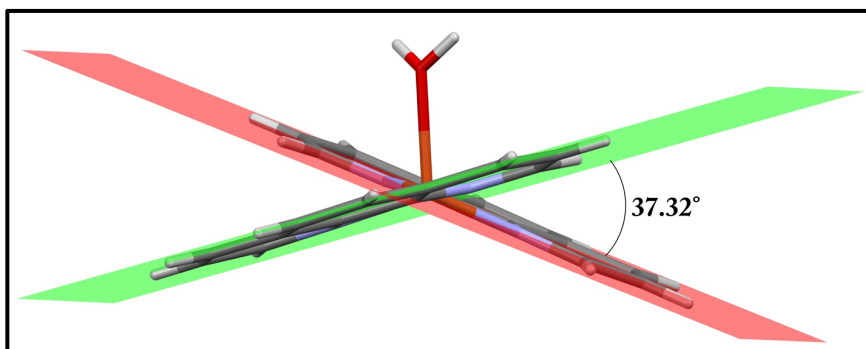


Figure 22. Angle entre les deux ligands phénanthroline dans le complexe (4)

Dans un système à coordination cinq tel que celui représenté ci-dessous (Schéma 1), la géométrie pyramidale carrée idéale est associée à un angle $\alpha = \beta = 180^\circ$. Dans la grande majorité des systèmes pyramide à base carrée réels, M est dévié hors du plan BCDE vers A. Pour une géométrie bipyramidal trigonale parfaite, α devient 120° et BMC l'axe principal. On générale, les deux géométries ont souvent $\alpha = \beta < 180^\circ$ et peut être caractérisé par la valeur de $(\beta - \alpha)$, qui est égale à 0° pour un groupe ponctuel de symétrie C_{4v} et 60° pour le groupe D_{3d} .

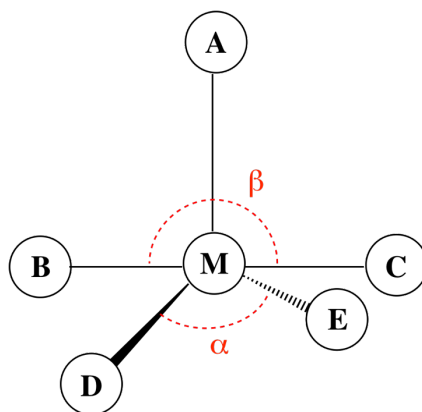


Schéma 1. Système a coordination cinq

Dans ce type de complexe, le paramètre τ , appelé indice de trigonalité,^[24] permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique : $\tau = (\beta - \alpha)/60$ où α et β sont les angles croisés les plus grands formés à partir de Cu (II) et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal. $\tau = 0$ pour une pyramide à base carrée parfaite et $\tau = 1$ pour une bipyramide trigonale parfaite.

Les valeurs des angles N1–Cu–N4 et N2–Cu–N3 sont respectivement égales à 171.78 ° et 143.48 °. La valeur de τ est de 0.471 indique que la géométrie du centre métallique Cu (II) est intermédiaire entre bipyramide trigonale et pyramide à base carrée (**Figure 23**). La géométrie de coordination irrégulière de $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ est peut-être décrite comme étant de 47% le long de la voie de distorsion de la pyramide carrée vers la bipyramide trigonale, **Figure 24**.

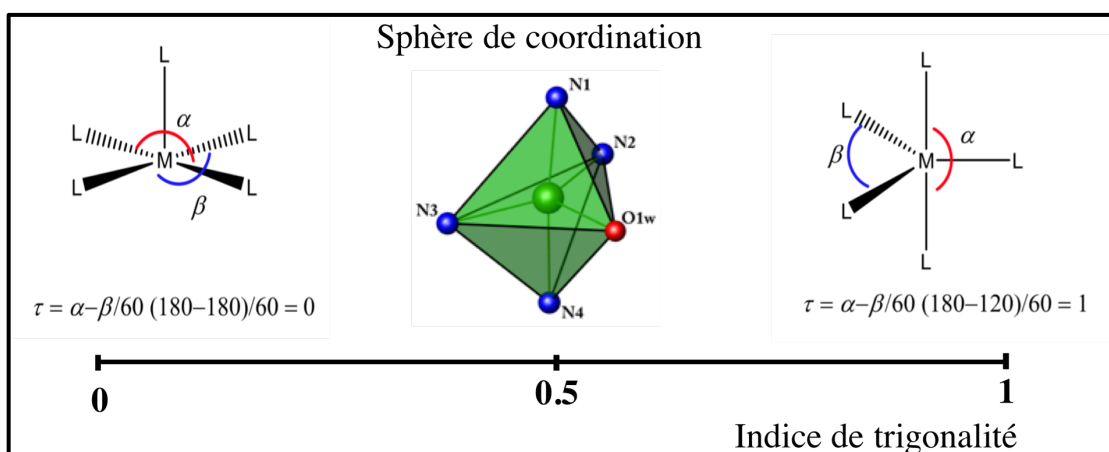


Figure 23. L'irrégularité de la géométrie de coordination du complexe (4).

Cependant, comme montré ci-dessus (**Figure 23**), la géométrie de la coordination est probablement mieux décrite comme une pyramide à base carrée déformée trigonale avec le plan de base formé par deux atomes d'azote N2 et N3 appartenant au ligand 1,10'-phenanthroline et une molécule d'eau de coordination. Le Cu est légèrement au-dessus de ce plan avec une distance Cu-plan égal à 0.013 Å. Les positions apicales sont occupées par deux atomes d'azote N1 et N4, les valeurs des angles et longueurs de liaisons de la sphère de coordination de l'ion Cu (II) sont rassemblées dans le tableau 9. La liaison Cu—O égale à

2.184 Å est supérieur à celles des liaisons Cu—N comprises entre 2.006 Å et 2.042 Å. Ces valeurs sont en accord avec celles observées en littérature.

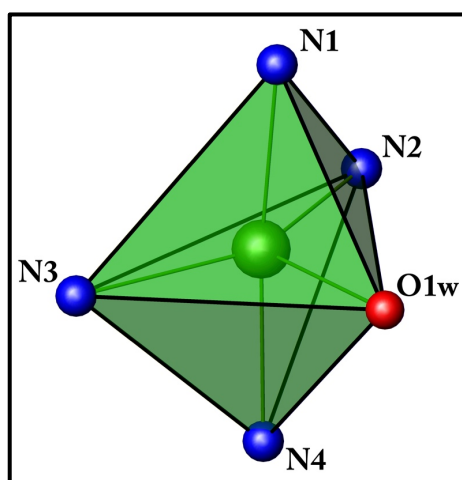


Figure 24. Géométrie autour de cuivre

Tableau 9. Tableau des liaisons et angle de liaisons

Bonde	Distance (Å)	Angle de liaison	Angle
Cu1—O1w	2.184 (3)	N4—Cu1—O1w	86.32 (12)
Cu1—N1	2.010 (3)	N4—Cu1—N1	171.78 (13)
Cu1—N2	2.042 (3)	N3—Cu1—O1w	114.86 (12)
Cu1—N3	2.034 (3)	N3—Cu1—N2	143.48 (12)
Cu1—N4	2.006 (3)	N2—Cu1—O1w	101.65 (12)
		N1—Cu1—O1w	85.48 (12)
		N1—Cu1—N3	100.51 (12)
		N1—Cu1—N2	82.59 (12)

Du point de vue supramoléculaire, la cohésion dans le cristal est assurée *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C-H...O, impliquant les anions nitrate, la molécule d'eau de coordination et les molécules de la phénanthroline. Ainsi que des liaisons hydrogène fortes du type O-H...O entre la molécule d'eau de coordination et les anions nitrate, produisant un réseau tridimensionnel.

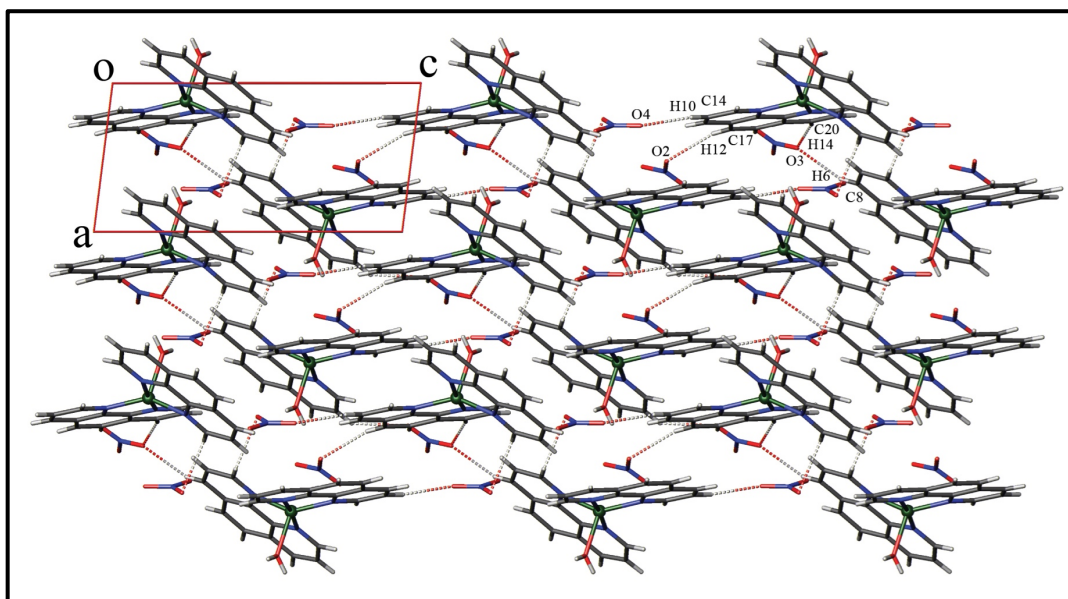


Figure 25. Vue partielle de la structure cristalline du composé 4 montrant les liaisons hydrogène.

De plus, le cation $[Cu(Phen)_2(H_2O)]^{2+}$ est relié entre ces analogues par des interactions π - π stacking et forme un réseau bidimensionnels parallèle au plan (011) avec les distances centroïde-centroïde Cg(1)—Cg(1) = 3.886(2) Å, Cg(1)—Cg(2) = 3.637(2) Å et Cg(2)—Cg(3) = 3.541(2) Å. [où Cg(1) est le centroïde du cycle N3—C23, Cg(2) est le centroïde du cycle C16—C23, Cg(3) est le centroïde du cycle N2—C12] voir Figure 26.

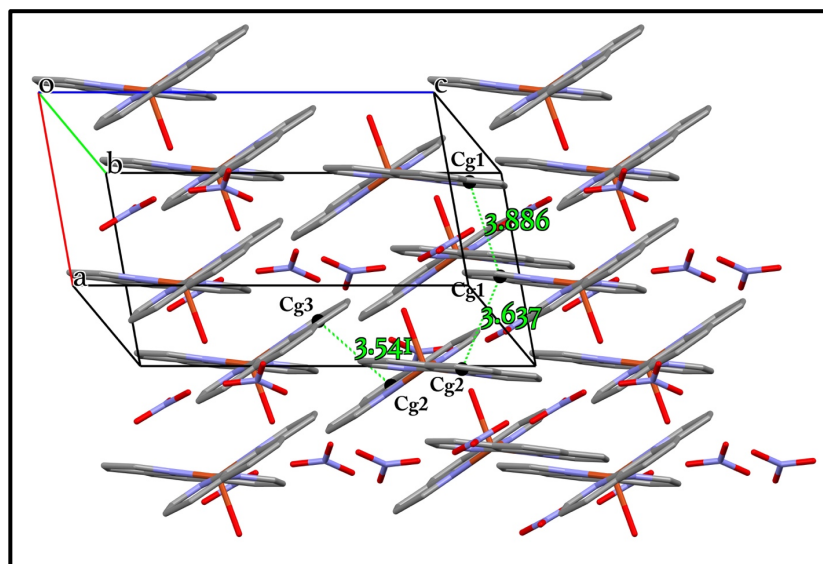


Figure 26. Interactions π - π stacking du composé $[Cu(Phen)_2(H_2O)](NO_3)_2$

Opération de symétrie : Cg1-Cg1 : $2-x, -y, 1-z$; Cg1-Cg2 : $1-x, 1-y, -z$; Cg2-Cg3 : $2-x, 1-y, -z$

L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans ce complexe a été générées par le programme PLATON et sont résumées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10. *Les liaisons hydrogène dans le composé*

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O1W—H1W \cdots O2 ⁱ	0.79	1.92	2.709 (5)	176
O1W—H2W \cdots O6	0.87	1.89	2.718 (5)	159
C2—H2 \cdots O1 ⁱⁱ	0.93	2.57	3.313 (5)	137
C5—H5 \cdots O5 ⁱⁱⁱ	0.93	2.40	3.271 (5)	156
C6—H6 \cdots O6 ^{iv}	0.93	2.56	3.417 (6)	154
C8—H8 \cdots O3 ^v	0.93	2.50	3.194 (5)	131
C14—H14 \cdots O4 ^{vii}	0.93	2.47	3.102 (5)	125
C15—H15 \cdots O4 ^{vii}	0.93	2.59	3.157 (5)	120
C17—H17 \cdots O2 ^{viii}	0.93	2.49	3.363 (5)	157
C18—H18 \cdots O1 ^{ix}	0.93	2.50	3.406 (5)	166
C20—H20 \cdots O3 ^{ix}	0.93	2.49	3.357 (5)	155

V. Analyse par spectroscopie infrarouge des complexes :

Les spectres IR des quatre composés ont été réalisés dans le domaine 400-4000 cm^{-1} , pour le composé (1) la vibration de valence asymétrique (ν_{asym}) de l'azide donne une bande intense située à 2088 cm^{-1} , tandis que la bande à 1418 cm^{-1} est attribuée à ν_{sym} (N_3) en accord avec le mode de coordination **end-on** des anions azide.^[25] Le complexe (1) présente aussi les vibrations du ligand acétate avec ν_{asym} (COO^-) à 1548 et ν_{sym} (COO^-) à 1295 cm^{-1} , la différence entre les deux bandes caractéristiques est de 130 cm^{-1} qui est conforme au mode de coordination bidenté *syn-syn* du groupement carboxylate. La bande d'étirement S=O apparaît à 1023 cm^{-1} . Les vibrations des liaisons métal ligand sont inférieures à 500 cm^{-1} .

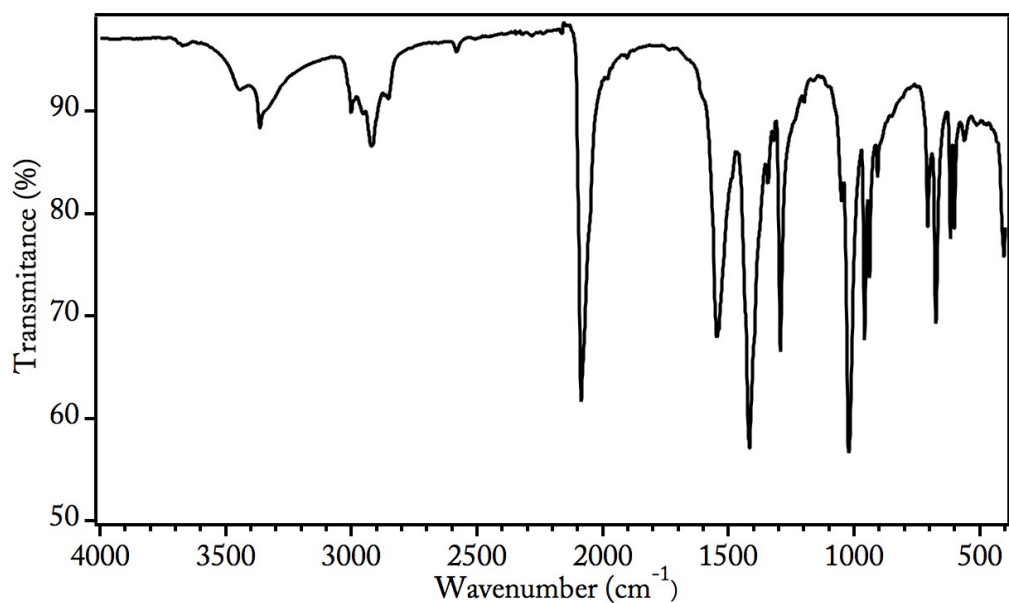


Figure 27. Spectre IR du composé (1)

Pour le complexe (2), le spectre IR présenté dans la Figure 28 montre des pics intense et modéré dans la région 500 à 1600 cm^{-1} , c'est bandes aigues sont principalement ceux des cycles de la pyridine ainsi que la molécule de l'acac. Nous trouvons aussi une large bande vers 3500 cm^{-1} qui correspond à $\nu(\text{OH})$ de l'eau.

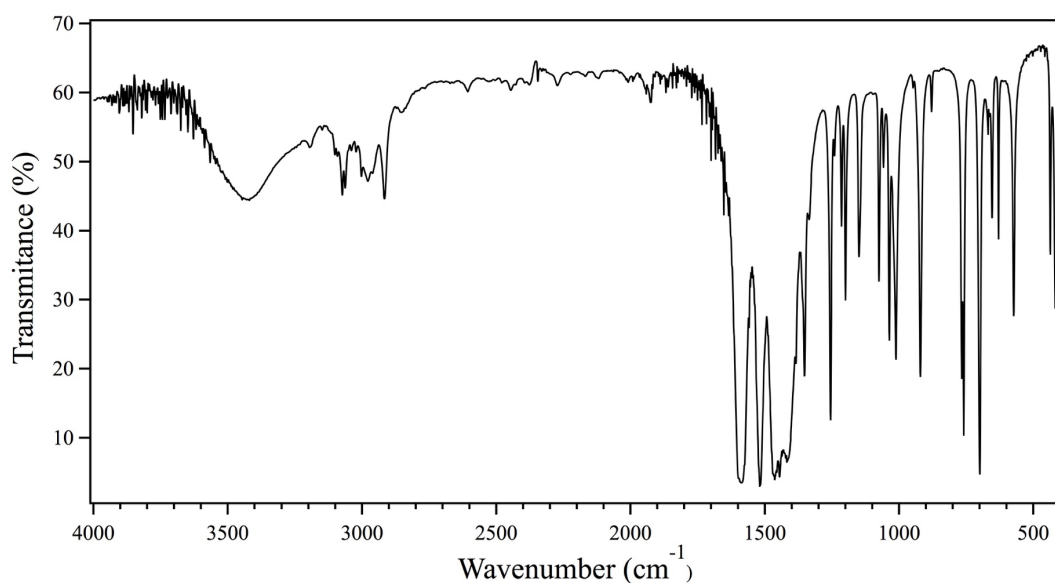


Figure 28. Spectre IR du composé (2)

Le spectre infrarouge du complexe (3) est présenté sur la **Figure 29**. Des bandes caractéristiques de la 2,2'-bpy apparaissent dans la région : 1602, 1446, 1313, 1159, 1031, 767 et 730 cm^{-1} . On constate aussi une bande large vers 3000 cm^{-1} correspond à $\nu(\text{OH})$ de l'eau.

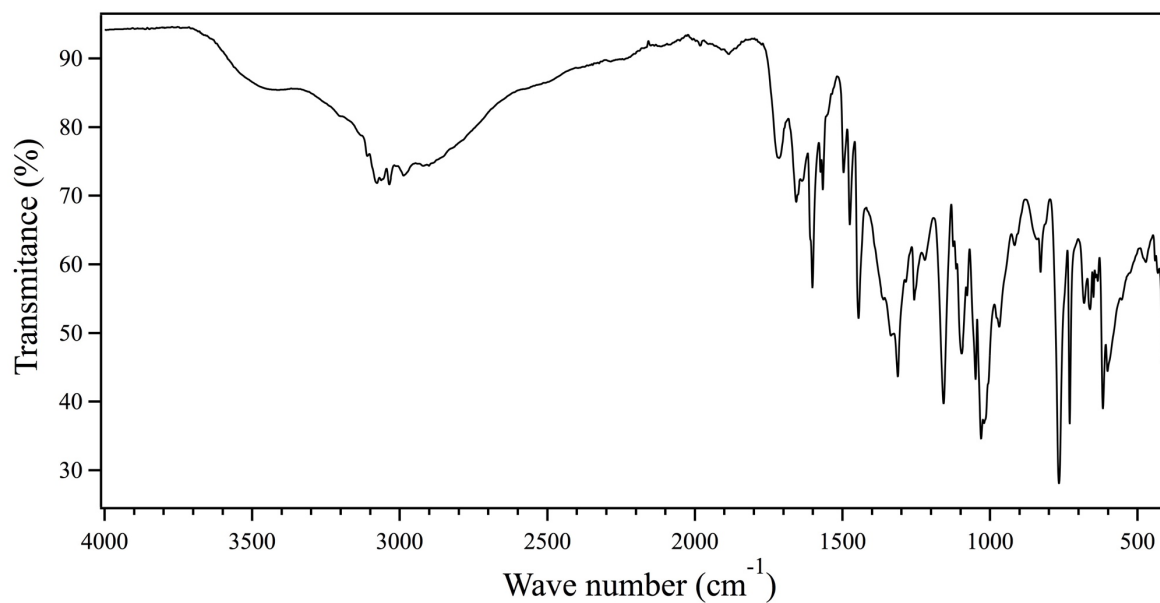


Figure 29. *Spectre IR du composé (3)*

VI. Conclusion :

Quatre nouveaux complexes à base de cuivre et de nickel divalent ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR. Le premier complexe se présente sous forme d'un polymère de coordination unidimensionnel, alors que les trois autres composés sont sous la forme de complexes mononucléaires à structure discrète.

La résolution structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal a montré que les complexes cristallisent dans les groupes d'espace $I4/m$ pour le composé $[\text{Cu}_1(\text{Ac})(\text{DMSO})(\text{N}_3)]_n$ (1), $P2_1/c$ pour le deuxième composé $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $P2_1/n$ pour le troisième composé $[\text{NiCl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) et $P-1$ pour le dernier composé $[\text{Cu}(1,10'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4).

Les mesures magnétiques effectuées sur le composé (1) ont révélé que les interactions magnétiques dans les chaînes sont de nature ferromagnétique avec une constante d'échange de 84 cm^{-1} , alors que les interactions interchaînes sont de nature antiferromagnétique avec un ordre 3D à $T_N = 2.3(1) \text{ K}$. Cette interprétation est confirmée par la courbe d'aimantation à basse température qui présente une forme sigmoïde, caractéristique d'un comportement métamagnétique.

VII. Références :

- [1]. Sun, C., *et al. Journal of Solid State Chemistry*, 233 335-341, (2016).
- [2]. Su, Q.-J., *et al. Inorganic Chemistry Communications*, 13 (10), 1210-1212, (2010).
- [3]. Zhao, J., *et al. Chinese Science Bulletin*, 54 (23), 4303-4308, (2009).
- [4]. Bersuker, I. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press: Cambridge, (2006).
- [5]. Liu, X., *et al. Dalton Transactions*, 43 (41), 15359-15366, (2014).
- [6]. Liu, X., *et al. Inorganic Chemistry*, 53 (15), 8088-8097, (2014).
- [7]. Tangoulis, V., *et al. Dalton Transactions*, (13), 1752-1760, (2008).
- [8]. Baker, G. A., *et al. Physical Review*, 135 (5A), A1272-A1277, (1964).
- [9]. Kahn, O. *Molecular magnetism*. VCH: (1993).
- [10]. Boulsourani, Z., *et al. Dalton Transactions*, 40 (31), 7946-7956, (2011).
- [11]. Kirillov, A. M., *et al. Inorganic Chemistry*, 47 (1), 162-175, (2008).
- [12]. Zhang, X.-M., *et al. Inorganic Chemistry*, 50 (15), 7284-7294, (2011).
- [13]. Zhao, J.-P., *et al. Inorganic Chemistry*, 48 (6), 2482-2489, (2009).
- [14]. Elder, R. C. *Inorganic Chemistry*, 7 (11), 2316-2322, (1968).
- [15]. Zukerman-Schpector, J., *et al. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 222 (1), 47, (2007).
- [16]. Zukerman-Schpector, J., *et al. Acta Crystallographica Section C*, 56 (7), 763-765, (2000).
- [17]. Soldatov, D. V.; Ripmeester, J. A. *Chemistry - A European Journal*, 7 (14), 2979-2994, (2001).
- [18]. Wang, L., *et al. Inorganic Chemistry*, 45 (17), 6860-6863, (2006).
- [19]. Groom, C. R., *et al. Acta Crystallographica Section B*, 72 (2), 171-179, (2016).
- [20]. C., E. M., *et al. Acta Crystallographica Section B*, 46 (2), 256-262, (1990).
- [21]. Szpakolski, K. B., *et al. Chemistry - A European Journal*, 16 (5), 1691-1696, (2010).
- [22]. Catalan, K. J., *et al. Polyhedron*, 14 (15), 2165-2171, (1995).
- [23]. Hisayoshi, N.; Yoshito, D. *B Chem Soc Jpn*, 48 (9), 2557-2560, (1975).
- [24]. Addison, A. W., *et al. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1349-1356, (1984).
- [25]. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*. 4 ed.; wiley: (1986).

Conclusions générales et perspectives

Cette thèse a porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux moléculaires magnétiques à base de complexes de métaux de transitions avec différents types de ligands et structures.

Notre objectif principal été d'observer et d'analyser l'influence des différents paramètres structuraux sur les propriétés physiques des matériaux obtenus et essayer de corrélés structures propriétés. Dans cette optique, l'utilisation de ligand carboxylate tel que l'acide thiomalique associé à des co-ligands poly-pyridine tel que le 1,10'-phénantroline et le 2,2'-bipyridine a conduit à quatre nouveaux clusters à structure double cubane et Roussinate à base de cobalt et de fer respectivement. Ces systèmes ont été caractérisés par la diffraction des rayons x sur monocristal et sur poudre ainsi que par les différentes méthodes spectroscopiques. Des études électrochimiques par voltammétrie cyclique ont été effectuées afin d'étudier les propriétés redox de ces quatre clusters, cette étude est complétée par des mesures magnétiques sur SQUID.

Les deux complexes heptanucléaires à structure double cubane avec les formules $[\text{Co}_7\text{S}_8(\text{phen})_6(\text{py})_6] (\text{NO}_3)_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) et $[\text{Co}_7\text{S}_8(2,2'\text{-bpy})_6(\text{py})_6] (\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (**2**) ont été élaborés par voie solvothermale et caractérisée par la diffraction des rayons x sur monocristal. L'étude structurale par la diffraction des rayons x a montré que les composés (**1**) et (**2**) cristallisent dans le groupe d'espace R-3 et P2₁/c du système trigonal et monoclinique, respectivement et suggère que les deux molécules sont constituées de cobalt à valence mixte (Co^{II}/Co^{III}). Cette valence mixte est confirmée par une étude électrochimique où les ions cobalt présentent deux vagues d'oxydo-réduction réversible entre 0 et -3V attribués à l'oxydation et à la réduction des ions Co^{II} et Co^{III}.

Ensuite, deux autres clusters tetranucléaire de formule $[\text{Fe}(\text{Phen})_3] 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]$ (**1**) et $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3] 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]$ (**2**) ont été synthétisés par voie solvothermale, la caractérisation par diffraction des rayons x de ces clusters a montré que les composés sont constitués d'une entité cationique et d'une autre anionique, cette entité anionique de formule $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^-$ se présente sous la forme d'un cluster tetranucléaire à structure cuboidal, ou

Conclusions générales et perspectives

les quatre ions de fer sont chargés (III), cette entité est neutralisée pour la première fois par un complexe mononucléaire coordonné par trois ligands polypyridine avec une charge globale +2.

L'étude structurale a révélé aussi que le cluster (2) cristallise dans deux groupes d'espace différents (mono et triclinique). L'étude électrochimique des deux clusters montre que la réduction de l'anion $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^-$ se produit en une série de trois étapes de transfert d'électron.

En dernier, quatre nouveaux complexes à base de cuivre et de nickel divalent avec les formules : $[\text{Cu}(\text{Ac})(\text{DMSO})(\text{N}_3)]_n$ (1), $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{NiCl}(2,2'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cu}(1,10'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4) ont été synthétisés, les quatre complexes ont été caractérisés par la diffraction des rayons x et par spectroscopie IR pour les trois premiers.

- ✓ Le premier complexe se présente sous forme d'un polymère de coordination unidimensionnel. Les mesures magnétiques effectuées ont révélé que ce composé présente un comportement métamagnétique, c'est-à-dire que les interactions magnétiques dans les chaînes sont de nature ferromagnétique avec une constante d'échange de 84 cm^{-1} , alors que les interactions inter-chaînes sont de nature antiferromagnétique avec un ordre à longue distance à $T_N = 2.3(1) \text{ K}$.
- ✓ Les complexes (2), (3) et (4) se présentent sous la forme de monomères.

En perspective nous envisageons continuer l'étude approfondie des propriétés magnétiques des structures de type cubane. D'élaborer de nouveaux complexes de coordination magnétiques à base de métaux de transition et de métaux mixtes (3d-4f) et essayer d'étudier leurs propriétés physiques et de corrélérer leurs structures avec les propriétés obtenues.

ANNEXE :

Techniques de caractérisations et données
cristallographiques

I. Techniques de caractérisation des complexes :

a. La Diffraction des Rayons X sur monocristal :

L'analyse par diffraction des rayons X des produits synthétisés a été effectuée à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'université frères Mentouri Constantine 1 sur un diffractomètre à quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (Bruker APEX II), ainsi qu'à l'institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS) sur un diffractomètre Nonius kappa CCD (Figure 1).

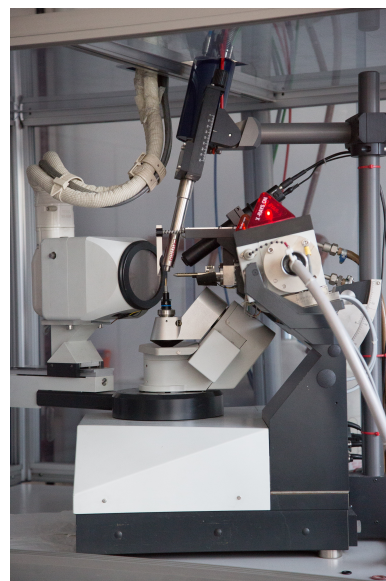
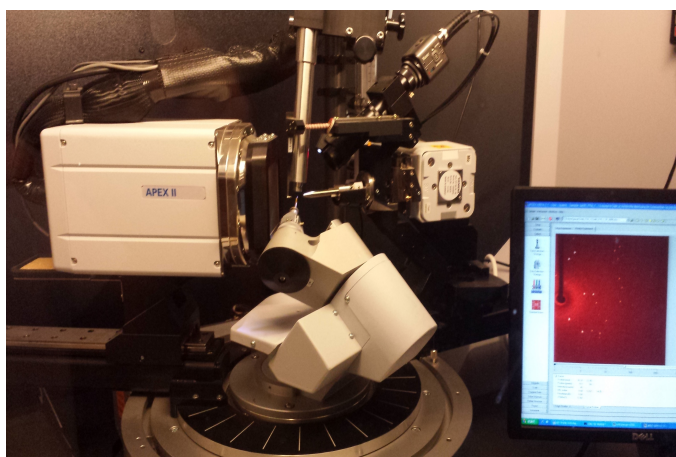


Figure 1. Photos des deux Diffractomètres monocristal utilisés :
Bruker APEX II (gauche) et Nonius kappa CCD (droite).

Le cristal est placé à l'extrémité d'une boucle en matière plastique de 120 μm de diamètre (Microloops MiTeGen) (Figure 2), inséré dans une tête goniométrique, qui sera placée dans le diffractomètre.



Figure 2. Photo de la Micro-loop MiTeGen.

Les deux diffractomètres utilisés sont constitués d'un générateur (50 kW en foyer fin avec anticathode en molybdène [$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$]), d'un goniomètre à quatre cercles, d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur bidimensionnel CCD, il est aussi équipé d'une canne de réfrigération qui sert à envoyer un flux d'azote pour réaliser des collectes à basse température permettant d'atteindre les 100 K. Cet appareillage est piloté à l'aide d'un ordinateur fonctionnant sous le système Windows XP. La collecte des intensités ainsi réalisée permet la résolution de la structure de ces monocristaux.

b. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre :

Les analyses DRX sur poudre ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE, équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), d'un détecteur linéaire dispersif en énergie LynxEye et d'une géométrie : Bragg – Brentano (**Figure 3**).

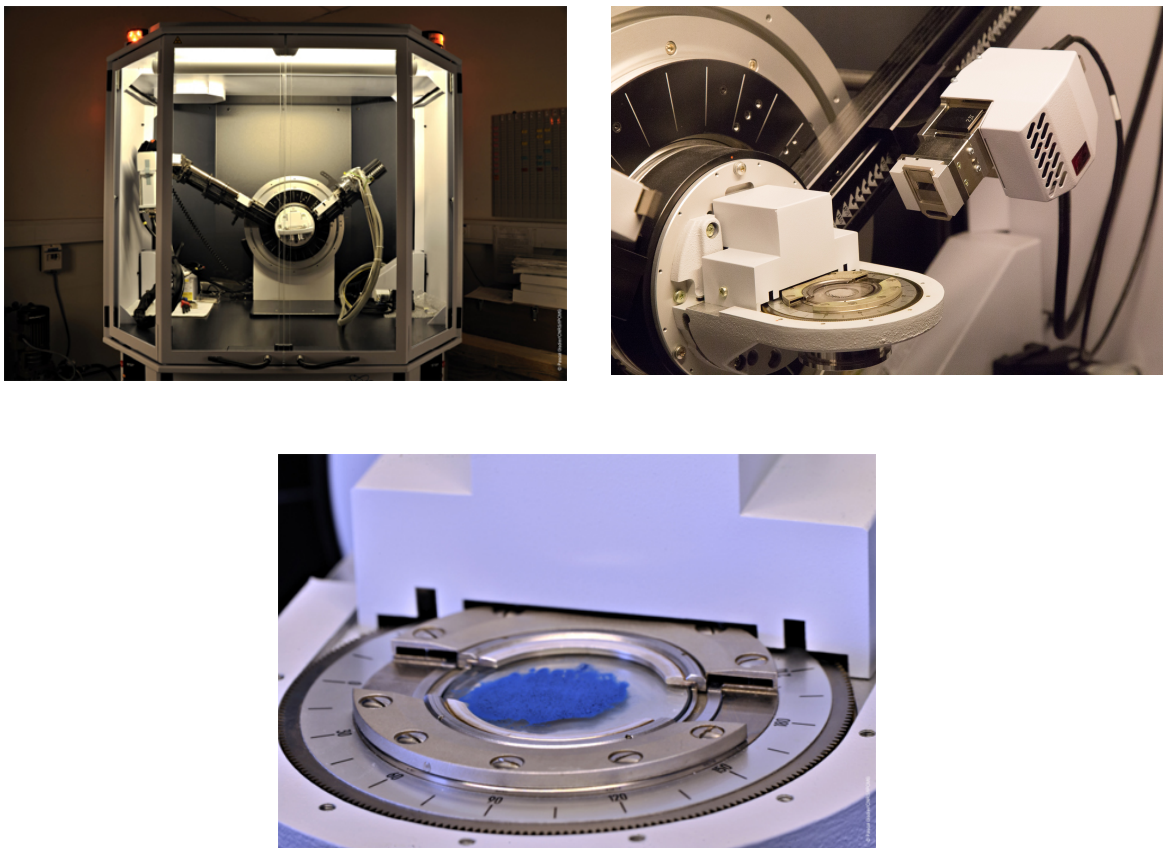


Figure 3. *Diffractomètre de poudre Bruker D8 ADVANCE à géométrie Bragg-Brentano.*

c. La spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre FT-IR Spectrum 2 Pékin Elmer équipé d'une platine ATR avec un cristal de diamant, les acquisitions ont été réalisées en effectuant 32 balayages entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} . (Figure 4). Ce dernier permet l'acquisition des spectres sans avoir la nécessité d'empastiller le produit à analyser dans du KBr anhydre. Le produit est placé sur une petite lentille et y est maintenu par une pointe de serrage.



Figure 4. *Spectromètre FT-IR Spectrum 2 Pékin Elmer.*

d. Analyse par UV-Visible :

Les spectres d'absorption du rayonnement visible et ultraviolet ont été mesurés en réflexion, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau Perkin Elmer Lambda 950, sur des échantillons de poudre plaqués entre deux lames de quartz (Figure 5).



Figure 5. *Spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer Lambda 950.*

e. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG/ATD) :

Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo-balance qui comporte trois parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa

régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement. Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de masse. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température T_i , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à T_f désignant la fin de la réaction.



Figure 6. *Analyseur Thermogravimétrique TA instruments*

f. La Voltampérométrie cyclique :

Les mesures d'électrochimie ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Biomédicale (ECPM - Strasbourg France), la voltammétrie cyclique des clusters a été réaliser sur un voltalab 50 potentiostat / galvanostat (Analytique Radiomètre), contrôlé par le logiciel électrochimique Voltmaster 4 à différents taux de balayage et à température ambiante (25 ± 1 ° C). Une cellule conventionnelle à trois électrodes (10 mL) a été utilisée avec un disque de carbone vitreux placés dans un tube de Téflon 2 ($s = 0,071$ cm) comme électrode de travail. Une contre-électrode a fil de platine, et une électrode de référence KCl (3,5 M) / Ag / AgCl (+205mV vs NHE). Avant une expérience de voltammétrie, l'électrode de travail a été polie mécaniquement avec et sans suspension d'alumine (ESCIL, 0.3 μ m) sur un papier au carbure de silicium (grain 800/2400). Les solutions des clusters ont été préparées avec du DMSO de qualité spectroscopique (E. Merck, Uvasol, pour la spectroscopie ou Sigma, Bioreagent, pour la biologie moléculaire) comme solvant et avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M (NBu_4PF_6) comme électrolyte support suivi d'une sonication dans l'eau Milli-Q. Toutes les solutions ont été soigneusement désoxygénées avec de l'argon (Sigma Oxiclear cartridge). L'électrode a été

installée dans la cellule voltammétrique avec la contre-électrode à fil de platine et la référence. Les substrats ont ensuite été introduits (~ 10 mL), et la solution a été à nouveau purgée pendant quelques minutes avec de l'argon (Sigma Oxiclear cartridge). Avant l'initiation de l'expérience de voltampérométrie. Les voltamogrammes ont généralement été enregistrés à un taux de balayage de 200 mV s^{-1} . Les potentiels redox $E_{1/2}$ ont été déterminés à partir des potentiels d'oxydation et de réduction correspondants. Toutes les mesures potentielles ont été référées à une électrode de calomel saturée (SCE).

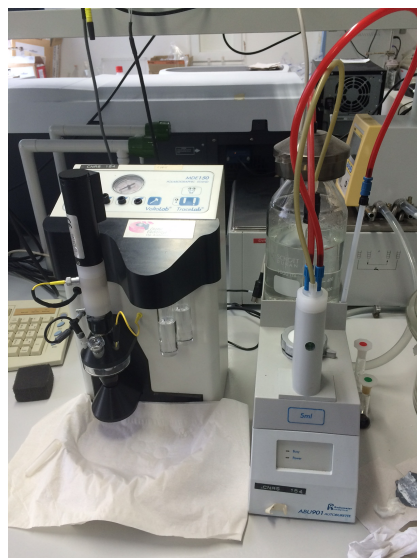


Figure 7. *Appareils pour voltampérométrie cyclique.*

a. Mesure magnétique :

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS) sur un magnétomètre Quantum Design SQUID-VSM (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL (**Figure 8**). Il comprend un système de refroidissement à l'hélium liquide, ce qui permet la détermination du comportement magnétique à partir de la mesure de susceptibilité en courant alternatif (AC) et en courant continu (DC) et d'aimantation isotherme avec variation de champ à très basse température jusqu'à $1,5 \text{ K}$. Ce magnétomètre MPMS SQUID-VSM combine la rapidité d'un VSM (magnétomètre à échantillon vibrant) avec la sensibilité d'un magnétomètre à SQUID. La mesure consiste à déplacer un échantillon à travers des bobines de détection supraconductrices (gradient-mètres), à une température donnée et dans un champ magnétique homogène.



Figure 8. *Magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS.*

Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Co₇S₈(phen)₆(py)₆] 4(NO₃) · 2(H₂O).

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Co1	1	0	1	0.0089(3)
Co2	1.06480(3)	-0.03249(3)	0.84319(3)	0.0103(2)
*S1	1	0	0.77859(9)	0.0108(4)
S2	1.08591(5)	0.05688(5)	0.91510(5)	0.0105(3)
N1	1.11590(16)	-0.06384(17)	0.90937(19)	0.0141(10)
N2	1.04039(17)	-0.12038(17)	0.7880(2)	0.0160(10)
N3	1.14715(17)	0.01862(17)	0.7746(2)	0.0158(10)
C1	1.1583(2)	-0.0321(2)	0.9670(2)	0.0173(11)
O1	1.0371(5)	-0.2490(4)	0.5033(4)	0.102(3)
O2	0.9438(4)	-0.2396(3)	0.5151(3)	0.088(2)
C2	1.1859(2)	-0.0634(2)	1.0121(3)	0.0223(14)
O3	0.9409(3)	-0.3132(3)	0.4338(3)	0.0767(19)
C3	1.1690(2)	-0.1292(2)	0.9986(3)	0.0242(14)
C4	1.1257(2)	-0.1640(2)	0.9369(3)	0.0220(12)
C5	1.1070(3)	-0.2322(2)	0.9145(3)	0.0287(17)
C6	1.0686(3)	-0.2611(2)	0.8516(3)	0.0306(16)
C7	1.0449(2)	-0.2249(2)	0.8051(3)	0.0230(12)
C8	1.0084(2)	-0.2502(2)	0.7363(3)	0.0274(14)
C9	0.9907(2)	-0.2103(2)	0.6954(3)	0.0246(12)
C10	1.0074(2)	-0.1456(2)	0.7231(2)	0.0195(12)
C11	1.1008(2)	-0.1288(2)	0.8938(2)	0.0169(11)
C12	1.0601(2)	-0.1592(2)	0.8275(2)	0.0182(12)
C13	1.2101(2)	0.0608(2)	0.8018(3)	0.0239(14)
C14	1.2670(2)	0.0914(3)	0.7556(3)	0.0337(16)
C15	1.2594(3)	0.0794(3)	0.6781(3)	0.0349(17)
C16	1.1950(3)	0.0381(2)	0.6492(3)	0.0310(16)
C17	1.1407(2)	0.0087(2)	0.6982(3)	0.0220(12)
N4	0.9735(4)	-0.2688(3)	0.4852(4)	0.068(3)

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

Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

Table S2 - (An)isotropic Displacement Parameters for: [Co₇S₈(phen)₆(py)₆] 4(NO₃) · 2(H₂O).

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Co1	0.0086(4)	0.0086(4)	0.0094(6)	0	0	0.0043(2)
Co2	0.0098(3)	0.0108(3)	0.0115(3)	-0.0001(2)	0.0006(2)	0.0060(2)
S1	0.0105(5)	0.0105(5)	0.0114(8)	0	0	0.0052(2)
S2	0.0096(4)	0.0101(5)	0.0111(5)	0.0002(3)	0.0000(3)	0.0045(4)
N1	0.0124(16)	0.0178(17)	0.0150(17)	0.0029(14)	0.0051(13)	0.0097(14)
N2	0.0140(17)	0.0169(17)	0.0187(18)	0.0000(14)	0.0037(14)	0.0089(14)
N3	0.0160(17)	0.0168(17)	0.0180(18)	0.0031(14)	0.0028(14)	0.0108(15)
C1	0.0143(19)	0.023(2)	0.016(2)	-0.0014(17)	0.0014(16)	0.0104(17)
O1	0.150(7)	0.097(5)	0.075(4)	0.009(4)	0.008(4)	0.074(5)
O2	0.132(5)	0.059(3)	0.079(4)	0.013(3)	0.047(4)	0.053(4)
C2	0.020(2)	0.035(3)	0.019(2)	-0.0012(19)	-0.0015(17)	0.019(2)
O3	0.105(4)	0.062(3)	0.050(3)	-0.007(3)	-0.003(3)	0.032(3)
C3	0.025(2)	0.036(3)	0.022(2)	0.0070(19)	0.0021(18)	0.023(2)

C4	0.021(2)	0.027(2)	0.026(2)	0.0051(19)	0.0051(19)	0.0179(19)
C5	0.038(3)	0.030(3)	0.034(3)	0.004(2)	0.003(2)	0.029(2)
C6	0.041(3)	0.026(2)	0.037(3)	-0.001(2)	0.003(2)	0.026(2)
C7	0.024(2)	0.022(2)	0.028(2)	-0.0031(19)	0.0033(19)	0.0153(19)
C8	0.026(2)	0.022(2)	0.037(3)	-0.009(2)	0.001(2)	0.014(2)
C9	0.020(2)	0.027(2)	0.027(2)	-0.0112(19)	-0.0021(18)	0.012(2)
C10	0.016(2)	0.023(2)	0.021(2)	-0.0020(17)	0.0012(17)	0.0108(18)
C11	0.0150(19)	0.021(2)	0.020(2)	0.0013(17)	0.0043(16)	0.0129(17)
C12	0.016(2)	0.020(2)	0.023(2)	0.0013(17)	0.0035(17)	0.0124(18)
C13	0.017(2)	0.025(2)	0.029(3)	0.0077(19)	0.0005(18)	0.0099(19)
C14	0.018(2)	0.034(3)	0.049(3)	0.020(2)	0.008(2)	0.013(2)
C15	0.035(3)	0.035(3)	0.046(3)	0.023(2)	0.027(2)	0.026(2)
C16	0.043(3)	0.027(2)	0.029(3)	0.007(2)	0.019(2)	0.022(2)
C17	0.029(2)	0.019(2)	0.021(2)	-0.0004(17)	0.0053(19)	0.0143(19)
N4	0.094(5)	0.054(4)	0.064(4)	0.013(3)	0.017(4)	0.043(4)

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sumij} (h(i) * h(j) * U(i, j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S3 - Bond Distances (Angstrom) for: $[\text{Co}_7\text{S}_8(\text{phen})_6(\text{py})_6]4(\text{NO}_3)2(\text{H}_2\text{O})$.

Co1	-S2	2.2694(12)	C4	-C11	1.404(7)
Co1	-S2_a	2.2694(14)	C5	-C6	1.353(8)
Co1	-S2_b	2.2694(12)	C6	-C7	1.436(8)
Co1	-S2_c	2.2694(12)	C7	-C8	1.412(7)
Co1	-S2_d	2.2694(14)	C7	-C12	1.404(6)
Co1	-S2_e	2.2694(12)	C8	-C9	1.361(7)
Co2	-S1	2.2477(12)	C9	-C10	1.403(6)
Co2	-S2	2.2231(13)	C11	-C12	1.428(5)
Co2	-N1	2.002(4)	C13	-C14	1.379(7)
Co2	-N2	2.025(4)	C14	-C15	1.380(7)
Co2	-N3	2.025(4)	C15	-C16	1.376(9)
Co2	-S2_b	2.2345(16)	C16	-C17	1.369(8)
N1	-C1	1.330(5)	C1	-H1	0.9500
N1	-C11	1.360(5)	C2	-H2	0.9500
N2	-C10	1.324(5)	C3	-H3	0.9500
N2	-C12	1.357(6)	C5	-H5	0.9500
N3	-C13	1.345(6)	C6	-H6	0.9500
N3	-C17	1.354(6)	C8	-H8	0.9500
C1	-C2	1.400(7)	C9	-H9	0.9500
O1	-N4	1.315(15)	C10	-H10	0.9500
O2	-N4	1.268(12)	C13	-H13	0.9500
C2	-C3	1.360(6)	C14	-H14	0.9500
O3	-N4	1.275(9)	C15	-H15	0.9500
C3	-C4	1.407(7)	C16	-H16	0.9500
C4	-C5	1.436(6)	C17	-H17	0.9500

Table S4 - Bond Angles (Degrees) for: [Co₇S₈(phen)₆(py)₆] 4(NO₃) · 2(H₂O) .

S2	-Co1	-S2_a	81.63(4)	S2_b	-Co2	-N2	91.12(11)
S2	-Co1	-S2_b	81.63(4)	S2_b	-Co2	-N3	176.57(12)
S2	-Co1	-S2_c	180.00	Co2	-S1	-Co2_a	96.83(5)
S2	-Co1	-S2_d	98.37(4)	Co2	-S1	-Co2_b	96.83(5)
S2	-Co1	-S2_e	98.37(4)	Co2_a	-S1	-Co2_b	96.83(5)
S2_a	-Co1	-S2_b	81.63(5)	Co1	-S2	-Co2	97.05(4)
S2_a	-Co1	-S2_c	98.37(4)	Co1	-S2	-Co2_a	96.72(5)
S2_a	-Co1	-S2_d	180.00	Co2	-S2	-Co2_a	97.93(4)
S2_a	-Co1	-S2_e	98.37(5)	Co2	-N1	-C1	129.6(3)
S2_b	-Co1	-S2_c	98.37(4)	Co2	-N1	-C11	112.9(3)
S2_b	-Co1	-S2_d	98.37(5)	C1	-N1	-C11	117.4(4)
S2_b	-Co1	-S2_e	180.00	Co2	-N2	-C10	130.7(3)
S2_c	-Co1	-S2_d	81.63(4)	Co2	-N2	-C12	112.0(3)
S2_c	-Co1	-S2_e	81.63(4)	C10	-N2	-C12	117.2(4)
S2_d	-Co1	-S2_e	81.63(5)	Co2	-N3	-C13	122.7(3)
S1	-Co2	-S2	82.35(5)	Co2	-N3	-C17	120.1(3)
S1	-Co2	-N1	174.26(11)	C13	-N3	-C17	117.2(4)
S1	-Co2	-N2	100.27(12)	N1	-C1	-C2	122.7(4)
S1	-Co2	-N3	94.50(12)	C1	-C2	-C3	120.2(4)
S1	-Co2	-S2_b	82.10(5)	C2	-C3	-C4	118.9(5)
S2	-Co2	-N1	95.40(10)	C3	-C4	-C5	124.1(5)
S2	-Co2	-N2	173.62(11)	C3	-C4	-C11	117.5(4)
S2	-Co2	-N3	95.71(10)	C5	-C4	-C11	118.4(5)
S2	-Co2	-S2_b	83.45(4)	C4	-C5	-C6	121.0(5)
N1	-Co2	-N2	81.44(15)	C5	-C6	-C7	121.3(4)
N1	-Co2	-N3	90.98(16)	C6	-C7	-C8	124.3(4)
S2_b	-Co2	-N1	92.41(11)	C6	-C7	-C12	118.8(4)
N2	-Co2	-N3	89.90(15)	C8	-C7	-C12	116.9(4)
C7	-C8	-C9	119.2(4)	O1	-N4	-O3	122.9(8)
C8	-C9	-C10	119.7(4)	C6	-C5	-H5	119.00
N2	-C10	-C9	123.2(4)	C4	-C5	-H5	120.00
N1	-C11	-C4	123.4(4)	C5	-C6	-H6	119.00
N1	-C11	-C12	115.9(4)	C7	-C6	-H6	119.00
C4	-C11	-C12	120.7(4)	C7	-C8	-H8	120.00
N2	-C12	-C7	123.8(4)	C9	-C8	-H8	120.00
N2	-C12	-C11	116.4(4)	C10	-C9	-H9	120.00
C7	-C12	-C11	119.7(4)	C8	-C9	-H9	120.00
N3	-C13	-C14	122.7(5)	C9	-C10	-H10	118.00
C13	-C14	-C15	119.1(5)	N2	-C10	-H10	118.00
C14	-C15	-C16	118.8(6)	N3	-C13	-H13	119.00
C15	-C16	-C17	119.2(5)	C14	-C13	-H13	119.00
N3	-C17	-C16	123.0(5)	C13	-C14	-H14	120.00
N1	-C1	-H1	119.00	C15	-C14	-H14	120.00
C2	-C1	-H1	119.00	C16	-C15	-H15	121.00
C1	-C2	-H2	120.00	C14	-C15	-H15	121.00
C3	-C2	-H2	120.00	C15	-C16	-H16	120.00
C2	-C3	-H3	121.00	C17	-C16	-H16	120.00
C4	-C3	-H3	121.00	N3	-C17	-H17	118.00
O2	-N4	-O3	117.0(9)	C16	-C17	-H17	119.00
O1	-N4	-O2	119.9(7)				

**Table S5 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
[Co₇S₈(phen)₆(py)₆] 4(NO₃) · 2(H₂O) .**

C1	--	H1	..	S2	0.9500	2.7700	3.296(5)	115.00	.
C6	--	H6	..	O3	0.9500	2.4900	3.330(9)	148.00	14_535
C9	--	H9	..	O2	0.9500	2.3800	3.295(8)	161.00	.
C14	--	H14	..	O2	0.9500	2.4700	3.359(10)	155.00	17_666

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a = [2645.00] = [2_645] = 1-y, -1+x-y, z
b = [3765.00] = [3_765] = 2-x+y, 1-x, z
c = [4757.00] = [10_757] = 2-x, -y, 2-z
d = [5667.00] = [11_667] = 1+y, 1-x+y, 2-z
e = [6547.00] = [12_547] = x-y, -1+x, 2-z
f = [9755.00] = [9_755] = 7/3-x+y, 2/3-x, 2/3+z
g = [10746.00] = [16_746] = 7/3-x, -1/3-y, 5/3-z
h = [14535.00] = [5_535] = 2/3-y, -5/3+x-y, 1/3+z
i = [17666.00] = [14_666] = 5/3+y, 4/3-x+y, 4/3-z
j = [6546.00] = [12_546] = x-y, -1+x, 1-z
k = [5666.00] = [11_666] = 1+y, 1-x+y, 1-z
l = [9754.00] = [9_754] = 7/3-x+y, 2/3-x, -1/3+z
m = [18436.00] = [15_436] = 1/3+x-y, -5/3+x, 4/3-z
n = [14534.00] = [5_534] = 2/3-y, -5/3+x-y, -2/3+z

Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Co₇S₈(2,2'-bpy)₆(py)₆] 4(NO₃) 3(H₂O)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
Co1	1/4	3/4	0	0.0274 (3)
Co2	0.22349 (2)	0.62385 (4)	0.09229 (3)	0.0286 (2)
Co3	0.17244 (2)	0.81831 (4)	0.05072 (3)	0.0301 (2)
Co4	0.14064 (2)	0.66029 (4)	-0.05480 (3)	0.0310 (2)
S1	0.21754 (4)	0.61862 (7)	-0.00197 (5)	0.0292 (4)
S2	0.17259 (4)	0.79127 (7)	-0.03939 (5)	0.0294 (3)
S3	0.24539 (4)	0.76097 (7)	0.08973 (5)	0.0278 (3)
S4	0.15007 (4)	0.67994 (8)	0.04105 (5)	0.0300 (4)
N1	0.22947 (15)	0.6353 (2)	0.17705 (17)	0.0314 (12)
N2	0.29172 (14)	0.5862 (2)	0.14114 (17)	0.0323 (12)
N3	0.20226 (14)	0.4989 (2)	0.08915 (17)	0.0302 (12)
N4	0.18993 (15)	0.9410 (2)	0.04816 (18)	0.0345 (14)
N5	0.10668 (14)	0.8687 (3)	0.00947 (18)	0.0368 (14)
N6	0.17687 (15)	0.8407 (3)	0.13644 (17)	0.0336 (12)
N7	0.11572 (14)	0.5396 (3)	-0.06525 (18)	0.0338 (12)
N8	0.13931 (14)	0.6363 (3)	-0.13655 (17)	0.0337 (12)
N9	0.07173 (15)	0.7058 (3)	-0.10137 (18)	0.0397 (14)
C1	0.19404 (19)	0.6534 (3)	0.1911 (2)	0.0364 (17)
O1	0.11039 (18)	0.2262 (3)	0.1397 (3)	0.0730 (19)
C2	0.2009 (2)	0.6597 (3)	0.2503 (2)	0.0425 (19)
O2	0.0781 (2)	0.2279 (6)	0.0401 (3)	0.161 (4)
C3	0.2468 (2)	0.6490 (4)	0.2982 (3)	0.0496 (19)
O3	0.1037 (2)	0.1108 (5)	0.0911 (3)	0.122 (3)
C4	0.2832 (2)	0.6301 (3)	0.2842 (2)	0.0422 (17)
C5	0.27396 (18)	0.6235 (3)	0.2237 (2)	0.0355 (17)
C6	0.30994 (18)	0.5976 (3)	0.2035 (2)	0.0355 (17)
C7	0.35719 (19)	0.5820 (3)	0.2438 (2)	0.0431 (17)
C8	0.3870 (2)	0.5508 (4)	0.2207 (3)	0.0489 (17)
C9	0.3680 (2)	0.5379 (3)	0.1586 (3)	0.049 (2)
C10	0.32055 (18)	0.5561 (3)	0.1200 (2)	0.0369 (17)
C11	0.17152 (17)	0.4737 (3)	0.1079 (2)	0.0364 (17)
C12	0.1599 (2)	0.3868 (3)	0.1100 (2)	0.0475 (19)
C13	0.1820 (2)	0.3251 (4)	0.0929 (3)	0.054 (2)
C14	0.2145 (2)	0.3501 (4)	0.0736 (3)	0.065 (3)
C15	0.2230 (2)	0.4370 (3)	0.0710 (3)	0.053 (2)
C16	0.2334 (2)	0.9736 (3)	0.0719 (2)	0.0390 (17)
C17	0.2424 (3)	1.0575 (4)	0.0610 (3)	0.056 (2)
C18	0.2047 (3)	1.1080 (4)	0.0231 (3)	0.057 (2)
C19	0.1583 (3)	1.0765 (4)	-0.0007 (3)	0.056 (2)
C20	0.1516 (2)	0.9915 (3)	0.0121 (2)	0.0451 (19)
C21	0.1047 (2)	0.9528 (4)	-0.0072 (2)	0.049 (2)
C22	0.0619 (2)	0.9957 (4)	-0.0372 (3)	0.061 (2)
C23	0.0209 (3)	0.9556 (5)	-0.0495 (3)	0.073 (3)
C24	0.0218 (2)	0.8713 (5)	-0.0314 (3)	0.060 (2)
C25	0.0653 (2)	0.8293 (4)	-0.0035 (3)	0.0513 (19)
C26	0.2181 (2)	0.8658 (4)	0.1839 (2)	0.0477 (19)
C27	0.2221 (3)	0.8864 (4)	0.2413 (2)	0.056 (2)
C28	0.1825 (2)	0.8824 (4)	0.2512 (3)	0.052 (2)
C29	0.1404 (3)	0.8568 (4)	0.2027 (3)	0.057 (2)
C30	0.1385 (2)	0.8364 (4)	0.1462 (3)	0.0455 (19)
C31	0.1002 (2)	0.4985 (4)	-0.0318 (3)	0.059 (2)
C32	0.0866 (3)	0.4109 (4)	-0.0416 (3)	0.072 (3)

C33	0.0933 (3)	0.3685 (4)	-0.0836 (4)	0.081 (3)
C34	0.1080 (3)	0.4113 (4)	-0.1228 (3)	0.071 (3)
C35	0.1190 (2)	0.4974 (4)	-0.1117 (3)	0.056 (2)
C36	0.1335 (2)	0.5522 (4)	-0.1521 (2)	0.0489 (19)
C37	0.1365 (2)	0.5243 (4)	-0.2032 (3)	0.067 (3)
C38	0.1422 (2)	0.5831 (5)	-0.2424 (3)	0.066 (3)
C39	0.1457 (2)	0.6689 (4)	-0.2276 (2)	0.0515 (19)
C40	0.14443 (18)	0.6921 (3)	-0.1735 (2)	0.0379 (17)
C41	0.0347 (2)	0.6653 (5)	-0.0994 (4)	0.078 (3)
C42	-0.0129 (3)	0.6960 (6)	-0.1342 (4)	0.089 (3)
C43	-0.0218 (3)	0.7646 (6)	-0.1705 (4)	0.082 (3)
C44	0.0148 (2)	0.8080 (5)	-0.1721 (3)	0.066 (2)
C45	0.0614 (2)	0.7756 (4)	-0.1365 (2)	0.0509 (19)
N10	0.0977 (2)	0.1871 (6)	0.0903 (3)	0.076 (3)
*O4	0.1895 (5)	0.2801 (8)	-0.1253 (6)	0.132 (3)
*O5	0.1581 (3)	0.1675 (4)	-0.1217 (4)	0.132 (3)
*O6	0.1188 (5)	0.2536 (7)	-0.1952 (6)	0.132 (3)
*N11	0.1538 (5)	0.2311 (6)	-0.1490 (5)	0.090 (5)
*O4A	0.1995 (8)	0.2739 (13)	-0.0638 (10)	0.132 (3)
*O5A	0.1581 (3)	0.1675 (4)	-0.1217 (4)	0.132 (3)
*O6A	0.1686 (11)	0.2944 (16)	-0.1529 (11)	0.132 (3)
*N11A	0.1713 (8)	0.2427 (9)	-0.1141 (10)	0.090 (5)
*O1W	0.0177 (5)	1.2045 (6)	-0.0801 (4)	0.098 (5)
*O2W	0.0548 (3)	1.1198 (6)	-0.1565 (4)	0.068 (3)
O3W	0	1.0069 (7)	-1/4	0.121 (5)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor
 Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

**Table S2 - (An)isotropic Displacement Parameters
 for: [Co₇S₈(2,2'-bpy)₆(py)₆] 4(NO₃) 3(H₂O)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Co1	0.0292 (5)	0.0306 (5)	0.0183 (4)	-0.0030 (3)	0.0077 (4)	-0.0064 (4)
Co2	0.0303 (4)	0.0323 (4)	0.0214 (3)	-0.0012 (3)	0.0107 (3)	-0.0049 (3)
Co3	0.0304 (4)	0.0339 (4)	0.0228 (4)	-0.0032 (3)	0.0098 (3)	-0.0043 (3)
Co4	0.0301 (4)	0.0359 (4)	0.0215 (4)	-0.0035 (3)	0.0075 (3)	-0.0080 (3)
S1	0.0301 (6)	0.0346 (7)	0.0206 (6)	-0.0036 (5)	0.0100 (5)	-0.0080 (5)
S2	0.0296 (6)	0.0330 (6)	0.0205 (6)	-0.0022 (5)	0.0075 (5)	-0.0060 (5)
S3	0.0291 (6)	0.0303 (6)	0.0195 (6)	-0.0026 (4)	0.0075 (5)	-0.0050 (5)
S4	0.0297 (7)	0.0340 (7)	0.0242 (6)	-0.0019 (5)	0.0108 (5)	-0.0064 (5)
N1	0.040 (2)	0.029 (2)	0.025 (2)	0.0004 (16)	0.015 (2)	-0.0037 (18)
N2	0.033 (2)	0.031 (2)	0.026 (2)	0.0041 (17)	0.0080 (18)	-0.0054 (18)
N3	0.031 (2)	0.032 (2)	0.026 (2)	-0.0008 (16)	0.0121 (18)	-0.0054 (18)
N4	0.045 (3)	0.029 (2)	0.029 (2)	-0.0056 (17)	0.017 (2)	0.000 (2)
N5	0.035 (2)	0.045 (3)	0.032 (2)	-0.0113 (19)	0.017 (2)	-0.003 (2)
N6	0.037 (2)	0.038 (2)	0.023 (2)	-0.0050 (17)	0.0118 (19)	-0.0014 (19)
N7	0.031 (2)	0.037 (2)	0.028 (2)	-0.0087 (18)	0.0092 (19)	-0.0098 (19)
N8	0.024 (2)	0.042 (2)	0.023 (2)	-0.0009 (18)	0.0008 (17)	-0.0018 (18)
N9	0.035 (2)	0.048 (3)	0.026 (2)	-0.008 (2)	0.0059 (19)	-0.010 (2)
C1	0.037 (3)	0.039 (3)	0.032 (3)	0.000 (2)	0.015 (2)	-0.007 (2)
O1	0.083 (4)	0.073 (3)	0.077 (3)	0.009 (3)	0.049 (3)	0.002 (3)
C2	0.059 (4)	0.039 (3)	0.042 (3)	0.001 (2)	0.034 (3)	-0.008 (3)
O2	0.098 (5)	0.261 (9)	0.071 (4)	0.058 (5)	-0.005 (4)	-0.096 (6)
C3	0.068 (4)	0.052 (3)	0.031 (3)	-0.003 (2)	0.025 (3)	-0.013 (3)
O3	0.099 (5)	0.136 (6)	0.098 (5)	-0.057 (5)	0.018 (4)	-0.019 (5)
C4	0.043 (3)	0.048 (3)	0.024 (3)	0.003 (2)	0.006 (2)	-0.008 (3)

Données cristallographiques

C5	0.038 (3)	0.030 (3)	0.032 (3)	0.007 (2)	0.011 (2)	-0.005 (2)
C6	0.042 (3)	0.029 (3)	0.027 (3)	0.003 (2)	0.009 (2)	-0.006 (2)
C7	0.043 (3)	0.043 (3)	0.032 (3)	0.007 (2)	0.008 (3)	-0.004 (3)
C8	0.044 (3)	0.046 (3)	0.045 (3)	0.015 (3)	0.011 (3)	0.008 (3)
C9	0.049 (4)	0.046 (3)	0.054 (4)	0.013 (3)	0.025 (3)	0.007 (3)
C10	0.040 (3)	0.036 (3)	0.038 (3)	-0.002 (2)	0.021 (3)	-0.004 (2)
C11	0.032 (3)	0.042 (3)	0.029 (3)	0.001 (2)	0.009 (2)	0.002 (2)
C12	0.055 (4)	0.041 (3)	0.044 (3)	0.009 (3)	0.021 (3)	-0.010 (3)
C13	0.050 (4)	0.035 (3)	0.071 (4)	0.004 (3)	0.024 (3)	-0.005 (3)
C14	0.056 (4)	0.045 (4)	0.097 (5)	-0.023 (3)	0.039 (4)	-0.006 (3)
C15	0.056 (4)	0.040 (3)	0.076 (4)	-0.016 (3)	0.042 (3)	-0.016 (3)
C16	0.050 (3)	0.037 (3)	0.035 (3)	-0.011 (2)	0.024 (3)	-0.011 (2)
C17	0.085 (5)	0.044 (3)	0.055 (4)	-0.022 (3)	0.047 (4)	-0.015 (3)
C18	0.088 (5)	0.036 (3)	0.067 (4)	-0.005 (3)	0.053 (4)	0.005 (3)
C19	0.075 (5)	0.045 (4)	0.049 (3)	0.001 (3)	0.030 (3)	0.016 (3)
C20	0.062 (4)	0.036 (3)	0.038 (3)	-0.007 (2)	0.024 (3)	0.002 (3)
C21	0.049 (4)	0.057 (4)	0.037 (3)	-0.003 (3)	0.017 (3)	0.012 (3)
C22	0.061 (4)	0.058 (4)	0.050 (4)	0.000 (3)	0.014 (3)	0.013 (3)
C23	0.049 (4)	0.101 (6)	0.051 (4)	-0.008 (4)	0.008 (3)	0.020 (4)
C24	0.030 (3)	0.092 (5)	0.049 (4)	-0.012 (4)	0.010 (3)	0.000 (3)
C25	0.038 (3)	0.069 (4)	0.046 (3)	-0.015 (3)	0.019 (3)	-0.005 (3)
C26	0.054 (4)	0.053 (3)	0.035 (3)	-0.006 (2)	0.020 (3)	-0.010 (3)
C27	0.076 (5)	0.052 (4)	0.029 (3)	-0.009 (3)	0.015 (3)	-0.011 (3)
C28	0.078 (5)	0.044 (3)	0.042 (3)	-0.007 (3)	0.035 (3)	0.001 (3)
C29	0.069 (4)	0.060 (4)	0.054 (4)	0.002 (3)	0.039 (4)	0.013 (3)
C30	0.043 (3)	0.058 (4)	0.036 (3)	-0.007 (3)	0.019 (3)	-0.005 (3)
C31	0.048 (4)	0.058 (4)	0.054 (4)	-0.007 (3)	0.009 (3)	-0.009 (3)
C32	0.085 (5)	0.059 (4)	0.059 (4)	0.006 (3)	0.024 (4)	-0.012 (4)
C33	0.106 (6)	0.038 (4)	0.100 (6)	0.007 (4)	0.049 (5)	-0.003 (4)
C34	0.080 (5)	0.060 (4)	0.063 (4)	-0.016 (3)	0.026 (4)	-0.005 (4)
C35	0.048 (4)	0.056 (4)	0.056 (4)	-0.016 (3)	0.017 (3)	-0.006 (3)
C36	0.056 (4)	0.041 (3)	0.034 (3)	-0.014 (2)	0.008 (3)	-0.005 (3)
C37	0.075 (5)	0.054 (4)	0.051 (4)	-0.020 (3)	0.013 (4)	0.008 (3)
C38	0.055 (4)	0.093 (5)	0.050 (4)	-0.036 (4)	0.024 (3)	-0.011 (4)
C39	0.047 (3)	0.075 (4)	0.032 (3)	-0.002 (3)	0.018 (3)	-0.014 (3)
C40	0.038 (3)	0.045 (3)	0.024 (3)	-0.005 (2)	0.009 (2)	-0.006 (2)
C41	0.047 (4)	0.083 (5)	0.084 (5)	0.000 (4)	0.014 (4)	-0.017 (4)
C42	0.039 (4)	0.094 (6)	0.118 (7)	-0.002 (5)	0.024 (4)	-0.016 (4)
C43	0.042 (4)	0.108 (7)	0.074 (5)	-0.007 (5)	0.008 (4)	-0.001 (4)
C44	0.048 (4)	0.092 (5)	0.039 (3)	-0.010 (3)	0.005 (3)	0.012 (4)
C45	0.044 (3)	0.066 (4)	0.034 (3)	-0.010 (3)	0.011 (3)	-0.003 (3)
N10	0.037 (3)	0.117 (6)	0.063 (4)	0.000 (4)	0.015 (3)	-0.027 (4)
O4	0.165 (6)	0.092 (3)	0.144 (5)	0.001 (3)	0.076 (4)	-0.008 (4)
O5	0.165 (6)	0.092 (3)	0.144 (5)	0.001 (3)	0.076 (4)	-0.008 (4)
O6	0.165 (6)	0.092 (3)	0.144 (5)	0.001 (3)	0.076 (4)	-0.008 (4)
N11	0.170 (12)	0.047 (5)	0.108 (10)	-0.003 (6)	0.110 (10)	0.009 (6)
O4A	0.165 (6)	0.092 (3)	0.144 (5)	0.001 (3)	0.076 (4)	-0.008 (4)
O5A	0.165 (6)	0.092 (3)	0.144 (5)	0.001 (3)	0.076 (4)	-0.008 (4)
O6A	0.165 (6)	0.092 (3)	0.144 (5)	0.001 (3)	0.076 (4)	-0.008 (4)
N11A	0.170 (12)	0.047 (5)	0.108 (10)	-0.003 (6)	0.110 (10)	0.009 (6)
O1W	0.182 (13)	0.058 (6)	0.049 (5)	-0.008 (5)	0.049 (7)	-0.020 (7)
O2W	0.063 (6)	0.074 (7)	0.053 (5)	-0.004 (5)	0.015 (5)	0.006 (5)
O3W	0.056 (5)	0.111 (8)	0.194 (12)	0	0.058 (6)	0

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S3 - Bond Distances (Angstrom)
for: [Co₇S₈(2,2'-bpy)₆(py)₆]4(NO₃)₃(H₂O)

Co1	-S1	2.2704(12)	N3	-C11	1.315(7)
Co1	-S2	2.2684(14)	N3	-C15	1.350(7)
Co1	-S3	2.2756(12)	N4	-C16	1.320(8)
Co1	-S1_a	2.2704(12)	N4	-C20	1.366(7)
Co1	-S2_a	2.2684(14)	N5	-C21	1.358(8)
Co1	-S3_a	2.2756(12)	N5	-C25	1.343(8)
Co2	-S1	2.2279(13)	N6	-C26	1.338(7)
Co2	-S3	2.2443(13)	N6	-C30	1.346(9)
Co2	-S4	2.2393(15)	N7	-C31	1.302(8)
Co2	-N1	2.002(4)	N7	-C35	1.357(8)
Co2	-N2	2.007(4)	N8	-C36	1.345(8)
Co2	-N3	2.039(3)	N8	-C40	1.315(7)
Co3	-S2	2.2482(14)	N9	-C41	1.351(9)
Co3	-S3	2.2320(15)	N9	-C45	1.324(7)
Co3	-S4	2.2349(14)	C1	-C2	1.365(7)
Co3	-N4	1.989(3)	O1	-N10	1.240(9)
Co3	-N5	2.001(5)	O2	-N10	1.258(10)
Co3	-N6	2.067(4)	C2	-C3	1.388(9)
Co4	-S1	2.2546(15)	O3	-N10	1.196(12)
Co4	-S2	2.2195(13)	C3	-C4	1.380(10)
Co4	-S4	2.2441(13)	C4	-C5	1.373(6)
Co4	-N7	1.999(5)	C5	-C6	1.494(8)
Co4	-N8	2.017(4)	C6	-C7	1.376(8)
Co4	-N9	2.059(5)	C7	-C8	1.395(9)
N1	-C1	1.348(8)	C8	-C9	1.364(9)
N1	-C5	1.350(7)	C9	-C10	1.381(9)
N2	-C6	1.369(6)	C11	-C12	1.403(7)
N2	-C10	1.327(7)	C12	-C13	1.361(9)
C13	-C14	1.374(10)	C1	-H1	0.9300
C14	-C15	1.380(8)	C2	-H2	0.9300
C16	-C17	1.383(8)	C3	-H3	0.9300
C17	-C18	1.366(11)	C4	-H4	0.9300
C18	-C19	1.393(13)	C7	-H7	0.9300
C19	-C20	1.392(8)	C8	-H8	0.9300
C20	-C21	1.461(9)	C9	-H9	0.9300
C21	-C22	1.375(9)	C10	-H10	0.9300
C22	-C23	1.341(12)	C11	-H11	0.9300
C23	-C24	1.375(11)	C12	-H12	0.9300
C24	-C25	1.382(10)	C13	-H13	0.9300
C26	-C27	1.388(7)	C14	-H14	0.9300
C27	-C28	1.386(12)	C15	-H15	0.9300
C28	-C29	1.367(10)	C16	-H16	0.9300
C29	-C30	1.393(10)	C17	-H17	0.9300
C31	-C32	1.410(9)	C18	-H18	0.9300
C32	-C33	1.318(12)	C19	-H19	0.9300
C33	-C34	1.413(12)	C22	-H22	0.9300
C34	-C35	1.373(9)	C23	-H23	0.9300
C35	-C36	1.528(9)	C24	-H24	0.9300
C36	-C37	1.369(8)	C25	-H25	0.9300
C37	-C38	1.395(10)	C26	-H26	0.9300
C38	-C39	1.368(10)	C27	-H27	0.9300
C39	-C40	1.391(7)	C28	-H28	0.9300
C41	-C42	1.424(13)	C29	-H29	0.9300
C42	-C43	1.328(13)	C30	-H30	0.9300
C43	-C44	1.357(13)	C31	-H31	0.9300

C44	-C45	1.411 (9)	C32	-H32	0.9300
C33	-H33	0.9300	O6	-N11	1.208 (19)
C34	-H34	0.9300	O4A	-N11A	1.23 (3)
C37	-H37	0.9300	O5A	-N11A	1.222 (17)
C38	-H38	0.9300	O6A	-N11A	1.22 (3)
C39	-H39	0.9300	O1W	-H1WA	0.8500
C40	-H40	0.9300	O1W	-H1WB	0.8500
C41	-H41	0.9300	O2W	-H2WA	0.8500
C42	-H42	0.9300	O2W	-H2WB	0.8500
C43	-H43	0.9300	O3W	-H3WA	0.8500
C44	-H44	0.9300	O3W	-H3WB	0.8500
C45	-H45	0.9300	O3W	-H3WA_b	0.8500
O4	-N11	1.26 (2)	O3W	-H3WB_b	0.8500
O5	-N11	1.162 (12)			

Table S4 - Bond Angles (Degrees) for: [Co₇S₈(2,2'-bpy)₆(py)₆]4(NO₃)₃(H₂O)

S1	-Co1	-S2	81.63 (4)	N1	-Co2	-N3	89.60 (15)
S1	-Co1	-S3	81.64 (4)	N2	-Co2	-N3	89.50 (16)
S1	-Co1	-S1_a	180.00	S2	-Co3	-S3	82.50 (5)
S1	-Co1	-S2_a	98.37 (4)	S2	-Co3	-S4	82.15 (5)
S1	-Co1	-S3_a	98.36 (4)	S2	-Co3	-N4	91.07 (13)
S2	-Co1	-S3	81.09 (4)	S2	-Co3	-N5	93.23 (12)
S1_a	-Co1	-S2	98.37 (4)	S2	-Co3	-N6	176.30 (14)
S2	-Co1	-S2_a	180.00	S3	-Co3	-S4	82.97 (5)
S2	-Co1	-S3_a	98.91 (4)	S3	-Co3	-N4	98.37 (15)
S1_a	-Co1	-S3	98.36 (4)	S3	-Co3	-N5	175.72 (13)
S2_a	-Co1	-S3	98.91 (4)	S3	-Co3	-N6	93.82 (14)
S3	-Co1	-S3_a	180.00	S4	-Co3	-N4	172.87 (12)
S1_a	-Co1	-S2_a	81.63 (4)	S4	-Co3	-N5	96.69 (14)
S1_a	-Co1	-S3_a	81.64 (4)	S4	-Co3	-N6	97.83 (14)
S2_a	-Co1	-S3_a	81.09 (4)	N4	-Co3	-N5	81.4 (2)
S1	-Co2	-S3	83.29 (5)	N4	-Co3	-N6	89.08 (18)
S1	-Co2	-S4	82.56 (5)	N5	-Co3	-N6	90.46 (18)
S1	-Co2	-N1	176.96 (10)	S1	-Co4	-S2	83.06 (5)
S1	-Co2	-N2	98.82 (12)	S1	-Co4	-S4	81.86 (5)
S1	-Co2	-N3	93.42 (12)	S1	-Co4	-N7	93.57 (14)
S3	-Co2	-S4	82.59 (5)	S1	-Co4	-N8	91.88 (14)
S3	-Co2	-N1	93.69 (10)	S1	-Co4	-N9	176.57 (14)
S3	-Co2	-N2	91.75 (10)	S2	-Co4	-S4	82.58 (5)
S3	-Co2	-N3	176.62 (11)	S2	-Co4	-N7	176.59 (14)
S4	-Co2	-N1	96.72 (14)	S2	-Co4	-N8	97.67 (14)
S4	-Co2	-N2	174.00 (10)	S2	-Co4	-N9	93.60 (14)
S4	-Co2	-N3	96.26 (13)	S4	-Co4	-N7	96.45 (12)
N1	-Co2	-N2	81.60 (18)	S4	-Co4	-N8	173.66 (14)
S4	-Co4	-N9	96.98 (13)	Co3	-N5	-C2	114.6 (4)
N7	-Co4	-N8	82.92 (18)	Co3	-N5	-C2	127.9 (4)
N7	-Co4	-N9	89.77 (19)	C21	-N5	-C25	117.5 (5)
N8	-Co4	-N9	89.33 (18)	Co3	-N6	-C26	120.4 (4)
Co1	-S1	-Co2	97.30 (4)	Co3	-N6	-C30	122.3 (4)
Co1	-S1	-Co4	96.49 (5)	C26	-N6	-C30	117.2 (5)
Co2	-S1	-Co4	97.46 (6)	Co4	-N7	-C31	128.3 (4)
Co1	-S2	-Co3	97.63 (5)	Co4	-N7	-C35	112.2 (4)
Co1	-S2	-Co4	97.56 (5)	C31	-N7	-C35	119.4 (5)
Co3	-S2	-Co4	97.31 (5)	Co4	-N8	-C36	113.3 (3)
Co1	-S3	-Co2	96.69 (5)	Co4	-N8	-C40	127.6 (4)
Co1	-S3	-Co3	97.89 (5)	C36	-N8	-C40	119.1 (4)
Co2	-S3	-Co3	96.69 (6)	Co4	-N9	-C41	122.4 (4)

Données cristallographiques

Co2	-S4	-Co3	96.75 (6)	Co4	-N9	-C45	121.1 (4)
Co2	-S4	-Co4	97.44 (6)	C41	-N9	-C45	116.6 (6)
Co3	-S4	-Co4	96.98 (5)	N1	-C1	-C2	123.2 (5)
Co2	-N1	-C1	126.6 (3)	C1	-C2	-C3	118.3 (6)
Co2	-N1	-C5	114.9 (4)	C2	-C3	-C4	118.9 (6)
C1	-N1	-C5	118.5 (4)	C3	-C4	-C5	120.2 (5)
Co2	-N2	-C6	113.8 (4)	N1	-C5	-C4	121.0 (6)
Co2	-N2	-C10	128.0 (3)	N1	-C5	-C6	114.4 (4)
C6	-N2	-C10	118.2 (4)	C4	-C5	-C6	124.5 (5)
Co2	-N3	-C11	123.6 (3)	N2	-C6	-C5	114.5 (5)
Co2	-N3	-C15	118.9 (4)	N2	-C6	-C7	121.9 (5)
C11	-N3	-C15	117.3 (4)	C5	-C6	-C7	123.6 (4)
Co3	-N4	-C16	126.9 (3)	C6	-C7	-C8	119.1 (5)
Co3	-N4	-C20	113.0 (4)	C7	-C8	-C9	118.2 (6)
C16	-N4	-C20	119.7 (4)	C8	-C9	-C10	120.4 (6)
N2	-C10	-C9	122.2 (5)	C33	-C34	-C35	117.1 (7)
N3	-C11	-C12	123.2 (5)	N7	-C35	-C34	121.5 (6)
C11	-C12	-C13	118.7 (6)	N7	-C35	-C36	116.0 (5)
C12	-C13	-C14	118.9 (6)	C34	-C35	-C36	122.5 (6)
C13	-C14	-C15	119.0 (6)	N8	-C36	-C35	113.4 (5)
N3	-C15	-C14	122.8 (6)	N8	-C36	-C37	120.4 (5)
N4	-C16	-C17	122.8 (6)	C35	-C36	-C37	125.9 (6)
C16	-C17	-C18	118.4 (8)	C36	-C37	-C38	120.7 (6)
C17	-C18	-C19	120.1 (6)	C37	-C38	-C39	118.2 (6)
C18	-C19	-C20	118.6 (7)	C38	-C39	-C40	117.9 (5)
N4	-C20	-C19	120.3 (6)	N8	-C40	-C39	123.6 (5)
N4	-C20	-C21	115.9 (4)	N9	-C41	-C42	121.2 (7)
C19	-C20	-C21	123.6 (6)	C41	-C42	-C43	120.1 (9)
N5	-C21	-C20	113.5 (5)	C42	-C43	-C44	119.9 (9)
N5	-C21	-C22	121.3 (6)	C43	-C44	-C45	117.9 (7)
C20	-C21	-C22	125.1 (6)	N9	-C45	-C44	124.2 (6)
C21	-C22	-C23	120.4 (6)	O4	-N11	-O6	119.5 (12)
C22	-C23	-C24	119.7 (8)	O5	-N11	-O6	126.4 (14)
C23	-C24	-C25	118.2 (7)	O4A	-N11A	-O5A	124.2 (19)
N5	-C25	-C24	122.8 (6)	O4A	-N11A	-O6A	106 (2)
N6	-C26	-C27	122.5 (7)	O5A	-N11A	-O6A	128 (2)
C26	-C27	-C28	120.3 (6)	O4	-N11	-O5	114.1 (12)
C27	-C28	-C29	117.2 (6)				
C28	-C29	-C30	120.1 (8)				
N6	-C30	-C29	122.8 (7)				
N7	-C31	-C32	122.6 (6)				
C31	-C32	-C33	117.7 (8)				
C32	-C33	-C34	121.4 (6)				
O1	-N10	-O3	119.4 (7)				
O2	-N10	-O3	121.0 (8)				
O1	-N10	-O2	119.7 (9)				
C38	-C39	-H39	121.00				
C39	-C40	-H40	118.00				
N8	-C40	-H40	118.00				
N9	-C41	-H41	119.00				
C42	-C41	-H41	119.00				

Table S5 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: [Co₇S₈(2,2'-bpy)₆(py)₆] 4(NO₃) 3(H₂O)

O3W	--	H3WA	..	O2W	0.8500	2.3600	2.757(11)	109.00	.
O2W	--	H2WB	..	O5	0.8500	2.5400	3.063(15)	121.00	1_565
O2W	--	H2WB	..	O6	0.8500	2.4900	3.332(18)	170.00	1_565
O1W	--	H1WB	..	O2W	0.8500	2.3300	2.942(16)	129.00	.
C1	--	H1	..	S4	0.9300	2.7300	3.291(5)	120.00	.
C2	--	H2	..	O6A	0.9300	2.3500	3.07(3)	135.00	4_565
C4	--	H4	..	O3	0.9300	2.5400	3.469(9)	174.00	6_555
C10	--	H10	..	S1	0.9300	2.8400	3.377(5)	118.00	.
C10	--	H10	..	S2	0.9300	2.8400	3.152(5)	101.00	7_565
C12	--	H12	..	O1	0.9300	2.5100	3.201(8)	131.00	.
C14	--	H14	..	O4A	0.9300	2.5500	3.43(3)	158.00	7_555
C15	--	H15	..	S1	0.9300	2.8500	3.294(5)	110.00	.
C16	--	H16	..	S3	0.9300	2.7800	3.321(5)	118.00	.
C17	--	H17	..	O4	0.9300	2.4900	3.208(15)	134.00	7_565
C17	--	H17	..	O4A	0.9300	2.5200	3.18(2)	128.00	7_565
C18	--	H18	..	O4A	0.9300	2.4500	3.29(2)	151.00	1_565
C24	--	H24	..	O2	0.9300	2.5100	3.435(11)	173.00	3_565
C25	--	H25	..	S4	0.9300	2.7800	3.320(7)	118.00	.
C26	--	H26	..	S3	0.9300	2.7500	3.250(6)	115.00	.
C31	--	H31	..	S4	0.9300	2.7800	3.308(6)	117.00	.
C34	--	H34	..	O6	0.9300	2.3000	3.129(14)	148.00	.
C34	--	H34	..	O6A	0.9300	2.2800	2.97(3)	130.00	.
C39	--	H39	..	O1	0.9300	2.5200	3.325(8)	145.00	4_564
C40	--	H40	..	S2	0.9300	2.8100	3.347(5)	117.00	.
C41	--	H41	..	N7	0.9300	2.5800	3.013(9)	109.00	.
C45	--	H45	..	S2	0.9300	2.6700	3.210(6)	117.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[7565.00]	=	[7_565]	=	1/2-x, 3/2-y, -z
b	=	[2554.00]	=	[2_554]	=	-x, y, -1/2-z
c	=	[4565.00]	=	[6_566]	=	x, 1-y, 1/2+z
d	=	[4565.00]	=	[6_566]	=	x, 1-y, 1/2+z
e	=	[6545.00]	=	[4_545]	=	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
f	=	[6555.00]	=	[4_555]	=	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
h	=	[7555.00]	=	[7_555]	=	1/2-x, 1/2-y, -z
i	=	[7555.00]	=	[7_555]	=	1/2-x, 1/2-y, -z
m	=	[1565.00]	=	[1_565]	=	x, 1+y, z
p	=	[3575.00]	=	[5_575]	=	-x, 2-y, -z
q	=	[4564.00]	=	[6_565]	=	x, 1-y, -1/2+z
r	=	[3565.00]	=	[5_565]	=	-x, 1-y, -z
s	=	[2554.00]	=	[2_554]	=	-x, y, -1/2-z
t	=	[8565.00]	=	[8_566]	=	1/2+x, 3/2-y, 1/2+z
w	=	[1545.00]	=	[1_545]	=	x, -1+y, z
y	=	[1545.00]	=	[1_545]	=	x, -1+y, z
*	=	[1545.00]	=	[1_545]	=	x, -1+y, z
*	=	[2554.00]	=	[2_554]	=	-x, y, -1/2-z
*	=	[8464.00]	=	[8_465]	=	-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z

Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
Fe1	0	0.61477(4)	1/4	0.0291(2)
Fe2	0.26988(2)	0.51165(4)	0.13985(2)	0.0409(2)
Fe3	0.30564(2)	0.64065(4)	0.24428(2)	0.0394(2)
Fe4	0.18582(3)	0.66474(4)	0.08690(3)	0.0469(2)
Fe5	0.35316(2)	0.63190(4)	0.09860(2)	0.0426(2)
S1	0.20451(4)	0.58992(7)	0.18724(4)	0.0426(3)
S2	0.25244(5)	0.58021(7)	0.04054(4)	0.0497(3)
S3	0.37023(4)	0.55284(7)	0.19678(4)	0.0444(3)
N1	-0.08191(12)	0.62012(18)	0.17618(12)	0.0308(8)
N2	0.02660(12)	0.72276(18)	0.19883(12)	0.0315(9)
N3	-0.02638(12)	0.50019(19)	0.29798(13)	0.0342(9)
O1	0.2498(2)	0.2980(3)	0.1363(2)	0.113(2)
C1	-0.13599(16)	0.5660(2)	0.16587(16)	0.0374(11)
O2	0.34649(16)	0.5968(2)	0.38052(14)	0.0710(11)
C2	-0.18727(17)	0.5734(3)	0.10760(18)	0.0451(12)
C3	-0.18387(17)	0.6386(3)	0.05898(18)	0.0456(12)
O3	0.31393(17)	0.8558(2)	0.23888(15)	0.0759(13)
O4	0.05497(17)	0.6487(4)	0.01015(19)	0.1100(18)
C4	-0.12813(17)	0.6992(3)	0.06801(16)	0.0412(11)
O5	0.20183(17)	0.8784(2)	0.09520(17)	0.0783(16)
C5	-0.1186(2)	0.7731(3)	0.02186(18)	0.0541(16)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued) for: $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
C6	-0.0640(2)	0.8298(3)	0.03524(18)	0.0539(14)
O6	0.45361(18)	0.5856(3)	0.04481(19)	0.0932(17)
O7	0.37137(15)	0.8448(2)	0.11128(16)	0.0714(11)
C7	-0.01255(17)	0.8182(2)	0.09527(17)	0.0412(11)
C8	0.04582(19)	0.8741(3)	0.11329(19)	0.0509(14)
C9	0.09150(19)	0.8541(3)	0.17200(19)	0.0482(12)
C10	0.08121(17)	0.7777(2)	0.21335(17)	0.0401(12)
C11	-0.07821(15)	0.6865(2)	0.12738(15)	0.0322(10)
C12	-0.01971(16)	0.7446(2)	0.14064(15)	0.0341(11)
C13	-0.04988(16)	0.5030(3)	0.34947(17)	0.0423(12)
C14	-0.06079(18)	0.4146(3)	0.3812(2)	0.0549(14)
C15	-0.04820(18)	0.3211(3)	0.3600(2)	0.0552(16)
C16	-0.02455(16)	0.3140(3)	0.30536(19)	0.0465(11)
C17	-0.01316(14)	0.4064(2)	0.27682(16)	0.0347(10)
C18	-0.01083(18)	0.2208(3)	0.2765(2)	0.0570(14)
N4	0.25820(18)	0.3859(2)	0.13692(16)	0.0593(14)
N5	0.32621(15)	0.6001(2)	0.32299(15)	0.0473(11)
N6	0.31006(15)	0.7669(2)	0.23550(14)	0.0476(11)
N7	0.10944(18)	0.6403(3)	0.04168(17)	0.0662(14)
N8	0.20297(15)	0.7896(3)	0.09502(15)	0.0506(12)
N9	0.40898(18)	0.5885(2)	0.06467(17)	0.0595(12)
N10	0.35771(14)	0.7582(2)	0.10819(15)	0.0467(11)

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

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3]^{2+} \cdot 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fe1	0.0292 (3)	0.0293 (3)	0.0281 (3)	0	0.0076 (3)	0
Fe2	0.0488 (3)	0.0375 (3)	0.0357 (3)	-0.0052 (2)	0.0117 (2)	-0.0084 (2)
Fe3	0.0433 (3)	0.0402 (3)	0.0321 (3)	-0.0041 (2)	0.0075 (2)	-0.0048 (2)
Fe4	0.0412 (3)	0.0572 (3)	0.0386 (3)	0.0053 (2)	0.0065 (2)	-0.0057 (2)
Fe5	0.0456 (3)	0.0445 (3)	0.0403 (3)	-0.0036 (2)	0.0170 (2)	-0.0040 (2)
S1	0.0407 (5)	0.0498 (5)	0.0374 (5)	0.0009 (4)	0.0119 (4)	-0.0077 (4)
S2	0.0573 (6)	0.0594 (6)	0.0310 (5)	-0.0080 (4)	0.0113 (4)	-0.0136 (4)
S3	0.0425 (5)	0.0481 (5)	0.0413 (5)	0.0004 (4)	0.0108 (4)	0.0010 (4)
N1	0.0325 (15)	0.0300 (14)	0.0292 (14)	-0.0018 (10)	0.0083 (11)	-0.0020 (11)
N2	0.0334 (15)	0.0308 (15)	0.0300 (15)	-0.0019 (10)	0.0090 (12)	-0.0027 (11)
N3	0.0267 (14)	0.0376 (16)	0.0358 (15)	0.0054 (11)	0.0055 (12)	0.0012 (11)
O1	0.187 (4)	0.039 (2)	0.138 (4)	-0.0167 (19)	0.088 (3)	-0.020 (2)
C1	0.040 (2)	0.0330 (18)	0.0401 (19)	-0.0016 (13)	0.0134 (16)	-0.0068 (14)
O2	0.094 (2)	0.077 (2)	0.0336 (17)	-0.0008 (13)	0.0063 (15)	-0.0003 (17)
C2	0.035 (2)	0.043 (2)	0.055 (2)	-0.0107 (16)	0.0102 (18)	-0.0095 (15)
C3	0.039 (2)	0.049 (2)	0.039 (2)	-0.0026 (16)	-0.0033 (16)	-0.0014 (16)
O3	0.102 (3)	0.0435 (18)	0.077 (2)	-0.0046 (14)	0.0189 (19)	-0.0084 (16)
O4	0.052 (2)	0.186 (4)	0.073 (3)	0.010 (2)	-0.0099 (19)	-0.012 (2)
C4	0.041 (2)	0.042 (2)	0.0364 (19)	0.0001 (14)	0.0053 (16)	0.0015 (15)
O5	0.096 (3)	0.056 (2)	0.095 (3)	0.0092 (16)	0.047 (2)	-0.0077 (17)
C5	0.056 (3)	0.062 (3)	0.037 (2)	0.0116 (17)	0.0027 (18)	0.002 (2)
C6	0.064 (3)	0.055 (2)	0.041 (2)	0.0180 (17)	0.013 (2)	-0.004 (2)
O6	0.094 (3)	0.099 (3)	0.116 (3)	0.006 (2)	0.076 (2)	0.017 (2)
O7	0.072 (2)	0.0481 (19)	0.087 (2)	-0.0017 (15)	0.0133 (17)	0.0005 (15)
C7	0.048 (2)	0.0376 (19)	0.041 (2)	0.0046 (15)	0.0181 (17)	-0.0028 (16)
C8	0.065 (3)	0.042 (2)	0.050 (2)	0.0076 (16)	0.024 (2)	-0.0115 (18)
C9	0.050 (2)	0.044 (2)	0.053 (2)	-0.0049 (16)	0.019 (2)	-0.0174 (16)
C10	0.039 (2)	0.039 (2)	0.041 (2)	-0.0036 (14)	0.0102 (16)	-0.0095 (15)
C11	0.0356 (18)	0.0310 (17)	0.0289 (17)	-0.0026 (12)	0.0079 (14)	0.0013 (13)
C12	0.0389 (19)	0.0322 (18)	0.0313 (18)	-0.0018 (13)	0.0108 (15)	-0.0017 (14)
C13	0.038 (2)	0.050 (2)	0.040 (2)	0.0095 (15)	0.0132 (16)	-0.0005 (15)
C14	0.046 (2)	0.067 (3)	0.051 (2)	0.0203 (19)	0.0136 (19)	-0.0006 (19)
C15	0.043 (2)	0.057 (3)	0.058 (3)	0.0289 (19)	0.0035 (19)	-0.0095 (18)
C16	0.0307 (19)	0.035 (2)	0.060 (2)	0.0144 (16)	-0.0075 (17)	-0.0021 (14)
C17	0.0230 (17)	0.0327 (18)	0.0405 (19)	0.0050 (13)	-0.0026 (14)	0.0010 (13)
C18	0.042 (2)	0.035 (2)	0.077 (3)	0.0098 (17)	-0.008 (2)	-0.0010 (16)
N4	0.082 (3)	0.044 (2)	0.058 (2)	-0.0081 (15)	0.0304 (19)	-0.0085 (17)
N5	0.0530 (19)	0.0494 (19)	0.0363 (18)	-0.0058 (13)	0.0084 (15)	-0.0015 (14)
N6	0.0509 (19)	0.046 (2)	0.0427 (18)	-0.0067 (13)	0.0093 (15)	-0.0056 (14)
N7	0.047 (2)	0.100 (3)	0.047 (2)	0.0081 (18)	0.0071 (18)	-0.0096 (19)
N8	0.049 (2)	0.055 (2)	0.052 (2)	0.0104 (15)	0.0215 (16)	-0.0010 (15)
N9	0.066 (2)	0.062 (2)	0.059 (2)	0.0013 (16)	0.0317 (19)	0.0020 (17)
N10	0.0452 (19)	0.049 (2)	0.0449 (18)	-0.0001 (14)	0.0118 (14)	-0.0010 (14)

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$

Fe1	-N1	1.975 (3)	N2	-C10	1.332 (4)
Fe1	-N2	1.964 (3)	N3	-C13	1.333 (4)
Fe1	-N3	1.983 (3)	N3	-C17	1.362 (4)
Fe1	-N1_a	1.975 (3)	O1	-N4	1.160 (5)
Fe1	-N2_a	1.964 (3)	C1	-C2	1.390 (5)
Fe1	-N3_a	1.983 (3)	O2	-N5	1.165 (4)
Fe2	-Fe4	2.7016 (13)	C2	-C3	1.354 (5)
Fe2	-Fe5	2.7156 (12)	C3	-C4	1.401 (5)
Fe2	-S1	2.2080 (13)	O3	-N6	1.163 (4)
Fe2	-S2	2.2103 (13)	O4	-N7	1.167 (5)
Fe2	-S3	2.2011 (13)	C4	-C5	1.430 (5)
Fe2	-N4	1.657 (3)	C4	-C11	1.397 (5)
Fe2	-Fe3	2.6995 (12)	O5	-N8	1.158 (5)
Fe3	-N5	1.676 (3)	C5	-C6	1.345 (6)
Fe3	-N6	1.663 (3)	C6	-C7	1.421 (5)
Fe3	-S1	2.2488 (13)	O6	-N9	1.159 (6)
Fe3	-S3	2.2570 (13)	O7	-N10	1.164 (4)
Fe4	-S1	2.2610 (13)	C7	-C12	1.399 (4)
Fe4	-N8	1.667 (4)	C7	-C8	1.403 (5)
Fe4	-S2	2.2537 (15)	C8	-C9	1.359 (6)
Fe4	-N7	1.666 (4)	C9	-C10	1.387 (5)
Fe5	-S3	2.2491 (13)	C11	-C12	1.424 (5)
Fe5	-N9	1.673 (4)	C13	-C14	1.389 (6)
Fe5	-N10	1.659 (3)	C14	-C15	1.354 (6)
Fe5	-S2	2.2509 (14)	C15	-C16	1.400 (6)
N1	-C1	1.322 (4)	C16	-C18	1.430 (6)
N1	-C11	1.368 (4)	C16	-C17	1.402 (5)
N2	-C12	1.362 (4)	C17	-C17_a	1.413 (5)
C18	-C18_a	1.338 (6)	C9	-H9	0.9500
C1	-H1	0.9500	C10	-H10	0.9500
C2	-H2	0.9500	C13	-H13	0.9500
C3	-H3	0.9500	C14	-H14	0.9500
C5	-H5	0.9500	C15	-H15	0.9500
C6	-H6	0.9500	C18	-H18	0.9500
C8	-H8	0.9500			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$

N1	-Fe1	-N2	82.94(10)	Fe5	-Fe2	-S3	53.20(3)
N1	-Fe1	-N3	96.14(11)	Fe5	-Fe2	-N4	131.81(14)
N1	-Fe1	-N1_a	175.95(10)	S1	-Fe2	-S2	107.19(4)
N1	-Fe1	-N2_a	94.14(10)	S1	-Fe2	-S3	107.04(4)
N1	-Fe1	-N3_a	86.92(11)	S1	-Fe2	-N4	111.36(14)
N2	-Fe1	-N3	176.85(10)	S2	-Fe2	-S3	106.30(4)
N1_a	-Fe1	-N2	94.14(10)	S2	-Fe2	-N4	112.59(12)
N2	-Fe1	-N2_a	88.37(10)	S3	-Fe2	-N4	112.02(13)
N2	-Fe1	-N3_a	94.71(10)	Fe2	-Fe3	-S1	52.03(3)
N1_a	-Fe1	-N3	86.92(11)	Fe2	-Fe3	-S3	51.79(3)
N2_a	-Fe1	-N3	94.71(10)	Fe2	-Fe3	-N5	122.87(10)
N3	-Fe1	-N3_a	82.22(11)	Fe2	-Fe3	-N6	122.50(10)
N1_a	-Fe1	-N2_a	82.94(10)	S1	-Fe3	-S3	103.77(4)
N1_a	-Fe1	-N3_a	96.14(11)	S1	-Fe3	-N5	111.43(11)
N2_a	-Fe1	-N3_a	176.85(10)	S1	-Fe3	-N6	108.05(11)
Fe3	-Fe2	-Fe4	82.54(2)	S3	-Fe3	-N5	105.57(11)
Fe3	-Fe2	-Fe5	81.37(2)	S3	-Fe3	-N6	112.89(12)
Fe3	-Fe2	-S1	53.41(3)	N5	-Fe3	-N6	114.62(14)
Fe3	-Fe2	-S2	116.88(3)	Fe2	-Fe4	-S1	51.92(3)
Fe3	-Fe2	-S3	53.68(3)	Fe2	-Fe4	-S2	52.03(3)
Fe3	-Fe2	-N4	130.54(11)	Fe2	-Fe4	-N7	121.31(14)
Fe4	-Fe2	-Fe5	82.21(2)	Fe2	-Fe4	-N8	125.38(12)
Fe4	-Fe2	-S1	53.71(3)	S1	-Fe4	-S2	103.94(4)
Fe4	-Fe2	-S2	53.49(3)	S1	-Fe4	-N7	108.90(13)
Fe4	-Fe2	-S3	118.16(3)	S1	-Fe4	-N8	110.68(11)
Fe4	-Fe2	-N4	129.82(13)	S2	-Fe4	-N7	107.66(14)
Fe5	-Fe2	-S1	116.83(3)	S2	-Fe4	-N8	111.87(12)
Fe5	-Fe2	-S2	53.19(3)	N7	-Fe4	-N8	113.32(18)
Fe2	-Fe5	-S2	51.83(3)	N1	-C1	-C2	122.3(3)
Fe2	-Fe5	-S3	51.60(3)	C1	-C2	-C3	120.6(3)
Fe2	-Fe5	-N9	124.84(10)	C2	-C3	-C4	119.3(3)
Fe2	-Fe5	-N10	123.67(11)	C3	-C4	-C11	116.9(3)
S2	-Fe5	-S3	103.34(4)	C5	-C4	-C11	117.7(3)
S2	-Fe5	-N9	111.26(12)	C3	-C4	-C5	125.4(3)
S2	-Fe5	-N10	112.09(11)	C4	-C5	-C6	121.5(3)
S3	-Fe5	-N9	107.60(11)	C5	-C6	-C7	121.8(3)
S3	-Fe5	-N10	110.78(11)	C6	-C7	-C8	125.6(3)
N9	-Fe5	-N10	111.40(15)	C8	-C7	-C12	116.4(3)
Fe2	-S1	-Fe3	74.55(3)	C6	-C7	-C12	118.0(3)
Fe2	-S1	-Fe4	74.38(3)	C7	-C8	-C9	119.5(4)
Fe3	-S1	-Fe4	104.37(4)	C8	-C9	-C10	120.4(4)
Fe2	-S2	-Fe4	74.48(3)	N2	-C10	-C9	122.5(3)
Fe2	-S2	-Fe5	74.99(3)	N1	-C11	-C4	123.4(3)
Fe4	-S2	-Fe5	104.50(4)	N1	-C11	-C12	115.9(3)
Fe2	-S3	-Fe3	74.52(3)	C4	-C11	-C12	120.7(3)
Fe2	-S3	-Fe5	75.20(3)	N2	-C12	-C11	115.5(3)
Fe3	-S3	-Fe5	103.14(4)	C7	-C12	-C11	120.2(3)
Fe1	-N1	-C1	130.1(2)	N2	-C12	-C7	124.3(3)
Fe1	-N1	-C11	112.3(2)	N3	-C13	-C14	122.2(3)
C1	-N1	-C11	117.4(3)	C13	-C14	-C15	120.5(4)
Fe1	-N2	-C12	113.2(2)	C14	-C15	-C16	119.5(4)
C10	-N2	-C12	116.9(3)	C15	-C16	-C17	117.0(3)
Fe1	-N2	-C10	129.9(2)	C15	-C16	-C18	125.6(4)
Fe1	-N3	-C13	129.5(2)	C17	-C16	-C18	117.5(3)
Fe1	-N3	-C17	112.8(2)	N3	-C17	-C17_a	116.0(2)

Données cristallographiques

C13	-N3	-C17	117.5(3)	C16	-C17	-C17_a	120.7(3)
N3	-C17	-C16	123.3(3)	Fe4	-N8	-O5	166.6(3)
C16	-C18	-C18_a	121.8(4)	Fe3	-N5	-O2	162.8(3)
Fe5	-N9	-O6	161.3(3)	Fe3	-N6	-O3	170.3(3)
Fe5	-N10	-O7	167.2(3)	Fe4	-N7	-O4	163.6(4)
Fe2	-N4	-O1	178.4(4)				

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Phen})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$

C2	-- H2	.. O5	0.9500	2.5300	3.444(5)	162.00	5_445
C10	-- H10	.. N1	0.9500	2.6200	3.110(4)	113.00	2_555

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2555.00]	= [2_555]	= -x, y, 1/2-z
b	= [5445.00]	= [3_445]	= -1/2+x, -1/2+y, z
c	= [3565.00]	= [5_565]	= -x, 1-y, -z
d	= [5455.00]	= [3_455]	= -1/2+x, 1/2+y, z
e	= [8464.00]	= [8_465]	= -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z
f	= [7565.00]	= [7_565]	= 1/2-x, 3/2-y, -z
h	= [4565.00]	= [6_566]	= x, 1-y, 1/2+z
i	= [6545.00]	= [4_545]	= 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
j	= [6555.00]	= [4_555]	= 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
k	= [5555.00]	= [3_555]	= 1/2+x, 1/2+y, z
l	= [6555.00]	= [4_555]	= 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
m	= [3565.00]	= [5_565]	= -x, 1-y, -z
n	= [5545.00]	= [3_545]	= 1/2+x, -1/2+y, z
o	= [8565.00]	= [8_566]	= 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z
p	= [4564.00]	= [6_565]	= x, 1-y, -1/2+z
q	= [7565.00]	= [7_565]	= 1/2-x, 3/2-y, -z
r	= [6545.00]	= [4_545]	= 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z

-

**Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2a)**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.82314 (3)	0.20083 (6)	0.56361 (5)	0.0440 (3)
Fe2	0.63012 (4)	0.18517 (7)	0.07660 (6)	0.0569 (3)
Fe3	0.58106 (4)	0.13415 (6)	0.15818 (6)	0.0538 (3)
Fe4	0.66110 (4)	0.35777 (7)	0.17382 (6)	0.0584 (3)
Fe5	0.53117 (4)	0.28885 (7)	-0.03529 (6)	0.0521 (3)
Fe6	0.54533 (5)	0.21572 (8)	0.51446 (6)	0.0700 (4)
Fe7	0.51837 (5)	0.24265 (10)	0.62938 (7)	0.0801 (4)
Fe8	0.63060 (6)	0.10224 (10)	0.64769 (9)	0.1019 (6)
Fe9	0.61534 (4)	0.37460 (8)	0.60185 (6)	0.0693 (4)
S1	0.66996 (7)	0.19404 (13)	0.22091 (11)	0.0611 (6)
S2	0.54222 (6)	0.12564 (12)	0.01201 (10)	0.0536 (5)
S3	0.62161 (7)	0.34290 (13)	0.02694 (12)	0.0616 (6)
S4	0.63631 (9)	0.22418 (16)	0.56832 (12)	0.0758 (7)
S5	0.52225 (8)	0.36257 (15)	0.54518 (11)	0.0683 (6)
S6	0.53606 (11)	0.09496 (17)	0.58732 (15)	0.0989 (9)
N1	0.82181 (18)	0.2011 (4)	0.6683 (3)	0.0456 (17)
N2	0.89324 (18)	0.1213 (3)	0.6464 (3)	0.0415 (16)
N3	0.86813 (19)	0.3283 (4)	0.6010 (3)	0.0480 (17)
N4	0.83440 (18)	0.2078 (3)	0.4689 (3)	0.0428 (16)
N5	0.7489 (2)	0.2700 (4)	0.4862 (3)	0.0515 (19)
N6	0.77371 (19)	0.0787 (4)	0.5158 (3)	0.0494 (17)
O1	0.5825 (3)	-0.0647 (4)	0.2194 (4)	0.100 (2)
C1	0.7828 (3)	0.2425 (5)	0.6749 (4)	0.062 (3)
O2	0.5169 (2)	0.2542 (4)	0.1949 (4)	0.088 (2)
C2	0.7877 (3)	0.2451 (6)	0.7529 (5)	0.073 (3)
C3	0.8344 (3)	0.2047 (6)	0.8285 (4)	0.071 (3)
O3	0.7701 (3)	0.4468 (5)	0.2601 (5)	0.150 (3)
O4	0.5987 (2)	0.4946 (4)	0.2035 (3)	0.085 (2)
C4	0.8751 (3)	0.1592 (5)	0.8235 (4)	0.065 (2)
O5	0.4611 (3)	0.2886 (4)	-0.2223 (4)	0.102 (2)
C5	0.8679 (2)	0.1586 (4)	0.7429 (4)	0.0493 (19)
O6	0.4699 (2)	0.4099 (4)	0.0065 (3)	0.0777 (19)
C6	0.9081 (2)	0.1101 (4)	0.7302 (4)	0.0483 (17)
O7	0.7013 (3)	0.0755 (6)	0.0472 (6)	0.155 (4)
C7	0.9558 (3)	0.0560 (5)	0.7938 (4)	0.064 (2)
C8	0.9895 (3)	0.0107 (5)	0.7733 (5)	0.068 (3)
C9	0.9747 (3)	0.0205 (5)	0.6888 (5)	0.059 (3)
C10	0.9263 (3)	0.0767 (4)	0.6274 (4)	0.052 (2)
C11	0.8816 (3)	0.3913 (5)	0.6673 (4)	0.065 (2)
C12	0.9155 (3)	0.4777 (5)	0.6907 (5)	0.073 (3)
C13	0.9387 (3)	0.4983 (5)	0.6462 (5)	0.076 (3)
C14	0.9251 (3)	0.4345 (5)	0.5768 (4)	0.060 (2)
C15	0.8897 (2)	0.3521 (4)	0.5552 (4)	0.0475 (19)
C16	0.8690 (2)	0.2856 (4)	0.4781 (4)	0.0465 (19)
C17	0.8810 (3)	0.3007 (5)	0.4170 (4)	0.059 (2)
C18	0.8573 (3)	0.2371 (5)	0.3447 (5)	0.064 (3)
C19	0.8223 (3)	0.1599 (5)	0.3349 (4)	0.060 (3)
C20	0.8115 (2)	0.1473 (5)	0.3971 (4)	0.054 (2)
C21	0.7395 (3)	0.3715 (6)	0.4714 (4)	0.068 (3)
C22	0.6857 (4)	0.4136 (7)	0.4212 (5)	0.082 (3)
C23	0.6399 (4)	0.3508 (9)	0.3838 (5)	0.090 (4)
C24	0.6476 (3)	0.2471 (8)	0.3961 (4)	0.076 (3)

Données cristallographiques

C25	0.7032 (2)	0.2074 (6)	0.4473 (4)	0.058 (2)
C26	0.7171 (3)	0.0982 (6)	0.4633 (4)	0.060 (3)
C27	0.6773 (3)	0.0191 (8)	0.4296 (5)	0.087 (3)
C28	0.6961 (4)	-0.0806 (8)	0.4479 (6)	0.099 (4)
C29	0.7528 (4)	-0.1022 (6)	0.4972 (5)	0.085 (3)
C30	0.7903 (3)	-0.0205 (5)	0.5313 (4)	0.066 (3)
N7	0.5866 (2)	0.0134 (5)	0.1929 (4)	0.070 (2)
N8	0.5440 (2)	0.2141 (4)	0.1760 (3)	0.0580 (17)
N9	0.7272 (3)	0.4013 (5)	0.2222 (5)	0.087 (3)
N10	0.6191 (2)	0.4297 (4)	0.1870 (3)	0.0593 (17)
N11	0.4953 (2)	0.2815 (4)	-0.1456 (4)	0.067 (2)
N12	0.4997 (2)	0.3597 (4)	-0.0010 (3)	0.0537 (17)
N13	0.6707 (3)	0.1171 (5)	0.0585 (5)	0.088 (3)
O8	0.4064 (3)	0.2431 (8)	0.5819 (5)	0.171 (5)
O9	0.5938 (3)	0.2783 (6)	0.8136 (4)	0.127 (3)
O10	0.6667 (8)	-0.0740 (8)	0.6059 (10)	0.292 (9)
O11	0.7063 (4)	0.1355 (10)	0.8337 (5)	0.218 (6)
O12	0.6266 (4)	0.5352 (5)	0.5106 (5)	0.143 (4)
O13	0.6855 (3)	0.4204 (6)	0.7842 (4)	0.141 (3)
O14	0.4896 (4)	0.1831 (7)	0.3313 (4)	0.171 (4)
N14	0.4505 (3)	0.2391 (7)	0.5933 (5)	0.110 (4)
N15	0.5672 (3)	0.2634 (5)	0.7377 (4)	0.084 (3)
N16	0.6468 (6)	-0.0025 (8)	0.6173 (8)	0.175 (6)
N17	0.6703 (4)	0.1300 (8)	0.7550 (6)	0.135 (4)
N18	0.6181 (3)	0.4646 (6)	0.5396 (5)	0.096 (3)
N19	0.6548 (3)	0.3925 (5)	0.7107 (4)	0.085 (3)
N20	0.5099 (3)	0.1942 (5)	0.4067 (4)	0.099 (3)

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

**Table S2 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} \cdot 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2a)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fe1	0.0377(4)	0.0526(5)	0.0420(4)	0.0029(4)	0.0237(4)	-0.0027(4)
Fe2	0.0499(5)	0.0528(5)	0.0695(6)	-0.0113(5)	0.0362(5)	-0.0010(5)
Fe3	0.0555(5)	0.0451(5)	0.0558(5)	-0.0007(4)	0.0302(4)	0.0003(4)
Fe4	0.0490(5)	0.0494(5)	0.0648(6)	-0.0070(4)	0.0271(5)	-0.0036(5)
Fe5	0.0534(5)	0.0549(5)	0.0508(5)	-0.0020(4)	0.0323(4)	-0.0010(5)
Fe6	0.0822(7)	0.0743(7)	0.0484(5)	-0.0087(5)	0.0359(5)	-0.0152(6)
Fe7	0.0752(7)	0.1056(9)	0.0640(6)	-0.0082(6)	0.0437(6)	-0.0230(7)
Fe8	0.1395(11)	0.0955(9)	0.0864(9)	0.0280(7)	0.0754(9)	0.0296(9)
Fe9	0.0697(6)	0.0804(7)	0.0627(6)	-0.0106(5)	0.0419(5)	-0.0116(6)
S1	0.0473(9)	0.0527(10)	0.0610(10)	-0.0002(8)	0.0198(8)	0.0031(8)
S2	0.0517(9)	0.0480(9)	0.0586(9)	-0.0118(7)	0.0313(8)	-0.0046(8)
S3	0.0596(10)	0.0641(11)	0.0707(11)	-0.0047(9)	0.0438(9)	-0.0088(9)
S4	0.0864(13)	0.0891(14)	0.0664(11)	0.0053(10)	0.0532(11)	0.0097(11)
S5	0.0647(10)	0.0797(12)	0.0528(10)	-0.0014(9)	0.0306(8)	0.0004(10)
S6	0.142(2)	0.0811(14)	0.0840(14)	-0.0110(12)	0.0725(15)	-0.0345(15)
N1	0.040(3)	0.056(3)	0.041(3)	0.001(2)	0.024(2)	-0.004(2)
N2	0.040(2)	0.039(3)	0.044(3)	0.001(2)	0.024(2)	-0.004(2)
N3	0.042(3)	0.052(3)	0.045(3)	0.001(2)	0.023(2)	0.001(2)
N4	0.036(2)	0.045(3)	0.043(3)	0.005(2)	0.021(2)	-0.001(2)
N5	0.048(3)	0.064(4)	0.044(3)	0.008(3)	0.028(2)	0.005(3)
N6	0.041(3)	0.063(3)	0.044(3)	-0.002(2)	0.025(2)	-0.013(3)
O1	0.124(5)	0.061(3)	0.092(4)	0.013(3)	0.052(4)	-0.012(3)
C1	0.050(4)	0.088(5)	0.054(4)	0.000(3)	0.034(3)	0.007(4)
O2	0.076(3)	0.091(4)	0.095(4)	-0.021(3)	0.049(3)	0.011(3)
C2	0.067(4)	0.096(6)	0.067(5)	0.001(4)	0.046(4)	0.008(4)
C3	0.078(5)	0.090(5)	0.051(4)	0.003(4)	0.042(4)	0.006(4)
O3	0.062(4)	0.074(4)	0.213(8)	0.001(4)	0.026(4)	-0.017(4)
O4	0.089(4)	0.083(4)	0.091(4)	-0.002(3)	0.058(3)	0.019(3)
C4	0.074(4)	0.067(4)	0.044(4)	0.009(3)	0.030(3)	0.004(4)
O5	0.122(5)	0.112(4)	0.053(3)	-0.004(3)	0.042(3)	-0.026(4)
C5	0.053(3)	0.051(4)	0.042(3)	-0.003(3)	0.027(3)	-0.009(3)
O6	0.081(3)	0.073(3)	0.100(4)	-0.008(3)	0.065(3)	0.005(3)
C6	0.050(3)	0.041(3)	0.046(3)	0.007(3)	0.024(3)	-0.002(3)
O7	0.104(5)	0.160(7)	0.226(8)	-0.076(6)	0.111(6)	0.005(5)
C7	0.066(4)	0.063(4)	0.054(4)	0.014(3)	0.030(4)	0.009(4)
C8	0.057(4)	0.050(4)	0.077(5)	0.015(4)	0.028(4)	0.008(3)
C9	0.058(4)	0.047(4)	0.075(5)	0.005(3)	0.041(4)	-0.003(3)
C10	0.053(4)	0.047(4)	0.056(4)	-0.001(3)	0.032(3)	-0.005(3)
C11	0.067(4)	0.062(4)	0.062(4)	0.003(4)	0.036(4)	-0.002(4)
C12	0.089(5)	0.047(4)	0.072(5)	-0.011(3)	0.041(4)	-0.015(4)
C13	0.071(5)	0.053(4)	0.089(5)	0.004(4)	0.039(4)	-0.013(4)
C14	0.057(4)	0.048(4)	0.073(4)	0.011(3)	0.037(4)	0.001(3)
C15	0.042(3)	0.041(3)	0.056(4)	0.011(3)	0.027(3)	0.004(3)
C16	0.039(3)	0.051(4)	0.048(3)	0.012(3)	0.025(3)	0.011(3)
C17	0.060(4)	0.056(4)	0.072(4)	0.019(4)	0.046(4)	0.009(3)
C18	0.076(5)	0.071(5)	0.065(4)	0.018(4)	0.053(4)	0.012(4)
C19	0.059(4)	0.075(5)	0.047(4)	0.010(3)	0.032(3)	0.012(4)
C20	0.048(3)	0.058(4)	0.052(4)	0.003(3)	0.028(3)	-0.001(3)
C21	0.063(4)	0.077(5)	0.064(4)	0.010(4)	0.038(4)	0.010(4)
C22	0.075(5)	0.098(6)	0.063(5)	0.020(4)	0.035(4)	0.038(5)
C23	0.063(5)	0.147(9)	0.054(4)	0.023(5)	0.032(4)	0.045(6)
C24	0.044(4)	0.134(8)	0.042(4)	-0.001(4)	0.021(3)	0.002(5)
C25	0.042(3)	0.098(6)	0.038(3)	-0.002(3)	0.026(3)	-0.004(4)

Données cristallographiques

C26	0.044 (4)	0.091 (5)	0.045 (4)	-0.007 (3)	0.026 (3)	-0.017 (4)
C27	0.054 (4)	0.119 (7)	0.069 (5)	-0.008 (5)	0.026 (4)	-0.029 (5)
C28	0.089 (7)	0.100 (7)	0.096 (6)	-0.017 (5)	0.049 (6)	-0.051 (6)
C29	0.085 (6)	0.074 (5)	0.087 (6)	-0.005 (4)	0.046 (5)	-0.029 (5)
C30	0.067 (4)	0.066 (5)	0.067 (4)	-0.005 (4)	0.041 (4)	-0.019 (4)
N7	0.074 (4)	0.058 (4)	0.059 (3)	-0.003 (3)	0.029 (3)	-0.007 (3)
N8	0.057 (3)	0.053 (3)	0.056 (3)	0.000 (3)	0.029 (3)	0.000 (3)
N9	0.058 (4)	0.058 (4)	0.109 (5)	0.003 (4)	0.029 (4)	-0.002 (3)
N10	0.060 (3)	0.051 (3)	0.058 (3)	0.003 (3)	0.030 (3)	-0.001 (3)
N11	0.071 (4)	0.065 (4)	0.059 (4)	-0.009 (3)	0.035 (3)	-0.014 (3)
N12	0.053 (3)	0.053 (3)	0.054 (3)	0.006 (2)	0.031 (3)	-0.001 (3)
N13	0.073 (4)	0.079 (4)	0.129 (6)	-0.030 (4)	0.070 (4)	-0.006 (4)
O8	0.092 (5)	0.300 (12)	0.130 (6)	-0.008 (6)	0.071 (5)	-0.056 (6)
O9	0.121 (5)	0.186 (7)	0.058 (4)	-0.009 (4)	0.044 (4)	0.002 (5)
O10	0.56 (2)	0.144 (8)	0.363 (16)	0.113 (10)	0.378 (18)	0.170 (12)
O11	0.138 (7)	0.396 (17)	0.082 (5)	0.047 (8)	0.044 (5)	0.028 (9)
O12	0.246 (9)	0.097 (5)	0.170 (7)	-0.020 (5)	0.169 (7)	-0.041 (5)
O13	0.115 (5)	0.191 (7)	0.064 (4)	-0.037 (4)	0.024 (4)	0.014 (5)
O14	0.218 (9)	0.179 (7)	0.061 (4)	-0.037 (4)	0.053 (5)	-0.012 (6)
N14	0.089 (5)	0.166 (8)	0.089 (5)	-0.017 (5)	0.061 (4)	-0.044 (5)
N15	0.085 (4)	0.105 (5)	0.060 (4)	-0.006 (4)	0.042 (4)	-0.008 (4)
N16	0.291 (14)	0.110 (7)	0.202 (10)	0.067 (7)	0.188 (11)	0.082 (9)
N17	0.100 (6)	0.201 (10)	0.098 (6)	0.040 (6)	0.056 (5)	0.020 (6)
N18	0.137 (6)	0.079 (5)	0.114 (6)	-0.014 (4)	0.097 (5)	-0.017 (5)
N19	0.066 (4)	0.117 (5)	0.065 (4)	-0.014 (4)	0.035 (3)	0.006 (4)
N20	0.115 (5)	0.100 (5)	0.054 (4)	-0.022 (4)	0.035 (4)	-0.016 (4)

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S3 - Bond Distances (Angstrom)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+}$ $2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2a)

Fe1	-N1	1.971 (5)	Fe6	-S4	2.203 (3)
Fe1	-N2	1.969 (5)	Fe6	-S5	2.212 (3)
Fe1	-N3	1.968 (6)	Fe6	-S6	2.195 (3)
Fe1	-N4	1.976 (6)	Fe6	-N20	1.648 (6)
Fe1	-N5	1.963 (6)	Fe7	-S6	2.249 (3)
Fe1	-N6	1.968 (6)	Fe7	-N14	1.663 (10)
Fe2	-Fe3	2.707 (2)	Fe7	-N15	1.663 (6)
Fe2	-Fe4	2.6866 (16)	Fe7	-S5	2.263 (3)
Fe2	-Fe5	2.7071 (19)	Fe8	-S4	2.242 (3)
Fe2	-S1	2.211 (2)	Fe8	-N16	1.649 (13)
Fe2	-S2	2.219 (2)	Fe8	-N17	1.650 (9)
Fe2	-S3	2.207 (2)	Fe8	-S6	2.269 (4)
Fe2	-N13	1.660 (9)	Fe9	-S4	2.248 (3)
Fe3	-S1	2.250 (3)	Fe9	-S5	2.249 (3)
Fe3	-S2	2.248 (2)	Fe9	-N18	1.684 (8)
Fe3	-N7	1.673 (7)	Fe9	-N19	1.650 (6)
Fe3	-N8	1.665 (6)	N1	-C5	1.351 (8)
Fe4	-S1	2.263 (2)	N1	-C1	1.323 (11)
Fe4	-S3	2.262 (2)	N2	-C10	1.336 (11)
Fe4	-N9	1.663 (10)	N2	-C6	1.358 (8)

Fe4	-N10	1.667 (6)	N3	-C15	1.358 (9)
Fe5	-S2	2.251 (2)	N3	-C11	1.334 (8)
Fe5	-S3	2.264 (3)	N4	-C20	1.341 (8)
Fe5	-N11	1.667 (6)	N4	-C16	1.364 (8)
Fe5	-N12	1.668 (6)	N5	-C21	1.346 (9)
Fe6	-Fe7	2.700 (2)	N5	-C25	1.346 (9)
Fe6	-Fe8	2.683 (2)	N6	-C30	1.350 (9)
Fe6	-Fe9	2.6738 (19)	N6	-C26	1.348 (10)
C1	-C2	1.373 (11)	C24	-C25	1.399 (11)
O1	-N7	1.168 (9)	C25	-C26	1.461 (11)
C2	-C3	1.355 (11)	C26	-C27	1.390 (13)
O2	-N8	1.159 (9)	C27	-C28	1.372 (15)
C3	-C4	1.373 (13)	C28	-C29	1.357 (17)
O3	-N9	1.166 (12)	C29	-C30	1.380 (12)
C4	-C5	1.387 (10)	C1	-H1	0.9300
O4	-N10	1.173 (8)	C2	-H2	0.9300
O5	-N11	1.164 (9)	C3	-H3	0.9300
C5	-C6	1.463 (10)	C4	-H4	0.9300
C6	-C7	1.369 (10)	C7	-H7	0.9300
O6	-N12	1.157 (9)	C8	-H8	0.9300
O7	-N13	1.161 (14)	C9	-H9	0.9300
C7	-C8	1.375 (13)	C10	-H10	0.9300
C8	-C9	1.369 (11)	C11	-H11	0.9300
C9	-C10	1.384 (11)	C12	-H12	0.9300
C11	-C12	1.385 (11)	C13	-H13	0.9300
C12	-C13	1.368 (14)	C14	-H14	0.9300
C13	-C14	1.383 (10)	C17	-H17	0.9300
C14	-C15	1.372 (10)	C18	-H18	0.9300
C15	-C16	1.467 (8)	C19	-H19	0.9300
C16	-C17	1.386 (11)	C20	-H20	0.9300
C17	-C18	1.369 (10)	C21	-H21	0.9300
C18	-C19	1.363 (12)	C22	-H22	0.9300
C19	-C20	1.376 (11)	C23	-H23	0.9300
C21	-C22	1.373 (14)	C24	-H24	0.9300
C22	-C23	1.351 (16)	C27	-H27	0.9300
C23	-C24	1.367 (16)	C28	-H28	0.9300
C29	-H29	0.9300	O11	-N17	1.196 (12)
C30	-H30	0.9300	O12	-N18	1.165 (12)
O8	-N14	1.168 (14)	O13	-N19	1.164 (9)
O9	-N15	1.157 (9)	O14	-N20	1.166 (9)
O10	-N16	1.18 (2)			

Table S4 - Bond Angles (Degrees)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2a)

N1	-Fe1	-N2	81.0 (2)	Fe5	-Fe2	-N13	131.9 (3)
N1	-Fe1	-N3	92.6 (2)	Fe3	-Fe2	-Fe4	84.57 (4)
N1	-Fe1	-N4	172.7 (2)	Fe3	-Fe2	-Fe5	83.34 (5)
N1	-Fe1	-N5	94.0 (2)	Fe3	-Fe2	-S1	53.28 (7)
N1	-Fe1	-N6	90.8 (2)	S2	-Fe2	-S3	106.92 (8)
N2	-Fe1	-N3	90.3 (2)	S1	-Fe2	-N13	110.5 (3)
N2	-Fe1	-N4	94.8 (2)	S1	-Fe2	-S2	106.47 (9)
N2	-Fe1	-N5	173.1 (2)	S1	-Fe2	-S3	107.97 (7)
N2	-Fe1	-N6	93.8 (2)	Fe2	-Fe3	-S2	52.20 (6)
N3	-Fe1	-N4	81.5 (2)	Fe2	-Fe3	-N7	119.1 (3)
N3	-Fe1	-N5	94.7 (2)	Fe2	-Fe3	-N8	125.0 (2)
N3	-Fe1	-N6	175.0 (2)	S1	-Fe3	-S2	104.18 (8)
N4	-Fe1	-N5	90.7 (2)	S2	-Fe3	-N8	110.57 (17)

Données cristallographiques

N4	-Fe1	-N6	95.4 (2)	N7	-Fe3	-N8	116.0 (3)
N5	-Fe1	-N6	81.4 (2)	S1	-Fe3	-N8	110.9 (2)
S2	-Fe2	-N13	115.4 (3)	S2	-Fe3	-N7	106.6 (2)
S3	-Fe2	-N13	109.3 (3)	S1	-Fe3	-N7	107.9 (2)
Fe3	-Fe2	-S2	53.19 (5)	Fe2	-Fe3	-S1	51.98 (6)
Fe3	-Fe2	-S3	119.86 (8)	Fe2	-Fe4	-S1	52.21 (5)
Fe3	-Fe2	-N13	130.8 (3)	Fe2	-Fe4	-S3	52.12 (5)
Fe4	-Fe2	-Fe5	83.10 (4)	S1	-Fe4	-N9	106.4 (2)
Fe4	-Fe2	-S1	53.99 (5)	S1	-Fe4	-N10	113.5 (2)
Fe4	-Fe2	-S2	118.49 (7)	S3	-Fe4	-N9	106.3 (3)
Fe4	-Fe2	-S3	53.98 (5)	S3	-Fe4	-N10	109.54 (17)
Fe4	-Fe2	-N13	126.1 (3)	N9	-Fe4	-N10	116.0 (3)
Fe5	-Fe2	-S1	117.55 (8)	Fe2	-Fe4	-N9	118.0 (3)
Fe5	-Fe2	-S2	53.28 (5)	Fe2	-Fe4	-N10	126.0 (2)
Fe5	-Fe2	-S3	53.70 (7)	S1	-Fe4	-S3	104.32 (7)
Fe2	-Fe5	-N12	123.60 (17)	Fe9	-Fe6	-S4	53.85 (7)
S2	-Fe5	-S3	103.90 (8)	Fe9	-Fe6	-S5	53.82 (7)
S2	-Fe5	-N11	105.54 (19)	Fe9	-Fe6	-S6	120.41 (7)
S2	-Fe5	-N12	110.9 (2)	S5	-Fe7	-S6	103.60 (10)
Fe2	-Fe5	-S2	52.17 (6)	S5	-Fe7	-N14	105.8 (3)
Fe2	-Fe5	-S3	51.79 (6)	S5	-Fe7	-N15	111.8 (3)
Fe2	-Fe5	-N11	121.6 (2)	Fe6	-Fe7	-S5	52.03 (7)
N11	-Fe5	-N12	114.8 (3)	Fe6	-Fe7	-S6	51.70 (8)
S3	-Fe5	-N11	109.8 (3)	Fe6	-Fe7	-N14	120.4 (3)
S3	-Fe5	-N12	111.3 (2)	Fe6	-Fe7	-N15	122.9 (3)
S4	-Fe6	-N20	106.2 (3)	N14	-Fe7	-N15	116.7 (4)
S6	-Fe6	-N20	114.4 (3)	S6	-Fe7	-N14	107.2 (3)
S5	-Fe6	-S6	107.12 (11)	S6	-Fe7	-N15	110.8 (3)
S5	-Fe6	-N20	113.3 (3)	S6	-Fe8	-N16	107.6 (6)
S4	-Fe6	-S6	107.85 (11)	Fe6	-Fe8	-N17	126.8 (4)
Fe8	-Fe6	-Fe9	84.94 (5)	Fe6	-Fe8	-S6	51.82 (7)
Fe8	-Fe6	-S4	53.54 (7)	Fe6	-Fe8	-N16	115.7 (4)
Fe8	-Fe6	-S5	119.53 (7)	Fe6	-Fe8	-S4	52.21 (8)
Fe8	-Fe6	-S6	54.32 (10)	S4	-Fe8	-N17	111.8 (4)
Fe7	-Fe6	-S5	53.76 (7)	S6	-Fe8	-N17	112.5 (5)
Fe7	-Fe6	-S6	53.50 (8)	N16	-Fe8	-N17	117.4 (6)
Fe7	-Fe6	-N20	136.2 (3)	S4	-Fe8	-S6	104.03 (11)
Fe9	-Fe6	-N20	125.0 (3)	S4	-Fe8	-N16	102.4 (5)
S4	-Fe6	-S5	107.67 (9)	S5	-Fe9	-N19	110.7 (3)
Fe7	-Fe6	-Fe8	83.14 (5)	Fe6	-Fe9	-S4	52.31 (8)
Fe7	-Fe6	-Fe9	83.65 (5)	S4	-Fe9	-N19	111.0 (3)
Fe7	-Fe6	-S4	117.63 (7)	S5	-Fe9	-N18	105.0 (3)
Fe8	-Fe6	-N20	126.9 (3)	N18	-Fe9	-N19	117.7 (4)
Fe6	-Fe9	-N18	116.7 (3)	C6	-N2	-C10	117.9 (5)
Fe6	-Fe9	-N19	125.6 (3)	C11	-N3	-C15	116.6 (6)
Fe6	-Fe9	-S5	52.53 (6)	Fe1	-N3	-C15	115.2 (4)
S4	-Fe9	-N18	106.6 (3)	Fe1	-N3	-C11	128.1 (5)
S4	-Fe9	-S5	104.84 (9)	Fe1	-N4	-C20	128.0 (5)
Fe2	-S1	-Fe3	74.73 (7)	C16	-N4	-C20	117.1 (6)
Fe3	-S1	-Fe4	107.08 (9)	Fe1	-N4	-C16	114.8 (4)
Fe2	-S1	-Fe4	73.80 (6)	C21	-N5	-C25	118.0 (6)
Fe3	-S2	-Fe5	106.26 (7)	Fe1	-N5	-C21	127.1 (5)
Fe2	-S2	-Fe3	74.62 (6)	Fe1	-N5	-C25	114.8 (4)
Fe2	-S2	-Fe5	74.54 (7)	Fe1	-N6	-C26	115.1 (5)
Fe2	-S3	-Fe5	74.51 (7)	Fe1	-N6	-C30	127.3 (5)
Fe4	-S3	-Fe5	104.47 (10)	C26	-N6	-C30	117.6 (6)
Fe2	-S3	-Fe4	73.90 (7)	N1	-C1	-C2	123.3 (7)
Fe6	-S4	-Fe8	74.25 (10)	C1	-C2	-C3	120.2 (9)

Données cristallographiques

Fe8	-S4	-Fe9	107.33 (11)	C2	-C3	-C4	118.0 (7)
Fe6	-S4	-Fe9	73.85 (9)	C3	-C4	-C5	119.4 (6)
Fe6	-S5	-Fe9	73.65 (9)	N1	-C5	-C6	114.2 (5)
Fe6	-S5	-Fe7	74.21 (8)	C4	-C5	-C6	123.6 (6)
Fe7	-S5	-Fe9	105.15 (9)	N1	-C5	-C4	122.2 (7)
Fe6	-S6	-Fe8	73.85 (12)	N2	-C6	-C5	113.4 (5)
Fe6	-S6	-Fe7	74.80 (8)	N2	-C6	-C7	121.3 (7)
Fe7	-S6	-Fe8	104.47 (11)	C5	-C6	-C7	125.3 (6)
Fe1	-N1	-C1	127.6 (4)	C6	-C7	-C8	120.1 (6)
Fe1	-N1	-C5	115.4 (5)	C7	-C8	-C9	119.2 (7)
C1	-N1	-C5	116.9 (5)	C8	-C9	-C10	118.2 (8)
Fe1	-N2	-C6	115.8 (5)	N2	-C10	-C9	123.3 (6)
Fe1	-N2	-C10	126.4 (4)	N3	-C11	-C12	123.8 (8)
C11	-C12	-C13	118.8 (7)	N1	-C1	-H1	118.00
C12	-C13	-C14	118.5 (7)	C1	-C2	-H2	120.00
C13	-C14	-C15	119.7 (8)	C3	-C2	-H2	120.00
N3	-C15	-C14	122.5 (6)	C2	-C3	-H3	121.00
C14	-C15	-C16	123.5 (6)	C4	-C3	-H3	121.00
N3	-C15	-C16	113.9 (5)	C3	-C4	-H4	120.00
N4	-C16	-C15	114.0 (6)	C5	-C4	-H4	120.00
N4	-C16	-C17	121.7 (5)	C6	-C7	-H7	120.00
C15	-C16	-C17	124.2 (6)	C8	-C7	-H7	120.00
C16	-C17	-C18	119.8 (7)	Fe3	-N7	-O1	166.7 (7)
C17	-C18	-C19	118.7 (8)	Fe3	-N8	-O2	167.6 (5)
C18	-C19	-C20	119.9 (6)	C9	-C8	-H8	120.00
N4	-C20	-C19	122.9 (6)	C7	-C8	-H8	121.00
N5	-C21	-C22	122.9 (8)	C10	-C9	-H9	121.00
C21	-C22	-C23	118.9 (9)	Fe4	-N9	-O3	167.7 (8)
C22	-C23	-C24	120.0 (10)	C8	-C9	-H9	121.00
C23	-C24	-C25	119.2 (9)	C9	-C10	-H10	118.00
N5	-C25	-C24	120.9 (7)	N2	-C10	-H10	118.00
N5	-C25	-C26	114.6 (6)	Fe4	-N10	-O4	166.1 (6)
C24	-C25	-C26	124.5 (7)	N3	-C11	-H11	118.00
N6	-C26	-C25	113.7 (7)	C12	-C11	-H11	118.00
N6	-C26	-C27	121.2 (7)	Fe5	-N11	-O5	164.6 (7)
C25	-C26	-C27	125.1 (8)	C11	-C12	-H12	121.00
C26	-C27	-C28	119.2 (9)	Fe5	-N12	-O6	167.6 (4)
C27	-C28	-C29	120.6 (10)	C13	-C12	-H12	121.00
C28	-C29	-C30	117.5 (8)	Fe2	-N13	-O7	175.3 (8)
N6	-C30	-C29	123.8 (8)	C12	-C13	-H13	121.00
Fe7	-N14	-O8	168.6 (8)				
Fe7	-N15	-O9	169.1 (9)				
Fe8	-N16	-O10	170.0 (15)				
Fe8	-N17	-O11	166.7 (12)				
Fe9	-N18	-O12	168.2 (7)				
Fe9	-N19	-O13	168.3 (7)				
Fe6	-N20	-O14	173.1 (10)				

Table S5 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2a)

C1	--	H1	..	N5	0.9300	2.5400	3.056(8)	115.00	.
C10	--	H10	..	N4	0.9300	2.5500	3.069(8)	116.00	.
C10	--	H10	..	O6	0.9300	2.4500	3.172(11)	135.00	4_555
C11	--	H11	..	N1	0.9300	2.5300	3.032(10)	114.00	.
C14	--	H14	..	S2	0.9300	2.7300	3.419(8)	132.00	2_655
C20	--	H20	..	N6	0.9300	2.6200	3.122(9)	114.00	.
C21	--	H21	..	N3	0.9300	2.5600	3.067(10)	115.00	.
C21	--	H21	..	O7	0.9300	2.5400	3.293(12)	138.00	2_655
C28	--	H28	..	O8	0.9300	2.5500	3.418(16)	155.00	3_656
C30	--	H30	..	N2	0.9300	2.5500	3.058(9)	115.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	3/2-x, 1/2+y, 3/2-z
b	=	[2646.00]	=	[2_646]	=	3/2-x, -1/2+y, 3/2-z
c	=	[4555.00]	=	[4_666]	=	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
d	=	[4555.00]	=	[4_666]	=	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
e	=	[2645.00]	=	[2_645]	=	3/2-x, -1/2+y, 1/2-z
f	=	[4555.00]	=	[4_666]	=	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
g	=	[2655.00]	=	[2_655]	=	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z
h	=	[3656.00]	=	[3_656]	=	1-x, -y, 1-z
i	=	[4454.00]	=	[4_565]	=	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
j	=	[2645.00]	=	[2_645]	=	3/2-x, -1/2+y, 1/2-z
l	=	[3655.00]	=	[3_655]	=	1-x, -y, -z
m	=	[1554.00]	=	[1_554]	=	x, y, -1+z
n	=	[3665.00]	=	[3_665]	=	1-x, 1-y, -z
o	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	3/2-x, 1/2+y, 3/2-z
p	=	[2646.00]	=	[2_646]	=	3/2-x, -1/2+y, 3/2-z
q	=	[1556.00]	=	[1_556]	=	x, y, 1+z
r	=	[3666.00]	=	[3_666]	=	1-x, 1-y, 1-z

**Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2b)**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.05241 (2)	0.20307 (2)	0.27108 (2)	0.0156 (1)
Fe2	0.47332 (2)	0.31277 (2)	0.50019 (2)	0.0197 (1)
Fe3	0.45589 (2)	0.38246 (2)	0.65300 (2)	0.0212 (1)
Fe4	0.22023 (2)	0.36589 (2)	0.54700 (2)	0.0239 (1)
Fe5	0.41790 (2)	0.17042 (2)	0.60236 (2)	0.0226 (1)
Fe6	-0.38182 (2)	0.19922 (2)	0.87312 (2)	0.0209 (1)
Fe7	-0.13101 (2)	0.19422 (2)	0.83619 (2)	0.0244 (1)
Fe8	-0.40071 (2)	0.37405 (2)	0.90496 (2)	0.0248 (1)
Fe9	-0.37801 (3)	0.17693 (2)	1.03570 (2)	0.0240 (1)
S1	0.36224 (4)	0.44575 (3)	0.55449 (3)	0.0229 (1)
S2	0.33846 (4)	0.22928 (3)	0.49576 (3)	0.0244 (1)
S3	0.56970 (4)	0.24858 (3)	0.59337 (3)	0.0221 (1)
S4	-0.51580 (4)	0.27783 (3)	0.98584 (3)	0.0242 (1)
S5	-0.24438 (4)	0.09788 (3)	0.91849 (3)	0.0244 (1)
S6	-0.27480 (4)	0.29155 (3)	0.78770 (3)	0.0251 (1)
N1	0.20559 (13)	0.24990 (10)	0.26127 (9)	0.0187 (4)
N2	0.00543 (13)	0.32056 (10)	0.21929 (9)	0.0188 (4)
N3	0.11458 (13)	0.15278 (10)	0.15264 (9)	0.0196 (4)
N4	-0.09581 (13)	0.15440 (9)	0.27323 (9)	0.0176 (4)
N5	-0.02276 (13)	0.25233 (9)	0.38856 (9)	0.0176 (4)
N6	0.10914 (13)	0.09601 (9)	0.33304 (9)	0.0180 (4)
O1	0.63137 (14)	0.48320 (10)	0.66628 (9)	0.0348 (5)
O2	0.30783 (16)	0.20694 (12)	0.28315 (11)	0.0224 (5)
O3	0.30414 (16)	0.35337 (12)	0.82233 (10)	0.0462 (5)
O4	0.40963 (17)	0.24624 (13)	0.27545 (12)	0.0255 (5)
O5	0.40736 (18)	0.33236 (14)	0.24444 (13)	0.0297 (6)
O6	0.10392 (14)	0.44448 (11)	0.42219 (10)	0.0402 (5)
O7	0.03096 (17)	0.35651 (14)	0.70649 (11)	0.0559 (6)
O8	0.30286 (18)	0.37766 (13)	0.22187 (13)	0.0289 (6)
O9	0.53583 (14)	-0.01444 (9)	0.58996 (11)	0.0411 (5)
O10	0.20345 (16)	0.33520 (12)	0.23085 (11)	0.0213 (5)
O11	0.23015 (15)	0.17846 (13)	0.76466 (10)	0.0459 (5)
O12	0.08911 (17)	0.37551 (12)	0.20727 (12)	0.0230 (5)
O13	0.63604 (14)	0.34512 (11)	0.33480 (9)	0.0379 (5)
O14	0.0655 (2)	0.46187 (14)	0.17486 (15)	0.0365 (7)
O15	-0.0437 (2)	0.49178 (15)	0.15186 (17)	0.0437 (8)
O16	-0.12613 (19)	0.43492 (14)	0.16162 (14)	0.0344 (6)
O17	-0.09906 (17)	0.35048 (13)	0.19613 (12)	0.0249 (5)
O18	0.22343 (18)	0.16062 (13)	0.09153 (12)	0.0275 (5)
O19	0.2460 (2)	0.14307 (14)	0.00580 (13)	0.0340 (6)
O20	0.1542 (2)	0.11737 (14)	-0.02014 (12)	0.0324 (6)
O21	0.04314 (19)	0.10682 (13)	0.04172 (12)	0.0267 (5)
O22	0.02674 (16)	0.12397 (11)	0.12729 (11)	0.0200 (5)
O23	-0.08758 (16)	0.11563 (11)	0.19868 (11)	0.0193 (5)
O24	-0.17895 (17)	0.07099 (12)	0.19282 (13)	0.0252 (5)
O25	-0.28098 (17)	0.06506 (13)	0.26459 (13)	0.0278 (6)
O26	-0.28995 (17)	0.10511 (13)	0.34060 (13)	0.0264 (5)
O27	-0.19654 (16)	0.14930 (12)	0.34221 (12)	0.0221 (5)
O28	-0.10283 (16)	0.33209 (12)	0.41340 (12)	0.0222 (5)
O29	-0.14801 (17)	0.36145 (12)	0.49811 (12)	0.0244 (5)
O30	-0.10746 (18)	0.30895 (13)	0.55971 (12)	0.0273 (6)
O31	-0.02604 (18)	0.22679 (13)	0.53544 (11)	0.0250 (5)

Données cristallographiques

C25	0.01320 (15)	0.19929 (11)	0.45003 (11)	0.0186 (5)
C26	0.08934 (15)	0.10991 (12)	0.41831 (11)	0.0189 (5)
C27	0.13493 (17)	0.04285 (12)	0.46928 (12)	0.0240 (5)
C28	0.19771 (17)	-0.04061 (13)	0.43323 (12)	0.0263 (5)
C29	0.21393 (17)	-0.05566 (12)	0.34755 (12)	0.0257 (5)
C30	0.16975 (17)	0.01412 (12)	0.29929 (12)	0.0230 (5)
N7	0.56259 (14)	0.44316 (10)	0.65245 (10)	0.0243 (5)
N8	0.35695 (15)	0.36234 (11)	0.74922 (11)	0.0289 (5)
N9	0.16230 (15)	0.41199 (11)	0.46778 (11)	0.0284 (5)
N10	0.11766 (16)	0.35670 (12)	0.64446 (11)	0.0319 (5)
N11	0.49512 (15)	0.06306 (11)	0.58294 (11)	0.0294 (5)
N12	0.30286 (15)	0.18550 (11)	0.69717 (10)	0.0284 (5)
N13	0.57076 (14)	0.32937 (10)	0.40303 (10)	0.0242 (4)
O8	0.06072 (14)	0.09838 (11)	0.69568 (9)	0.0388 (5)
O9	-0.01267 (17)	0.29074 (12)	0.91752 (12)	0.0523 (6)
O10	-0.56287 (14)	0.51736 (10)	0.84976 (10)	0.0387 (5)
O11	-0.25743 (17)	0.45195 (14)	0.98213 (11)	0.0557 (7)
O12	-0.50371 (19)	0.05854 (12)	1.15422 (12)	0.0590 (6)
O13	-0.2735 (2)	0.27675 (13)	1.12359 (14)	0.0648 (8)
O14	-0.51809 (16)	0.12002 (12)	0.79066 (11)	0.0451 (6)
N14	-0.02689 (15)	0.13463 (11)	0.75120 (11)	0.0289 (5)
N15	-0.07257 (16)	0.25304 (12)	0.89150 (11)	0.0319 (5)
N16	-0.50147 (15)	0.45304 (11)	0.87009 (10)	0.0292 (5)
N17	-0.31135 (16)	0.41055 (12)	0.95384 (11)	0.0329 (5)
N18	-0.45692 (17)	0.10391 (12)	1.09832 (11)	0.0337 (5)
N19	-0.30819 (17)	0.23711 (12)	1.08024 (11)	0.0330 (5)
N20	-0.46021 (15)	0.15168 (11)	0.82413 (10)	0.0268 (5)

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

**Table S2 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2b)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fe1	0.0150 (1)	0.0166 (1)	0.0161 (1)	0.0011 (1)	-0.0053 (1)	-0.0048 (1)
Fe2	0.0193 (1)	0.0200 (1)	0.0197 (1)	0.0006 (1)	-0.0056 (1)	-0.0049 (1)
Fe3	0.0223 (1)	0.0195 (1)	0.0229 (1)	-0.0014 (1)	-0.0083 (1)	-0.0040 (1)
Fe4	0.0196 (1)	0.0273 (1)	0.0258 (1)	0.0013 (1)	-0.0077 (1)	-0.0062 (1)
Fe5	0.0257 (1)	0.0201 (1)	0.0226 (1)	0.0016 (1)	-0.0071 (1)	-0.0071 (1)
Fe6	0.0210 (1)	0.0234 (1)	0.0183 (1)	0.0002 (1)	-0.0064 (1)	-0.0045 (1)
Fe7	0.0205 (1)	0.0277 (1)	0.0237 (1)	0.0003 (1)	-0.0057 (1)	-0.0040 (1)
Fe8	0.0252 (1)	0.0226 (1)	0.0243 (1)	0.0008 (1)	-0.0052 (1)	-0.0041 (1)
Fe9	0.0276 (1)	0.0263 (1)	0.0186 (1)	0.0009 (1)	-0.0079 (1)	-0.0060 (1)
S1	0.0226 (2)	0.0189 (2)	0.0286 (2)	0.0012 (2)	-0.0110 (2)	-0.0031 (2)
S2	0.0280 (2)	0.0253 (2)	0.0231 (2)	-0.0007 (2)	-0.0095 (2)	-0.0097 (2)
S3	0.0211 (2)	0.0188 (2)	0.0269 (2)	0.0005 (2)	-0.0094 (2)	-0.0023 (2)
S4	0.0211 (2)	0.0271 (2)	0.0217 (2)	0.0003 (2)	-0.0035 (2)	-0.0041 (2)
S5	0.0262 (2)	0.0222 (2)	0.0235 (2)	0.0005 (2)	-0.0079 (2)	-0.0022 (2)
S6	0.0237 (2)	0.0282 (2)	0.0199 (2)	0.0037 (2)	-0.0036 (2)	-0.0043 (2)
N1	0.0175 (7)	0.0221 (7)	0.0167 (7)	-0.0015 (5)	-0.0042 (6)	-0.0055 (6)
N2	0.0201 (7)	0.0200 (7)	0.0159 (7)	0.0014 (5)	-0.0052 (6)	-0.0046 (6)
N3	0.0198 (7)	0.0200 (7)	0.0194 (7)	0.0007 (6)	-0.0056 (6)	-0.0056 (6)
N4	0.0160 (7)	0.0178 (7)	0.0200 (7)	0.0028 (5)	-0.0074 (6)	-0.0036 (5)
N5	0.0161 (7)	0.0185 (7)	0.0192 (7)	0.0006 (5)	-0.0057 (6)	-0.0053 (5)
N6	0.0161 (7)	0.0188 (7)	0.0199 (7)	-0.0004 (5)	-0.0059 (6)	-0.0047 (5)
O1	0.0357 (8)	0.0373 (8)	0.0353 (8)	-0.0068 (6)	-0.0090 (6)	-0.0169 (6)
C1	0.0205 (8)	0.0264 (9)	0.0211 (9)	0.0011 (7)	-0.0076 (7)	-0.0050 (7)
O2	0.0492 (10)	0.0528 (10)	0.0285 (8)	0.0009 (7)	0.0010 (7)	-0.0132 (8)
C2	0.0178 (8)	0.0353 (10)	0.0245 (9)	-0.0036 (8)	-0.0080 (7)	-0.0049 (7)
C3	0.0223 (9)	0.0354 (11)	0.0358 (11)	-0.0042 (8)	-0.0090 (8)	-0.0139 (8)
O3	0.0328 (8)	0.0544 (10)	0.0385 (9)	0.0070 (7)	-0.0195 (7)	-0.0093 (7)
O4	0.0459 (10)	0.0735 (13)	0.0382 (10)	-0.0025 (9)	0.0066 (8)	-0.0196 (9)
C4	0.0277 (10)	0.0259 (9)	0.0373 (11)	0.0024 (8)	-0.0117 (8)	-0.0126 (8)
O5	0.0356 (8)	0.0211 (7)	0.0645 (11)	0.0002 (7)	-0.0123 (7)	-0.0063 (6)
C5	0.0204 (8)	0.0222 (9)	0.0214 (9)	-0.0012 (7)	-0.0054 (7)	-0.0059 (7)
O6	0.0353 (8)	0.0725 (12)	0.0281 (8)	0.0058 (8)	-0.0027 (7)	-0.0200 (8)
C6	0.0211 (9)	0.0227 (9)	0.0247 (9)	0.0018 (7)	-0.0054 (7)	-0.0068 (7)
O7	0.0312 (8)	0.0485 (9)	0.0273 (8)	0.0067 (6)	0.0005 (6)	-0.0108 (7)
C7	0.0314 (11)	0.0272 (10)	0.0534 (14)	0.0130 (9)	-0.0151 (10)	-0.0120 (8)
C8	0.0401 (12)	0.0305 (11)	0.0620 (16)	0.0223 (11)	-0.0216 (11)	-0.0084 (9)
C9	0.0291 (10)	0.0320 (11)	0.0448 (12)	0.0106 (9)	-0.0187 (9)	-0.0045 (8)
C10	0.0224 (9)	0.0280 (9)	0.0259 (9)	0.0027 (7)	-0.0096 (7)	-0.0064 (7)
C11	0.0256 (9)	0.0316 (10)	0.0247 (9)	-0.0023 (8)	-0.0027 (8)	-0.0116 (8)
C12	0.0362 (11)	0.0373 (11)	0.0237 (10)	-0.0022 (8)	0.0024 (8)	-0.0142 (9)
C13	0.0489 (12)	0.0321 (10)	0.0157 (9)	-0.0002 (7)	-0.0070 (8)	-0.0115 (9)
C14	0.0336 (10)	0.0262 (9)	0.0241 (9)	0.0006 (7)	-0.0131 (8)	-0.0081 (8)
C15	0.0244 (9)	0.0168 (8)	0.0201 (8)	0.0021 (6)	-0.0094 (7)	-0.0040 (7)
C16	0.0194 (8)	0.0166 (8)	0.0234 (9)	0.0038 (6)	-0.0099 (7)	-0.0029 (6)
C17	0.0277 (9)	0.0224 (9)	0.0305 (10)	-0.0001 (7)	-0.0143 (8)	-0.0079 (7)
C18	0.0223 (9)	0.0253 (9)	0.0418 (11)	0.0044 (8)	-0.0155 (8)	-0.0106 (7)
C19	0.0197 (9)	0.0274 (9)	0.0311 (10)	0.0040 (8)	-0.0045 (8)	-0.0087 (7)
C20	0.0197 (8)	0.0226 (9)	0.0236 (9)	0.0017 (7)	-0.0057 (7)	-0.0058 (7)
C21	0.0219 (9)	0.0196 (8)	0.0252 (9)	0.0018 (7)	-0.0081 (7)	-0.0041 (7)
C22	0.0220 (9)	0.0206 (9)	0.0260 (9)	-0.0041 (7)	-0.0024 (7)	-0.0014 (7)
C23	0.0293 (10)	0.0301 (10)	0.0188 (9)	-0.0047 (7)	-0.0026 (7)	-0.0046 (8)
C24	0.0295 (10)	0.0271 (9)	0.0176 (9)	0.0012 (7)	-0.0074 (7)	-0.0042 (7)
C25	0.0176 (8)	0.0208 (8)	0.0180 (8)	0.0010 (6)	-0.0053 (6)	-0.0061 (6)

Données cristallographiques

C26	0.0163 (8)	0.0221 (8)	0.0186 (8)	0.0014 (6)	-0.0051 (6)	-0.0057 (6)
C27	0.0236 (9)	0.0265 (9)	0.0203 (9)	0.0025 (7)	-0.0065 (7)	-0.0029 (7)
C28	0.0233 (9)	0.0244 (9)	0.0288 (10)	0.0066 (7)	-0.0089 (8)	-0.0008 (7)
C29	0.0253 (9)	0.0187 (8)	0.0296 (10)	-0.0011 (7)	-0.0067 (8)	0.0002 (7)
C30	0.0245 (9)	0.0215 (9)	0.0219 (9)	-0.0034 (7)	-0.0059 (7)	-0.0032 (7)
N7	0.0259 (8)	0.0226 (8)	0.0242 (8)	-0.0026 (6)	-0.0088 (6)	-0.0024 (6)
N8	0.0285 (8)	0.0273 (8)	0.0297 (9)	-0.0022 (7)	-0.0078 (7)	-0.0047 (7)
N9	0.0233 (8)	0.0317 (9)	0.0319 (9)	-0.0004 (7)	-0.0100 (7)	-0.0072 (7)
N10	0.0262 (8)	0.0365 (9)	0.0315 (9)	-0.0017 (7)	-0.0045 (7)	-0.0092 (7)
N11	0.0306 (9)	0.0234 (8)	0.0362 (9)	0.0011 (7)	-0.0099 (7)	-0.0106 (7)
N12	0.0292 (8)	0.0336 (9)	0.0258 (9)	0.0048 (7)	-0.0111 (7)	-0.0114 (7)
N13	0.0210 (7)	0.0263 (8)	0.0253 (8)	0.0007 (6)	-0.0072 (6)	-0.0049 (6)
O8	0.0298 (8)	0.0491 (9)	0.0286 (8)	-0.0043 (7)	-0.0057 (6)	0.0068 (7)
O9	0.0561 (11)	0.0465 (10)	0.0705 (12)	-0.0004 (9)	-0.0361 (10)	-0.0194 (8)
O10	0.0358 (8)	0.0326 (8)	0.0382 (8)	0.0066 (6)	-0.0059 (7)	0.0023 (6)
O11	0.0557 (11)	0.0762 (13)	0.0425 (10)	-0.0149 (9)	-0.0069 (8)	-0.0371 (10)
O12	0.0768 (13)	0.0436 (10)	0.0446 (10)	0.0173 (8)	-0.0003 (9)	-0.0199 (9)
O13	0.0838 (14)	0.0488 (11)	0.0890 (15)	-0.0111 (10)	-0.0654 (13)	-0.0096 (10)
O14	0.0590 (10)	0.0497 (10)	0.0469 (9)	0.0083 (7)	-0.0361 (8)	-0.0263 (8)
N14	0.0242 (8)	0.0325 (9)	0.0283 (9)	0.0043 (7)	-0.0090 (7)	-0.0021 (7)
N15	0.0298 (9)	0.0325 (9)	0.0363 (9)	0.0031 (7)	-0.0139 (7)	-0.0079 (7)
N16	0.0285 (8)	0.0265 (8)	0.0262 (8)	0.0011 (7)	-0.0013 (7)	-0.0033 (7)
N17	0.0330 (9)	0.0362 (9)	0.0267 (9)	-0.0028 (7)	-0.0018 (7)	-0.0119 (7)
N18	0.0387 (10)	0.0308 (9)	0.0270 (9)	0.0032 (7)	-0.0065 (7)	-0.0042 (7)
N19	0.0379 (9)	0.0326 (9)	0.0334 (9)	-0.0009 (7)	-0.0200 (8)	-0.0039 (7)
N20	0.0298 (8)	0.0296 (8)	0.0226 (8)	0.0036 (6)	-0.0101 (7)	-0.0078 (7)

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sumij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and
 h(i) are the Reflection Indices.

Table S3 - Bond Distances (Angstrom)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2b)

Fe1	-N1	1.9816(16)	Fe6	-S4	2.2082(6)
Fe1	-N2	1.9679(15)	Fe6	-S5	2.2150(6)
Fe1	-N3	1.9835(14)	Fe6	-S6	2.1980(6)
Fe1	-N4	1.9756(16)	Fe6	-N20	1.6649(18)
Fe1	-N5	1.9646(14)	Fe7	-S6	2.2602(6)
Fe1	-N6	1.9590(14)	Fe7	-N14	1.6783(17)
Fe2	-Fe3	2.7125(4)	Fe7	-N15	1.6762(19)
Fe2	-Fe4	2.6855(4)	Fe7	-S5	2.2590(6)
Fe2	-Fe5	2.7106(4)	Fe8	-S4	2.2595(6)
Fe2	-S1	2.2123(5)	Fe8	-N16	1.6754(17)
Fe2	-S2	2.2166(6)	Fe8	-N17	1.6738(19)
Fe2	-S3	2.2076(6)	Fe8	-S6	2.2597(6)
Fe2	-N13	1.6670(16)	Fe9	-S4	2.2527(6)
Fe3	-S1	2.2569(6)	Fe9	-S5	2.2586(6)
Fe3	-S3	2.2567(6)	Fe9	-N18	1.6732(19)
Fe3	-N7	1.6770(17)	Fe9	-N19	1.665(2)
Fe3	-N8	1.6763(18)	N1	-C5	1.358(2)
Fe4	-S1	2.2606(6)	N1	-C1	1.345(2)
Fe4	-S2	2.2654(6)	N2	-C10	1.338(3)
Fe4	-N9	1.6807(18)	N2	-C6	1.362(3)
Fe4	-N10	1.6713(18)	N3	-C15	1.357(2)
Fe5	-S2	2.2579(6)	N3	-C11	1.348(3)
Fe5	-S3	2.2671(6)	N4	-C20	1.344(2)
Fe5	-N11	1.6759(17)	N4	-C16	1.358(2)
Fe5	-N12	1.6756(16)	N5	-C21	1.348(2)
Fe6	-Fe7	2.7103(4)	N5	-C25	1.356(2)
Fe6	-Fe8	2.6949(4)	N6	-C30	1.345(2)
Fe6	-Fe9	2.6721(5)	N6	-C26	1.364(2)
C1	-C2	1.385(3)	C24	-C25	1.389(2)
O1	-N7	1.172(2)	C25	-C26	1.471(2)
C2	-C3	1.372(3)	C26	-C27	1.392(3)
O2	-N8	1.171(2)	C27	-C28	1.381(3)
C3	-C4	1.383(3)	C28	-C29	1.383(3)
O3	-N9	1.168(2)	C29	-C30	1.383(3)
C4	-C5	1.387(3)	C1	-H1	0.9300
O4	-N10	1.172(3)	C2	-H2	0.9300
O5	-N11	1.182(2)	C3	-H3	0.9300
C5	-C6	1.468(3)	C4	-H4	0.9300
C6	-C7	1.388(3)	C7	-H7	0.9300
O6	-N12	1.167(2)	C8	-H8	0.9300
O7	-N13	1.173(2)	C9	-H9	0.9300
C7	-C8	1.385(3)	C10	-H10	0.9300
C8	-C9	1.378(3)	C11	-H11	0.9300
C9	-C10	1.381(3)	C12	-H12	0.9300
C11	-C12	1.377(3)	C13	-H13	0.9300
C12	-C13	1.380(3)	C14	-H14	0.9300
C13	-C14	1.382(3)	C17	-H17	0.9300
C14	-C15	1.387(3)	C18	-H18	0.9300
C15	-C16	1.472(3)	C19	-H19	0.9300
C16	-C17	1.391(3)	C20	-H20	0.9300
C17	-C18	1.381(3)	C21	-H21	0.9300
C18	-C19	1.386(3)	C22	-H22	0.9300
C19	-C20	1.385(3)	C23	-H23	0.9300
C21	-C22	1.384(3)	C24	-H24	0.9300

C22	-C23	1.376(3)	C27	-H27	0.9300
C23	-C24	1.381(3)	C28	-H28	0.9300
C29	-H29	0.9300	O11	-N17	1.173(3)
C30	-H30	0.9300	O12	-N18	1.170(3)
O8	-N14	1.174(2)	O13	-N19	1.166(3)
O9	-N15	1.167(3)	O14	-N20	1.169(3)
O10	-N16	1.167(2)			

Table S4 - Bond Angles (Degrees)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2b)

N1	-Fe1	-N2	81.44(6)	Fe5	-Fe2	-N13	137.12(5)
N1	-Fe1	-N3	95.34(6)	Fe3	-Fe2	-Fe4	86.01(1)
N1	-Fe1	-N4	176.46(6)	Fe3	-Fe2	-Fe5	81.30(1)
N1	-Fe1	-N5	88.99(6)	Fe3	-Fe2	-S1	53.39(2)
N1	-Fe1	-N6	91.92(6)	S2	-Fe2	-S3	106.81(2)
N2	-Fe1	-N3	86.86(6)	S1	-Fe2	-N13	107.90(5)
N2	-Fe1	-N4	97.92(6)	S1	-Fe2	-S2	107.93(2)
N2	-Fe1	-N5	92.43(6)	S1	-Fe2	-S3	106.79(2)
N2	-Fe1	-N6	171.34(6)	Fe2	-Fe3	-S3	51.77(1)
N3	-Fe1	-N4	81.14(6)	Fe2	-Fe3	-N7	117.03(6)
N3	-Fe1	-N5	175.45(7)	Fe2	-Fe3	-N8	125.79(6)
N3	-Fe1	-N6	99.36(6)	S1	-Fe3	-S3	103.65(2)
N4	-Fe1	-N5	94.52(6)	S3	-Fe3	-N8	107.80(6)
N4	-Fe1	-N6	89.03(6)	N7	-Fe3	-N8	116.92(8)
N5	-Fe1	-N6	81.83(6)	S1	-Fe3	-N8	115.40(6)
S2	-Fe2	-N13	112.71(6)	S3	-Fe3	-N7	105.57(6)
S3	-Fe2	-N13	114.39(6)	S1	-Fe3	-N7	106.29(6)
Fe3	-Fe2	-S2	119.33(2)	Fe2	-Fe3	-S1	51.89(1)
Fe3	-Fe2	-S3	53.41(1)	Fe2	-Fe4	-S1	52.28(1)
Fe3	-Fe2	-N13	127.85(6)	Fe2	-Fe4	-S2	52.36(2)
Fe4	-Fe2	-Fe5	82.84(1)	S1	-Fe4	-N9	106.55(6)
Fe4	-Fe2	-S1	53.93(2)	S1	-Fe4	-N10	110.59(7)
Fe4	-Fe2	-S2	54.03(1)	S2	-Fe4	-N9	105.10(6)
Fe4	-Fe2	-S3	121.10(2)	S2	-Fe4	-N10	110.91(6)
Fe4	-Fe2	-N13	124.43(6)	N9	-Fe4	-N10	118.10(9)
Fe5	-Fe2	-S1	114.98(2)	Fe2	-Fe4	-N9	114.91(6)
Fe5	-Fe2	-S2	53.41(1)	Fe2	-Fe4	-N10	126.99(7)
Fe5	-Fe2	-S3	53.72(2)	S1	-Fe4	-S2	104.61(2)
Fe2	-Fe5	-N12	120.67(6)	Fe9	-Fe6	-S4	53.97(2)
S2	-Fe5	-S3	103.44(2)	Fe9	-Fe6	-S5	54.08(2)
S2	-Fe5	-N11	112.29(6)	Fe9	-Fe6	-S6	120.04(2)
S2	-Fe5	-N12	109.69(6)	S5	-Fe7	-S6	103.45(2)
Fe2	-Fe5	-S2	52.02(1)	S5	-Fe7	-N14	106.44(6)
Fe2	-Fe5	-S3	51.72(1)	S5	-Fe7	-N15	113.56(6)
Fe2	-Fe5	-N11	125.82(6)	Fe6	-Fe7	-S5	51.98(1)
N11	-Fe5	-N12	113.43(8)	Fe6	-Fe7	-S6	51.52(1)
S3	-Fe5	-N11	105.12(6)	Fe6	-Fe7	-N14	119.97(6)
S3	-Fe5	-N12	112.40(6)	Fe6	-Fe7	-N15	123.10(7)
S4	-Fe6	-N20	110.03(6)	N14	-Fe7	-N15	116.85(9)
S6	-Fe6	-N20	112.05(6)	S6	-Fe7	-N14	107.48(6)
S5	-Fe6	-S6	107.02(2)	S6	-Fe7	-N15	108.10(7)
S5	-Fe6	-N20	111.97(6)	S6	-Fe8	-N16	105.88(6)
S4	-Fe6	-S6	107.53(2)	Fe6	-Fe8	-N17	123.87(6)
Fe8	-Fe6	-Fe9	83.68(1)	Fe6	-Fe8	-S6	51.77(1)
Fe8	-Fe6	-S4	53.78(2)	Fe6	-Fe8	-N16	119.42(6)
Fe8	-Fe6	-S5	117.86(2)	Fe6	-Fe8	-S4	52.04(1)
Fe8	-Fe6	-S6	53.86(2)	S4	-Fe8	-N17	113.50(6)

Données cristallographiques

Fe7	-Fe6	-S5	53.46(2)	S6	-Fe8	-N17	109.60(6)
Fe7	-Fe6	-S6	53.61(2)	N16	-Fe8	-N17	116.63(9)
Fe7	-Fe6	-N20	131.07(6)	S4	-Fe8	-S6	103.71(2)
Fe9	-Fe6	-N20	127.91(6)	S4	-Fe8	-N16	106.50(6)
S4	-Fe6	-S5	108.05(2)	S5	-Fe9	-N19	113.48(7)
Fe7	-Fe6	-Fe8	82.64(1)	Fe6	-Fe9	-S4	52.44(2)
Fe7	-Fe6	-Fe9	84.32(1)	S4	-Fe9	-N19	105.80(7)
Fe7	-Fe6	-S4	118.91(2)	S5	-Fe9	-N18	105.87(6)
Fe8	-Fe6	-N20	130.16(6)	N18	-Fe9	-N19	117.82(9)
Fe6	-Fe9	-N18	118.94(7)	C6	-N2	-C10	118.40(16)
Fe6	-Fe9	-N19	123.12(6)	C11	-N3	-C15	117.44(15)
Fe6	-Fe9	-S5	52.58(2)	Fe1	-N3	-C15	114.73(12)
S4	-Fe9	-N18	108.06(7)	Fe1	-N3	-C11	126.45(13)
S4	-Fe9	-S5	105.02(2)	Fe1	-N4	-C20	126.48(12)
Fe2	-S1	-Fe3	74.73(2)	C16	-N4	-C20	117.94(16)
Fe3	-S1	-Fe4	109.17(2)	Fe1	-N4	-C16	115.31(12)
Fe2	-S1	-Fe4	73.79(2)	C21	-N5	-C25	117.82(15)
Fe4	-S2	-Fe5	104.22(2)	Fe1	-N5	-C21	127.32(12)
Fe2	-S2	-Fe4	73.61(2)	Fe1	-N5	-C25	114.85(11)
Fe2	-S2	-Fe5	74.57(2)	Fe1	-N6	-C26	114.57(11)
Fe2	-S3	-Fe5	74.55(2)	Fe1	-N6	-C30	126.85(12)
Fe3	-S3	-Fe5	102.69(2)	C26	-N6	-C30	118.48(15)
Fe2	-S3	-Fe3	74.82(2)	N1	-C1	-C2	122.57(17)
Fe6	-S4	-Fe8	74.19(2)	C1	-C2	-C3	119.37(19)
Fe8	-S4	-Fe9	105.01(2)	C2	-C3	-C4	118.9(2)
Fe6	-S4	-Fe9	73.59(2)	C3	-C4	-C5	119.45(18)
Fe6	-S5	-Fe9	73.35(2)	N1	-C5	-C6	113.73(16)
Fe6	-S5	-Fe7	74.56(2)	C4	-C5	-C6	124.43(17)
Fe7	-S5	-Fe9	106.21(2)	N1	-C5	-C4	121.83(17)
Fe6	-S6	-Fe8	74.38(2)	N2	-C6	-C5	114.37(16)
Fe6	-S6	-Fe7	74.87(2)	N2	-C6	-C7	121.38(19)
Fe7	-S6	-Fe8	104.29(2)	C5	-C6	-C7	124.25(19)
Fe1	-N1	-C1	126.87(12)	C6	-C7	-C8	119.3(2)
Fe1	-N1	-C5	115.19(13)	C7	-C8	-C9	119.1(2)
C1	-N1	-C5	117.93(16)	C8	-C9	-C10	119.0(2)
Fe1	-N2	-C6	115.12(12)	N2	-C10	-C9	122.79(19)
Fe1	-N2	-C10	126.48(13)	N3	-C11	-C12	122.6(2)
C11	-C12	-C13	119.7(2)	Fe3	-N7	-O1	169.05(15)
C12	-C13	-C14	118.62(18)	Fe3	-N8	-O2	167.19(18)
C13	-C14	-C15	119.0(2)	Fe4	-N9	-O3	169.47(17)
N3	-C15	-C14	122.52(17)	Fe4	-N10	-O4	168.98(18)
C14	-C15	-C16	123.95(18)	Fe5	-N11	-O5	164.07(16)
N3	-C15	-C16	113.51(15)	Fe5	-N12	-O6	167.02(17)
N4	-C16	-C15	113.79(16)	Fe2	-N13	-O7	176.84(15)
N4	-C16	-C17	121.85(17)	Fe7	-N14	-O8	168.76(17)
C15	-C16	-C17	124.35(16)	Fe7	-N15	-O9	167.91(18)
C16	-C17	-C18	119.59(18)	Fe8	-N16	-O10	169.49(16)
C17	-C18	-C19	118.63(19)	Fe8	-N17	-O11	167.05(18)
C18	-C19	-C20	119.10(19)	Fe9	-N18	-O12	166.68(19)
N4	-C20	-C19	122.88(17)	Fe9	-N19	-O13	169.15(19)
N5	-C21	-C22	122.66(17)	Fe6	-N20	-O14	178.21(17)
C21	-C22	-C23	119.30(17)	N6	-C26	-C27	121.50(16)
C22	-C23	-C24	118.75(17)	C25	-C26	-C27	124.57(16)
C23	-C24	-C25	119.57(17)	C26	-C27	-C28	119.07(17)
N5	-C25	-C24	121.82(16)	C27	-C28	-C29	119.41(18)
N5	-C25	-C26	113.71(15)	C28	-C29	-C30	119.08(17)
C24	-C25	-C26	124.36(16)	N6	-C30	-C29	122.39(17)
N6	-C26	-C25	113.90(15)				

Table S5 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: $[\text{Fe}_1(\text{Bpy})_3]^{2+} 2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ (Cluster 2b)

C1	--	H1	..	N6	0.9300	2.4800	2.993(2)	115.00	.
C3	--	H3	..	O10	0.9300	2.4800	3.214(3)	136.00	2_566
C10	--	H10	..	O13	0.9300	2.3100	3.041(3)	135.00	1_554
C11	--	H11	..	N1	0.9300	2.6000	3.101(2)	114.00	.
C19	--	H19	..	O5	0.9300	2.5900	3.242(3)	127.00	2_556
C20	--	H20	..	N5	0.9300	2.5500	3.067(2)	115.00	.
C21	--	H21	..	N2	0.9300	2.5400	3.024(2)	113.00	.
C22	--	H22	..	S1	0.9300	2.8500	3.6285(19)	141.00	2_566
C23	--	H23	..	S6	0.9300	2.8400	3.6362(19)	144.00	.
C24	--	H24	..	O8	0.9300	2.5100	3.433(2)	175.00	.

- 47 -

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1654.00]	=	[1_654]	=	1+x, y, -1+z
b	=	[2666.00]	=	[2_666]	=	1-x, 1-y, 1-z
c	=	[2566.00]	=	[2_566]	=	-x, 1-y, 1-z
e	=	[1554.00]	=	[1_554]	=	x, y, -1+z
f	=	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x, y, z
g	=	[2556.00]	=	[2_556]	=	-x, -y, 1-z
h	=	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x, y, z
i	=	[2556.00]	=	[2_556]	=	-x, -y, 1-z
k	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-x, -y, 1-z
l	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x, y, z
m	=	[2466.00]	=	[2_466]	=	-1-x, 1-y, 1-z
o	=	[2555.00]	=	[2_555]	=	-x, -y, -z
p	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x, y, z
r	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-x, -y, 1-z
s	=	[2666.00]	=	[2_666]	=	1-x, 1-y, 1-z
t	=	[1556.00]	=	[1_556]	=	x, y, 1+z
u	=	[1456.00]	=	[1_456]	=	-1+x, y, 1+z
v	=	[2467.00]	=	[2_467]	=	-1-x, 1-y, 2-z
w	=	[2466.00]	=	[2_466]	=	-1-x, 1-y, 1-z
x	=	[2457.00]	=	[2_457]	=	-1-x, -y, 2-z

Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N₃)]_n

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
Cu1	3/4	1/4	3/4	0.0309(2)
*S1	0.65389(9)	0.42181(8)	1	0.0479(5)
O1	0.82431(14)	0.33346(13)	0.6735(4)	0.0377(7)
O2	0.6689(2)	0.3344(2)	1	0.0478(11)
N1	0.6849(2)	0.2726(2)	1/2	0.0316(11)
N2	0.6151(3)	0.2584(3)	1/2	0.0417(14)
N3	0.5497(3)	0.2469(4)	1/2	0.077(2)
C1	0.8474(3)	0.3571(3)	1/2	0.0327(14)
C2	0.9086(3)	0.4222(3)	1/2	0.0443(17)
C3	0.7469(4)	0.4695(4)	1	0.055(2)
*C4	0.6183(5)	0.4442(5)	0.7495(16)	0.068(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor
 Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

Table S2 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N₃)]_n

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H2A	0.876(3)	0.469(2)	1/2	0.07(2)
H2B	0.940(2)	0.420(2)	0.377(4)	0.097(18)
H3A	0.744(3)	0.5256(7)	1	0.052(17)
H3B	0.773(2)	0.4538(16)	1.125(4)	0.073(15)
*H4A	0.65470	0.42454	0.64800	0.1030
*H4B	0.56764	0.41971	0.72988	0.1030
*H4C	0.61313	0.50039	0.73479	0.1030

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
 $T = 8 * (\pi^{**2}) * U * (\sin(\theta) / \lambda)^{**2}$ for Isotropic Atoms

**Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N₃)]_n**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cu1	0.0391(3)	0.0378(3)	0.0157(2)	0.0014(2)	-0.0032(2)	-0.0085(2)
S1	0.0523(9)	0.0400(7)	0.0515(9)	0	0	0.0004(6)
O1	0.0504(13)	0.0415(12)	0.0213(11)	0.0018(10)	-0.0033(11)	-0.0156(10)
O2	0.060(2)	0.0374(18)	0.046(2)	0	0.0000	-0.0085(16)
N1	0.0295(18)	0.047(2)	0.0184(18)	0	0.0000	-0.0018(16)
N2	0.044(2)	0.056(3)	0.025(2)	0	0	0.001(2)
N3	0.033(3)	0.128(5)	0.070(4)	0	0	-0.011(3)
C1	0.035(2)	0.031(2)	0.032(3)	0	0	0.0007(17)
C2	0.045(3)	0.043(3)	0.045(3)	0	0	-0.012(2)
C3	0.063(4)	0.041(3)	0.061(4)	0	0	-0.008(3)
C4	0.063(5)	0.050(4)	0.092(8)	0.018(5)	-0.028(5)	0.004(4)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and h(i) are the Reflection Indices.

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for: [Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N₃)]_n

Cu1	-O1	1.955(3)	C1	-C2	1.512(7)
Cu1	-O2	2.557(3)	C2	-H2A	0.97(4)
Cu1	-N1	1.993(3)	C2	-H2B	0.96(3)
Cu1	-O2_c	2.557(3)	C2	-H2B_a	0.96(3)
Cu1	-N1_d	1.993(3)	C3	-H3A	0.951(14)
Cu1	-O1_e	1.955(3)	C3	-H3B	0.96(3)
S1	-O2	1.501(4)	C3	-H3B_b	0.96(3)
S1	-C3	1.769(7)	C4	-H4A	0.9600
O1	-C1	1.253(4)	C4	-H4B	0.9600
N1	-N2	1.206(6)	C4	-H4C	0.9600
N2	-N3	1.124(7)			

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for: [Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N₃)]_n

O1	-Cu1	-O2	95.83(10)	Cu1	-N1	-Cu1_a	108.37(16)
O1	-Cu1	-N1	90.68(12)	Cu1_a	-N1	-N2	120.23(14)
O1	-Cu1	-O2_c	84.17(10)	N1	-N2	-N3	178.5(6)
O1	-Cu1	-N1_d	89.32(12)	O1	-C1	-C2	116.5(2)
O1	-Cu1	-O1_e	180.00	O1	-C1	-O1_a	127.0(4)
O2	-Cu1	-N1	96.23(10)	O1_a	-C1	-C2	116.5(2)
O2	-Cu1	-O2_c	180.00	C1	-C2	-H2A	102(3)
O2	-Cu1	-N1_d	83.77(10)	C1	-C2	-H2B	111(2)
O1_e	-Cu1	-O2	84.17(10)	C1	-C2	-H2B_a	111(2)
O2_c	-Cu1	-N1	83.77(10)	H2A	-C2	-H2B	110(2)
N1	-Cu1	-N1_d	180.00	H2A	-C2	-H2B_a	110(2)
O1_e	-Cu1	-N1	89.32(12)	H2B	-C2	-H2B_a	112(3)
O2_c	-Cu1	-N1_d	96.23(10)	S1	-C3	-H3A	114(3)
O1_e	-Cu1	-O2_c	95.83(10)	S1	-C3	-H3B	106.5(19)
O1_e	-Cu1	-N1_d	90.68(12)	S1	-C3	-H3B_b	106.5(19)
O2	-S1	-C3	107.4(3)	H3A	-C3	-H3B	108(2)
Cu1	-O1	-C1	131.1(3)	H3A	-C3	-H3B_b	108(2)
Cu1	-O2	-S1	129.91(12)	H3B	-C3	-H3B_b	115(3)
Cu1	-O2	-Cu1_b	78.41(10)	H4A	-C4	-H4B	109.00
Cu1_b	-O2	-S1	129.91(12)	H4A	-C4	-H4C	110.00
Cu1	-N1	-N2	120.23(14)	H4B	-C4	-H4C	109.00

Table S6 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: [Cu^{II}(OAc)(DMSO)(N₃)]_n

C2	--	H2A	..	N3	0.97(4)	2.49(5)	3.403(8)	158(4)	2_655
C3	--	H3B	..	O1	0.96(3)	2.57(3)	3.387(6)	143(2)	7_557

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[7556.00]	=	[11_556]	=	x, y, 1-z
b	=	[7557.00]	=	[11_557]	=	x, y, 2-z
c	=	[11654.00]	=	[7_654]	=	3/2-x, 1/2-y, -1/2+z
d	=	[11655.00]	=	[7_655]	=	3/2-x, 1/2-y, 1/2+z
e	=	[13656.00]	=	[13_656]	=	3/2-x, 1/2-y, 3/2-z
f	=	[4565.00]	=	[4_565]	=	y, 1-x, z
g	=	[6567.00]	=	[10_567]	=	y, 1-x, 2-z
i	=	[4565.00]	=	[4_565]	=	y, 1-x, z
j	=	[6567.00]	=	[10_567]	=	y, 1-x, 2-z
k	=	[7556.00]	=	[11_556]	=	x, y, 1-z
l	=	[4564.00]	=	[4_564]	=	y, 1-x, -1+z
m	=	[6566.00]	=	[10_566]	=	y, 1-x, 1-z
n	=	[6566.00]	=	[10_566]	=	y, 1-x, 1-z
o	=	[10644.00]	=	[6_644]	=	3/2-y, -1/2+x, -1/2+z
p	=	[16646.00]	=	[16_646]	=	3/2-y, -1/2+x, 3/2-z
q	=	[2655.00]	=	[2_655]	=	1-y, x, z
r	=	[8656.00]	=	[12_656]	=	1-y, x, 1-z
s	=	[8657.00]	=	[12_657]	=	1-y, x, 2-z
t	=	[12565.00]	=	[8_565]	=	1/2+y, 3/2-x, 1/2+z
u	=	[14566.00]	=	[14_566]	=	1/2+y, 3/2-x, 3/2-z
v	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-y, x, 1+z

Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Ni^{II}(acac)₂(py)₂].2H₂O

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
Ni1	1/2	1/2	1/2	0.0388(1)
Ni2	0	1/2	1/2	0.0454(1)
O1	0.59123(8)	0.40479(9)	0.52664(13)	0.0504(4)
O2	0.47500(7)	0.45218(9)	0.30232(12)	0.0478(4)
N1	0.41637(9)	0.40607(11)	0.58429(15)	0.0458(4)
C1	0.43286(13)	0.36179(16)	0.7042(2)	0.0623(7)
C2	0.38029(16)	0.29902(19)	0.7614(3)	0.0771(9)
C3	0.30771(15)	0.27972(18)	0.6921(3)	0.0771(9)
O3	0.05752(8)	0.38202(8)	0.44348(15)	0.0548(4)
C4	0.29001(13)	0.32532(18)	0.5691(2)	0.0703(8)
O4	-0.07630(8)	0.43023(9)	0.62668(15)	0.0553(4)
C5	0.34512(11)	0.38751(15)	0.5184(2)	0.0549(6)
C6	0.68575(14)	0.28756(18)	0.4746(3)	0.0733(8)
C7	0.61380(11)	0.34840(14)	0.43447(19)	0.0502(6)
C8	0.57898(14)	0.33964(17)	0.3012(2)	0.0663(8)
C9	0.51543(12)	0.39087(14)	0.24124(18)	0.0509(6)
C10	0.49162(19)	0.3735(2)	0.0893(2)	0.0821(9)
N2	0.08437(10)	0.51694(10)	0.67131(18)	0.0518(5)
O1W	0.33029(12)	0.55261(16)	0.2056(2)	0.0998(8)
C11	0.16473(15)	0.51415(17)	0.6544(3)	0.0696(8)
C12	0.22079(17)	0.5225(2)	0.7630(3)	0.0834(10)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued) for: m35 R = 0.03

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
C13	0.19364(18)	0.53429(18)	0.8970(3)	0.0774(9)
C14	0.11092(17)	0.53708(17)	0.9161(3)	0.0722(9)
C15	0.05890(14)	0.52919(14)	0.8021(2)	0.0602(7)
C16	0.08741(14)	0.22314(14)	0.4275(3)	0.0663(8)
C17	0.03892(11)	0.30288(11)	0.48564(19)	0.0464(5)
C18	-0.02264(13)	0.28323(12)	0.5796(2)	0.0552(6)
C19	-0.07502(11)	0.34409(12)	0.64369(18)	0.0449(5)
C20	-0.13618(13)	0.30541(16)	0.7449(2)	0.0629(7)
O2W	0.18999(13)	0.41332(17)	0.2490(2)	0.1108(9)

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

**Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Ni^{II}(acac)₂(py)₂].2H₂O**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ni1	0.0400(2)	0.0425(2)	0.0336(2)	-0.0044(1)	-0.0026(1)	0.0005(1)
Ni2	0.0479(2)	0.0291(2)	0.0602(2)	0.0029(1)	0.0166(2)	0.0021(1)
O1	0.0492(7)	0.0560(7)	0.0456(6)	-0.0061(6)	-0.0067(5)	0.0076(6)
O2	0.0511(7)	0.0537(7)	0.0383(6)	-0.0068(5)	-0.0061(5)	0.0006(6)
N1	0.0468(8)	0.0504(8)	0.0402(7)	-0.0032(6)	-0.0011(6)	-0.0042(6)
C1	0.0618(12)	0.0696(13)	0.0550(11)	0.0098(10)	-0.0092(9)	-0.0134(10)
C2	0.0854(17)	0.0819(17)	0.0640(13)	0.0185(12)	0.0003(12)	-0.0222(13)
C3	0.0743(15)	0.0784(16)	0.0795(15)	0.0000(13)	0.0189(12)	-0.0278(13)
O3	0.0569(8)	0.0353(6)	0.0730(9)	-0.0004(6)	0.0172(6)	0.0058(5)
C4	0.0523(11)	0.0885(16)	0.0700(13)	-0.0099(12)	0.0018(10)	-0.0208(11)
O4	0.0558(7)	0.0408(7)	0.0703(8)	0.0068(6)	0.0198(6)	-0.0018(6)
C5	0.0479(10)	0.0685(12)	0.0480(9)	-0.0052(9)	-0.0016(8)	-0.0059(9)
C6	0.0612(13)	0.0821(16)	0.0767(14)	0.0002(12)	0.0031(11)	0.0246(12)
C7	0.0452(9)	0.0539(10)	0.0517(10)	-0.0003(8)	0.0076(7)	0.0038(8)
C8	0.0707(13)	0.0781(15)	0.0503(11)	-0.0187(10)	0.0041(9)	0.0186(11)
C9	0.0597(11)	0.0565(11)	0.0366(8)	-0.0058(8)	0.0031(7)	-0.0056(9)
C10	0.117(2)	0.0896(17)	0.0392(10)	-0.0138(11)	-0.0071(11)	0.0126(15)
N2	0.0554(9)	0.0389(7)	0.0615(9)	0.0016(7)	0.0120(7)	0.0026(6)
O1W	0.0906(13)	0.1176(17)	0.0896(13)	-0.0028(12)	-0.0296(10)	0.0192(12)
C11	0.0579(13)	0.0834(16)	0.0680(14)	-0.0047(11)	0.0090(10)	0.0098(11)
C12	0.0616(14)	0.102(2)	0.0864(18)	-0.0064(15)	-0.0030(13)	0.0118(14)
C13	0.0899(18)	0.0682(15)	0.0734(15)	-0.0001(12)	-0.0124(13)	0.0006(13)
C14	0.0941(18)	0.0618(13)	0.0613(13)	-0.0023(11)	0.0111(12)	-0.0074(13)
C15	0.0655(13)	0.0493(10)	0.0667(13)	-0.0018(9)	0.0165(10)	-0.0038(9)
C16	0.0661(13)	0.0401(10)	0.0920(16)	-0.0159(10)	-0.0103(11)	0.0103(9)
C17	0.0490(9)	0.0346(8)	0.0549(10)	-0.0053(7)	-0.0133(7)	0.0015(7)
C18	0.0684(12)	0.0327(8)	0.0644(11)	0.0044(8)	-0.0026(9)	-0.0072(8)
C19	0.0475(9)	0.0425(9)	0.0442(9)	0.0058(7)	-0.0103(7)	-0.0102(7)
C20	0.0660(12)	0.0641(13)	0.0586(11)	0.0164(10)	0.0023(9)	-0.0177(10)
O2W	0.1004(15)	0.1241(18)	0.1093(16)	-0.0021(13)	0.0298(12)	0.0189(13)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: [Ni^{II}(acac)₂(py)₂].2H₂O

Ni1	-O1	2.0427(17)	N2	-C15	1.338(3)
Ni1	-O2	2.0407(16)	N2	-C11	1.330(3)
Ni1	-N1	2.1039(19)	C3	-H3	0.9300
Ni1	-O1_a	2.0427(17)	C4	-H4	0.9300
Ni1	-O2_a	2.0407(16)	C5	-H5	0.9300
Ni1	-N1_a	2.1039(19)	C6	-H6C	0.9600
Ni2	-N2_b	2.126(2)	C6	-H6B	0.9600
Ni2	-N2	2.126(2)	C6	-H6A	0.9600
Ni2	-O3	2.0299(16)	C8	-H8	0.9300
Ni2	-O4	2.0297(17)	C10	-H10A	0.9600
Ni2	-O3_b	2.0299(16)	C10	-H10B	0.9600
Ni2	-O4_b	2.0297(17)	C10	-H10C	0.9600
O1	-C7	1.262(2)	C11	-C12	1.371(4)
O2	-C9	1.259(2)	C12	-C13	1.375(4)
N1	-C1	1.333(3)	C13	-C14	1.371(4)
N1	-C5	1.337(2)	C14	-C15	1.368(4)
C1	-C2	1.374(4)	C16	-C17	1.514(3)
C2	-C3	1.373(4)	C17	-C18	1.395(3)
O3	-C17	1.254(2)	C18	-C19	1.383(3)
C3	-C4	1.371(4)	C19	-C20	1.516(3)
C4	-C5	1.371(3)	O1W	-H22W	0.8400
O4	-C19	1.258(2)	O1W	-H11W	0.8300
C6	-C7	1.511(3)	C11	-H11	0.9300
C7	-C8	1.386(3)	C12	-H12	0.9300
C8	-C9	1.388(3)	C13	-H13	0.9300
C9	-C10	1.513(3)	C14	-H14	0.9300
C1	-H1	0.9300	C15	-H15	0.9300
C2	-H2	0.9300	C16	-H16C	0.9600
C16	-H16A	0.9600	C20	-H20A	0.9600
C16	-H16B	0.9600	C20	-H20B	0.9600
C18	-H18	0.9300	O2W	-H1W	0.8400
C20	-H20C	0.9600	O2W	-H2W	0.8600

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: [Ni^{II}(acac)₂(py)₂].2H₂O

O1	-Ni1	-O2	90.81(5)	N2	-Ni2	-N2_b	180.00
O1	-Ni1	-N1	89.82(6)	O3_b	-Ni2	-O4_b	92.08(5)
O1	-Ni1	-O1_a	180.00	O3_b	-Ni2	-N2_b	90.30(6)
O1	-Ni1	-O2_a	89.19(5)	O4_b	-Ni2	-N2_b	89.80(6)
O1	-Ni1	-N1_a	90.18(6)	O3	-Ni2	-O4	92.08(5)
O2	-Ni1	-N1	91.01(5)	O3	-Ni2	-N2	90.30(6)
O1_a	-Ni1	-O2	89.19(5)	O3	-Ni2	-O3_b	180.00
O2	-Ni1	-O2_a	180.00	O3	-Ni2	-O4_b	87.92(5)
O2	-Ni1	-N1_a	88.99(5)	O3	-Ni2	-N2_b	89.70(6)
O1_a	-Ni1	-N1	90.18(6)	O4	-Ni2	-N2	89.80(6)
O2_a	-Ni1	-N1	88.99(5)	O3_b	-Ni2	-O4	87.92(5)
N1	-Ni1	-N1_a	180.00	O4	-Ni2	-O4_b	180.00
O1_a	-Ni1	-O2_a	90.81(5)	O4	-Ni2	-N2_b	90.20(6)
O1_a	-Ni1	-N1_a	89.82(6)	O3_b	-Ni2	-N2	89.70(6)
O2_a	-Ni1	-N1_a	91.01(5)	O4_b	-Ni2	-N2	90.20(6)

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: [Ni^{II}(acac)₂(py)₂].2H₂O

O2W	--	H1W	..	O3	0.8400	2.1000	2.926(3)	166.00	.
O2W	--	H2W	..	O1W	0.8600	2.4600	3.092(4)	131.00	.
O1W	--	H11W	..	O2	0.8300	2.4500	2.908(3)	116.00	.
O1W	--	H22W	..	O1	0.8400	2.0700	2.896(3)	169.00	3_666
C3	--	H3	..	O2W	0.9300	2.5600	3.445(4)	159.00	4_555

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[3666.00]	=	[3_666]	=	1-x, 1-y, 1-z
b	=	[3566.00]	=	[3_566]	=	-x, 1-y, 1-z
d	=	[4555.00]	=	[4_566]	=	x, 1/2-y, 1/2+z
e	=	[4554.00]	=	[4_565]	=	x, 1/2-y, -1/2+z
f	=	[4555.00]	=	[4_566]	=	x, 1/2-y, 1/2+z
g	=	[2645.00]	=	[2_645]	=	1-x, -1/2+y, 1/2-z
h	=	[3566.00]	=	[3_566]	=	-x, 1-y, 1-z
i	=	[2556.00]	=	[2_556]	=	-x, 1/2+y, 3/2-z
j	=	[4554.00]	=	[4_565]	=	x, 1/2-y, -1/2+z
l	=	[1556.00]	=	[1_556]	=	x, y, 1+z
m	=	[3567.00]	=	[3_567]	=	-x, 1-y, 2-z
n	=	[2546.00]	=	[2_546]	=	-x, -1/2+y, 3/2-z
o	=	[3566.00]	=	[3_566]	=	-x, 1-y, 1-z
p	=	[1554.00]	=	[1_554]	=	x, y, -1+z
q	=	[2655.00]	=	[2_655]	=	1-x, 1/2+y, 1/2-z

**Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: [Ni^{II}Cl(2,2'-bpy)₂]²⁺.NO₃⁻ 3H₂O**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
Ni1	0.26205 (4)	0.01955 (2)	0.25457 (3)	0.0417 (1)
Cl1	0.04393 (11)	-0.00727 (5)	0.33501 (7)	0.0608 (3)
N1	0.4085 (3)	-0.04471 (12)	0.33232 (19)	0.0477 (8)
N2	0.4653 (3)	0.07557 (12)	0.31188 (18)	0.0448 (7)
N3	0.2832 (3)	-0.01042 (11)	0.1043 (2)	0.0448 (8)
N4	0.1321 (3)	0.08619 (12)	0.17159 (19)	0.0471 (8)
C1	0.3675 (5)	-0.10567 (15)	0.3394 (3)	0.0584 (11)
O1	-0.1462 (7)	0.2952 (3)	0.5476 (5)	0.181 (3)
C2	0.4722 (5)	-0.14889 (16)	0.3941 (3)	0.0628 (11)
O2	-0.0972 (8)	0.2272 (2)	0.6714 (5)	0.163 (3)
O3	0.0662 (7)	0.2372 (3)	0.5670 (6)	0.190 (3)
C3	0.6237 (5)	-0.12863 (18)	0.4438 (3)	0.0680 (14)
C4	0.6663 (4)	-0.06562 (17)	0.4386 (3)	0.0578 (11)
C5	0.5570 (4)	-0.02440 (14)	0.3821 (2)	0.0433 (9)
C6	0.5883 (3)	0.04366 (15)	0.3713 (2)	0.0422 (9)
C7	0.7306 (4)	0.07362 (17)	0.4171 (3)	0.0553 (11)
C8	0.7498 (4)	0.13708 (18)	0.4001 (3)	0.0658 (12)
C9	0.6256 (5)	0.16933 (18)	0.3385 (3)	0.0668 (12)
C10	0.4855 (4)	0.13738 (16)	0.2960 (3)	0.0565 (11)
C11	0.3645 (4)	-0.06035 (16)	0.0759 (3)	0.0529 (10)
C12	0.3718 (4)	-0.07432 (19)	-0.0257 (3)	0.0623 (12)
C13	0.2904 (5)	-0.0345 (2)	-0.1012 (3)	0.0675 (14)
C14	0.2075 (5)	0.01758 (18)	-0.0732 (3)	0.0585 (11)
C15	0.2064 (4)	0.02868 (14)	0.0304 (2)	0.0454 (9)
C16	0.1204 (3)	0.08273 (14)	0.0682 (2)	0.0454 (9)
C17	0.0308 (4)	0.12769 (16)	0.0048 (3)	0.0587 (11)
C18	-0.0492 (5)	0.17501 (17)	0.0497 (3)	0.0656 (14)
C19	-0.0386 (4)	0.17796 (16)	0.1529 (3)	0.0634 (13)
C20	0.0541 (4)	0.13248 (16)	0.2135 (3)	0.0575 (11)
N5	-0.0665 (7)	0.2533 (2)	0.5938 (4)	0.104 (2)
*O1W	-0.2627 (7)	0.2462 (4)	-0.1498 (4)	0.081 (2)
*O2W	0.1266 (8)	0.1382 (2)	-0.2456 (4)	0.073 (2)
*O3W	0.5871 (7)	-0.1931 (3)	0.1564 (5)	0.078 (2)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor
Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

**Table S2 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: [Ni^{II}Cl(2,2'-bpy)₂]²⁺.NO₃⁻ 3H₂O**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ni1	0.0428 (2)	0.0381 (2)	0.0419 (2)	0.0021 (1)	0.0004 (2)	0.0038 (1)
Cl1	0.0506 (5)	0.0747 (6)	0.0580 (5)	0.0146 (4)	0.0119 (4)	0.0070 (4)
N1	0.0516 (14)	0.0417 (13)	0.0491 (14)	0.0008 (11)	0.0065 (11)	0.0061 (11)
N2	0.0469 (13)	0.0453 (13)	0.0410 (12)	0.0004 (10)	0.0037 (10)	-0.0001 (10)
N3	0.0421 (13)	0.0458 (14)	0.0453 (13)	-0.0028 (10)	0.0042 (10)	-0.0055 (10)
N4	0.0470 (14)	0.0437 (13)	0.0485 (14)	0.0021 (11)	0.0017 (11)	-0.0001 (11)
C1	0.062 (2)	0.0467 (18)	0.066 (2)	-0.0003 (15)	0.0098 (16)	0.0039 (15)
O1	0.172 (5)	0.193 (5)	0.177 (5)	0.035 (4)	0.027 (4)	0.096 (5)
C2	0.077 (2)	0.0444 (18)	0.069 (2)	0.0026 (16)	0.0180 (19)	0.0152 (17)
O2	0.224 (6)	0.102 (3)	0.181 (5)	-0.026 (3)	0.087 (5)	-0.059 (3)
O3	0.145 (4)	0.202 (6)	0.249 (7)	0.045 (5)	0.109 (5)	0.067 (4)
C3	0.078 (3)	0.061 (2)	0.065 (2)	0.0135 (17)	0.0122 (19)	0.0310 (19)
C4	0.0527 (18)	0.064 (2)	0.0560 (19)	0.0005 (16)	0.0071 (15)	0.0153 (16)
C5	0.0449 (16)	0.0494 (16)	0.0367 (14)	-0.0016 (12)	0.0103 (12)	0.0092 (12)
C6	0.0413 (15)	0.0529 (17)	0.0334 (13)	-0.0038 (12)	0.0092 (11)	0.0038 (12)
C7	0.0440 (17)	0.068 (2)	0.0524 (18)	-0.0077 (16)	0.0038 (14)	0.0055 (15)
C8	0.053 (2)	0.070 (2)	0.073 (2)	-0.0129 (19)	0.0067 (17)	-0.0147 (17)
C9	0.073 (2)	0.054 (2)	0.073 (2)	0.0021 (17)	0.0109 (19)	-0.0153 (18)
C10	0.060 (2)	0.0487 (18)	0.0581 (19)	0.0085 (15)	0.0019 (15)	-0.0037 (15)
C11	0.0492 (17)	0.0527 (18)	0.0565 (18)	-0.0071 (15)	0.0078 (14)	-0.0029 (14)
C12	0.056 (2)	0.068 (2)	0.066 (2)	-0.0201 (18)	0.0194 (17)	-0.0091 (16)
C13	0.064 (2)	0.094 (3)	0.0477 (19)	-0.0141 (19)	0.0189 (16)	-0.020 (2)
C14	0.0537 (19)	0.077 (2)	0.0443 (17)	0.0017 (16)	0.0070 (14)	-0.0132 (16)
C15	0.0357 (14)	0.0528 (17)	0.0467 (15)	0.0003 (13)	0.0039 (12)	-0.0129 (12)
C16	0.0377 (14)	0.0460 (16)	0.0500 (16)	0.0059 (13)	0.0004 (12)	-0.0105 (12)
C17	0.0549 (19)	0.0590 (19)	0.0571 (19)	0.0148 (16)	-0.0054 (15)	-0.0082 (16)
C18	0.059 (2)	0.0499 (19)	0.081 (3)	0.0188 (17)	-0.0080 (18)	0.0004 (16)
C19	0.060 (2)	0.0438 (18)	0.083 (3)	0.0033 (17)	0.0020 (18)	0.0042 (15)
C20	0.061 (2)	0.0477 (18)	0.062 (2)	-0.0026 (15)	0.0054 (16)	0.0037 (15)
N5	0.123 (4)	0.080 (3)	0.109 (4)	-0.020 (3)	0.019 (3)	-0.017 (3)
O1W	0.067 (3)	0.110 (5)	0.060 (3)	0.030 (3)	-0.010 (3)	-0.022 (3)
O2W	0.119 (5)	0.049 (3)	0.048 (3)	0.007 (2)	0.009 (3)	0.004 (3)
O3W	0.060 (3)	0.090 (4)	0.085 (4)	0.003 (3)	0.016 (3)	0.010 (3)

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sumij}(h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S3 - Bond Distances (Angstrom) for: [Ni^{II}Cl(2,2'-bpy)₂]²⁺.NO₃⁻ 3H₂O

Ni1	-C11	2.3032(10)	C14	-C15	1.382(5)
Ni1	-N1	1.984(3)	C15	-C16	1.476(4)
Ni1	-N2	2.086(3)	C16	-C17	1.392(5)
Ni1	-N3	2.108(3)	C17	-C18	1.385(5)
Ni1	-N4	1.983(3)	C18	-C19	1.344(5)
N1	-C1	1.342(4)	C19	-C20	1.393(5)
N1	-C5	1.356(4)	C1	-H1	0.9300
N2	-C6	1.351(4)	C2	-H2	0.9300
N2	-C10	1.341(4)	C3	-H3	0.9300
N3	-C11	1.338(4)	C4	-H4	0.9300
N3	-C15	1.349(4)	C7	-H7	0.9300
N4	-C16	1.346(4)	C8	-H8	0.9300
N4	-C20	1.341(4)	C9	-H9	0.9300
C1	-C2	1.374(5)	C10	-H10	0.9300
O1	-N5	1.205(8)	C11	-H11	0.9300
C2	-C3	1.375(6)	C12	-H12	0.9300
O2	-N5	1.223(8)	C13	-H13	0.9300
C3	-C4	1.385(5)	C14	-H14	0.9300
O3	-N5	1.251(8)	C17	-H17	0.9300
C4	-C5	1.378(5)	C18	-H18	0.9300
C5	-C6	1.476(4)	C19	-H19	0.9300
C6	-C7	1.378(4)	C20	-H20	0.9300
C7	-C8	1.377(5)	O1W	-H1W	0.82(3)
C8	-C9	1.374(5)	O1W	-H2W	0.82(4)
C9	-C10	1.372(5)	O2W	-H3W	0.84(4)
C11	-C12	1.378(5)	O2W	-H4W	0.83(3)
C12	-C13	1.385(6)	O3W	-H5W	0.85(4)
C13	-C14	1.380(6)	O3W	-H6W	0.85(2)

Table S4 - Bond Angles (Degrees) for: [Ni^{II}Cl(2,2'-bpy)₂]²⁺.NO₃⁻ 3H₂O

C11	-Ni1	-N1	92.75(8)	C4	-C5	-C6	124.2(3)
C11	-Ni1	-N2	127.98(7)	N2	-C6	-C5	114.7(2)
C11	-Ni1	-N3	123.29(7)	N2	-C6	-C7	121.4(3)
C11	-Ni1	-N4	92.15(8)	C5	-C6	-C7	123.9(3)
N1	-Ni1	-N2	79.87(10)	C6	-C7	-C8	119.5(3)
N1	-Ni1	-N3	97.80(10)	C7	-C8	-C9	119.1(3)
N1	-Ni1	-N4	175.09(10)	C8	-C9	-C10	119.0(3)
N2	-Ni1	-N3	108.73(9)	N2	-C10	-C9	122.5(3)
N2	-Ni1	-N4	96.80(10)	N3	-C11	-C12	123.1(3)
N3	-Ni1	-N4	79.78(10)	C11	-C12	-C13	117.8(3)
Ni1	-N1	-C1	123.9(2)	C12	-C13	-C14	119.9(4)
Ni1	-N1	-C5	116.8(2)	C13	-C14	-C15	119.0(3)
C1	-N1	-C5	119.3(3)	N3	-C15	-C14	121.5(3)
Ni1	-N2	-C6	113.6(2)	N3	-C15	-C16	115.3(2)
Ni1	-N2	-C10	127.8(2)	C14	-C15	-C16	123.1(3)
C6	-N2	-C10	118.6(3)	N4	-C16	-C15	115.1(2)
Ni1	-N3	-C11	128.6(2)	N4	-C16	-C17	120.4(3)
Ni1	-N3	-C15	112.66(19)	C15	-C16	-C17	124.5(3)
C11	-N3	-C15	118.8(3)	C16	-C17	-C18	118.9(3)
Ni1	-N4	-C16	117.1(2)	C17	-C18	-C19	120.5(4)
Ni1	-N4	-C20	123.2(2)	C18	-C19	-C20	118.7(3)
C16	-N4	-C20	119.7(3)	N4	-C20	-C19	121.8(3)
N1	-C1	-C2	122.3(4)	N1	-C1	-H1	119.00
C1	-C2	-C3	118.6(3)	C2	-C1	-H1	119.00
C2	-C3	-C4	119.6(4)	C1	-C2	-H2	121.00

C3	-C4	-C5	119.3 (3)	C3	-C2	-H2	121.00
N1	-C5	-C4	120.8 (3)	C2	-C3	-H3	120.00
N1	-C5	-C6	115.0 (3)	C4	-C3	-H3	120.00
C3	-C4	-H4	120.00	C11	-C12	-H12	121.00
C5	-C4	-H4	120.00	C14	-C13	-H13	120.00
O1	-N5	-O3	119.1 (6)	C12	-C13	-H13	120.00
O2	-N5	-O3	115.1 (6)	C13	-C14	-H14	121.00
O1	-N5	-O2	125.5 (6)	C15	-C14	-H14	121.00
C6	-C7	-H7	120.00	C16	-C17	-H17	121.00
C8	-C7	-H7	120.00	C18	-C17	-H17	121.00
C7	-C8	-H8	120.00	C19	-C18	-H18	120.00
C9	-C8	-H8	120.00	C17	-C18	-H18	120.00
C10	-C9	-H9	121.00	C18	-C19	-H19	121.00
C8	-C9	-H9	120.00	C20	-C19	-H19	121.00
N2	-C10	-H10	119.00	N4	-C20	-H20	119.00
C9	-C10	-H10	119.00	C19	-C20	-H20	119.00
N3	-C11	-H11	118.00	H1W	-O1W	-H2W	121 (5)
C12	-C11	-H11	119.00	H3W	-O2W	-H4W	113 (4)
C13	-C12	-H12	121.00	H5W	-O3W	-H6W	111 (5)

Table S5 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(2,2'\text{-bpy})_2]^{2+}\text{NO}_3^-3\text{H}_2\text{O}$

O1W	--	H1W	..	O3W	0.82 (3)	2.22 (4)	2.886 (9)	139 (6)	3_555
O1W	--	H2W	..	O2	0.82 (4)	2.20 (3)	2.934 (9)	149 (4)	1_554
O2W	--	H3W	..	O2	0.84 (4)	1.91 (4)	2.732 (8)	168 (5)	1_554
O2W	--	H4W	..	C11	0.83 (3)	2.49 (4)	3.239 (5)	150 (4)	3_555
O3W	--	H5W	..	O2W	0.85 (4)	1.90 (4)	2.711 (9)	160 (4)	3_655
O3W	--	H6W	..	O1	0.85 (2)	1.99 (3)	2.813 (9)	163 (4)	2_545
C14	--	H14	..	O2W	0.9300	2.5300	3.405 (6)	156.00	.
C18	--	H18	..	O1W	0.9300	2.4000	3.267 (7)	155.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x, y, z
b	=	[3555.00]	=	[3_555]	=	-x, -y, -z
c	=	[3656.00]	=	[3_656]	=	1-x, -y, 1-z
d	=	[3555.00]	=	[3_555]	=	-x, -y, -z
e	=	[3556.00]	=	[3_556]	=	-x, -y, 1-z
f	=	[3655.00]	=	[3_655]	=	1-x, -y, -z
h	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x, y, z
i	=	[4554.00]	=	[4_665]	=	1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
j	=	[4555.00]	=	[4_666]	=	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
k	=	[2555.00]	=	[2_555]	=	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
l	=	[2545.00]	=	[2_545]	=	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
m	=	[3656.00]	=	[3_656]	=	1-x, -y, 1-z
n	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x, y, z
o	=	[2545.00]	=	[2_545]	=	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
p	=	[2555.00]	=	[2_555]	=	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
q	=	[4455.00]	=	[4_566]	=	-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
r	=	[1556.00]	=	[1_556]	=	x, y, 1+z
s	=	[1556.00]	=	[1_556]	=	x, y, 1+z
t	=	[3556.00]	=	[3_556]	=	-x, -y, 1-z
u	=	[1554.00]	=	[1_554]	=	x, y, -1+z
w	=	[4454.00]	=	[4_565]	=	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
x	=	[4454.00]	=	[4_565]	=	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z

**Table S1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: [Cu^{II}(1,10'-phen)₂(H₂O)]²⁺ · 2 NO₃⁻**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
Cu01	0.88124 (7)	0.26741 (4)	0.24554 (3)	0.0110 (1)
O1W	1.1790 (4)	0.2580 (3)	0.2736 (2)	0.0211 (9)
N1	0.9959 (5)	0.0992 (3)	0.2189 (2)	0.0107 (8)
N2	0.7695 (5)	0.1813 (3)	0.3734 (2)	0.0102 (8)
N3	0.8143 (5)	0.3546 (3)	0.1125 (2)	0.0108 (8)
N4	0.8066 (5)	0.4349 (3)	0.2743 (2)	0.0106 (8)
C1	1.1142 (6)	0.0599 (3)	0.1420 (3)	0.0138 (10)
O1	0.6976 (6)	0.0152 (3)	0.0982 (2)	0.0341 (11)
O2	0.5277 (5)	0.1630 (3)	0.1717 (2)	0.0251 (9)
C2	1.2069 (6)	-0.0618 (4)	0.1400 (3)	0.0166 (11)
O3	0.5629 (5)	-0.0219 (3)	0.2460 (2)	0.0229 (9)
C3	1.1773 (6)	-0.1452 (3)	0.2200 (3)	0.0157 (11)
C4	1.0526 (6)	-0.1077 (3)	0.3020 (3)	0.0123 (10)
C5	1.0093 (6)	-0.1886 (3)	0.3887 (3)	0.0158 (11)
C6	0.8865 (6)	-0.1471 (4)	0.4654 (3)	0.0165 (11)
C7	0.8004 (6)	-0.0215 (3)	0.4637 (3)	0.0130 (10)
C8	0.6764 (6)	0.0268 (4)	0.5424 (3)	0.0165 (11)
C9	0.6022 (6)	0.1487 (4)	0.5337 (3)	0.0159 (11)
C10	0.6507 (6)	0.2242 (4)	0.4478 (3)	0.0144 (10)
C11	0.9666 (5)	0.0160 (3)	0.2980 (3)	0.0106 (10)
C12	0.8408 (5)	0.0607 (3)	0.3808 (3)	0.0102 (9)
C13	0.8086 (6)	0.3120 (3)	0.0336 (3)	0.0129 (10)
C14	0.7705 (6)	0.3877 (4)	-0.0548 (3)	0.0147 (11)
C15	0.7352 (6)	0.5097 (4)	-0.0617 (3)	0.0143 (10)
C16	0.7332 (5)	0.5576 (3)	0.0216 (3)	0.0115 (10)
C17	0.6900 (6)	0.6839 (3)	0.0236 (3)	0.0146 (10)
C18	0.6955 (6)	0.7250 (3)	0.1053 (3)	0.0143 (10)
C19	0.7375 (5)	0.6431 (3)	0.1932 (3)	0.0120 (10)
C20	0.7436 (6)	0.6794 (3)	0.2806 (3)	0.0133 (10)
C21	0.7790 (6)	0.5936 (3)	0.3618 (3)	0.0145 (11)
C22	0.8106 (6)	0.4717 (3)	0.3562 (3)	0.0125 (10)
C23	0.7737 (5)	0.4760 (3)	0.1066 (3)	0.0099 (9)
C24	0.7716 (5)	0.5196 (3)	0.1939 (3)	0.0103 (10)
N5	0.5964 (5)	0.0505 (3)	0.1718 (2)	0.0143 (9)
O4	1.2876 (6)	0.5301 (3)	0.2707 (2)	0.0291 (10)
O5	1.3245 (5)	0.5481 (3)	0.4138 (2)	0.0242 (9)
O6	1.2436 (5)	0.3916 (3)	0.3929 (2)	0.0204 (8)
N6	1.2854 (5)	0.4914 (3)	0.3584 (2)	0.0143 (9)

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

**Table S2 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: [Cu^{II}(1,10'-phen)₂(H₂O)]²⁺ · 2 NO₃⁻**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cu01	0.0172(3)	0.0060(2)	0.0083(2)	0.0000(2)	-0.0024(2)	-0.0009(2)
O1W	0.0146(14)	0.0201(15)	0.0317(16)	-0.0148(13)	-0.0021(12)	-0.0024(12)
N1	0.0125(15)	0.0102(15)	0.0102(14)	-0.0002(11)	-0.0032(11)	-0.0040(12)
N2	0.0110(15)	0.0111(15)	0.0096(14)	-0.0010(11)	-0.0049(11)	-0.0031(12)
N3	0.0130(15)	0.0092(14)	0.0099(14)	-0.0005(11)	-0.0022(11)	-0.0026(12)
N4	0.0115(15)	0.0081(14)	0.0108(14)	0.0002(11)	-0.0027(11)	-0.0005(12)
C1	0.0154(18)	0.0138(18)	0.0122(17)	-0.0022(14)	-0.0023(14)	-0.0034(15)
O1	0.050(2)	0.0320(19)	0.0223(16)	-0.0140(14)	0.0127(15)	-0.0173(17)
O2	0.0237(16)	0.0130(14)	0.0312(17)	0.0023(12)	0.0022(13)	-0.0005(12)
C2	0.0155(19)	0.0184(19)	0.0164(19)	-0.0077(15)	-0.0027(15)	-0.0011(15)
O3	0.0301(17)	0.0167(15)	0.0186(15)	0.0053(11)	-0.0020(12)	-0.0072(13)
C3	0.0165(19)	0.0092(17)	0.022(2)	-0.0054(14)	-0.0066(15)	0.0004(15)
C4	0.0140(18)	0.0093(17)	0.0161(18)	0.0000(13)	-0.0070(14)	-0.0052(14)
C5	0.0183(19)	0.0083(17)	0.023(2)	0.0033(14)	-0.0109(16)	-0.0062(15)
C6	0.020(2)	0.0142(18)	0.0170(19)	0.0058(14)	-0.0078(15)	-0.0097(16)
C7	0.0124(17)	0.0143(18)	0.0148(18)	0.0025(14)	-0.0068(14)	-0.0077(14)
C8	0.0141(18)	0.027(2)	0.0106(17)	0.0020(15)	-0.0031(14)	-0.0117(17)
C9	0.0128(18)	0.025(2)	0.0106(17)	-0.0027(15)	-0.0013(14)	-0.0062(16)
C10	0.0130(17)	0.0174(19)	0.0133(17)	-0.0034(14)	-0.0032(14)	-0.0031(15)
C11	0.0109(17)	0.0102(17)	0.0113(16)	-0.0003(13)	-0.0047(13)	-0.0029(14)
C12	0.0094(16)	0.0114(17)	0.0108(16)	0.0003(13)	-0.0038(13)	-0.0042(14)
C13	0.0138(18)	0.0114(17)	0.0137(18)	-0.0022(14)	-0.0022(14)	-0.0034(14)
C14	0.0154(18)	0.020(2)	0.0095(17)	-0.0026(14)	-0.0043(14)	-0.0039(16)
C15	0.0150(18)	0.0174(19)	0.0100(17)	0.0014(14)	-0.0044(14)	-0.0040(15)
C16	0.0084(16)	0.0144(18)	0.0107(17)	0.0023(13)	-0.0033(13)	-0.0031(14)
C17	0.0138(18)	0.0118(18)	0.0149(18)	0.0054(14)	-0.0031(14)	-0.0025(15)
C18	0.0116(17)	0.0097(17)	0.0188(19)	0.0007(14)	-0.0023(14)	-0.0003(14)
C19	0.0092(16)	0.0096(17)	0.0148(17)	-0.0010(13)	-0.0005(13)	-0.0001(14)
C20	0.0129(17)	0.0083(17)	0.0188(19)	-0.0039(14)	-0.0006(14)	-0.0026(14)
C21	0.0178(19)	0.0132(18)	0.0137(18)	-0.0058(14)	-0.0019(14)	-0.0031(15)
C22	0.0146(18)	0.0098(17)	0.0118(17)	0.0009(13)	-0.0029(14)	-0.0024(14)
C23	0.0080(16)	0.0094(16)	0.0116(17)	-0.0004(13)	-0.0019(13)	-0.0018(13)
C24	0.0086(16)	0.0098(17)	0.0117(17)	-0.0001(13)	-0.0033(13)	-0.0008(14)
N5	0.0136(16)	0.0152(16)	0.0143(15)	0.0003(12)	-0.0033(12)	-0.0048(13)
O4	0.044(2)	0.0313(18)	0.0126(14)	0.0035(12)	-0.0072(13)	-0.0133(16)
O5	0.0317(17)	0.0230(16)	0.0228(16)	-0.0067(12)	-0.0097(13)	-0.0091(14)
O6	0.0288(16)	0.0150(14)	0.0193(14)	0.0014(11)	-0.0094(12)	-0.0079(13)
N6	0.0125(15)	0.0132(16)	0.0156(16)	-0.0016(12)	-0.0039(12)	0.0001(13)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S3 - Bond Distances (Angstrom) for: [Cu^{II}(1,10'-phen)₂(H₂O)]²⁺ · 2 NO₃⁻

Cu01	-O1W	2.184 (3)	C9	-C10	1.410 (6)
Cu01	-N1	2.010 (3)	C11	-C12	1.448 (6)
Cu01	-N2	2.042 (3)	C13	-C14	1.409 (6)
Cu01	-N3	2.034 (3)	C14	-C15	1.375 (6)
Cu01	-N4	2.006 (3)	C15	-C16	1.416 (6)
N1	-C1	1.340 (5)	C16	-C23	1.404 (6)
N1	-C11	1.363 (5)	C16	-C17	1.439 (5)
O1W	-H1WB	0.7900	C17	-C18	1.364 (6)
O1W	-H1WA	0.8700	C18	-C19	1.439 (6)
N2	-C10	1.328 (5)	C19	-C20	1.413 (6)
N2	-C12	1.358 (5)	C19	-C24	1.406 (5)
N3	-C23	1.366 (5)	C20	-C21	1.382 (6)
N3	-C13	1.337 (5)	C21	-C22	1.408 (5)
N4	-C22	1.337 (5)	C23	-C24	1.441 (6)
N4	-C24	1.367 (5)	C1	-H1	0.9300
O1	-N5	1.242 (4)	C2	-H2	0.9300
C1	-C2	1.405 (6)	C3	-H3	0.9300
C2	-C3	1.373 (6)	C5	-H5	0.9300
O2	-N5	1.279 (5)	C6	-H6	0.9300
O3	-N5	1.249 (4)	C8	-H8	0.9300
C3	-C4	1.408 (6)	C9	-H9	0.9300
C4	-C5	1.443 (6)	C10	-H10	0.9300
C4	-C11	1.408 (5)	C13	-H13	0.9300
C5	-C6	1.359 (6)	C14	-H14	0.9300
C6	-C7	1.432 (6)	C15	-H15	0.9300
C7	-C12	1.409 (6)	C17	-H17	0.9300
C7	-C8	1.414 (6)	C18	-H18	0.9300
C8	-C9	1.373 (6)	C20	-H20	0.9300
C21	-H21	0.9300	O5	-N6	1.245 (5)
C22	-H22	0.9300	O6	-N6	1.272 (5)
O4	-N6	1.241 (4)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: [Cu^{II}(1,10'-phen)₂(H₂O)]²⁺ · 2 NO₃⁻

O1W	-Cu01	-N1	85.46 (14)	C5	-C4	-C11	118.9 (4)
O1W	-Cu01	-N2	101.65 (13)	C3	-C4	-C5	123.7 (3)
O1W	-Cu01	-N3	114.86 (13)	C3	-C4	-C11	117.4 (4)
O1W	-Cu01	-N4	86.34 (14)	C4	-C5	-C6	121.0 (3)
N1	-Cu01	-N2	82.61 (13)	C5	-C6	-C7	121.1 (4)
N1	-Cu01	-N3	100.51 (13)	C6	-C7	-C8	123.4 (4)
N1	-Cu01	-N4	171.78 (15)	C8	-C7	-C12	116.8 (3)
N2	-Cu01	-N3	143.48 (15)	C6	-C7	-C12	119.7 (4)
N2	-Cu01	-N4	99.69 (13)	C7	-C8	-C9	118.9 (4)
N3	-Cu01	-N4	82.40 (13)	C8	-C9	-C10	120.3 (4)
Cu01	-N1	-C1	129.8 (3)	N2	-C10	-C9	122.0 (4)
Cu01	-N1	-C11	112.0 (2)	N1	-C11	-C4	123.3 (4)
C1	-N1	-C11	117.5 (3)	N1	-C11	-C12	116.6 (3)
Cu01	-O1W	-H1WA	118.00	C4	-C11	-C12	120.1 (4)
Cu01	-O1W	-H1WB	129.00	N2	-C12	-C7	123.9 (3)
H1WA	-O1W	-H1WB	105.00	N2	-C12	-C11	117.0 (3)
Cu01	-N2	-C10	130.8 (3)	C7	-C12	-C11	119.1 (3)
Cu01	-N2	-C12	111.1 (3)	N3	-C13	-C14	122.1 (3)
C10	-N2	-C12	118.1 (3)	C13	-C14	-C15	120.1 (4)
C13	-N3	-C23	117.9 (3)	C14	-C15	-C16	119.0 (4)
Cu01	-N3	-C13	130.6 (3)	C15	-C16	-C17	123.7 (4)
Cu01	-N3	-C23	111.5 (2)	C15	-C16	-C23	117.3 (3)
Cu01	-N4	-C24	112.6 (2)	C17	-C16	-C23	119.0 (4)
Cu01	-N4	-C22	128.8 (3)	C16	-C17	-C18	121.2 (4)
C22	-N4	-C24	118.1 (3)	C17	-C18	-C19	120.8 (3)
N1	-C1	-C2	122.9 (4)	C18	-C19	-C24	118.9 (4)
C1	-C2	-C3	119.3 (4)	C18	-C19	-C20	123.8 (3)
C2	-C3	-C4	119.6 (3)	C20	-C19	-C24	117.3 (4)
C19	-C20	-C21	119.2 (3)				
C20	-C21	-C22	119.8 (4)				
N4	-C22	-C21	122.2 (4)				
C16	-C23	-C24	119.8 (3)				
N3	-C23	-C16	123.5 (3)				
N3	-C23	-C24	116.7 (3)				
N4	-C24	-C19	123.4 (4)				
N4	-C24	-C23	116.3 (3)				
C19	-C24	-C23	120.2 (4)				
O1	-N5	-O3	121.1 (3)				
O2	-N5	-O3	119.6 (3)				
O1	-N5	-O2	119.2 (3)				
O4	-N6	-O5	121.3 (4)				
O4	-N6	-O6	119.8 (3)				
O5	-N6	-O6	118.9 (3)				

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: [Cu^{II}(1,10'-phen)₂(H₂O)]²⁺ · 2 NO₃⁻

O1W	--	H1WA	..	O6	0.8700	1.8900	2.718(5)	159.00	.
O1W	--	H1WB	..	O2	0.7900	1.9200	2.709(5)	176.00	1_655
C2	--	H2	..	O1	0.9300	2.5700	3.313(5)	137.00	2_755
C5	--	H5	..	O5	0.9300	2.4000	3.271(5)	156.00	1_545
C6	--	H6	..	O6	0.9300	2.5600	3.417(6)	154.00	2_756
C8	--	H8	..	O3	0.9300	2.5000	3.194(5)	131.00	2_656
C10	--	H10	..	O6	0.9300	2.6000	3.131(6)	117.00	1_455
C14	--	H14	..	O4	0.9300	2.4700	3.102(5)	125.00	2_765
C15	--	H15	..	O4	0.9300	2.5900	3.157(5)	120.00	2_765
C17	--	H17	..	O2	0.9300	2.4900	3.363(5)	157.00	2_665
C18	--	H18	..	O1	0.9300	2.5000	3.406(5)	166.00	1_565
C20	--	H20	..	O3	0.9300	2.4900	3.357(5)	155.00	1_565

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x, y, z
b	=	[2756.00]	=	[2_756]	=	2-x, -y, 1-z
c	=	[2765.00]	=	[2_765]	=	2-x, 1-y, -z
d	=	[2755.00]	=	[2_755]	=	2-x, -y, -z
e	=	[1545.00]	=	[1_545]	=	x, -1+y, z
g	=	[2756.00]	=	[2_756]	=	2-x, -y, 1-z
h	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-x, -y, 1-z
i	=	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-x, -y, 1-z
j	=	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x, y, z
k	=	[2765.00]	=	[2_765]	=	2-x, 1-y, -z
l	=	[2665.00]	=	[2_665]	=	1-x, 1-y, -z
m	=	[2665.00]	=	[2_665]	=	1-x, 1-y, -z
n	=	[1565.00]	=	[1_565]	=	x, 1+y, z
p	=	[2666.00]	=	[2_666]	=	1-x, 1-y, 1-z
q	=	[2766.00]	=	[2_766]	=	2-x, 1-y, 1-z
u	=	[2766.00]	=	[2_766]	=	2-x, 1-y, 1-z

Publications

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports**Online**

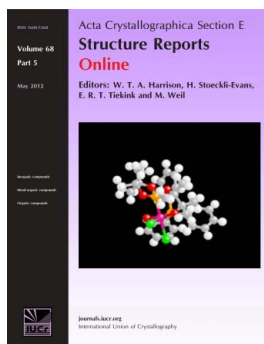
ISSN 1600-5368

Editors: **W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,****E. R. T. Tiekink and M. Weil**

Bis(acetylacetonato- κ^2O,O')bis(pyridine- κN)nickel(II) dihydrate

Mehdi Boutebdja, Adel Beghidja and Chahrazed Beghidja*Acta Cryst.* (2013). **E69**, m131

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Bis(acetylacetonato- κ^2O,O')bis(pyridine- κN)nickel(II) dihydrate

Mehdi Boutebdja, Adel Beghidja* and Chahrazed Beghidja

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et, Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria
Correspondence e-mail: a_beghidja@yahoo.fr

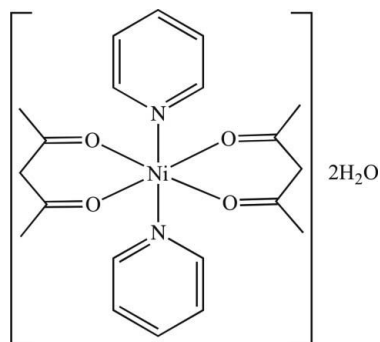
Received 21 December 2012; accepted 27 January 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 296$ K; mean $\sigma(C-C) = 0.003$ Å; R factor = 0.034; wR factor = 0.103; data-to-parameter ratio = 20.8.

The title compound, $[Ni(C_5H_7O_2)_2(C_5H_5N)_2] \cdot 2H_2O$, crystallizes with two half-molecules in the asymmetric unit. The Ni^{II} ion of each unique complex molecule lies on an inversion centre and has an octahedral coordination geometry. The crystal structure features weak $O-H \cdots O$ hydrogen bonds, which form chains running parallel to the a axis.

Related literature

For the structures of octahedral complexes of the type $[M(acac)_2(L)_2]$ ($M = Ni$; $acac =$ acetylacetonate, 1,3-diphenyl-1,3-propanedionato; $L =$ pyridine, 3-cyanopyridine, 4-cyanopyridine, 3-methylpyridine, 2-methylpyridine, 4-pyridyltetra-thiafulvalene), see: Elder (1968); Zukerman-Schpector *et al.* (2000, 2007); Wang *et al.* (2006); Soldatov *et al.* (2001).



Experimental

Crystal data

$[Ni(C_5H_7O_2)_2(C_5H_5N)_2] \cdot 2H_2O$	$c = 9.543$ (5) Å
$M_r = 451.13$	$\beta = 91.510$ (5)°
Monoclinic, $P2_1/c$	$V = 2259.5$ (16) Å ³
$a = 16.362$ (5) Å	$Z = 4$
$b = 14.476$ (5) Å	Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 0.89$ mm⁻¹
 $T = 296$ K

0.15 × 0.12 × 0.10 mm

Data collection

Bruker APEXII CCD
diffractometer
55078 measured reflections

5587 independent reflections
4298 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.018$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$
 $wR(F^2) = 0.103$
 $S = 1.05$
5587 reflections
269 parameters

6 restraints
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{max} = 0.22$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.25$ e Å⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Ni1—O1	2.0427 (17)	Ni2—N2	2.126 (2)
Ni1—O2	2.0407 (16)	Ni2—O3	2.0299 (16)
Ni1—N1	2.1039 (19)	Ni2—O4	2.0297 (17)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$O2W-H1W \cdots O3$	0.84	2.10	2.926 (3)	166
$O2W-H2W \cdots O1W$	0.86	2.46	3.092 (4)	131
$O1W-H11W \cdots O2$	0.83	2.45	2.908 (3)	116
$O1W-H22W \cdots O1^i$	0.84	2.07	2.896 (3)	169

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ATOMS* (Dowty, 1995); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors thank the MESRS (Algeria) for financial support. MB thanks the DG-RSDT and ANDRU (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique et l'Agence Nationale pour le Développement de la Recherche Universitaire, Algeria) for support through the PNR project.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: KJ2219).

References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dowty, E. (1995). *ATOMS*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA.
- Elder, R. C. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2316–2322.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Soldatov, D. V., Enright, G. D., Ratcliffe, C. I., Henegouwen, A. T. & Ripmeester, J. A. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 4322–4334.
- Wang, L., Zhang, B. & Zhang, J. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 6860–6863.
- Zukerman-Schpector, J., Caracelli, I., Trindade, A. C., Cussigh, O. & Dunstan, P. O. (2007). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **222**, 47–49.
- Zukerman-Schpector, J., Trindade, A. C. & Dunstan, P. O. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 763–765.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

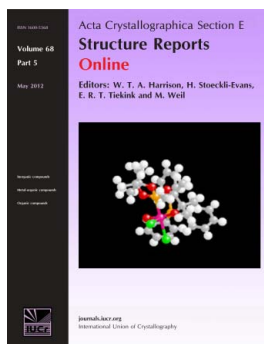
ISSN 1600-5368

A new polymorph of aquabis(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')copper(II) dinitrate

Mehdi Boutebdja, Asma Lehleh, Adel Beghidja, Zouaoui Setifi and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2014). **E70**, m185–m186

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The average publication time is less than one month. Articles are published in a short-format style with enhanced supplementary materials. Each publication consists of a complete package – the published article, HTML and PDF supplements, CIF, structure factors, graphics, and any other submitted supplementary files.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

A new polymorph of aquabis(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')copper(II) dinitrate

Mehdi Boutebdja, Asma Lehleh, Adel Beghidja,* Zouaoui Setifi and Hocine Merazig

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: a_beghidja@yahoo.fr

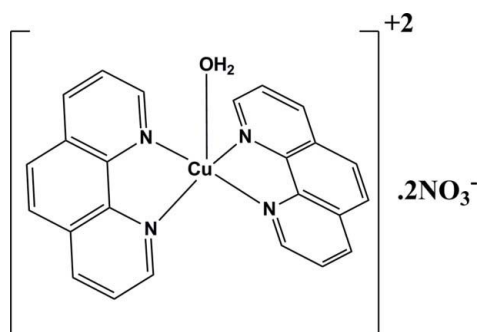
Received 29 March 2014; accepted 11 April 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.006$ Å; R factor = 0.058; wR factor = 0.172; data-to-parameter ratio = 34.6.

The title molecule, $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, is a new polymorph of a compound which up to now has been reported to crystallize space groups in $C2/c$ and Cc . The crystal studied was twinned by non-merohedry (final BASF factor of 0.40043) with the structure being solved and refined in $P\bar{1}$. The Cu^{II} atom is coordinated by four N atoms from two 1,10-phenanthroline ligands and an O atom from a water molecule in an approximate trigonal-bipyramidal geometry. Discrete entities of one cation and two nitrate anions are formed by water–nitrate $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. The components are further assembled into a three-dimensional network by $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds.

Related literature

For structural analyses of the other polymorphs, see: Nakai & Deguchi (1975); Catalan *et al.* (1995); Szpakowski *et al.* (2010); Zhou (2011).



Experimental

Crystal data

$[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	$\gamma = 73.782$ (3) $^\circ$
$M_r = 565.99$	$V = 1112.68$ (7) Å 3
Triclinic, $P\bar{1}$	$Z = 2$
$a = 7.0836$ (3) Å	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 11.7898$ (3) Å	$\mu = 1.05$ mm $^{-1}$
$c = 14.2951$ (4) Å	$T = 150$ K
$\alpha = 78.079$ (2) $^\circ$	$0.12 \times 0.10 \times 0.08$ mm
$\beta = 79.862$ (3) $^\circ$	

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer	11903 independent reflections
17314 measured reflections	10562 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.041$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.058$	3 restraints
$wR(F^2) = 0.172$	H-atom parameters constrained
$S = 1.17$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.98$ e Å $^{-3}$
11903 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.63$ e Å $^{-3}$
344 parameters	

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, $^\circ$).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{O1W}-\text{H1W}\cdots\text{O2}^{\text{i}}$	0.79	1.92	2.709 (5)	176
$\text{O1W}-\text{H2W}\cdots\text{O6}$	0.87	1.89	2.718 (5)	159
$\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$	0.93	2.57	3.313 (5)	137
$\text{C5}-\text{H5}\cdots\text{O5}^{\text{iii}}$	0.93	2.40	3.271 (5)	156
$\text{C6}-\text{H6}\cdots\text{O6}^{\text{iv}}$	0.93	2.56	3.417 (6)	154
$\text{C8}-\text{H8}\cdots\text{O3}^{\text{v}}$	0.93	2.50	3.194 (5)	131
$\text{C17}-\text{H17}\cdots\text{O2}^{\text{vi}}$	0.93	2.49	3.363 (5)	157
$\text{C18}-\text{H18}\cdots\text{O1}^{\text{vii}}$	0.93	2.50	3.406 (5)	166
$\text{C20}-\text{H20}\cdots\text{O3}^{\text{vii}}$	0.93	2.49	3.357 (5)	155

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ATOMS* (Dowty, 1995); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors thank the MESRS (Algeria) for financial support. AL also thanks the DG-RSDT and ANDRU (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique et l'Agence Nationale pour le Développement de la Recherche Universitaire, Algeria) for support through the PNR project.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: IM2451).

References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Catalan, K. J., Jackson, S., Zubkowski, J. D., Perry, D. L., Valente, E. J., Feliu, L. A. & Polanco, A. (1995). *Polyhedron*, **14**, 2165–2171.
- Dowty, E. (1995). *ATOMS*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

metal-organic compounds

Nakai, H. & Deguchi, Y. (1975). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**, 2557–2560.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.

Szpakolski, K. B., Latham, K., Rix, C. J., White, J. M., Moubaraki, B. & Murray, K. S. (2010). *Chem. Eur. J.* **16**, 1691–1696.
Zhou, Y. H. (2011). *Huaibei Shifan Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)*, **32**, 33.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Bis(2,2'-bipyridyl- κ^2N,N')chlorido-nickel(II) nitrate trihydrateMehdi Boutebdja,^a Adel Beghidja,^{a*} Chahrazed Beghidja,^a Zouaoui Setifi^{b*} and Hocine Merazig^a

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria, and ^bDépartement de Technologie, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955-Skikda, BP 26, Route d'El-Hadaiek, Skikda 21000, Algeria

Correspondence e-mail: a_beghidja@yahoo.fr, setifi_zouaoui@yahoo.fr

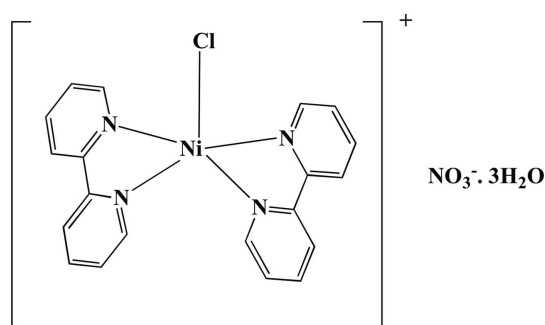
Received 20 April 2014; accepted 22 April 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 296$ K; mean $\sigma(C-C) = 0.005$ Å; R factor = 0.044; wR factor = 0.127; data-to-parameter ratio = 17.4.

In the title hydrated salt, $[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the Ni^{2+} ion is coordinated by two 2,2'-bipyridyl (2,2'-bpy) ligands and a chloride ion in a trigonal-bipyramidal geometry. The chloride ion occupies an equatorial site and the dihedral angle between the 2,2'-bpy ring systems is $72.02(6)^\circ$. In the crystal, the components are linked by $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds and aromatic $\pi-\pi$ stacking interactions [shortest centroid-centroid separation = $3.635(2)$ Å], generating a three-dimensional network.

Related literature

For the isotypic copper complex, see: Harrison *et al.* (1981); Liu *et al.* (2004). For related structures, see: Martens *et al.* (1996); Gao & Li (2009)



Experimental

Crystal data

$[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 522.57$
 Monoclinic, $P2_1/n$

$a = 8.2341(2)$ Å
 $b = 21.1920(5)$ Å
 $c = 13.1284(4)$ Å

$\beta = 99.722(1)^\circ$
 $V = 2257.97(10)$ Å³
 $Z = 4$
 Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 1.03$ mm⁻¹
 $T = 296$ K
 $0.15 \times 0.13 \times 0.10$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer
 21125 measured reflections

5177 independent reflections
 3811 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.034$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.044$
 $wR(F^2) = 0.127$
 $S = 1.01$
 5177 reflections
 298 parameters

9 restraints
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.47$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.47$ e Å⁻³

Table 1
 Selected bond lengths (Å).

Ni1—Cl1	2.3035 (9)	Ni1—N3	2.107 (2)
Ni1—N1	1.989 (2)	Ni1—N4	1.983 (2)
Ni1—N2	2.088 (2)		

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

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O1W—H1W ⁱ ...O3W ⁱ	0.81	2.29	2.876 (6)	129
O1W—H2W...O2 ⁱⁱ	0.83	2.18	2.934 (7)	151
O2W—H3W...O2 ⁱⁱ	0.84	1.90	2.723 (7)	166
O2W—H4W...Cl1 ⁱ	0.83	2.47	3.245 (4)	155
O3W—H5W...O2W ⁱⁱⁱ	0.85	1.88	2.699 (6)	161
O3W—H6W...O1 ^{iv}	0.83	2.03	2.839 (7)	165
C14—H14...O2W	0.93	2.56	3.424 (5)	155
C18—H18...O1W	0.93	2.39	3.257 (6)	156

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

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ATOMS (Dowty, 1995); software used to prepare material for publication: WinGX publication routines (Farrugia, 2012).

The authors thank the MESRS (Algeria) for financial support. MB thanks the DG-RSDT and ANDRU (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique et l'Agence Nationale pour le Développement de la Recherche Universitaire, Algeria) through the PNR project.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: HB7220).

References

- Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Dowty, E. (1995). ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA.
 Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
 Gao, Z. & Li, F. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, m1664.

Harrison, W. D., Kennedy, D. M., Power, M., Sheahan, R. & Hathaway, B. J. (1981). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1556–1564.
Liu, H., Liu, C. & Zhong, B. (2004). *Chem. J. Internet.* **6**, 44.

Martens, C. F., Schenning, A. P. H. J., Feiters, M. C., Beurskens, G., Smits, J. M. M., Beurskens, P. T., Smeets, W. J. J., Spek, A. L. & Nolte, R. J. M. (1996). *Supramol. Chem.* **8**, 31–44.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des rayons x sur poudre et monocristal et par les différentes méthodes spectroscopiques, ainsi que par analyses thermiques et l'étude du comportement magnétique et électrochimique de plusieurs complexes de coordination de métaux de transition.

L'utilisation de ligand carboxylate tel que l'acide thiomalique associé à des co-ligand du type poly-pyridine tel que le 1,10'-phénantroline et/ou la 2,2'-bipyridine, a conduit à deux familles de complexes polynucléaires : la première est composée de deux clusters heptanucléaires à base de cobalt à valence mixte ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) avec une structure double cubane, alors que la même réaction avec le fer nous a conduits à deux autres clusters tetranucléaires de type roussinate. Les mesures par voltamétrie cyclique réalisées sur les clusters heptanucléaires présentent deux vagues d'oxydo-réduction réversibles entre 0 et -3V attribués à l'oxydation et à la réduction des ions Co^{II} et Co^{III} , par contre pour les anions roussinate, l'étude électrochimique a révélé que la réduction de l'anion $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^-$ se produit en une série de trois étapes de transfert d'électron.

Une troisième série de quatre nouveaux complexes à base de cuivre et de nickel divalents a été synthétisée en utilisant les ligands poly-pyridine mais avec des ions cuivre et nickel divalent. Le premier complexe se présente sous la forme d'un polymère de coordination unidimensionnel à base de cuivre (II) ponté par des ligands mixtes du type acétate et azido, alors que les trois autres composés cristallisent sous la forme de complexes mononucléaires à base de cuivre (II) et de nickel (II) mais sans ligands pontant. La mesure magnétique effectuée sur le premier composé, a révélé que les interactions magnétiques dominantes à haute température dans les chaînes sont de nature ferromagnétique avec l'observation d'un ordre antiferromagnétique 3D entre les chaînes à $T_N=2.3\text{K}$, où les voie d'échanges entre les centres magnétiques se fait *via* : les ponts azido avec la conformation End-On et les ponts acétato avec la conformation syn-syn.

Mots clés :

Sel noir de Roussin, complexes polynucléaires, structure double cubane, 2,2'-bipyridine, 1,10-Phenanthroline, DRX, ATG/ATD, magnétisme moléculaire, voltammétrie cyclique.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and the structural characterization by x-ray diffraction on powder and monocrystal and by different spectroscopic methods, as well as by thermal analyzes and the study of the magnetic and electrochemical behavior of several coordination complexes of metals of transition.

The use of carboxylate ligands such as thiomalic acid combined with poly-pyridine co-ligands such as 1,10'-phenanthroline and/or 2,2'-bipyridine, led to two families of polynuclear complexes: the first is composed of two heptanuclear clusters based on mixed valence cobalt ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) with a double cubane structure, whereas the same reaction with iron led us to two other tetranuclear clusters of Roussinate type structure. The cyclic voltammetric measurements performed on the heptanuclear clusters show two reversible oxidation-reduction waves between 0 and -3V attributed to the oxidation and the reduction of the Co^{II} and Co^{III} ions, on the other hand the electrochemical study of the Roussin's black salts revealed that the reduction of the anion $[\text{Fe}_4(\text{S})_3(\text{NO})_7]^-$ occurs in a series of three electron transfer steps.

A third set of four new copper(II) and nickel(II) complexes were synthesized using the poly-pyridine ligands. The first complex is in the form of a one-dimensional coordination polymer based on copper (II) bridged by acetate and azido mixed ligands, while the other three compounds are in the form of mononuclear complexes based on copper (II) and nickel (II). The magnetic measurement carried out on the one-dimensional polymer, revealed that the magnetic interactions dominant at high temperature in the chains are of ferromagnetic nature with the observation of a 3D antiferromagnetic order between the chains with $T_N = 2.3\text{K}$, where the paths of exchanges between the magnetic centers is done *via*: the azido bridges with the conformation End-On and the acetato bridges with the syn-syn conformation.

Keywords:

Roussin's Black salt, polynuclear complexes, double cubane structure, 2,2'-bipyridine, 1,10-Phenanthroline, XRD, ATG/ATD, molecular magnetism, cyclic voltammetry.

ملخص

يتحور عمل هذه الأطروحة على التحضير و الدراسة البنيوية بالأشعة السينية (مسحوق و أحادي البلورة) ومختلف الطرق الطيفية، بالإضافة إلى التحليل الحراري ودراسة السلوك المغناطيسي والكهروكيميائي لعدة معقدات للمعادن الإنتقالية.

استعمل المخلب الكربوكسيلي المتمثل في حمض الثيوماتيك في وجود مخالب ثانوية متعددة البيريدين مثل الفيننترولين و البيبيريدين انتج عائلتين من معقدات متعددة النواة: الأولى تتكون من معقد مكعب تساعي النواة مبني على الكوبالت. في حين نفس التفاعل مع الحديد قادنا الى مجموعتين أخريين من المعقدات المتعددة النواة من نوع روسينات، تظهر قياسات الدراسة الكهروكيميائية التي أجريت على المجموعة الأولى موجتان اكسدة و ارجاع بين 0 و -3 فولت المنسوبة إلى اكسدة و ارجاع أيونات Co^{II}/Co^{III} ، من ناحية أخرى كشفت الدراسة الكهروكيميائية لـ $[Fe_4(S)_3(NO)_7]^-$ ثلاثة موجات نقل للإلكترون.

تم تصنيع مجموعة ثالثة متكونة من أربع معقدات مبنية على النيكل والنحاس ثنائي التكافؤ. المعقد الأول عبارة عن بوليمير أحادي البعد مبني على النحاس مرتبطة بواسطة روابط أسناد مختلطة من نوع أسيطاط و أزيدو، في حين تتبلور المركبات الثلاثة الأخرى في شكل معقدات أحادية النواة مبنية على النحاس و النيكل.

أظهرت القياسات المغناطيسية التي أجريت على المركب الأول أن التفاعلات المهيمنة عند درجات الحرارة العالية في السلسلة هي ذات طبيعة فيرومانيتيك مع ملاحظة نظام ثلاثي الأبعاد انتيفيرومانيتيك بين السلاسل مع $T_N=2.3k$ ، حيث تتم عملية التبادل بين المراكز المغناطيسية عبر: جسور أزيدو مع التشكيل EO وجسور أسيطاطو بتشكيل syn-syn .

الكلمات الدالة:

الملح الأسود لروسين، معقد متعددة النواة، هيكل مكعب مزدوج، 2،2'-بيبيريدين، 10،1-فيننترولين، انعكاس الأشعة السينية، ATG/ATD، المغنطيسية الجزيئية، الفولطامترية الحلقية.