

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

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

N° d'ordre : 48/D3C/2020

Série : 08/CH/2020

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Spécialité : Chimie Inorganique

Par

M^{me}. Samia MOKHTARIÉpouse DAOUDI

Intitulée

**«Nouveaux composés hybrides à base de polycarboxylate:
Synthèse, structure cristalline, réactivité thermique
et propriétés»**

Soutenue le : 5/11/2020

Devant le jury composé :

Mr. Hocine MERAZIG

Professeur. Université des Frères Mentouri Constantine 1

Président

Mr. ChaoukiBOUDAREN

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Mr. Karim BOUCHOUI

Professeur. Ecole Normale Supérieure Assia Djebar de Constantine 3

Examineur

Mr. Boubekour BOUDINE

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur

DÉDICACE

À MES TRÈS CHERS PARENTS

À MON ENFANT SLIMANE

À MES FRÈRES ET SŒURS

À MON MARI BOUBAKEUR

À TOUTE MA FAMILLE ET MES AMIS.

Remerciements

Remerciements

Je souhaite profiter de la publication de cette thèse et de ces premières lignes pour adresser quelques remerciements et témoigner mon affection envers les personnes qui m'ont accompagné, dans la vie, dans le travail, à tout moment.

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 1 en collaboration avec l'institut de chimie inorganique de Oviedo (Espagne). Mes sincères gratitudee sont adressées aux directeurs de ces laboratoires pour leurs contributions à la réussite de ce travail.

*Ce travail a été encadré par le professeur **Chaouki BOUDAREN**, je remercie mon directeur de thèse pour la réalisation de cette thèse, malgré ces autres obligations qui se sont faites de plus en plus pesantes. Merci de m'avoir encadré et soutenu pendant toutes ces longues années qui sont passées très vite. Merci pour votre gentillesse sans limite.*

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

*Également, j'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de jury : Monsieur **Karim BOUCHOUIT** Professeur à l'école normale supérieure Assia Djebar de Constantine 3 d'avoir accepté de juger ce travail.*

Remerciements

*J'adresse mes profondes reconnaissances à Monsieur **Boubekeur BOUDINE**, Professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine 1 d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie vivement M. **Santiago GARCIA-GRANDA** directeur de recherche à l'université de Oviedo, Espagne de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour le temps qu'il a dépensé pour réaliser les différents analyses sur mes composés, pour son aide sa gentillesse et sa disponibilité malgré toutes ses responsabilités.*

*Je tiens à remercier vivement Melle. **Chahrazed TRIFA**, Maître de conférence à l'université des Frères Mentouri de Constantine 1, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche de ma thèse de doctorat avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur et pour sa permanente disponibilité. Je la remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec elle.*

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.

Enfin et surtout, je remercie ma famille, et particulièrement mes parents qui m'a toujours soutenus et encouragés, sans eux je n'aurais pas pu atteindre ce niveau, mon mari pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements. Merci mille fois à mes chères sœurs et à mes chers frères ainsi qu'à mes adorables nièces. Merci également à toutes mes amies.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	4

Chapitre I : Techniques expérimentales

I-1 Techniques de synthèse des complexes.....	6
I-2 Caractérisations des complexes.....	6
I-2-1 Diffraction des Rayons X sur monocristal.....	6
I-2-2 Déterminations structurales.....	7
I-2-3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	8
I-2-4 La spectroscopie infrarouge.....	8
I-2-5 Spectroscopie μ -Raman.....	9
I-2-6 Les micrographies et la microanalyse à rayons X (SEM / EDX).....	9
I-3 Analyse topologique.....	10
I-4 Mesures d'adsorption de gaz.....	10
I-5 Autres techniques expérimentales.....	11
I-5.1 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG/ATD)	11
I-5.2 Mesures de luminescence à l'état solide.....	12
I-6 Synthèse par voie hydrothermal.....	12
BIBLIOGRAPHIE.....	13

Chapitre II : Généralités

II-1 Caractéristiques des polymères.....	14
II-1-1 Eléments constitutifs.....	15
a. Ion métallique.....	15
b. Ligand organique.....	15
c. Métalloligand.....	16
d. Contre-ions.....	17

e. Molécules de solvant.....	17
II-1-2 Motifs des polymères de coordination.....	17
II-1-3 Synthèse et caractérisation.....	18
a. Méthode hydrothermale	18
b. Autoassemblage en conditions douce.....	19
II-2 Applications des polymères de coordinations.....	19
II-2-1 Composés poreux.....	19
a. Définition	20
b. Composés flexible.....	21
II-2-2 Composés luminescents.....	23
II-3 Conception des ligands.....	24
II-3-1 L'acide pyromellitique (H ₄ BTEC).....	24
II-3-2 Mode de coordination de l'acide pyromellitique.....	25
II-3-3 Des complexes avec le ligand pyromellitique.....	26
BIBLIOGRAPHIE.....	27

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

III-1 Introduction.....	31
III-2 Le complexe [Sr(H₂BTEC)(H₂O)₅].....	31
III-2-1 Préparation de [Sr(H ₂ BTEC)(H ₂ O) ₅].....	31
III-2-2 Caractérisation préliminaire	31
a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	31
b. Caractérisation morphologique de [Sr(H ₂ BTEC) (H ₂ O) ₅].....	32
III-2-3 Résolution de la structure [Sr(H ₂ BTEC) (H ₂ O) ₅].....	33
III-2-4 Description de la structure.....	36
III-2-4.1 L'unité asymétrique.....	36
III-2-4.2 Le polyèdre de coordination de strontium.....	37
III-2-4.3 Le groupement pyromellitate.....	38
III-2-4.5 Les liaisons hydrogène observées dans le complexe [Sr(H ₂ BTEC) (H ₂ O) ₅].....	39

III-2-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$	41
III-2-6 Décomposition thermique du $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$	43
III-2-7 Etudes de photoluminescence de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$	45
III-3 Le complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	46
III-3-1 Préparation de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	46
III-3-2 Caractérisation préliminaire	46
a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	46
b. Caractérisation morphologique de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	47
c. L'analyse par diffraction des rayons x sur poudre de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	48
III-3-3 Résolution de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	49
III-3-4 Description de la structure	51
III-3-4-1 Unité asymétrique du complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	51
III-3-4-2 Le polyèdre de coordination de strontium.....	54
III-3-4-3 Le groupement pyromellitate.....	55
III-3-4-4 La molécule d'eau.....	56
III-3-4-5 Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	57
III-3-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	61
III-3-6 L'analyse topologique.....	62
III-3-7 Décomposition thermique de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	63
III-3-8 Etudes de photoluminescence de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	65
III-3-9 Etude comparative.....	66
III-4 Conclusion	68
BIBLIOGRAPHIE	70

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

IV-1 Introduction	71
IV-2 Partie expérimentale	71
IV-2-1 Préparation de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	71
IV-2-2 Caractérisation préliminaire.....	71
a. Caractérisation par spectroscopie μ -Raman.....	71
b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	73
c. Caractérisation morphologique de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	74

d. L'analyse par diffraction des rayons x sur poudre de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	75
IV-3 Résolution de la structure $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	76
IV-4 Description de la structure	79
IV-4-1 Unité asymétrique du complexe $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	79
IV-4-2 Le polyèdre de coordination de strontium.....	81
IV-4-3 Le groupement pyromellitate.....	82
IV-4-5 Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	83
IV-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	85
IV-6 L'analyse topologique	86
IV-7 L'études de photoluminescence de la structure $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	87
IV-8 Analyse thermique	88
IV-9 Volumétrie d'adsorption d'azote de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$	89
IV-10 Relation structural	90
IV-11 Conclusion	91
BIBLIOGRAPHIE	93

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

V-1 Introduction	94
V-2 Le complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	94
V-2-1 Préparation de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	94
V-2-2 Caractérisation morphologique de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	94
V-2-3 Résolution de la structure.....	95
V-2-4 Description de la structure.....	97
V-2-4-1 Unité asymétrique du complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	97
V-2-4-2 Partie cationique $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	99
V-2-4-3 Partie anionique $[\text{H}_2\text{BTEC}]^{2-}$	100
V-2-4-4 Liaisons hydrogène.....	101
V-2-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	106
V-2-6 Etudes de photoluminescence de la structure $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	108
V-2-7 Décomposition thermique de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$	108
V-3 Le complexe $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$	110
V-3-1 Préparation $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$	110
V-3-2 Résolution de la structure.....	110
V-3-3 Description de la structure.....	113

V-3-3-1 Unité asymétrique du complexe $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$	113
V-3-3-2 Partie anionique.....	114
V-3-3-3 Le ligand BTEC.....	115
V-3-3-4 La partie cationique.....	116
V-3-3-5 Liaisons hydrogène.....	117
V-3-4 Surface d'Hirshfeld du composé $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$	122
V-4 Le complexe $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2) [\text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6] (\text{BTEC}). 3(\text{H}_2\text{O})$	124
V-4-1 Préparation de $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2) [\text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6] (\text{BTEC}). 3(\text{H}_2\text{O})$	124
V-4-2 Résolution de la structure.....	124
V-4-3 Description de la structure.....	127
V-4-3-1 Unité asymétrique.....	127
V-4-3-2 Entité cationique.....	128
V-4-3-3 Entité anionique.....	130
V-4-3-4 Liaisons hydrogène.....	131
V-4-4 Surface d'Hirshfeld du composé $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2) [\text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6] (\text{BTEC}). 3(\text{H}_2\text{O})$	135
V-5 Conclusion	137
BIBLIOGRAPHIE	139
Conclusions générales et perspectives	141
Annexes	
Publications	
Résumés	

Introduction générale

Introduction

Au fil du temps, les chercheurs ont élaboré des complexes qui servent de matières premières pour la synthèse de matériaux utilisés dans différents domaines, médical, pharmaceutique, chimie, matériaux. Certains processus biologiques fondamentaux pour le maintien de la vie font intervenir les complexes de coordination [1]. En médecine, de nombreux complexes métalliques ont été envisagés comme nouveaux agents thérapeutiques dans le domaine des anticancéreux, [2,3] Des complexes de type métal–ligand–biomolécule [4] sont utilisés comme radio-traceurs en scintigraphie (méthode d'imagerie médicale).

Les polymères de coordination, également connus sous le nom de ‘metal-organic coordination networks’ (MOCNs) ou ‘metal-organicframeworks’(MOFs), sont généralement des composés hybrides. Cependant, ce qui les distingue au plan structural c’est leur charpente infinie, construite sur des syntones supramoléculaires.

Ce type de système exploite la richesse structurale offerte à la fois par les liaisons de coordination et les liaisons hydrogènes. Au-delà de sept aspect, les sites de coordination, offrent une variété de propriétés physiques (magnétiques, électroniques, optiques)[5,6]pouvant s’exprimer au sein d’entités binoculaires, ou à l’échelle infinie. Cette particularité fait de la cristallographie des polymères de coordination, une chimie très variée suscitant intérêt et débat, et menant à de nombreux matériaux magnétiques, poreux présentant des propriétés catalytique , d’absorption, de séparation ou de stockage de gaz [7].

Nous considérons ici les ligands polycarboxylates (tétracarboxylates). Le groupe carboxylate peut présenter une grande variété de mode de coordination avec les métaux ; il peut être monodente, bidente, chélatant...

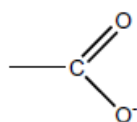


Figure 1 : la terminaison carboxylate.

A partir de 1995, l’utilisation des polycarboxylates dans la conception et la synthèse de polymères de coordination a très largement été développée par le groupe de Yaghi, à qui nous devons le terme MOF, pour Metal-OrganicFrameworks[8]. Depuis, de nombreux groupe de recherche se sont aussi intéressés aux polycarboxylates et à leurs dérivés [9].

Introduction générale

Nous nous sommes orientés vers des polycarboxylate et ont choisi comme ligand l'acide pyromellitique (ou 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, H₄BTEC) est l'un des ligands les plus utilisés ces dernières années dans la synthèse des complexes polynucléaires et de molécules étendues. Grâce à ses différents modes de coordination [7] et donc sa capacité à former de nombreux polymères de coordination avec différentes architectures [10]. Les huit atomes d'oxygène de H₄BTEC donnent accès à des modes possibles de liaison et de pontage de la fonction carboxylate [11-12]. Un grand nombre des nouvelles structures à base de pyromellitate a été obtenu en variant les modes de synthèse ou les réactifs ; dans une majorité de cas, ces réactions sont effectuées dans des conditions de synthèse hydrothermale. Dans ces conditions, les solubilités des espèces en présence sont exacerbées, ce qui favorise l'association en milieu liquide des réactifs entre eux (métal et ligand), puis la cristallisation des polymères de coordination. Les structures obtenues peuvent présenter des coordinations assez variées et imprévisible entre ion et carboxylates, peuvent permettre non seulement l'incorporation de ligands BTEC⁴⁻ tétraanioniques [11-20], mais aussi trianionique HBTEC³⁻ [21-22], dianionique H₂BTEC²⁻ [23] et des ligands H₃BTEC⁻ monoanioniques [24].

Ce manuscrit sera organisé en cinq chapitres, résume les travaux réalisés concernant la synthèse par voie hydrothermale, l'analyse par spectroscopie μ -Raman, l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse morphologique, l'analyse topologique, la surface de Hirshfeld, la structure cristalline, la photoluminescence et les multiples étapes de décomposition thermique des nouveaux polymères de coordination à base des alcalino-terreux (Sr^{II} et Mg^{II}) et ligand tetracarboxylique.

Le premier chapitre de cette étude est une synthèse bibliographique basée sur deux axes principaux : i) l'état de l'art des polymères de coordination. ii) les principaux résultats bibliographiques sur les composés à base du ligand acide pyromellitique ou 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H₄BTEC).

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse par voie hydrothermale, l'analyse par spectroscopie μ -Raman, l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse morphologique par MEB, l'analyse topologique, la surface de Hirshfeld, la structure cristalline, la photoluminescence et les multiples étapes de décomposition thermique de deux complexes à base de strontium avec le dianion pyromellitate. L'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de Bernstein, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des synthèses réalisées en présence de ligand pyromellitate. Un nouveau composé de formule $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ a été montré durant cette étude. La démarche d'optimisation de synthèse par voie hydrothermale, l'analyse par spectroscopie vibrationnelle, la caractérisation morphologique, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, la photoluminescence, et les multiples étapes de décomposition thermique de ce composé seront détaillés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre a porté sur la synthèse des composés hybrides à base de magnésium avec le ligand pyromellitique (H_4BTEC) et co-ligand pipérazine hexahydraté. La structure de ces complexes a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Des caractérisations par spectroscopie (IR), l'analyse morphologique par MEB, la surface de Hirshfeld, la photoluminescence ainsi que des analyses thermiques ont été réalisées sur certains complexes obtenus. Les techniques expérimentales sont détaillées dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Notre travail de thèse nous a permis de résoudre et de caractériser six nouveaux complexes des alcalino-terreux (Sr^{II} et Mg^{II}) à base de ligand tetracarboxylique et co-ligand pipérazine hexahydraté, il s'agit de:

- 1- $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$.
- 2- $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$.
- 3- $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$.
- 4- $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{BTEC})]$.
- 5- $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$.
- 6- $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BTEC}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$.

La partie cristallographique de cette thèse a fait l'objet de deux publications internationales (Acta Crystallographica 2017 et 2020).

Introduction générale

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. J. Lippard & J. M. Berg., *Principes de biochimie minérale*, De Boeck Supérieur, (1997).
- [2] H. Goitia., Y. Nieto., M. D. Villacampa., C. Kasper., A. Laguna & M. C. Gimeno., *Organometallics*, 32 (2013) 6069-6078.
- [3] A. Abebe & T. Hailemariam., *Bioinorganic chemistry and applications* (2016).
- [4] S. R. Banerjee., K. P. Maresca., L. Francesconi., J. Valliant., J. W. Babich & J. Zubietta., *Nuclear medicine and biology*, 32 (2005) 1-20.
- [5] D. Maspoch., D. Ruiz-Molina & J. Vicianá., *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 770-818.
- [6] G. Férey., *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 191-214.
- [7] R. Ryoo., S. H. Joo & S. Jun., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743-7746.
- [8] (a) P. Horcajada., C. Serre., M. Vallet-Regí., M. Sebban., F. Taulelle & G. Férey., *Angewandte Chemie International Edition*, 15 (2006) 5974-5948.
- (b) S. Keskin & S. Kızılel., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 1799-1812.
- (c) P. Horcajada., R. Gref., T. Baati., P. K. Allan., G. Maurin., P. Couvreur., G. Férey., R. E. Morris & C. Serre., *Chem Rev*, 12 (2012) 1232-1268.
- (d) Y. Wang., J. Yang., Y-Y. Liu & J-F. Ma., *Chemistry – A European Journal*, 19 (2013) 14591-1599.
- [9] O. M. Yaghi., H. Li & T. L. Groy., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 9096- 9101.
- [10] C. N. R. Rao., S. Natarajan & R. Vaidhyanathan., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 1466-1496.
- [11] O. Fabelo., J. Pasán., F. Lloret., M. Julve ; C. Ruiz-Pérez., *CrystEngComm*, 9 (2007) 815-827.
- [12] X-Y. Yu., J. Lu., J-H. Yu., X. Zhang., J-Q. Xu & T-G. Wang., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633 (2007) 490-494.
- [13] Y-H. Wen., Q-W. Zhang., Y-H. He & Y-L. Feng., *Inorg. Chem. Commun.*, 10 (2007) 543-546.
- [14] C. Ruiz-Perez., P. Lorenzo-Luis., M. Hernandez-Molina., M. M. Laz., F. S. Delgado., P. Gili & M. Julve., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 3873-3879.
- [15] L-K. Lu., Y-F. Chen., Y-H. Liu., Y-W. Cheng., R. T. Liao & Y-S. Wen., *Cryst. Growth Des.*, 5 (2005) 403-405.

Introduction générale

- [16] J. Yang., J-F. Ma., Y-Y. Liu., S-L.Li &G-L. Zheng., Eur. J. Inorg. Chem, (2005) 2174-2180.
- [17]S. V.Ganesan.,P. Lightfoot &S.Natarajan., Solid State Sci, 6 (2004) 757-762.
- [18]H.Kumagai., C. J.Keper&M.Kurmoo., Inorg. Chem, 41(2002) 3410-3422.
- [19]H. K. Liu., T. H. Tsao., C.-H.Lin.,V. Zima, Cryst.Eng. Comm, 12 (2010) 1044 -1047.
- [20]F. Luo&S. R. Batten., Dalton Trans, 39 (2010) 4485-4488.
- [21] L-P.Zhang., J-F.Ma., J.Yang., Y-Y.Pang &J-C.Ma., Inorg. Chem, 49 (2010) 1535-1550.
- [22] A.Majunder., V.Gramlich., G. M.Rosair., S. R.Batten., J.D.Masuda., M. S.El Fallah., J.Ribas., J.P.Sutter., C. Desplanches&S.Mitra, Cryst. Growth Des6(2006) 2355-2368.
- [23] O.Felix., M. W. Hosseini& A. De Cian., Solid State Sci, 3 (2001)789-793.
- [24]N. Zhang., M. X. Li., Z.-X.Wang.,M. Shao &S. R. Zhu., Inorg. Chim.Acta, 363 (2009) 8-14.

Chapitre I: Techniques expérimentales

Chapitre I: Techniques expérimentales

I-1 Techniques de synthèse des complexes

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

I-2 Caractérisations des complexes

I-2-1 Diffraction des Rayons X sur monocristal

L'analyse par diffraction des rayons X des produits synthétisés a été effectuée à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'université Frères Mentouri Constantine 1 sur un diffractomètre Bruker APEX II, ainsi qu'à laboratoire de chimie inorganique de l'université Oviedo, Espagne sur un diffractomètre Agilent Gemini CCD (Figure I-1).

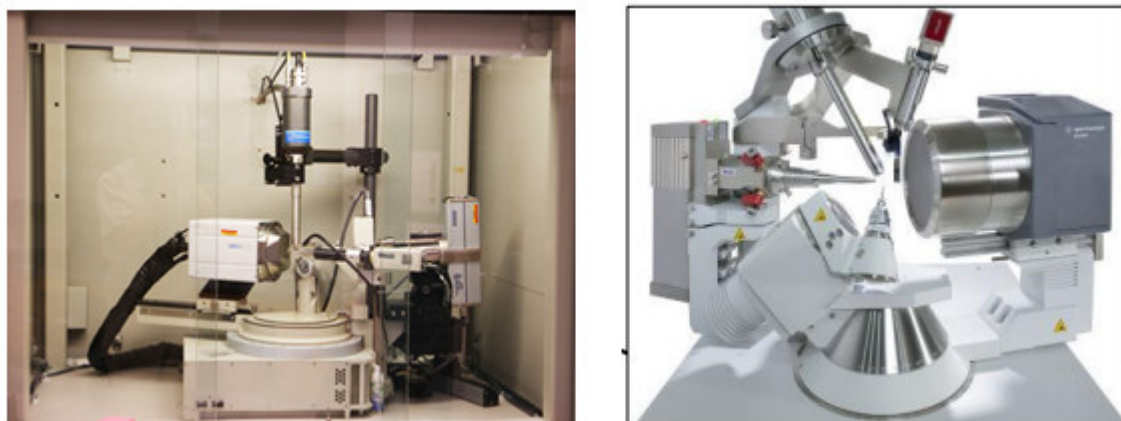


Figure I-1 : *Deux Diffractomètres monocristal utilisés :
Bruker APEX II (gauche) et Agilent Gemini (droite).*

Le diffractomètre Bruker Apex II est constitué d'un générateur [$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$]. Ces dispositifs offrent un flux intéressant et très ponctuel (de l'ordre de $100 \mu\text{m}$) permettant l'étude de cristaux de très petite taille (jusqu'à environ $10 \mu\text{m}$ selon la composition chimique). Le goniomètre à 4 cercles de géométrie 'kappa' permet une grande liberté dans le positionnement de l'échantillon au cours d'une même collecte. Le détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de 62 mm^2 et avec des distances cristal – détecteur pouvant être réduites jusqu'à 38 mm . 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

Chapitre I: Techniques expérimentales

d'un ordinateur fonctionnant sous le système Windows XP. La collecte des intensités ainsi réalisée permet la résolution de la structure de ces monocristaux.

La collecte des données des restes structures a été réalisée à 293 K sur un diffractomètre Agilent Gemini CCD, en utilisant un rayonnement CuK α . Les images ont été collectées à une distance fixe cristal-détecteur de 55 mm, en utilisant la méthode d'oscillation, avec une oscillation de 1° et un temps d'exposition variable par image.

I-2-2 Déterminations structurales

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

Les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide du programme SIR2002 [2]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x , y , z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F_2 , à l'aide du programme SHELXL-97 [3]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [4]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [5]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [6].

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

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

où:

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

Chapitre I: Techniques expérimentales

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

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

Les analyses DRX sur poudre ont été réalisées à température ambiante un diffractomètre X PANalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation $K\alpha$ du Cuivre ($1,54056 \text{ \AA}$), dans le domaine angulaire de $5,00-60,00^\circ$ en (2θ) avec un pas de $0,013^\circ$ (en 2θ) et un temps de comptage de 50 secondes par pas (**Figure I-2**).

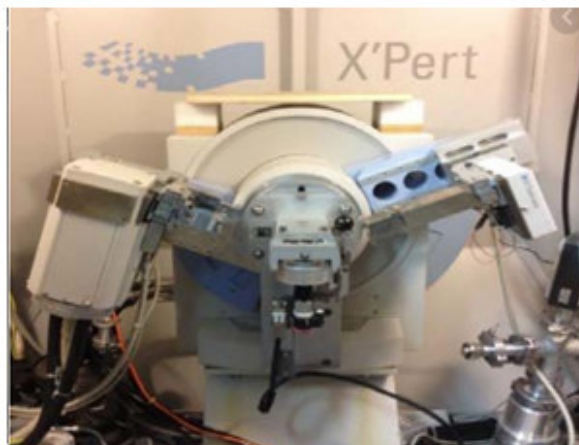


Figure I-2 : *Diffractomètre X'pert Philips.*

I-2-4 La spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'université des Frères Mentouri Constantine 1 sur un spectrophotomètre de Fourier JASCO 6300 dans le domaine $600-4000 \text{ cm}^{-1}$ (**Figure I-3**).



Figure I-3 : *Spectrophotomètre IR JASCO 6300*

Chapitre I: Techniques expérimentales

I-2-5 Spectroscopie μ -Raman

Le spectre μ -Raman du composé synthétisé a été acquis à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER 'Senterra'R200-L Raman microspectrometer ($\lambda = 532$ nm, 2 mW) entre 100-4000 cm^{-1} (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie, Université Constantine 1). (Figure I-4).



Figure I-4 : Spectrophotomètre μ -Raman

I-2-6 Microscopie électronique à balayage MEB

Les micrographies et la microanalyse des échantillons ont été enregistrées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL-6610LV fonctionnant à 30 kV couplé à un système de microanalyse Oxford X-Max (EDX) (Université Oviedo, Espagne) (Figure I-5).



Figure I-5: Microscopie électronique à balayage JEOL-6610LV.

Chapitre I: Techniques expérimentales

I-3 Analyse topologique

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

I-4 Mesures d'adsorption de gaz

La technique d'adsorption / désorption d'azote permet de caractériser les propriétés texturales des matériaux, c'est à dire : la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. La forme de l'isotherme permet de déterminer le type de porosité. Il existe, selon la classification IUPAC établie en 1985, six types d'isothermes (Figure I-6) [7].

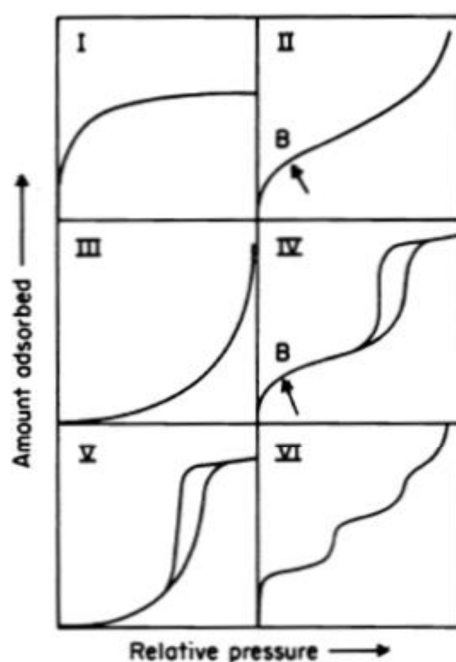


Figure I-6: Types d'isothermes selon la classification de IUPAC.

Chapitre I:Techniques expérimentales

Le type I décrit les solides microporeux, les types II et III décrivent les solides macroporeux, les types IV et V décrivent les solides mésoporeux et le type VI décrit les solides présentant une multi-porosité.

La première théorie modélisant le phénomène d'adsorption physique est celle de Langmuir, utilisant un modèle monomoléculaire [8]. La théorie la plus générale est celle de Brunauer, Emmet et Teller (théorie B.E.T.)[9], applicable à l'adsorption multimoléculaire.

Les isothermes d'adsorption/désorption de diazote à 77 K ont été réalisées sur un appareil BelSorp Mini (BEL Japan). Avant analyse, l'échantillon (environ 100mg) a été dégazé sous vide primaire pendant 6 à 12 h à la température désirée pour éliminer les espèces physisorbées à la surface du solide. La mesure du volume mort a été faite avec de l'hélium après 4 à 6 heures sous vide primaire à température ambiante.

I-5 Autres techniques expérimentales

I-5-1Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

Un TGA / SDTA851 de Mettler-Toledo (Université Oviedo, Espagne) a été utilisé pour l'analyse thermique dans une atmosphère dynamique d'azote (50 ml / min) à une vitesse de chauffage de 10 ° C / min. Dans ce cas, ca. 10 mg d'échantillon de poudre ont été traités thermiquement. La courbe thermogravimétrique obtenu au cours de la décomposition de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ a été réalisée au laboratoire de thermodynamique et traitements de surface des Matériaux de l'Université Constantine à l'aide d'une thermobalance NETZSCH STA 449F3 sous courant d'azote entre la température ambiante et ~1273 K.(Figure I-7).



Figure I-7 : Deux thermobalances utilisés :

TGA / SDTA851 de Mettler-Toledo (gauche) et NETZSCH STA 449F3 (droite).

Chapitre I: Techniques expérimentales

I-5-2 Mesures de luminescence à l'état solide

Les études de photoluminescence des structures obtenus ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluoromètre standard Edinburgh Instruments FLSP920 (Université Oviedo, Espagne), ayant une lampe Xe de 450 W comme source d'excitation. L'échantillon a été placé entre deux plaques de quartz placées à 45° du faisceau incident et du détecteur (**Figure I-8**).

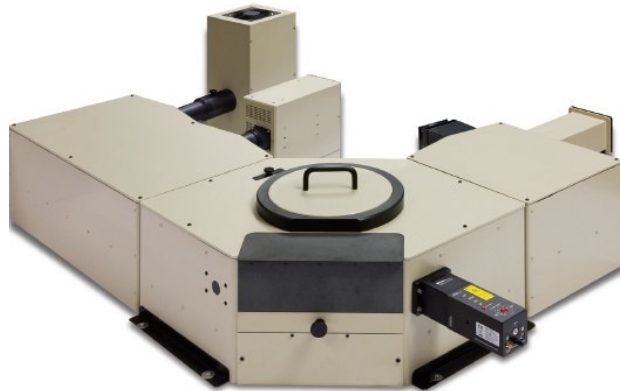


Figure I-8: Spectrofluoromètre FLSP920.

I-6 Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse par voie hydrothermale est la méthode utilisée pour ces travaux. Des paramètres de synthèse plus précis sont donnés par la suite pour chaque nouvelle phase pour le but d'obtenir des monocristaux pour des études par diffraction des rayons X sur monocristal. Elle consiste à faire réagir les sels ou les hydroxydes en milieu aqueux à une température supérieure à 100°C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. La solution obtenue est donc placée dans une bombe hydrothermale. Les bombes utilisées (fabrication locale) permettent de travailler jusqu'à 200°C et sous pression autogène qui atteint environ 10 atmosphères à cette température (**Figure I-9**).



Figure I-9 : Autoclave utilisé au laboratoire pour les synthèses hydrothermales.

Chapitre I: Techniques expérimentales

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, A51 (1995) 33.
- [2] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36, (2003), 1103.
- [3] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen (1997).
- [4] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 563.
- [5] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837.
- [6] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Version 2.1e. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [7] K. S. W. Sing., D. H. EVERETT., R. A. W. HAUL., L. MOSCOU., R. A. PIEROTTI., J. ROUQUEROL & T. SIEMIENIEWSKA, *Pure and Applied Chemistry*, 57(1985) 603-619.
- [8] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (1916) 2221-2295.
- [9] S. Brunauer., P. H. Emmett & E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.

Chapitre II : Généralités

Chapitre II: Généralités

Au cours de ces quinze dernières années, le nombre de publications concernant les polymères de coordination a considérablement augmenté, grâce, notamment, à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications éventuelles.

L'expression «polymère de coordination» a été employée pour la première fois en 1967 par J. C. Bailar alors qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. Il énuméra alors les différentes caractéristiques auxquelles devaient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques [1].

II-1 Caractéristiques des polymères

Les polymères de coordination, encore appelés «Metal-organic coordination networks» (MOCNs) ou «Metal-organic frameworks» (MOFs), dans le cas de structures ordonnées [2], sont des systèmes infinis construits à partir d'ions métalliques et de ligands organiques. Ils peuvent s'étendre dans une, deux ou trois dimensions (respectivement 1D, 2D ou 3D) (Figure II-1) via des liaisons de coordination mais aussi des liaisons chimiques faibles telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van de Waals ou les interactions π - π [3].

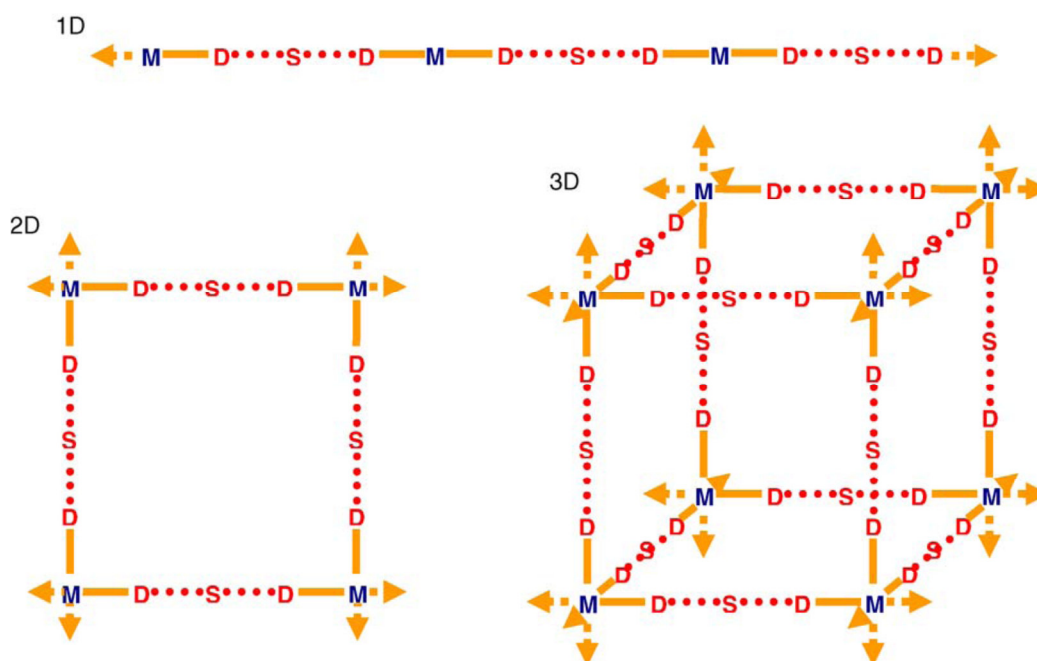


Figure II-1 : Dimensionnalité des polymères de coordination (M, ion métallique ; D, groupement donneur du ligand ; S, espaceur au sein du ligand [2]).

Chapitre II: Généralités

Les polymères de coordination doivent répondre à certains critères. Tout d'abord, le ligand organique doit posséder au moins un atome de carbone et jouer le rôle de «pont» entre les ions métalliques, généralement désignés en tant que «nœuds» du réseau (Figure II-1) [2]. Le ligand organique joue un rôle très important dans l'élaboration de polymères de coordination, et permet notamment une grande diversité de topologies et d'applications éventuelles.

II-1-1 Eléments constitutifs

Les polymères de coordination sont constitués de quatre éléments de base («nœuds» du réseau, élément pontant, molécules de solvant et contre-ions), ayant chacun une grande influence sur les caractéristiques et les propriétés du composé final.

a. Ion métallique

Les métaux de transition sont les métaux les plus utilisés pour la mise au point de polymères de coordination.

Les systèmes à base de lanthanides ont été moins étudiés [3, 4, 5], probablement à cause des plus grandes difficultés de contrôle de leur sphère de coordination.

Cependant, le couplage de leur nombre de coordination élevé et de leurs propriétés photophysiques, magnétiques ou catalytiques permet la formation de structures originales et variées [6] présentant de nombreuses fonctionnalités.

b. Ligand organique

Dans les polymères de coordination, le ligand joue le rôle de «pont» entre les ions métalliques. Pour que l'expansion infinie soit possible, le ligand doit être multidentate. Ses autres caractéristiques vont avoir des conséquences très importantes sur la structure ainsi que sur les propriétés du réseau final. Ainsi, par exemple, sa longueur va déterminer la distance entre les sites de coordination et son architecture va favoriser la formation de réseaux plus ou moins flexibles, de dimensionnalités différentes. S'il possède des substituants (dérivés halogénés, cycles aromatiques, chaînes alkyles...), ces derniers pourront interagir avec les autres molécules présentes au sein du réseau, par liaisons faibles. Les ligands organiques les plus communément utilisés pour la mise au point de polymères de coordination sont présentés Figure II-2. La grande majorité de ces ligands est rigide et de type hétérocyclique. A contrario, très peu de polymères de coordination ont été synthétisés à l'aide de ligands flexibles, probablement à cause du moindre contrôle pouvant s'exercer avec de tels ligands [7].

Chapitre II: Généralités

c. Métalloligand

Un deuxième type de «pont» est parfois utilisé pour relier les ions métalliques : les métalloligands. Ces derniers sont des systèmes hybrides organiques-inorganiques, en général composés d'un ou plusieurs ligands organiques et d'un ion métallique.

L'addition d'un deuxième ion métallique permet alors l'assemblage de complexes infinis (Figure II-3). Les métalloligands présentent le grand avantage de pouvoir mettre au point des polymères hétérométalliques dont les propriétés sont plus facilement contrôlées [8, 9, 10].

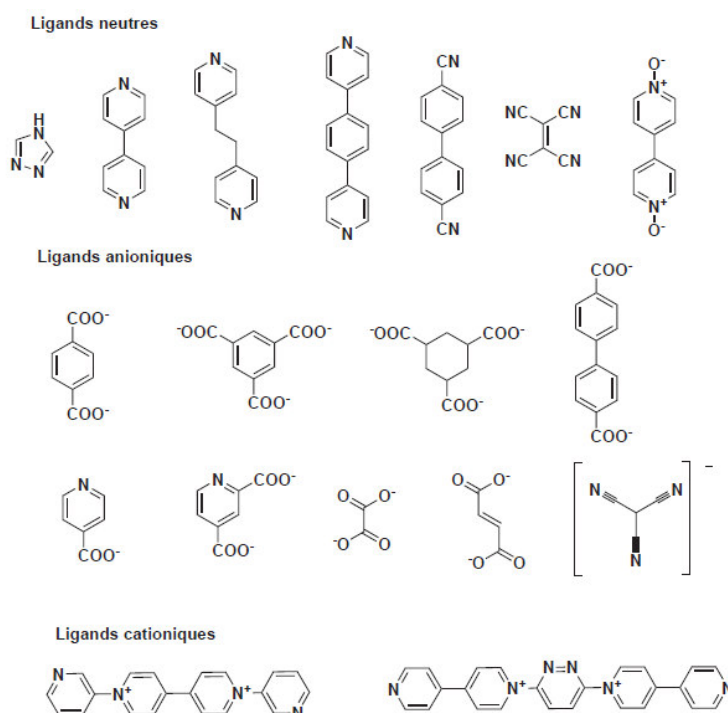


Figure II-2 : Ligands organiques les plus communs pour les polymères de coordination [6].

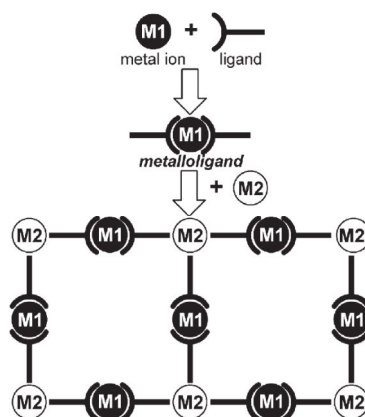


Figure II-3 : Représentation schématique de la synthèse de polymères hétérométalliques à partir de métalloligands.

d. Contre-ions

Selon leur nature plus ou moins coordinante, ils peuvent influencer l'environnement de l'ion métallique mais aussi la structure globale du polymère, en interagissant avec ce dernier par des liaisons faibles ou en jouant le rôle de molécules hôtes dans des cavités du réseau. Les polymères de coordination possédant des anions au sein de leur chaîne peuvent présenter des propriétés d'échange d'anions.

e. Molécules de solvant

Souvent, elles co-cristallisent, augmentant de ce fait le nombre d'interactions faibles possibles avec le réseau polymérique. Elles jouent un rôle crucial lors de la mise au point de composés poreux, en emplissant les cavités de ces derniers.

Le processus d'assemblage des polymères de coordination est donc principalement dirigé par les liaisons de coordination entre l'ion métallique et le ligand organique. Mais les liaisons plus faibles (liaisons hydrogène, de Van der Waals, interactions π - π) jouent aussi un rôle essentiel sur la formation du réseau final.

II-1-2 Motifs des polymères de coordination

Nous avons vu précédemment que les polymères de coordination pouvaient présenter des structures à 1, 2 ou 3 dimensions. Les principaux motifs des structures obtenues avec des métaux d sont présentés Figure II-4. Dans tous les cas, la géométrie du ligand ainsi que le mode de coordination de l'ion métallique jouent un rôle primordial.

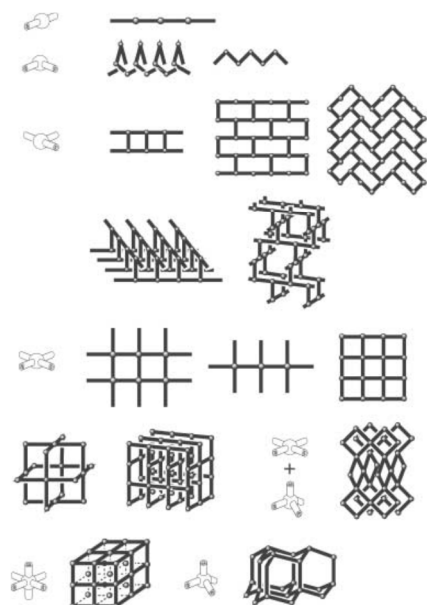


Figure II-4 : Principaux motifs de polymères de coordination construits à partir des différents nœuds

II-1-3 Synthèse et caractérisation

La plupart des polymères de coordination n'existe qu'à l'état solide ; ils sont en général insolubles dans les solvants organiques les plus communément utilisés au laboratoire et se décomposent en fragments oligomériques par dissolution. Ainsi, leur structure est essentiellement déterminée par diffraction des rayons X.

Deux méthodes de synthèse principales peuvent être répertoriées dans la littérature pour l'obtention de monocristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X [7].

a. Méthode hydrothermale

A l'origine, cette méthode était utilisée pour la synthèse de zéolithes, mais elle a été largement employée pour la mise au point de polymère de coordination. La synthèse se fait généralement à haute température (120-260 °C) et sous atmosphère pressurisée afin de bénéficier de l'autoassemblage du polymère à partir de précurseurs solubles. Cette méthode de synthèse est très efficace pour l'obtention de monocristaux mais elle ne laisse pas un grand champ de manœuvre quant au contrôle des espèces formées.

La méthode micro-onde, fondée sur le même principe que la méthode précédente, reste encore peu exploitée. Elle permet de réduire les temps de réaction et de cristallisation de manière

Chapitre II: Généralités

drastique, et surtout de favorise la formation de composés ne pouvant pas être obtenus par la méthode hydrothermale traditionnelle.

b. Autoassemblage en conditions douce

La méthode de diffusion lente est communément employée pour l'obtention de monocristaux. Deux types de diffusion sont possibles :

- diffusion de contre-solvant
- diffusion lente des réactifs

La diffusion à travers des gels est parfois utilisée, essentiellement pour ralentir le processus de diffusion.

Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de cristallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou les solvants...). En revanche, l'obtention de monocristaux dans ces conditions est plus difficile.

II-2 Applications des polymères de coordinations

L'intérêt croissant porté aux polymères de coordination est lié à leur capacité des matériaux multifonctionnels présentant des structures originales et des propriétés optiques, magnétiques ou catalytiques [6, 7, 11, 12].

II-2-1 Composés poreux

Depuis la découverte des excellentes propriétés des zéolites aluminosilicates et de leurs applications dans les domaines d'échange d'ions, de séparation et de catalyse [13, 14], la science des matériaux poreux connaît un énorme succès, en parallèle des progrès réalisés avec les composés purement inorganiques, l'intérêt des polymères de coordination pour la synthèse de matériaux poreux a émergé au début des années 1990. Un des exemples les plus représentatifs de polymère de coordination poreux est la famille de complexes découverts par Yaghi et ses collaborateurs [15, 16], formés par des clusters de zinc octaédriques ZnO_4 représentés en bleu sur la Figure II-5 et reliés entre eux par des ligands rigides et linéaires possédant des groupements carboxylates.

Des structures robustes présentant diverse tailles de pores (de 3,8 à 28,8 Å) et diverse fonctionnalités ont été obtenues en changeant la longueur et la nature des ligands. Cette méthode de synthèse rationnelle a alors ouvert la voie à la synthèse de très nombreux composés poreux « modulables ».

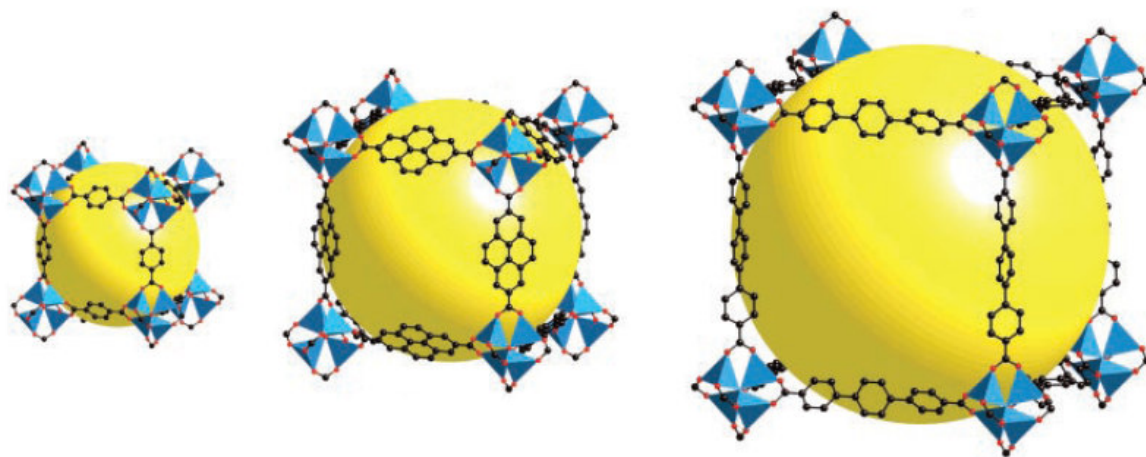


Figure II-5 : Exemple de structure des composés IRMOF-n mis au point par Yaghi et ses collaborateurs [16]. La sphère jaune représente le plus grand volume interne disponible au sein de la structure.

a. Définition

Les composés poreux traditionnels sont des zéolites possédant des cavités qui permettent le passage réversible de molécules hôtes.

Les polymères de coordination sont des réseaux cristallins possédant des cavités remplies par des molécules neutres (molécule de solvant) ou des contre-ion. Si les molécules neutres peuvent être enlevées, le composé est considéré comme étant poreux. Ainsi, une des difficultés majeures lors de la synthèse de polymère de coordination poreux est la stabilité de la structure lors de l'enlèvement des molécules hôtes. En effet, la plupart des réseaux possédant des cavités perdent leur cristallinité, changeant de phase ou encore s'effondrent lors de la perte des molécules hôtes (Composés de 1ère génération). La désorption et l'absorption réversible de ces molécules sans effondrement du réseau, bien connues pour les zéolites, sont encore assez rares pour les composés de coordination.

Deux familles de composés poreux peuvent être répertoriées (Figures II-6) [17] :

Composés de 2ème génération : la structure de ces composés reste intacte lors de la perte ou de la réabsorption de molécules hôtes.

Composés de 3ème génération : les polymères de 3^{ème} génération sont des composés flexibles présentant un changement de structure dynamique en réponse à un stimuli externe.

Chapitre II: Généralités

Ces derniers connaissent un succès croissant car leur flexibilité leur permet de présenter des propriétés catalytiques ou des propriétés d'absorption encore très sélectives [4, 5, 18].

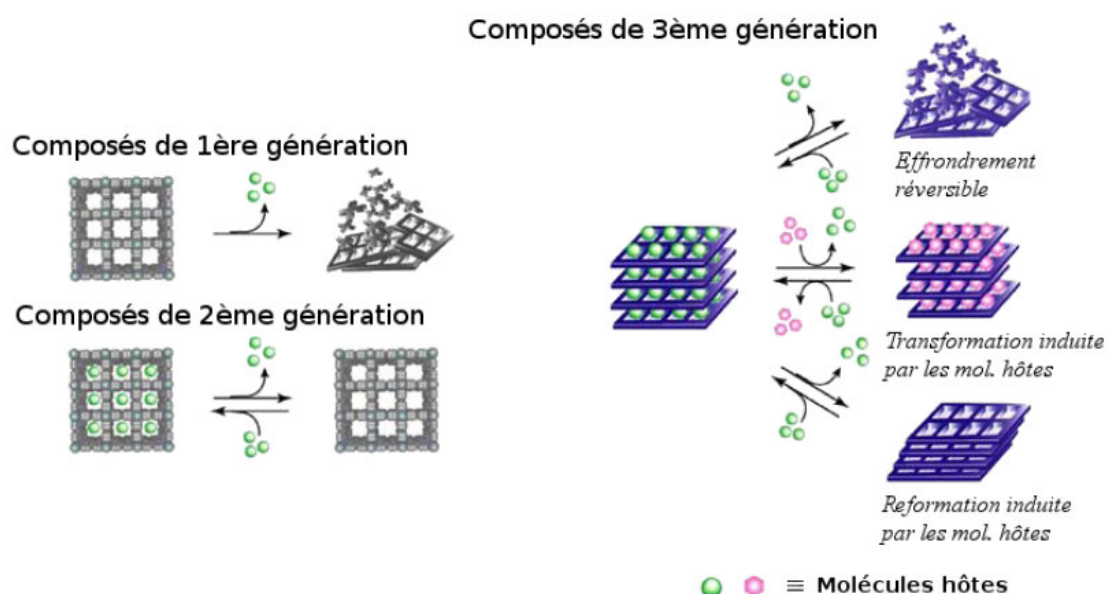


Figure II-6 : Représentation des différentes générations de polymères poreux [17].

b. Composés flexible

L'intérêt est, ici, de mettre au point des matériaux capables de changer leur structure en réponse aux molécules hôtes introduites. Une représentation schématique du concept est présentée Figure II-7.

Cette flexibilité de la structure est primordiale pour une meilleure reconnaissance moléculaire [19, 20, 21]. Elle a permis très récemment au groupe de Férey de reporter le premier exemple de polymère poreux et flexible pouvant délivrer de l'ibuprofène de façon contrôlable [22].

Dans la plupart des cas, la flexibilité des polymères est liée aux diverses interactions existant au sein de la structure telles que des liaisons hydrogène [23] ou des interactions π - π ou CH- π [21].

L'utilisation de ligands flexibles reste encore peu employée à ce jour du fait des risques d'interpénétration conduisant à la formation des petits pores ou des composés non poreux.

Chapitre II: Généralités

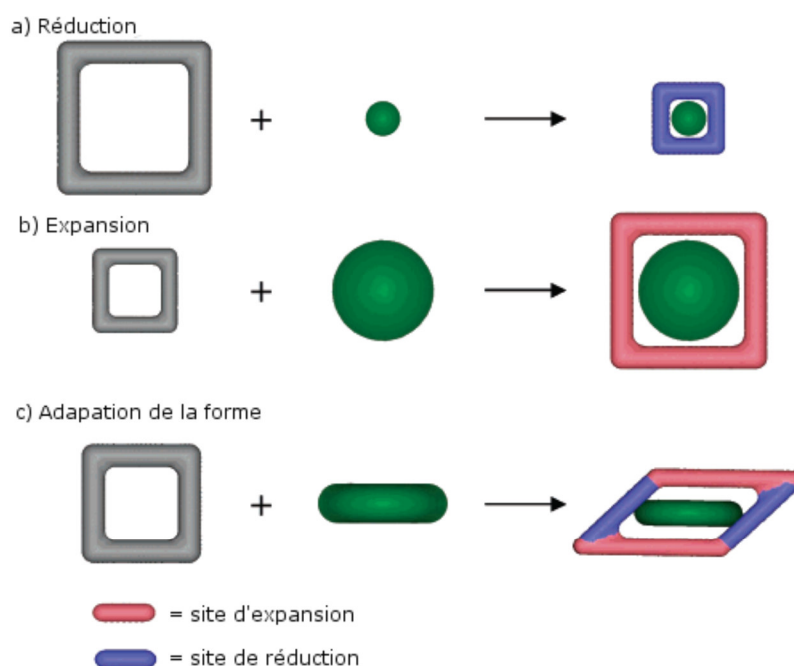


Figure II-7 : Représentation schématique de polymères poreux dont la taille des pores s'adapte aux molécules hôtes.

Très récemment, le groupe de Kitagawa a mis au point un polymère de coordination $\{[Ln(tci)(H_2O)] \cdot 4H_2O\}_n$ à 3D avec le ligand flexible tris(2-carboxyethyl) isocyanurate (tci) représenté Figure I-8. Ce polymère montre un changement structural réversible lorsque les molécules d'eau de cristallisation sont enlevées. Grâce aux liaisons hydrogène formées entre le ligand et les molécules de solvant, le complexe montre une absorption sélective envers l'eau et le méthanol par rapport à l'acétonitrile [24].

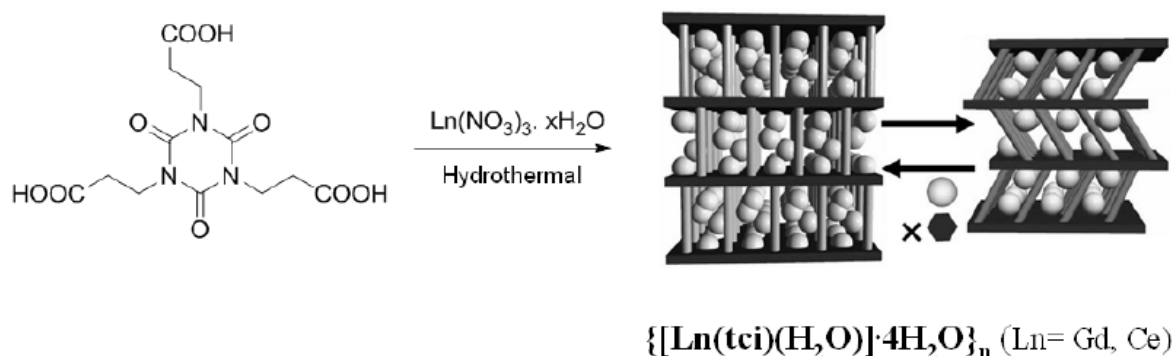


Figure II-8 : Sorption sélective de molécule hôte par une transformation structurale dynamique du polymère $\{[Ln(tci)(H_2O)] \cdot 4H_2O\}_n$

Chapitre II: Généralités

II-2-2 Composés luminescents

Les polymères de coordination luminescents sont des candidats très intéressants pour la mise au point de diodes électroluminescentes [25]. En effet, l'incorporation de composés polymériques au sein de la couche émettrice de matériaux électroluminescents présente plusieurs avantages :

- grande résistance thermique
- contrôle de la distance entre les métaux par le ligand organique

Le contrôle de la distance intermétallique est primordial pour éviter la désactivation de la luminescence pouvant être provoquée par des transferts énergétiques. En revanche, la faible solubilité des polymères de coordination limite encore leur déposition de manière efficace au sein de la couche d'émission. La mise au point de polymère de coordination couplant à la fois des propriétés de porosité et de luminescence est extrêmement intéressante pour le développement de sondes luminescentes spécifiques. Les exemples restent encore peu nombreux du fait des difficultés liées à la synthèse de tels composés. Cependant, le groupe de Yaghi a reporté la synthèse d'un polymère de terbium $[Tb_2(BDC)_3]$ (BDC= 1,4-benzène dicarboxylate) où le métal possède un site vacant et peut de ce fait réabsorber des molécules d'eau ou d'ammoniaque pour donner les composés $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4]$ et $[Tb_2(BDC)_3(NH_4)_4]$ présentant des temps de luminescence différents [26]. Chandler et ses collaborateurs ont mis au point une méthode de synthèse de composés hétérométalliques Na/Ln et Ba/Ln, microporeux et luminescents, par autoassemblage à partir des métalloligands luminescents $[LnL_4]^{5-}$ ou $[LnL_3]^{3-}$ (L = 4,4'-disulfo-2,2'-bipyridine-N, N4-dioxyde) (Figure II-9) [9, 10].

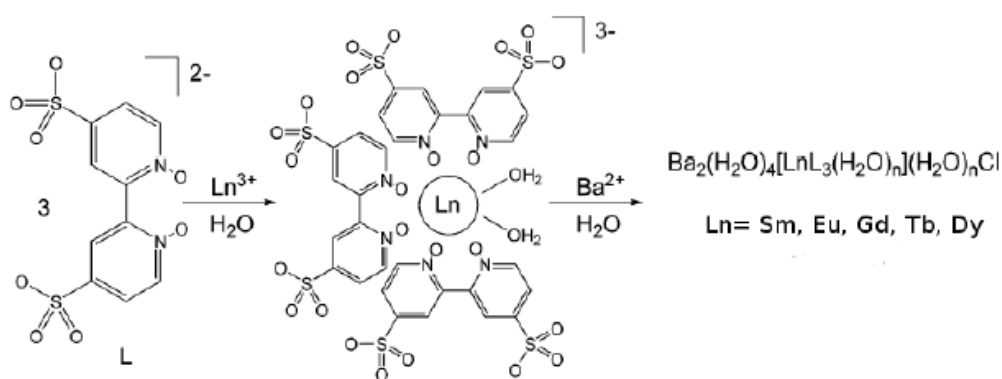


Figure II-9 : Exemple de la méthode de synthèse de polymères microporeux employée par Chandler et al. [9]

Chapitre II: Généralités

Par ailleurs, très récemment, des polymères luminescents capables de détecter des molécules de solvant [27], d'anions [28], ou de cations [29] ont été reportés. Cependant, la plupart des études de photoluminescence des polymères de coordination restent qualitatives et restreintes à la présentation des spectres d'émission. Ceci est en partie lié au fait que l'accent est encore beaucoup mis sur la synthèse des composés et non sur leurs propriétés finales.

II-3 Conception des ligands

La majorité des polymères de coordination à base d'alcalino-terreux est préparée à partir de ligands organiques rigides et de faible denticité. Les alcalino-terreux montrant peu de préférence quant à leur nombre ou géométrie de coordination, leur structure finale du complexe reste, dans ces cas, très difficile à prévoir, empêchant de ce fait une étude systématique de la relation structure-propriétés. Par ailleurs, la faible denticité du ligand conduit souvent à la coordination de molécule de solvant, pouvant résulter à la désactivation de la luminescence et à une plus faible stabilité thermique liée aux changements structurels considérables associés au retrait de ces molécules.

II-3-1 L'acide pyromellitique (H₄BTEC)

L'acide pyromellitique ou 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H₄BTEC) fait partie de la famille de l'acide carboxylique de formule brute C₁₀H₆O₈. La structure de l'acide pyromellitique dihydraté a été déterminée à partir des données de diffraction des RX sur monocristal par Takusagawa en 1971[30] (Figure II-10). De nombreux matériaux hybrides ont été synthétisés à partir de cet acide dont les structures décrites dans la littérature sont de dimensionnalités variées. L'acide pyromellitique peut former un monoanion (a) et un dianion (b) et un trianion (c) et un tétranion (d) par déprotonation des groupements hydroxy (Figure II-11).

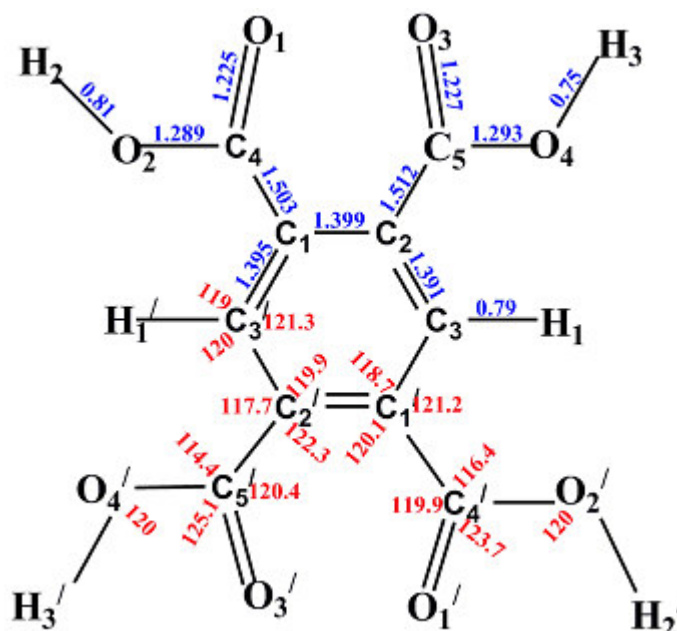


Figure II-10 : Les longueurs de liaison (Å) et les angles (°) dans l'anion pyromellitate.

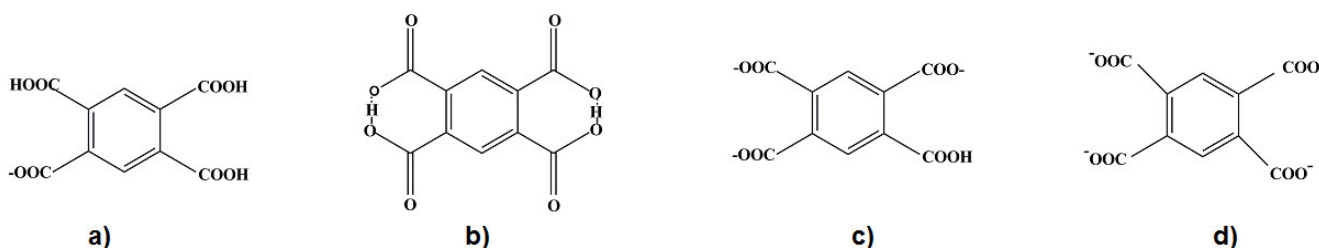


Figure II-11: Les différents anions de l'acide pyromellitique.

I-3-2 Mode de coordination de l'acide pyromellitique

Le ligand H₄BTEC présente quatre groupements hydroxy qui peuvent être complètement ou partiellement déprotoné, induisant beaucoup des modes de coordination et des structures intéressantes avec dimensions plus élevées. De plus, il peut agir non seulement comme accepteur de liaison hydrogène mais aussi comme donneur liaison hydrogène pour former de nouvelles structures étendues par interactions de liaison hydrogène. La Figure II-12 montre les différents modes de coordination du ligand H₄BTEC qui peut se comporte comme monodentate [31],

Chapitre II: Généralités

bidentate [32-33], tétradentate [34-37], hexadentate [38-40], hépatdentate [43], octadentate [38, 42-44], décadentate [39, 44], dodécadentate [39, 44] ou bis-octadentate [45].

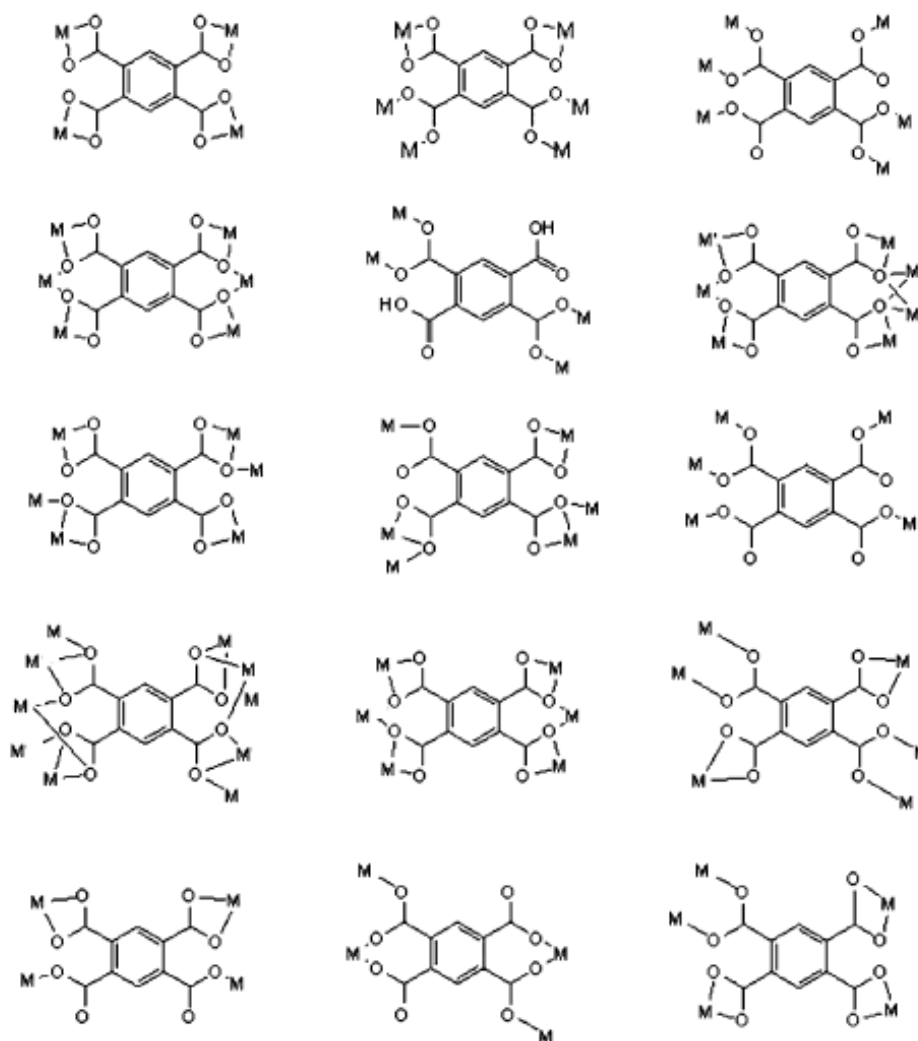


Figure II-12: Les différents modes de coordination du ligand H_4BTEC .

II-3-3 Des complexes avec le ligand pyromellitique

Au cours de notre étude, le ligand le plus utilisé a été la molécule 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H_4BTEC). Le ligand H_4BTEC a été largement étudié dans le cadre de synthèses de complexes polynucléaires et de molécules étendues. On retrouve dans la littérature des complexes mononucléaires à base de métaux de transition [46-50] et de lanthanides [51-54].

On voit donc que la littérature fait état de nombreuses recherches entre la 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate et des métaux de transition car la coordination autour des éléments d est bien connue et définie. Quelques composés d'alcalino-terreux sont recensés, comme le calcium [55], le magnésium [56-59], le strontium [60], et le baryum [61]. Le 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acide présente quatre sites de coordination après déprotonation des groupements hydroxy.

Chapitre II: Généralités

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Marchal, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2009.
- [2] C. Janiak, *Dalton Trans.*, (2003) 2781-2804.
- [3] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 2127-2157.
- [4] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 191-214.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura & S-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 116 (2004) 2388-2430.
- [6] R. J. Hill, D-L. Long, P. Hubberstey, M. Schröder & N. R. Champness, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2414-2419.
- [7] S. Kitagawa & S. Noro, *Comprehensive Coordination Chemistry.*, 7 (2004).
- [8] R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andriu, J-P. Costes, B. Donnadieu & S. Shova, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 178-203.
- [9] B. D. Chandler, D. T. Cramb & G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 10403-10412.
- [10] B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb & K. H. Shimizu, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 4467-4473.
- [11] S. N. Semenov, A. Y. Rogachev, S. V. Elisseva, C. Pettinari, F. Maechetti, A. A. Droedov & S. I. Troyanov, *Chem. Commun.*, (2008) 1992-1994.
- [12] C. L. Cahill, D. T. Lill & M. Frish, *CrystEngComm.*, 9 (2007) 15-26.
- [13] T. K. Maji, G. Mostafa, H.-C. Chang & S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, (2005) 2436-2438.
- [14] A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 559-614.
- [15] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe & O. M. Yaghi, *Nature.*, 402 (1999) 276-279.
- [16] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe & O. M. Yaghi, *Science.*, 295 (2002) 469-472.
- [17] S. Kitagawa & M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 1739-1753.
- [18] C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, (2006) 695-700.
- [19] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk & G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 7751-7754.

Chapitre II: Généralités

- [20] K. Uemura, R. Matsuda & S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2420-2429.
- [21] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Flinchuk & G. Férey, *Science.*, 315 (2007) 1828-1831.
- [22] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-regi, M. Sebban, F. Taulelle & G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 6774-6780.
- [23] S. Kitagawa & K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 109-119.
- [24] S. K. Ghosh, S. Bureekaew & S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 3403-3406.
- [25] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita & S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2607-2614.
- [26] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Feher, D. Kelley & O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1651-1657.
- [27] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jorda, H. Garcia, D. Ananias, L. D. Carlos & J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 1080-1083.
- [28] K.-L. Wong, G.-L. Law, Y.-Y. Yang & W.-T. Wong, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 1051-1054.
- [29] W. Liu, T. Jiao, Y. Li, Q. Liu, M. Tan, H. Wang & L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 2280-2281.
- [30] F. Takusagawa, K. Hirotsu & A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44 (1971) 1274-1278.
- [31] D. Sun., R. Cao., W. Bi., J. Weng., M. Han & Y. Liang., *Inorg. Chim. Acta*, 375 (2004) 991-1001.
- [32] O. Fabelo., J. Pasan., L. Canadillas-Delgado., F. S. Delgado., A. Labrador., F. Loret., M. Julve & C. Ruiz-Pérez., *Cryst. Growth Des*, 8, 11 (2008) 3948-3957.
- [33] X.Y. Gong & L. Zhang., *Acta Cryst.* E67 (2011) m736-m737.
- [34] Q. B. Bo., Z. X. Sun., Y. L. Sheng., Z. W. Zhang., G. X. Sun., C. L. Chen., Y. X. Li., *Inorg. Organomet. Polym*, 16 (2006) 241-248.
- [35] T. Loiseau., H. Muguerra., M. Haouas., F. Tautelle., G. Férey., *Solide State Sciences*, 7 (2005) 603-609.
- [36] C. Volkringer., T. Loiseau., N. Guillou., G. Férey., M. Haouas., F. Tautelle., N. Audebrand., I. Margiolaki., M. Burghammer & C. Riekel., *Cryst. Growth Des*, 9 (2009) 2927-2936.

Chapitre II: Généralités

- [37] J. Jaber., F. Charbonnier & R. Faure., *J. Chem. Cryst*, 27 (1997) 397-400.
- [38] S. V Ganesan & S. Natarajan., *J. Chem. Sci*, 116 (2004) 65–69.
- [39] R. Cao., D. Sun., Y. Liang., M. Hong., K. Tatsumi & Q. Shi., *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [40] C. Daiguebonne., A. Deluzet., M. Camara., K. Boubekeur., N. Audebrand., Y. Gérault., C. Baux & O. Guillou., *Cryst. Growth Des*, 3 (2003) 1015-1020.
- [41] S. Freslon., Y. Luo., C. Daiguebonne., G. Calvez., K. Bernot & O. Guillou., *Inorg. Chem*, 55 (2016) 794-802.
- [42] J-J. Yang., X-Y. Yu., Y-H. Luo., H. Zhang., W-P. Gao., *Inorganic Chemistry Communications*, 61 (2015) 16–20.
- [43] Y. Luo., K. Bernot., G. Calvez., S. Freslon., C. Daiguebonne., O. Guillou., N. Kerbellec & T. Roisnel., *Cryst. Eng. Comm*, 15 (2013) 1882–1896.
- [44] M. Tabatabaee., R. Mohammadinasa & M. Aghaie., *J. Inorg. Organomet Polym*, 26 (2016) 127–133.
- [45] H-B Zhang., C-B Tian., S-T Wuc., J-D Lin., Z-H Li., S-W Du., *J. Mol. Struct*, 985 (2011) 355–360
- [46] F. D. Rochon & G. Massarweh, *Inorg. Chim. Acta*, 304 (2000) 190-198.
- [47] L-W. Wang, Y. Zhu, C-X. Du & H-B. Ma, *J. Mol. Struct*, 610 (2002) 191-196.
- [48] H. Kumagai, C. J. Kepert & M. Kurmoo, *Inorg. Chem*, 13(2002) 3410-3422.
- [49] D. L. Ward & D. C. Luehrs, *Acta. Cryst*, C39 (1983) 1370-1372.
- [50] Q. B. Bo, S. Y. Zhao, Z. W. Zhang, Y. L. Sheng, Z. X. Sun, G. X. Sun, C. L. Chen & Y. X. Li, *Russ. J. Coord. Chem*, 33 (2007) 471-481.
- [51] L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve, F. Lloret & C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 52 (2013) 321–332.
- [52] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, F. Le Dret, P.-E. Car, *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (2008) 329–333.
- [53] S. V Ganesan & S. Natarajan, *J. Chem. Sci*, 116 (2004) 65–69.
- [54] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi & Q. Shi, *Inorg. Chem*, 41(2002) 2087-2094.
- [55] S. Du., C. Ji., X. Xin., M. Zhuang., X. Yu., J. Lu., Y. Lu & D. Sun., *J. Mol. Struct*, 1130 (2017) 565-572.
- [56] H-K. Liu, T-H. Tsao, Y-T. Zhang & C-H. Lin, *Cryst. Eng. Comm*, 11 (2009) 1462–1468.
- [57] H-K. Liu, T-H. Tsao, C-H. Lin & V. Zima, *Cryst. Eng. Comm*, 12(2010) 1044–1047.
- [58] Z-F. Wu, B. Tan, M-L. Feng, A-J. Lan & X-Y. Huang, *J. Mater. Chem. A2* (2014) 6426-6431.

Chapitre II: Généralités

- [59] D-J. Zhang, T-Y. Song, P. Zhang, J. Shi, Y. Wang, L. Wang, K-R. Ma, W-R. Yin, J. Zhao, Y. Fan & J-N. Xu, *Inorg. Chem. Comm*, 10 (2007) 876–879.
- [60] S-H. Lo, H-K. Liu, J-X. Zhan, W-C. Lin, C-C. Kao, C-H. Lin & V. Zima, *Inorg. Chem. Commun*, 14 (2011) 1602–1605.
- [61] S. H. Dale, M. R. J. Elesegood & Kainth, *ActaCryst*, C59 (2003) m505-508.

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

III-1 Introduction

Une recherche bibliographique a été effectuée sur les structures des composés comportant le dianion pyromellitate et nous a révélé son association avec différents métaux (voir chapitre II). Dans ce chapitre, seront successivement décrits la synthèse par voie hydrothermal, l'analyse par spectroscopie vibrationnelle, la caractérisation morphologique, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, la photoluminescence, et les multiples étapes de décomposition thermique de deux phases $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5](1)$ et le $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})](2)$ respectivement.

III-2 Le complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5](1)$

III-2-1 Préparation de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$

Le dianion pyromellitite de strontium hydraté de formule $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ a été synthétisé par voie hydrothermal à partir d'un mélange de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.13g, 0.50mmol), acide pyromellitique H_4BTEC (0.12g, 0.5mmol) et l'eau distillée, le mélange a été homogénéisé pendant une demi-heure. Le mélange homogène a ensuite été transféré dans un autoclave de Téflon de 25 ml et chauffé à 433k pendant 3 jours. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux transparents qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air (**Schéma III-1**).

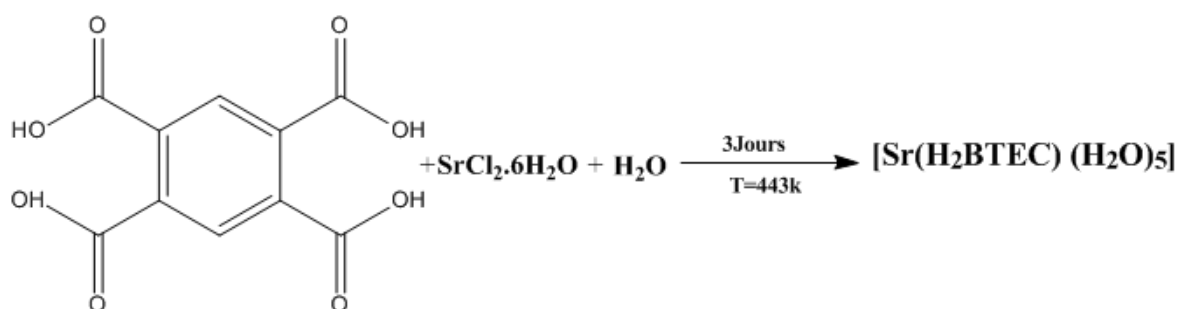


Schéma III-1: Schéma réactionnel pour la synthèse du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$.

III-2-2 Caractérisation préliminaire

a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé étudié entre $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ présente des bandes à 3380 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons O-H impliquées dans les groupes $-\text{COOH}$ et la formation de liaisons hydrogènes (molécules d'eau), respectivement, une bande autour

de 3054 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons C–H portées par des cycles aromatiques,iii) une bande à 1668 cm^{-1} attribuée aux vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C–O de la fonction carboxylate ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$) et la bande d'élongation symétrique correspondante a 1419 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{COO}$). A nouveau, l'écart entre les modes de vibration $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ et $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ($\Delta\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}} = 249\text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de fonctions carboxylates monodentate. On constate que les bandes des déformations de la fonction carboxylate apparaisse dans la région $812\text{-}892\text{ cm}^{-1}$. (Figure III-1).

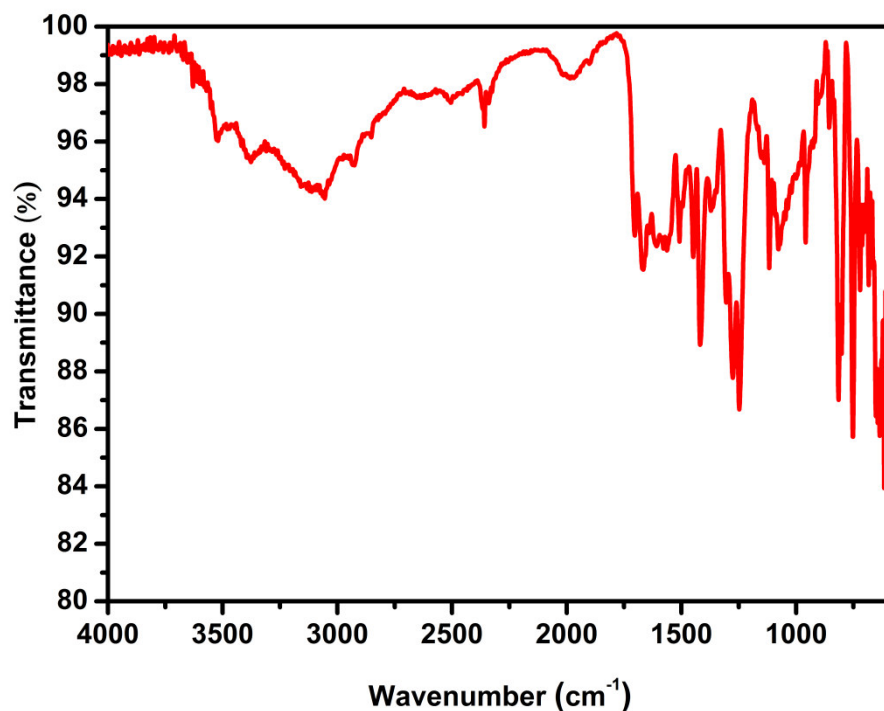


Figure III-1: Spectre IR du composé de coordination de strontium $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$.

b. Caractérisation morphologique de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$

Les analyses MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL-6610LV fonctionnant à 30 kV couplé à un système de microanalyse Oxford X-Max (EDX). L'observation topographique de poudre microcristalline par microscope électronique à balayage (MEB) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité, la forme des agrégats de la substance analysée (**Figure III-2a**). Les résultats des analyses EDX illustrent clairement la présence de strontium, de carbone et d'oxygène. Le pourcentage atomique moyen de l'élément de strontium dans la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ est de (2.92at. %), l'oxygène est de (36.10at. %) et le carbone de (60.98 at. %) ces résultats sont illustrées dans la **Figure III-2b**.

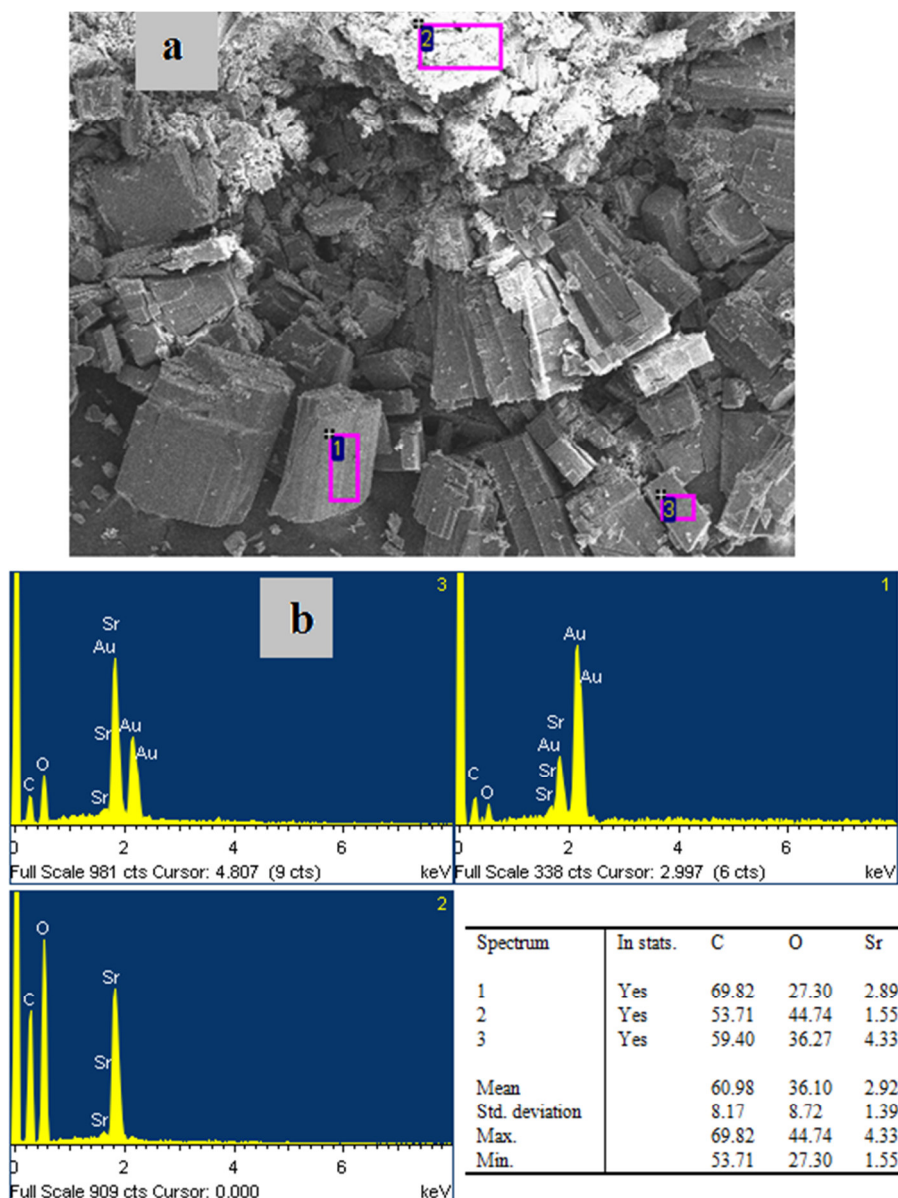


Figure III-2: a) Image MEB de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$. b) Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$.

III-2-3 Résolution de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ a été effectué sur un monocristal de dimensions $0.16 \times 0.16 \times 0.13 \text{ mm}^3$ à l'aide d'un diffractomètre Bruker Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [1]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.6062 et 0.7477 à l'aide du programme SADABS[2].

La structure de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O}_5)]_n$ a été déterminée sur la base de 9048 réflexions, parmi lesquelles 3893 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $3.4 \leq \theta \leq 39.0^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-11 \leq h \leq 11$; $-33 \leq k \leq 23$; $-11 \leq l \leq 11$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-1.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/m$ (No.11), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau III-1. Les atomes de strontium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 [3]. Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [4].

L'affinement des 120 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.054$ et $wR_2 = 0.163$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau III-1. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-1).

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

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

Tableau III-1: *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.*

Données cristallographiques			
Formule empirique	C ₁₀ H ₁₃ O ₁₃ Sr	Longueur d'onde Mo K α (Å)	0.71073
Système cristallin	monoclinique	Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	2.65
Groupe d'espace	P2 ₁ /m	Masse molaire (g mol ⁻¹)	428.82
<i>a</i> (Å)	6.6910(5)	Z	2
<i>b</i> (Å)	19.2401(14)	Densité calculée (mg. m ⁻³)	1.853
<i>c</i> (Å)	6.6912(5)	Dimensions du cristal (mm ³)	0.16 x 0.16 x 0.13
β (°)	116.85	Couleur	transparent
<i>V</i> (Å ³)	768.53(10)		
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	9048	Réflexions enregistrées	-11≤ <i>h</i> ≤11
Réflexions indépendantes	4146		-33≤ <i>k</i> ≤23
Réflexions <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ; R _{int}	3893 ; 0.04		-11≤ <i>l</i> ≤11
Domaine de θ (°)	3.4-39.00		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	120	(Δ/σ) _{max}	0.001
R ₁ [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)]	0.054	Δρ _{min} (e Å ⁻³)	-0.827
ωR ₂ [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)]	0.163	Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0.948
GoF	1.06		

III-2-4 Description de la structure

III-2-4.1 L'unité asymétrique

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montre clairement la formation d'un nouveau composé de dianion pyromellitate de strontium hydraté. L'unité asymétrique de ce composé contient un seul atome de strontium localisé sur le site cristallographique dans la position spécial ($x, 1/4, z$), un dianion pyromellitate génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique et quatre molécules d'eau de coordination (O1W, O2W, O3W, O4W). La Figure III-2 montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

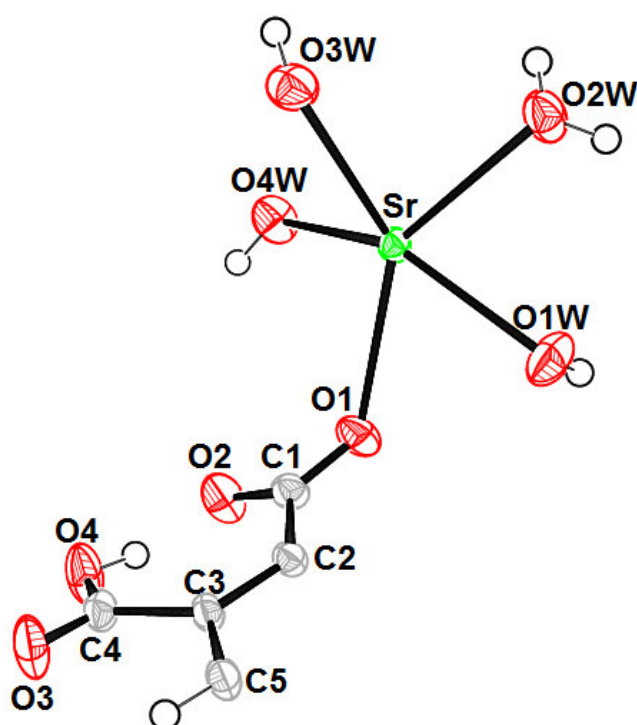


Figure III-3: Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

Le composé possède un arrangement bidimensionnel. Cela est dû à l'interconnexion des polyèdres de strontium et des dianion pyromellitate (Tableau III-3). La charpente est constituée de couches de polyèdres distordus de strontium SrO_9 , reliés par le groupement pyromellitate $(H_2BTEC)^{2-}$, parallèle au plan (001) (Figure III-3). En fait, les polyèdres de strontium Sr constitués de chaînes infinies qui se propage le long de l'axe b de l'axe b (Figure III-4). La distance la plus courte entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 9.825 (4) Å avec un angle Sr–Sr–Sr de 156.5(1)°.

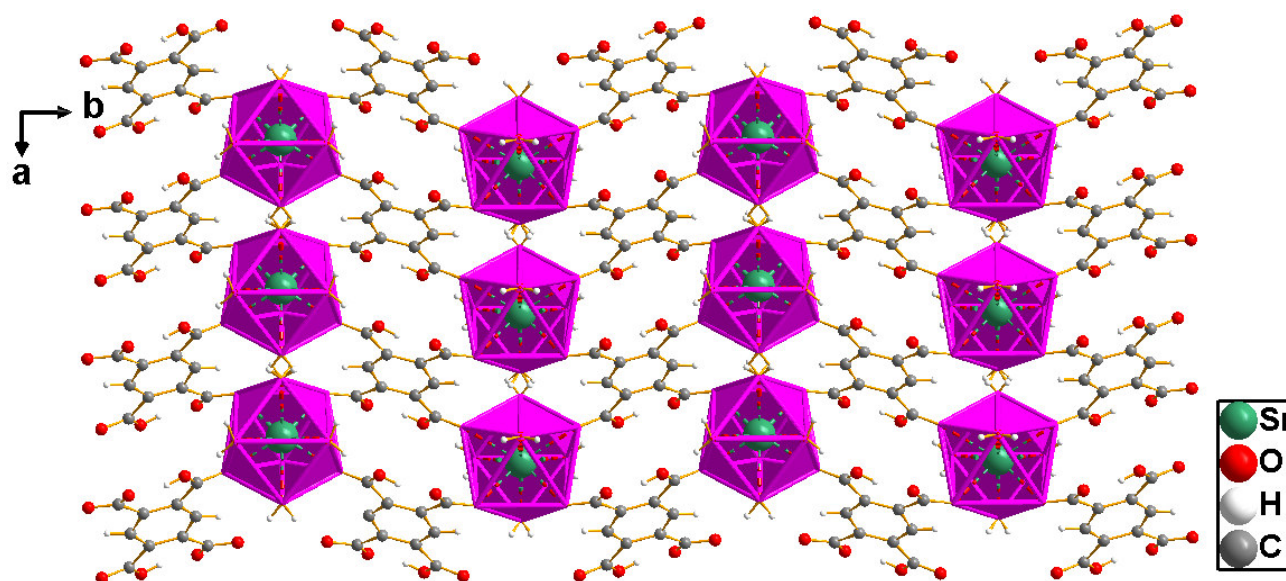


Figure III-4: Projection de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ selon le plan (ab) ; montrent le caractère bidimensionnel.

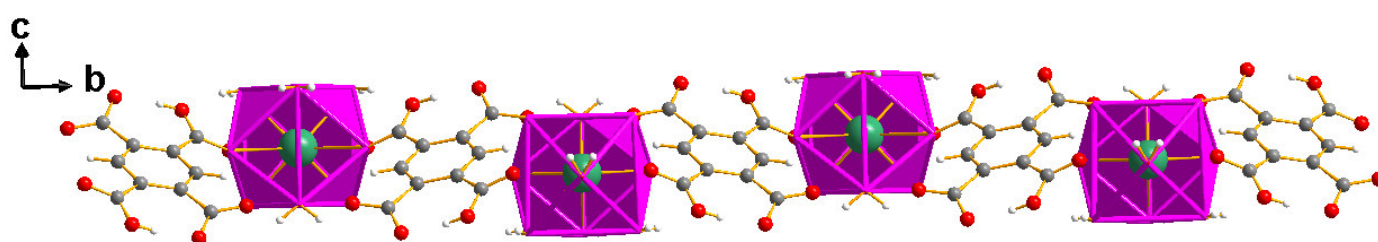


Figure III-5 : Projection de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ selon le plan (bc) ; montrent des chaînes infinies le long de l'axe b .

III-2-4.2 Le polyèdre de coordination de strontium

La coordination de l'atome de strontium est ici de neuf, l'atome de strontium est entouré par cinq atomes d'oxygène de cinq molécules d'eau (O1W, O2W, O3W, O4W, O2Wⁱⁱⁱ) et quatre atomes d'oxygènes de quatre groupements pyromellitate (H₄BTEC) (O1, O1ⁱⁱⁱ, O3ⁱ, O3ⁱⁱ) (Figure III-6a). Le polyèdre SrO₄(H₂O)₅ peut être décrit comme un antiprisme d'archimède monocapé déformé (Figure III-6b), dont la position capée est occupée par un oxygène d'une molécule d'eau O4W, et à une distance de l'atome Sr égale à 2.823 (5) Å et du premier plan carré à 1.82 Å. La géométrie du polyèdre SrO₄(H₂O)₅ est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale ($D_{4d}-\bar{8}2m$). Les distances Sr-O_{aqua} et Sr-O_{H₂BTEC} sont comprises entre 2.687(5)-2.884(4) Å et 2.817(3)-2.819(3) Å respectivement, où la distance moyenne Sr-O de 2.817 Å. Ces valeurs sont compatibles avec les

résultats rapportées dans la littérature pour des polymères de coordination à base de strontium et de ligands carboxylates[8].

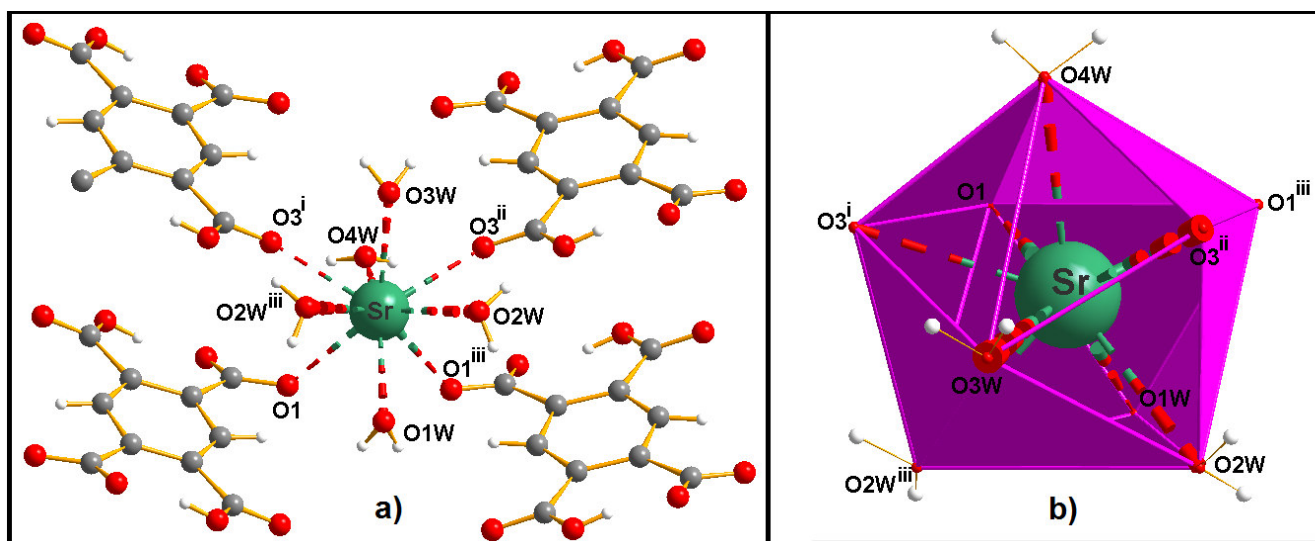


Figure III-6: a) l'environnement des atomes de Sr dans la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$; b) Le polyèdre de strontium décrit comme antiprisme d'archimède monocapé déformé [code de symétrie : (i) $-x, y-1/2, -z-2$; (ii) $-x, -y, -z-2$; (iii) $x, -y-1/2, z$].

III-2-4.3 Le groupement pyromellitate

Dans cette structure, le ligand est sous forme entièrement déprotonnée H_2BTEC^{2-} . Il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, et se coordine au centre métallique en tant que ligand tétramodentate. Il ponte les ions Sr(II) selon le mode μ_4 (Figure III-7). Ce mode de coordination est connu et a déjà été reporté dans la littérature [9]. La fonction hydroxy est en O4 et, de ce fait, la liaison C4–O4 est la plus longue des liaisons C–O (1.280 (5) Å) (Figure III-5). On retrouve la plus courte : C4–O3= 1.222 (5) Å tandis que les deux autres : C1–O1 et C–O2 sont intermédiaires, égales à 1.244 (5) Å et 1.267 (5) Å respectivement. Les longueurs de liaisons C–C de H_2BTEC^{2-} varient de 1.397(5) à 1.523(5) Å, C et les angles de liaison O–C–O de 120.7(4) à 122.6(4)° et O–C–C de 118.0(3) à 119.6 (3)° sont en bon accord avec la littérature [10]. Les valeurs des angles dièdres entre le plan moyen du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylate attachés sont respectivement 5.97 (19) et 25.78 (15) °.

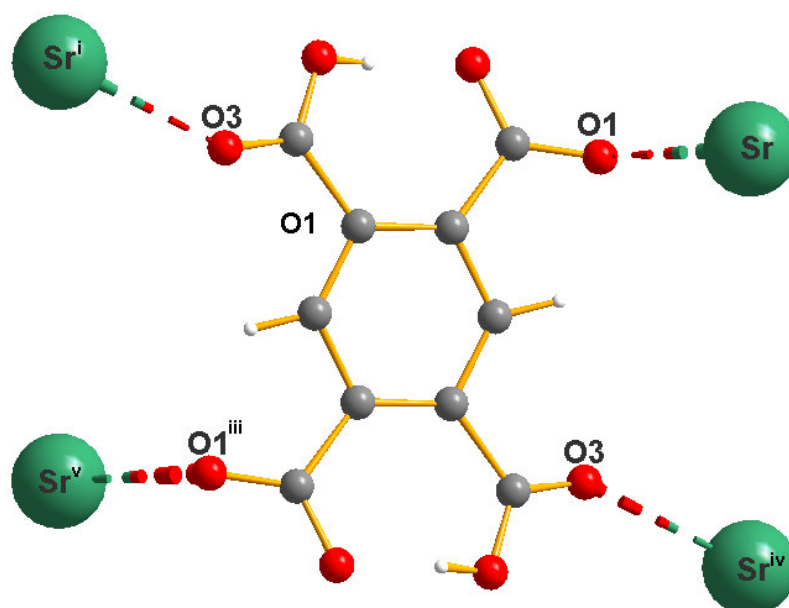


Figure III-7: Mode de connexion du groupement pyromellitate dianion dans la structure

$[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ [Code de symétrie : (i) $-x, y-1/2, -z-2$; (iv) $-x-1, -y, -z-2$; (v) $x-1, y, z$]

III-2-4.5 Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé poly [penta-aqua(μ_4 -2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylato) strontium] a mis en évidence la présence des liaisons hydrogène O–H_{pyromellitate}.....O et O–H_{eau}.....O (Tableau III-2), qui assure la cohésion entre les molécules dans le cristal.

Tableau III-2: Les liaisons hydrogène dans le complexe $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$. D : atome donneur ; A : atome accepteur

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O1W–H1A...O4W ^v	0.82(3)	2.16(2)	2.791 (8)	134(3)
O2W–H2A...O2 ^{vi}	0.85 (3)	2.13(3)	2.814(5)	138(2)
O2W–H2B...O3 ⁱ	0.87 (3)	2.66(3)	3.178 (5)	120 (2)
O2W–H2B...O4 ⁱ	0.87 (3)	1.96 (3)	2.824 (5)	169 (3)
O3W–H3A...O1 ^{vii}	0.87(3)	2.42(3)	2.868(8)	112(2)
O4–H4...O2	0.82(3)	1.59(2)	2.398(5)	169(2)
O4W–H4...O2W ^{viii}	0.86(3)	1.98(3)	2.807(5)	164(2)
O1W–H1B...O4W ^v	0.82 (2)	2.16 (3)	2.791(8)	134 (2)

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

Codes de symétries:(i) $-x, y-1/2, -z-2$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x, -y-1/2, z+1$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $x, -y-1/2, z-1$.

La théorie de Bernstein [11], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure cristalline.

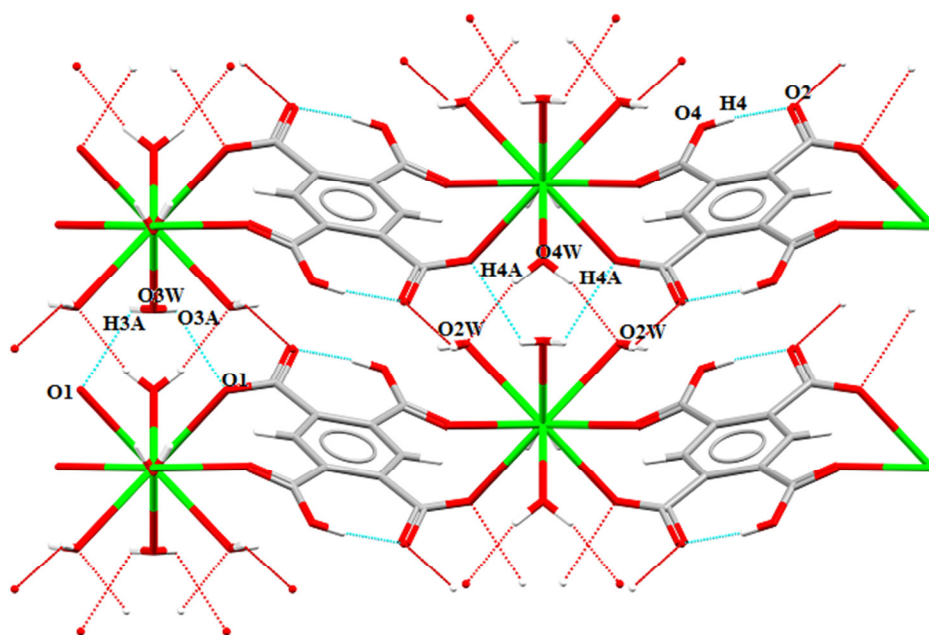


Figure III-8: *Liaisons hydrogène possible dans la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$.*

La structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ présente sept liaisons hydrogène fortes de type O–H...O. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes infinies et des cycles avec un degré variable (nombre d'atomes dans la chaîne).

La liaison hydrogène de type O4W–H4A...O2W assure la cohésion entre les monomères dans la même couche formant des chaînes infinies $C_1^1(4)$ la combinaison de ces chaînes infinies donne la naissance à des cycles $R_2^2(6)$ renforce la jonction entre les monomères dans la même couche qui se déploient le long de la rangée [100] (**Figure III-9**).

Ce composé présente une interaction intramoléculaire O4–H4...O2 dans le ligand pyromellitatenoté $S_1^1(7)$ (**Figure III-10**).

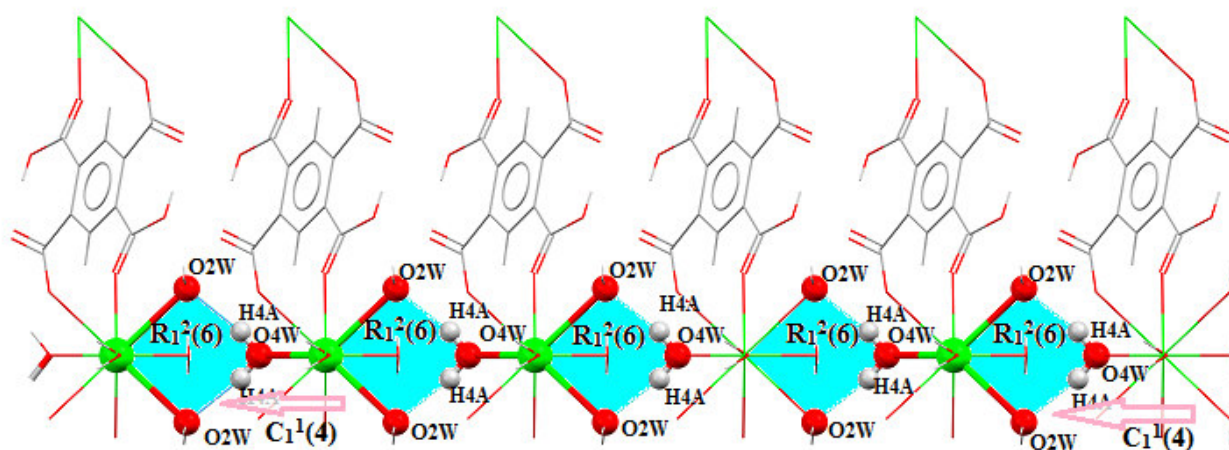


Figure III-9: Motif de cycle $R_1^2(6)$ assuré par la liaison hydrogène $O4W-H4...O2W$.

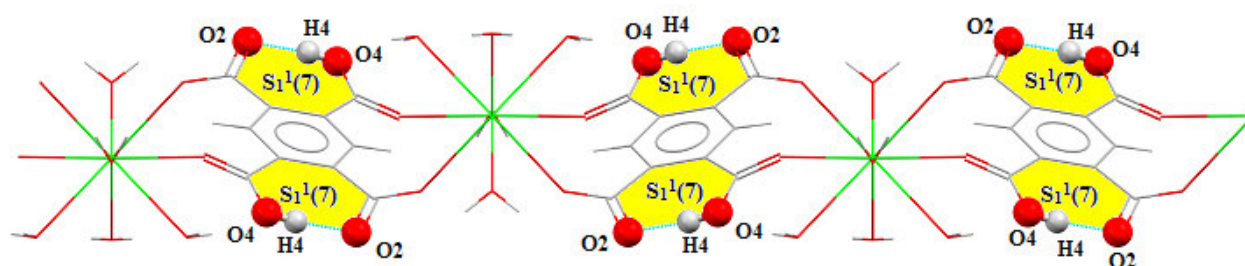


Figure III-10: Motif de chaîne finie $S_1^1(7)$ assuré par la liaison hydrogène $O4-H4...O2$.

III-2-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été utilisée pour étudier la présence d'interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. L'analyse de surface de Hirshfeld [12] du composé du titre a été générée par CrystalExplorer 3.1 [13] et comprenait des tracés de surface d_{norm} et des tracés d'empreintes digitales 2D [14]. Les tracés de la surface d'Hirshfeld cartographiés sur d_{norm} en utilisant une plage de résolution de surface standard de -1,293 à 1,135 Å (Figure III-11). Ce tracé a été généré pour quantifier et visualiser les interactions intermoléculaires et pour expliquer le tassement cristallin observé. La Figure III-12a montre l'empreinte digitale 2D (FPs) du composé du titre et la contribution relative des différentes interactions (Figures III-12b-e). Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent $O...H/H...O$ (47,1%), $H...H$ (18,3%), $C...C$ (5,9%) et $C...H/H...C$ (8,5%) contacts, respectivement. Les

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

interactions intermoléculaires les plus significatives sont les O... H/H... O interactions (47,1%) (Figure III-12 b).

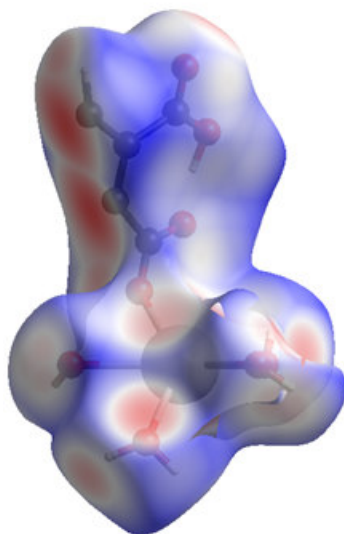


Figure III-11 : Surface de Hirshfeld selon la représentation de d_{norm} de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$.

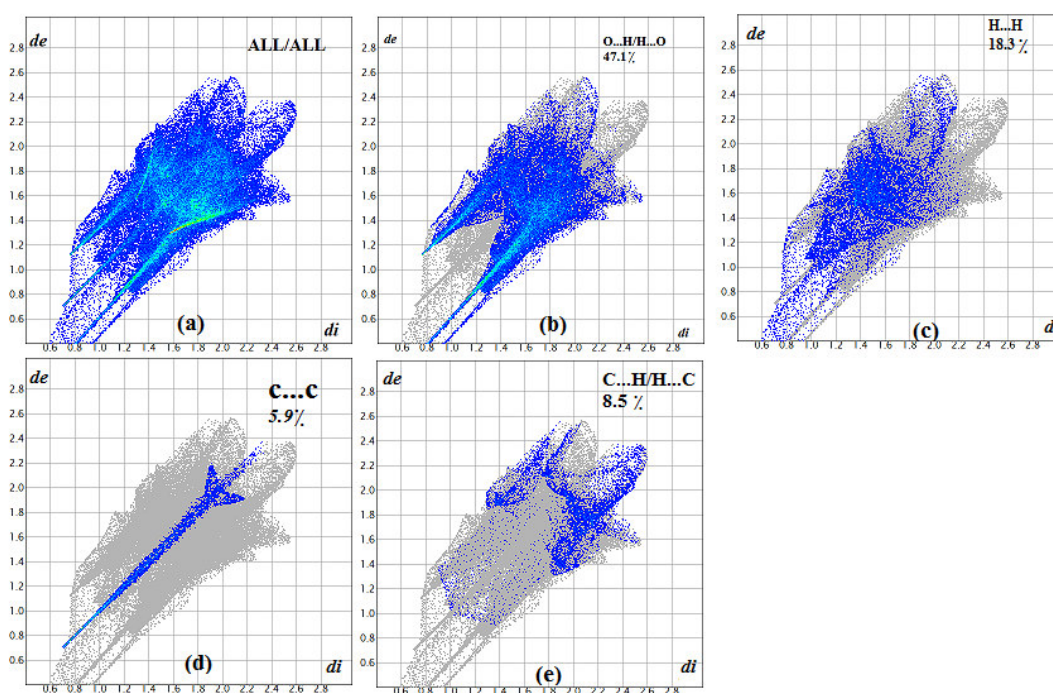


Figure III-12 : Les tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre, montrant (a) toutes les interactions, et délimités en (b) O... H, (c) H... H, (d) C... C et (e) C... H interactions [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface de Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

III-2-6 Décomposition thermique du $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$

La décomposition thermique de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ a été étudiée par thermogravimétrie (TG), thermogravimétrie différentielle (TD), SDTA (Figure III-13), sous azote, entre la température ambiante et $\sim 1000^\circ\text{C}$ et par l'analyse par spectrométrie de masse (Figure III-14).

L'analyse thermogravimétrique montre que la déshydratation du précurseur s'effectue en deux étapes, la première a lieu entre 68 et 120°C où la perte de masse égale à 6.3% et correspond au départ de 1.5 molécules d'eau (perte de masse théorique 6.65%). La deuxième perte de masse qui atteint 14.69% et la formation de la phase anhydre $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})]$ à 230°C , associés à un pic endothermique à 250°C sur la courbe SDTA. L'absence d'un palier sur la courbe thermogravimétrique indique la continuité de la décomposition. Le pyromellitate de strontium anhydre n'est pas stable et se décompose dès 335°C comme le montre la courbe TG avec une perte de masse d'environ 29.94% , associée à un pic endothermique à 335°C sur le DTG. Il conduit à la phase carbonate de strontium anhydre à 368°C (perte de masse observée 26.96%), associée à des pics exothermiques marqués à 368°C sur les courbes SDTA et DTG. La dernière transformation observée sur la courbe TG correspond à la décomposition de SrCO_3 en SrO à 621°C (perte de masse observée, 10.62% ; perte de masse calculée, 11.24%).

Les courbes de spectroscopie de masse associées m/z 18 (H_2O), 44 (CO_2) et 76 (C_6H_4) sont en accord avec les données TG / DTG / STDA. La courbe m/z 18 a quatre maxima, les premier et deuxième maxima à 225°C et 316°C correspondant à la perte de cinq molécules d'eau de coordination. Le troisième maximum à 371°C coïncide avec la courbe de m/z 44, qui est attribué à la première étape de décomposition du ligand H_4BTEC . Le dernier maximum à 405°C coïncide avec le deuxième maximum de m/z 44 et avec le maximum de m/z 76, ce qui correspond à une la décomposition du carbonate de strontium, ce qui conduit à la formation de SrO .

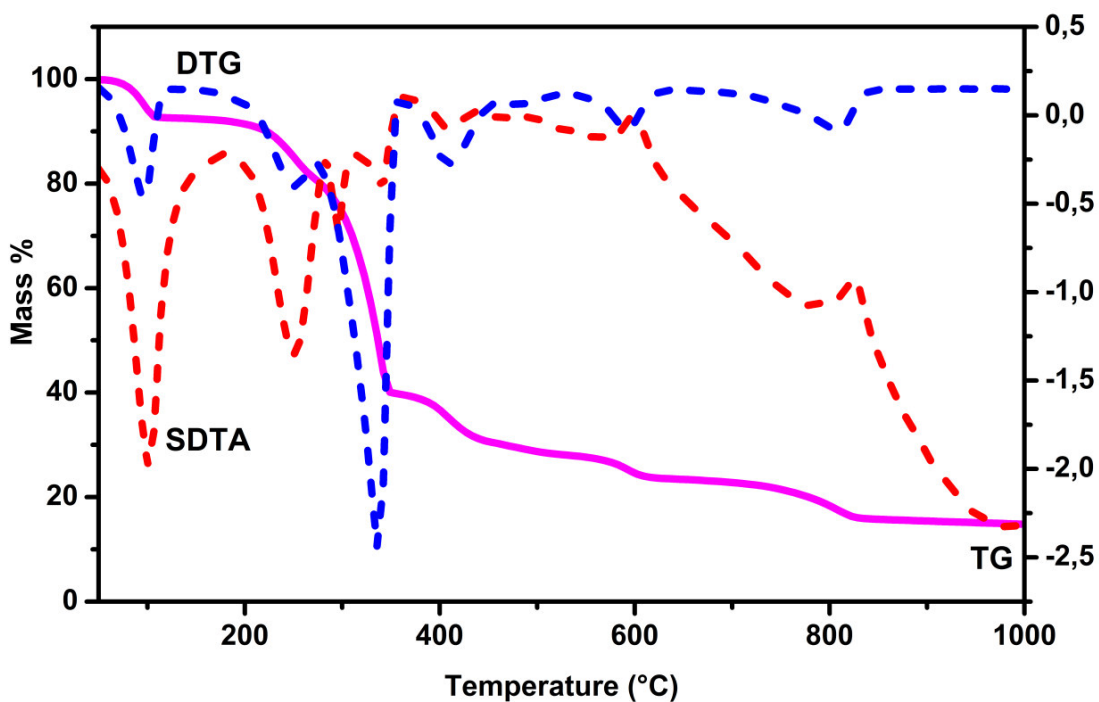


Figure III-13: Courbes TG-DTG-SDTA du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

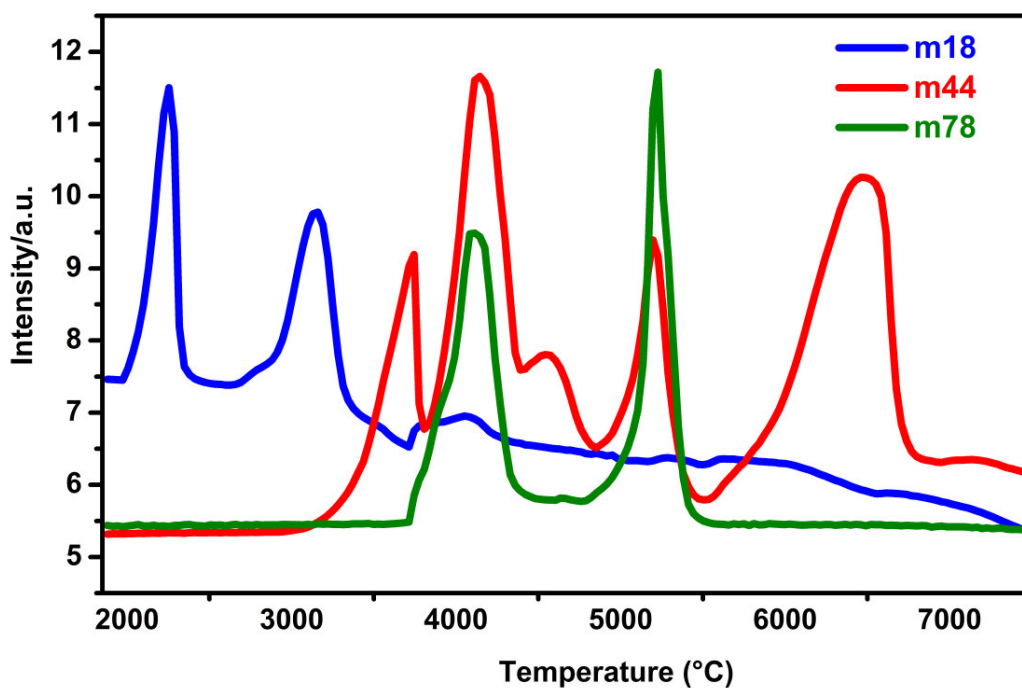


Figure III-14: Signaux MS $m/z18$ (H_2O), $m/z44$ (CO_2) et $m/z76$ (C_6H_4) du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$

III-2-7 Etudes de photoluminescence de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$

Les études de photoluminescence de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ ont été mesurées à l'aide d'un spectrofluoromètre standard Edinburgh Instruments FLSP920, ayant une lampe Xe de 450 W comme source d'excitation. L'échantillon a été placé entre deux plaques de quartz placées à 45° du faisceau incident et du détecteur.

Les propriétés de luminescence de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ ont été étudiées à l'état solide à la température ambiante. Le H_4BTEC libre qui montre également des bandes d'émission à 455 et 470 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 344$ nm) peut être attribuée à la transition $\pi^* \rightarrow n$ [15]. On peut voir que le complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ présente des pics d'émission, de rayonnements à 483, 571, 610 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm) (Figure III-15). Le comportement luminescent de complexe peut être attribués à l'interaction de transfert de charge et attribués à l'interaction de transfert de LMCT par rapport à celui du ligand libre [16].

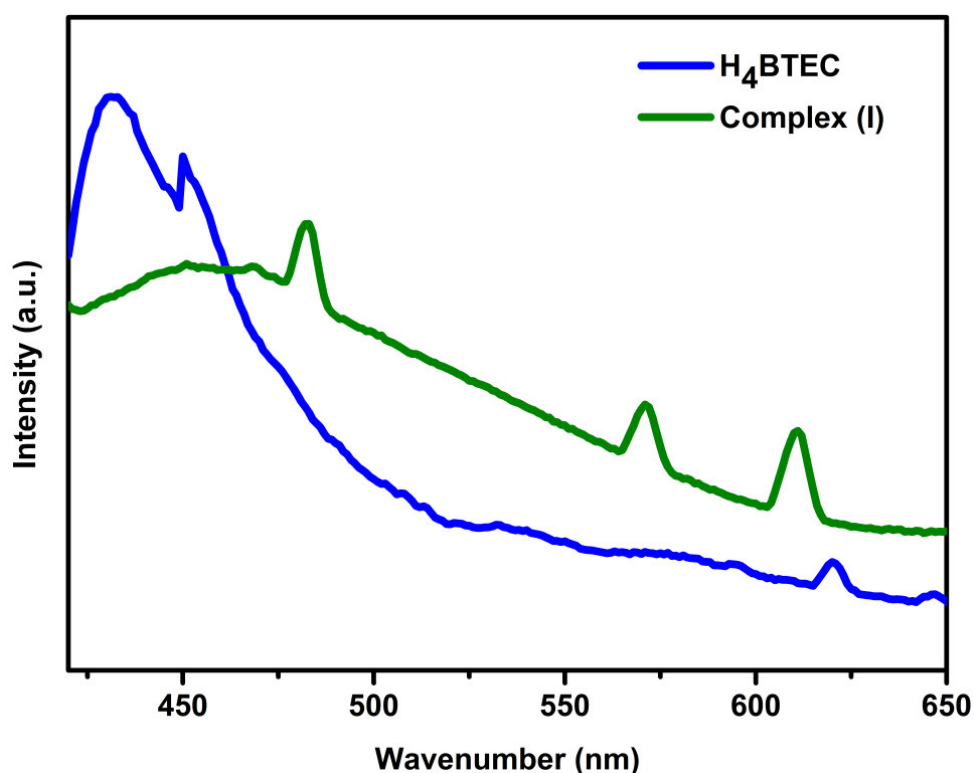


Figure III- 15: Spectre d'émission du complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ et du ligand H_4BTEC après excitation à 360 nm.

III-3 Le complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ (2)

III-3.1 Préparation de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$

Le composé pyromellitate dianion de strontium de formule $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ a été synthétisé à partir d'un mélange équimolaire de H_4BTEC , (0.25 g, 1 mmol), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.26 g, 1 mmol), NaOH (0.04g, 1mmol), le mélange a été homogénéisé dans 13 ml d'eau distillé pendant une demi-heure ensuite ont été transféré dans un autoclave et chauffé à 160°C pendant 3 jour. L'évaporation de la solution à température ambiante a conduit à l'obtention des cristaux transparents de forme plaque et de poudre monocristalline qui ont été séparés par filtration, les cristaux ont été nettoyés avec de l'eau distillée, et séchés sous courant d'air (Schéma III-2).

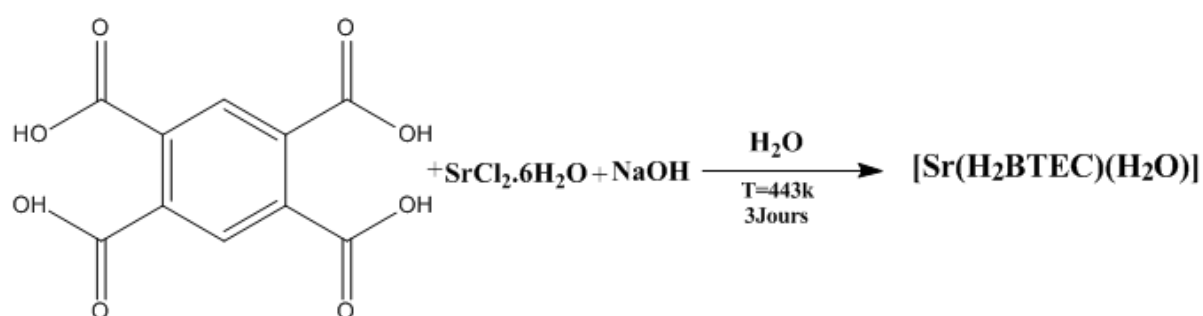


Schéma III-2 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$.

III-3-2 Caractérisation préliminaire

a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ étudié entre $600-4000\text{ cm}^{-1}$ ont été examinés (Figure III-16), i) une bande à 3440 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons O-H impliquées dans les groupes $-\text{COOH}$ et la formation de liaisons hydrogènes (molécules d'eau), respectivement. ii) une bande autour de 3164 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons C-H portées par des cycles aromatiques, iii) les bandes à $1626/1533\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations antisymétrique d'élongation des liaisons C-O de la fonction carboxylate ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$) et les bandes d'élongation symétrique correspondante à $1414 / 1346\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{COO}$). A nouveau, l'écart entre les modes de vibration $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ et $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ($\Delta\nu_{\text{as-s}} = 187-212\text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de fonctions carboxylates pontantes et monodentate au l'ion $\text{Sr}(\text{II})$. Une forte absorption à 1731 cm^{-1} confirme la présence de la fonction acide carboxylique. Ce résultat est en accord avec celle de l'analyse des rayons X.

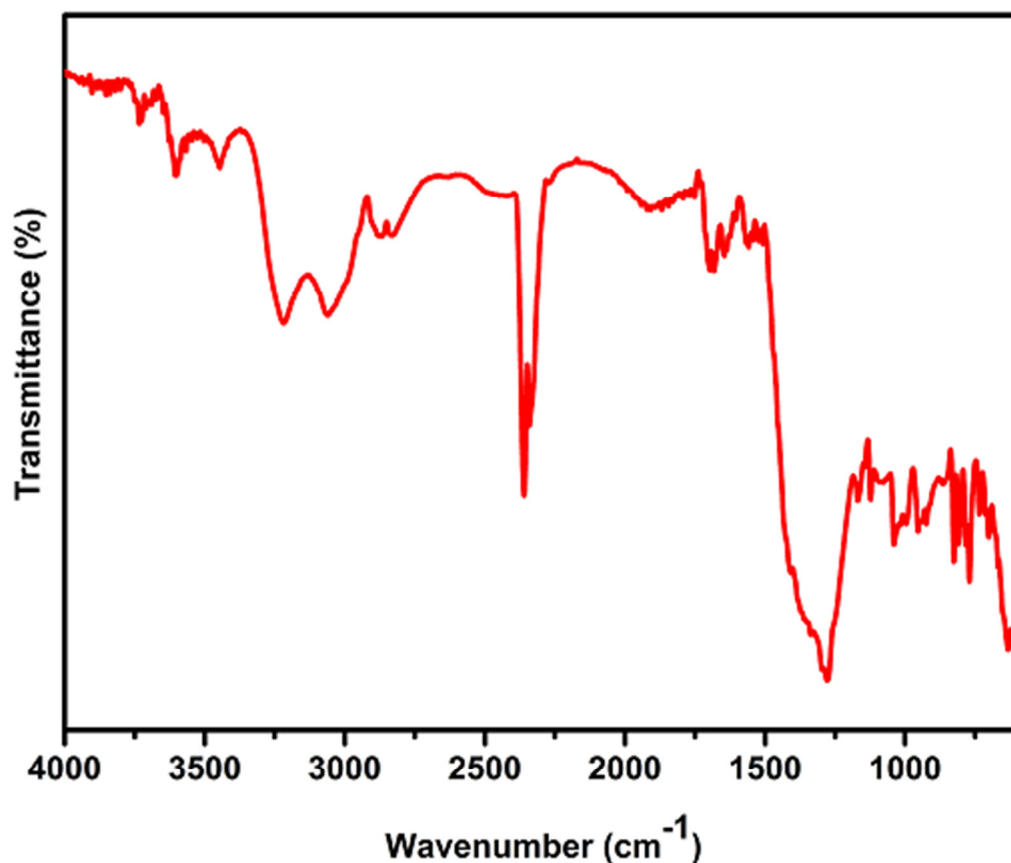


Figure III-16: *Spectre IR du composé de coordination de strontium [Sr(H₂BTEC)(H₂O)].*

b. Caractérisation morphologique de [Sr(H₂BTEC)(H₂O)]

Les analyses MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL-6610LV fonctionnant à 30 kV couplé à un système de microanalyse Oxford X-Max (EDX). L'observation topographique de poudre microcristalline par microscope électronique à balayage (MEB) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité, la forme des agrégats de la substance analysée (Figure III-17a). Les résultats des analyses EDX illustrent clairement la présence de strontium, de carbone et d'oxygène. Le pourcentage atomique moyen de l'élément de strontium dans la structure [Sr(H₂BTEC)(H₂O)] est de (3.41 at. %), l'oxygène est de (39.81 at. %) et le carbone de (56.78 at. %) ces résultats sont illustrés dans la Figure III-17b.

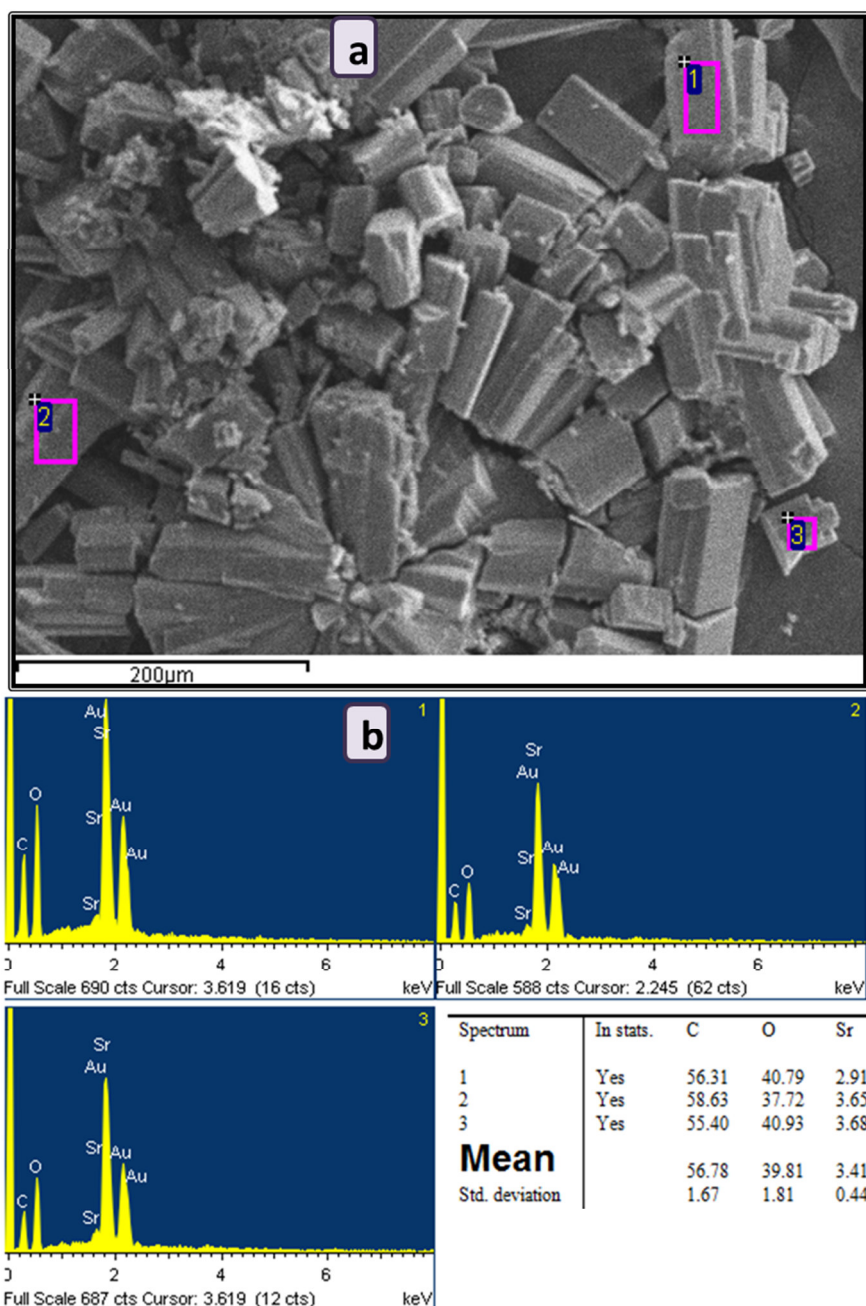


Figure III-17: a): image SEM de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$; b): Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$.

c. L'analyse par diffraction des rayons x sur poudre de $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$

Le diffractogramme de rayons X a été enregistré sur un diffractomètre X PANalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation $K\alpha$ du Cuivre (1.54056 \AA), dans le domaine angulaire de $4.00-60.00^\circ$ en (2θ) avec un pas de 0.01° (en 2θ) et un temps de comptage de 50 secondes par pas. Les profils PXRD du composé ont été comparés à ceux théoriques, indiquant que le produit a été obtenu avec succès sous forme de phase cristalline pure (Figure III-18).

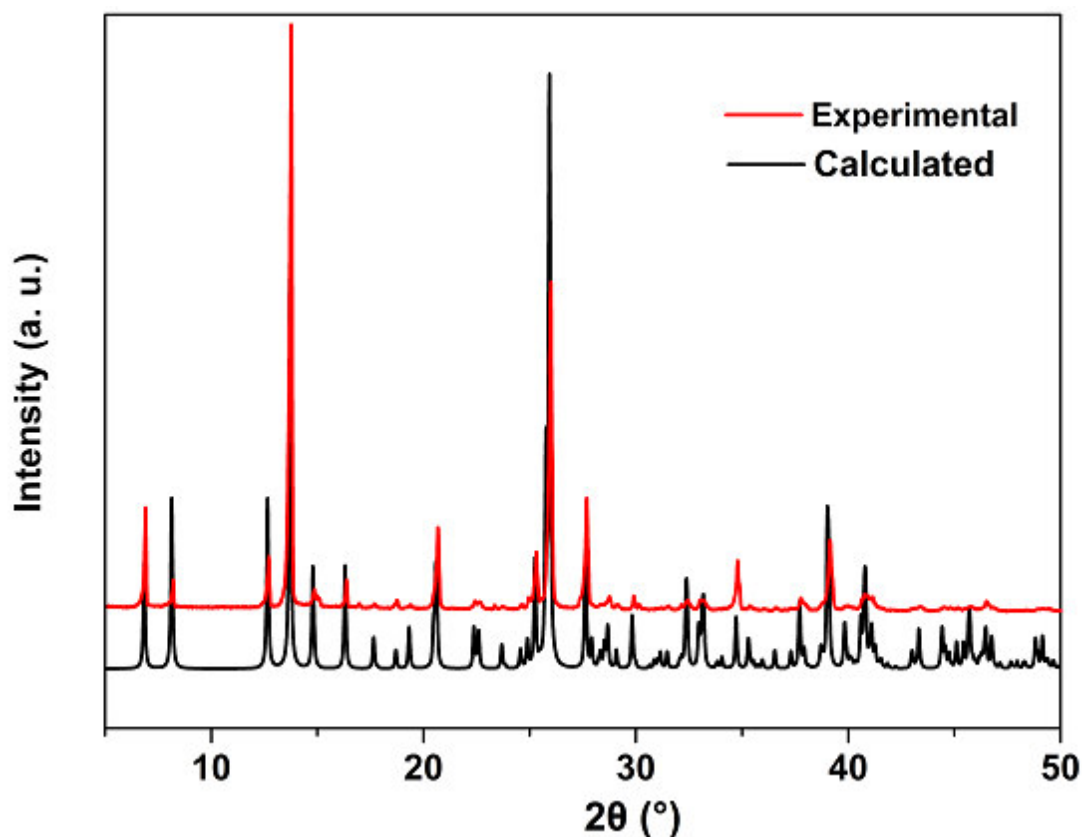


Figure III-18: Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, pas de $0,01^\circ$ 2θ , 50s/pas) de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ (noir) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (rouge).

III-3-3 Résolution de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ [17]

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre Agilent Gemini CCD, utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ de Mo ($\text{MoK}\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $2,9$ - $31,5^\circ$ en θ sur un monocristal de dimensions $(0,23 \times 0,14 \times 0,10) \text{ mm}^3$. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme CrysAlis CCD [18]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à $0,833$ et $1,000$ à l'aide du programme CrysAlis PRO [19].

La structure de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ a été déterminée sur la base de 16106 réflexions, parmi lesquelles 2700 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $2,9 \leq \theta \leq 31,5^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-36 \leq h \leq 37$; $-17 \leq k \leq 16$; $-9 \leq l \leq 10$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-3.

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ (No.15), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau III-3. Les atomes de strontium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS97. Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [4].

L'affinement des 199 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R1 = 0.043$ et $wR2 = 0.086$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau III-3. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau III-1. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-2). Il est à noter que l'atome O4 de la fonction hydroxy présente un désordre partagé entre deux sites cristallographiques O4A et O4B avec des multiplicités respectives de 0.5 et 0.5.

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

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

Tableau III-3: *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.*

Données cristallographiques			
Formule empirique	C ₁₀ H ₁₂ O ₉ Sr	Longueur d'onde Mo K α (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique	Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	4,93
Groupe d'espace	C2/c	Masse molaire (g mol ⁻¹)	357,77
a (Å)	25.8191(7)	Z	4
b (Å)	11.9726(3)	Densité calculée (mg. m ⁻³)	2.151
c (Å)	7.1467(2)	Dimensions du cristal (mm ³)	0.23 x 0.14 x 0.10
β (°)	90.662(2)	Couleur	transparent
V (Å ³)	2209.05(10)		
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	16106	Réflexions enregistrées	-36 $\leq h \leq$ 37
Réflexions indépendantes	3417		-17 $\leq k \leq$ 16
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R _{int}	2700, 0.045		-9 $\leq l \leq$ 10
Domaine de θ (°)	2.9-31.5		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	199	(Δ/σ) _{max}	0.007
R ₁ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.043	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.41
ωR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.086	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.70
Goof	1.08		

III-3-4 Description de la structure

III-3-4-1 Unité asymétrique du complexe [Sr(H₂BTEC)(H₂O)]

L'analyse par diffraction des RX a révélé que le composé étudié cristallise dans le groupe

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

d'espacecentrosymétrique $C2/c$ du système monoclinique. L'unité asymétrique du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ est constituée d'un seul cation Sr^{2+} , un dianion pyromellitate H_4BTEC^{2-} et une molécule d'eau de coordination (O1W) (Figure III-19).

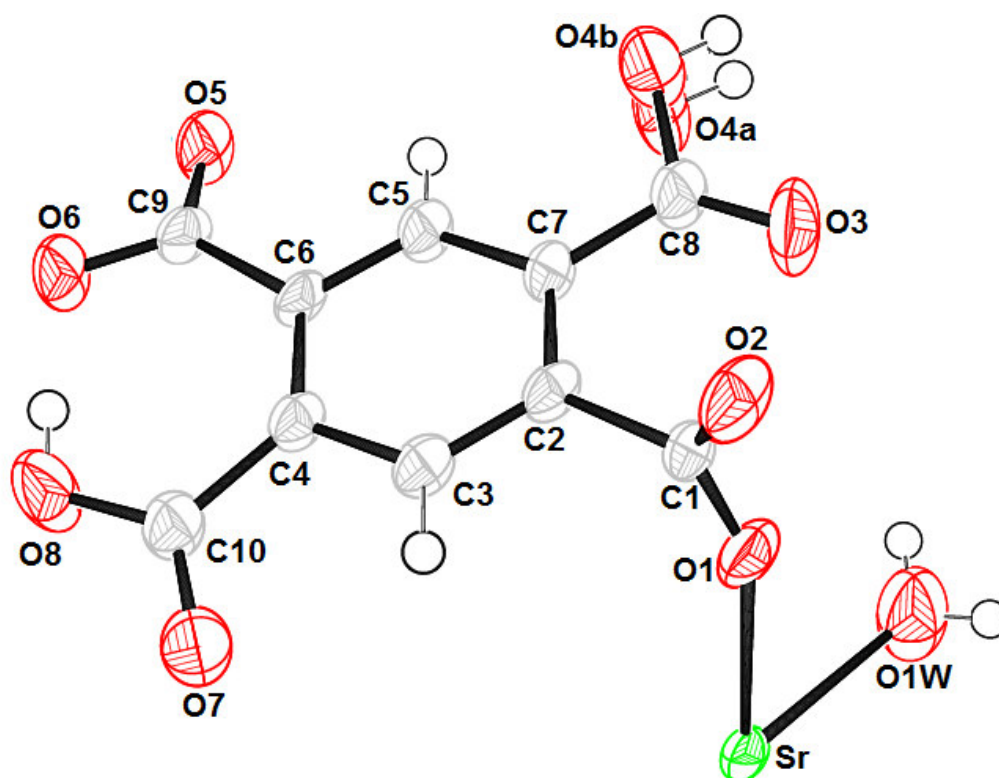


Figure III-19: Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ est construite à l'aide de polyèdre SrO_8 partageant des atomes d'oxygène pour former des unités inorganiques inorganique, ces unités sont connectées par les ions pyromellitates pour former des chaînes infinies en zigzag qui se propage le long de l'axe c (Figure III-20a). Les chaînes parallèles à l'axe c sont en outre reliées par l'intermédiaire de ligands H_4BTEC^{2-} à travers les groupes carboxylates (O1-C1-O2) et (O5-C9-O6), ce qui crée un réseau bidimensionnel (Figure III-20b). Les couches 2D adjacentes sont reliées l'une à l'autre via O7, ce qui donne un réseau double couche isolé le long de l'axe a (Figure III-21a) et construisent une architecture supramoléculaire 3D via les interactions $OW - H \dots O$, $OW - H \dots O$ et $C - H \dots O$ (Figure III-21b).

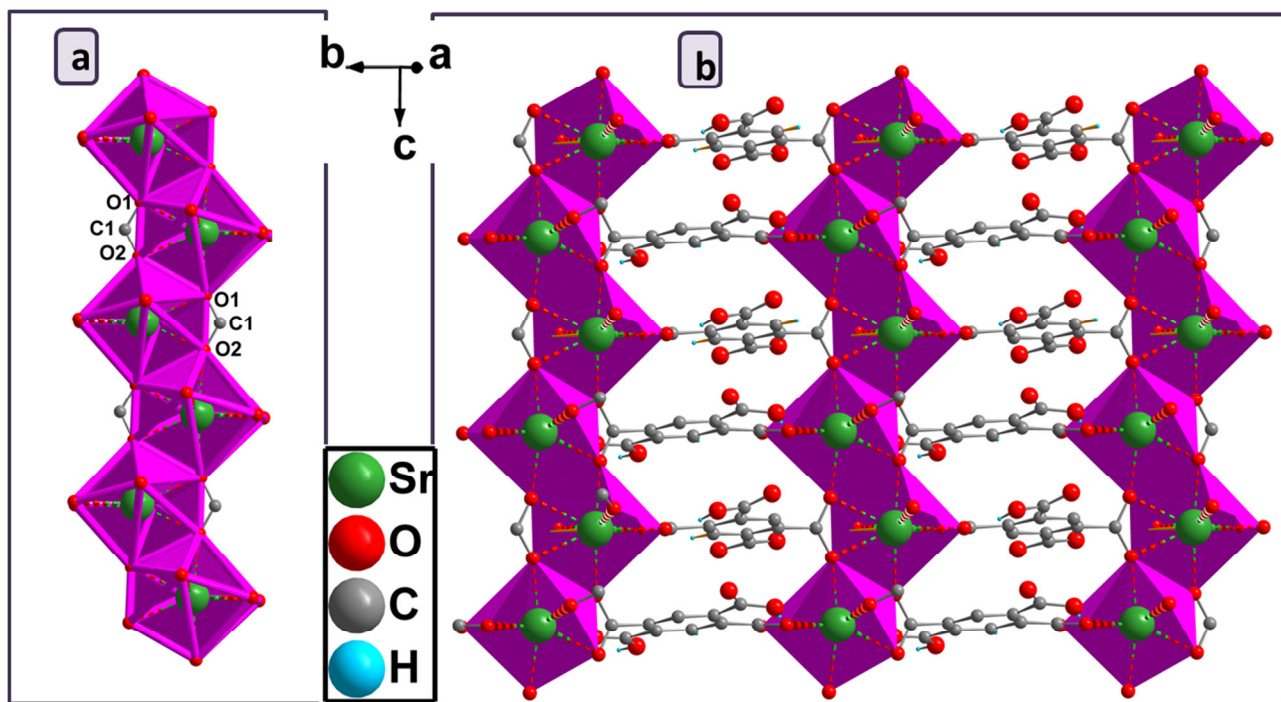


Figure III-20 : a) chaîne unidimensionnel le long de l'axe c ; b) projection de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ montre les chaînes reliées entre elles par les groupements H_4BTEC

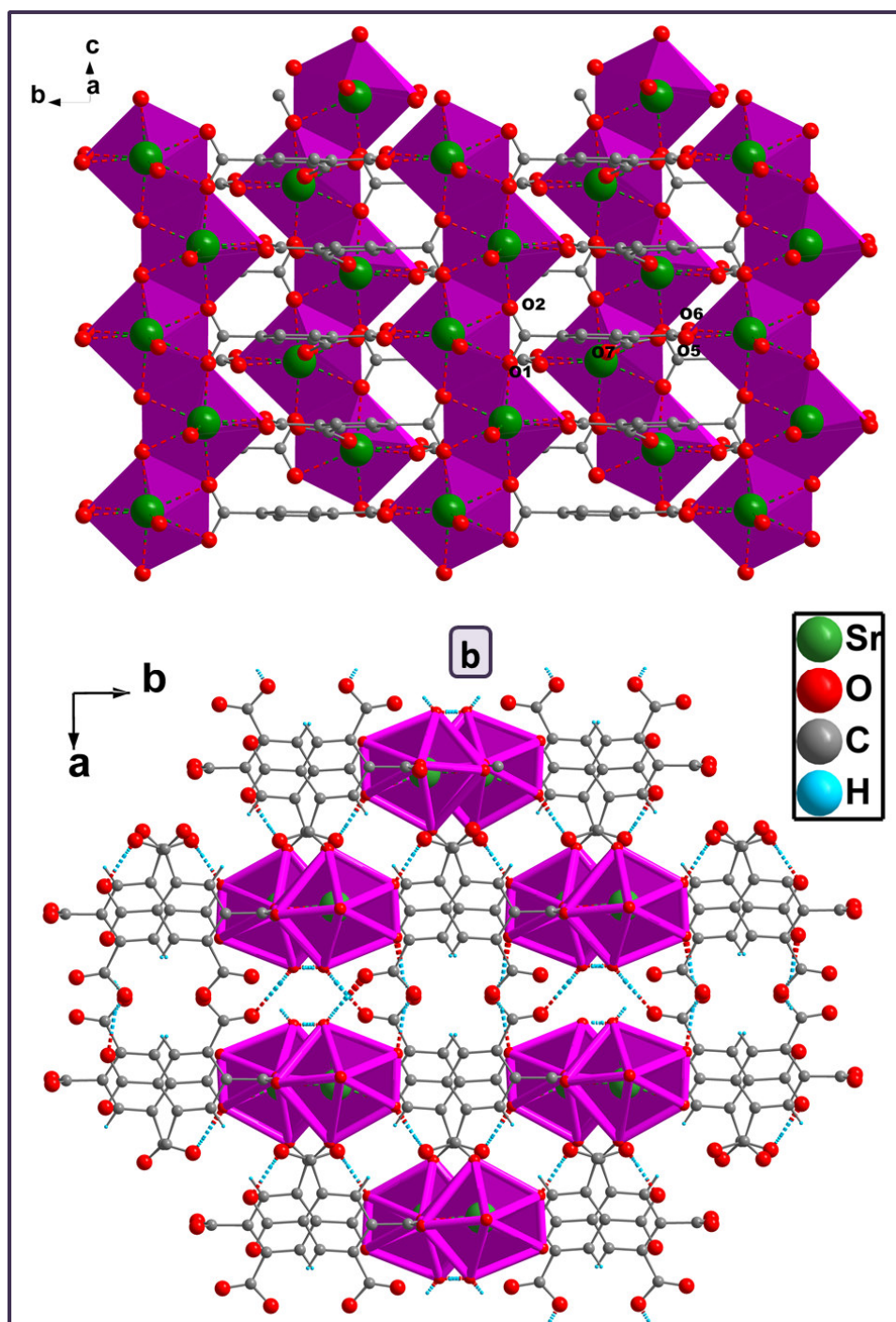


Figure III-21: a) projection de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ selon l'axe c ; b) les liaisons hydrogène dans la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$

III-3-4-2 Le polyèdre de coordination de strontium

L'atome de strontium est entouré par huit atomes d'oxygène, sept atomes d'oxygène provenant de cinq groupement pyromellitate (O1, O1^{iv}, O2ⁱ, O2^{iv}, O5ⁱⁱⁱ, O6ⁱⁱⁱ, O7ⁱⁱ) (trans bi et monodentate) et une molécule d'eau de coordination (O1W) (Figure III-22a). Le polyèdre de

coordination SrO8 décrit comme un dodécaèdre (Figure III-22b). Les distances Sr—O_{carboxylate} sont comprises entre 2,491 (2) et 2,824 (2) Å. La longueur de la liaison Sr—O_{eau} est de 2,525 (3) Å. Ces distances sont comparables à celles rapportées dans d'autres complexes de carboxylates de strontium [20].

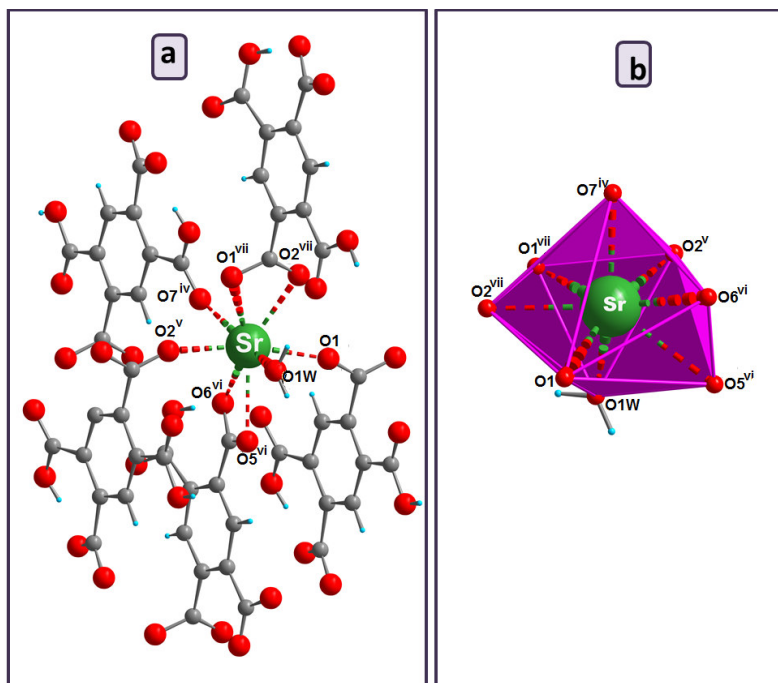


Figure III-22: a) l'environnement des atomes de Sr dans la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$; b) Le polyèdre de strontium décrit comme dodécaèdre [code de symétrie : (i) $x, y, z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$; (iii) $x, -y+1, z+1/2$; (iv) $x, -y+2, z+1/2$; (v) $x, -y+2, z-1/2$; (vi) $x, y, z-1$; (vii) $x, -y+1, z-1/2$].

III-3-4-3 Le groupement pyromellitate

Dans cette structure, le ligand est sous forme entièrement déprotonée H_4BTEC^{2-} . Il est coordine au centre métallique en tant que ligand dodécadente. L'anion H_2BTEC a connecté a cinq ions Sr (II) et a adopté un mode de coordination μ_5 (Figure III-23). Les trois groupes carboxylates adopte trois modes de coordination différents: le groupe carboxylate (O1-C1-O2) adopte un mode de pontage monodentate pour connecter deux ions Sr et un mode chélatant pontant pour connecter un ion Sr avec le mode $\mu_3-\eta^1-\eta^2-\eta^1$. Le groupe carboxylate (O7-C10-O8) est monodentate formant un pont sur un ion Sr pour former le mode $\mu_1-\eta^1$. Le groupe carboxylate (O5-C9-O6) présente une chélation bidentée en un ion Sr pour former le mode $\mu_2-\eta^2$. Les longueurs de liaisons C—O de H_4BTEC^{2-} varient de 1.188 (3) à 1.283(4) (Å), C—C de 1.386(4) à 1.524(4) Å et les angles de liaison

O–C–O de 119.2(3) à 123.3(2)° et O–C–C de 113.6(3) à 124.3 (3)° sont en bon accord avec la littérature [21].

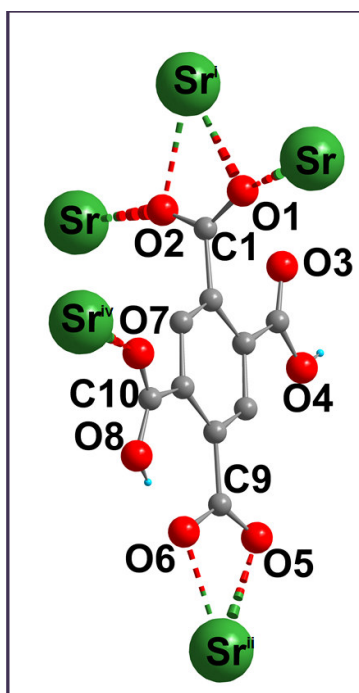


Figure III-23 : Mode de coordination du ligand H_4BTEC dans la structure.

$[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ [code de symétrie : (i): (i) $x, y, z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$; (iii) $x, -y+1, z+1/2$; (iv) $x, -y+2, z+1/2$; (v) $x, -y+2, z-1/2$; (vi) $x, y, z-1$; (vii) $x, -y+1, z-1/2$].

III-3-4-4 La molécule d'eau

Le composé étudié est monohydraté. La molécule d'eau (**O1W**) est liée à l'atome du métal Sr. Elle forme des liaisons hydrogène avec deux atomes d'oxygène de groupements pyromillitate. Dans le composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$, la molécule d'eau de coordination est observée en coordinence trigonal (Figure III-24).

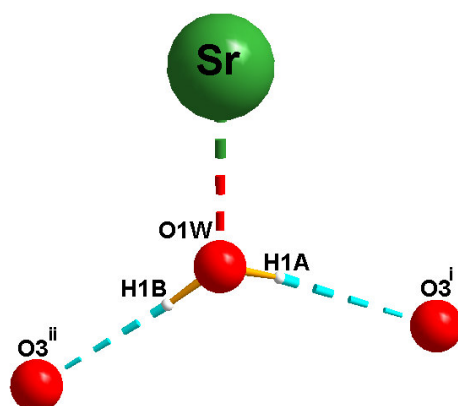


Figure III-24 : Le mode de coordination de la molécule d'eau dans la structure de $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ code de symétrie : [(i) : $x, -y+2, z+1/2$; (ii): $-x+2, y, -z+3/2$].

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

III-3-4-5 Les liaisons hydrogène observées dans le complexe [Sr(H₂BTEC)(H₂O)]

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé: poly [aqua(μ_5 -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato)- strontium(II)],[Sr(H₂BTEC)(H₂O)], nous a permis de mettre en évidence la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires de type : O—H...O, C—H...O et intramoléculaire de type C—H...O. La théorie de Bernstein [11], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure cristalline.

L'ensemble des liaisons sont reporté dans le Tableau III-4:

Tableau III-4: Les liaisons hydrogène dans [Sr(H₂BTEC)(H₂O)]. *D* : atome donneur ; *A* : atome accepteur.

D—H...O	d (D—H) (Å)	d(H...A)(Å)	d(D...A) (Å)	D—H...A (°)
O1W—H1W...O3 ⁱ	0.83	2.25	3.0666 (3)	170
O1W—H2W...O3 ⁱⁱ	0.83	2.04	2.864(4)	171
O4A—H4A...O5 ⁱⁱⁱ	0.82	1.92	2.68(2)	152
O4B—H4B...O5 ⁱⁱⁱ	0.82	1.89	2.696(16)	166
O8—H8...O6 ^{iv}	0.82	1.59	2.400(3)	169
C6—H6...O4A ⁱⁱⁱ	0.93	2.32	3.240(18)	169
O6—H6...O4B ⁱⁱⁱ	0.93	2.39	3.298(14)	166

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

La liaison hydrogène de type O4—H4...O5 assure la cohésion entre le polymère appartenant de deux couches différentes formant des cycles avec deux atomes donneurs et deux atomes accepteurs avec un degré de 18 noté R₂²(18) (Figure III-25), et forme d'autre part des cycles de types R₂²(26) qui se déploient le long de la rangée [010] (Figure III-26).

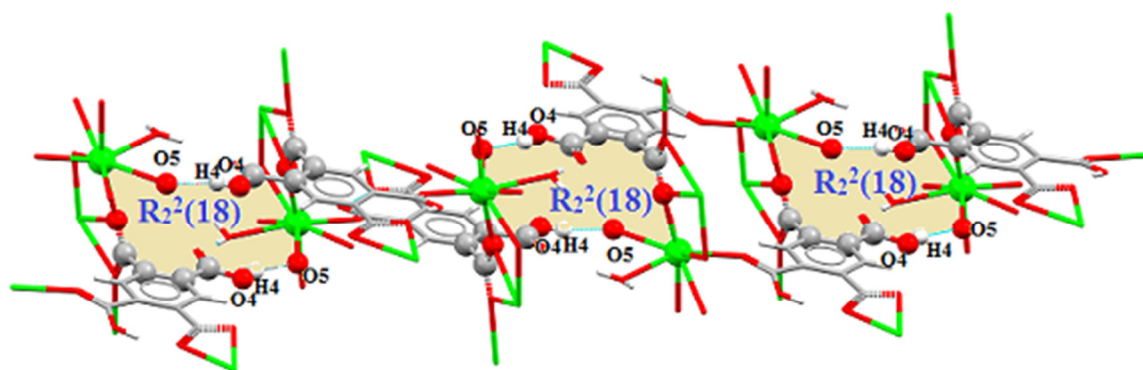


Figure III-25: Motif de cycle $R_2^2(18)$ assuré par la liaison hydrogène de type $O4A-H4A...O5^{iii}$.

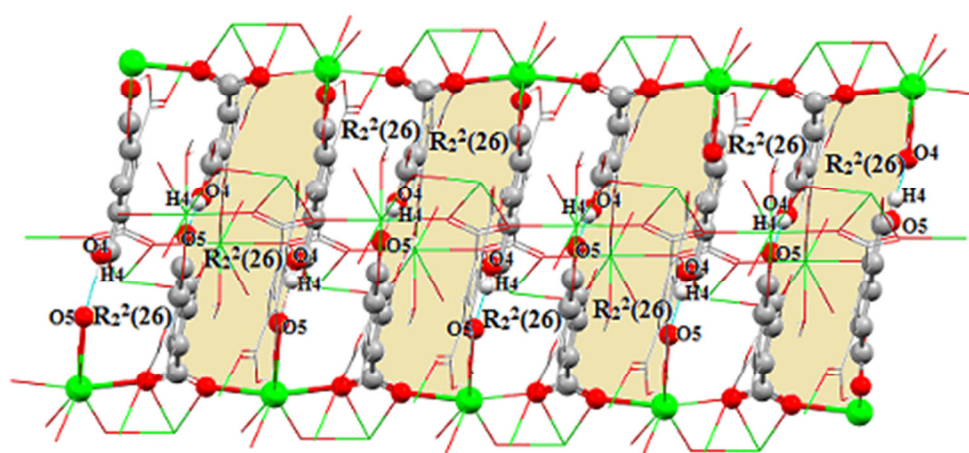


Figure III-26: Motif de cycle $R_2^2(26)$ assuré par la liaison hydrogène de type $O4B-H4B...O5^{iii}$.

Les liaisons notées $O1W-H1B...O3$ forment un cycle de deux liaisons identiques, qui se déploie le long de l'axe b . On obtient un motif noté R , qui contient au total 18 atomes dont deux donneurs et deux accepteurs noté $R_2^2(18)$ (Figure III-27).

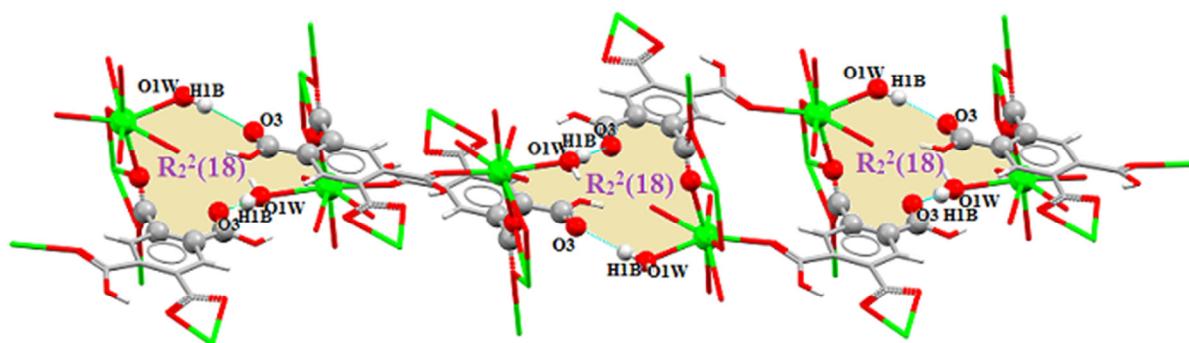


Figure III-27: Motif de cycle $R_2^2(18)$ assuré par la liaison hydrogène de type $O1W-H1B...O3^{ii}$.

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

L'atome de carbone du cycle aromatique est engagé dans deux liaisons hydrogène identiques générées par un centre d'inversion C6–H6...O4A forment des cycles de type $R_2^2(10)$ qui se déploie le long de l'axe c (Figure III-28).

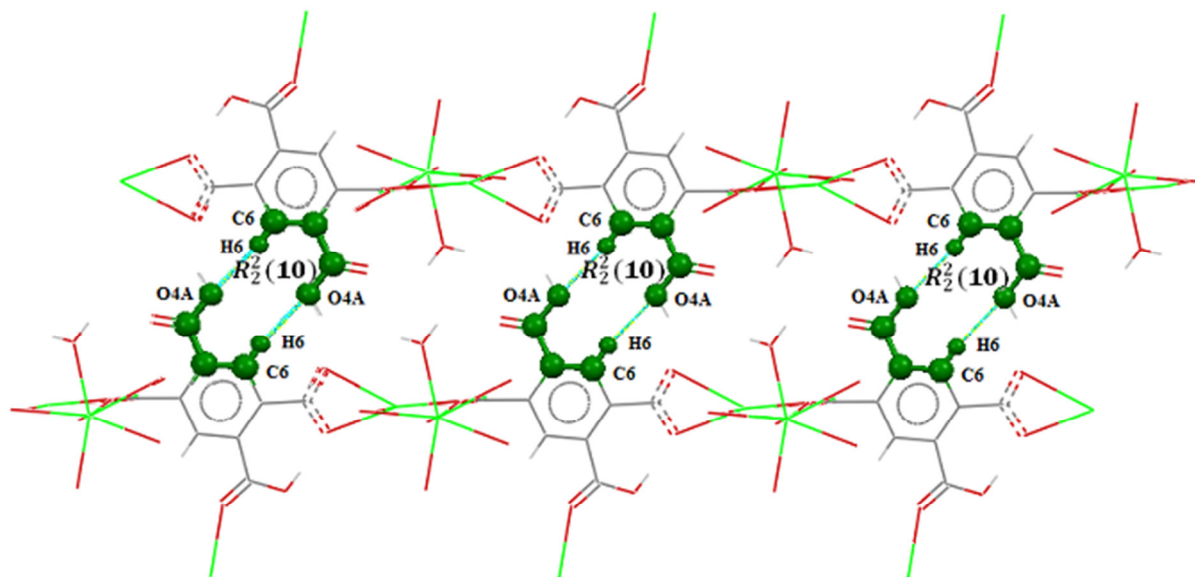


Figure III-28: Motif de cycle $R_2^2(10)$ assuré par la liaison $O1W-H1B...O3^{ii}$.

Les liaisons notées $O4-H4...O5^{iii}$ et $O1W-H2W...O3^{ii}$ forment un cycle de deux atomes donateurs et deux atomes accepteurs avec un degré de huit $R_2^2(8)$ qui se déploie le long de l'axe c (Figure III-29).

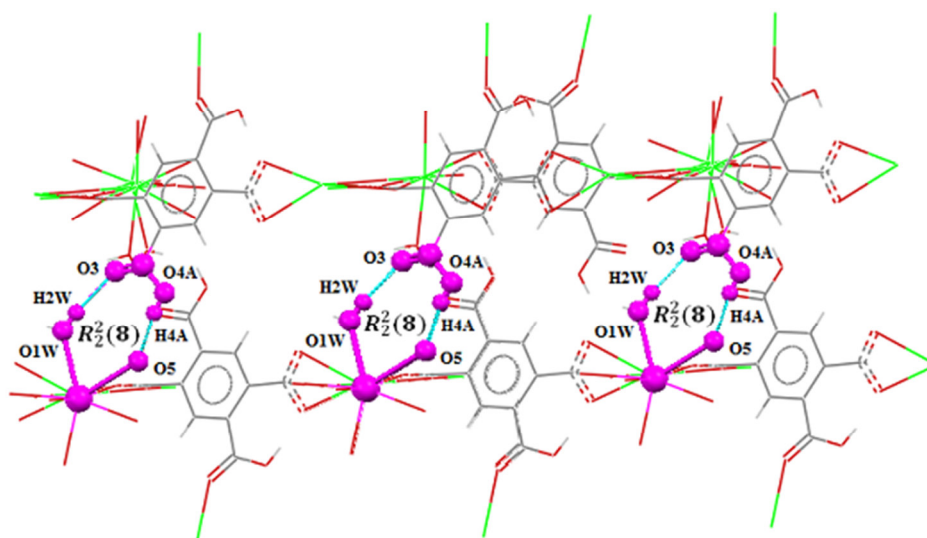


Figure III-29: Motif de cycle $R_2^2(8)$ assuré par les liaisons hydrogène de type $O4-H4...O5^{iii}$ et $O1W-H2W...O3^{ii}$.

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

Les liaisons notée C6–H6...O4Aⁱⁱⁱ et O4A–H4A...O5ⁱⁱⁱ forment un cycle noté R₂²(13) qui se déploie le long de la rangé [001] (Figure III-30). Et les liaisons notée C6–H6...O4Aⁱⁱⁱ et O1W–H2W...O3ⁱⁱ forment un cycle R₂²(15) (Figure III-31) qui contient un total 15 atome (deux donneurs et deux accepteurs).

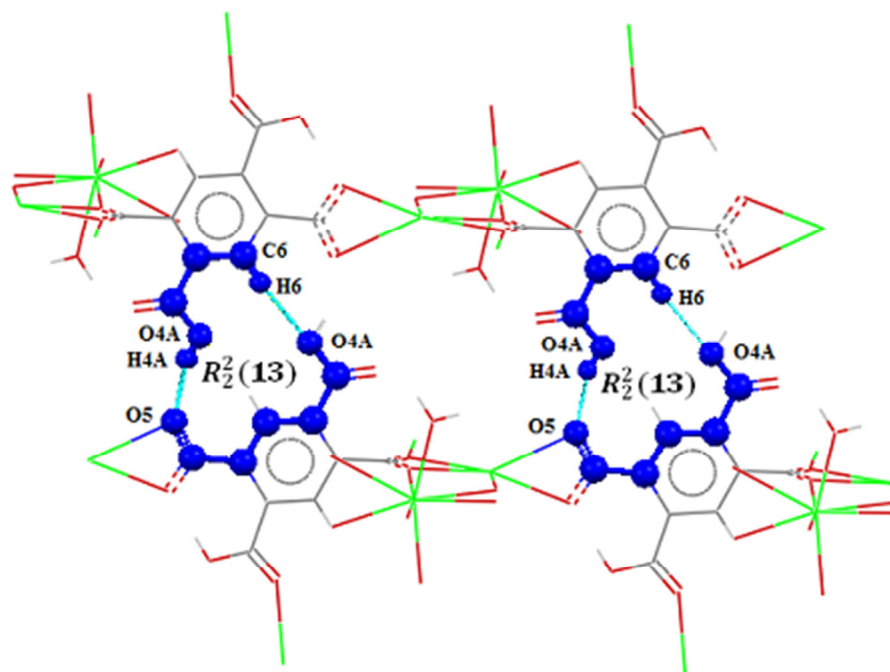


Figure III-30: Motif de cycle R₂²(13) assuré par les Liaisons hydrogènes de type C6–H6...O4Aⁱⁱⁱ et O4A–H4A...O5ⁱⁱⁱ.

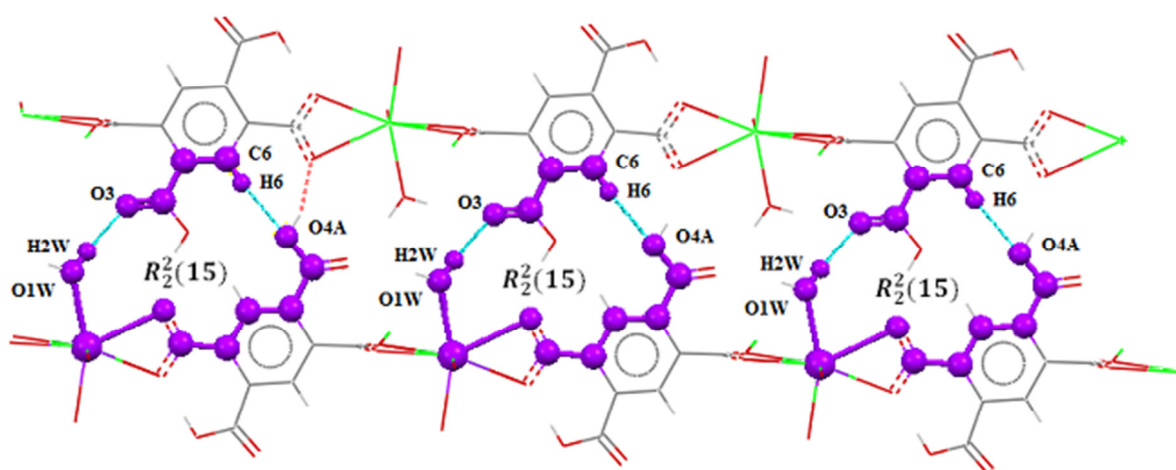


Figure III-31: Motif de cycle R₂²(15) assuré par les Liaisons hydrogènes de type C6–H6...O4Aⁱⁱⁱ et O1W–H2W...O3ⁱⁱ.

III-3-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été utilisée pour étudier la présence d'interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. L'analyse de surface de Hirshfeld [12] du composé du titre a été générée par CrystalExplorer3.1[13] et comprenait des tracés de surface d_{norm} et des tracés d'empreintes digitales 2D [14]. Les tracés de la surface d'Hirshfeld cartographiés sur d_{norm} en utilisant une plage de résolution de surface standard de 0,689 à 1,5 Å (Figure II-32). Ce tracé a été généré pour quantifier et visualiser les interactions intermoléculaires et pour expliquer le tassement cristallin observé. La Figure III-33a montre l'empreinte digitale 2D (FPs) du composé du titre et la contribution relative des différentes interactions (Figures III-30b-e). Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent O...H/ H...O (30,8%), H... H (13,3%), C...C (8,4%) et C...H/H...C (4,4%) contacts, respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les O...H/H...O interactions (30,8%) (Figure III-33 b).

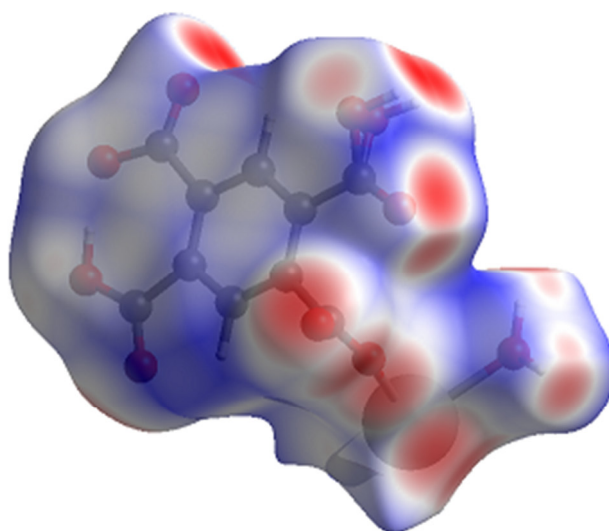


Figure III-32: Surface de Hirshfeld selon la représentation de d_{norm} de la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$.

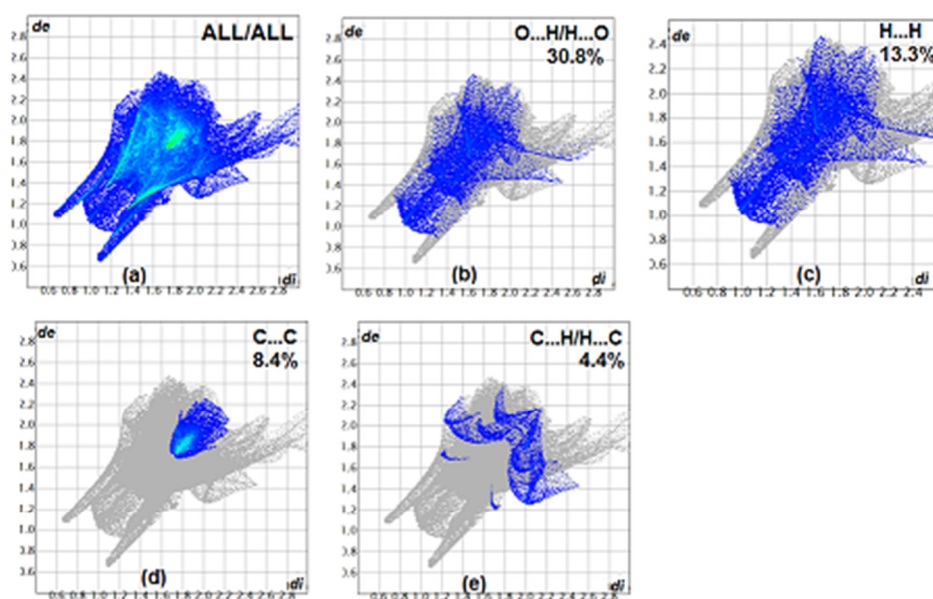


Figure III-33 : Les tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre, montrant (a) toutes les interactions, et délimités en (b) O... H, (c) H... H, (d) C... C et (e) C... H interactions [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface de Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

II-3-6 L'analyse topologique

L'analyse topologique de réseau de polymère de coordination synthétisé, et la figure de représentation simplifiée de ceux-ci a été réalisée à l'aide de la suite logicielle TOPOS [22]. Tous les atomes de la structure, créant ainsi une "adjacency matrix" ("matrice de contiguïté"). Une deuxième étape consiste à réduire la structure à l'assemblage des nœuds du réseau à l'aide du programme ADS. Enfin, le "vertex symbol" ("symbole du sommet") du réseau est déterminé et comparé aux bases de données TTD (Topos Topological Database) et TTO (Topological Types Observed).

Ainsi le polymère de coordination est composé d'un assemblage de colonnes organiques et inorganique. La simplification de la structure cristalline donne un réseau tridimensionnel. La structure globale du polymère $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ peut être définie comme un réseau uninodal à cinq connexions avec le point symbole pour ce réseau est: $\{4^8.6^2\}$.

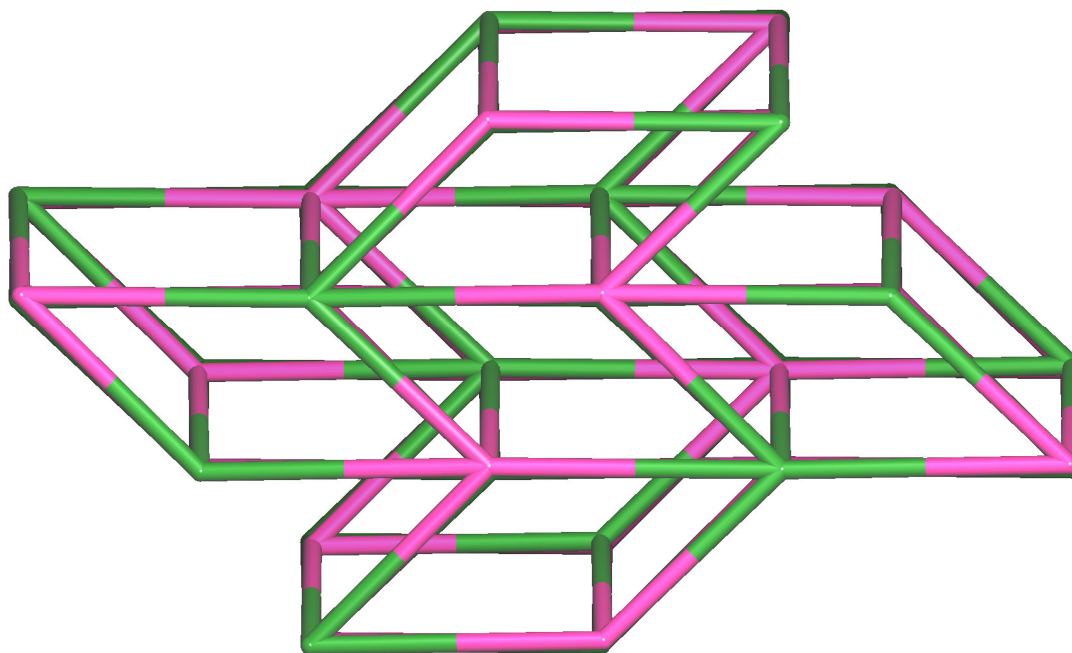


Figure III-34: Représentation topologique de la structure.

III-3-7 Décomposition thermique de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$

La décomposition thermique de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ a été étudiée par thermogravimétrie (TG), thermogravimétrie différentielle (TD), SDTA (Figure III-35), sous azote, entre la température ambiante et $\sim 1000^\circ\text{C}$ et par l'analyse par spectrométrie de masse (Figure III-36).

La courbe TG montre que la décomposition thermique du $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ s'effectue en quatre étapes et révèle une perte de masse totale d'environ 60,51% (calculée 58,13%) à partir de la température ambiante jusqu'à 1000°C , menant à la formation d'oxyde de strontium SrO. La première perte de masse 5,23% (cal 5,01%) entre 25 et 277°C , associés à des pics endothermiques à 218°C et 205°C sur les courbes DTG et SDTA, respectivement, correspond à la perte de la molécule d'eau de coordination. La deuxième étape entre $284-446^\circ\text{C}$ avec une perte de masse env. 22,14% (cal. 25,71%) associée à des pics endothermiques à 336°C et à 426°C sur les courbes SDTA et DSC, respectivement, sont attribués au début de la décomposition de H_4BTEC ligand. La troisième étape entre $433-635^\circ\text{C}$ avec une perte de masse d'environ 15,29%, associée à des pics exothermiques à 609°C et 596°C sur le SDTA et le DSC, respectivement, peut être attribuée à la décomposition complète de H_4BTEC ligand. Il conduit à la phase carbonate de strontium anhydre à 635°C . La dernière transformation observée sur la courbe TG correspond à la décomposition de SrCO_3 en SrO à 635°C avec une perte de masse de 17,85% associée à des pics exothermiques marqués à 848°C et à 835°C sur les courbes SDTA et DSC, respectivement.

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

Les courbes de spectroscopie de masse associées $m/z18$ (H_2O), 44 (CO_2) et 76 (C_6H_4) sont en accord avec les données TG/DTG (Figure III-36). La courbe $m/z18$ a quatre maxima, les premier et deuxième maxima à $292^\circ C$ et $366^\circ C$ correspondant à la perte d'une molécule d'eau de coordination. Le troisième maximum à $409^\circ C$ coïncide avec le premier palier dans la courbe $m/z44$, qui est attribué à la première étape de la décomposition du ligand H_4BTEC . Le dernier maximum à $533^\circ C$ coïncide avec le deuxième maximum dans la courbe $m/z44$ et avec le maximum de $m/z76$, ce qui correspond à la décomposition du carbonate de strontium, ce qui conduit à la formation de SrO .

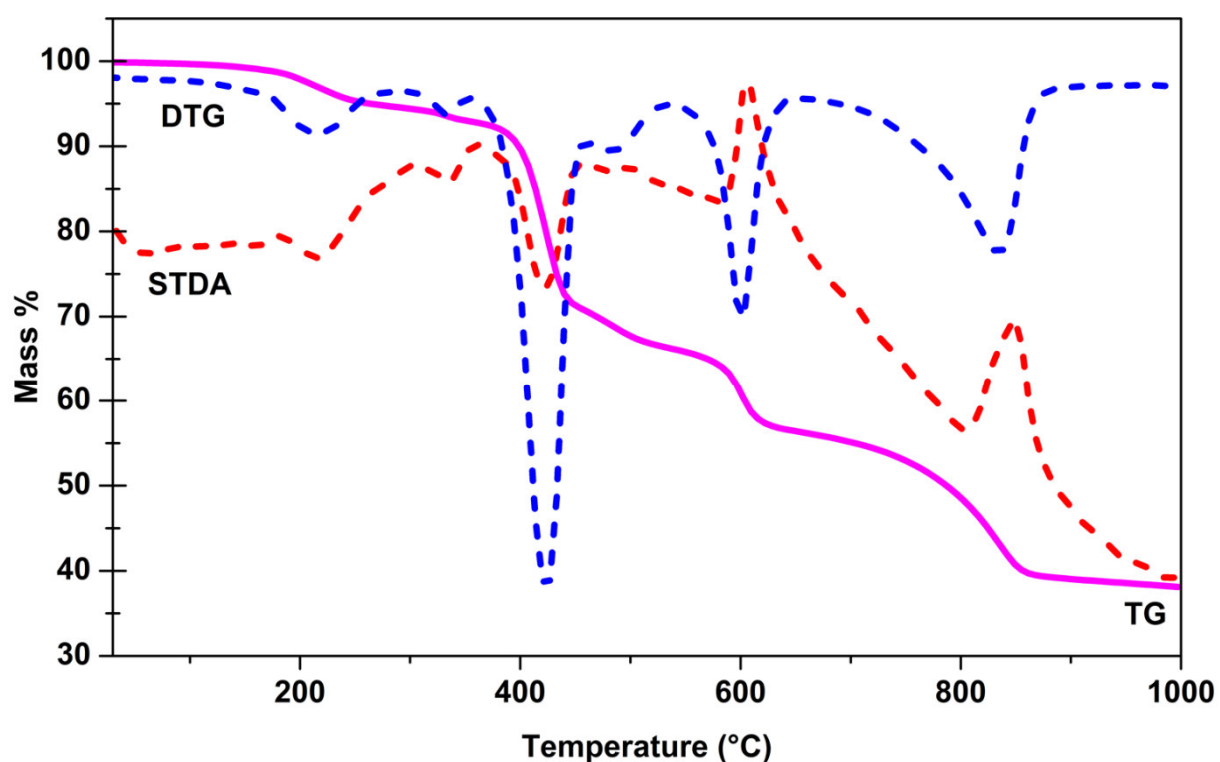


Figure III-35: Courbes TG-DTG-SDTA du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

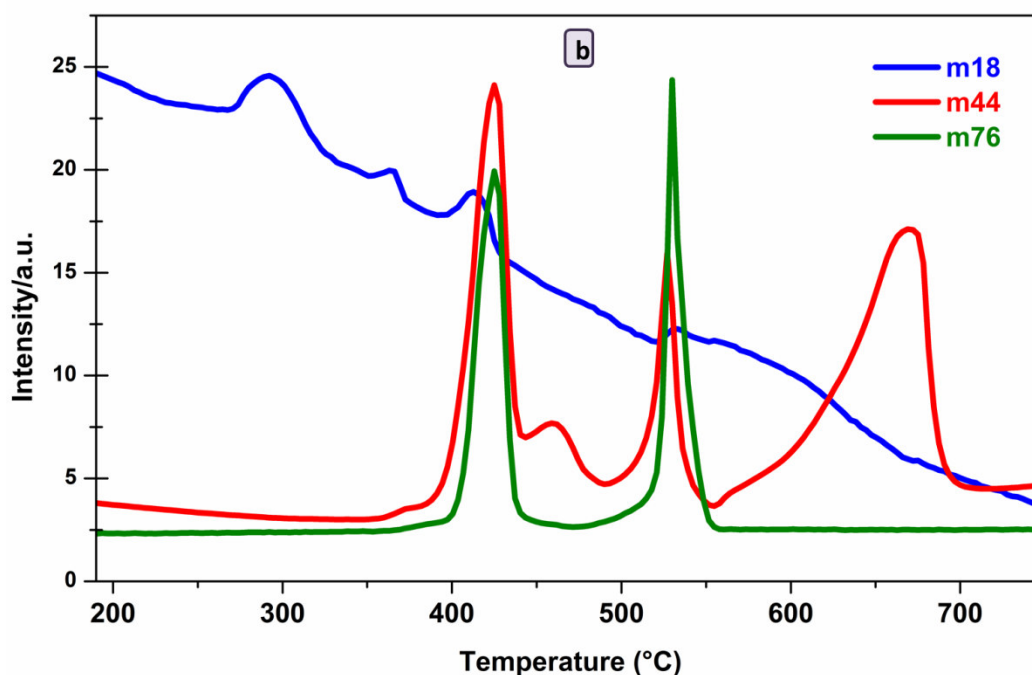


Figure III-36: Signaux MS m/z 18 (H_2O), m/z 44 (CO_2) et m/z 76 (C_6H_4) du composé $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$.

III-3-8 Etudes de photoluminescence de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$

L'études de photoluminescence de la structure $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluoromètre standard Edinburgh Instruments FLSP920, ayant une lampe Xe de 450 W comme source d'excitation. L'échantillon a été placé entre deux plaques de quartz placées à 45° du faisceau incident et du détecteur.

On observe sur le spectre d'émission (Figure III-37), les trois bandes d'émission caractéristiques du complexe, à 489 nm, 579 nm et 620 nm, en plus de la luminescence du ligand à 470 nm. Ce résultat confirme que le ligand modèle est capable d'effectuer une transition LMCT [16].

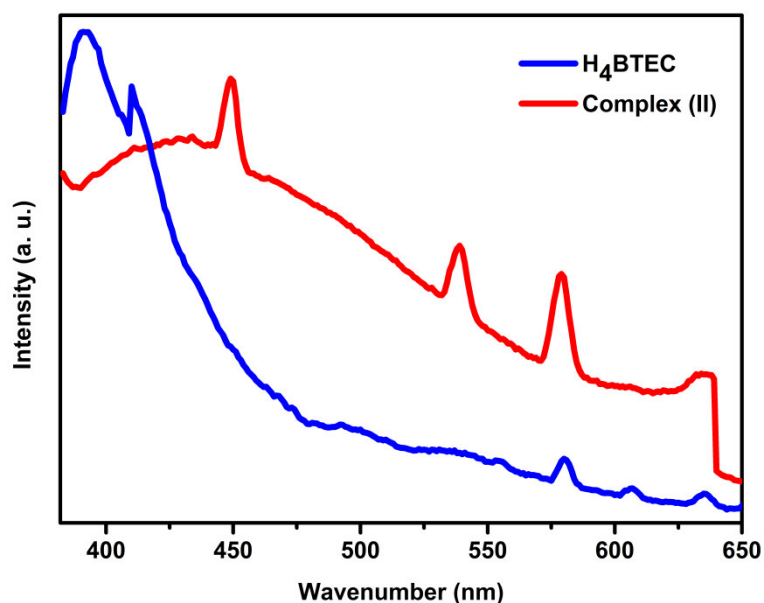


Figure III-37 : Spectre d'absorption du complexe $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$ et du ligand H_4BTEC après excitation à 360 nm.

III-3-9 Etude comparative

Il est particulièrement intéressant de comparer les deux composés $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)_5]$ et $[Sr(H_2BTEC)(H_2O)]$. En effet, les deux structures peuvent être décrites comme des polymères de coordination où le strontium et le ligand H_4BTEC possèdent différents modes de coordination, cependant, nous pouvons noter les différences importantes suivantes:

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

Formule chimique	[Sr(H ₂ BTEC)(H ₂ O) ₅]	[Sr(H ₂ BTEC)(H ₂ O)]
Données Cristallographiques	a = 6.6910(5) Å b = 19.2401(14) Å c = 6.6912(5) Å β = 116.85° V = 768.53(10) Å ³ P2 ₁ /m Monoclinique Z = 2 R = 0.0543 wR = 0.1635 GOF = 1.14	a = 25.8191(7) Å b = 11.9726(3) Å c = 7.1467(2) Å β = 90.662(2) ° V = 2209.05(10) Å ³ C2/c Monoclinique Z = 4 R = 0.0436 wR = 0.0821 GOF = 1.068
Nombre de coordination	NC=9	NC=8
La géométrie	Antiprisme d'archimède monocapé déformé	Dodécaèdre
Mode de coordination	μ ₄ -tétramonomodentate	μ ₅ -pentamonomodentate

III-4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse par voie hydrothermale de deux nouveaux composés de coordination à base de strontium avec le dianion pyromellitate ($\text{H}_4\text{BTEC}^{2-}$). La caractérisation morphologique et la caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination de l'ion métallique par le dianion pyromellitique. La caractérisation par diffraction des RX sur poudre a permis de montrer que la phase étudiée est pure.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal montre que les deux composés a montré cristallise dans le système monoclinique avec des groupe d'espace différent $P2_1/m$ et $C2/c$ respectivement.

Dans la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5](1)$, l'atome de strontium adopte une coordinence de 9 avec une géométrie d'un antiprisme d'archimède monocapé déformé, et le ligand H_4BTEC est tétramonodenate μ_4 . La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. La décomposition thermique du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ a montré que ce dernier se déshydrate en deux étapes, conduit à une phase anhydre instable. La décomposition thermique de la phase anhydre donne une phase intermédiaire « carbonate de strontium » avant la formation d'oxyde de strontium à 650°C .

Le deuxième composé étudié est le $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})](2)$. Il se compose d'un seul atome de strontium, avec une géométrie d'un dodécaèdre. Le ligand H_4BTEC est penta-monodentate μ_5 . La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$. La décomposition thermique du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ s'effectué en quatre étape et conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 830°C .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bruker(2011). APEX2 and SAINT.Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [2] G. M. Sheldrick, (2002). SADABS.Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [3]M. C.Burla, M.Camalli,B.Carrozzini,G. L.Cascarano,C.Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.
- [4]G. M. Sheldrick, *ActaCryst.*, A64 (2008) 112-122.
- [5] L. J. Farrugia,*J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 565.
- [6] K. Brandenburg,M. Berndt, (2001). DIAMOND.Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [7]CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [8]F.Balegroune, A. Hammouche, A.Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui& C. Lecomte, *Acta Cryst.* A67 (2011) C371.
- [9]H. Kumagai, C. J.Keper&M.Kurmoo, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3410.
- [10]S.Du, C.Ji,X.Xin, M. Zhuang, X. Yu, J. Lu, Y. Lu, D. Sun. *Journal of Molecular Structure.*, 1130 (2017)565.
- [11]J. Bernstein, R. E. Davis, (1999). (Eds. J.A.K. Howard et al.). Kluwer Academic Publishers: Netherlands. pp.275-290.
- [12] M. A. Spackman& D. Jayatilaka,*CrystEngComm*, 11 (2009) 19.
- [13] S. K.Wolff, D. J.Grimwood, J. J. McKinnon, M. J.Turner, D. Jayatilaka& M. A. Spackman, (2012). *CrystalExplorer3.1*.Universityof Western Australia
- [14]M. A. Spackman&J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 4 (2002) 378
- [15]H-Y. Li,L-H. Cao,Y-L.Wei, H. Xu, S-Q.Zang.*CrystEngComm.*, 17 (2015) 6297.
- [16]Z.-Z. Lin, F.-L.Jiang, L. Chen, D.-Q.Yuan, Y.-F.Zhou, M.-C.Hong.*Eur. J. Inorg. Chem.*, 436 (2005) 77.
- [17]S. Mokhtari, C. Trifa, S. Bouacida, C. Boudaren, M. S. M. Abdelbaky& S. García-Granda, *ActaCryst*, E76 (2020) 354.
- [18] CrysAlis CCD, Version 1.171.32.37 (release 24-10-2008CrysAlis171. NET, compiled Oct 24, 2008, 09: 44:38); Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, U.K., 2008.
- [19]CrysAlis RED, Version 1.171.32.37 (release 24-10-2008 CrysAlis171. NET, compiled Oct 24, 2008, 09: 44:38); Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, U.K., 2008.

Chapitre III : Polymère de coordination à base de strontium

[20]S.-H.Lo,H.-K. Liu,J.-X. Zhan,W.-C. Lin,C.-C. Kao,C.-H. Lin& V. Zima,*Inorg. Chem. Commun.*14 (2011) 1602.

[21]L. C. Delgado, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve, F. Lloret&C. R. Pérez,*Polyhedron*,52 (2013) 321.

[22]V.A.Blatov, A. P. Shevchenko&V. N.Serezhkin, *J. Appl. Cryst*, 33 (2000) 1193.

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

IV-1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la structure de deux composés à base de pyromellitate dianion et le strontium. Nous avons poursuivi nos efforts dans ce sens en variant la température et le rapport molaire. En effet, un nouveau composé à base de strontium et le ligand pyromellitate tetraanions (BTEC⁴⁻) [poly [aqua (μ_{12} -benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate) strontium (II)]] de formule $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**3**), a été obtenu. Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse par voie hydrothermal, l'analyse par spectroscopie vibrationnelle, la caractérisation morphologique, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, la photoluminescence et les multiples étapes de décomposition thermique de strontium pyromellitate tetraanions.

IV-2 Partie expérimentale

IV-2-1 Préparation de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**3**)

Le strontium pyromellitate hydrate a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de nitrate de strontium (0.5mmol, 0.105 g), acide pyromellitique (0.5mmol, 0.12 g), hydroxyde de sodium NaOH (1 mmol, 0.04 g) et l'eau distillée (10 ml). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à 160°C pendant cinq jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores sous forme cubique qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air (**Schéma IV-1**).

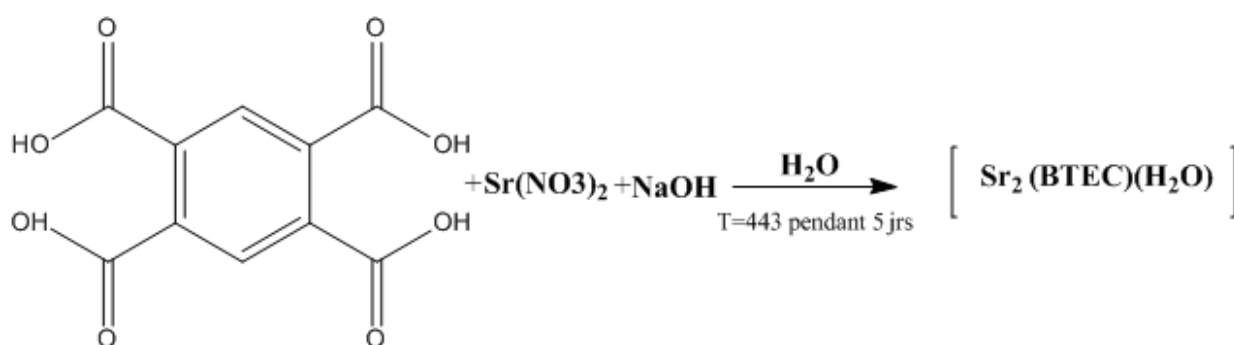


Schéma IV-1 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

IV-2-2 Caractérisation préliminaire

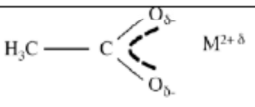
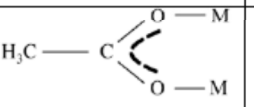
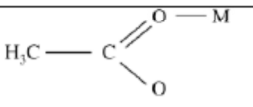
a. Caractérisation par spectroscopie μ -Raman

L'identification de bandes de vibrations caractéristiques dans le solide synthétisé permet en effet de confirmer la présence de la molécule utilisée dans le solide obtenu, d'évaluer la présence de molécule d'eau, ou encore de caractériser le mode de connexion des ligands carboxylates. Ce

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

dernier point est très intéressant pour l'étude de notre composé et il a été montré par le fait que la différence $\Delta\nu_{as-s}$ observée entre les fréquences de vibration des modes d'élongation symétrique ν_s et antisymétrique ν_{as} d'une fonction carboxylate dépend de son mode de connexion [1]. Cette valeur dépend de la force et du nombre de liaisons entre la fonction carboxylate et le ou les cations liés. Les valeurs connues pour les ions acétates sont utilisées comme référence (**Tableau IV-1**). D'une façon générale l'écart entre ces deux modes de vibration est d'autant plus marqué que l'un des deux atomes d'oxygène possède un environnement chimique différent du premier.

Tableau IV-1: Valeurs de $\Delta\nu_{as-s}$ pour les différents modes de coordination des ions acétates [2].

Ionique	Pontant	Monodentate
$120 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_{as-s} < 200 \text{ cm}^{-1}$		$200 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_{as-s} < 500 \text{ cm}^{-1}$
		

Le spectre μ -Raman (Figure III-1) du composé synthétisé a été acquis à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER 'Senteraa'R200-L Raman microspectrometer ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 2 mW) entre $100\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes à $1571/1554 \text{ cm}^{-1}$ assignées aux vibrations antisymétrique d'élongation des liaisons C–O de la fonction carboxylate ($\nu_{as}\text{COO}$) et les bandes d'élongation symétrique ($\nu_s\text{COO}$) apparaissent à $1371/1267 \text{ cm}^{-1}$. L'écart entre les modes de vibration $\nu_{as}\text{COO}$ et $\nu_s\text{COO}$ ($\Delta\nu_{as-s} = 112\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de fonctions carboxylates monodentate et pontantes. L'absence de la bande de l'élongation de liaison C=O vers 1690 cm^{-1} et la bande de déformation O–H vers 990 cm^{-1} pour le ligand H_4BTEC , indiquent la déprotonation de quatre groupements carboxylate du ligand H_4BTEC , et en accord avec la structure cristallographique. Les nombreuses bandes dans la région $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ associées à la déformation du cycle aromatique de la H_4BTEC et les bandes dans la région $440\text{-}165 \text{ cm}^{-1}$ associées aux liaisons Sr–O et Sr–Sr respectivement.

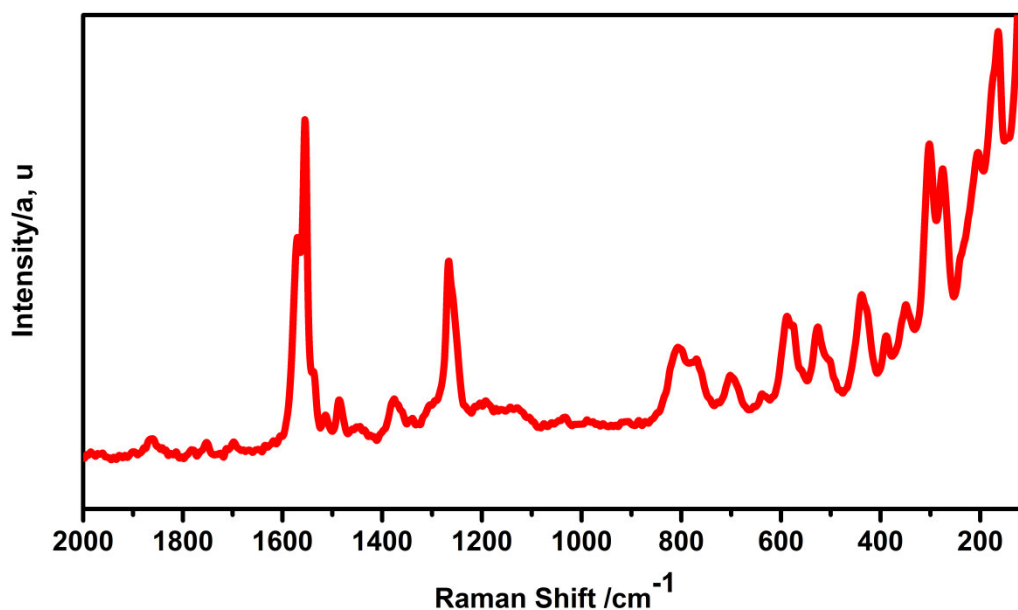


Figure IV-1: Spectre μ -Raman du composé de coordination de strontium $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$.

b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge (Figure IV-2) a été enregistré à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier JASCO 6300 dans le domaine $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes caractéristiques suivantes sont distinguables sur le spectre FT-IR du composé: i) une bande entre 3200 et 3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons O–H impliquées dans la formation de liaisons hydrogènes (molécules d'eau), ii) une bande autour de 3080 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons C–H portées par des cycles aromatiques, iii) les bandes à $1572/1517\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C–O de la fonction carboxylate ($\nu_{as}COO$) et les bandes d'élongation symétrique correspondante a $1373/1310\text{ cm}^{-1}$ (ν_sCOO). A nouveau, l'écart entre les modes de vibration $\nu_{as}COO$ et ν_sCOO ($\Delta\nu_{as-s} = 144\text{-}262\text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de fonctions carboxylates pontantes et monodentate. On constate que les bandes des déformations de la fonction carboxylate apparaisse dans la région $812\text{-}892\text{ cm}^{-1}$. Les résultats des analyses spectroscopiques Raman et IR est en accord avec celle de l'analyse des rayons X.

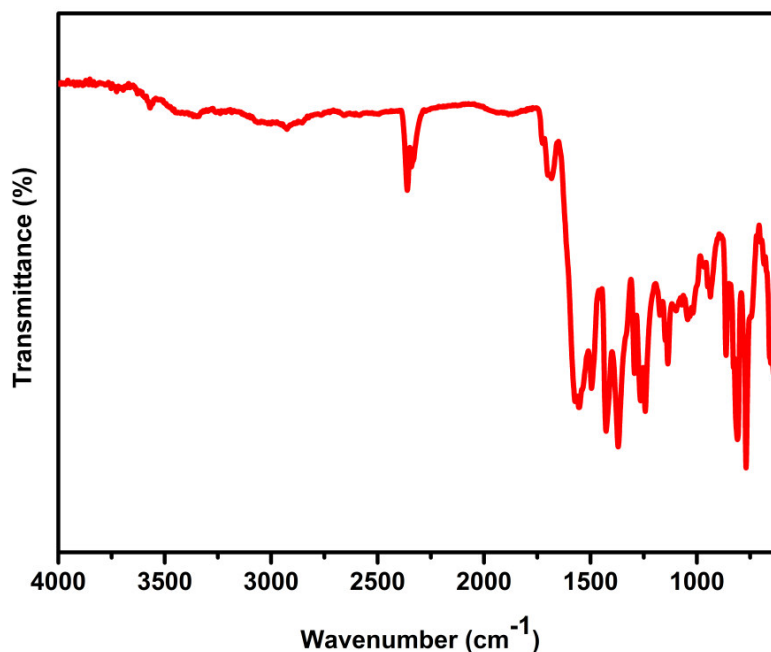


Figure IV-2 : Spectre IR du composé de coordination de strontium $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$.

c. Caractérisation morphologique de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$

Les micrographies et la microanalyse à rayons X (SEM/EDX) ont été enregistrées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL-6610LV fonctionnant à 30 kV couplé à un système de microanalyse Oxford X-Max (EDX). L'observation topographique de poudre microcristalline par microscope électronique à balayage (MEB) (ou Scanning Electron Microscopy SEM) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité, la forme des agrégats de la substance analysée (Figure IV-3a). Les résultats des analyses EDX (Energy Dispersive Spectroscopy) illustrent clairement la présence de strontium, de carbone et d'oxygène. Le pourcentage atomique moyen de l'élément de strontium dans la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ est de (5.48 at. %), l'oxygène est de (37.74at. %) et le carbone de (56.78at. %) ces résultats sont illustrées dans la Figure IV-3b.

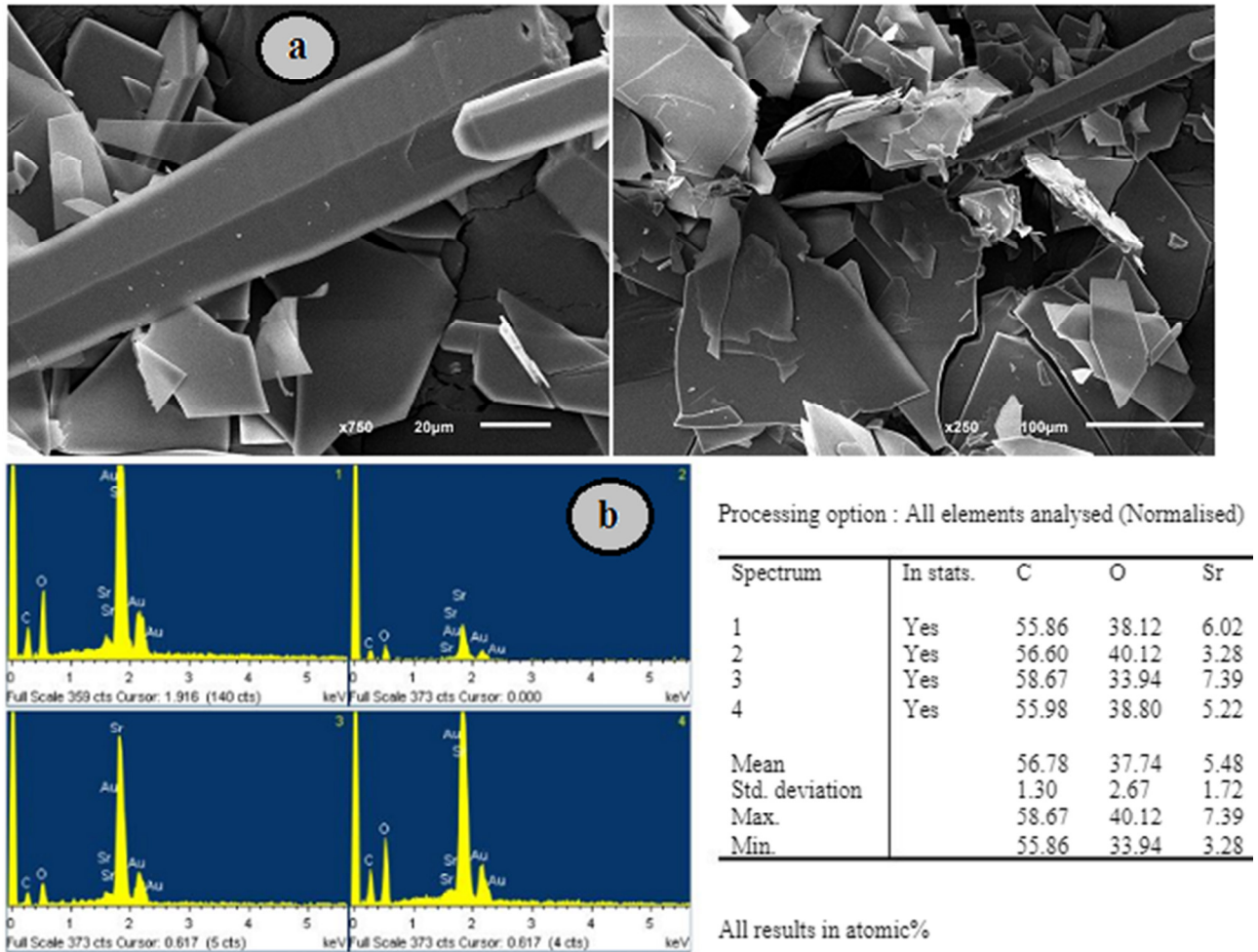


Figure IV-3: a) Image MEB de la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)_n]$; b) Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques de la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)_n]$.

d. L'analyse par diffraction des rayons x sur poudre de $[Sr(BTEC)(H_2O)]$

Le diffractogramme de rayons X a été enregistré sur un diffractomètre X PANalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation $K\alpha$ du Cuivre (1.54056 \AA), dans le domaine angulaire de $4.00-60.00^\circ$ en (2θ) avec un pas de 0.01° (en 2θ) et un temps de comptage de 50 secondes par pas. Afin de pouvoir caractériser ultérieurement le matériau, nous nous sommes assuré que l'échantillon était homogène et monophasé. Nous avons donc procédé à l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un lot de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)_n]$ préalablement broyé. Ce diagramme a ainsi pu être comparé au diagramme simulé de la structure issue du monocristal (Figure IV-4).

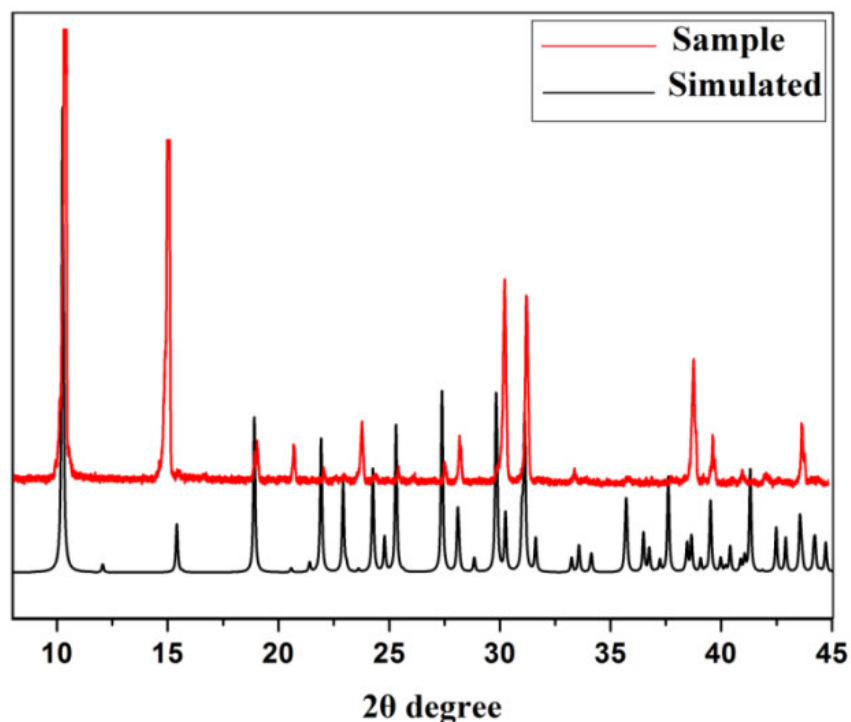


Figure IV-4: Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, pas de $0,02^\circ 2\theta$, 50s/pas) de $[\text{Sr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (rouge) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (noire).

IV-3 Résolution de la structure $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ a été effectué à l'aide d'un diffractomètre Bruker Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [3]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.570 et 0.746 à l'aide du programme SADABS [4].

La structure de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ a été déterminée sur la base de 5421 réflexions, parmi lesquelles 1350 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $3.6 \leq \theta \leq 30^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-11 \leq h \leq 11$; $-23 \leq k \leq 24$; $-10 \leq l \leq 7$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV-2.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ (No.15), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-2. Les atomes de strontium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 [5].

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [6], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (avec C—H = 0.95 Å) et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$.

L'affinement des 101 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.021$ et $wR_2 = 0.050$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-2. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-3).

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

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

Tableau IV-2: *Données Cristallographiques de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$.*

Données Cristallographiques			
Formule empirique	$C_{10} H_4 Sr_2 O_9$	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique		
Groupe d'espace	$C2/c$ (No.15)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	9.88
a (Å)	8.1694 (3)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	443.37
b (Å)	17.2478 (5)	Z	4
c (Å)	7.7689 (2)	Densité calculée ($mg.\ m^{-3}$)	2.714
β (°)	97.521 (1)	Dimensions du cristal (mm^3)	0.15 x 0.14 x 0.14
V (Å ³)	1085.25 (6)	couleur	Incolore
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	5421	Réflexions enregistrées	$-11 \leq h \leq 11$
Réflexions indépendantes	1576		$-23 \leq k \leq 24$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	1350 ; 0.025		$-10 \leq l \leq 7$
Domaine de θ (°)	3.6-30.0		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	101	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.021	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-0.41
$\omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.050	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.51
GoF	1.05		

IV-4 Description de la structure

IV-4-1 Unité asymétrique du complexe $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$

L'analyse par diffraction des RX a révélé que le composé étudié cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$ du système monoclinique. L'unité asymétrique comporte deux atomes de strontium cristallographiquement indépendants qui sont situés en positions particulière (Wyckoff : 2e), un ion BTEC^{4-} centrosymétrique et une molécule d'eau de coordination (**Figure IV-5**).

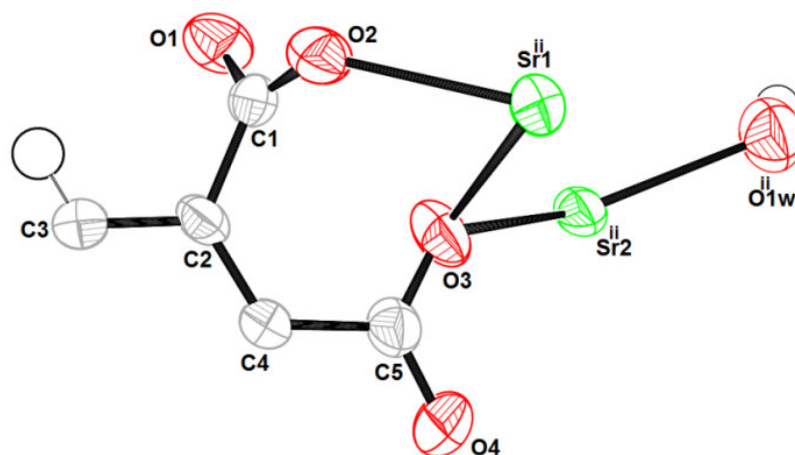


Figure IV-5: Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[\text{Sr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 % [Code de symétrie : (ii) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$].

Le composé étudié présente un réseau tridimensionnel avec une structure à couche « pilier ». Les ions Sr(II) sont liés par trois atomes d'oxygène (O1, O3ⁱⁱ, O4ⁱ) pour former des chaînes le long de l'axe c, avec une distance Sr1...Sr2 de l'ordre 3.9815 (2) Å. L'association de ces chaînes par le pont μ -oxo forment ensuite des couches inorganique bidimensionnelle (Figure IV-6). Le réseau bidimensionnel est issu de la connexion, le long de l'axe b, de ce pilier par les ligands BTEC^{4-} (Figure IV-7). Le réseau ainsi formé possède des canaux unidimensionnels (dimensions : 6.8×6.1 Å) le long de l'axe de c (Figure IV-8).

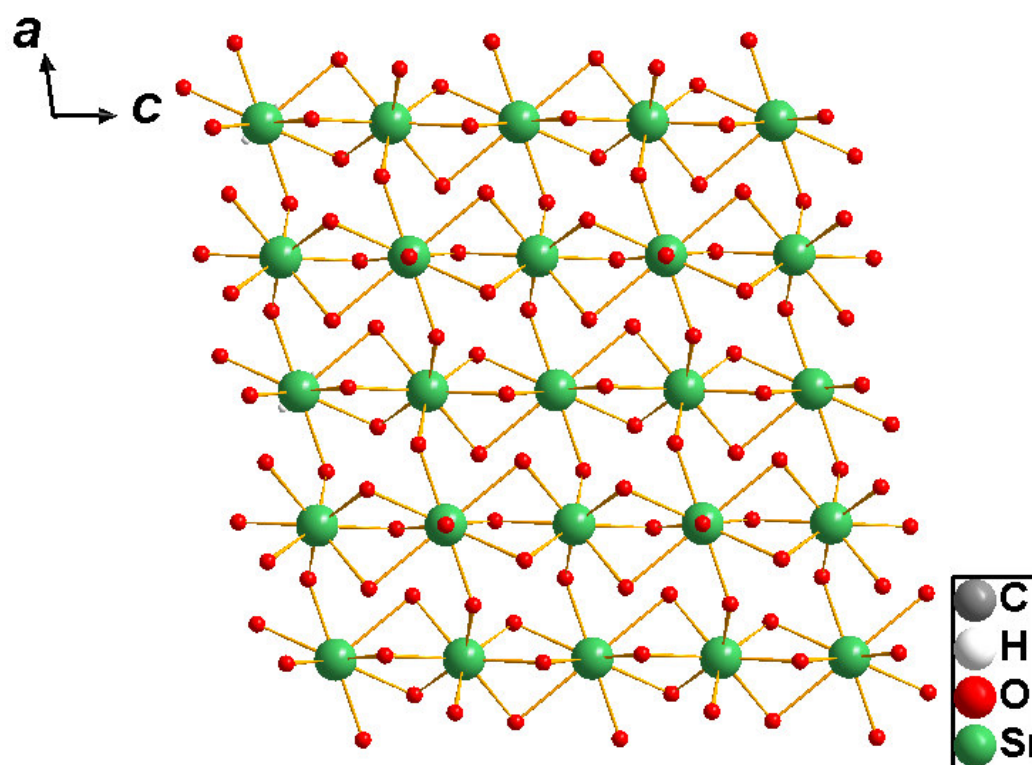


Figure IV-6: Couche inorganique bidimensionnel du composé $[Sr_2(BTEC)(H_2O)_n]$ (Les atomes de Sr et μ -O ont été inclus pour de raisons de clarté).

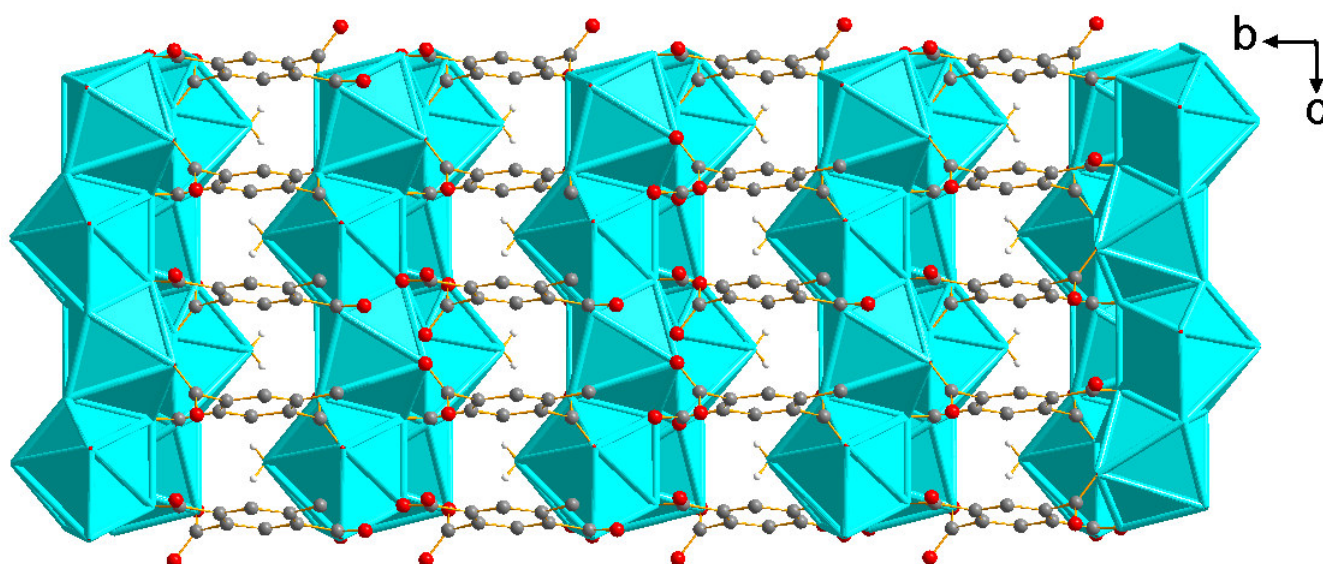


Figure IV-7: Projection de la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)_n]$ le long de l'axe a.

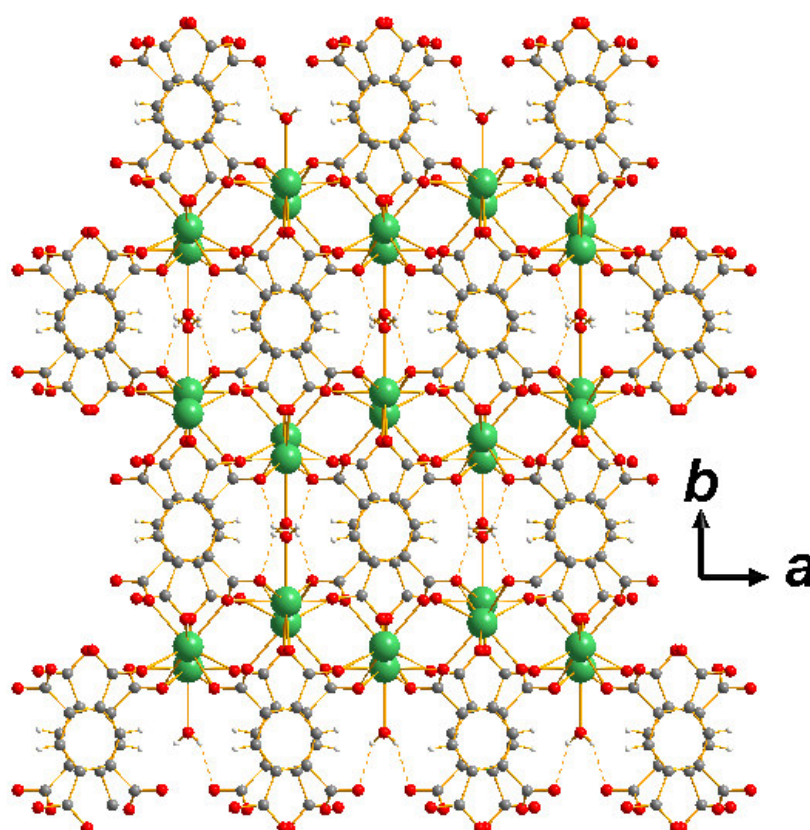


Figure IV-8: *Projection de structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ le long de l'axe c .*

IV-4-2 Le polyèdre de coordination de strontium

L'environnement des atomes de strontium est illustré dans la (Figure IV-9a), les atomes d'oxygène qui composent la sphère de coordination de l'atome de strontium ne sont pas les mêmes. L'environnement de :

- L'atome Sr1 se compose de huit atomes d'oxygène de six ligands $BTEC^{4-}$, le polyèdre de coordination Sr1O8 décrit comme un dodécaèdre (Figure IV-9b). Les longueurs de liaisons sont comprises entre 2.5204(15)-2.6627(18) Å.
- L'atome Sr2 est entouré de neuf atomes d'oxygène répartis aux sommets d'un antiprisme carré monocapé (Figure IV-9c). Huit atomes d'oxygène formant l'antiprisme à base carrée sont issus de huit ligands $BTEC^{4-}$ à des distances variant de 2.5073(15) à 3.022(2) Å. La sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau O1W à une distance de 2.681(2) Å.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons Sr_1-O et Sr_2-O sont 2.5932 (15) et 2.74042 (18) Å respectivement, ces valeurs sont compatibles avec les résultats rapportés dans la littérature [10] pour des polymères de coordination à base de strontium et de ligands carboxylates.

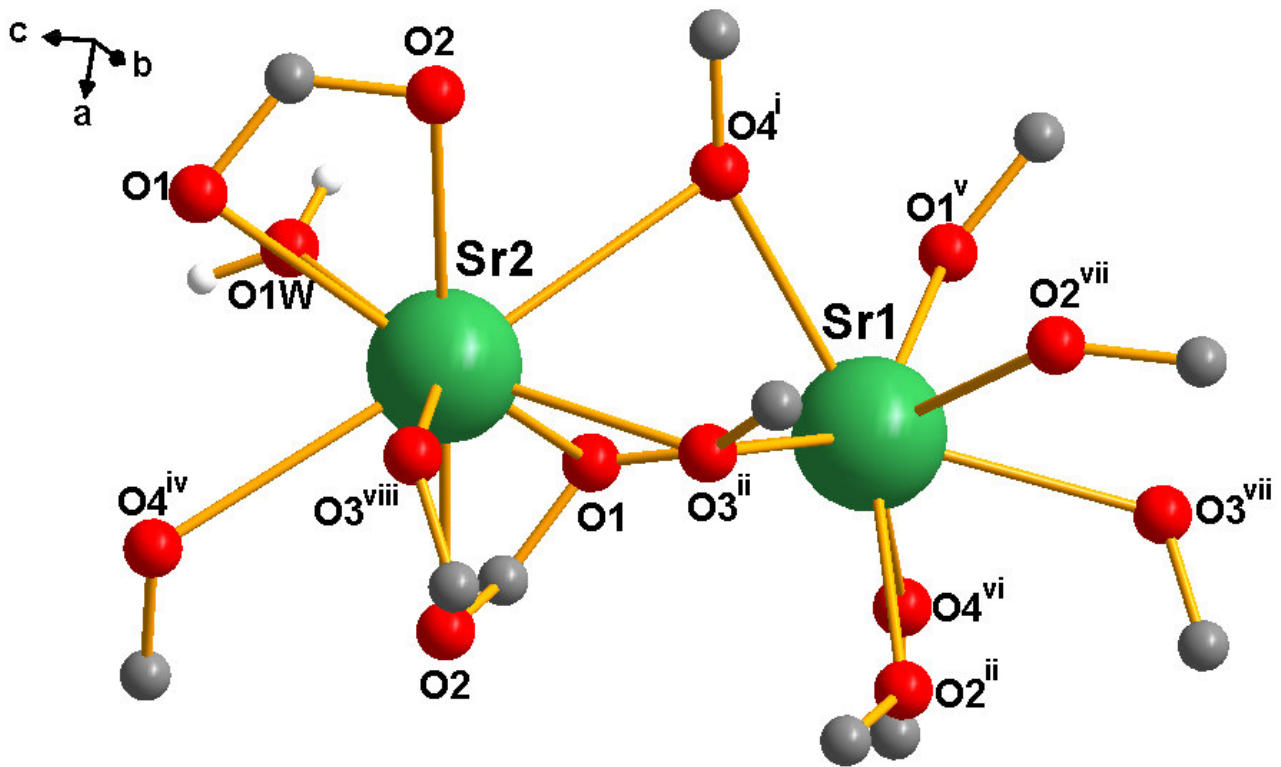


Figure IV-9 : (a) l'environnement des atomes de Sr dans la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ [Code de symétrie : (i) $x-1; y; z$; (ii) $-x+1/2; -y+1/2; -z$; (iii) $-x; y; -z+1/2$; (iv) $-x+1; y; -z+1/2$; (v) $-x; y; -z-1/2$; (vi) $-x+1; y; -z-1/2$; (vii) $x-1/2; -y+1/2; z-1/2$; (viii) $x-1/2; -y+1/2; z+1/2$].

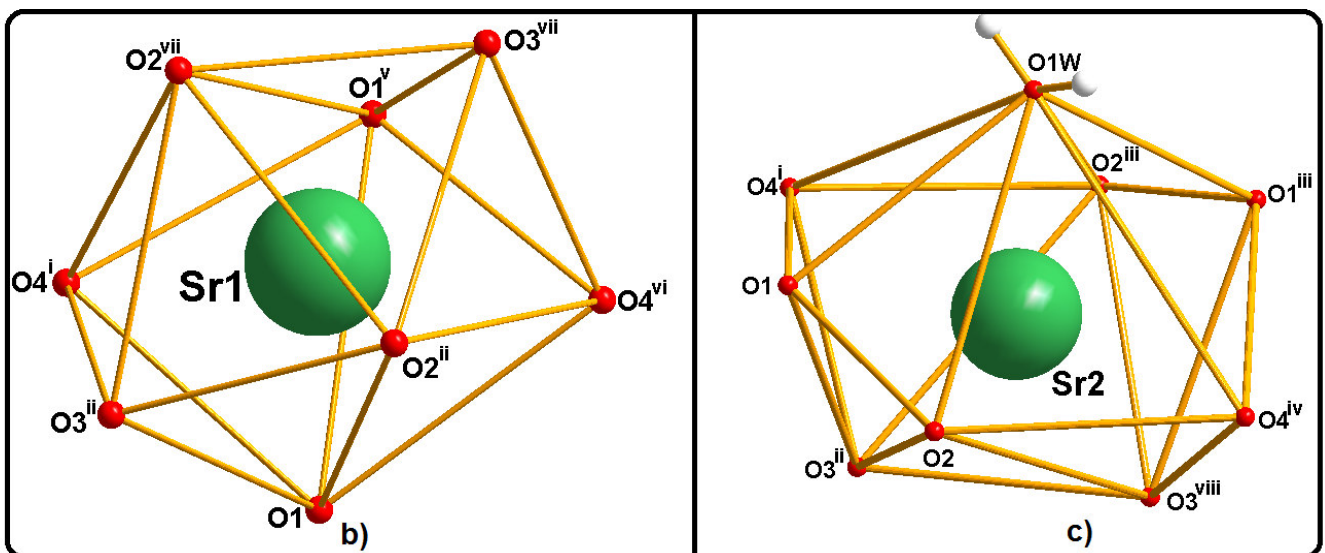


Figure IV-9 : (b) Le polyèdre de coordination Sr1O8 décrit comme un dodécaèdre ; (c) Le polyèdre de coordination Sr2O9 décrit comme un antiprisme à base carré monocapé déformé.

IV-4-3 Le groupement pyromellitate

Dans cette structure, le ligand est sous forme entièrement déprotonée $BTEC^{4-}$, ce qui est confirmé par des mesures spectroscopiques Raman et IR. Il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, et se coordine au centre métallique en tant que ligand dodécadente. Il ponte deux atomes de Sr(II) symétriquement liés par un centre de symétrie selon le mode μ_{12} (**Figure IV-10**), ce mode de coordination n'a, à notre connaissance, jamais été reporté dans la littérature pour les polymères de coordination métal- H_4BTEC . Les longueurs de liaisons C–O de $BTEC^{4-}$ varient de 1.257(3) à 1.263(3) Å, C–C de 1.391(3) à 1.511(3) Å et les angles de liaison O–C–O de 121.8(2) à 125.5(2)° et O–C–C de 117.60(2) à 120 (2)° sont en bon accord avec la littérature [11-13]. Les valeurs des angles dièdres entre le plan moyen du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylate attachés sont respectivement 7,67 (19) et 64,26 (15)°.

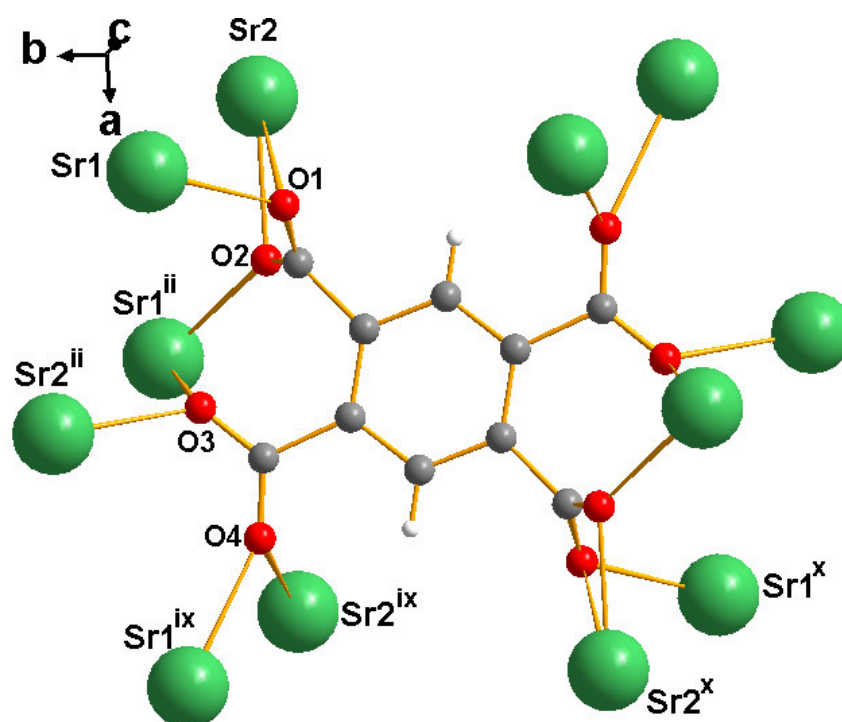


Figure IV-10: Mode de coordination du ligand $BTEC^{4-}$ dans la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$
 [Code de symétrie : (ii) $-x + 1/2, y + 1/2, -z$; (x) $-x + 1, -y, -z$; (xi) $x + 1, y, z$].

IV-4-4 Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$

Dans la structure du composé poly[aqua(μ_{12} -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato)-strontium(II)] de formule $[Sr_2(C_{10}H_2O_8)(H_2O)]_n$, la cohésion cristallin est assuré par des liaisons hydrogène de type O1W—H1W...O entre la molécule d'eau de coordination et les atomes

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

d'oxygène du groupement carboxylate du ligand BTEC⁴⁻, On obtient un motif $R_1^2(6)$ avec un atome donneur et deux atomes accepteurs (Figure IV-11), cette liaison forme aussi un cycle de type $R_2^2(8)$ qui contient un total de 8 atomes, dont deux donneurs et deux accepteurs (Figure IV-12).

Tableau IV-3: Les liaisons d'hydrogène possible dans $[Sr_2(C_{10}H_2O_8)(H_2O)]_n$. D : atome donneur ; A : atome accepteur

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W-H1W...O1 ^{ix}	0.82(4)	2.27(4)	3.010 (2)	151(4)

Code de symétrie: (ix) x; -y; z+1/2.

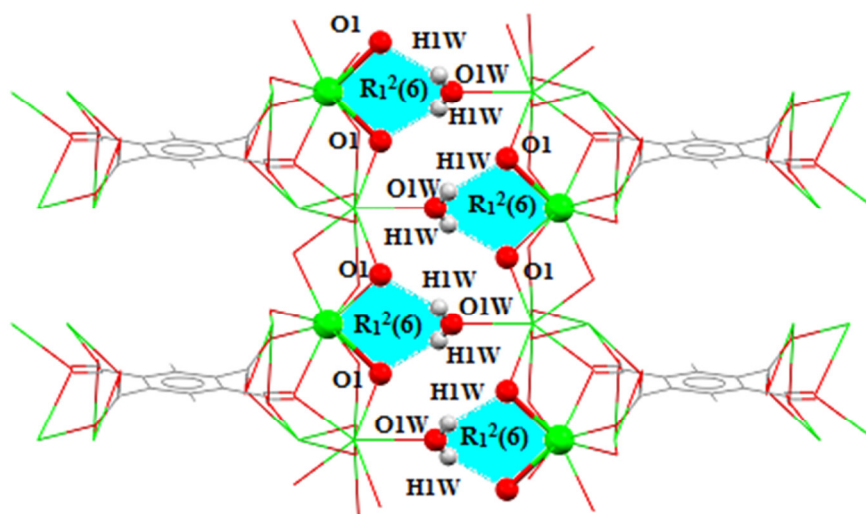


Figure IV-11: Cycle de motif $R_1^2(6)$ assuré par la liaison $O1W-H1W\cdots O1^{ix}$

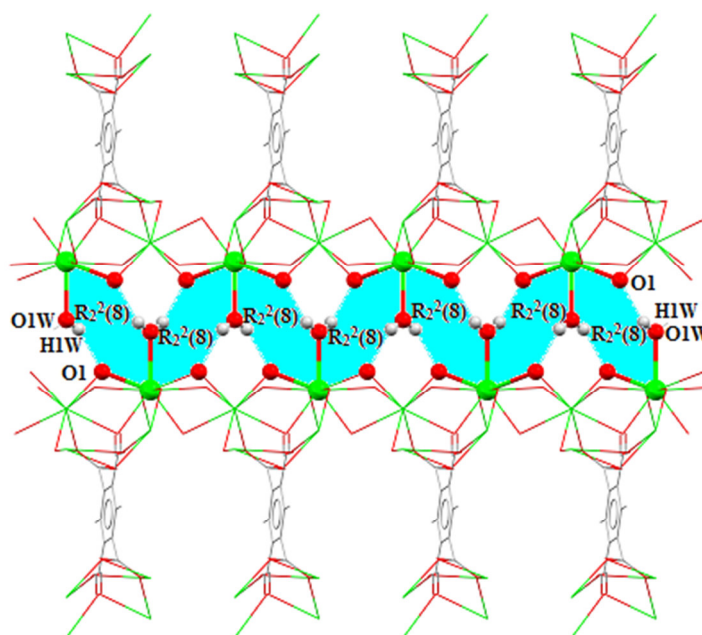


Figure IV-12: Cycle de motif $R_2^2(8)$ assuré par la liaison $O1W-H1W\cdots O1^{ix}$

IV-5 Surface d'Hirshfeld du composé $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été utilisée pour étudier la présence d'interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. L'analyse de surface de Hirshfeld[14] du composé du titre a été générée par CrystalExplorer3.1[15] et comprenait des tracés de surface d_{norm} et des tracés d'empreintes digitales 2D [16]. Les tracés de la surface d'Hirshfeld cartographiés sur d_{norm} en utilisant une plage de résolution de surface standard de -1,275 à 0,713 Å (Figure IV-13). Ce tracé a été généré pour quantifier et visualiser les interactions intermoléculaires et pour expliquer le tassement cristallin observé. La Figure IV-14a montre l'empreinte digitale 2D (FPs) du composé du titre et la contribution relative des différentes interactions (Figures IV-14b-e). Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent O...H/H...O (15,6%), H...H (9,1%), C...C (11,1%) et C...H/H...C (3,2%) contacts, respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les O... H / H... O interactions (15,6%) (Figure IV-14 b).

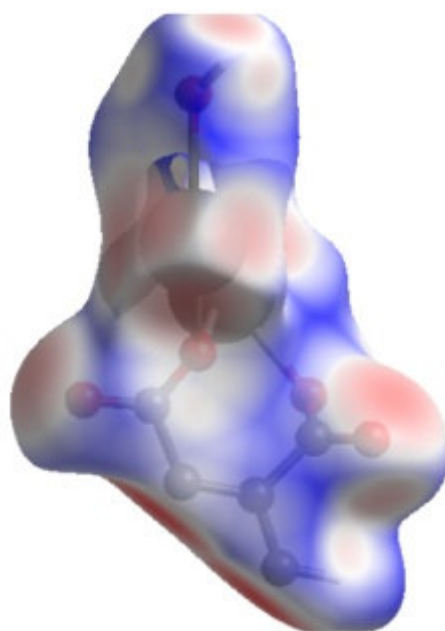


Figure IV-13 : Surface de Hirshfeld selon la représentation de d_{norm} de la structure $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

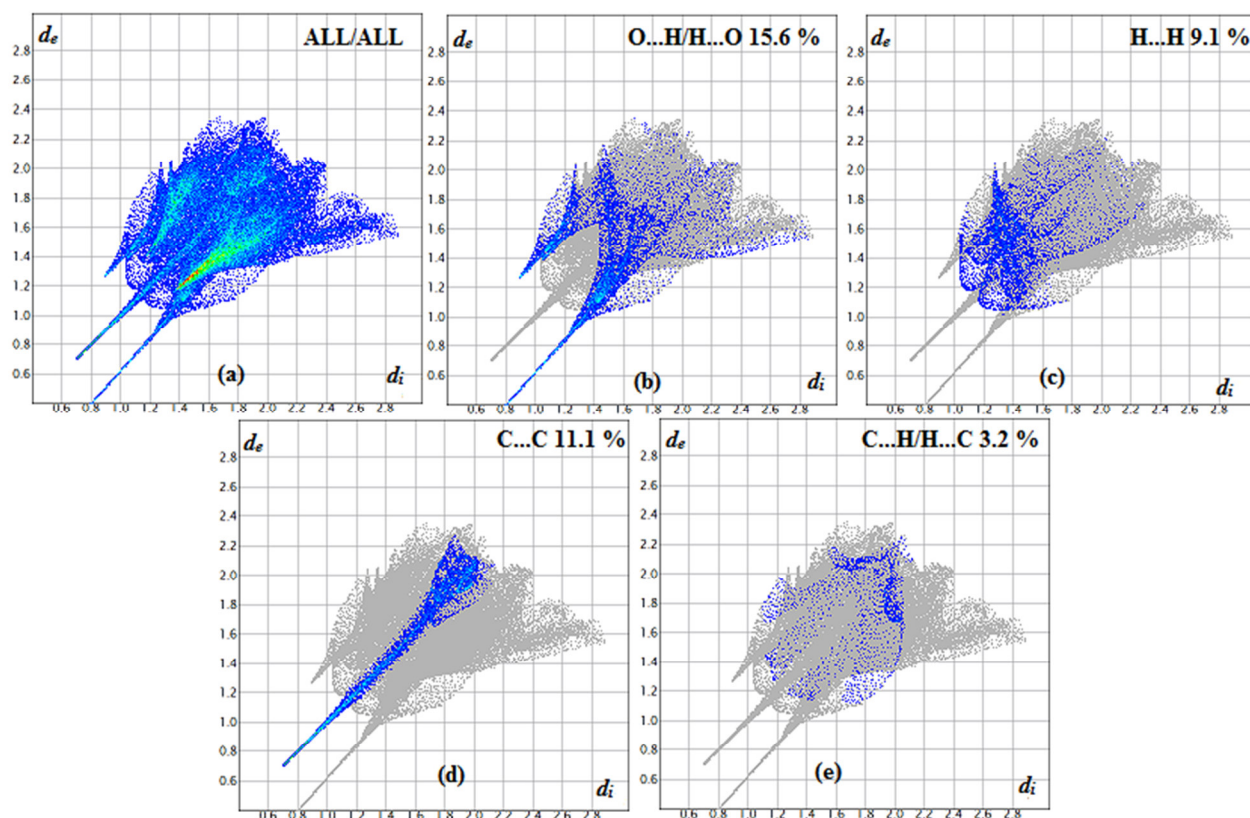


Figure IV-14 : Les tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre, montrant (a) toutes les interactions, et délimités en (b) O... H, (c) H... H, (d) C... C et (e) C... H interactions [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface de Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

IV-6L'analyse topologique

L'analyse topologique de réseau de polymère de coordination synthétisé, et la figure de représentation simplifiée de ceux-ci a été réalisée à l'aide de la suite logicielle TOPOS[17]. Tous les atomes de la structure, créant ainsi une "adjacency matrix" ("matrice de contiguïté"). Une deuxième étape consiste à réduire la structure à l'assemblage des nœuds du réseau à l'aide du programme ADS. Enfin, le "vertex symbol" ("symbole du sommet") du réseau est déterminé et comparé aux bases de données TTD (Topos Topological Database) et TTO (Topological Types Observed).

Ainsi le polymère de coordination est composé d'un assemblage de colonnes organiques et inorganique. La simplification de la structure cristalline donne un réseau tridimensionnel à deux nœuds **6,12-c** avec une stœchiométrie **(6-c)2(12-c)** (Figure IV-15). Le point symbole (Schläfli) pour ce réseau est: $\{4^{15}\}_2\{4^{48}.6^{18}\}$ et sa topologie est du type : **alb** (de la base de donnée « ReticularChemistry Structure Resource » [18]).

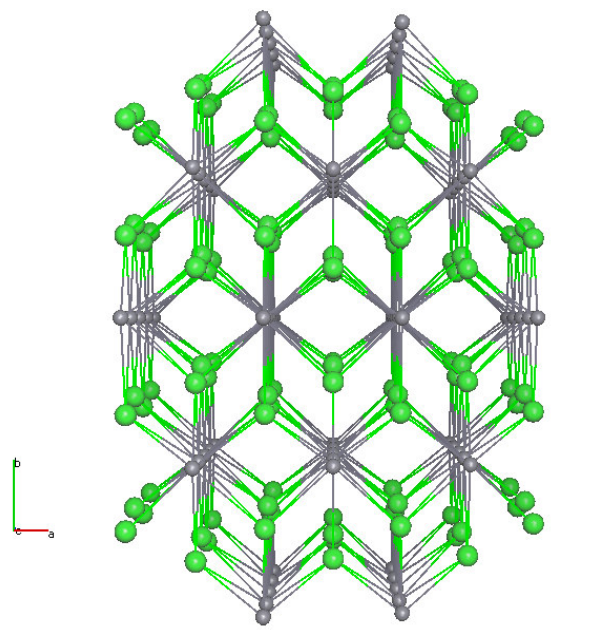


Figure IV-15: Représentation topologique de la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$.

IV-7L'études de photoluminescence de la structure $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$

Les propriétés de luminescence à l'état solide du composé $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ ont été étudiées (**Figure IV-16**). Le spectre d'émission de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ ne présente pas tout à fait la même forme que celui du ligand isolé et est mieux résolu. Le maximum d'émission de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ à 440 nm ($\lambda_{ex} = 360$ nm) se retrouve décalé de 51 nm vers le rouge par rapport à **H₄BTEC** qui est à 389 nm ($\lambda_{ex} = 295$ nm). L'émission semble basée sur le ligand. Le spectre de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ est mieux résolu que celui de (**H₄BTEC**) ce qui indique une meilleure rigidité du ligand. Le décalage pourrait être dû à des interactions entre les systèmes π des ligands.

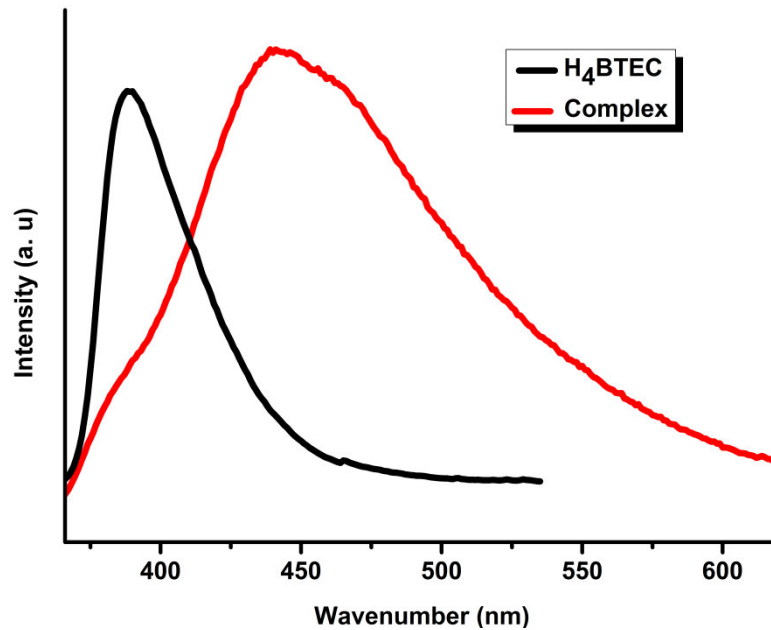
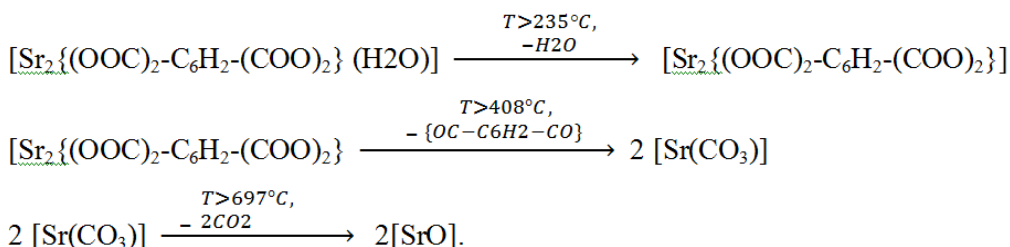


Figure IV-16 : Spectres d'émission de fluorescence à l'état solide de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]$ ($\lambda_{exc} = 360nm$) et (H_4BTEC) ($\lambda_{exc} = 295nm$).

IV-8 Analyse thermique

La courbe thermogravimétrique (Figure IV-18) obtenue au cours de la décomposition de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ a été réalisée au laboratoire de thermodynamique et traitements de surface des Matériaux de l'Université Constantine à l'aide d'une thermobalance NETZSCH STA 449F3 sous courant d'azote entre la température ambiante et $\sim 1000^\circ C$. La perte totale de masse (18,626 %) correspond à une masse théorique (20,412 %) et ainsi, en accord avec la composition déterminée à partir de la structure, c'est à dire $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$. La courbe TG peut être décomposée selon un processus à trois étapes significatives. La première étape se produit de 230 à $473^\circ C$, avec une perte de masse de 4,67% (calculé 4,059% en masse), cela est dû au départ total d'une molécule d'eau de coordination. La deuxième perte de masse de 27,469%, se produisant en deux étapes entre 408 et $690^\circ C$, correspond à la décomposition du ligand $BTEC^{4-}$, et la formation de carbonate de strontium $SrCO_3$. La décomposition du carbonate de strontium se déroule entre 697 et $876^\circ C$, conduit à la formation d'oxyde de strontium (SrO). Le schéma réactionnel de la décomposition thermique est la suivante :



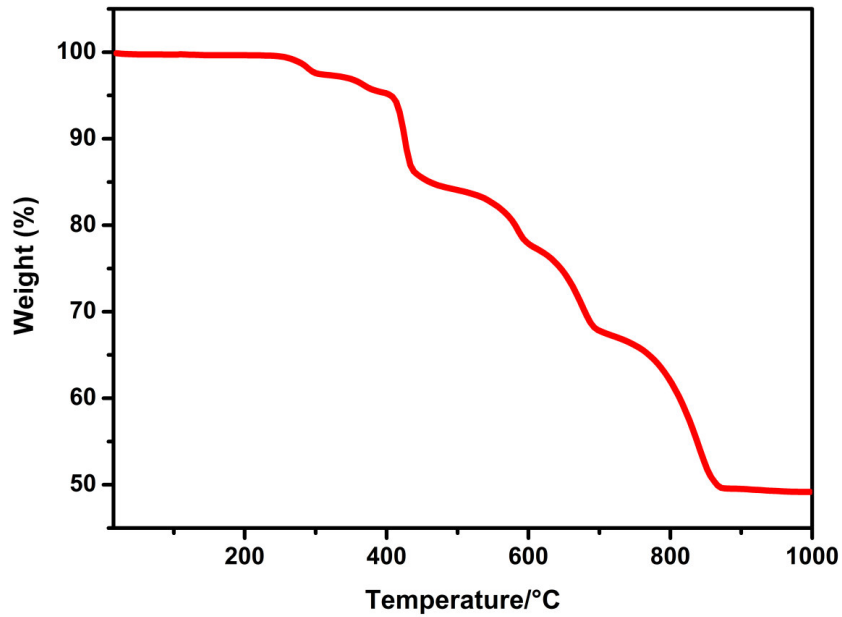


Figure IV-18: Analyse thermogravimétrique du composé $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$.

IV-9 Volumétrie d'adsorption d'azote de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$

Afin de caractériser la porosité de $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$, nous avons procédé à une analyse de volumétrie d'adsorption d'azote. Les conditions d'activation étant préalablement établies, l'échantillon a été activé une nuit à 77 K, et sous vide primaire. La quantité d'azote adsorbé par le matériau est cependant trop faible pour être calculée (Figure IV-19).

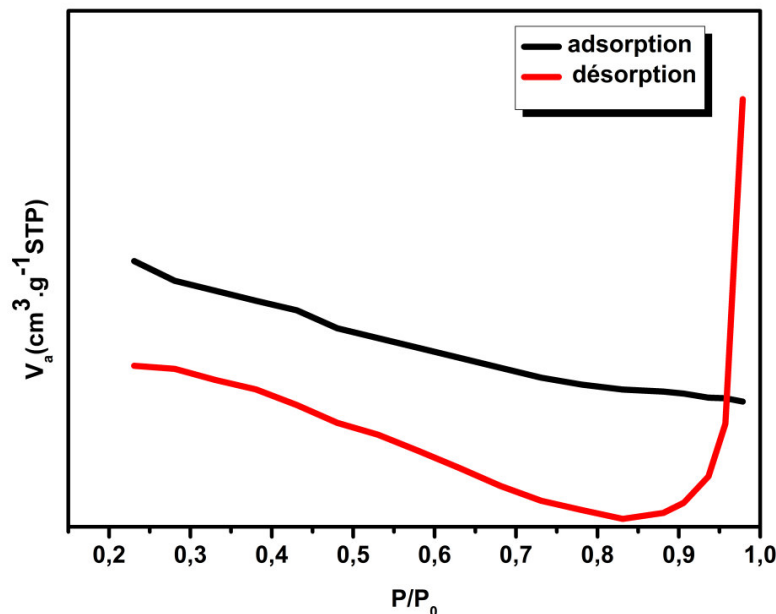


Figure IV-19: Volumétrie d'adsorption d'azote pour $[Sr_2(BTEC)(H_2O)]_n$ (STP : conditions Standard de Température et de Pression).

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

La porosité potentielle de ce matériau a été déterminée grâce à sa structure cristalline. La capacité de ce MOF à stocker l'azote est assez faible, voire inexistante.

IV-10 Etude comparative

Il est intéressant de comparer cette structure avec le polymère de coordination $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ décrit par Lo et al en 2011 [19]. Les deux composés cristallisent dans le même groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique, et possèdent des couches organiques-inorganiques à piliers (ce qui est assez courant dans les composés à base de BTEC). Pour le mode de coordination du ligand BTEC^{4-} est différent, dans le composé étudié le mode de coordination est μ_{12} tandis que dans le composé décrit par Lo et al est de μ_8 . Le composé étudié est plus dense que celui décrit par Lo et al ($2.281 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$), la différence entre les deux structures peut être liée aux méthodes de synthèse utilisées. Une étude comparative des composés $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ et $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été menée et nous avons relevé les points suivants:

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

Formule chimique	$[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Données Cristallographiques	$a = 8.1694 (3) \text{ \AA}$ $b = 17.2478 (5) \text{ \AA}$ $c = 7.7689 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 97.521 (1)^\circ$ $V = 1085.25 (6) \text{ \AA}^3$ C2/c (No.15) Monoclinique $Z = 4$ $d = 2.714 \text{ g/cm}^3$ $R = 0.021$ $wR = 0.050$ $\text{GOF} = 1.05$	$a = 17.7887(11) \text{ \AA}$ $b = 8.0987(5) \text{ \AA}$ $c = 11.1806(6) \text{ \AA}$ $\beta = 97.853(3)^\circ$ $V = 1595.70(16) \text{ \AA}^3$ C2/c Monoclinique $Z = 8$ $d = 2.281 \text{ g/cm}^3$ $R = 0.0329$ $wR = 0.0775$ $\text{GOF} = 1.064$
Nombre de coordination	NC=8 NC=9	NC=9
La géométrie	-Dodécaèdre -Antiprisme carré monocapé	Prisme trigonal tricappé
Mode de coordination	μ -12	μ -8

IV-11 Conclusion

Dans cette chapitre nous avons décrit la synthèse par voie hydrothermale d'un nouveau composé de coordination à base de Sr^{II} , de formule $[\text{Sr}_2 (\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$. avec le ligand qui est l'acide pyromellitique (H_4BTEC). La caractérisation par spectroscopie μ -Raman, d'absorption infrarouge et la caractérisation morphologique a permis de mettre en évidence la coordination de l'ion métallique par le ligand BTEC^{4-} . La caractérisation par diffraction des RX sur poudre a permis

Chapitre IV : MOFS à base de strontium

de montrer que la phase étudiée est pure. La caractérisation des monocristaux par diffraction des RX nous a permis de confirmer la formation des composés de coordination.

La structure $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ possède un arrangement tridimensionnel avec des couches inorganiques bidimensionnelles piliers par le ligand BTEC^{4-} . Les unités de construction inorganiques présentent des modes de coordination allant de huit à neuf avec une géométrie d'un dodécaèdre et d'un antiprisme carré monocapé déformé, respectivement.

La décomposition thermique du composé $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ a montré que ce dernier se déshydrate en un seul étape, conduit à une phase anhydre. La décomposition thermique de la phase anhydre conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 1143 K, après la décomposition du ligand en deux étapes. La porosité potentielle est elle aussi très faible, de l'ordre de 5%. Ces caractéristiques ne permettent pas d'espérer de bonnes propriétés en catalyse hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Second edition ; Wiley and Sons – New York, (1963) 19.
- [2] J. Yang, J. F. Ma, Y. Y. Liu, S. L. Li & G. L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 2174.
- [3] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [4] G. M. Sheldrick, (2002). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [5] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112.
- [7] L. J., Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 565.
- [8] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [9] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [10] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian & E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 6718.
- [11] O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, F. S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, M. M. Laz, M. Julve & C. Ruiz-Pérez, *Cryst. Growth Des.*, 5 (2005) 1163.
- [12] O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, J. Pasán,; Ruiz-Pérez,; Julve, M., *CrystEngComm*, 2005, 8, 338 ;
- [13] L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, M. Julve, M. Hernández Molina, M. M. Laz & P. Lorenzo-Luis, *Cryst. Growth Des.*, 6 (2006) 87.
- [14] M. A. Spackman & D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11 (2009) 19.
- [15] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka & M. A. Spackman, (2012). *Crystal Explorer 3.1*. University of Western Australia
- [16] M. A. Spackman & J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 4 (2002) 378.
- [17] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko & V. N. Serezhkin, *J. Appl. Cryst.*, 33 (2000) 1193.
- [18] M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden & O. M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, 41 (2008) 1782.

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

V-1 Introduction

Alors que la caractérisation structurale de pyromellitate mixtes de métaux et amine connaît un intérêt croissant ces dernières années, peu d'attention a été porté sur le comportement thermique de ces matériaux. Dans ce chapitre, seront donc décrites successivement la synthèse des matériaux hybrides obtenus, l'on considère la combinaison d'atomes de magnésium en coordinence six, reliés par l'intermédiaire de groupements pyromellitate, en présence d'un cation organique, tels que le piperazine diprotonée.

V-2 Le complexe $[Mg(H_2O)_6](H_2BTEC)(4)$

V-2-1 Préparation de $[Mg(H_2O)_6](H_2BTEC)$

Le magnésium pyromellitate hydrate a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de dichlorure de magnésium hexahydraté $MgCl_2(H_2O)_6$ (0.5 mmol, 0.100 g), acide pyromellitique (0.75 mmol, 0.191 g), hydroxyde de sodium NaOH (0.5 mmol, 0.02 g) et l'eau distillée (12 ml). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à 160°C pendant trois jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, puis séchés à l'air (Schéma V-1).

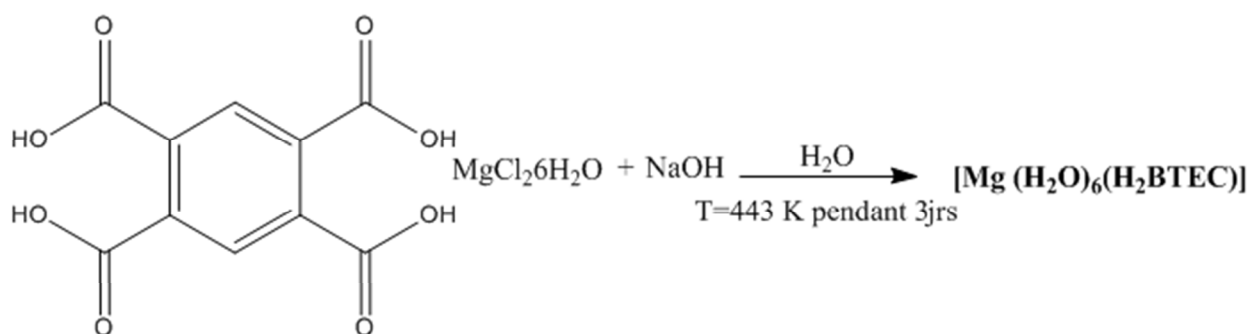


Schéma V-1 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé $[Mg(H_2O)_6](H_2BTEC)$.

V-2-2 Caractérisation morphologique de $[Mg(H_2O)_6](H_2BTEC)$

Les micrographies et la microanalyse à rayons X (SEM / EDX) ont été enregistrées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL-6610LV fonctionnant à 30 kV couplé à un système de microanalyse Oxford X-Max (EDX). L'observation topographique de poudre microcristalline par microscope électronique à balayage (MEB) (ou Scanning Electron Microscopy SEM) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité, la forme des agrégats de la substance analysée (Figure V-1a). Les résultats des analyses EDX (Energy Dispersive Spectroscopy) illustrent clairement la présence de magnésium, de carbone et d'oxygène. Le pourcentage atomique moyen de l'élément de

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

magnésium dans la structure $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$ est de (1.40 at. %), l'oxygène est de (50.54 at. %) et le carbone de (48.06 at. %) ces résultats sont illustrées dans la Figure V-1b.

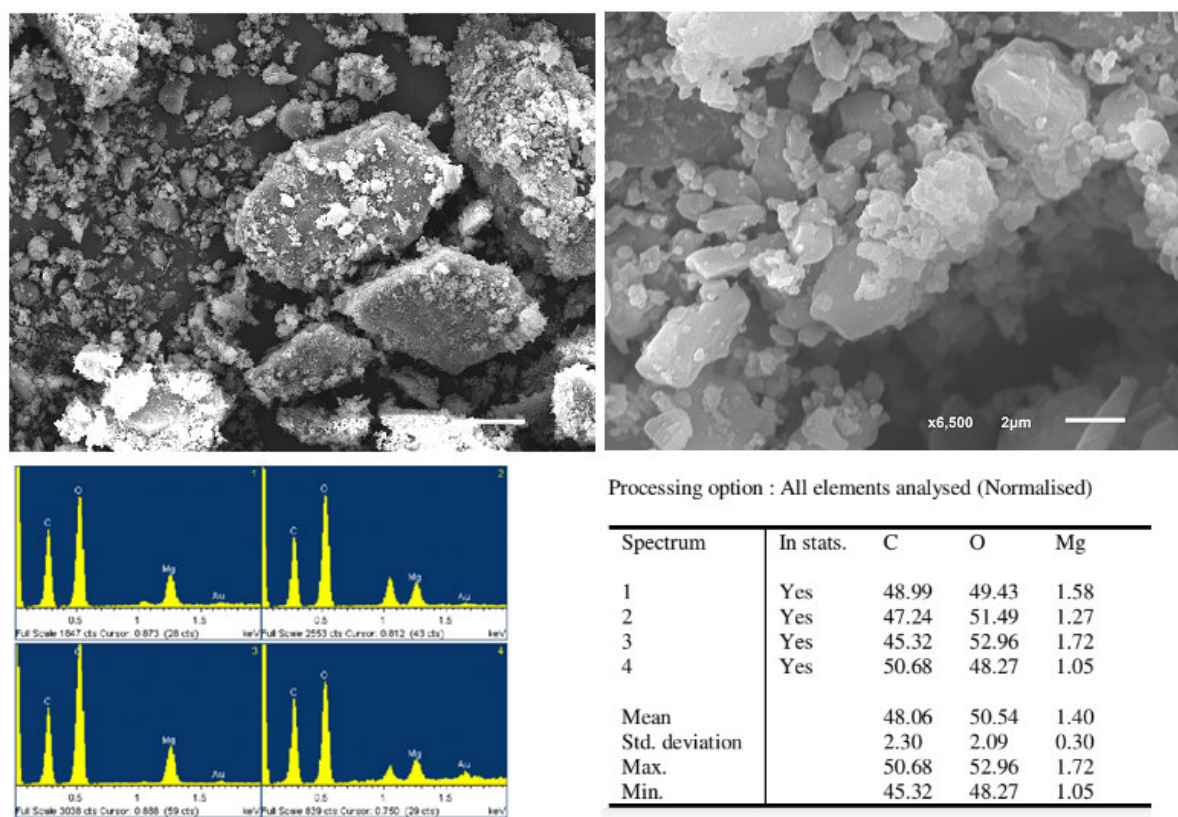


Figure V-1: a) : image SEM de la structure $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$; b) : Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques de la structure $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$.

V-2-3 Résolution de la structure

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre Agilent Gemini CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\text{Mo}K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de 2.3 - 31.4° en θ sur un monocristal de dimensions $(0.250 \times 0.157 \times 0.074) \text{ mm}^3$. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme CrysAlis CCD [1]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.972 et 1.000 à l'aide du programme CrysAlis PRO [2].

La structure de $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$ a été déterminée sur la base de 11371 réflexions, parmi lesquelles 1475 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $2.3 \leq \theta \leq 31.4^\circ$,

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-31 \leq h \leq 31$; $-13 \leq k \leq 13$; $-10 \leq l \leq 10$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau V-1.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c (No.14), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-1. Les atomes de magnésium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS97. Plusieurs séquences d'affinement et de synthèses de Fourier différences révèlent les positions des atomes d'oxygène restants, et de carbone. A l'exception des atomes d'hydrogène des molécules d'eau qui ont été fixés à partir de la série de Fourier différence, les positions de tous les atomes d'hydrogène du cation organique ont été calculées en utilisant l'option HFIX du programme SHELXL 97 [3] (C-H = 0.97 Å). La géométrie des molécules d'eau a été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O-H à 0.85(2) Å et la distance H-H à 1.39(2) Å, afin que l'angle H-O-H se rapproche de la valeur théorique 105.4°.

L'affinement des 143 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R1 = 0.056$ et $wR2 = 0.125$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-1. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-4).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [4], Diamond [5] et Mercury [6].

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

Tableau V-1: Données Cristallographiques de $[Mg(H_2O)_6] (H_2BTEC)$.

Données Cristallographiques			
Formule empirique	$C_{10}H_{16}MgO_{14}$	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique		
Groupe d'espace	$C2/c$ (No.15)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	0.20
a (Å)	21.9568 (9)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	384.54
b (Å)	9.7647 (4)	Z	4
c (Å)	7.3252 (4)	Densité calculée ($mg.\ m^{-3}$)	1.688
β (°)	105.584 (4)	Dimensions du cristal (mm^3)	0.25×0.157×0.074
V (Å ³)	1512.80 (12)	couleur	Incolore
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	11371	Réflexions enregistrées	$-31 \leq h \leq 31$
Réflexions indépendantes	2386		$-13 \leq k \leq 13$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	1475 ; 0.074		$-10 \leq l \leq 10$
Domaine de θ (°)	2.3-31.4		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	143	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.065	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-0.36
$\omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.125	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.28
GoF	1.05		

V-2-4 Description de la structure

L'unité asymétrique renferme 14 atomes autres que les atomes d'hydrogène. La structure cristalline de ce composé appartient au groupe d'espace centro-symétrique $C2/c$. Elle consiste à des entités anioniques : $(H_2BTEC)^{2-}$ génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzoïque et des entités cationiques : $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ dont l'atome de métal magnésium et deux atomes d'oxygène (O2w, O4w) sont situés sur un axe binaire tandis que les autres molécules d'eaux

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

sont situés dans des positions générales. Les entités cationique et anionique liées entre elles uniquement par des liaisons hydrogène (Figure V-2).

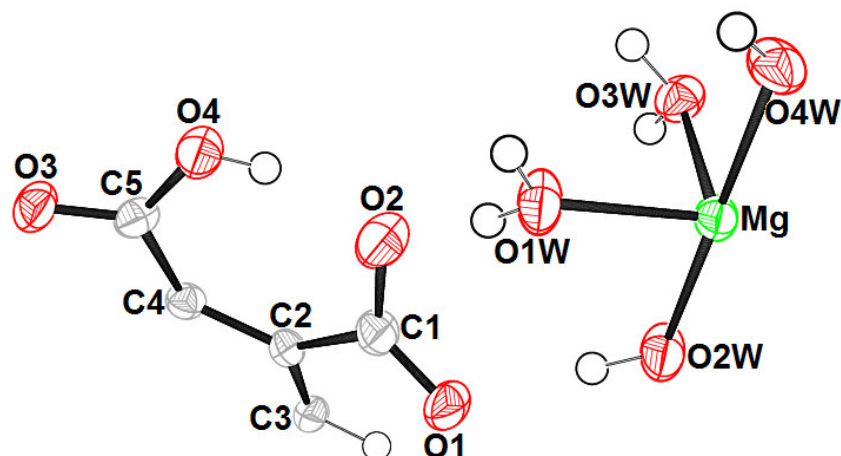


Figure V-2: Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Mg(H_2O)_6]$ (H_2BTEC). Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

Le composé $[Mg(H_2O)_6]$ (H_2BTEC), isotype de ses analogues à base de manganèse [7], de cobalt[8] et de nickel[8], cristallise à la température ambiante, dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$, avec $Z = 4$. Sa structure cristalline est constituée d'entité cationique, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et d'entités anionique $(H_2BTEC)^{2-}$. La cohésion de cette structure est assurée, en partie, par des liaisons hydrogène entre ces différentes entités (Figure V-3).

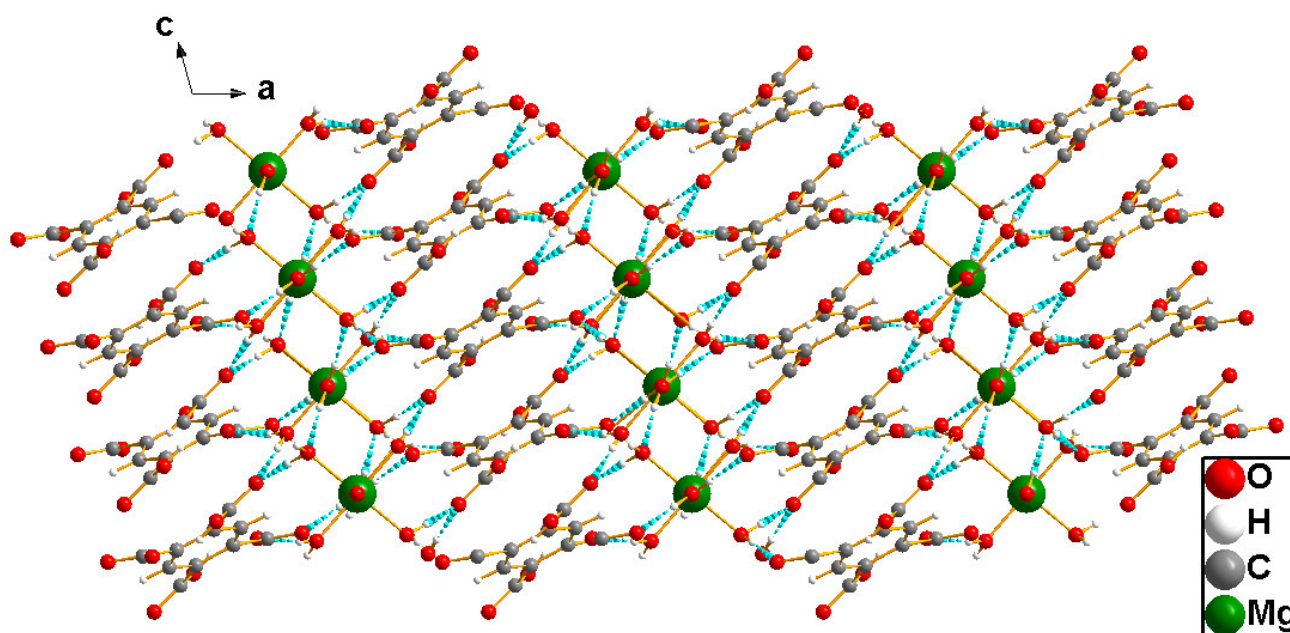


Figure V-3: *Alternance des couches anioniques et cationiques par des liaisons hydrogène sur le plan (ac).*

- Partie cationique $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Dans l'arrangement structural du composé présentement étudié, l'atome de magnésium occupe une position spéciale (0, y, 1/4) et est entouré par six molécules dont quatre sont cristallographiquement indépendants (Figure V-4a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un octaèdre distordu (Figure V-4b). Les valeurs des distances Mg-O sont comprises entre 2.032(2) et 2.1108(2) Å avec une valeur moyenne de 2.074 Å. Cette distance moyenne entre l'atome de magnésium et les atomes d'oxygène constituant sa sphère de coordination est en bon accord avec les distances trouvées dans les autres composés à base de magnésium trouvés dans la littérature [9-11]. Les angles *cis*-OW-métal-OW varient dans les domaines 86.58(5)-93.42(5)° alors que les angles *trans*-OW-métal-OW peuvent aller de 173.15(5) à 180°. Les polyèdres du métal bivalent sont isolés les uns des autres avec des distances minimales Mg-Mg = 5.3518(10) Å. Les cations inorganiques $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont stockés dans les plans perpendiculaires à la direction [0 0 1] pour former des empilements cationiques inorganiques parallèles au plan a-b (Figure V-5).

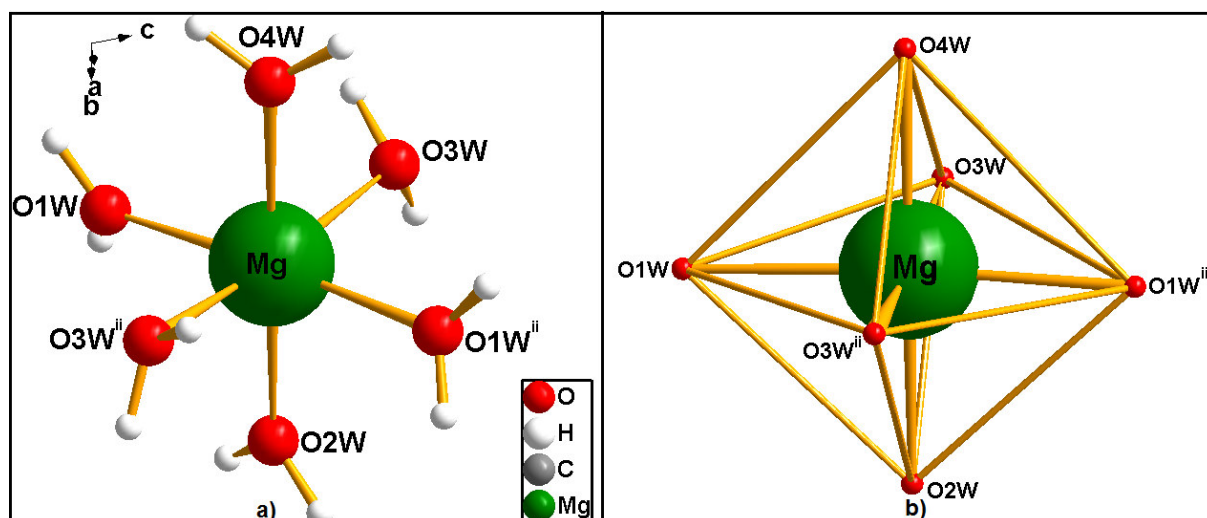


Figure V-4 : (a) l'environnement de l'atome Mg dans la structure $[Mg(H_2O)_6]$ (H_2BTEC) ; (b) le polyèdre de magnésium décrit comme un octaèdre déformé [code de symétrie : (i) $x, -y+1, z+1/2$; (ii) $-x-1/2, -y+1/2, -z$].

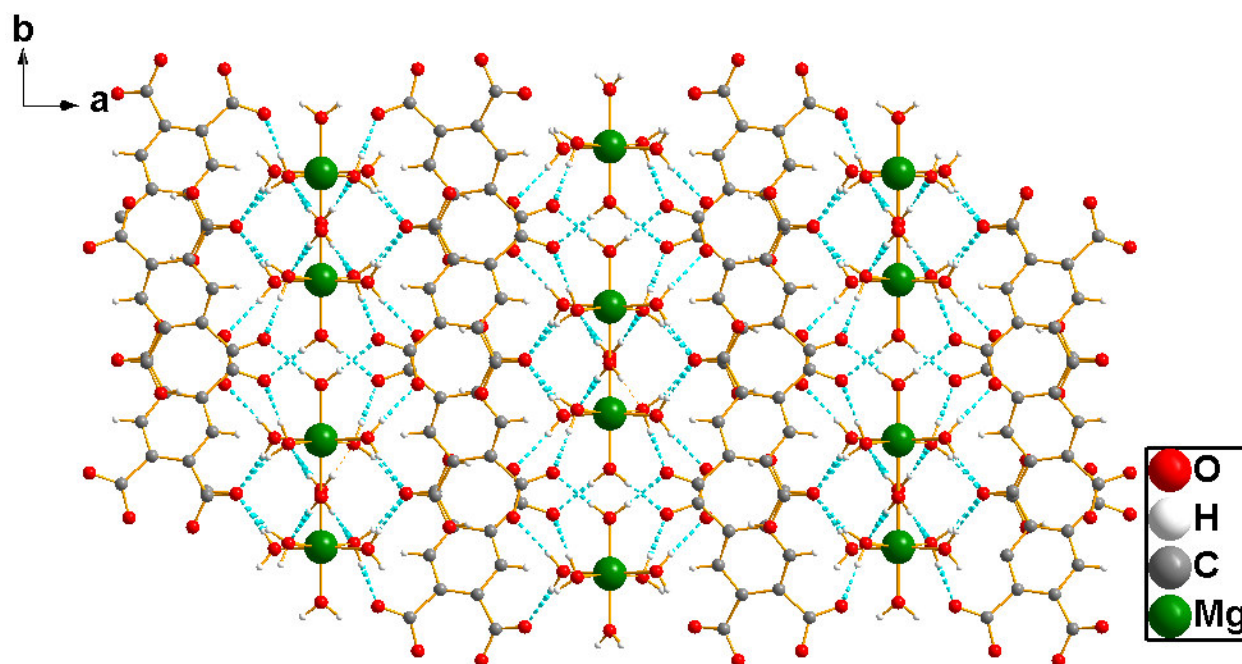


Figure V-5 : Projection de l'entité cationique sur le plan (ab).

- Partie anionique $[H_2BTEC]^{2-}$

La structure étudiée est formée par une seule entité anionique organique qui est le dianionpyromellitate $[H_2BTEC]^{2-}$. La fonction hydroxy est en O4 et, de ce fait, la liaison C4–O4 est la plus longue des liaisons C–O (1.288 (2) Å). On retrouve la plus courte : C5–O3= 1.229 (2) Å

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

tandis que les deux autres : C1–O1 et C–O2 sont intermédiaires, égales à 1.234 (2) Å et 1.271 (2) Å respectivement. Les longueurs de liaisons C–C de H₂BTEC²⁻ varient de 1.388(3) à 1.521(3) Å, C et les angles de liaison O–C–O de 118.71(18) à 122.81(18)° et O–C–C de 119.05(18) à 120.33 (18)° sont en bon accord avec la littérature [12]. Les valeurs des angles dièdres entre le plan moyen du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylate attachés sont respectivement 26.3 (19) et 35.19 (15) °. Dans son ensemble l'anion est plan, le plan moyen a été calculé sur les six atomes du cycle benzénique. Les atomes C (1) et C (5) sont également dans le plan, avec des déviations respectives de 0,0070 (8) et 0,0076 (9) Å.

L'entité anionique se déploie sous forme de couches parallèles au plan (010) le long de l'axe c (Figure V-6).

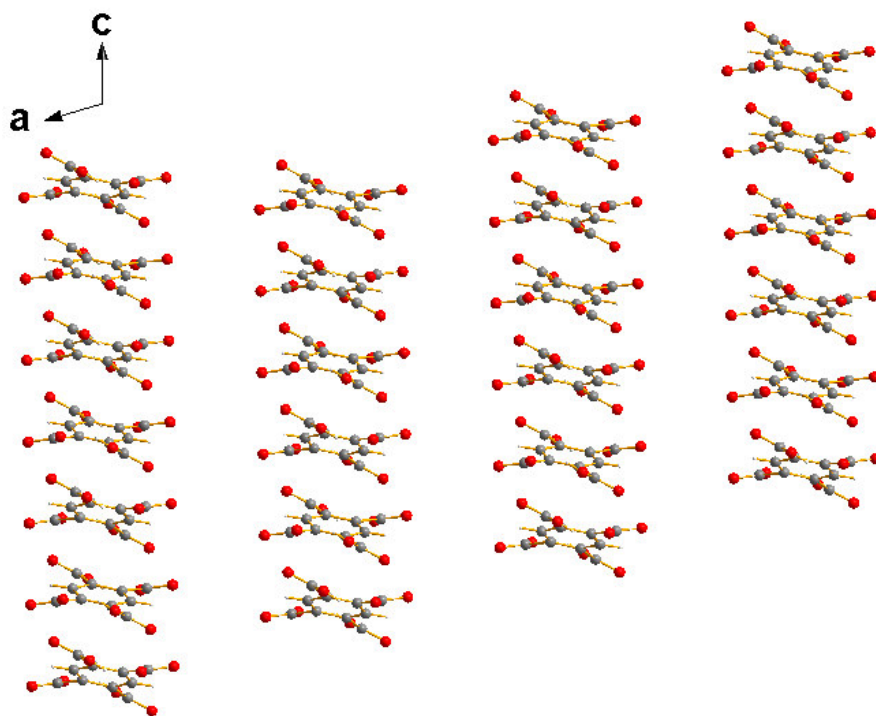


Figure V-6: *Projection des couches d'entités organiques sur le plan (a c).*

V-2-5 Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des interactions intra et intermoléculaires du composé: [Mg(H₂O)₆] (H₂BTEC) a mis en évidence la présence de liaisons hydrogène de type: O—H...O. La théorie de Bernstein [13] nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique. L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau V-2.

Tableau V-2: Les liaisons hydrogène dans le complexe $[Mg(H_2O)_6] (H_2BTEC)$ générés par PLATON[14].

D—H...A	d(D—H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D—H...A (°)
O4—H4...O2	0.82	1.67	2.421 (2)	152
O3W—H3A...O1 ⁱ	0.88 (2)	1.86 (2)	2.734 (2)	174 (3)
O3W—H3B...O3 ⁱⁱ	0.89 (2)	1.83 (2)	2.700 (2)	165 (2)
O4W—H4A...O3W ⁱⁱⁱ	0.90 (3)	1.93 (3)	2.827 (2)	175 (3)
O1W—H1A...O3 ^{iv}	0.86 (2)	1.93 (2)	2.785 (2)	175 (3)
O1W—H1B...O2	0.86 (2)	1.91 (2)	2.760 (2)	173 (3)
O2W—H2A...O1	0.88 (3)	1.89 (3)	2.7680 (19)	179 (3)

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

La structure $[Mg(H_2O)_6] (H_2BTEC)$ présente six liaisons hydrogène de type O—H...O. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes infinies, des cycles avec un degré variable (nombre d'atomes dans la chaîne). La liaison notée O4W—H4A...O3Wⁱⁱⁱ, forme des cycles $R_2^2(8)$ (Figure V-7) de deux liaisons identique ssuite à l'existence d'un centre d'inversion qui contient un total de 8 atomes, dont deux donneurs et deux accepteurs renforcent la jonction entre les entités cationiques le long des axes **b**.

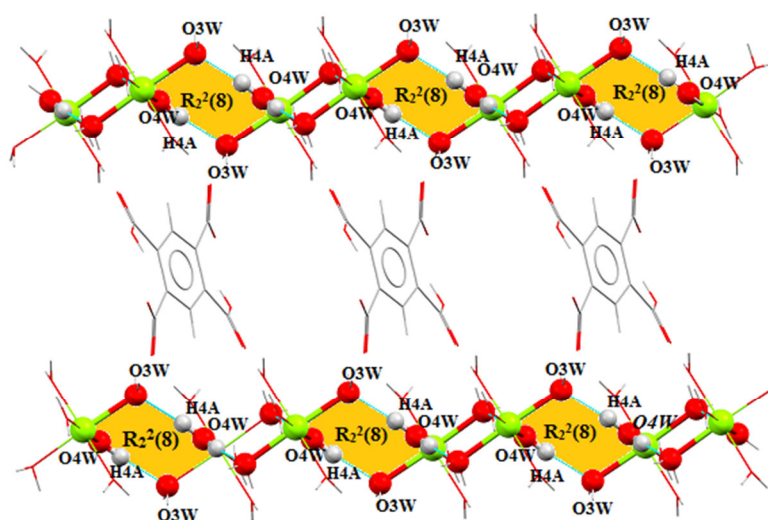


Figure V-7 : Liaisons hydrogène de type O4W—H4A...O3Wⁱⁱⁱ.

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

Les liaisons hydrogène de type $O1W-H1A...O3^{iv}$ et $O3W-H3B...O3^{ii}$ formant des chaînes infinies $C_2^2(13)$ (Figure V-8) et (Figure V-9), la combinaison de ces liaisons faibles donne naissance à des cycles $R_4^2(12)$ (quatre atomes donneurs et deux atomes accepteurs) assurant la jonction entre les entités cationiques et les anions pyromellitate suivant La direction $[010]$ (Figure V-10).

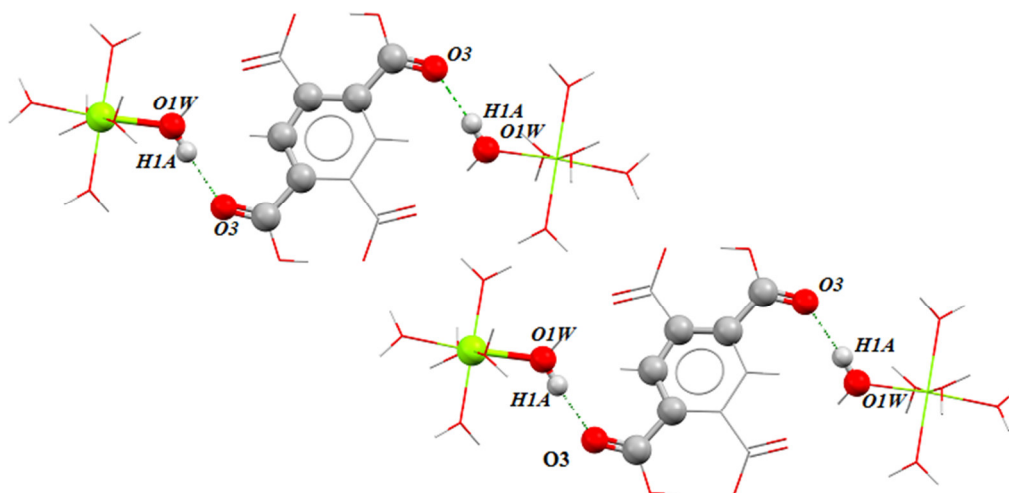


Figure V-8 : Liaisons hydrogène de type $O1W-H1A...O3^{iv}$.

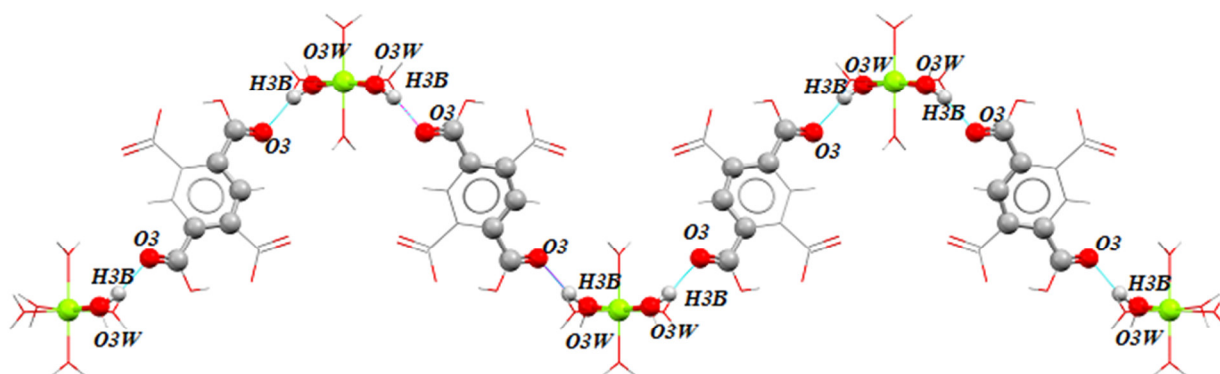


Figure V-9 : Liaisons hydrogène de type $O3W-H3B...O3^{ii}$.

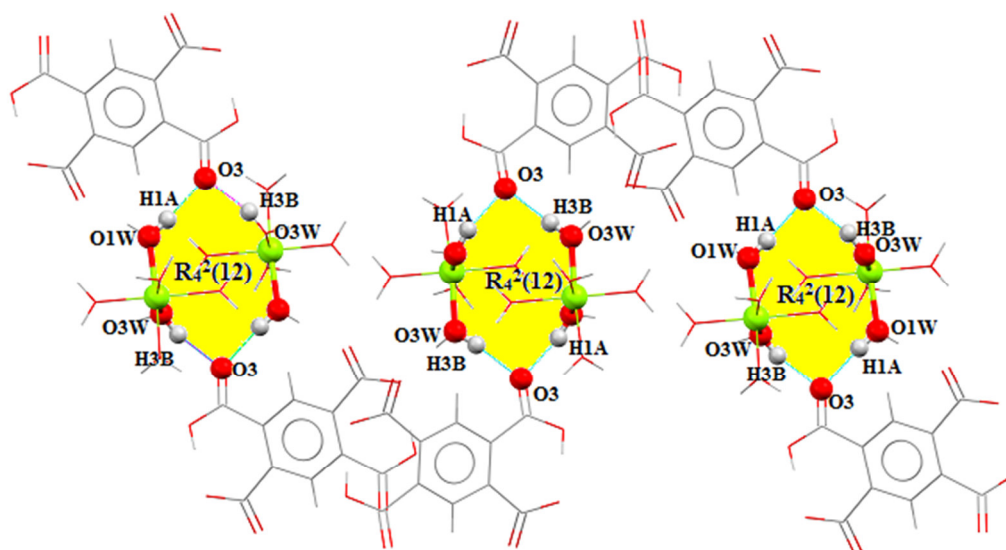


Figure V-10 : Liaisons hydrogène de type $O1W-H1A...O3^{iv}$ et $O3W-H3B...O3^{ii}$ selon le plan (a c).

Les liaisons hydrogène de type $O3W-H3A...O1^i$ et $O1W-H1B...O2$ formant des chaînes infinies $C_2^2(13)$ et des cycles $R_4^4(16)$ qui se déploient le long de la rangée $[001]$ mettant en jeu quatre atomes donneurs et quatre accepteurs (**Figure V-11**).

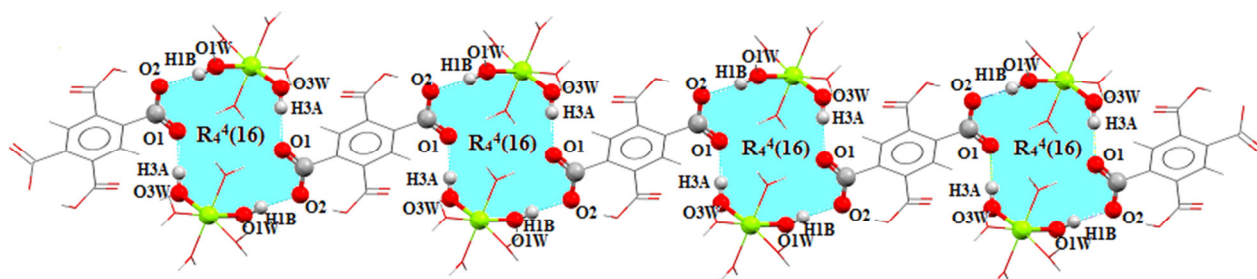


Figure V-11 : Liaisons hydrogène de type $O3W-H3A...O1^i$ et $O1W-H1B...O2$ selon le plan (ab).

Les liaisons hydrogène de type $O3W-H3A...O1^i$ et $O1W-H1A...O3^{iv}$ assurent d'une part la cohésion entre les polymères appartenant à deux couches différentes formant des chaînes infinies $C_2^2(4)$ et des cycles $R_4^4(22)$ qui se déploient le long de la rangée $[010]$ (avec un degré de 24 atomes). Et d'autre part renforce la jonction entre les polymères dans la même couche (**Figure V-12**).

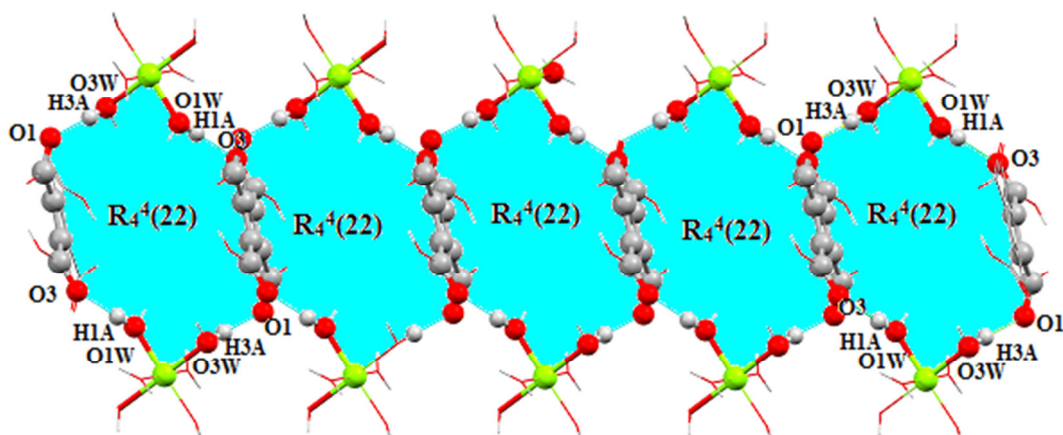


Figure V-12: Enchaînement $O3W-H3A...O1^i$ et $O1W-H1A...O3^{iv}$.

La structure étudiée établit liaisons hydrogène $O1W-H1A...O3^{iv}$ et $O1W-H1B...O2$, forme un cycle qui se déploie le long des axes **b**. On obtient un motif $R_4^4(24)$, qui contient un total de 24 atomes, dont quatre donneurs et quatre accepteurs (Figure V-13).

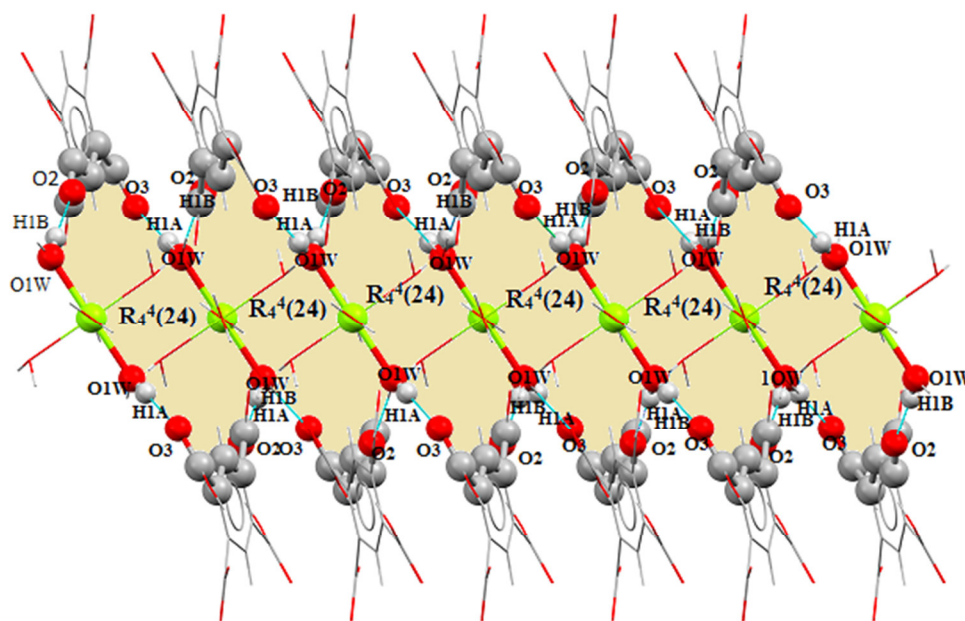


Figure V-13: liaisons hydrogène de type $O1W-H1A...O3^{iv}$ et $O1W-H1B...O2$ selon le plan (ac).

Les liaisons hydrogène $O1W-H1B...O2$ et $O3W-H3B...O3^{ii}$ forment des cycles notée $R_6^6(36)$ avec un degré de 36 atomes se déploie le long de l'axe **c** (Figure V-14).

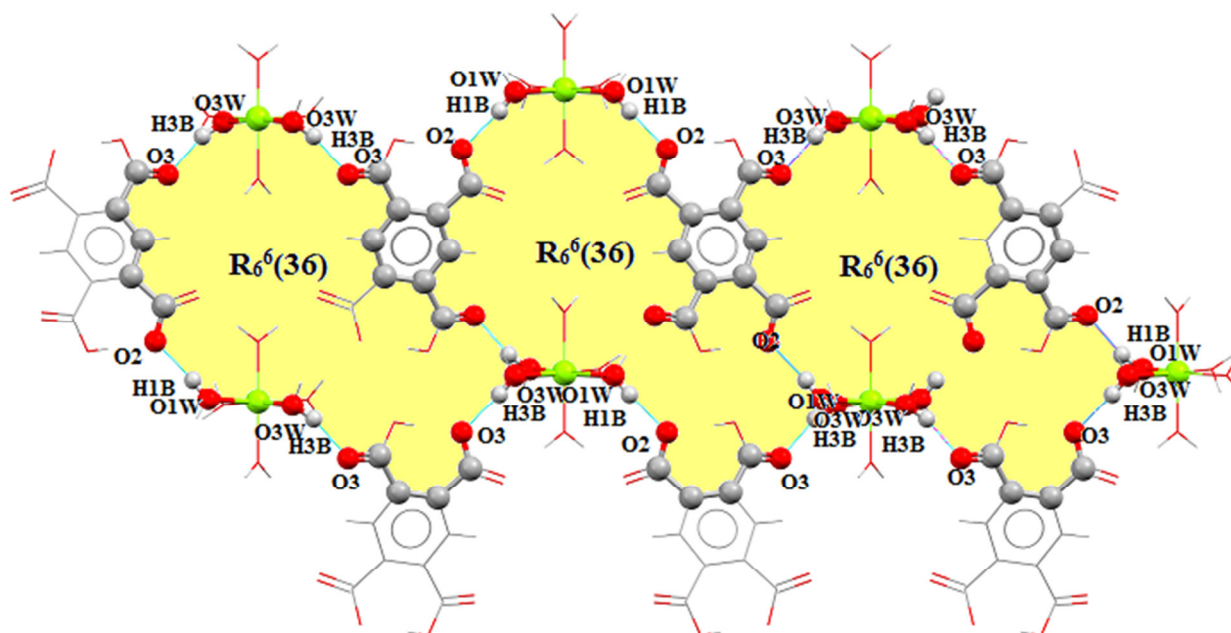


Figure V-14: Enchaînement $O1W—H1B…O2$ et $O3W—H3B…O3^{ii}$.

V-2-6 Surface d'Hirshfeld du composé $[Mg(H_2O)_6] (H_2BTEC)$

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été utilisée pour étudier la présence d'interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. L'analyse de surface de Hirshfeld [15] du composé du titre a été générée par CrystalExplorer3.1 [16] et comprenait des tracés de surface d_{norm} et des tracés d'empreintes digitales 2D [17]. Les tracés de la surface d'Hirshfeld cartographiés sur d_{norm} en utilisant une plage de résolution de surface standard de -1,277 à 1,343 Å (Figure V-15). Ce tracé a été généré pour quantifier et visualiser les interactions intermoléculaires et pour expliquer le tassement cristallin observé. La figure V-11a montre l'empreinte digitale 2D (FPs) du composé du titre et la contribution relative des différentes interactions (Figures V-16b–e). Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent O... H / H... O (45,4%), H... H (22,1 %), C... C (7,7%) et C... H / H... C (6,1%) contacts, respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les O... H / H... O interactions (45,4%) (Figure V-16b).

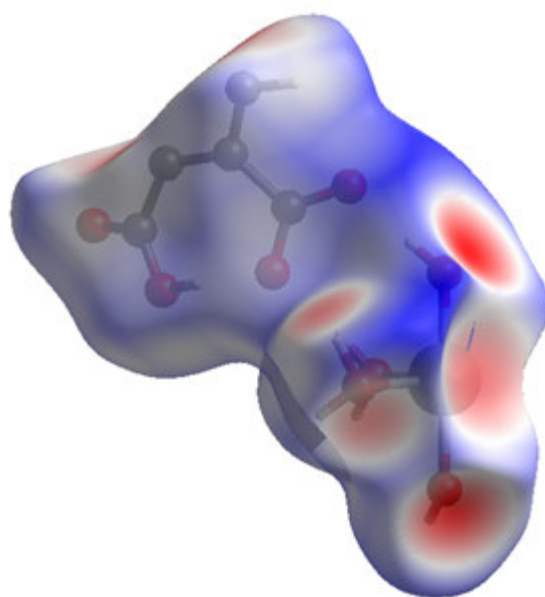


Figure IV-15: Surface de Hirshfeld selon la représentation de d_{norm} de la structure $[Mg(H_2O)_6]$ (H_2BTEC).

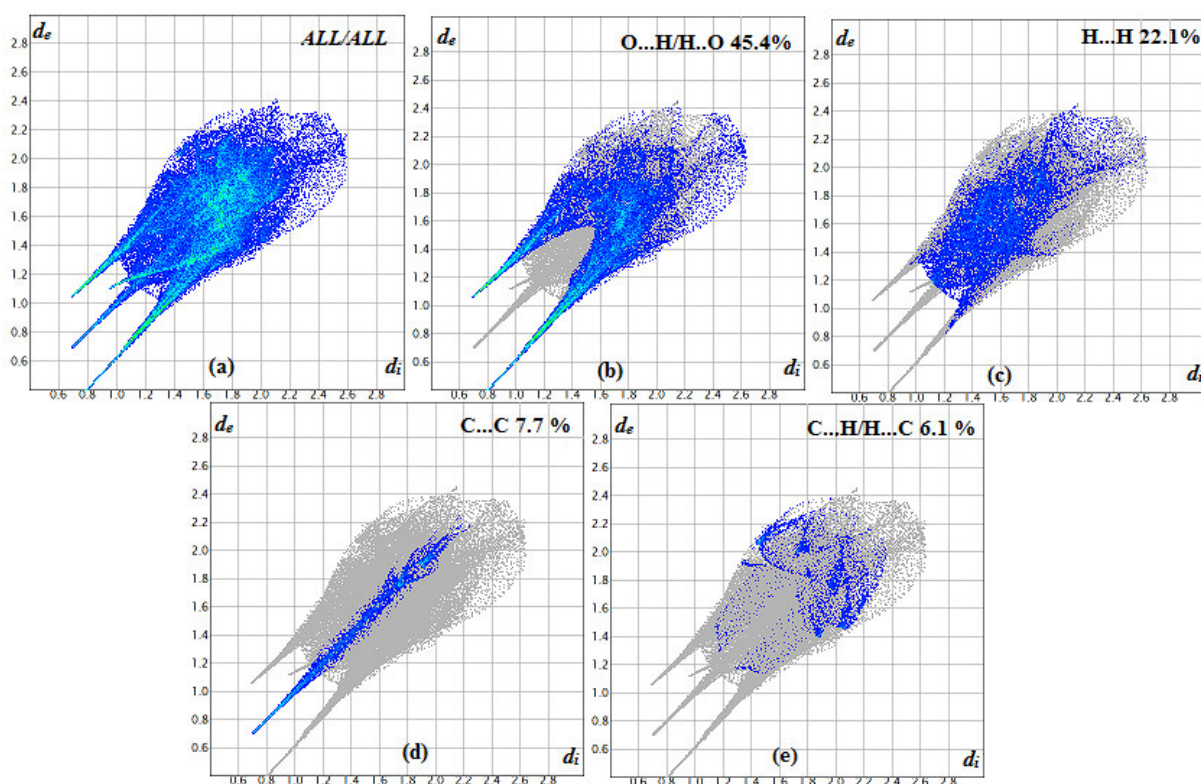


Figure V-16 : Les tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre, montrant (a) toutes les interactions, et délimités en (b) $O...H$, (c) $H...H$, (d) $C...C$ et (e) $C...H$ interactions [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface de Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

V-2-7 Etudes de photoluminescence de la structure $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC)

L'études de photoluminescence de la structure $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC) ont été examinés à l'aide d'un spectrofluoromètre standard Edinburgh Instruments FLSP920, ayant une lampe Xe de 450 W comme source d'excitation. L'échantillon a été placé entre deux plaques de quartz placées à 45° du faisceau incident et du détecteur.

Le spectre lumineux de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC) à l'état solide à la température ambiante présente une intense bande d'émission de luminescence était observée à 577 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 536$ nm) et une maxima d'excitation observé à 286 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 349$ nm) comme indiqué sur la **Figure V-18**. Le pyromellitique acide libre à l'état solide présente des pics d'émission de fluorescence sont à 393 et 410 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 344$ nm) et d'une excitation à 319 et 344 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm). La fluorescence intense de composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC) peut être attribuée comme transfert de charges métalliques (LMCT)[18].

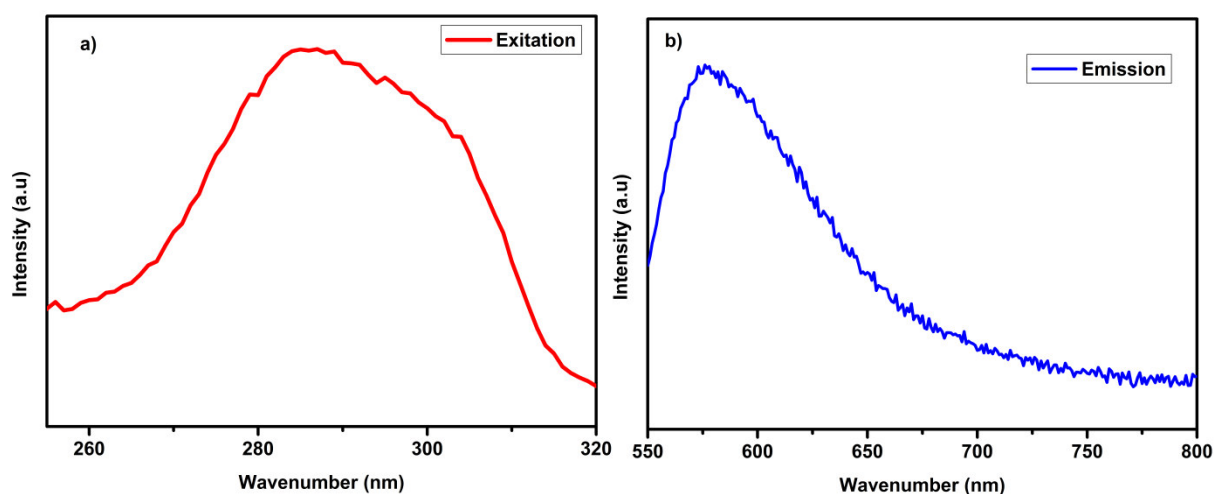


Figure V-18 : Spectre d'excitation a) et d'émission b) du composé à température ambiante de composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC).

V-2-9 Décomposition thermique de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC)

La décomposition thermique de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC) a été étudiée par thermogravimétrie (TG), thermogravimétrie différentielle (TD), SDTA (**Figure V-19**), sous azote, entre la température ambiante et $\sim 1000^\circ\text{C}$.

La courbe TG montre que la décomposition thermique du $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2BTEC) s'effectue en cinq étapes et révèle une perte de masse totale d'environ 86.31% (calculée 89.51%) à partir de la

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

température ambiante jusqu'à 1000°C, menant à la formation d'oxyde de magnésium MgO. La première perte de masse entre 68 et 98 °C avec une perte de masse d'environ 4,70% (cal. 4,68%), associés à des pics endothermiques à 88 °C et 93 °C sur les courbes SDTA et DTG, respectivement, correspond à la perte d'une molécule d'eau de coordination. La deuxième étape entre 98-167 °C avec une perte de masse env. 14,91% (cal. 14,07%) associés à des pics endothermiques à 152 °C et à 157 °C sur les courbes SDTA et DTG, respectivement, sont attribués à la perte de trois molécules d'eau de coordination. La troisième étape entre 167-244 °C avec une perte de masse d'environ 8,48%(cal 8.32%), associée à un faible pic endothermique sur SDTA à 234 °C, correspond à la perte des deux molécules d'eau de coordination. La quatrième étape entre 244 et 395 °C avec une perte de masse de 40,17% associée à des pics exothermiques marqués à 254 °C et 269 °C respectivement sur le SDTA et le DTG, peut être attribuée au début de la décomposition du H₂BTECligand. La dernière courbe entre 395 et 584 °C avec une perte de masse de 18,05% associée à des pics exothermique à 475 °C et à 480 °C sur les courbes SDTA et DTG, respectivement, peut être attribuée à la décomposition complète du ligand H₂BTEC, conduisant à un oxyde de magnésium (MgO) comme produit final.

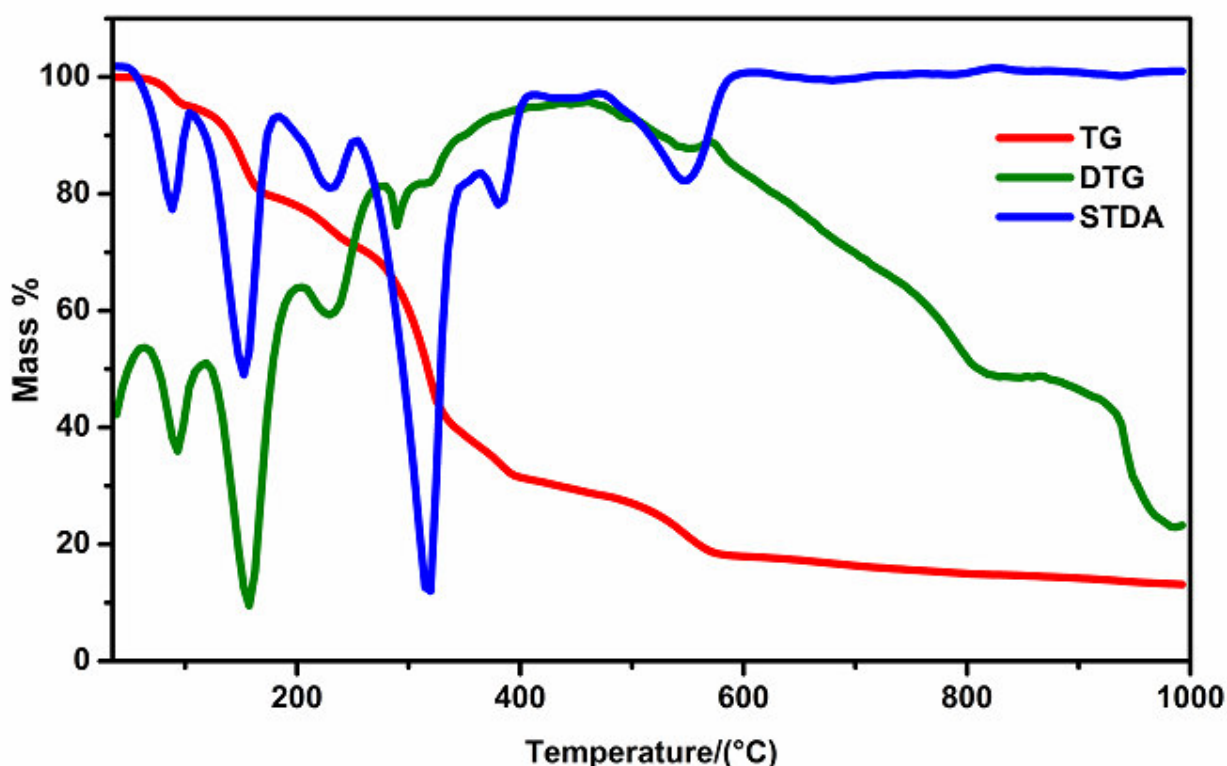


Figure V-14 : Courbes TG-DTG-SDTA du composé $[Mg(H_2O)_6 H_2BTEC)]$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ C .min^{-1}$.

V-3 Le complexe $[[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4] \cdot (C_4H_{12}N_2)_2]_n(5)$

V-3-1 Préparation $[[Mg_2(BTC)_2(H_2O)_4] \cdot (C_4H_{12}N_2)_2]_n(5)$

Le composé a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de chlorure de magnésium hexahydraté $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.25mmol, 0.05 g), acide pyromellitique (0.25mmol, 0.06 g), piperazine hexahydraté (1mmol, 0.19 g) et l'eau distillée (12 ml). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à $160^\circ C$ pendant trois jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, puis séchés à l'air (Schéma V-2).

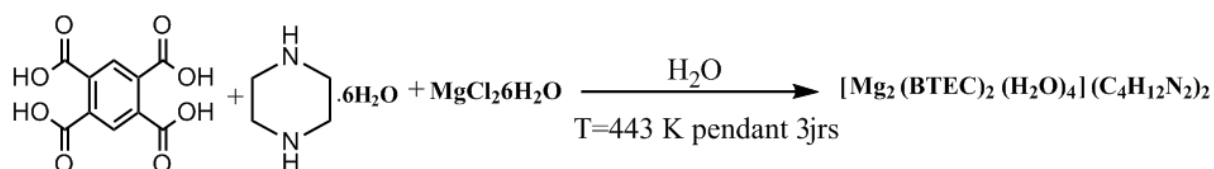


Schéma V-2 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé $[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4](C_4H_{12}N_2)_2$

V-3-2 Résolution de la structure

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre Agilent Gemini CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $2.3-31.4^\circ$ en θ sur un monocristal de dimensions $(0.28 \times 0.16 \times 0.12) \text{ mm}^3$. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme CrysAlis CCD [1]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.877 et 1.000 à l'aide du programme CrysAlis PRO [2].

La structure de $[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4] (C_4H_{14}N_2)_2$ a été déterminée sur la base de 28709 réflexions, parmi lesquelles 2289 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $2.3 \leq \theta \leq 31.4^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-13 \leq h \leq 12$; $-14 \leq k \leq 14$; $-19 \leq l \leq 19$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau V-3.

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1 (No.2), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-3. Les atomes de magnésium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS97. Le reste des atomes de l'unité asymétrique, à l'exclusion des atomes d'hydrogène de la partie organique, ont été localisés à l'aide de calculs successifs de Fourier différence. Les positions de tous les atomes d'hydrogène du cation organique ont été calculées en utilisant l'option HFIX du programme SHELXL 97 [3] (C-H = 0.97 et N-H = 0.90 Å).

L'affinement des 327 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R1 = 0.046$ et $wR2 = 0.139$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-3. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-3. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-5).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [4], Diamond [5] et Mercury [6].

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

Tableau V-3: Données Cristallographiques de $[\{Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4\} \cdot \{(C_4H_{12}N_2)_2\}]_n(5)$.

Données Cristallographiques			
Formule empirique	$C_{36}H_{68}Mg_2N_8O_{24}$	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique		
Groupe d'espace	$P-1$ (No.2)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	0.15
a (Å)	9.1498 (6)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	1045.60
b (Å)	10.1184 (5)	Z	1
c (Å)	13.2458 (7)	Densité calculée ($mg.\ m^{-3}$)	1.506
α (°)	81.448 (4)		
β (°)	87.264 (5)	Dimensions du cristal (mm^3)	0.28 x 0.16x 0.12
γ (°)	71.918 (5)		
V (Å ³)	1152.79 (12)	couleur	Incolore
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	28709	Réflexions enregistrées	$-13 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$
Réflexions indépendantes	7054		$-19 \leq l \leq 19$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	2289 ; 0.065		
Domaine de θ (°)	2.3-31.4		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	327	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.046	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-0.73
$\omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.139	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	1.012
GoF	1.056		

V-3-3 Description de la structure

L'unité asymétrique de $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2$)₂ comporte deux atomes de magnésium cristallographiquement indépendants qui sont situés en positions spéciales, deux ion BTEC^{4-} pyromellitate génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, quatre molécules d'eau de coordinations et deux molécules organique piperazine diprotonée (Figure V-15).

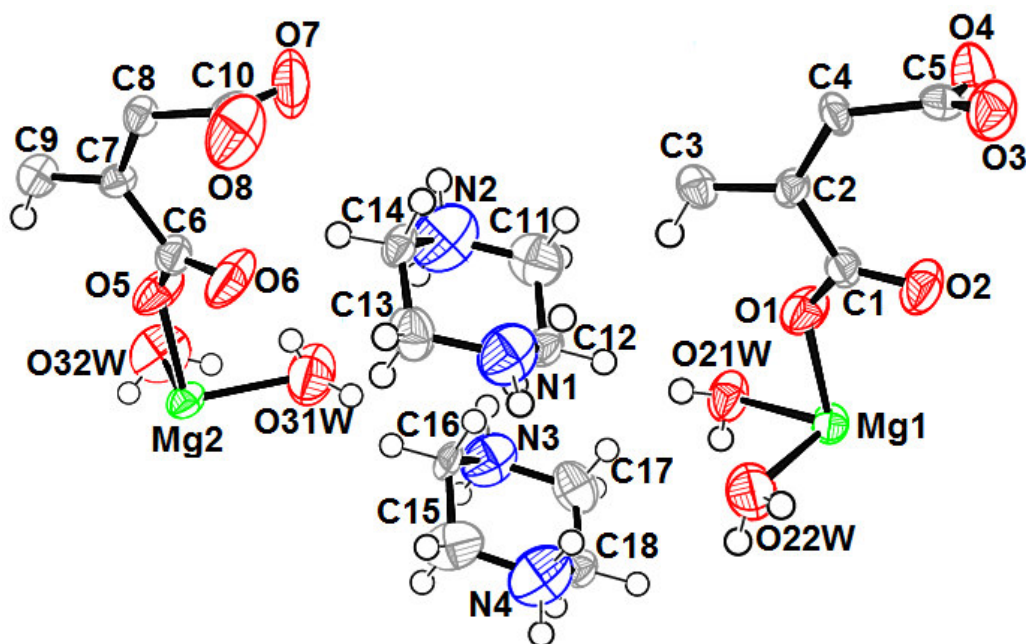


Figure V-15: Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2$)₂. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La structure cristalline de ce composé est constituée d'entités inorganiques et organique liées entre elles uniquement par des liaisons hydrogène. La partie inorganique de ce complexe est formée $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{4n-}$ alors que la partie organique est constituée par une partie organique (piperazine diprotonée). Sa structure unidimensionnelle (1D) est caractérisée essentiellement par l'existence des chaînes anioniques infinies $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{4n-}$ parallèles à la direction $[0\ 0\ 1]$. Ces chaînes sont liées entre elles via des liaisons hydrogène pour former une charpente inorganique à 3D (Figure V-16).

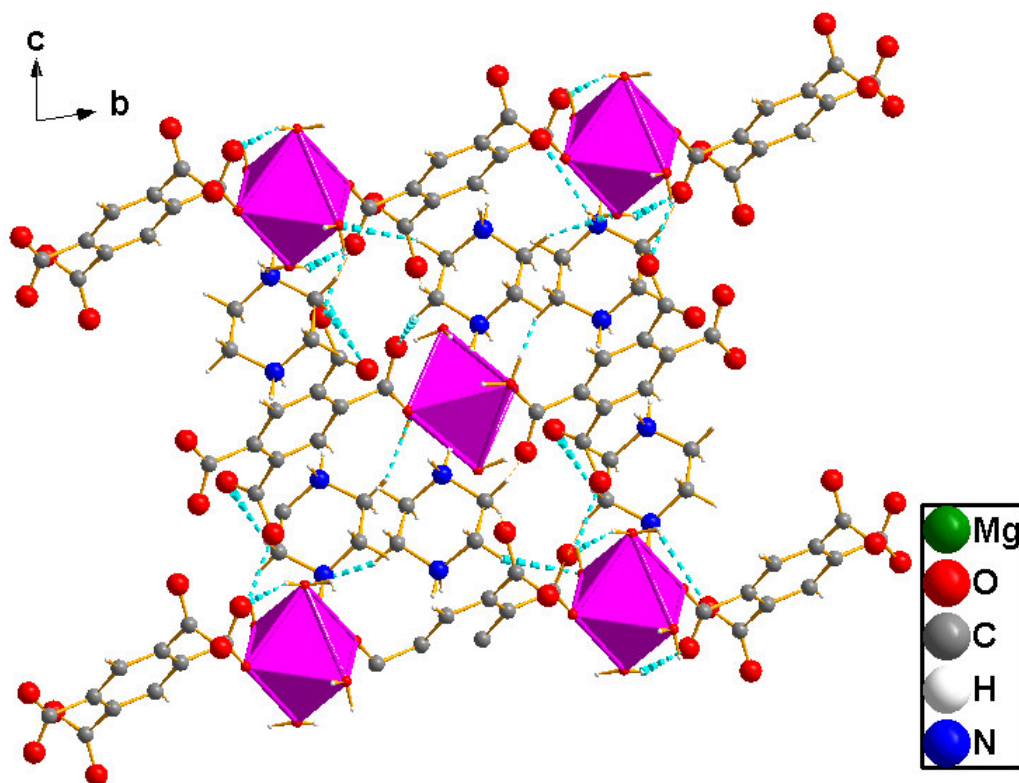


Figure V-16: *Vue de la structure $[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4] (C_4H_{14}N_2)_2$ selon la direction $[100]$ montrant l'axe des chaînes unidimensionnelles.*

- Partie anionique

La partie anionique de la structure $[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4] (C_4H_{14}N_2)_2$ se compose de deux atomes de magnésium cristallographiquement indépendants, Mg1 et Mg2, deux ligands $BTEC^{4-}$ et quatre molécules d'eau.

L'environnement des atomes de magnésium est constitué de six atomes d'oxygènes provenant de quatre atomes d'oxygène de quatre molécules d'eau et deux atomes d'oxygènes de deux ligands $BTEC^{4-}$ (**Figure V-17**). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un octaèdre distordu (**Figure V-19**). Les distances $Mg-O_{aqua}$ et $Mg-O_{BTEC}$ sont comprises entre 2.071(4)-2.132(4) Å et 2.035(3)-2.059(4) Å respectivement, où la distance moyenne $Mg-O$ de 2.088 Å. Ces valeurs sont compatibles avec les résultats rapportées dans la littérature pour des polymères de coordination à base de magnésium et de ligands carboxylates [19-21]. Les polyèdres du métal bivalent sont isolés les uns des autres avec des distances minimales $Mg-Mg = 9.148(6)$ Å.

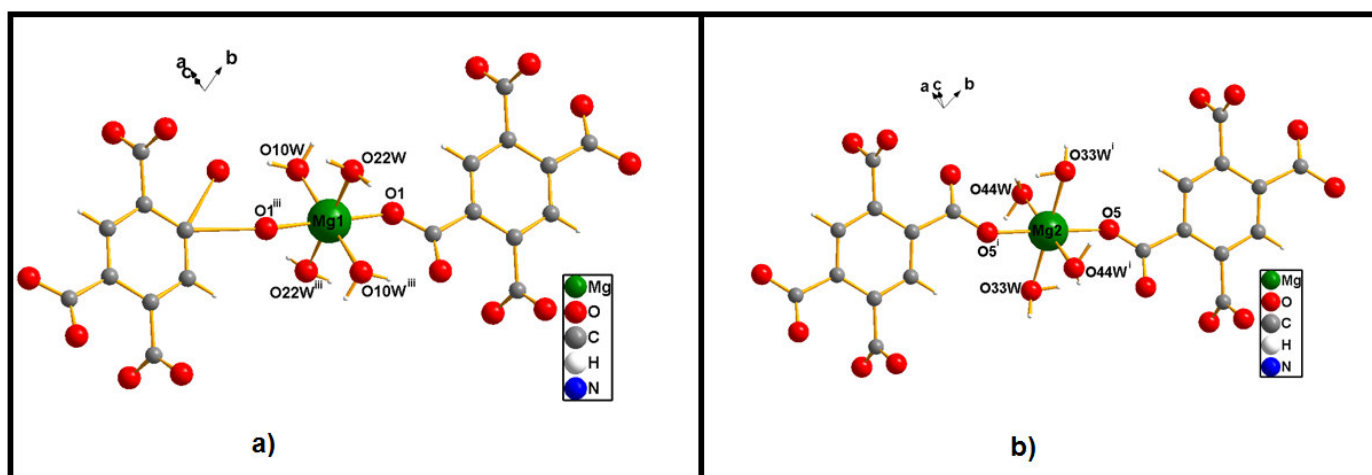


Figure V-17 : a) l'environnement de l'atome Mg1 ; b) l'environnement de l'atome Mg2 dans la structure $[\text{Mg}_2 (\text{BTEC})_2 (\text{H}_2\text{O})_4] (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2$ [code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y, -z$].

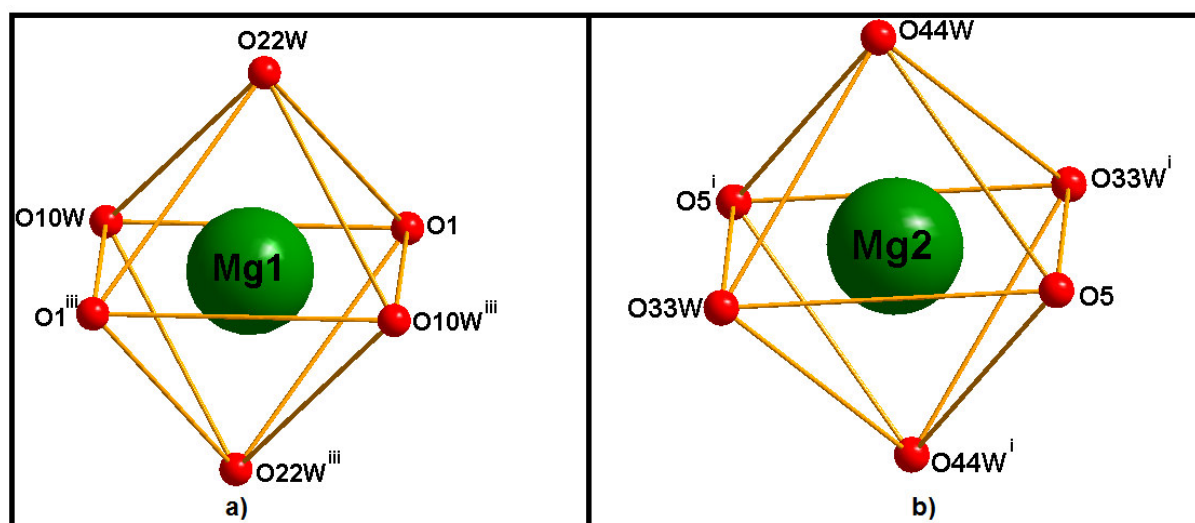


Figure V-18 : a ; b) Les polyèdres de coordinations de Mg1 et Mg2 décrit comme un octaèdre distordu. [Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y, -z$].

- Le ligand BTEC

Dans la structure de $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] (\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2$, il y a deux anions BTEC⁴⁻ dans l'unité asymétrique. Ils ont généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique, et sont coordine au centre métallique en tant que ligand bis-monodentate. Il ponte les ions Mg(II) selon le mode μ_2 (**Figure V-19**). Ce mode de coordination est connu est a déjà été reporté dans la littérature [19]. Les longueurs de liaisons C–O de BTEC⁴⁻ varient de 1.202(8) à

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

1.280(6)Å, C–C de 1.380(7) à 1.509(7)Å et les angles de liaison O–C–O de 123.5(6) à 124.3(5)° et O–C–C de 115.5(6) à 120.8 (6)°.

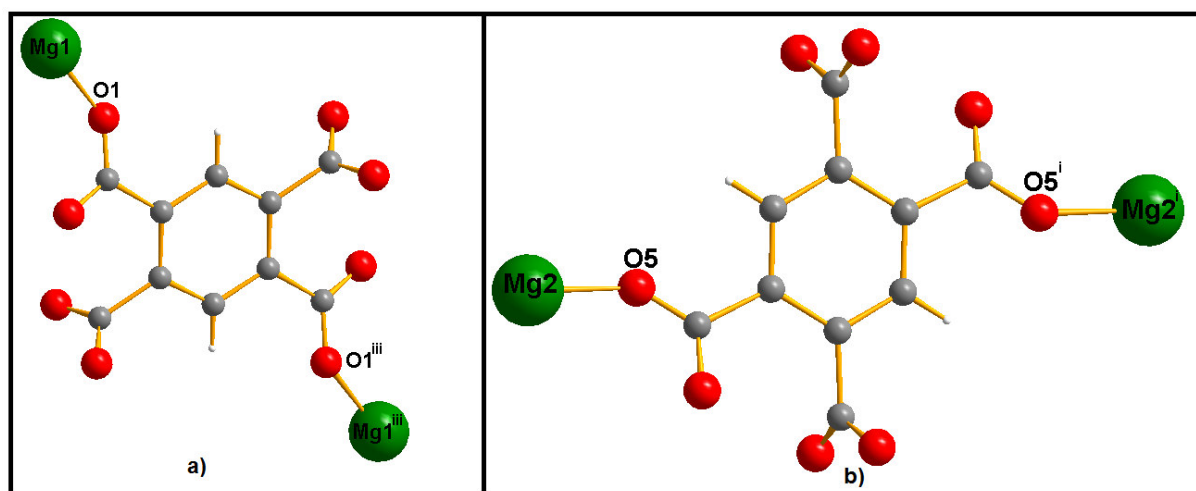


Figure V-19: Mode de coordination du ligand $BTEC^{4-}$ dans la structure $[Mg_2 (BTEC)_2 (H_2O)_4] (C_4H_{12}N_2)_2$ [Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y, -z$].

- La partie cationique

Les deux cations organiques cristallographiquement indépendants, $(C_4H_{12}N_2)^{2+}$, occupent des positions spéciales sur un centre d'inversion alors que tous les atomes de carbone, azote et hydrogène occupent des positions générales. Ces cations moléculaires sont arrangés de la même façon que les octaèdres du métal pour former des plans cationiques purement organiques parallèles au plan a-b. Comme le montre la Figure V-20, les molécules organiques doublement protonées présentent deux orientations possibles. Les plans cationiques organiques et inorganiques s'alternent suivant l'axe c conduisant à des plans cationiques mixtes perpendiculaires à la direction $[1\ 0\ 0]$. Au sein des cations $(C_4H_{12}N_2)^{2+}$, les distances N-C et C-C et les angles N-C-C et C-N-C sont comparables à ceux observés dans d'autres pyromellitate de métal et piperazine [18, 22].

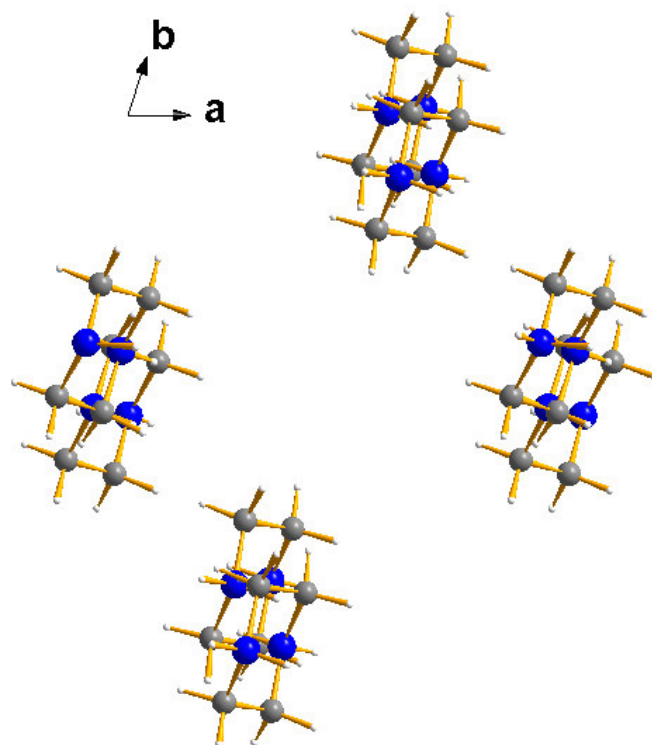


Figure V-20: *Projection des couches d'entités cationiques sur le plan (ab).*

I-3-4 Liaisons hydrogène

La cohésion du cristal est assurée par la présence de trois liaisons hydrogène intermoléculaires de type: O—H...O, C—H...O et N—H...O. Ces liaisons assurent la jonction entre les la partie anionique et la partie cationique via un réseau unidimensionnel. La théorie de Bernstein [13] nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique. L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau V-4.

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

Tableau V-4: Les liaisons hydrogène dans le complexe $[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4](C_4H_{12}N_2)_2$ générés par PLATON[14].

D—H...A	d(D—H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D—H...A (°)
O31W—H31B...N3	0.87	2.62	3.304 (7)	136
O22W—H22A...O8 ^v	0.85	2.01	2.723 (6)	141
O21W—H21B...O2 ⁱⁱⁱ	0.85	1.91	2.692 (6)	153
C12—H12B...O21W	0.97	2.21	3.133 (6)	159
C13—H13A...O3 ^{iv}	0.97	1.90	2.833 (7)	159
C13—H13B...O7	0.97	2.45	3.027 (7)	118
C13—H13B...O6	0.97	1.91	2.780 (7)	148
C14—H14B...O22W ^v	0.97	2.59	3.404 (8)	141
C16—H16A...O31W	0.97	2.01	2.887 (7)	149
C18—H18A...O3 ⁱⁱⁱ	0.97	2.49	3.117 (6)	122
C18—H18A...O2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.01	2.847 (7)	144
C18—H18A...O4 ⁱⁱⁱ	0.97	2.65	3.333 (7)	128
C18—H18B...O7 ^{vi}	0.97	2.49	3.356 (8)	149
C18—H18B...O8 ^{vi}	0.97	2.19	3.075 (8)	151
N4—H4A...O4 ^{vii}	0.97	2.50	3.204 (8)	130

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

La jonction entre les parties anionique appartenant à la même couche est assurée via des chaînes infinies $C_2^2(13)$ qui se déploient le long de l'axe **a** (Figure V-21) et des cycles $S_1^1(11)$ le long de l'axe **b** (Figure V-22).

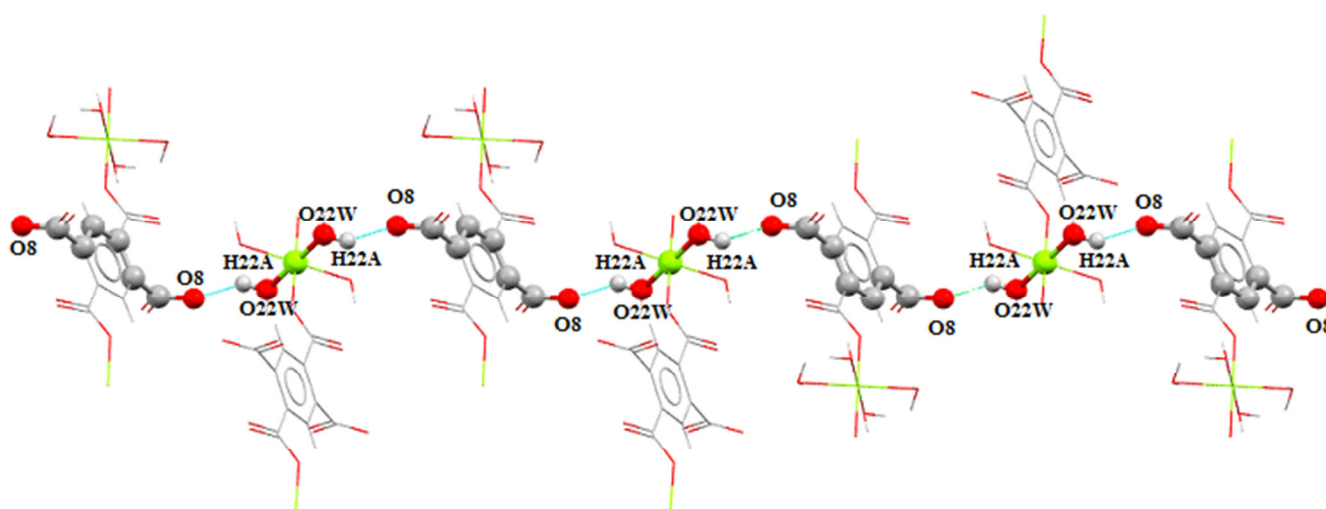


Figure V-21 : Liaisons hydrogène de type O22W—H22A...O8.

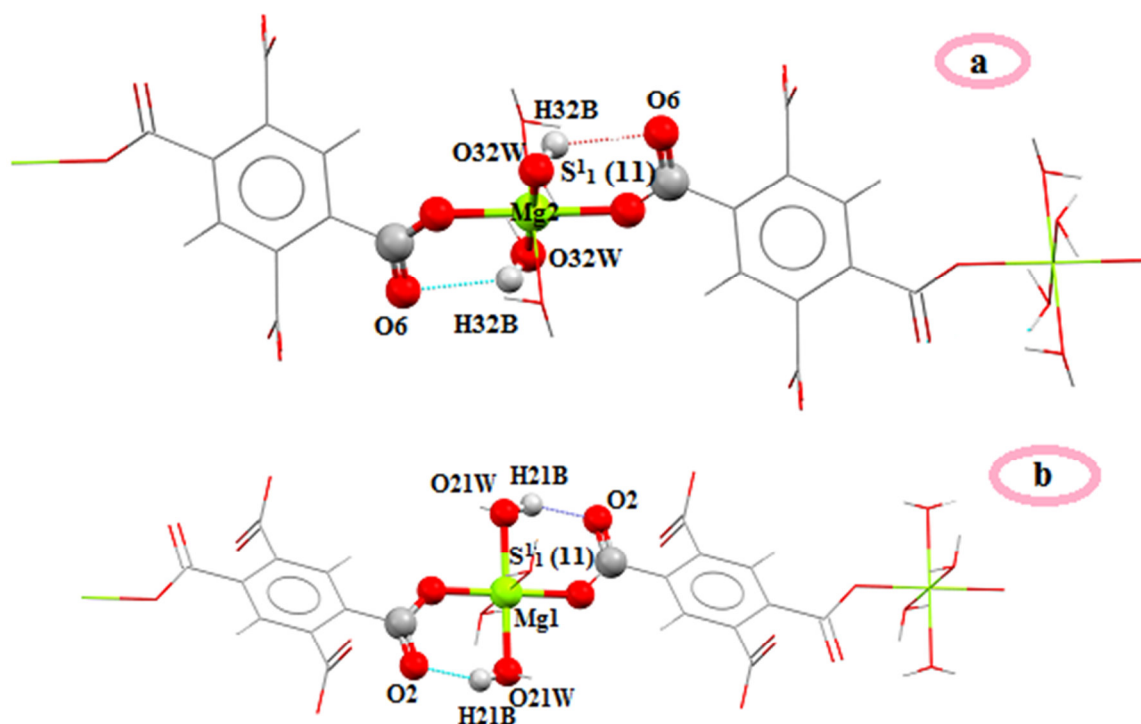


Figure V-22 : Jonction entre les monomères selon l'axe *b*.

Les liaisons N1—O4...O4 et N4—H4A...O4 assurent la jonction entre les entités anionique $[\text{Mg}_2 (\text{BTEC})_2 (\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ et les entités cationiques $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]^{4+}$ formant des chaînes finis $\text{D}^1_1(3)$ (Figure V-23) le long de l'axe *a*, la combinaison de ces deux liaisons donne naissance à des chaîne finis notés $\text{D}^1_2(5)$ et $\text{D}^2_2(12)$ (Figure V-23) et (Figure V-24) respectivement.

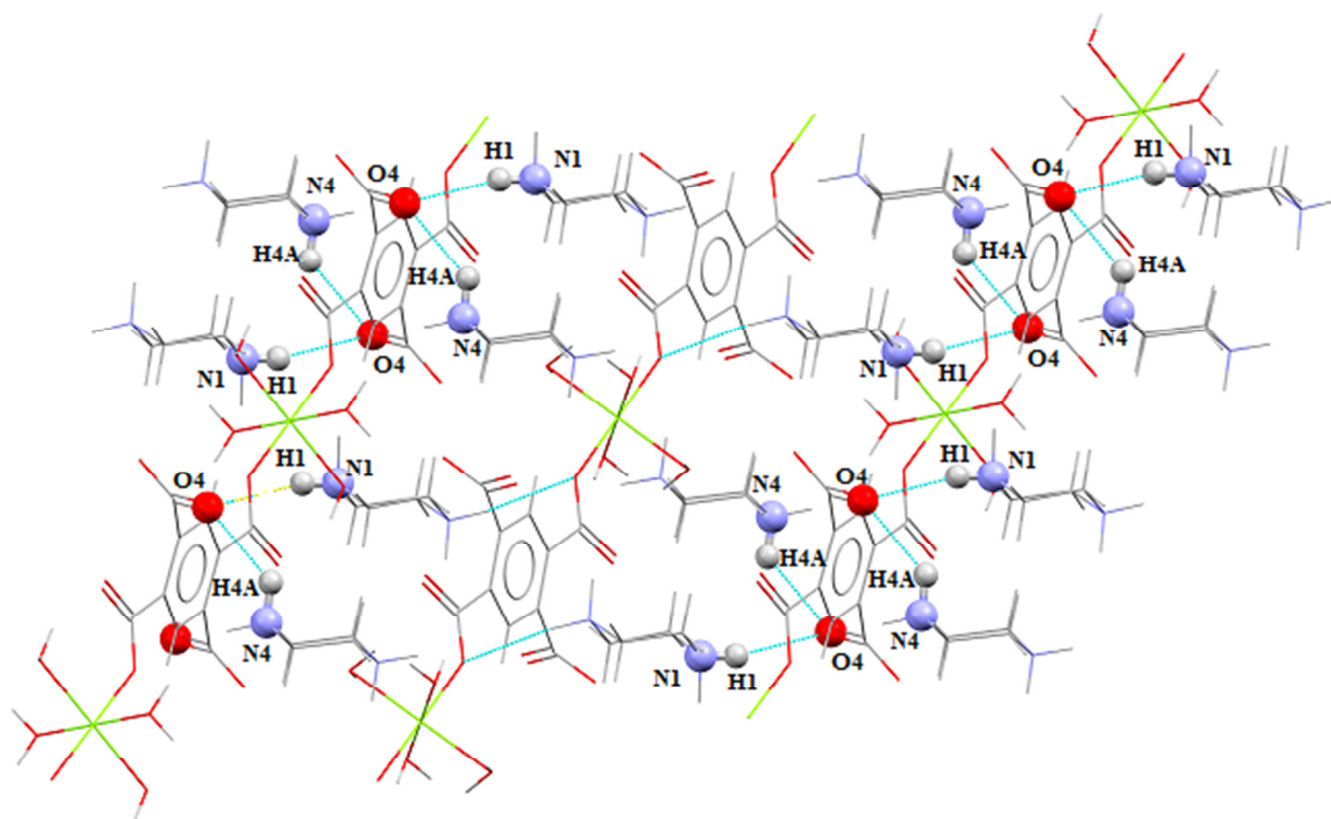


Figure V-23 : Liaisons hydrogène de type $N1-H1...O4$ et $N4-H4A...O4$.

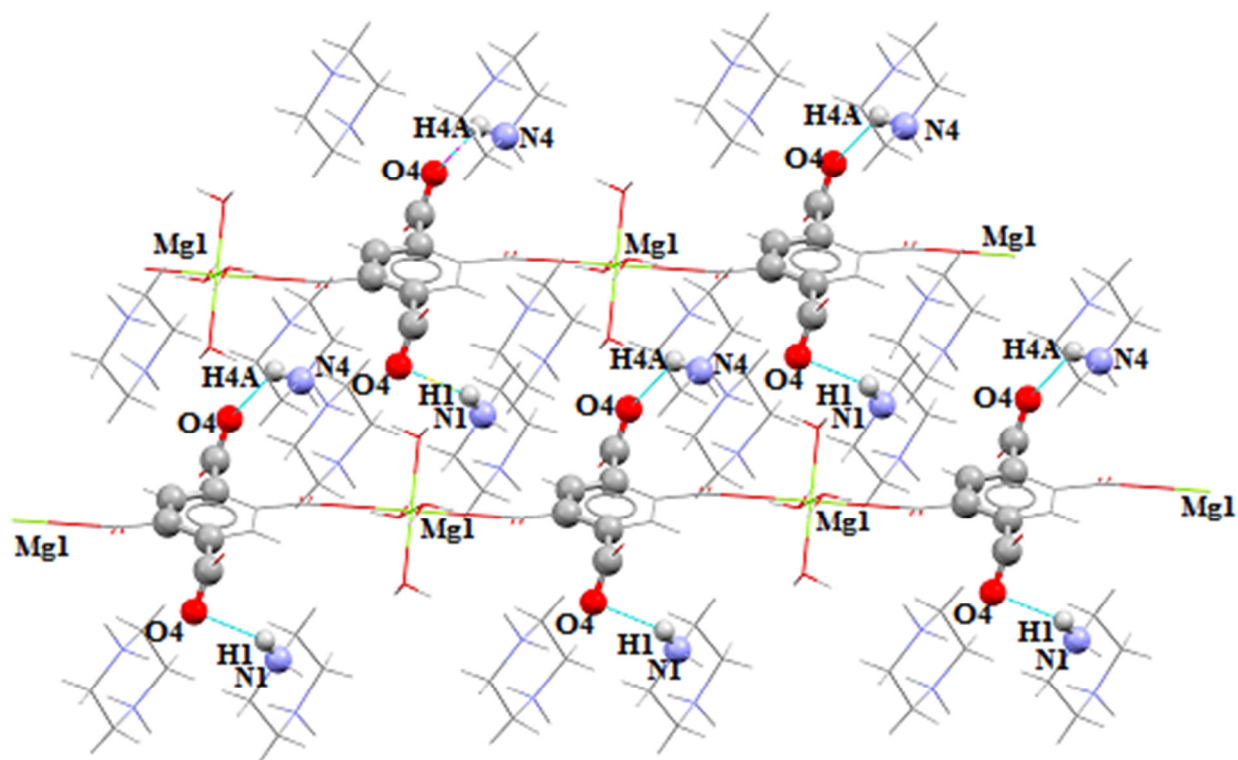


Figure V-24 : Liaisons hydrogène de type $N1-H1...O4$ et $N4-H4A...O4$ selon (ab).

La structure étudiée établit une liaison notée $O4W-H4A...O3W^{iii}$, forme des chaînes finis $D^1_1(3)$ (**Figure V-25**) assure la jonction entre les dimères le long de l'axe **b**, la combinaison de cette liaison avec la liaison $N1-H1...O4$ donnent des chaînes finis noté $D^2_2(12)$ et $D^2_2(13)$ (**Figure V-26**).

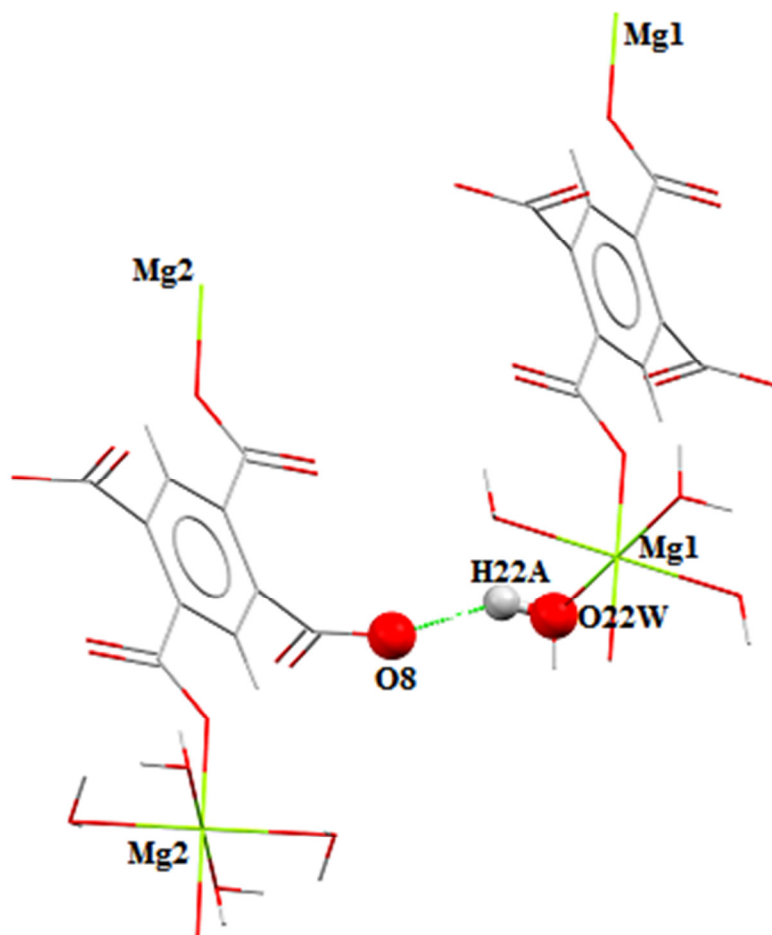


Figure V-25 : jonction entre les dimères, vue selon l'axe *b*.

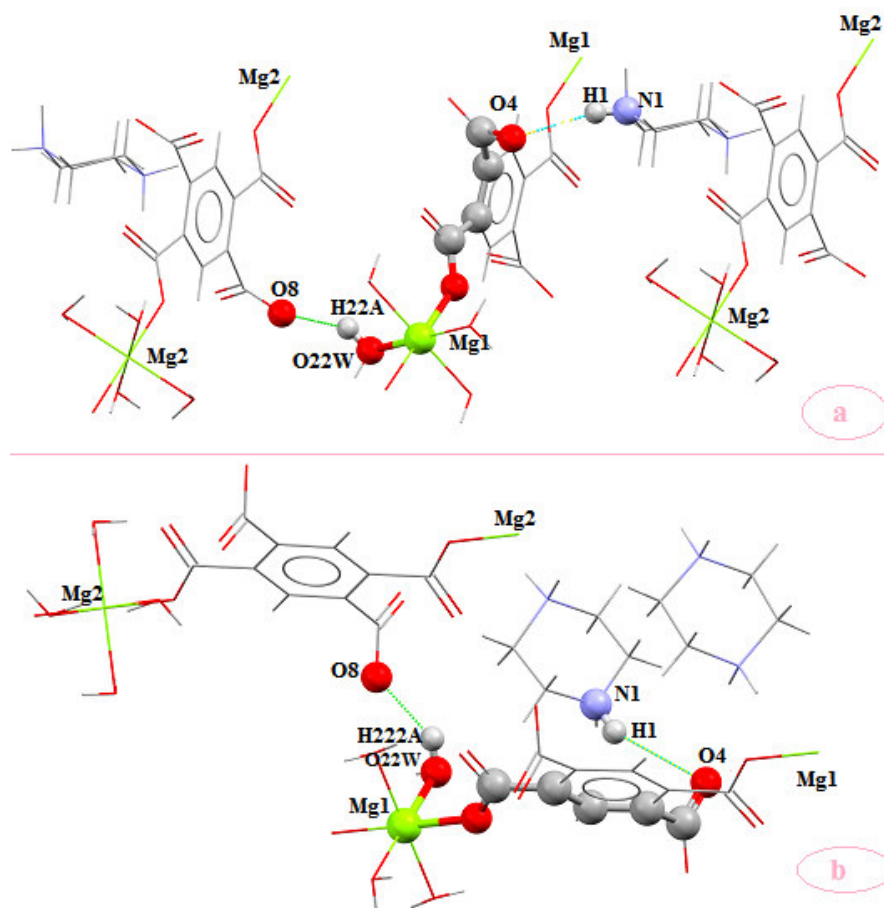


Figure V-26: Liaisons hydrogène de type $N1-H1...O4$ et $O22W-H22A...O8$.

V-3-5 Surface d’Hirshfeld du composé $[Mg_2 (C_{10}H_2O_8)_2 (H_2O)_4] (C_4H_{12}N_2)_2$

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été utilisée pour étudier la présence d'interactions intermoléculaires dans la structure cristalline..L'analyse de surface de Hirshfeld[15] du composé du titre a été générée par *CrystalExplorer3.1*[16] et comprenait des tracés de surface d_{norm} et des tracés d'empreintes digitales 2D [17].Les tracés de la surface d'Hirshfeld cartographiés sur d_{norm} en utilisant une plage de résolution de surface standard de -1.187 à 1,251 Å (**Figure V-27**).Ce tracé a été généré pour quantifier et visualiser les interactions intermoléculaires et pour expliquer le tassement cristallin observé. **La figure IV-8a** montre l'empreinte digitale 2D (FPs) du composé du titre et la contribution relative des différentes interactions (**Figures V-28b-f**).Ceux-ci représentent à la fois les tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent O...H / H...O (42,8%), H... H (25,4 %), C...C (4,9%), C...H / H...C (15,1%) et O...O (5,6%) contacts, respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les O...H / H...O interactions (42,8%) (**Figure V-28b**).

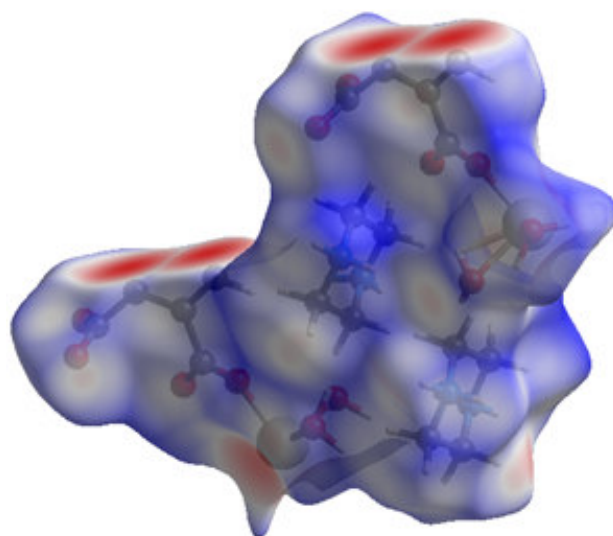


Figure V-27 : Surface de Hirshfeld selon la représentation de d_{norm} de la structure $[Mg_2(BTEC)_2(H_2O)_4](C_4H_{12}N_2)_2$

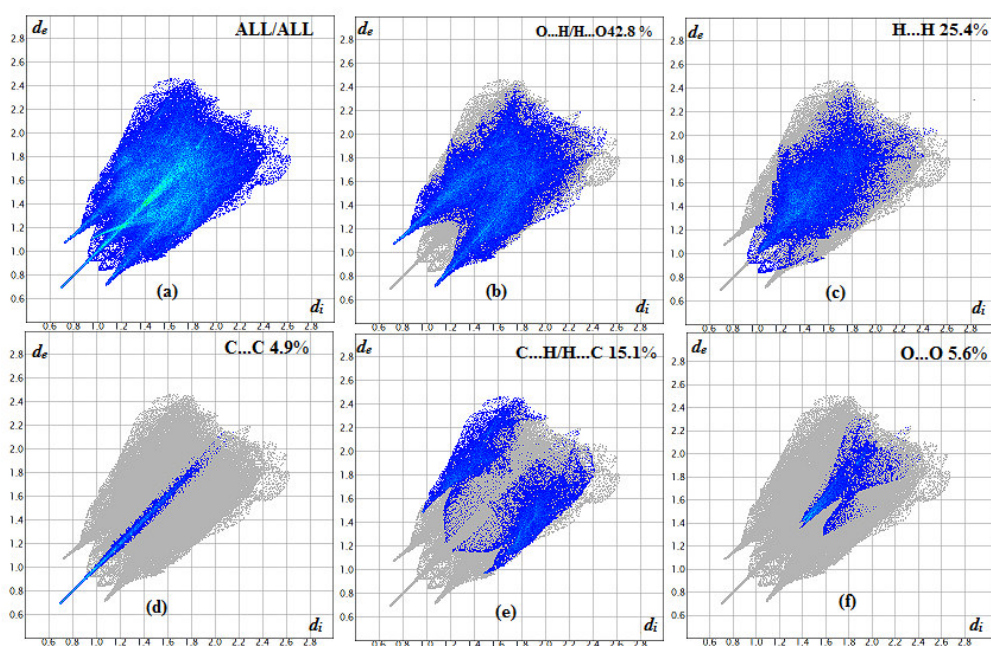


Figure V-28 : Les tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre, montrant (a) toutes les interactions, et délimités en (b) O...H, (c) H...H, (d) C...C et (e) C...H interactions [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface de Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

V-4 Le complexe $(C_4H_{12}N_2)$ $[Mg(H_2O)_6]$ (BTEC). $3(H_2O)$

V-4-1 Préparation de $(C_4H_{12}N_2)$ $[Mg(H_2O)_6]$ (BTEC). $3(H_2O)$

Le composé a été synthétisé par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de dichlorure de magnésium hexahydraté $MgCl_2 \cdot 6(H_2O)$ (0.25 mmol, 0.05 g), acide pyromellitique (0.25 mmol, 0.06 g), piperazine hexahydraté (0.5 mmol, 0.095 g) et l'eau distillée (12 ml). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à $160^\circ C$ pendant trois jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, puis séchés à l'air (Schéma V-2).

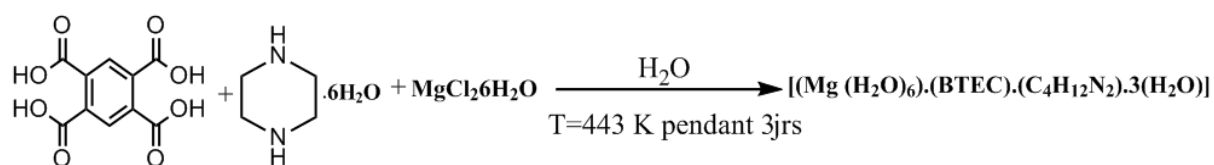


Schéma V-2 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé $(C_4H_{12}N_2)$ $[Mg(H_2O)_6]$ (BTEC) $3(H_2O)$.

V-4-2 Résolution de la structure

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé $(C_4H_{12}N_2)$ $[Mg(H_2O)_6]$ (BTEC) $3(H_2O)$ a été effectué sur un monocristal de dimensions $0.12 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$ à l'aide d'un diffractomètre Bruker Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [24]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.6062 et 0.7477 à l'aide du programme SADABS [25].

La structure de $(C_4H_{12}N_2)$ $[Mg(H_2O)_6]$ (BTEC). $3(H_2O)$ a été déterminée sur la base de 14323 réflexions, parmi lesquelles 3484 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $1.99 \leq \theta \leq 30.58^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-9 \leq h \leq 9$; $-13 \leq k \leq 13$; $-15 \leq l \leq 15$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau V-5.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1 (No.2), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-5. Les atomes de magnésium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR2002 [26]. Le reste

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

des atomes de l'unité asymétrique, à l'exclusion des atomes d'hydrogène de la partie organique, ont été localisés à l'aide de calculs successifs de Fourier différence. Les positions de tous les atomes d'hydrogène du cation organique ont été calculées en utilisant l'option HFIX du programme SHELXL 97 [3] (C-H = 0.97 et N-H = 0.90 Å).

L'affinement des 233 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.061$ et $wR_2 = 0.198$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-5. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 (Annexe A-6).

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

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

Tableau V-5: Données Cristallographiques de $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6] (BTEC).3(H_2O)$

Données Cristallographiques			
Formule empirique	$C_7H_{19}Mg_{0.5}NO_{10}$	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique		
Groupe d'espace	$P-1$ (No.2)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	0.24
a (Å)	6.7659 (2)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	289.39
b (Å)	9.7536 (3)	Z	2
c (Å)	11.1336 (3)	Densité calculée ($mg.\ m^{-3}$)	1.440
α (°)	66.462 (1)		
β (°)	89.567 (1)		
γ (°)	82.636 (1)	Dimensions du cristal (mm^3)	0.12 x 0.08 x 0.06
V (Å ³)	667.27 (3)	couleur	Jaune
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	14323	Réflexions enregistrées	$-9 \leq h \leq 9$
Réflexions indépendantes	4090		$-13 \leq k \leq 13$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	3484 ; 0.053		$-15 \leq l \leq 15$
Domaine de θ (°)	1.99-30.58		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	233	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.061	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-0.79
$\omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.198	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	1.012
GoF	1.06		

V-4-3 Description de la structure

La structure cristalline constituée d'entités qui ne sont liées entre elles que par des liaisons hydrogène. Trois molécules d'eau libres, un ligand BTEC⁴⁻ tétra-anion jouent le rôle d'anions, alors que la partie cationique consiste en un groupe organique (C₄H₁₂N₂)²⁺ et un cation bivalent entouré par six molécules d'eau de façon octaédrique, [Mg(H₂O)₆]²⁺. La Figure V-18 montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

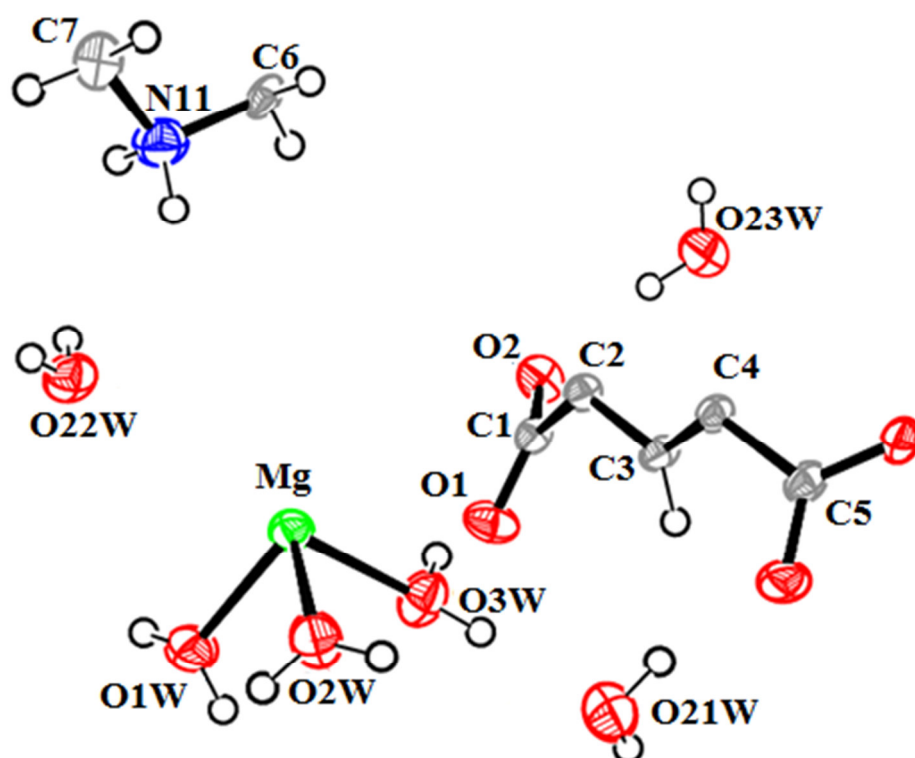


Figure V-18: Ortep de l'unité asymétrique de la structure (C₄H₁₂N₂) [Mg(H₂O)₆] (BTEC).3(H₂O).

Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La structure de (C₄H₁₂N₂) [Mg(H₂O)₆] (BTEC).3(H₂O) cristallise dans le système triclinique avec un motif Z égale à deux. Sa structure bidimensionnelle est caractérisée essentiellement par une alternance des couches polymériques anioniques (BTEC)⁴⁻ et des couches cationiques (C₄H₁₂N₂)²⁺[Mg(H₂O)₆]²⁺ parallèle à la direction [011] entre lesquels s'insèrent les molécules d'eau libres. La jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène (**Figure V-19**).

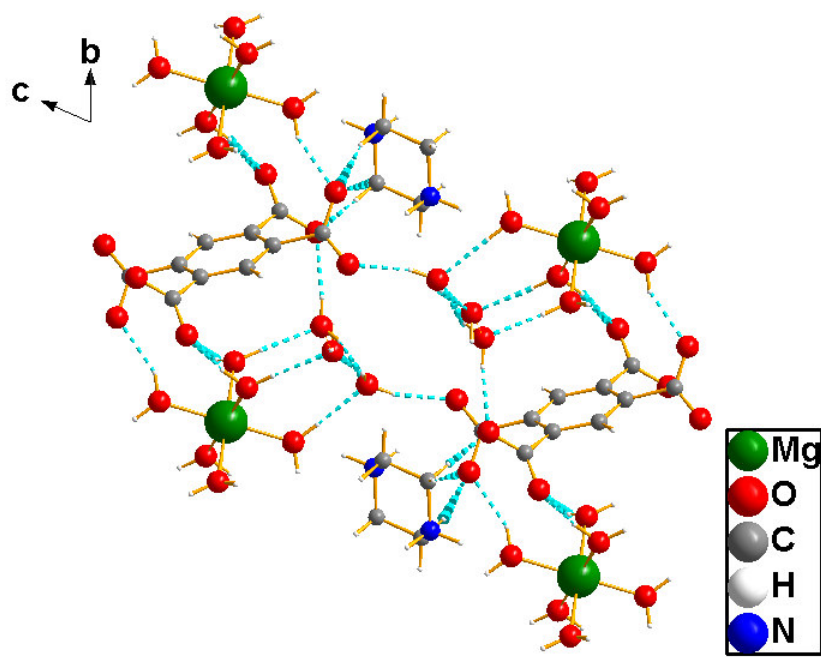


Figure V-19: Alternance des couches anioniques et cationiques par des liaisons hydrogène sur le plan (*bc*).

- Entités cationiques

Dans ce composé (**6**), le métal de magnésium occupe une position spéciale et est au centre d'un octaèdre légèrement déformé formé par six molécules d'eau dont trois seulement sont cristallographiquement indépendants. La Figure V-20, représentant l'environnement des cations Mg^{2+} dans le composé (**6**), indique que les atomes d'oxygène des groupements sulfates ne participent pas à sa sphère de coordination. Les distances Mg-OW varient de 2.0547(12) à 2.0762(12) Å, où la valeur moyenne est de l'ordre 2.066 Å. Les angles *cis*-OW-métal-OW varient dans les domaines 86.58(5)-93.42(5)° alors que les angles *trans*-OW-métal-OW peuvent aller de 179.99(14) à 180°. Les polyèdres du métal bivalent sont isolés les uns des autres avec des distances minimales Mg-Mg = 9.7536(3) Å. Ces caractéristiques géométriques des octaèdres du métal sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature pour des octaèdres de magnésium [**9-11**] formés par six molécules d'eau.

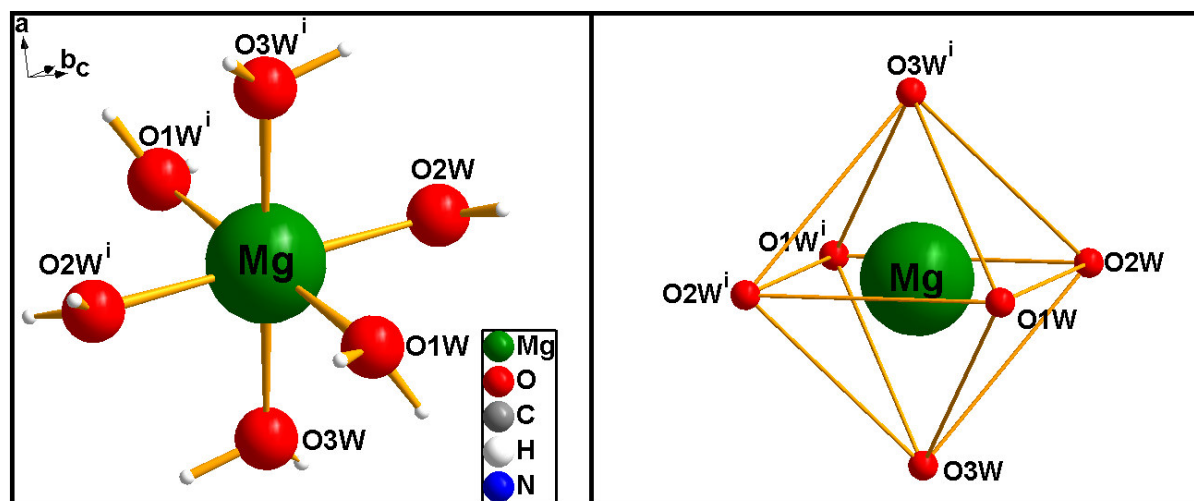


Figure IV-20 : (a) l'environnement de l'atome Mg dans la structure $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6] (BTEC)_3(H_2O)$; (b) le polyèdre de magnésium décrit comme un octaèdre [code de symétrie : (i) $-x+2, -y+2, -z$].

Les octaèdres de magnésium, séparés par des distances minimales Mg-Mg = 9.7536 Å, sont arrangés l'un au-dessous de l'autre pour former des chaînes cationiques parallèles à l'axe cristallographique a. Ces cations inorganiques alternent avec les groupements $(C_4H_{12}N_2)^{2+}$, situés sur des centres d'inversion, suivant l'axe c générant ainsi des plans cationiques perpendiculaires à l'axe b (Figure V-21). Les distances et les angles décrivant le cation $(C_4H_{12}N_2)^{2+}$ sont comparables à celles mentionnées dans la littérature sont comparables à ceux observés dans d'autres pyromellitate de métal et piperazine [18, 22]. Les anions $(BTEC)^{4-}$, isolés les uns des autres, forment des plans ondulés perpendiculaires à l'axe cristallographique a. La neutralité électrique de la molécule est assurée par l'alternance des couches cationiques mixtes, formées par $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et $(C_4H_{12}N_2)^{2+}$, et les couches anioniques, formées par les anions $(BTEC)^{4-}$, selon l'axe a. Les liaisons hydrogène impliquant les groupements anioniques et les cations contribuent à la stabilité et à la cohésion du réseau cristallin.

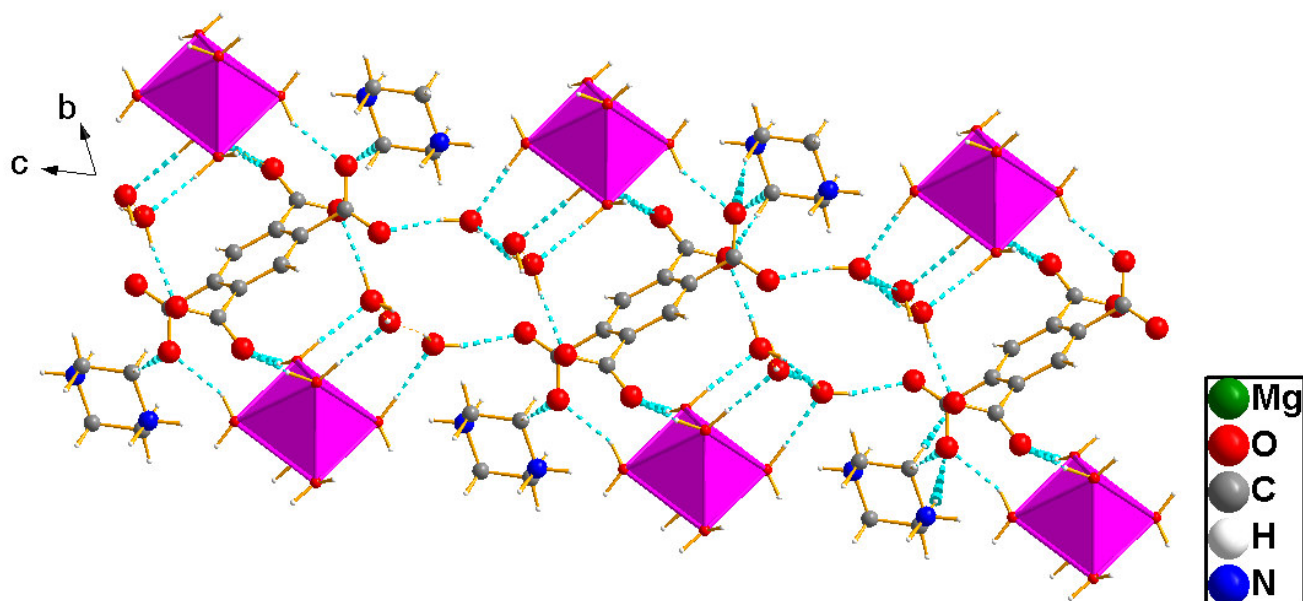


Figure V-21 : Projection de la structure de $(C_4H_{12}N_2)[Mg(H_2O)_6](BTEC).3(H_2O)$ (6)
selon la direction $[100]$

- Entités anioniques

La structure étudiée est formée par une seule entité anionique organique qui est le tétraanion pyromellitate $[H_2BTEC]^{4-}$. Il est généré par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique. Les longueurs de liaisons C–O de $BTEC^{4-}$ varient de 1.2433(18) à 1.2621(17) Å, C–C de 1.3923(16) à 1.5120(17) Å et les angles de liaison O–C–O de 123.48(12) à 124.87(12)° et O–C–C de 116.14(11) à 118.99 (12)° sont en bon accord avec la littérature [27-29]. Les valeurs des angles dièdres entre le plan moyen du cycle aromatique et les plans des groupements carboxylate attachés sont respectivement 53.040 (19) et 50.620 (14)°. La figure V-22 montre que les groupements BTEC forment des couches anioniques perpendiculaires à la direction $[0\ 1\ 0]$. Les plans anioniques et cationiques sont disposés l'un au-dessous de l'autre le long de l'axe b (ABAB...) et sont connectés par des liaisons hydrogène C-H...O et OW-H...O.

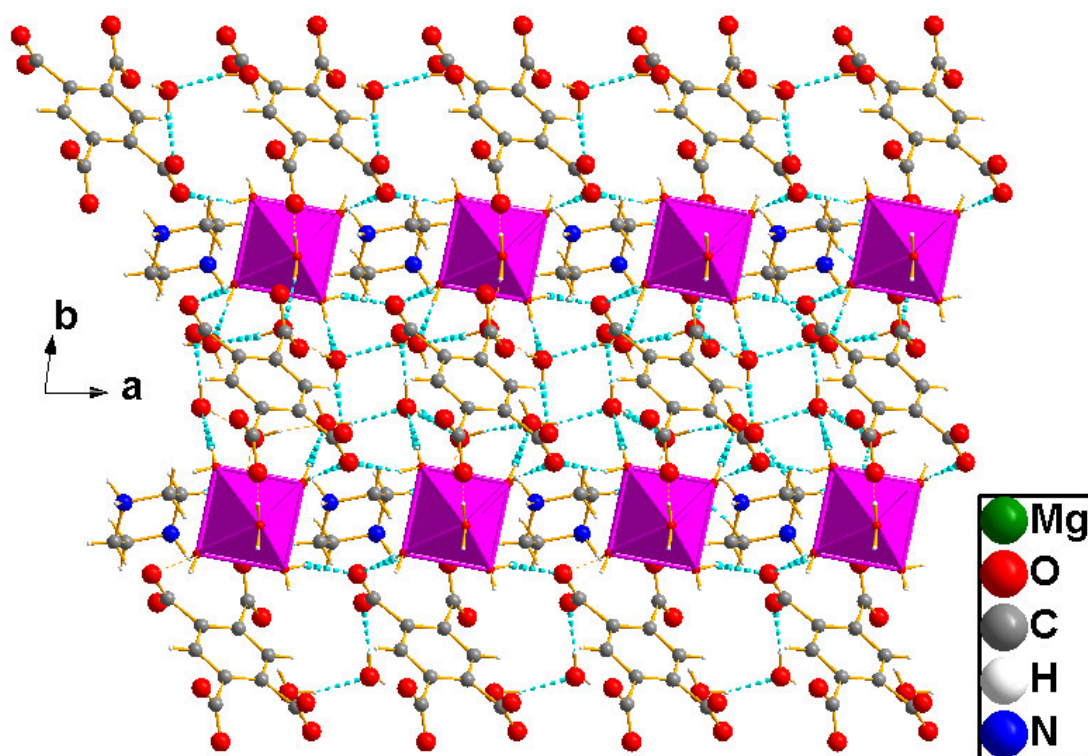


Figure V-22 : *Projection de la structure de $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6] (BTEC).3(H_2O) (6)$ selon la direction $[001]$ montrant l'arrangement des cations et anions.*

V-4-4 Liaisons hydrogène

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène établies entre les couches cationiques et les couches anioniques. Ces liaisons hydrogène sont de deux types : celles de type OW-H...O, établies entre les molécules d'eau des cations inorganiques et les ligands BTEC et les autres de type C-H...O entre les groupements organiques et les couches anioniques. Les caractéristiques géométriques de ces liaisons sont consignées dans le tableau V-6. La théorie de Bernstein [13], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique.

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

Tableau V-4: Les liaisons hydrogène dans le complexe $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6] (BTEC).3(H_2O)$ générés par PLATON[14].

DH...A	d(D—H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D—H...A (°)
O1W—H1A...O23W ^{iv}	0.87 (2)	1.90 (2)	2.776 (2)	177 (3)
O2W—H2A...O22W ⁱ	0.87 (2)	1.89 (2)	2.7511 (19)	172 (3)
O3W—H3B...O1 (C)	0.88 (9)	2.0 (3)	2.7745 (18)	155 (43)
O3W—H3A...O21W	0.86 (2)	1.95 (2)	2.810 (2)	178 (3)
O2W—H2B...O4 ^{iv} (B)	0.86 (2)	1.93 (2)	2.7276 (17)	154 (2)
O23W—H23B...O2	0.85 (2)	1.90 (2)	2.7407 (19)	172 (3)
O23W—H23A...O22W ^v	0.82 (2)	1.97 (2)	2.7635 (19)	164 (3)
O21W—H21B...O3	0.88 (2)	1.84 (2)	2.6991 (19)	166 (3)
O21W—H21A...O23W ^{vi}	0.87 (2)	1.94 (2)	2.776 (2)	160 (3)
O22W—H22B...O3 ^{vii}	0.84 (2)	1.86 (2)	2.6794 (17)	166 (3)
O22W—H22A...O21w ⁱ	0.88 (2)	1.90 (2)	2.740 (2)	161 (3)
O1W—H1B...O1 ^{viii} (F)	0.87 (2)	2.03 (2)	2.8698 (17)	162 (3)
C7—H7B...O4 ^{ix}	0.98 (3)	2.47 (3)	3.380 (2)	155 (3)
C6—H6A...O2 ^x	0.86 (2)	1.82 (2)	2.6729 (16)	172 (3)
C6—H6B...O4 ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	2.02 (2)	2.8041 (16)	158 (3)

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

La structure $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6] (BTEC).3(H_2O)$ présente liaisons hydrogène de type O-H...O et C-H...O. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes infinies et des cycles avec un degré variable (nombre d'atomes dans la chaîne).

Les liaisons B : O2W-H2B...O4^{iv} et C : O3W-H3B...O1 assurent la jonction entre les parties anionique et cationique via des chaînes infinies $C^2_2(13)$, la combinaison de ces liaisons donnent naissance à des cycles $R^2_2(11)$ qui se déploient le long de l'axe **a** (Figure V-23).

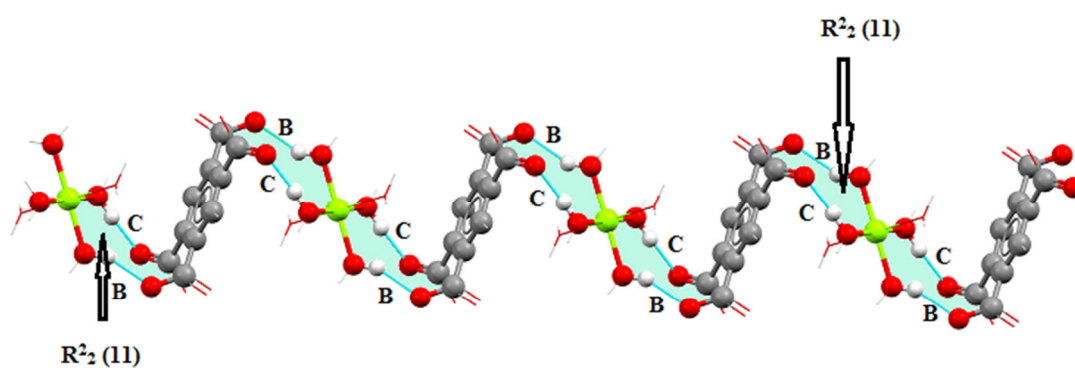


Figure V-23 : *Liaisons hydrogène de type B et C.*

Les liaisons F : O1W-H1B...O1^{viii} assurent la jonction entre les entités anionique et les entités cationiques formant des chaînes finis $C^2_2(13)$ le long de l'axe **a**, la combinaison de ces liaisons avec les liaisons B donnent naissance à cycles notés $R^4_4(22)$, $R^4_4(24)$ et $R^6_6(24)$ qui se déploie le long de l'axe **c** (**Figure V-24**), (**Figure V-25**) et (**Figure V-36**) respectivement.

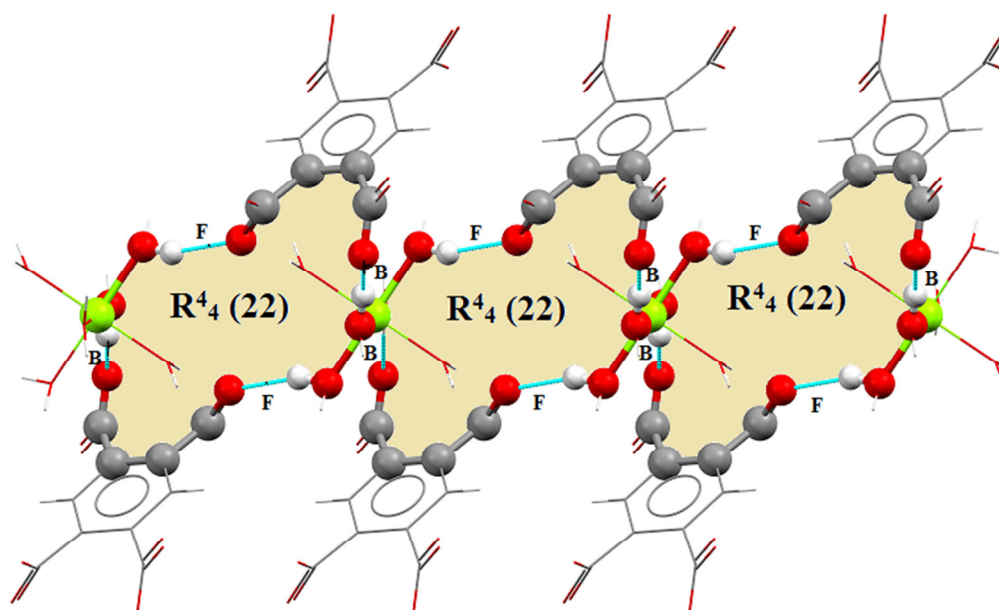


Figure V-24 : *Liaisons hydrogène de type B et F.*

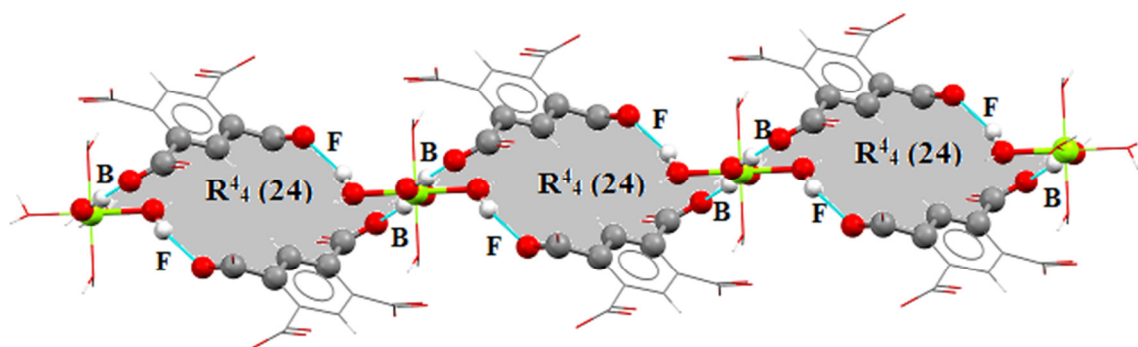


Figure V-25 : *Liaisons hydrogène de type B et F.*

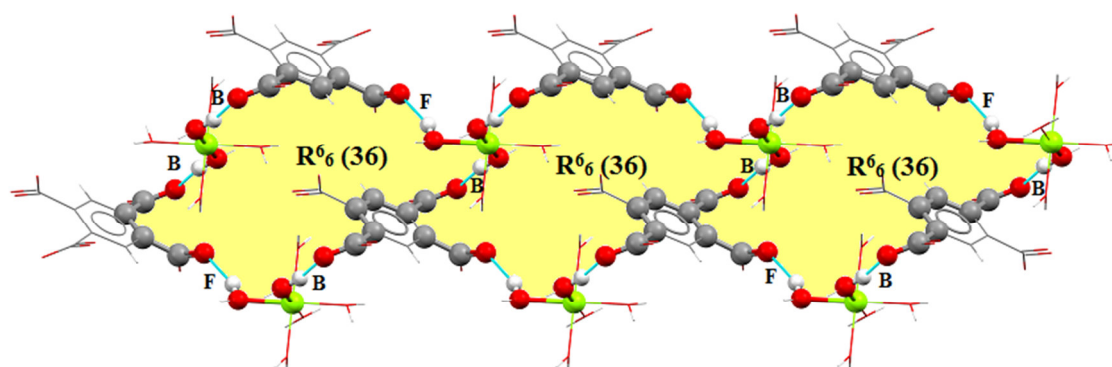


Figure V-26 : *Liaisons hydrogène de type B et F.*

Les liaisons hydrogène de type C : O3W-H3B...O1 et F : O1W-H1B...O1^{viii} assurent d'une part la cohésion entre les polymères dans la même couches formant des chaînes infinies $C^2_2(13)$ le long de l'axe **a**. Et d'autre part renforce la jonction entre les entités appartenant à deux couches différentes fermant des cycles notés $R^4_2(12)$, $R^4_4(26)$ et $R^6_5(32)$ qui se déploient le long de l'axe **c**. (**Figure V-27**), (**Figure V-28**) et (**Figure V-29**) respectivement.

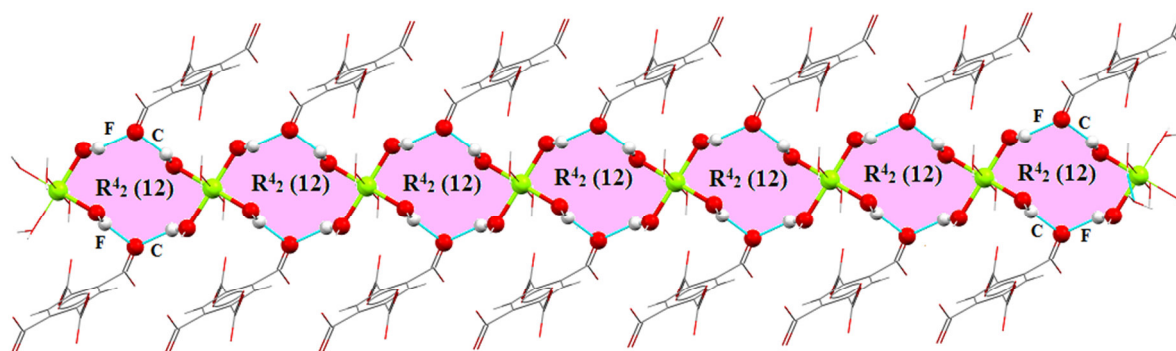


Figure IV-27 : *Liaisons hydrogène de type C et F.*

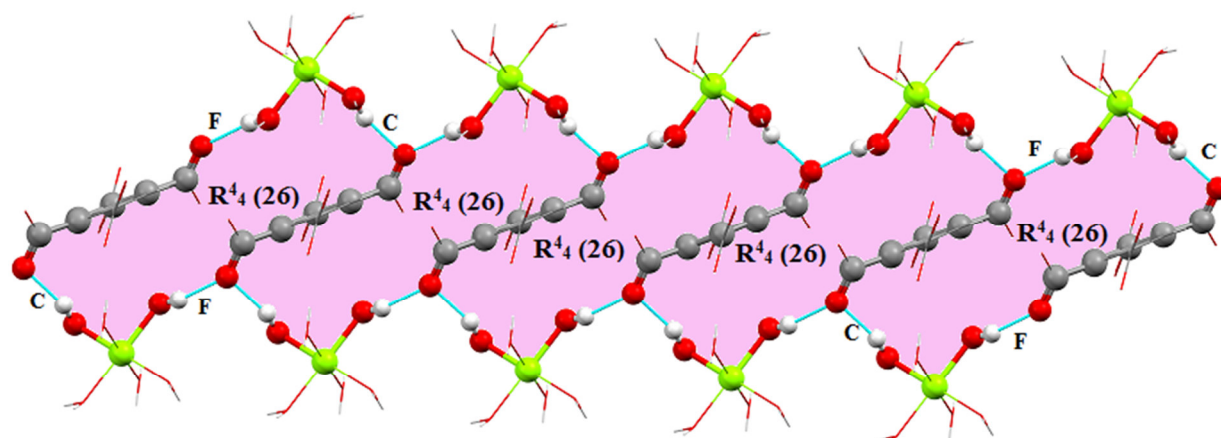


Figure V-28: Liaisons hydrogène de type C et F.

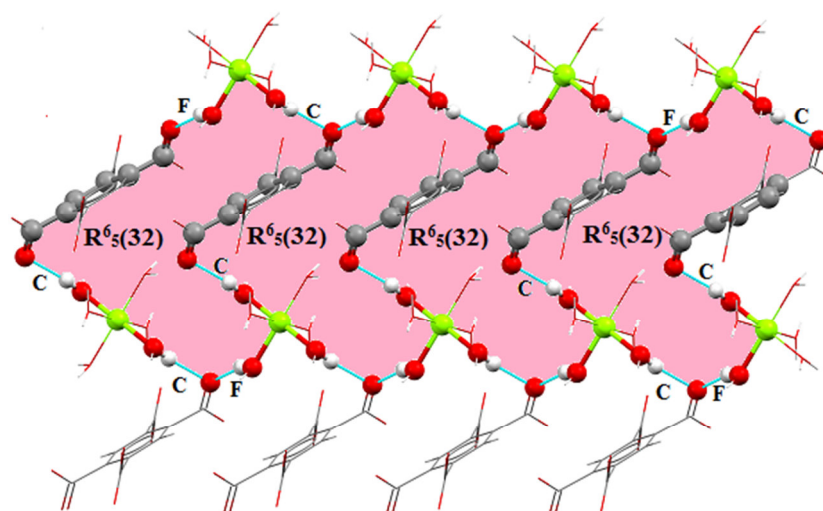


Figure V-29 : Liaisons hydrogène de type C et F.

V-4-5 Surface d'Hirshfeld du composé $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6] (BTEC).3(H_2O) (6)$

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été utilisée pour étudier la présence d'interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. L'analyse de surface de Hirshfeld [15] du composé du titre a été générée par *CrystalExplorer3.1* [16] et comprenait des tracés de surface d_{norm} et des tracés d'empreintes digitales 2D [17]. Les tracés de la surface d'Hirshfeld cartographiés sur d_{norm} en utilisant une plage de résolution de surface standard de -1.178 à 1.591 \AA (Figure V-30). Ce tracé a été généré pour quantifier et visualiser les interactions intermoléculaires et pour expliquer le tassement cristallin observé. La Figure V-31a montre l'empreinte digitale 2D (FPs) du composé du titre et la contribution relative des différentes interactions (Figures V-31b-f). Ceux-ci représentent à la fois les

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

tracés d'empreintes digitales 2D (FPs) globaux et ceux qui représentent O... H / H... O (44,9%), H... H (37,2 %), C... C (5,2%), C... H / H... C (5,6%) et O... O (0,8%) contacts, respectivement. Les interactions intermoléculaires les plus significatives sont les O... H / H... O interactions (44,9%) (**Figure V-31b**).

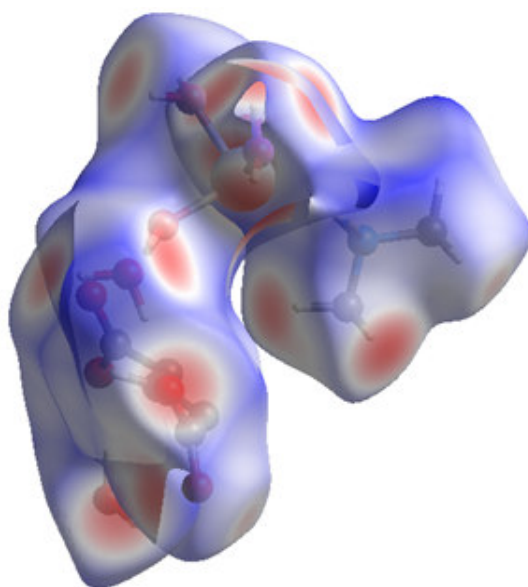


Figure V-30: Surface de Hirshfeld selon la représentation de d_{norm} de la $(C_4H_{12}N_2)[Mg(H_2O)_6](BTEC).3(H_2O)$

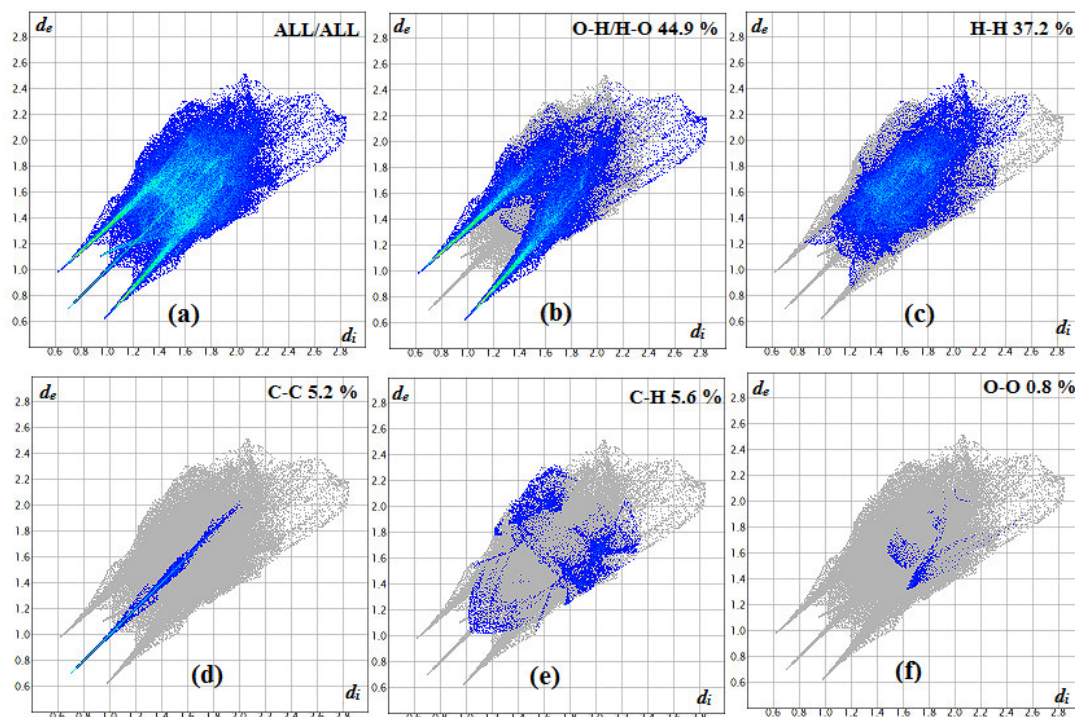


Figure V-31 : Les tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre, montrant (a) toutes les interactions, et délimités en (b) O... H, (c) H... H, (d) C... C, (e) C... H et O...O interactions [d_e et d_i représentent les distances d'un point sur la surface de Hirshfeld aux atomes les plus proches à l'extérieur (externe) et à l'intérieur (interne) de la surface, respectivement].

V-4-6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons réussi à synthétiser trois composés hybrides à base de magnésium et le ligand BTEC en utilisant le pipérazine comme agent structurant. Ces composés présentent une caractéristique commune : leur structure cristalline est constituée par des cations des métaux bivalents hexaaqua-coordinés, pipérazine doublement protonée, et des groupements BTEC liées entre elles par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Le quatrième composé est de formule $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{H}_2\text{BTEC})$ cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique. La structure étudiée est formée par une seule entité anionique organique qui est le dianion pyromellitate $[\text{H}_2\text{BTEC}]^{2-}$ parallèle à la direction (010) et une partie cationique représente le cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, où l'ion métallique adopte une coordinence 6 avec une géométrie d'un octaèdre distordue. L'édifice cristallin est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type O-H...O et C-H...O qui permet la jonction tridimensionnelle des entités. Le composé de coordination $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 (\text{H}_2\text{BTEC})]$ présente une forte bande

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

d'émission fluorescente à 577 nm ($\lambda_{ex} = 536$ nm) . La décomposition thermique du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 (\text{H}_2\text{BTEC})]$ conduit à la formation d'oxyde de strontium MgO à 1273 K.

Le cinquième composé est un polymère de coordination de formule $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] (\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2$, cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. Il se compose de deux atomes de magnésium, cristallographiquement indépendants qui sont situés en positions spéciales, où la sphère de coordination du métal est formée, en plus de molécules d'eau, de ligand BTEC^{4-} tétranions. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, C-H...O et N-H...O.

Le sixième composé de formule $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2) [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{BTEC}).3(\text{H}_2\text{O})$ cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec un motif Z égale à deux. La neutralité électrique de la molécule est assurée par l'alternance des couches cationiques mixtes, formées par $[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)^{2+}$, et les couches anioniques, formées par les anions $(\text{BTEC})^{4-}$. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O et C-H...O.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CrysAlis CCD, Version 1.171.32.37 (release 24-10-2008 CrysAlis171. NET, compiled Oct 24, 2008, 09: 44:38); Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, U.K., 2008.
- [2] CrysAlis RED, Version 1.171.32.37 (release 24-10-2008 CrysAlis171. NET, compiled Oct 24, 2008, 09: 44:38); Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, U.K., 2008.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112-122.
- [4] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 565.
- [5] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [6] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [7] L-Y. Wang, Y. Zhu, C-X. Du, H-B. Ma, *Journal of Molecular Structure.*, 610 (2002) 191-196.
- [8] F. D. Rochon, G. Massarweh, *Inorganica Chimica Acta.*, 304 (2000) 190–198.
- [9] Y-Q. Sun., J. Zhang & G-Yu. Yang., *Acta Cryst.*, E58 (2002) m548-m550.
- [10] O. Fabelo., J. Pasan., F. Lloret., M. Julve & C. Ruiz-Pérez., *Cryst. Eng. Comm.*, 9 (2007) 815–827.
- [11] S. H. Dale., M.R. J. Elsegood & S. Kainth., *Acta Cryst.*, C59 (2003) m505-m508.
- [12] S. Du, C. Ji, X. Xin, M. Zhuang, X. Yu, J. Lu, Y. Lu, D. Sun. *Journal of Molecular Structure.*, 1130 (2017) 565.
- [13] J. Bernstein., R.E. Davis., L. Shimoni & N. L. Chang., *Angew. Chem. Int. ED. Engl.* 34 (1995) 1555-1573.
- [14] A. L. Spek., PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool., Utrecht University: Utrecht, Netherlands, 1998.
- [15] M. A. Spackman & J. J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm.*, 4 (2002) 378
- [16] H-Y. Li, L-H. Cao, Y-L. Wei, H. Xu, S-Q. Zang. *Cryst Eng Comm.*, 17(2015) 6297.
- [17] Z.-Z. Lin, F.-L. Jiang, L. Chen, D.-Q. Yuan, Y.-F. Zhou, M.-C. Hong. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 436 (2005) 77.
- [18] D-J. Zhang., T-Y. Song., P. Zhang., J. Shi., Y. Wang., L. Wang., K-R. Ma, W-R Yin., J. Zhao., Y. Fan & J-N. Xu, *Inorganic Chemistry Communications.*, 10 (2007) 876–879.
- [19] R. Murugavel., D. Krishnamurthy & M. Sathiyendiran., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*

Chapitre V : Composés hybrides à base de magnésium

(2002) 34–39.

[20] A. M. Kirillov., Y.Y. Karabach., M. V. Kirillova., M. Haukka & A. J. L. Pombeiro., *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012) 1069–1074.

[21] A. Kyono ., M. Kimata & T. Hatta., *Inorganica Chimica Acta.*, 357 (2004) 2519–2524.

[22] H-K. Liu., T-H. Tsao., C-H. Lin & V. Zima., *CrystEngComm.*, 12 (2010) 1044–1047.

[23] A. Majumder, V. Gramlich, G. M. Rosair, S. R. Batten, J. D. Masuda, M. S. El Fallah, J. Ribas, J-P. Sutter, C. Desplanches & S. Mitra, *Crystal Growth & Design.*, 6, No. 10 (2006).

[24] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[25] G. M. Sheldrick, (2002). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[26] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.

[27] O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, F. S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, M. M. Laz, M. Julve & C. Ruiz-Pérez, *Cryst. Growth Des.*, 5 (2005) 1163.

[28] O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, J. Pasán, Ruiz-Pérez, Julve, M., *CrystEngComm*, 2005, 8, 338 ;

[29] L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, M. Julve, M. Hernández Molina, M. M. Laz & P. Lorenzo-Luis, *Cryst. Growth Des.*, 6 (2006) 87.

Conclusions générales et perspectives

Conclusion et perspective

Conclusion et perspective

L'objectif de ce travail était d'obtenir les méthodes et outils nécessaires pour la synthèse et la caractérisation des nouveaux matériaux hybrides. Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie μ -Raman, la spectroscopie infrarouge, la caractérisation morphologique SEM, l'analyse topologique, l'analyse de la surface Hirshfeld, la photoluminescence, la diffraction des rayons X sur monocristal et l'analyse thermique (ATG, ATD). La préparation de ces composés a été réalisée par la synthèse par voie hydrothermale, cette méthode est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveaux matériaux hybrides avec des architectures cristallines originales qui répondent à des besoins aussi bien technologiques qu'industriels.

Les six composés étudiés peuvent être regroupés en deux grandes parties :

1. Composés de coordination à base de strontium et le ligand pyromellitate.
2. Composés de coordination à base de magnésium, le ligand pyromellitate et co-ligand pipérazine.

Le premier composé étudié est le $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5](\mathbf{1})$ a été résolu dans le groupe d'espace $P2_1/m$. Il est formé par un seul atome central Sr^{2+} , un dianion pyromellitate génère par l'application d'un centre d'inversion au milieu du cycle benzénique et cinq molécules d'eau de coordination. Dans la structure $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$, l'atome de strontium adopte une coordination de 9 avec une géométrie d'un antiprisme d'archimède monocapé déformé, et le ligand H_4BTEC est tétramonodenate μ_4 . La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. La décomposition thermique du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ a montré que ce dernier se déshydrate en deux étapes, conduit à une phase anhydre instable. La décomposition thermique de la phase anhydre donne une phase intermédiaire « carbonate de strontium » avant la formation d'oxyde de strontium à 650°C .

Le deuxième composé étudié est le $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{2})$. Il se compose d'un seul atome de strontium. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$. La décomposition thermique du composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$ s'effectue en quatre étapes et conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 830°C .

Le troisième composé de formule $[\text{Sr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n(\mathbf{3})$ cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique. La structure $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ possède un arrangement tridimensionnel avec des couches inorganiques bidimensionnelles piliers par le ligand BTEC^{4-} . Les

Conclusion et perspective

unités de construction inorganiques présentent des modes de coordination allant de huit à neuf avec une géométrie d'un dodécaèdre et d'un antiprisme carré monocapé déformé, respectivement. La décomposition thermique du composé $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ a montré que ce dernier se déshydrate en un seul étape, conduit à une phase anhydre. La décomposition thermique de la phase anhydre conduit à la formation d'oxyde de strontium SrO à 1143 K, après la décomposition du ligand en deux étapes. La porosité potentielle est elle aussi très faible, de l'ordre de 5%. Ces caractéristiques ne permettent pas d'espérer de bonnes propriétés en catalyse hétérogène.

Le quatrième composé est de formule $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})(\mathbf{4})$ cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique. La structure étudiée est formée par une seule entité anionique organique qui est le dianion pyromellitate $[\text{H}_2\text{BTEC}]^{2-}$ parallèle à la direction (010) et une partie cationique représente le cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, où l'ion métallique adopte une coordinence 6 avec une géométrie d'un octaèdre distordue. L'édifice cristallin est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type O-H...O et C-H...O qui permet la jonction tridimensionnelle des entités. Le composé de coordination $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{BTEC})]$ présente une forte bande d'émission fluorescente à 577 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 536$ nm). La décomposition thermique du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{BTEC})]$ conduit à la formation d'oxyde de strontium MgO à 1273 K.

Le cinquième composé est un polymère de coordination de formule $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\mathbf{5})$, cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. Il se compose de deux atomes de magnésium, cristallographiquement indépendants qui sont situés en positions spéciales, où la sphère de coordination du métal est formée, en plus de molécules d'eau, de ligand BTEC^{4-} tétranions. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, C-H...O et N-H...O.

Le sixième composé de formule $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BTEC}).3(\text{H}_2\text{O})(\mathbf{6})$ cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec un motif Z égale à deux. La neutralité électrique de la molécule est assurée par l'alternance des couches cationiques mixtes, formées par $[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)^{2+}$, et les couches anioniques, formées par les anions $(\text{BTEC})^{4-}$. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O et C-H...O.

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

Conclusion et perspective

- Continuer à étudier les composés de ce mémoire. D'après la littérature sur des complexes similaires, ces composés pourraient présenter des propriétés d'adsorption que nous n'avons pas explorées.
- synthétiser de nouveaux complexes à base d'alcalino-terreux, en utilisant des ligands dérivés polycarboxylique et explorer les différentes propriétés.

Annexes

ANNEXES

Annexe A-1

Tableau 1 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$., $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.*

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sr1	-0.08508 (4)	-0.2500	-0.90962 (4)	0.01565 (11)
O1	-0.3806 (6)	-0.15629 (15)	-1.2311 (6)	0.0452 (6)
O1W	-0.4775 (9)	-0.2500	-0.8901 (11)	0.0617 (14)
H1A	-0.5723	-0.2703	-0.9997	0.093*
O2	-0.3003 (7)	-0.07157 (18)	-1.4042 (7)	0.0524 (8)
O2W	-0.0590 (7)	-0.34880 (18)	-0.5745 (7)	0.0536 (8)
H2A	-0.1837	-0.3649	-0.5898	0.080*
H2B	0.0263	-0.3809	-0.5878	0.080*
O3	-0.1465 (7)	0.12828 (19)	-1.0852 (7)	0.0572 (9)
O3W	0.3552 (9)	-0.2500	-0.5638 (8)	0.0529 (11)
H3A	0.4602	-0.2760	-0.5684	0.079*
O4	-0.1728 (8)	0.0463 (2)	-1.3196 (7)	0.0582 (10)
H4	-0.2326	0.0081	-1.3584	0.087*
O4W	0.0821 (9)	-0.2500	-1.2289 (9)	0.0520 (11)
H4A	0.0603	-0.2150	-1.3164	0.078*
C1	-0.3599 (6)	-0.09340 (18)	-1.2605 (6)	0.0341 (6)
C2	-0.4216 (5)	-0.04133 (17)	-1.1272 (6)	0.0309 (5)
C3	-0.3617 (6)	0.02967 (16)	-1.0875 (6)	0.0310 (5)
C4	-0.2172 (6)	0.0712 (2)	-1.1668 (7)	0.0373 (6)
C5	-0.4428 (6)	0.06840 (17)	-0.9628 (6)	0.0339 (6)
H5	-0.446 (7)	0.117 (3)	-0.941 (8)	0.027 (10)*

Tableau 2 : *Facteur d'agitation anisotropique dans le composé $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5]$*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0.01716 (14)	0.01450 (14)	0.01828 (15)	0.000	0.01065 (10)	0.000
O1	0.0546 (17)	0.0308 (12)	0.0524 (16)	0.0023 (11)	0.0260 (14)	-0.0043 (11)
O1W	0.046 (2)	0.075 (4)	0.074 (4)	0.000	0.036 (3)	0.000
O2	0.073 (2)	0.0408 (15)	0.062 (2)	-0.0007 (14)	0.0471 (19)	-0.0038 (13)
O2W	0.067 (2)	0.0406 (15)	0.071 (2)	0.0019 (14)	0.0474 (19)	0.0044 (14)
O3	0.068 (2)	0.0428 (16)	0.079 (2)	-0.0209 (15)	0.050 (2)	-0.0121 (16)

ANNEXES

O3W	0.055 (3)	0.044 (2)	0.045 (2)	0.000	0.0086 (19)	0.000
O4	0.081 (2)	0.0471 (17)	0.077 (2)	-0.0185 (17)	0.062 (2)	-0.0114 (16)
O4W	0.067 (3)	0.049 (2)	0.047 (2)	0.000	0.032 (2)	0.000
C1	0.0358 (14)	0.0309 (13)	0.0373 (15)	0.0033 (10)	0.0180 (12)	-0.0004 (11)
C2	0.0324 (13)	0.0255 (11)	0.0369 (14)	0.0007 (9)	0.0175 (11)	0.0000 (10)
C3	0.0344 (12)	0.0260 (11)	0.0364 (14)	-0.0013 (10)	0.0193 (11)	0.0009 (10)
C4	0.0364 (14)	0.0353 (15)	0.0461 (18)	-0.0021 (11)	0.0239 (13)	0.0032 (13)
C5	0.0391 (14)	0.0279 (12)	0.0416 (16)	-0.0049 (10)	0.0243 (13)	-0.0022 (11)

**Tableau 3 : Distances(Å) interatomique et angle des liaisons dans le composé
[Sr(H₂BTEC)(H₂O)₅]**

Sr1—O1W	2.687 (5)	O3—C4	1.222 (5)
Sr1—O3W	2.806 (5)	O3—Sr1ⁱⁱ	2.817 (3)
Sr1—O3ⁱ	2.817 (3)	O3W—H3A	0.8742
Sr1—O3ⁱⁱ	2.817 (3)	O4—C4	1.280 (5)
Sr1—O1ⁱⁱⁱ	2.819 (3)	O4—H4	0.8200
Sr1—O1	2.819 (3)	O4W—H4A	0.8604
Sr1—O4W	2.823 (5)	C1—C2	1.517 (5)
Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	2.884 (4)	C2—C5^{iv}	1.397 (5)
Sr1—O2W	2.884 (4)	C2—C3	1.415 (5)
O1—C1	1.244 (5)	C3—C5	1.398 (5)
O1W—H1A	0.8201	C3—C4	1.523 (5)
O2—C1	1.267 (5)	C5—C2^{iv}	1.397 (5)
O2W—H2A	0.8517	C5—H5	0.96 (5)
O2W—H2B	0.8723		
O1W—Sr1—O3W	130.15 (19)	O3ⁱ—Sr1—O2W	67.74 (10)
O1W—Sr1—O3ⁱ	123.75 (8)	O3ⁱⁱ—Sr1—O2W	135.81 (12)
O3W—Sr1—O3ⁱ	68.39 (11)	O1ⁱⁱⁱ—Sr1—O2W	86.96 (10)
O1W—Sr1—O3ⁱⁱ	123.75 (8)	O1—Sr1—O2W	142.20 (10)
O3W—Sr1—O3ⁱⁱ	68.38 (11)	O4W—Sr1—O2W	133.05 (9)
O3ⁱ—Sr1—O3ⁱⁱ	112.47 (17)	O2Wⁱⁱⁱ—Sr1—O2W	82.46 (15)
O1W—Sr1—O1ⁱⁱⁱ	70.92 (13)	C1—O1—Sr1	130.8 (3)
O3W—Sr1—O1ⁱⁱⁱ	137.95 (8)	Sr1—O1W—H1A	109.5
O3ⁱ—Sr1—O1ⁱⁱⁱ	70.07 (12)	Sr1—O2W—H2A	115.7
O3ⁱⁱ—Sr1—O1ⁱⁱⁱ	136.26 (11)	Sr1—O2W—H2B	101.5
O1W—Sr1—O1	70.92 (13)	H2A—O2W—H2B	112.4

ANNEXES

O3W—Sr1—O1	137.95 (8)	C4—O3—Sr1ⁱⁱ	147.7 (3)
O3ⁱ—Sr1—O1	136.27 (11)	Sr1—O3W—H3A	122.1
O3ⁱⁱ—Sr1—O1	70.07 (12)	C4—O4—H4	109.5
O1ⁱⁱⁱ—Sr1—O1	79.53 (13)	Sr1—O4W—H4A	120.8
O1W—Sr1—O4W	140.03 (18)	O1—C1—O2	122.6 (4)
O3W—Sr1—O4W	89.82 (17)	O1—C1—C2	118.0 (3)
O3ⁱ—Sr1—O4W	65.33 (9)	O2—C1—C2	119.3 (3)
O3ⁱⁱ—Sr1—O4W	65.33 (9)	C5^{iv}—C2—C3	117.6 (3)
O1ⁱⁱⁱ—Sr1—O4W	78.67 (11)	C5^{iv}—C2—C1	114.2 (3)
O1—Sr1—O4W	78.67 (11)	C3—C2—C1	128.2 (3)
O1W—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	71.31 (13)	C5—C3—C2	118.3 (3)
O3W—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	71.74 (12)	C5—C3—C4	114.0 (3)
O3ⁱ—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	135.81 (12)	C2—C3—C4	127.8 (3)
O3ⁱⁱ—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	67.74 (10)	O3—C4—O4	120.7 (4)
O1ⁱⁱⁱ—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	142.20 (10)	O3—C4—C3	119.7 (4)
O1—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	86.96 (10)	O4—C4—C3	119.6 (3)
O4W—Sr1—O2Wⁱⁱⁱ	133.05 (9)	C2^{iv}—C5—C3	124.2 (3)
O1W—Sr1—O2W	71.31 (13)	C2^{iv}—C5—H5	104 (3)
O3W—Sr1—O2W	71.74 (12)	C3—C5—H5	131 (3)
Sr1—O1—C1—O2	97.8 (5)	C1—C2—C3—C4	-0.9 (6)
Sr1—O1—C1—C2	-85.7 (4)	Sr1ⁱⁱ—O3—C4—O4	5.0 (9)
O1—C1—C2—C5^{iv}	-18.4 (5)	Sr1ⁱⁱ—O3—C4—C3	-174.4 (4)
O2—C1—C2—C5^{iv}	158.2 (4)	C5—C3—C4—O3	14.1 (5)
O1—C1—C2—C3	162.5 (4)	C2—C3—C4—O3	-166.5 (4)
O2—C1—C2—C3	-20.9 (6)	C5—C3—C4—O4	-165.3 (4)
C5^{iv}—C2—C3—C5	-0.5 (6)	C2—C3—C4—O4	14.1 (6)
C1—C2—C3—C5	178.5 (3)	C2—C3—C5—C2^{iv}	0.5 (6)
C5^{iv}—C2—C3—C4	-179.9 (3)	C4—C3—C5—C2^{iv}	-180.0 (3)

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

ANNEXES

Annexe A-2

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$, $U_{\text{éq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{éq}}$
Sr	0.85719 (2)	0.90596 (2)	1.10167 (4)	0.02471 (9)
O1	0.86950 (9)	0.89054 (16)	0.7574 (3)	0.0306 (5)
O2	0.86044 (9)	0.88913 (16)	0.4518 (3)	0.0346 (5)
C2	0.86706 (10)	0.7142 (2)	0.6076 (4)	0.0212 (5)
O6	0.82257 (8)	0.29548 (17)	0.6040 (4)	0.0391 (6)
O5	0.90649 (8)	0.30446 (16)	0.5932 (3)	0.0362 (5)
O7	0.73444 (9)	0.5711 (2)	0.7874 (5)	0.0537 (8)
O4	0.99690 (11)	0.6361 (2)	0.4846 (7)	0.0997 (15)
H4	1.0237	0.6704	0.4641	0.150*
O3	0.96834 (10)	0.80315 (19)	0.5340 (5)	0.0610 (8)
O1W	0.95309 (11)	0.9474 (3)	1.1092 (6)	0.0638 (9)
C5	0.86099 (10)	0.4787 (2)	0.6146 (4)	0.0206 (5)
C9	0.86420 (11)	0.3525 (2)	0.6051 (4)	0.0253 (6)
C6	0.90710 (11)	0.5344 (2)	0.5759 (4)	0.0252 (6)
H6	0.9366	0.4923	0.5527	0.030*
C7	0.91075 (11)	0.6508 (2)	0.5707 (4)	0.0240 (6)
C4	0.81683 (11)	0.5436 (2)	0.6561 (4)	0.0223 (5)
C10	0.76333 (11)	0.5051 (2)	0.7167 (4)	0.0289 (6)
O8	0.74915 (11)	0.4031 (2)	0.7001 (5)	0.0702 (10)
H8	0.7725	0.3668	0.6531	0.105*
C1	0.86648 (10)	0.8405 (2)	0.6042 (4)	0.0221 (6)
C8	0.96106 (12)	0.7053 (2)	0.5284 (5)	0.0311 (7)
C3	0.82120 (11)	0.6600 (2)	0.6496 (4)	0.0246 (6)
H3	0.7921	0.7030	0.6746	0.029*
H1A	0.955 (3)	1.016 (2)	1.083 (12)	0.20 (4)*
H1B	0.9773 (19)	0.906 (4)	1.074 (10)	0.14 (3)*

ANNEXES

Tableau 2 : Facteur d'agitation anisotropique dans le composé [Sr(H₂BTEC)(H₂O)]

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr	0.03499 (16)	0.01098 (12)	0.02840 (15)	-0.00126 (11)	0.01032 (10)	-0.00041 (11)
O1	0.0494 (13)	0.0144 (10)	0.0281 (11)	-0.0004 (9)	0.0059 (9)	-0.0029 (8)
O2	0.0604 (15)	0.0153 (10)	0.0281 (11)	0.0011 (9)	-0.0011 (10)	0.0044 (8)
C2	0.0294 (14)	0.0117 (11)	0.0223 (12)	0.0040 (10)	-0.0011 (11)	0.0013 (10)
O6	0.0343 (12)	0.0137 (9)	0.0697 (16)	-0.0028 (9)	0.0132 (11)	-0.0021 (10)
O5	0.0336 (12)	0.0132 (10)	0.0622 (15)	0.0025 (8)	0.0072 (10)	-0.0006 (10)
O7	0.0299 (12)	0.0283 (13)	0.103 (2)	0.0010 (10)	0.0169 (13)	-0.0155 (13)
O4	0.0405 (16)	0.0182 (12)	0.242 (5)	0.0043 (12)	0.059 (2)	0.003 (2)
O3	0.0397 (14)	0.0182 (11)	0.126 (3)	-0.0073 (10)	0.0249 (15)	-0.0080 (14)
O1W	0.0396 (16)	0.0358 (15)	0.116 (3)	0.0018 (13)	0.0051 (16)	-0.0024 (18)
C5	0.0283 (14)	0.0088 (10)	0.0247 (13)	0.0031 (10)	0.0016 (11)	-0.0011 (10)
C9	0.0359 (16)	0.0126 (12)	0.0276 (14)	-0.0001 (11)	0.0051 (12)	0.0004 (11)
C6	0.0272 (14)	0.0132 (13)	0.0353 (15)	0.0027 (10)	0.0023 (12)	0.0011 (11)
C7	0.0291 (14)	0.0112 (12)	0.0319 (15)	0.0008 (10)	0.0050 (11)	0.0014 (11)
C4	0.0278 (14)	0.0145 (12)	0.0245 (13)	0.0012 (10)	0.0003 (11)	-0.0001 (10)
C10	0.0272 (15)	0.0196 (13)	0.0400 (17)	0.0006 (11)	0.0028 (12)	-0.0005 (12)
O8	0.0455 (15)	0.0216 (12)	0.145 (3)	-0.0085 (11)	0.0481 (17)	-0.0160 (15)
C1	0.0260 (14)	0.0109 (11)	0.0296 (14)	0.0010 (10)	0.0060 (11)	0.0014 (11)
C8	0.0290 (15)	0.0160 (13)	0.0484 (19)	0.0019 (11)	0.0065 (13)	0.0002 (13)
C3	0.0273 (14)	0.0144 (12)	0.0320 (15)	0.0049 (11)	0.0014 (11)	0.0000 (11)

ANNEXES

**Tableau 3 : Distances(Å) interatomique et angle des liaisons dans le composé
[Sr(H₂BTEC)(H₂O)]**

Sr—O1	2.491 (2)	O5—C9	1.238 (3)
Sr—O2 ⁱ	2.510 (2)	O5—Sr ^{vii}	2.824 (2)
Sr—O7 ⁱⁱ	2.519 (2)	O7—C10	1.202 (4)
Sr—O1W	2.525 (3)	O7—Sr ⁱⁱ	2.518 (2)
Sr—O6 ⁱⁱⁱ	2.572 (2)	O4—C8	1.283 (4)
Sr—O2 ^{iv}	2.679 (2)	O4—H4	0.8200
Sr—O1 ^{iv}	2.696 (2)	O3—C8	1.188 (3)
Sr—O5 ⁱⁱⁱ	2.824 (2)	O1W—H1A	0.843 (19)
Sr—C1 ^{iv}	3.045 (3)	O1W—H1B	0.842 (19)
Sr—C9 ⁱⁱⁱ	3.099 (3)	C5—C6	1.395 (4)
Sr—Sr ^{iv}	4.2236 (3)	C5—C4	1.414 (4)
Sr—Sr ^v	4.2237 (3)	C5—C9	1.516 (4)
Sr—H1A	2.86 (7)	C9—Sr ^{vii}	3.099 (3)
O1—C1	1.250 (3)	C6—C7	1.397 (4)
O1—Sr ^v	2.6959 (19)	C6—H6	0.9300
O2—C1	1.243 (3)	C7—C8	1.487 (4)
O2—Sr ^{vi}	2.511 (2)	C4—C3	1.399 (4)
O2—Sr ^v	2.679 (2)	C4—C10	1.524 (4)
C2—C3	1.386 (4)	C10—O8	1.280 (4)
C2—C7	1.387 (4)	O8—H8	0.8200
C2—C1	1.513 (4)	C1—Sr ^v	3.045 (3)
O6—C9	1.273 (3)	C3—H3	0.9300
O6—Sr ^{vii}	2.572 (2)		
O1—Sr—O2 ⁱ	167.19 (7)	C9 ⁱⁱⁱ —Sr—Sr ^v	122.57 (5)
O1—Sr—O7 ⁱⁱ	116.74 (9)	Sr ^{iv} —Sr—Sr ^v	115.565 (11)
O2 ⁱ —Sr—O7 ⁱⁱ	73.49 (9)	O1—Sr—H1A	82.2 (18)
O1—Sr—O1W	84.22 (10)	O2 ⁱ —Sr—H1A	93.7 (17)
O2 ⁱ —Sr—O1W	88.46 (11)	O7 ⁱⁱ —Sr—H1A	143.2 (11)
O7 ⁱⁱ —Sr—O1W	153.68 (11)	O1W—Sr—H1A	16.5 (8)
O1—Sr—O6 ⁱⁱⁱ	89.15 (7)	O6 ⁱⁱⁱ —Sr—H1A	137.7 (8)
O2 ⁱ —Sr—O6 ⁱⁱⁱ	85.76 (7)	O2 ^{iv} —Sr—H1A	61.9 (10)
O7 ⁱⁱ —Sr—O6 ⁱⁱⁱ	76.84 (7)	O1 ^{iv} —Sr—H1A	60.2 (12)
O1W—Sr—O6 ⁱⁱⁱ	121.64 (9)	O5 ⁱⁱⁱ —Sr—H1A	90.5 (8)
O1—Sr—O2 ^{iv}	70.61 (6)	C1 ^{iv} —Sr—H1A	58.1 (8)
O2 ⁱ —Sr—O2 ^{iv}	118.12 (5)	C9 ⁱⁱⁱ —Sr—H1A	114.1 (8)

ANNEXES

O7 ⁱⁱ —Sr—O2 ^{iv}	93.44 (8)	Sr ^{iv} —Sr—H1A	78.6 (16)
O1W—Sr—O2 ^{iv}	78.08 (9)	Sr ^v —Sr—H1A	73.0 (15)
O6 ⁱⁱⁱ —Sr—O2 ^{iv}	150.90 (7)	C1—O1—Sr	153.29 (18)
O1—Sr—O1 ^{iv}	117.32 (5)	C1—O1—Sr ^v	93.77 (16)
O2 ⁱ —Sr—O1 ^{iv}	70.04 (6)	Sr—O1—Sr ^v	108.96 (7)
O7 ⁱⁱ —Sr—O1 ^{iv}	83.01 (7)	C1—O2—Sr ^{vi}	155.93 (18)
O1W—Sr—O1 ^{iv}	72.72 (9)	C1—O2—Sr ^v	94.75 (16)
O6 ⁱⁱⁱ —Sr—O1 ^{iv}	152.14 (7)	Sr ^{vi} —O2—Sr ^v	108.92 (7)
O2 ^{iv} —Sr—O1 ^{iv}	48.19 (6)	C3—C2—C7	119.0 (2)
O1—Sr—O5 ⁱⁱⁱ	81.37 (7)	C3—C2—C1	117.6 (2)
O2 ⁱ —Sr—O5 ⁱⁱⁱ	86.55 (7)	C7—C2—C1	123.5 (2)
O7 ⁱⁱ —Sr—O5 ⁱⁱⁱ	121.95 (7)	C9—O6—Sr ^{vii}	102.07 (17)
O1W—Sr—O5 ⁱⁱⁱ	74.54 (9)	C9—O5—Sr ^{vii}	90.82 (16)
O6 ⁱⁱⁱ —Sr—O5 ⁱⁱⁱ	47.18 (7)	C10—O7—Sr ⁱⁱ	142.5 (2)
O2 ^{iv} —Sr—O5 ⁱⁱⁱ	142.40 (7)	C8—O4—H4	109.5
O1 ^{iv} —Sr—O5 ⁱⁱⁱ	139.83 (7)	Sr—O1W—H1A	105 (5)
O1—Sr—C1 ^{iv}	93.94 (7)	Sr—O1W—H1B	127 (5)
O2 ⁱ —Sr—C1 ^{iv}	94.15 (7)	H1A—O1W—H1B	117 (4)
O7 ⁱⁱ —Sr—C1 ^{iv}	87.93 (7)	C6—C5—C4	118.1 (2)
O1W—Sr—C1 ^{iv}	74.16 (9)	C6—C5—C9	114.9 (2)
O6 ⁱⁱⁱ —Sr—C1 ^{iv}	164.16 (7)	C4—C5—C9	127.0 (2)
O2 ^{iv} —Sr—C1 ^{iv}	24.01 (7)	O5—C9—O6	119.8 (3)
O1 ^{iv} —Sr—C1 ^{iv}	24.18 (7)	O5—C9—C5	121.0 (3)
O5 ⁱⁱⁱ —Sr—C1 ^{iv}	148.66 (6)	O6—C9—C5	119.2 (3)
O1—Sr—C9 ⁱⁱⁱ	85.74 (7)	O5—C9—Sr ^{vii}	65.64 (15)
O2 ⁱ —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	84.88 (7)	O6—C9—Sr ^{vii}	54.25 (14)
O7 ⁱⁱ —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	99.27 (8)	C5—C9—Sr ^{vii}	173.16 (19)
O1W—Sr—C9 ⁱⁱⁱ	97.97 (9)	C5—C6—C7	122.7 (3)
O6 ⁱⁱⁱ —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	23.68 (7)	C5—C6—H6	118.7
O2 ^{iv} —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	156.25 (7)	C7—C6—H6	118.7
O1 ^{iv} —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	153.17 (7)	C2—C7—C6	119.0 (3)
O5 ⁱⁱⁱ —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	23.54 (7)	C2—C7—C8	120.8 (2)
C1 ^{iv} —Sr—C9 ⁱⁱⁱ	172.10 (7)	C6—C7—C8	120.1 (3)
O1—Sr—Sr ^{iv}	151.20 (5)	C3—C4—C5	118.4 (2)
O2 ⁱ —Sr—Sr ^{iv}	36.87 (4)	C3—C4—C10	112.6 (2)
O7 ⁱⁱ —Sr—Sr ^{iv}	70.52 (7)	C5—C4—C10	129.0 (2)
O1W—Sr—Sr ^{iv}	83.51 (9)	O7—C10—O8	119.2 (3)

ANNEXES

O6 ⁱⁱⁱ —Sr—Sr ^{iv}	119.41 (6)	O7—C10—C4	119.3 (3)
O2 ^{iv} —Sr—Sr ^{iv}	81.40 (4)	O8—C10—C4	121.5 (3)
O1 ^{iv} —Sr—Sr ^{iv}	33.91 (4)	C10—O8—H8	109.5
O5 ⁱⁱⁱ —Sr—Sr ^{iv}	119.88 (5)	O2—C1—O1	123.3 (2)
C1 ^{iv} —Sr—Sr ^{iv}	57.61 (5)	O2—C1—C2	118.9 (2)
C9 ⁱⁱⁱ —Sr—Sr ^{iv}	121.74 (5)	O1—C1—C2	117.7 (2)
O1—Sr—Sr ^v	37.13 (4)	O2—C1—Sr ^v	61.24 (14)
O2 ⁱ —Sr—Sr ^v	152.33 (5)	O1—C1—Sr ^v	62.05 (14)
O7 ⁱⁱ —Sr—Sr ^v	102.56 (7)	C2—C1—Sr ^v	176.00 (18)
O1W—Sr—Sr ^v	84.48 (9)	O3—C8—O4	122.1 (3)
O6 ⁱⁱⁱ —Sr—Sr ^v	120.58 (6)	O3—C8—C7	124.3 (3)
O2 ^{iv} —Sr—Sr ^v	34.21 (4)	O4—C8—C7	113.6 (3)
O1 ^{iv} —Sr—Sr ^v	82.32 (4)	C2—C3—C4	122.8 (3)
O5 ⁱⁱⁱ —Sr—Sr ^v	116.94 (5)	C2—C3—H3	118.6
C1 ^{iv} —Sr—Sr ^v	58.18 (5)	C4—C3—H3	118.6
Sr ^{vii} —O5—C9—O6	-4.0 (3)	C3—C4—C10—O8	167.8 (3)
Sr ^{vii} —O5—C9—C5	178.1 (2)	C5—C4—C10—O8	-14.8 (5)
Sr ^{vii} —O6—C9—O5	4.5 (3)	Sr ^{vi} —O2—C1—O1	168.9 (3)
Sr ^{vii} —O6—C9—C5	-177.6 (2)	Sr ^v —O2—C1—O1	-0.8 (3)
C6—C5—C9—O5	10.8 (4)	Sr ^{vi} —O2—C1—C2	-14.9 (7)
C4—C5—C9—O5	-169.8 (3)	Sr ^v —O2—C1—C2	175.4 (2)
C6—C5—C9—O6	-167.2 (3)	Sr ^{vi} —O2—C1—Sr ^v	169.7 (5)
C4—C5—C9—O6	12.2 (4)	Sr—O1—C1—O2	149.6 (3)
C4—C5—C6—C7	-2.2 (4)	Sr ^v —O1—C1—O2	0.8 (3)
C9—C5—C6—C7	177.3 (3)	Sr—O1—C1—C2	-26.7 (6)
C3—C2—C7—C6	0.4 (4)	Sr ^v —O1—C1—C2	-175.5 (2)
C1—C2—C7—C6	-179.5 (3)	Sr—O1—C1—Sr ^v	148.8 (5)
C3—C2—C7—C8	-178.9 (3)	C3—C2—C1—O2	-96.4 (3)
C1—C2—C7—C8	1.3 (4)	C7—C2—C1—O2	83.4 (4)
C5—C6—C7—C2	0.8 (4)	C3—C2—C1—O1	80.0 (3)
C5—C6—C7—C8	-179.9 (3)	C7—C2—C1—O1	-100.1 (3)
C6—C5—C4—C3	2.3 (4)	C2—C7—C8—O3	4.7 (5)
C9—C5—C4—C3	-177.1 (3)	C6—C7—C8—O3	-174.5 (4)
C6—C5—C4—C10	-175.0 (3)	C2—C7—C8—O4	-175.4 (3)
C9—C5—C4—C10	5.6 (5)	C6—C7—C8—O4	5.3 (5)
Sr ⁱⁱ —O7—C10—O8	-10.1 (6)	C7—C2—C3—C4	-0.2 (4)
Sr ⁱⁱ —O7—C10—C4	172.4 (3)	C1—C2—C3—C4	179.7 (3)

ANNEXES

C3—C4—C10—O7	-14.7 (4)	C5—C4—C3—C2	-1.2 (4)
C5—C4—C10—O7	162.7 (3)	C10—C4—C3—C2	176.6 (3)

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

ANNEXES

Annexe A-3

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_{\cdot}$, $U_{\text{éq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{éq}}$
C1	0.7281 (2)	0.12313 (11)	0.4440 (3)	0.0124 (4)
C2	0.6038 (2)	0.06262 (11)	0.4767 (3)	0.0115 (4)
C3	0.6542 (2)	-0.01361 (11)	0.4543 (3)	0.0132 (4)
H3	0.7588	-0.0226	0.4234	0.016*
C4	0.4472 (2)	0.07662 (11)	0.5234 (3)	0.0114 (4)
C5	0.3842 (3)	0.15688 (12)	0.5566 (3)	0.0144 (4)
O1	0.86663 (18)	0.12155 (9)	0.5374 (2)	0.0176 (3)
O2	0.70005 (18)	0.16737 (9)	0.3140 (2)	0.0172 (3)
O1W	0.5000	0.48417 (14)	0.7500	0.0256 (5)
O3	0.4857 (2)	0.21210 (8)	0.5560 (2)	0.0178 (3)
O4	0.2363 (2)	0.16316 (9)	0.5831 (3)	0.0283 (4)
Sr1	0.5000	0.27809 (2)	0.2500	0.01250 (8)
Sr2	0.5000	0.32874 (2)	0.7500	0.01768 (8)
H1W	0.561 (5)	0.509 (2)	0.822 (5)	0.049 (11)*

ANNEXES

Tableau 2 : Facteur d'agitation anisotropique dans le composé [Sr₂(BTEC)(H₂O)]

	U¹¹	U²²	U³³	U¹²	U¹³	U²³
C1	0.0133 (9)	0.0096 (8)	0.0151 (9)	0.0000 (7)	0.0053 (7)	-0.0027 (7)
C2	0.0117 (9)	0.0087 (9)	0.0138 (9)	-0.0027 (7)	0.0010 (7)	0.0009 (7)
C3	0.0105 (9)	0.0119 (9)	0.0177 (10)	-0.0004 (7)	0.0035 (7)	0.0007 (7)
C4	0.0113 (9)	0.0100 (8)	0.0130 (9)	-0.0011 (7)	0.0026 (7)	0.0008 (7)
C5	0.0178 (10)	0.0121 (9)	0.0145 (10)	0.0009 (8)	0.0062 (8)	0.0012 (8)
O1	0.0148 (7)	0.0176 (7)	0.0193 (8)	-0.0055 (6)	-0.0015 (6)	-0.0004 (6)
O2	0.0147 (7)	0.0164 (7)	0.0212 (8)	0.0004 (6)	0.0048 (6)	0.0069 (6)
O1W	0.0271 (13)	0.0181 (12)	0.0310 (14)	0.000	0.0014 (11)	0.000
O3	0.0238 (8)	0.0105 (7)	0.0192 (8)	-0.0035 (6)	0.0039 (6)	-0.0009 (6)
O4	0.0216 (9)	0.0179 (8)	0.0495 (12)	0.0056 (7)	0.0200 (8)	0.0037 (8)
Sr1	0.01405 (13)	0.01038 (13)	0.01300 (14)	0.000	0.00155 (9)	0.000
Sr2	0.01990 (15)	0.01139 (13)	0.02459 (17)	0.000	0.01358 (12)	0.000

ANNEXES

**Tableau 3 : Distances(Å) interatomique et angle des liaisons dans le composé
[Sr₂(BTEC)(H₂O)]**

C1—O1	1.262 (2)	O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	2.6625 (16)
C1—O2	1.263 (2)	O4—Sr2 ⁱⁱⁱ	3.022 (2)
C1—C2	1.501 (3)	Sr1—O2 ^{iv}	2.5205 (15)
C1—Sr2 ⁱ	2.962 (2)	Sr1—O1 ⁱ	2.5377 (15)
C2—C3	1.395 (3)	Sr1—O1 ^v	2.5377 (15)
C2—C4	1.396 (3)	Sr1—O3 ^{iv}	2.6521 (16)
C3—C4 ⁱⁱ	1.391 (3)	Sr1—O4 ^{vi}	2.6625 (16)
C3—H3	0.9300	Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	2.6625 (16)
C4—C3 ⁱⁱ	1.391 (3)	Sr1—C5 ^{iv}	3.395 (2)
C4—C5	1.511 (3)	Sr1—Sr2 ^{vii}	3.9814 (1)
C5—O4	1.257 (3)	Sr1—Sr2	3.9815 (1)
C5—O3	1.264 (2)	Sr2—O3 ^{viii}	2.5071 (15)
C5—Sr1	3.395 (2)	Sr2—O2 ^{ix}	2.5643 (15)
C5—Sr2	3.401 (2)	Sr2—O2 ⁱ	2.5643 (15)
O1—Sr1 ⁱ	2.5377 (15)	Sr2—O1 ^{ix}	2.7468 (15)
O1—Sr2 ⁱ	2.7468 (15)	Sr2—O1 ⁱ	2.7468 (15)
O2—Sr1	2.5205 (15)	Sr2—C1 ⁱ	2.962 (2)
O2—Sr2 ⁱ	2.5643 (15)	Sr2—C1 ^{ix}	2.962 (2)
O1W—Sr2	2.681 (2)	Sr2—O4 ^x	3.022 (2)
O1W—H1W	0.82 (4)	Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	3.022 (2)
O3—Sr2	2.5071 (15)	Sr2—C5 ^{viii}	3.401 (2)
O3—Sr1	2.6521 (16)		
O1—C1—O2	121.85 (19)	O1 ⁱ —Sr1—Sr2 ^{vii}	115.50 (4)
O1—C1—C2	117.61 (18)	O1 ^v —Sr1—Sr2 ^{vii}	43.13 (3)
O2—C1—C2	119.99 (18)	O3 ^{iv} —Sr1—Sr2 ^{vii}	38.18 (3)
O1—C1—Sr2 ⁱ	67.83 (11)	O3—Sr1—Sr2 ^{vii}	167.00 (3)
O2—C1—Sr2 ⁱ	59.53 (10)	O4 ^{vi} —Sr1—Sr2 ^{vii}	49.37 (4)
C2—C1—Sr2 ⁱ	148.22 (13)	O4 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr2 ^{vii}	118.96 (4)
C3—C2—C4	119.40 (18)	C5 ^{iv} —Sr1—Sr2 ^{vii}	54.21 (4)
C3—C2—C1	114.64 (17)	C5—Sr1—Sr2 ^{vii}	148.76 (4)
C4—C2—C1	125.95 (18)	O2 ^{iv} —Sr1—Sr2	106.02 (4)
C4 ⁱⁱ —C3—C2	122.04 (18)	O2—Sr1—Sr2	93.24 (4)
C4 ⁱⁱ —C3—H3	119.0	O1 ⁱ —Sr1—Sr2	43.13 (3)
C2—C3—H3	119.0	O1 ^v —Sr1—Sr2	115.50 (4)
C3 ⁱⁱ —C4—C2	118.56 (18)	O3 ^{iv} —Sr1—Sr2	167.00 (3)

ANNEXES

C3ⁱⁱ—C4—C5	118.24 (17)	O3—Sr1—Sr2	38.18 (3)
C2—C4—C5	123.17 (17)	O4^{vi}—Sr1—Sr2	118.96 (4)
O4—C5—O3	125.6 (2)	O4ⁱⁱⁱ—Sr1—Sr2	49.37 (4)
O4—C5—C4	117.59 (18)	C5^{iv}—Sr1—Sr2	148.77 (4)
O3—C5—C4	116.85 (18)	C5—Sr1—Sr2	54.21 (4)
O4—C5—Sr1	115.10 (14)	Sr2^{vii}—Sr1—Sr2	154.653 (11)
O3—C5—Sr1	44.77 (10)	O3—Sr2—O3^{viii}	73.28 (7)
C4—C5—Sr1	108.19 (12)	O3—Sr2—O2^{ix}	99.63 (5)
O4—C5—Sr2	94.03 (13)	O3^{viii}—Sr2—O2^{ix}	82.81 (5)
O3—C5—Sr2	36.84 (10)	O3—Sr2—O2ⁱ	82.81 (5)
C4—C5—Sr2	142.45 (13)	O3^{viii}—Sr2—O2ⁱ	99.63 (5)
Sr1—C5—Sr2	71.72 (4)	O2^{ix}—Sr2—O2ⁱ	177.00 (7)
C1—O1—Sr1ⁱ	129.46 (13)	O3—Sr2—O1W	143.36 (4)
C1—O1—Sr2ⁱ	86.98 (12)	O3^{viii}—Sr2—O1W	143.36 (4)
Sr1ⁱ—O1—Sr2ⁱ	97.69 (5)	O2^{ix}—Sr2—O1W	88.50 (3)
C1—O2—Sr1	131.35 (13)	O2ⁱ—Sr2—O1W	88.50 (3)
C1—O2—Sr2ⁱ	95.36 (12)	O3—Sr2—O1^{ix}	138.33 (5)
Sr1—O2—Sr2ⁱ	123.59 (6)	O3^{viii}—Sr2—O1^{ix}	75.76 (5)
Sr2—O1W—H1W	122 (3)	O2^{ix}—Sr2—O1^{ix}	48.96 (5)
C5—O3—Sr2	125.56 (14)	O2ⁱ—Sr2—O1^{ix}	129.81 (5)
C5—O3—Sr1	115.62 (13)	O1W—Sr2—O1^{ix}	71.81 (3)
Sr2—O3—Sr1	100.98 (5)	O3—Sr2—O1ⁱ	75.76 (5)
C5—O4—Sr1ⁱⁱⁱ	152.44 (16)	O3^{viii}—Sr2—O1ⁱ	138.33 (5)
C5—O4—Sr2ⁱⁱⁱ	112.55 (15)	O2^{ix}—Sr2—O1ⁱ	129.81 (5)
Sr1ⁱⁱⁱ—O4—Sr2ⁱⁱⁱ	88.68 (5)	O2ⁱ—Sr2—O1ⁱ	48.96 (5)
O2^{iv}—Sr1—O2	81.47 (7)	O1W—Sr2—O1ⁱ	71.81 (3)
O2^{iv}—Sr1—O1ⁱ	149.02 (5)	O1^{ix}—Sr2—O1ⁱ	143.62 (7)
O2—Sr1—O1ⁱ	100.16 (5)	O3—Sr2—C1ⁱ	84.14 (5)
O2^{iv}—Sr1—O1^v	100.16 (5)	O3^{viii}—Sr2—C1ⁱ	123.50 (5)
O2—Sr1—O1^v	149.02 (5)	O2^{ix}—Sr2—C1ⁱ	152.97 (5)
O1ⁱ—Sr1—O1^v	93.98 (7)	O2ⁱ—Sr2—C1ⁱ	25.11 (5)
O2^{iv}—Sr1—O3^{iv}	66.50 (5)	O1W—Sr2—C1ⁱ	73.72 (4)
O2—Sr1—O3^{iv}	75.42 (5)	O1^{ix}—Sr2—C1ⁱ	136.88 (5)
O1ⁱ—Sr1—O3^{iv}	144.16 (5)	O1ⁱ—Sr2—C1ⁱ	25.19 (5)
O1^v—Sr1—O3^{iv}	76.99 (5)	O3—Sr2—C1^{ix}	123.50 (5)
O2^{iv}—Sr1—O3	75.42 (5)	O3^{viii}—Sr2—C1^{ix}	84.14 (5)
O2—Sr1—O3	66.50 (5)	O2^{ix}—Sr2—C1^{ix}	25.11 (5)

ANNEXES

O1 ⁱ —Sr1—O3	76.99 (5)	O2 ⁱ —Sr2—C1 ^{ix}	152.97 (5)
O1 ^v —Sr1—O3	144.16 (5)	O1W—Sr2—C1 ^{ix}	73.72 (4)
O3 ^{iv} —Sr1—O3	129.17 (7)	O1 ^{ix} —Sr2—C1 ^{ix}	25.19 (5)
O2 ^{iv} —Sr1—O4 ^{vi}	133.23 (5)	O1 ⁱ —Sr2—C1 ^{ix}	136.88 (5)
O2—Sr1—O4 ^{vi}	83.79 (5)	C1 ⁱ —Sr2—C1 ^{ix}	147.45 (8)
O1 ⁱ —Sr1—O4 ^{vi}	77.32 (5)	O3—Sr2—O4 ^x	121.73 (5)
O1 ^v —Sr1—O4 ^{vi}	72.56 (5)	O3 ^{viii} —Sr2—O4 ^x	63.14 (5)
O3 ^{iv} —Sr1—O4 ^{vi}	66.86 (5)	O2 ^{ix} —Sr2—O4 ^x	110.62 (5)
O3—Sr1—O4 ^{vi}	136.02 (6)	O2 ⁱ —Sr2—O4 ^x	69.24 (5)
O2 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	83.79 (5)	O1W—Sr2—O4 ^x	87.35 (3)
O2—Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	133.23 (5)	O1 ^{ix} —Sr2—O4 ^x	64.30 (4)
O1 ⁱ —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	72.56 (5)	O1 ⁱ —Sr2—O4 ^x	113.88 (4)
O1 ^v —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	77.32 (5)	C1 ⁱ —Sr2—O4 ^x	89.16 (5)
O3 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	136.02 (6)	C1 ^{ix} —Sr2—O4 ^x	89.36 (5)
O3—Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	66.86 (5)	O3—Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	63.14 (5)
O4 ^{vi} —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	135.26 (7)	O3 ^{viii} —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	121.73 (5)
O2 ^{iv} —Sr1—C5 ^{iv}	68.16 (5)	O2 ^{ix} —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	69.24 (5)
O2—Sr1—C5 ^{iv}	55.87 (5)	O2 ⁱ —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	110.62 (5)
O1 ⁱ —Sr1—C5 ^{iv}	137.83 (5)	O1W—Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	87.35 (3)
O1 ^v —Sr1—C5 ^{iv}	95.67 (5)	O1 ^{ix} —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	113.88 (4)
O3 ^{iv} —Sr1—C5 ^{iv}	19.61 (5)	O1 ⁱ —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	64.30 (4)
O3—Sr1—C5 ^{iv}	114.43 (5)	C1 ⁱ —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	89.36 (5)
O4 ^{vi} —Sr1—C5 ^{iv}	66.82 (5)	C1 ^{ix} —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	89.16 (5)
O4 ⁱⁱⁱ —Sr1—C5 ^{iv}	149.57 (6)	O4 ^x —Sr2—O4 ⁱⁱⁱ	174.70 (6)
O2 ^{iv} —Sr1—C5	55.87 (5)	O3—Sr2—C5 ^{viii}	63.55 (5)
O2—Sr1—C5	68.16 (5)	O3 ^{viii} —Sr2—C5 ^{viii}	17.59 (5)
O1 ⁱ —Sr1—C5	95.67 (5)	O2 ^{ix} —Sr2—C5 ^{viii}	98.90 (5)
O1 ^v —Sr1—C5	137.83 (5)	O2 ⁱ —Sr2—C5 ^{viii}	83.74 (5)
O3 ^{iv} —Sr1—C5	114.43 (5)	O1W—Sr2—C5 ^{viii}	150.64 (4)
O3—Sr1—C5	19.61 (5)	O1 ^{ix} —Sr2—C5 ^{viii}	91.71 (5)
O4 ^{vi} —Sr1—C5	149.57 (6)	O1 ⁱ —Sr2—C5 ^{viii}	120.95 (5)
O4 ⁱⁱⁱ —Sr1—C5	66.82 (5)	C1 ⁱ —Sr2—C5 ^{viii}	106.58 (5)
C5 ^{iv} —Sr1—C5	103.99 (7)	C1 ^{ix} —Sr2—C5 ^{viii}	101.72 (5)
O2 ^{iv} —Sr1—Sr2 ^{vii}	93.24 (4)	O4 ^x —Sr2—C5 ^{viii}	63.41 (5)
O2—Sr1—Sr2 ^{vii}	106.02 (4)	O4 ⁱⁱⁱ —Sr2—C5 ^{viii}	121.88 (5)
O1—C1—C2—C3	-60.3 (3)	Sr2 ⁱ —C1—O1—Sr1 ⁱ	97.49 (13)
O2—C1—C2—C3	111.3 (2)	O2—C1—O1—Sr2 ⁱ	-26.12 (19)

ANNEXES

Sr2 ⁱ —C1—C2—C3	31.7 (3)	C2—C1—O1—Sr2 ⁱ	145.37 (16)
O1—C1—C2—C4	120.7 (2)	O1—C1—O2—Sr1	-117.12 (19)
O2—C1—C2—C4	-67.7 (3)	C2—C1—O2—Sr1	71.6 (2)
Sr2 ⁱ —C1—C2—C4	-147.3 (2)	Sr2 ⁱ —C1—O2—Sr1	-145.36 (17)
C4—C2—C3—C4 ⁱⁱ	0.1 (3)	O1—C1—O2—Sr2 ⁱ	28.2 (2)
C1—C2—C3—C4 ⁱⁱ	-178.94 (19)	C2—C1—O2—Sr2 ⁱ	-143.06 (16)
C3—C2—C4—C3 ⁱⁱ	-0.1 (3)	O4—C5—O3—Sr2	35.9 (3)
C1—C2—C4—C3 ⁱⁱ	178.83 (19)	C4—C5—O3—Sr2	-143.72 (14)
C3—C2—C4—C5	177.82 (19)	Sr1—C5—O3—Sr2	127.06 (18)
C1—C2—C4—C5	-3.2 (3)	O4—C5—O3—Sr1	-91.1 (2)
C3 ⁱⁱ —C4—C5—O4	-8.0 (3)	C4—C5—O3—Sr1	89.22 (19)
C2—C4—C5—O4	174.0 (2)	Sr2—C5—O3—Sr1	-127.06 (18)
C3 ⁱⁱ —C4—C5—O3	171.63 (19)	O3—C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	-41.4 (5)
C2—C4—C5—O3	-6.3 (3)	C4—C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	138.3 (3)
C3 ⁱⁱ —C4—C5—Sr1	-140.53 (16)	Sr1—C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	-92.4 (3)
C2—C4—C5—Sr1	41.5 (2)	Sr2—C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	-20.7 (3)
C3 ⁱⁱ —C4—C5—Sr2	136.04 (19)	O3—C5—O4—Sr2 ⁱⁱⁱ	96.5 (2)
C2—C4—C5—Sr2	-41.9 (3)	C4—C5—O4—Sr2 ⁱⁱⁱ	-83.84 (19)
O2—C1—O1—Sr1 ⁱ	71.4 (2)	Sr1—C5—O4—Sr2 ⁱⁱⁱ	45.48 (15)
C2—C1—O1—Sr1 ⁱ	-117.14 (17)	Sr2—C5—O4—Sr2 ⁱⁱⁱ	117.16 (8)

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

ANNEXES

Annexe A-4

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BTEC})$, $U_{\text{éq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{éq}}$
O1	-0.09869 (7)	0.57748 (15)	0.0680 (2)	0.0304 (4)
O3	-0.35278 (7)	0.50080 (15)	-0.2993 (2)	0.0275 (4)
O4	-0.27771 (7)	0.37447 (14)	-0.1217 (2)	0.0295 (4)
H4	-0.2453	0.3848	-0.0359	0.044*
O2	-0.16743 (7)	0.40987 (15)	0.0421 (3)	0.0378 (5)
C3	-0.18833 (9)	0.7684 (2)	0.0922 (3)	0.0183 (4)
C2	-0.20658 (9)	0.64079 (19)	0.0120 (3)	0.0171 (4)
C1	-0.15353 (10)	0.5361 (2)	0.0408 (3)	0.0221 (5)
C4	-0.27079 (9)	0.62187 (19)	-0.0836 (3)	0.0172 (4)
C5	-0.30230 (9)	0.4922 (2)	-0.1763 (3)	0.0194 (4)
Mg1	0.0000	0.19981 (10)	0.2500	0.0189 (2)
O1W	-0.08066 (7)	0.20801 (16)	0.0298 (2)	0.0283 (4)
O3W	-0.05657 (7)	0.18689 (15)	0.4412 (2)	0.0234 (4)
O4W	0.0000	-0.0142 (2)	0.2500	0.0278 (5)
O2W	0.0000	0.4079 (2)	0.2500	0.0321 (6)
H3	-0.1442 (11)	0.778 (2)	0.150 (3)	0.019 (6)*
H3A	-0.0700 (12)	0.2657 (19)	0.474 (4)	0.053 (9)*
H3B	-0.0909 (9)	0.137 (2)	0.391 (3)	0.043 (8)*
H4A	-0.0201 (13)	-0.067 (3)	0.152 (4)	0.055 (9)*
H1A	-0.0997 (11)	0.141 (2)	-0.037 (4)	0.049 (9)*
H1B	-0.1061 (11)	0.275 (2)	0.028 (4)	0.057 (9)*
H2A	-0.0318 (13)	0.461 (3)	0.191 (4)	0.059 (9)*

ANNEXES

Tableau 2 : Facteur d'agitation anisotropique dans le composé [Mg (H₂O)₆ (H₂BTEC)]

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
O1	0.0166 (8)	0.0210 (8)	0.0518 (11)	0.0030 (6)	0.0060 (7)	0.0062 (7)
O3	0.0221 (8)	0.0214 (8)	0.0330 (9)	-0.0035 (6)	-0.0030 (7)	-0.0019 (7)
O4	0.0239 (8)	0.0152 (7)	0.0429 (10)	0.0006 (6)	-0.0023 (7)	-0.0008 (7)
O2	0.0220 (9)	0.0146 (8)	0.0711 (13)	0.0027 (6)	0.0028 (8)	0.0009 (8)
C3	0.0133 (10)	0.0190 (10)	0.0224 (11)	0.0004 (8)	0.0046 (8)	0.0026 (8)
C2	0.0161 (10)	0.0152 (9)	0.0192 (10)	0.0020 (8)	0.0032 (8)	0.0026 (8)
C1	0.0204 (11)	0.0176 (10)	0.0273 (12)	0.0025 (8)	0.0046 (9)	0.0012 (9)
C4	0.0178 (10)	0.0146 (9)	0.0197 (10)	0.0006 (8)	0.0061 (8)	0.0013 (8)
C5	0.0176 (10)	0.0171 (10)	0.0241 (11)	-0.0020 (8)	0.0066 (9)	-0.0015 (8)
Mg1	0.0170 (5)	0.0167 (5)	0.0211 (5)	0.000	0.0019 (4)	0.000
O1W	0.0222 (8)	0.0223 (8)	0.0332 (9)	0.0035 (7)	-0.0052 (7)	-0.0047 (7)
O3W	0.0217 (8)	0.0195 (8)	0.0287 (9)	-0.0023 (6)	0.0065 (7)	-0.0038 (7)
O4W	0.0336 (13)	0.0161 (11)	0.0296 (13)	0.000	0.0012 (11)	0.000
O2W	0.0226 (12)	0.0164 (11)	0.0485 (16)	0.000	-0.0055 (11)	0.000

Tableau 3 : Distances(Å) interatomique et angle des liaisons dans le composé [Mg (H₂O)₆ (H₂BTEC)].

O1—C1	1.234 (2)	Mg1—O2W	2.032 (2)
O3—C5	1.229 (2)	Mg1—O1W	2.0518 (15)
O4—C5	1.288 (2)	Mg1—O1Wⁱⁱ	2.0518 (15)
O4—H4	0.8200	Mg1—O4W	2.089 (2)
O2—C1	1.271 (2)	Mg1—O3Wⁱⁱ	2.1108 (15)
C3—C4ⁱ	1.388 (3)	Mg1—O3W	2.1108 (15)
C3—C2	1.390 (3)	O1W—H1A	0.859 (16)
C3—H3	0.95 (2)	O1W—H1B	0.856 (16)
C2—C4	1.408 (3)	O3W—H3A	0.881 (16)
C2—C1	1.521 (3)	O3W—H3B	0.888 (15)
C4—C3ⁱ	1.388 (3)	O4W—H4A	0.90 (3)
C4—C5	1.513 (3)	O2W—H2A	0.88 (3)
C5—O4—H4	109.5	O1W—Mg1—O4W	92.24 (5)
C4ⁱ—C3—C2	124.28 (18)	O1Wⁱⁱ—Mg1—O4W	92.24 (5)
C4ⁱ—C3—H3	120.7 (12)	O2W—Mg1—O3Wⁱⁱ	93.42 (5)
C2—C3—H3	115.0 (12)	O1W—Mg1—O3Wⁱⁱ	91.04 (6)
C3—C2—C4	117.68 (17)	O1Wⁱⁱ—Mg1—O3Wⁱⁱ	89.23 (6)
C3—C2—C1	114.86 (17)	O4W—Mg1—O3Wⁱⁱ	86.58 (5)

ANNEXES

C4—C2—C1	127.46 (18)	O2W—Mg1—O3W	93.42 (5)
O1—C1—O2	122.81 (18)	O1W—Mg1—O3W	89.23 (6)
O1—C1—C2	118.71 (18)	O1Wⁱⁱ—Mg1—O3W	91.04 (6)
O2—C1—C2	118.44 (18)	O4W—Mg1—O3W	86.58 (5)
C3ⁱ—C4—C2	118.04 (18)	O3Wⁱⁱ—Mg1—O3W	173.15 (10)
C3ⁱ—C4—C5	114.40 (17)	Mg1—O1W—H1A	127.1 (17)
C2—C4—C5	127.53 (18)	Mg1—O1W—H1B	117.5 (19)
O3—C5—O4	120.57 (19)	H1A—O1W—H1B	111 (2)
O3—C5—C4	119.05 (18)	Mg1—O3W—H3A	115.4 (18)
O4—C5—C4	120.33 (18)	Mg1—O3W—H3B	109.9 (16)
O2W—Mg1—O1W	87.76 (5)	H3A—O3W—H3B	106.4 (19)
O2W—Mg1—O1Wⁱⁱ	87.76 (5)	Mg1—O4W—H4A	124.9 (18)
O1W—Mg1—O1Wⁱⁱ	175.53 (10)	Mg1—O2W—H2A	125.8 (19)
O2W—Mg1—O4W	180.0		
C4ⁱ—C3—C2—C4	-0.1 (3)	C1—C2—C4—C3ⁱ	179.5 (2)
C4ⁱ—C3—C2—C1	-179.6 (2)	C3—C2—C4—C5	-177.88 (19)
C3—C2—C1—O1	-25.0 (3)	C1—C2—C4—C5	1.5 (3)
C4—C2—C1—O1	155.6 (2)	C3ⁱ—C4—C5—O3	23.4 (3)
C3—C2—C1—O2	152.7 (2)	C2—C4—C5—O3	-158.6 (2)
C4—C2—C1—O2	-26.7 (3)	C3ⁱ—C4—C5—O4	-154.0 (2)
C3—C2—C4—C3ⁱ	0.1 (3)	C2—C4—C5—O4	24.0 (3)

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

ANNEXES

Annexe A-5

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de $[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2$, $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mg2	0.5000	0.5000	0.5000	0.0273 (7)
O5	0.2978 (5)	0.6612 (4)	0.5060 (3)	0.0414 (12)
O7	-0.1976 (7)	0.7832 (6)	0.4016 (4)	0.0719 (18)
O6	0.1653 (6)	0.6948 (4)	0.3632 (4)	0.0565 (15)
O8	-0.1467 (6)	0.9218 (5)	0.2714 (3)	0.0605 (15)
C7	0.0868 (6)	0.8687 (5)	0.4737 (4)	0.0212 (11)
O31W	0.3889 (7)	0.3479 (5)	0.4832 (4)	0.0654 (16)
H31B	0.3815	0.3151	0.4270	0.0980*
H31A	0.3230	0.4298	0.4741	0.0980*
C6	0.1897 (7)	0.7299 (5)	0.4471 (4)	0.0266 (12)
C8	-0.0609 (6)	0.9356 (5)	0.4331 (4)	0.0224 (11)
O32W	0.5124 (7)	0.4507 (5)	0.6597 (4)	0.0658 (16)
H32B	0.5964	0.4709	0.6411	0.0990*
H32A	0.5062	0.3675	0.6463	0.0990*
C9	0.1448 (7)	0.9355 (5)	0.5401 (4)	0.0262 (12)
H9	0.2429	0.8918	0.5670	0.0310*
C10	-0.1385 (7)	0.8705 (6)	0.3657 (5)	0.0332 (14)
Mg1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0245 (6)
O22W	0.1095 (5)	0.1369 (4)	-0.0760 (3)	0.0457 (12)
H22A	0.0850	0.1545	-0.1390	0.0680*
H22B	0.2062	0.0958	-0.0758	0.0680*
O3	-0.6858 (5)	0.3713 (4)	-0.1945 (3)	0.0387 (11)
O1	-0.1904 (5)	0.1681 (4)	0.0087 (3)	0.0360 (11)
O2	-0.3413 (5)	0.1820 (4)	-0.1232 (4)	0.0455 (13)
O21W	0.0712 (5)	0.0150 (4)	0.1477 (3)	0.0390 (11)
H21A	0.0798	0.0963	0.1483	0.0590*
H21B	0.1619	-0.0407	0.1589	0.0590*
O4	-0.6761 (6)	0.2441 (5)	-0.0409 (3)	0.0509 (13)
C2	-0.4108 (6)	0.3675 (4)	-0.0223 (4)	0.0205 (11)
C4	-0.5648 (6)	0.4233 (5)	-0.0546 (4)	0.0204 (11)
C5	-0.6460 (6)	0.3396 (5)	-0.1018 (4)	0.0238 (11)
C3	-0.3504 (6)	0.4457 (5)	0.0320 (4)	0.0239 (12)

ANNEXES

H3	-0.2489	0.4085	0.0540	0.0290*
C1	-0.3081 (6)	0.2299 (5)	-0.0482 (4)	0.0234 (11)
C12	0.0827 (6)	0.2996 (5)	0.2078 (4)	0.0277 (12)
H12A	0.1840	0.2653	0.2386	0.0330*
H12B	0.0692	0.2267	0.1726	0.0330*
C13	-0.0126 (6)	0.5694 (5)	0.2698 (4)	0.0258 (12)
H13A	-0.1150	0.6126	0.2415	0.0310*
H13B	0.0113	0.6362	0.3065	0.0310*
N1	0.0722 (8)	0.4235 (6)	0.1352 (4)	0.0545 (16)
H1	0.1261	0.4072	0.0808	0.0650*
C14	0.0986 (8)	0.5368 (6)	0.1863 (5)	0.0403 (16)
H14A	0.2024	0.5060	0.2131	0.0480*
H14B	0.0871	0.6204	0.1369	0.0480*
C11	-0.0337 (9)	0.3295 (6)	0.2873 (5)	0.0474 (18)
H11A	-0.0256	0.2447	0.3348	0.0570*
H11B	-0.1354	0.3621	0.2572	0.0570*
N2	-0.0097 (10)	0.4399 (7)	0.3426 (5)	0.073 (2)
H2A	0.0884	0.4034	0.3776	0.0880*
H2B	-0.0899	0.4637	0.3934	0.0880*
C16	0.4029 (6)	0.2012 (5)	0.3103 (4)	0.0262 (12)
H16A	0.4184	0.2686	0.3503	0.0310*
H16B	0.2986	0.2365	0.2842	0.0310*
C18	0.5200 (6)	-0.0626 (5)	0.2303 (4)	0.0271 (12)
H18A	0.5033	-0.1292	0.1900	0.0330*
H18B	0.6244	-0.0998	0.2562	0.0330*
N3	0.4257 (8)	0.0659 (6)	0.3744 (4)	0.0551 (16)
H3A	0.3501	0.0773	0.4290	0.0660*
H3B	0.5268	0.0364	0.4054	0.0660*
N4	0.5017 (9)	0.0738 (6)	0.1639 (5)	0.0620 (19)
H4A	0.4024	0.1049	0.1304	0.0740*
H4B	0.5805	0.0612	0.1114	0.0740*
C17	0.4124 (8)	-0.0482 (6)	0.3164 (5)	0.0449 (17)
H17A	0.4349	-0.1366	0.3617	0.0540*
H17B	0.3081	-0.0247	0.2915	0.0540*
C15	0.5137 (9)	0.1834 (6)	0.2243 (5)	0.0512 (19)
H15A	0.6173	0.1575	0.2509	0.0610*
H15B	0.4948	0.2722	0.1798	0.0610*

ANNEXES

H1A	-0.039 (8)	0.432 (6)	0.090 (5)	0.06 (2)*
------------	------------	-----------	-----------	-----------

Tableau 2 : Facteur d'agitation anisotropique dans le composé $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg2	0.0264 (16)	0.0228 (12)	0.0293 (14)	-0.0007 (11)	-0.0023 (11)	-0.0068 (10)
O5	0.042 (3)	0.032 (2)	0.038 (2)	0.0115 (19)	-0.014 (2)	-0.0124 (17)
O7	0.094 (5)	0.081 (4)	0.078 (4)	-0.068 (3)	0.031 (3)	-0.046 (3)
O6	0.051 (3)	0.046 (3)	0.068 (3)	0.009 (2)	-0.025 (3)	-0.036 (2)
O8	0.082 (4)	0.062 (3)	0.037 (3)	-0.014 (3)	-0.025 (3)	-0.015 (2)
C7	0.020 (3)	0.021 (2)	0.021 (2)	-0.002 (2)	-0.001 (2)	-0.0045 (18)
O31W	0.075 (4)	0.059 (3)	0.069 (4)	-0.022 (3)	-0.008 (3)	-0.023 (3)
C6	0.029 (3)	0.021 (2)	0.030 (3)	-0.007 (2)	-0.001 (2)	-0.006 (2)
C8	0.022 (3)	0.020 (2)	0.024 (3)	-0.004 (2)	-0.009 (2)	-0.0043 (19)
O32W	0.078 (4)	0.064 (3)	0.047 (3)	-0.014 (3)	-0.005 (3)	0.002 (2)
C9	0.029 (3)	0.024 (2)	0.022 (3)	-0.003 (2)	-0.008 (2)	0.000 (2)
C10	0.023 (3)	0.033 (3)	0.040 (4)	0.003 (2)	-0.006 (3)	-0.020 (3)
Mg1	0.0216 (15)	0.0203 (12)	0.0299 (14)	-0.0021 (10)	-0.0063 (11)	-0.0053 (10)
O22W	0.050 (3)	0.050 (3)	0.043 (3)	-0.024 (2)	0.001 (2)	-0.009 (2)
O3	0.043 (3)	0.043 (2)	0.031 (2)	-0.012 (2)	-0.010 (2)	-0.0087 (18)
O1	0.033 (2)	0.031 (2)	0.037 (2)	0.0045 (17)	-0.0105 (19)	-0.0114 (17)
O2	0.035 (3)	0.036 (2)	0.063 (3)	0.0057 (19)	-0.019 (2)	-0.028 (2)
O21W	0.037 (3)	0.031 (2)	0.047 (3)	-0.0016 (18)	-0.016 (2)	-0.0126 (18)
O4	0.070 (4)	0.056 (3)	0.041 (3)	-0.042 (3)	-0.014 (2)	0.000 (2)
C2	0.021 (3)	0.016 (2)	0.024 (3)	-0.0032 (19)	-0.002 (2)	-0.0051 (18)
C4	0.017 (3)	0.021 (2)	0.025 (3)	-0.008 (2)	-0.007 (2)	-0.0035 (19)
C5	0.015 (3)	0.024 (2)	0.030 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	-0.006 (2)
C3	0.020 (3)	0.024 (2)	0.026 (3)	-0.005 (2)	-0.008 (2)	0.000 (2)
C1	0.019 (3)	0.020 (2)	0.032 (3)	-0.005 (2)	-0.004 (2)	-0.007 (2)
C12	0.028 (3)	0.020 (2)	0.033 (3)	-0.004 (2)	-0.002 (2)	-0.006 (2)
C13	0.029 (3)	0.018 (2)	0.029 (3)	-0.003 (2)	-0.006 (2)	-0.006 (2)
N1	0.063 (4)	0.061 (4)	0.037 (3)	-0.014 (3)	-0.007 (3)	-0.008 (3)
C14	0.048 (4)	0.037 (3)	0.040 (4)	-0.022 (3)	0.002 (3)	-0.001 (3)
C11	0.049 (4)	0.036 (3)	0.054 (4)	-0.015 (3)	0.002 (3)	0.007 (3)
N2	0.092 (6)	0.073 (4)	0.048 (4)	-0.018 (4)	-0.003 (4)	-0.006 (3)
C16	0.029 (3)	0.016 (2)	0.036 (3)	-0.005 (2)	0.000 (2)	-0.013 (2)
C18	0.023 (3)	0.024 (3)	0.034 (3)	-0.002 (2)	-0.005 (2)	-0.011 (2)

ANNEXES

N3	0.061 (4)	0.060 (4)	0.038 (3)	-0.009 (3)	-0.006 (3)	-0.008 (3)
N4	0.077 (5)	0.059 (4)	0.041 (3)	-0.011 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
C17	0.049 (5)	0.043 (4)	0.046 (4)	-0.025 (3)	-0.003 (3)	0.006 (3)
C15	0.058 (5)	0.037 (3)	0.046 (4)	-0.004 (3)	0.010 (4)	0.005 (3)

**Tableau 3 : Distances(Å) interatomique et angle des liaisons dans le composé
[Mg₂(BTEC)₂(H₂O)₄.(C₄H₁₂N₂)₂]_n**

Mg2—O5	2.059 (4)	C4—C3^{iv}	1.380 (7)
Mg2—O5ⁱ	2.059 (4)	C4—C5	1.500 (7)
Mg2—O32Wⁱ	2.101 (5)	C3—C4^{iv}	1.380 (7)
Mg2—O32W	2.101 (5)	C3—H3	0.9300
Mg2—O31W	2.132 (5)	C12—N1	1.443 (8)
Mg2—O31Wⁱ	2.132 (5)	C12—C11	1.457 (9)
Mg2—H31A	2.0205	C12—H12A	0.9700
Mg2—H32B	2.0474	C12—H12B	0.9700
Mg2—H32A	2.1784	C13—C14	1.470 (8)
O5—C6	1.247 (6)	C13—N2	1.501 (8)
O7—C10	1.202 (8)	C13—H13A	0.9700
O6—C6	1.265 (7)	C13—H13B	0.9700
O8—C10	1.276 (7)	N1—C14	1.499 (8)
C7—C9	1.399 (7)	N1—H1	0.8600
C7—C8	1.403 (7)	N1—H1A	1.18 (7)
C7—C6	1.509 (7)	C14—H14A	0.9700
O31W—H31B	0.8730	C14—H14B	0.9700
O31W—H31A	0.8554	C11—N2	1.497 (9)
C8—C9ⁱⁱ	1.380 (7)	C11—H11A	0.9700
C8—C10	1.504 (7)	C11—H11B	0.9700
O32W—H32B	0.8703	N2—H2A	0.9700
O32W—H32A	0.9046	N2—H2B	0.9700
C9—C8ⁱⁱ	1.380 (7)	C16—N3	1.460 (8)
C9—H9	0.9300	C16—C15	1.481 (8)
Mg1—O1	2.035 (3)	C16—H16A	0.9700
Mg1—O1ⁱⁱⁱ	2.035 (3)	C16—H16B	0.9700
Mg1—O22W	2.071 (4)	C18—C17	1.464 (8)
Mg1—O22Wⁱⁱⁱ	2.071 (4)	C18—N4	1.489 (7)

ANNEXES

Mg1—O21W	2.132 (4)	C18—H18A	0.9700
Mg1—O21W ⁱⁱⁱ	2.132 (4)	C18—H18B	0.9700
O22W—H22A	0.8527	N3—C17	1.516 (8)
O22W—H22B	0.8525	N3—H3A	0.9700
O3—C5	1.263 (6)	N3—H3B	0.9700
O1—C1	1.280 (6)	N4—C15	1.494 (9)
O2—C1	1.256 (6)	N4—H4A	0.9700
O21W—H21A	0.8515	N4—H4B	0.9700
O21W—H21B	0.8515	C17—H17A	0.9700
O4—C5	1.254 (7)	C17—H17B	0.9700
C2—C3	1.389 (7)	C15—H15A	0.9700
C2—C4	1.407 (7)	C15—H15B	0.9700
C2—C1	1.497 (6)		
O5—Mg2—O5 ⁱ	180.00	C3 ^{iv} —C4—C5	118.3 (4)
O5—Mg2—O32W ⁱ	87.48 (18)	C2—C4—C5	122.6 (4)
O5 ⁱ —Mg2—O32W ⁱ	92.52 (18)	O4—C5—O3	124.7 (5)
O5—Mg2—O32W	92.52 (18)	O4—C5—C4	114.5 (5)
O5 ⁱ —Mg2—O32W	87.48 (18)	O3—C5—C4	120.7 (5)
O32W ⁱ —Mg2—O32W	180.00	C4 ^{iv} —C3—C2	122.5 (5)
O5—Mg2—O31W	94.4 (2)	C4 ^{iv} —C3—H3	118.70
O5 ⁱ —Mg2—O31W	85.6 (2)	C2—C3—H3	118.70
O32W ⁱ —Mg2—O31W	86.3 (2)	O2—C1—O1	124.1 (5)
O32W—Mg2—O31W	93.7 (2)	O2—C1—C2	119.0 (5)
O5—Mg2—O31W ⁱ	85.6 (2)	O1—C1—C2	116.9 (4)
O5 ⁱ —Mg2—O31W ⁱ	94.4 (2)	N1—C12—C11	111.2 (5)
O32W ⁱ —Mg2—O31W ⁱ	93.7 (2)	N1—C12—H12A	109.40
O32W—Mg2—O31W ⁱ	86.3 (2)	C11—C12—H12A	109.40
O31W—Mg2—O31W ⁱ	180.00	N1—C12—H12B	109.40
O5—Mg2—H31A	71.30	C11—C12—H12B	109.40
O5 ⁱ —Mg2—H31A	108.70	H12A—C12—H12B	108.00
O32W ⁱ —Mg2—H31A	80.60	C14—C13—N2	111.6 (5)
O32W—Mg2—H31A	99.40	C14—C13—H13A	109.30
O31W—Mg2—H31A	23.60	N2—C13—H13A	109.30
O31W ⁱ —Mg2—H31A	156.40	C14—C13—H13B	109.30
O5—Mg2—H32B	104.60	N2—C13—H13B	109.30

ANNEXES

O5ⁱ—Mg2—H32B	75.40	H13A—C13—H13B	108.00
O32Wⁱ—Mg2—H32B	155.80	C12—N1—C14	110.9 (5)
O32W—Mg2—H32B	24.20	C12—N1—H1	114.00
O31W—Mg2—H32B	113.00	C14—N1—H1	114.10
O31Wⁱ—Mg2—H32B	67.00	C12—N1—H1A	100 (3)
H31A—Mg2—H32B	122.90	C14—N1—H1A	126 (3)
O5—Mg2—H32A	103.60	H1—N1—H1A	89.80
O5ⁱ—Mg2—H32A	76.40	C13—C14—N1	109.7 (5)
O32Wⁱ—Mg2—H32A	155.70	C13—C14—H14A	109.70
O32W—Mg2—H32A	24.30	N1—C14—H14A	109.70
O31W—Mg2—H32A	71.50	C13—C14—H14B	109.70
O31Wⁱ—Mg2—H32A	108.50	N1—C14—H14B	109.70
H31A—Mg2—H32A	82.60	H14A—C14—H14B	108.20
H32B—Mg2—H32A	41.80	C12—C11—N2	109.0 (6)
C6—O5—Mg2	137.2 (4)	C12—C11—H11A	109.90
C9—C7—C8	118.7 (4)	N2—C11—H11A	109.90
C9—C7—C6	117.7 (5)	C12—C11—H11B	109.90
C8—C7—C6	123.6 (5)	N2—C11—H11B	109.90
Mg2—O31W—H31B	126.20	H11A—C11—H11B	108.30
Mg2—O31W—H31A	70.90	C11—N2—C13	111.0 (5)
H31B—O31W—H31A	102.70	C11—N2—H2A	109.40
O5—C6—O6	124.3 (5)	C13—N2—H2A	109.40
O5—C6—C7	118.2 (5)	C11—N2—H2B	109.40
O6—C6—C7	117.4 (5)	C13—N2—H2B	109.40
C9ⁱⁱ—C8—C7	119.4 (4)	H2A—N2—H2B	108.00
C9ⁱⁱ—C8—C10	117.2 (5)	N3—C16—C15	109.3 (5)
C7—C8—C10	123.4 (4)	N3—C16—H16A	109.80
Mg2—O32W—H32B	74.50	C15—C16—H16A	109.80
Mg2—O32W—H32A	82.70	N3—C16—H16B	109.80
H32B—O32W—H32A	116.90	C15—C16—H16B	109.80
C8ⁱⁱ—C9—C7	122.0 (5)	H16A—C16—H16B	108.30
C8ⁱⁱ—C9—H9	119.00	C17—C18—N4	112.1 (5)
C7—C9—H9	119.00	C17—C18—H18A	109.20
O7—C10—O8	123.5 (6)	N4—C18—H18A	109.20
O7—C10—C8	120.8 (6)	C17—C18—H18B	109.20

ANNEXES

O8—C10—C8	115.5 (6)	N4—C18—H18B	109.20
O1—Mg1—O1ⁱⁱⁱ	180.00	H18A—C18—H18B	107.90
O1—Mg1—O22W	88.21 (17)	C16—N3—C17	113.3 (5)
O1ⁱⁱⁱ—Mg1—O22W	91.79 (17)	C16—N3—H3A	108.90
O1—Mg1—O22Wⁱⁱⁱ	91.79 (17)	C17—N3—H3A	108.90
O1ⁱⁱⁱ—Mg1—O22Wⁱⁱⁱ	88.21 (17)	C16—N3—H3B	108.90
O22W—Mg1—O22Wⁱⁱⁱ	180.00	C17—N3—H3B	108.90
O1—Mg1—O21W	90.65 (15)	H3A—N3—H3B	107.70
O1ⁱⁱⁱ—Mg1—O21W	89.35 (15)	C18—N4—C15	111.2 (5)
O22W—Mg1—O21W	94.38 (17)	C18—N4—H4A	109.40
O22Wⁱⁱⁱ—Mg1—O21W	85.62 (17)	C15—N4—H4A	109.40
O1—Mg1—O21Wⁱⁱⁱ	89.35 (15)	C18—N4—H4B	109.40
O1ⁱⁱⁱ—Mg1—O21Wⁱⁱⁱ	90.65 (15)	C15—N4—H4B	109.40
O22W—Mg1—O21Wⁱⁱⁱ	85.62 (17)	H4A—N4—H4B	108.00
O22Wⁱⁱⁱ—Mg1—O21Wⁱⁱⁱ	94.39 (17)	C18—C17—N3	110.0 (5)
O21W—Mg1—O21Wⁱⁱⁱ	180.00	C18—C17—H17A	109.70
Mg1—O22W—H22A	109.60	N3—C17—H17A	109.70
Mg1—O22W—H22B	109.10	C18—C17—H17B	109.70
H22A—O22W—H22B	104.40	N3—C17—H17B	109.70
C1—O1—Mg1	134.4 (3)	H17A—C17—H17B	108.20
Mg1—O21W—H21A	109.60	C16—C15—N4	112.1 (6)
Mg1—O21W—H21B	109.00	C16—C15—H15A	109.20
H21A—O21W—H21B	104.40	N4—C15—H15A	109.20
C3—C2—C4	118.7 (4)	C16—C15—H15B	109.20
C3—C2—C1	118.9 (5)	N4—C15—H15B	109.20
C4—C2—C1	122.3 (4)	H15A—C15—H15B	107.90
C3^{iv}—C4—C2	118.7 (4)		
Mg2—O5—C6—O6	14.2 (10)	C3^{iv}—C4—C5—O3	74.7 (7)
Mg2—O5—C6—C7	-161.8 (4)	C2—C4—C5—O3	-112.6 (6)
C9—C7—C6—O5	21.5 (8)	C4—C2—C3—C4^{iv}	-0.6 (9)
C8—C7—C6—O5	-160.6 (5)	C1—C2—C3—C4^{iv}	176.7 (5)
C9—C7—C6—O6	-154.8 (6)	Mg1—O1—C1—O2	10.3 (9)
C8—C7—C6—O6	23.1 (8)	Mg1—O1—C1—C2	-169.7 (4)
C9—C7—C8—C9ⁱⁱ	-0.3 (9)	C3—C2—C1—O2	-156.0 (5)
C6—C7—C8—C9ⁱⁱ	-178.1 (5)	C4—C2—C1—O2	21.2 (8)

ANNEXES

C9—C7—C8—C10	-176.5 (5)	C3—C2—C1—O1	24.0 (7)
C6—C7—C8—C10	5.6 (8)	C4—C2—C1—O1	-158.8 (5)
C8—C7—C9—C8ⁱⁱ	0.3 (9)	C11—C12—N1—C14	61.3 (7)
C6—C7—C9—C8ⁱⁱ	178.3 (5)	N2—C13—C14—N1	53.6 (7)
C9ⁱⁱ—C8—C10—O7	-97.7 (7)	C12—N1—C14—C13	-57.1 (7)
C7—C8—C10—O7	78.6 (8)	N1—C12—C11—N2	-60.3 (7)
C9ⁱⁱ—C8—C10—O8	77.2 (7)	C12—C11—N2—C13	56.3 (8)
C7—C8—C10—O8	-106.5 (6)	C14—C13—N2—C11	-54.5 (8)
C3—C2—C4—C3^{iv}	0.6 (8)	C15—C16—N3—C17	-56.3 (8)
C1—C2—C4—C3^{iv}	-176.6 (5)	C17—C18—N4—C15	54.2 (8)
C3—C2—C4—C5	-172.1 (5)	N4—C18—C17—N3	-53.3 (7)
C1—C2—C4—C5	10.7 (8)	C16—N3—C17—C18	55.7 (7)
C3^{iv}—C4—C5—O4	-101.8 (6)	N3—C16—C15—N4	55.8 (7)
C2—C4—C5—O4	70.9 (7)	C18—N4—C15—C16	-55.2 (8)

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

ANNEXES

Annexe A-6

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2) [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (BTEC). $3(\text{H}_2\text{O})$, $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mg1	1.0000	1.0000	0.0000	0.0244 (2)
O4	1.00554 (16)	0.16893 (12)	0.31050 (10)	0.0268 (2)
O1	0.55894 (17)	0.79201 (15)	-0.11207 (12)	0.0348 (3)
O2	0.60609 (16)	0.68575 (13)	-0.25500 (11)	0.0300 (3)
O2W	1.0524 (2)	0.97268 (16)	0.19030 (12)	0.0384 (3)
O23W	0.6861 (2)	0.41090 (17)	-0.27070 (15)	0.0433 (3)
O22W	0.9666 (2)	1.29666 (16)	-0.40056 (12)	0.0374 (3)
O3W	0.7697 (2)	0.87086 (16)	0.05803 (13)	0.0379 (3)
O1W	0.8000 (2)	1.18986 (15)	-0.02294 (14)	0.0394 (3)
O3	0.8771 (2)	0.36862 (14)	0.34560 (10)	0.0357 (3)
O21W	0.6961 (2)	0.64851 (16)	0.30231 (15)	0.0423 (3)
C6	1.35448 (18)	0.91216 (16)	-0.42676 (13)	0.0229 (3)
C2	0.83552 (17)	0.60038 (14)	-0.07346 (12)	0.0187 (3)
C4	0.98329 (18)	0.40971 (14)	0.13251 (11)	0.0185 (2)
C3	0.82054 (17)	0.51012 (15)	0.05879 (12)	0.0197 (3)
H3	0.7003	0.5170	0.0984	0.024*
C1	0.65243 (18)	0.70141 (15)	-0.15206 (12)	0.0211 (3)
C5	0.95649 (18)	0.30846 (15)	0.27339 (12)	0.0206 (3)
C7	1.5887 (2)	1.0900 (2)	-0.44514 (16)	0.0323 (3)
N11	1.3759 (2)	1.05778 (19)	-0.42062 (16)	0.0408 (4)
H11A	1.3408	1.0545	-0.3350	0.049*
H11B	1.2861	1.1378	-0.4861	0.049*
H1A	0.764 (5)	1.262 (3)	-0.100 (2)	0.077 (10)*
H2A	1.057 (4)	0.8884 (19)	0.259 (2)	0.055 (8)*
H3B	0.73 (10)	0.85 (3)	-0.011 (7)	0.060 (6)*
H3A	0.747 (5)	0.801 (3)	0.132 (2)	0.064 (8)*
H2B	1.027 (3)	1.0539 (19)	0.203 (2)	0.036 (6)*
H23B	0.669 (4)	0.499 (2)	-0.272 (3)	0.062 (9)*
H23A	0.759 (4)	0.391 (3)	-0.322 (3)	0.068 (9)*
H21B	0.759 (3)	0.564 (2)	0.303 (3)	0.053 (7)*

ANNEXES

H21A	0.568 (2)	0.647 (3)	0.298 (3)	0.067 (9)*
H22B	0.940 (4)	1.303 (3)	-0.4765 (19)	0.054 (7)*
H22A	1.080 (3)	1.324 (4)	-0.388 (3)	0.062 (8)*
H1B	0.698 (3)	1.174 (3)	0.027 (2)	0.058 (8)*
H7A	1.595 (4)	1.186 (3)	-0.450 (3)	0.052 (7)*
H7B	1.680 (5)	1.006 (4)	-0.383 (3)	0.065 (8)*
H6A	1.425 (4)	0.835 (3)	-0.369 (2)	0.057 (8)*
H6B	1.235 (3)	0.905 (4)	-0.412 (3)	0.067 (9)*

**Tableau 2 : Facteur d'agitation anisotrope dans le composé $(C_4H_{12}N_2) [Mg(H_2O)_6]$
(BTEC). $3(H_2O)$**

	U¹¹	U²²	U³³	U¹²	U¹³	U²³
Mg1	0.0272 (3)	0.0247 (4)	0.0216 (3)	-0.0027 (3)	0.0012 (2)	-0.0097 (3)
O4	0.0300 (5)	0.0218 (5)	0.0226 (5)	-0.0034 (4)	0.0046 (4)	-0.0027 (4)
O1	0.0273 (5)	0.0398 (7)	0.0358 (6)	0.0106 (4)	-0.0036 (4)	-0.0182 (5)
O2	0.0298 (5)	0.0310 (6)	0.0256 (5)	0.0040 (4)	-0.0103 (4)	-0.0096 (4)
O2W	0.0600 (8)	0.0320 (7)	0.0241 (5)	-0.0069 (6)	-0.0018 (5)	-0.0120 (5)
O23W	0.0425 (7)	0.0374 (7)	0.0510 (8)	-0.0029 (5)	0.0074 (6)	-0.0195 (6)
O22W	0.0435 (7)	0.0420 (7)	0.0248 (5)	-0.0055 (5)	0.0025 (5)	-0.0115 (5)
O3W	0.0408 (6)	0.0412 (7)	0.0329 (6)	-0.0169 (5)	0.0035 (5)	-0.0129 (5)
O1W	0.0390 (6)	0.0323 (7)	0.0404 (7)	0.0053 (5)	0.0076 (5)	-0.0112 (5)
O3	0.0501 (7)	0.0345 (6)	0.0183 (5)	0.0036 (5)	0.0069 (4)	-0.0091 (4)
O21W	0.0435 (7)	0.0367 (7)	0.0478 (8)	-0.0050 (5)	0.0011 (6)	-0.0184 (6)
C6	0.0127 (5)	0.0230 (6)	0.0229 (6)	-0.0033 (4)	0.0008 (4)	0.0016 (5)
C2	0.0171 (5)	0.0198 (6)	0.0162 (5)	-0.0006 (4)	-0.0003 (4)	-0.0048 (4)
C4	0.0187 (5)	0.0198 (6)	0.0145 (5)	-0.0021 (4)	0.0012 (4)	-0.0045 (4)
C3	0.0162 (5)	0.0227 (6)	0.0165 (5)	-0.0012 (4)	0.0023 (4)	-0.0045 (4)
C1	0.0165 (5)	0.0221 (6)	0.0197 (6)	-0.0016 (4)	-0.0006 (4)	-0.0035 (5)
C5	0.0192 (5)	0.0238 (6)	0.0154 (5)	-0.0025 (4)	0.0004 (4)	-0.0045 (4)
C7	0.0329 (7)	0.0318 (8)	0.0300 (7)	-0.0065 (6)	-0.0041 (6)	-0.0093 (6)
N11	0.0374 (7)	0.0401 (9)	0.0385 (8)	0.0015 (6)	0.0072 (6)	-0.0112 (7)

ANNEXES

Tableau 3 : Distances(Å) interatomique et angle des liaisons dans le composé (C₄H₁₂N₂) [Mg (H₂O)₆] (BTEC). 3(H₂O)

Mg1—O2W ⁱ	2.0547 (12)	O21W—H21B	0.881 (16)
Mg1—O2W	2.0547 (12)	O21W—H21A	0.869 (17)
Mg1—O3W	2.0663 (12)	C6—N11	1.474 (2)
Mg1—O3W ⁱ	2.0663 (12)	C6—C7 ⁱⁱ	1.482 (2)
Mg1—O1W	2.0762 (12)	C6—H6A	0.858 (17)
Mg1—O1W ⁱ	2.0762 (12)	C6—H6B	0.830 (17)
O4—C5	1.2531 (17)	C2—C3	1.3923 (16)
O1—C1	1.2433 (18)	C2—C4 ⁱⁱⁱ	1.3977 (16)
O2—C1	1.2621 (17)	C2—C1	1.5120 (17)
O2W—H2A	0.871 (16)	C4—C3	1.3930 (16)
O2W—H2B	0.858 (15)	C4—C2 ⁱⁱⁱ	1.3977 (16)
O23W—H23B	0.846 (16)	C4—C5	1.5076 (17)
O23W—H23A	0.818 (16)	C3—H3	0.9300
O22W—H22B	0.842 (16)	C7—C6 ⁱⁱ	1.482 (2)
O22W—H22A	0.877 (16)	C7—N11	1.513 (2)
O3W—H3B	0.88 (9)	C7—H7A	0.92 (3)
O3W—H3A	0.860 (18)	C7—H7B	0.98 (3)
O1W—H1A	0.873 (17)	N11—H11A	0.9700
O1W—H1B	0.874 (16)	N11—H11B	0.9700
O3—C5	1.2526 (17)		
O2W ⁱ —Mg1—O2W	179.999 (14)	N11—C6—H6B	102 (2)
O2W ⁱ —Mg1—O3W	89.87 (5)	C7 ⁱⁱ —C6—H6B	114 (2)
O2W—Mg1—O3W	90.13 (5)	H6A—C6—H6B	109 (3)
O2W ⁱ —Mg1—O3W ⁱ	90.13 (5)	C3—C2—C4 ⁱⁱⁱ	119.40 (11)
O2W—Mg1—O3W ⁱ	89.87 (5)	C3—C2—C1	119.28 (10)
O3W—Mg1—O3W ⁱ	180.0	C4 ⁱⁱⁱ —C2—C1	121.25 (11)
O2W ⁱ —Mg1—O1W	92.52 (6)	C3—C4—C2 ⁱⁱⁱ	119.74 (11)
O2W—Mg1—O1W	87.48 (6)	C3—C4—C5	118.84 (10)
O3W—Mg1—O1W	89.17 (6)	C2 ⁱⁱⁱ —C4—C5	121.35 (11)
O3W ⁱ —Mg1—O1W	90.83 (6)	C2—C3—C4	120.86 (11)
O2W ⁱ —Mg1—O1W ⁱ	87.48 (6)	C2—C3—H3	119.6
O2W—Mg1—O1W ⁱ	92.52 (6)	C4—C3—H3	119.6
O3W—Mg1—O1W ⁱ	90.83 (6)	O1—C1—O2	124.87 (12)
O3W ⁱ —Mg1—O1W ⁱ	89.17 (6)	O1—C1—C2	118.99 (12)

ANNEXES

O1W—Mg1—O1Wⁱ	180.0	O2—C1—C2	116.14 (11)
Mg1—O2W—H2A	125.9 (18)	O3—C5—O4	123.48 (12)
Mg1—O2W—H2B	114.5 (15)	O3—C5—C4	117.65 (12)
H2A—O2W—H2B	116 (2)	O4—C5—C4	118.78 (11)
H23B—O23W—H23A	121 (2)	C6ⁱⁱ—C7—N11	109.67 (13)
H22B—O22W—H22A	117 (2)	C6ⁱⁱ—C7—H7A	107.3 (17)
Mg1—O3W—H3B	106 (10)	N11—C7—H7A	108.4 (17)
Mg1—O3W—H3A	132 (2)	C6ⁱⁱ—C7—H7B	102.5 (18)
H3B—O3W—H3A	114 (5)	N11—C7—H7B	109.6 (19)
Mg1—O1W—H1A	123 (2)	H7A—C7—H7B	119 (3)
Mg1—O1W—H1B	116.0 (19)	C6—N11—C7	109.90 (13)
H1A—O1W—H1B	110 (2)	C6—N11—H11A	109.7
H21B—O21W—H21A	109 (2)	C7—N11—H11A	109.7
N11—C6—C7ⁱⁱ	111.86 (12)	C6—N11—H11B	109.7
N11—C6—H6A	115 (2)	C7—N11—H11B	109.7
C7ⁱⁱ—C6—H6A	106 (2)	H11A—N11—H11B	108.2
C4ⁱⁱⁱ—C2—C3—C4	-0.3 (2)	C4ⁱⁱⁱ—C2—C1—O2	51.47 (18)
C1—C2—C3—C4	176.52 (12)	C3—C4—C5—O3	-50.25 (18)
C2ⁱⁱⁱ—C4—C3—C2	0.3 (2)	C2ⁱⁱⁱ—C4—C5—O3	132.76 (15)
C5—C4—C3—C2	-176.74 (12)	C3—C4—C5—O4	126.44 (14)
C3—C2—C1—O1	54.47 (19)	C2ⁱⁱⁱ—C4—C5—O4	-50.55 (18)
C4ⁱⁱⁱ—C2—C1—O1	-128.77 (15)	C7ⁱⁱ—C6—N11—C7	-57.94 (18)
C3—C2—C1—O2	-125.28 (14)	C6ⁱⁱ—C7—N11—C6	56.65 (18)

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

Publications



A novel three-dimensional Sr^{II} coordination polymer based on benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate: hydrothermal synthesis, crystal structure and spectroscopic and thermal studies

Chahrazed Trifa, Samia Mokhtari, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren, Mhamed Boudraa and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2017). **C73**, 369–375



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Copyright © International Union of Crystallography

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

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



A novel three-dimensional Sr^{II} coordination polymer based on benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate: hydrothermal synthesis, crystal structure and spectroscopic and thermal studies

Chahrazed Trifa,^a Samia Mokhtari,^a Sofiane Bouacida,^{b,a*} Chaouki Boudaren,^a Mhamed Boudraa^a and Hocine Merazig^a

Received 28 December 2016

Accepted 9 March 2017

Edited by P. Fanwick, Purdue University, USA

Keywords: three-dimensional coordination polymer; crystal structure; hydrothermal synthesis; strontium(II) complex; spectroscopic analysis; thermal analysis; benzenetetracarboxylic acid; TOPOS.

CCDC reference: 1537009

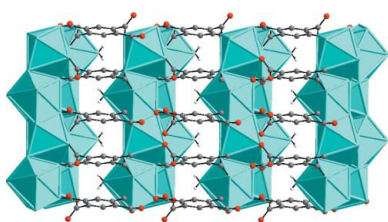
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/c

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

Coordination of the anions of benzenecarboxylic acids with metal cations leads to coordination polymers with various structural features. Very few examples of strontium-based structures have been reported. A new three-dimensional coordination polymer, namely poly[aqua(μ_{12} -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato)-distrontium(II)], [Sr₂(C₁₀H₂O₈)(H₂O)]_n, has been synthesized under hydrothermal conditions and characterized by thermal analysis, vibrational spectroscopy (Raman and IR), single-crystal X-ray diffraction and powder X-ray diffraction. The coordination geometries around the two independent Sr^{II} ions can be described as a distorted dodecahedron and a distorted monocapped square antiprism. The compound features a three-dimensional structure containing inorganic motifs, with two-dimensional layers connected through organic linkers, and possesses a topologic structure of a binodal (6,12) connected alb net with the Schläfli symbol {4¹⁵}_2{4⁴⁸.6¹⁸}. The final product of thermal decomposition is strontium oxide (SrO).

1. Introduction

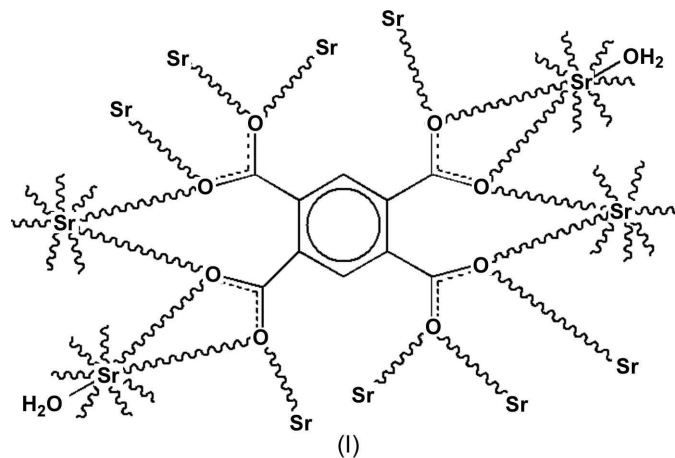
The coordination of multidentate complexing agents, like the anions of benzenecarboxylic acids, with metal cations leads to coordination polymers with various structural features (Férey, 2008; Zhao *et al.*, 2010; Karanović *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2010; Paul *et al.*, 2004). The carboxylate groups of benzenecarboxylate anions are able to coordinate metal ions in flexible modes. Pyromellitic acid (or benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid, H₄BTEC) has received much attention because of its versatile coordination (Fabelo *et al.*, 2007) and thus its ability to form many coordination polymers with different architectures (Yu *et al.*, 2007). The eight O atoms of H₄BTEC provide access to myriad and unpredictable possible carboxylate binding and bridging modes. In the previously reported coordination polymer phases containing the pyromellitic acid ligand, it has been observed to link between two and ten metal centres (Wen *et al.*, 2007; Ruiz-Perez *et al.*, 2004). Additionally, changes in the pH levels during self-assembly can afford not only incorporation of tetraanionic BTEC⁴⁻ ligands (Wen *et al.*, 2007; Ruiz-Perez *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2005; Ganesan *et al.*, 2004; Kumagai *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2010; Luo & Batten, 2010; Zhang *et al.*, 2010), but also trianionic HBTEC³⁻ (Majunder *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2010), dianionic H₂BTEC²⁻ (Felix *et al.*, 2001) and monoanionic H₃BTEC⁻ ligands (Zhang *et al.*, 2009).



© 2017 International Union of Crystallography

Very few examples of strontium-based structures have been reported in the literature for these ligands (Dan *et al.*, 2006; Christgau *et al.*, 2006; Lo *et al.*, 2011; Balegroune *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2005; Zima *et al.*, 2007; Williams *et al.*, 2008). Dan *et al.* (2006) reported hybrid frameworks of strontium with derivatives of 2,3-, 2,4-, 3,5- and 2,6-dihydroxybenzoates as linkers. These structures display one-, two- and three-dimensionality. Christgau *et al.* (2006) reported the crystal structures of strontium (*R*)-glutamate hexahydrate and strontium di(hydrogen *S*-glutamate) pentahydrate, which were determined by Rietveld refinement of powder X-ray diffraction (PXRD) data. Lo *et al.* (2011) reported the crystal structure of strontium pyromellitate dihydrate $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Balegroune *et al.* (2011) reported the crystal structure of a two-dimensional diaqua(pyromellitato)strontium(II) complex, *viz.* $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Other examples of strontium coordination polymers have been reported using organic linkers such as D,L-homocysteic acid (Liu *et al.*, 2005), (4-carboxyphenyl)phosphonic acid (structure also determined by PXRD refinement; Zima *et al.*, 2007) and a range of dicarboxylic acids (Williams *et al.*, 2008).

Herein, we report the hydrothermal synthesis, vibrational spectroscopy, crystal structure and thermal behaviour of a new coordination polymer of Sr^{II} , namely poly[aqua(μ_{12} -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato)strontium(II)], $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (I) (see Scheme 1).



Scheme 1

2. Experimental

2.1. Materials

All reagents were purchased from commercial sources and used as received. Powder X-ray diffraction data were collected on a PANalytical X'Pert PRO X-ray powder diffractometer at room temperature using $\text{Cu } K\alpha$ radiation. The 2θ scan range was $5\text{--}50^\circ$, with a step size of 0.007° . IR spectra were recorded with a JASCO FTIR-6300 spectrometer in the region $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Raman spectra were recorded on a Bruker Optics Senterra R200-L Raman microspectrometer ($\lambda = 532\text{ nm}$, 2 mW). The thermogravimetric (TG) curves were recorded on

Table 1
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[\text{Sr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})]$
M_r	443.37
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Temperature (K)	295
a, b, c (Å)	8.1694 (3), 17.2478 (5), 7.7689 (2)
β ($^\circ$)	97.521 (1)
V (Å ³)	1085.25 (6)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	9.88
Crystal size (mm)	$0.15 \times 0.14 \times 0.14$
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEXII
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Sheldrick, 2002)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.570, 0.746
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	5421, 1576, 1350
R_{int}	0.025
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.703
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.021, 0.050, 1.05
No. of reflections	1576
No. of parameters	101
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.51, -0.41

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

a NETZCH STA 449 F3 instrument (temperature range = $297\text{--}1273\text{ K}$ and heating rate = 5 K min^{-1}) under a nitrogen atmosphere. The crystal was coated with Paratone oil and mounted on a loop for data collection.

2.2. Synthesis and crystallization

Compound (I) was synthesized using a hydrothermal method. Typically, mixtures of pyromellitic acid (benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid; 0.5 mmol, 0.12 g), strontium nitrate (0.5 mmol, 0.105 g) and NaOH (1 mmol, 0.04 g) were suspended in H_2O (*ca* 10 ml). The mixture was then placed in a Teflon-lined autoclave, sealed and heated to 393 K for 5 d. The reactor was cooled to room temperature over a period of 1 h. Colourless crystals suitable for X-ray diffraction were filtered off, washed with water and dried in air.

2.3. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. The H atoms were located in difference Fourier maps but were introduced in calculated positions and treated as riding on their parent atom (for C atoms), with $\text{C}\text{--}\text{H} = 0.93\text{ Å}$ and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The H atoms of the water ligand were located in difference Fourier maps and refined isotropically.

3. Results and discussion

3.1. Structural description of $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (I)

Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that (I) crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$. The asymmetric unit (Fig. 1) contains two crystallographically distinct Sr^{2+} cations, occupying special positions on twofold axes, half a centrosymmetric BTEC^{4-} anion and a coordinated aqua ligand, which also sits on a twofold axis. The coordination environments around the Sr^{II} ions and the atom-numbering scheme for (I) are illustrated in Fig. 2. The local geometry around atom Sr1 is an eight-coordinated dodecahedron made up of six O atoms from six different BTEC^{4-} ligands, with Sr–O bonds ranging from 2.5204 (15) to 2.6627 (18) Å (Table 2). The Sr2 ions are nine-coordinated and the coordination geometry is a distorted monocapped square antiprism; the coordination environment around each Sr2 ion is completed by eight O atoms [the Sr–O bond lengths are in the range 2.5073 (15)–3.022 (2) Å] from six carboxylate groups of six different BTEC^{4-} ligands, and one O atom [2.681 (2) Å] from a water molecule. The average values of the Sr1–O and Sr2–O bond lengths are 2.5932 (15) and 2.7042 (18) Å, respectively, which are similar to those observed in other strontium–carboxylate complexes (Chen *et al.*, 2008).

The BTEC^{4-} ligand in (I) is generated by the application of an inversion centre at the mid-point of the benzene ring. All the carboxylate groups of the H_4BTEC molecule are deprotonated in (I), which is confirmed by Raman and IR spectroscopic measurements. The coordination mode of the quadruply deprotonated BTEC^{4-} ligand is $\mu_6:\eta^2-\eta^2-\eta^2-\eta^2/\mu_6:\eta^2-\eta^2-\eta^2-\eta^2$ (Fig. 3), utilizing all four carboxylate groups. According to the Cambridge Structural Database (Groom *et al.*, 2016), this coordination mode of H_4BTEC has not been observed for metal– H_4BTEC coordination polymers. The average value of the free carbonyl–carboxylate bond length is 1.260 (4) Å, a value which is close to that for the coordinated one [*ca.* 1.257 (1) Å]. The values of the dihedral angles between the mean plane of the aromatic ring and the planes of the attached carboxylate groups are 7.67 (19) and 64.26 (15)°. The internal angles in the benzene ring for the substituted C atoms [average value = 120 (18)°] are slightly smaller than those for the nonsubstituted ones [123.7 (2)°], in good agreement with previous reports (Fabelo *et al.*, 2005, 2006; Caña-

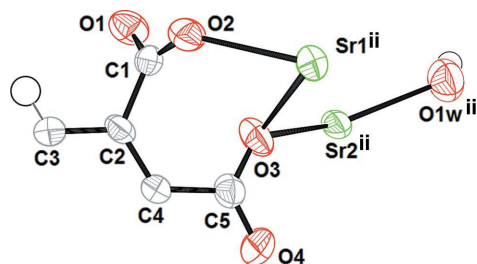


Figure 1

The asymmetric unit of (I), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. [Symmetry code: (ii) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z$.]

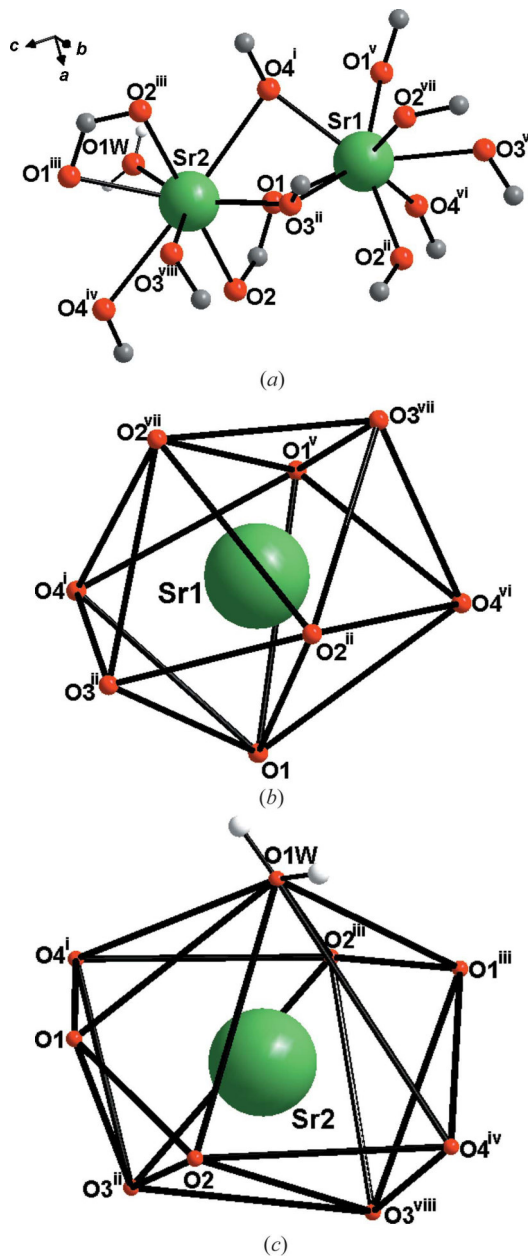
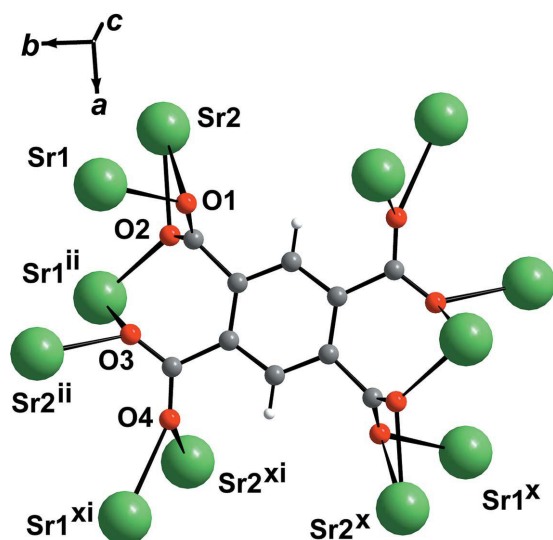


Figure 2

(a) The coordination environment around the two crystallographically independent Sr^{II} centres in (I). (b)/(c) Highlights of the coordination polyhedra for the two crystallographically independent Sr^{II} ions. The symmetry codes are as in Table 2.

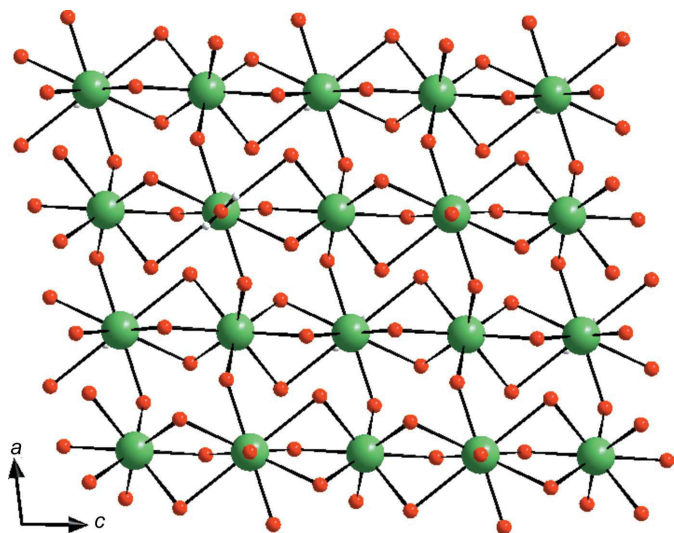
dillas-Delgado *et al.*, 2006). This is most likely due to the ring strain of the metal-containing seven- [C5–C4–C2–C1–O2–Sr1ⁱⁱ–O3; symmetry code: (ii) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z$] and four-membered rings (C1–O1–Sr2–O2) (Fig. 3), respectively.

Compound (I) exhibits a three-dimensional framework with a pillared–layered structure. The two independent Sr^{II} ions are linked by three carboxylate O atoms (O1, O3ⁱⁱ and O4ⁱ) to form chains extending along the [001] direction, with an $\text{Sr1} \cdots \text{Sr2}$ separation of 3.9815 (2) Å. Adjacent one-dimensional chains are further crosslinked by a bridging μ -oxide atom, leading to a two-dimensional inorganic layer in the *ac* plane (Fig. 4). The inorganic layers are pillared by the organic


Figure 3

The coordination modes of the fully deprotonated BTEC⁴⁻ ligands in (I). [Symmetry codes: (ii) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z$; (x) $-x + 1, -y, -z$; (xi) $x + 1, y, z$.]

BTEC⁴⁻ ligands (Fig. 5). In this way, a three-dimensional coordination network of compound (I) is generated with one-dimensional channels along the *c* axis (Fig. 6). Each channel has a cross section of approximately 6.8×6.1 Å. Adjacent benzene rings of the BTEC⁴⁻ ligands in the pillared-layered structure of compound (I) are almost parallel to each other. A topological analysis revealed that compound (I) exhibits a binodal (6,12) connected alb net with a Schläfli symbol of $\{4^{15}\}_2\{4^{48}.6^{18}\}$, as determined by TOPOS (Blatov *et al.*, 2000) (Fig. 7). In addition, hydrogen bonds occur in compound (I). Symmetrical intermolecular O—H...O hydrogen-bond interactions between an aqua ligand and O atoms of the carboxylate groups (Table 3) results in the formation of a six-membered ...H—O—H...O—Sr—O... ring, which can be


Figure 4

The two-dimensional inorganic layer structure of compound (I) in the *ac* plane (only Sr and μ -O atoms have been included for clarity).

Table 2

Selected geometric parameters (Å, °).

Sr1—O1	2.5378 (15)	Sr2—O3 ⁱⁱⁱ	2.5073 (15)
Sr1—O4 ⁱ	2.6627 (18)	Sr2—O4 ⁱ	3.022 (2)
Sr1—O2 ⁱⁱ	2.5204 (15)	O1—C1	1.263 (3)
Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	2.6520 (15)	O2—C1	1.263 (3)
Sr2—O1	2.7467 (15)	O3—C5	1.263 (3)
Sr2—O1W	2.681 (2)	O4—C5	1.257 (3)
Sr2—O2	2.5642 (15)		
O1—Sr1—O4 ⁱ	72.56 (5)	O1—Sr2—O1 ⁱⁱⁱ	143.62 (5)
O1—Sr1—O1 ^v	93.99 (5)	O1—Sr2—O2 ⁱⁱⁱ	129.81 (5)
O1—Sr1—O4 ^{vi}	77.32 (6)	O1—Sr2—O3 ⁱⁱ	75.76 (5)
O1—Sr1—O2 ⁱⁱ	100.16 (5)	O1—Sr2—O3 ^{viii}	138.32 (5)
O1—Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	76.99 (5)	O1W—Sr2—O2	88.50 (4)
O1—Sr1—O2 ^{vii}	149.01 (5)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr2—O1W	71.81 (3)
O1—Sr1—O3 ^{vii}	144.16 (5)	O1W—Sr2—O2 ⁱⁱⁱ	88.50 (4)
O1 ^v —Sr1—O4 ⁱ	77.32 (6)	O1W—Sr2—O3 ⁱⁱ	143.36 (3)
O4 ⁱ —Sr1—O4 ^{vi}	135.26 (5)	O1W—Sr2—O3 ^{viii}	143.36 (3)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O4 ⁱ	133.24 (6)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr2—O2	129.81 (5)
O3 ⁱⁱⁱ —Sr1—O4 ⁱ	66.86 (6)	O2—Sr2—O2 ⁱⁱⁱ	177.00 (5)
O2 ^{vii} —Sr1—O4 ⁱ	83.78 (5)	O2—Sr2—O3 ⁱⁱ	82.82 (5)
O3 ^{vii} —Sr1—O4 ⁱ	136.03 (6)	O2—Sr2—O3 ^{viii}	99.62 (5)
O1 ^v —Sr1—O4 ^{vi}	72.56 (5)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr2—O2 ⁱⁱⁱ	48.96 (5)
O1 ^v —Sr1—O2 ⁱⁱ	149.01 (5)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr2—O3 ⁱⁱ	138.32 (5)
O1 ^v —Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	144.16 (5)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr2—O3 ^{viii}	75.76 (5)
O1 ^v —Sr1—O2 ^{vii}	100.16 (5)	O1—Sr2—O4 ⁱ	64.30 (4)
O1 ^v —Sr1—O3 ^{vii}	76.99 (5)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr2—O4 ⁱ	113.88 (4)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O4 ^{vi}	83.78 (5)	O2 ⁱⁱⁱ —Sr2—O3 ^{viii}	99.62 (5)
O3 ⁱⁱⁱ —Sr1—O4 ^{vi}	136.03 (6)	O2 ⁱⁱⁱ —Sr2—O3 ⁱⁱⁱ	82.82 (5)
O2 ^{vii} —Sr1—O4 ^{vi}	133.24 (6)	O2—Sr2—O4 ⁱ	110.62 (5)
O3 ^{vii} —Sr1—O4 ^{vi}	66.86 (6)	O2 ⁱⁱⁱ —Sr2—O4 ⁱ	69.24 (5)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	66.52 (5)	O3 ⁱⁱ —Sr2—O3 ^{viii}	73.28 (5)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O2 ^{vii}	81.48 (5)	O3 ⁱⁱⁱ —Sr2—O3 ^{viii}	73.28 (5)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O3 ^{vii}	75.41 (5)	O3 ⁱⁱⁱ —Sr2—O4 ⁱ	63.14 (5)
O2 ^{vii} —Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	75.41 (5)	O3 ^{viii} —Sr2—O4 ⁱ	121.73 (5)
O3 ⁱⁱⁱ —Sr1—O3 ^{vii}	129.17 (4)	O1W—Sr2—O4 ⁱ	87.35 (3)
O2 ^{vii} —Sr1—O3 ^{vii}	66.52 (5)	O2—C1—C2	120.0 (2)
O1—Sr2—O1W	71.81 (3)	O1—C1—C2	117.60 (18)
O1—Sr2—O2	48.96 (5)	O1—C1—O2	121.8 (2)

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

Table 3

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O1W—H1W...O1 ^{ix}	0.82 (4)	2.27 (4)	3.010 (2)	151 (4)

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

described by the graph-set notation $R_2^2(6)$ (Etter *et al.*, 1990; Bernstein *et al.*, 1995). Finally, it seems useful to compare this polymeric structure with that of $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lo *et al.*, 2011). Both compounds crystallize in the same space group and both are pillared organic–inorganic layered compounds (this is quite common in BTEC-based compounds); however, the coordination of the BTEC⁴⁻ ligand is different. The title compound is denser than that of Lo *et al.* (2011), 2.281 Mg m^{-3} , the change in crystal packing may be related to the synthetic methods used.

3.2. Raman spectroscopy

The Raman spectrum of (I) is shown in Fig. 8. The band assignments are largely based on published work for H₄BTEC

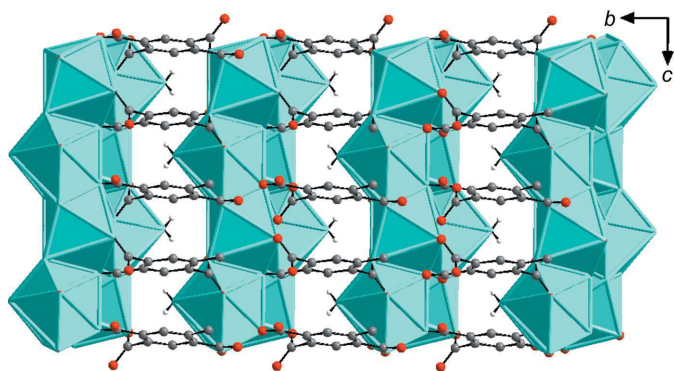


Figure 5
A view of the three-dimensional framework of compound (I) along the *a* axis.

(Mathew *et al.*, 2010; Diniz *et al.*, 2004). The characteristic bands of carboxylate groups appear at 1571/1554 cm^{-1} for the asymmetric stretching and at 1371/1267 cm^{-1} for the symmetric stretching. The difference between these modes can be used to identify the coordination type in complexes (Deacon & Phillips, 1980). The difference of 112–200 cm^{-1} between the values of $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ indicates that the carboxylate group is coordinated to the metal centre in a mono- and bidentate fashion. The absence of prominent Raman bands at 1690 cm^{-1} due to carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) stretching and at 990 cm^{-1} due to $-\text{OH}$ deformation vibrations, routinely found in H_4btca , indicates that all four carboxylic acid groups are deprotonated, which is in good agreement with the structural data. The band located at 440 and 205 cm^{-1} has been assigned to $\text{Sr}-\text{O}$ ligand bending vibration. The $\text{Sr}-\text{Sr}$

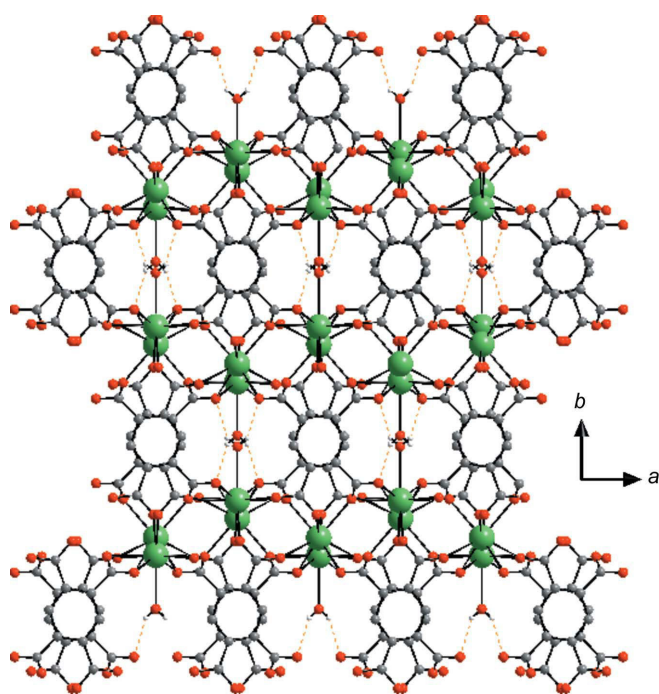


Figure 6
The three-dimensional network and one-dimensional channels of compound (I), viewed along the [001] direction. The channels are occupied by coordinated water molecules.

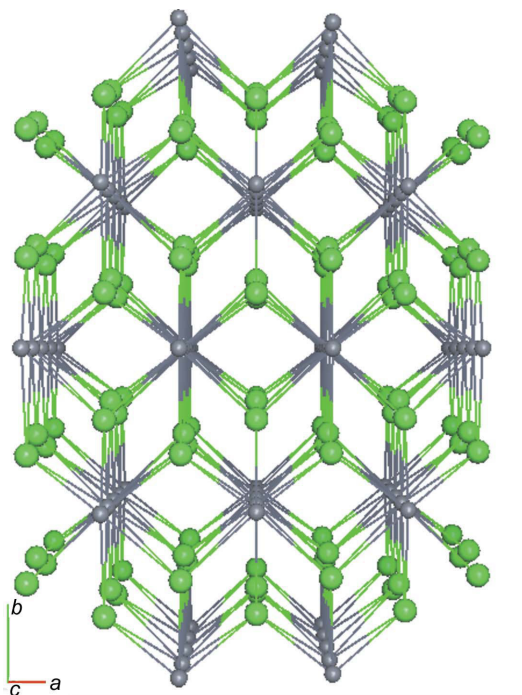


Figure 7
Schematic representation of the (6,12)-connected three-dimensional topology of (I).

stretching modes are found at 165 cm^{-1} . In-plane bending [$\delta(\text{COO})$] occurs at 770 cm^{-1} and out-of-plane bending [$\gamma(\text{COO})$] was observed at 809 cm^{-1} .

3.3. IR spectroscopy

The most characteristic bands in the IR spectrum of complex (I) correspond to the stretching vibrations of the COO^- group. For the complex, there are two symmetrical peaks at 1572/1517 and 1373/1310 cm^{-1} , which are assigned to the $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ stretching vibrations, respectively. This confirms that the BTEC^{4-} ligand is coordinated to the Sr^{II} ion. The compound presents a difference of 144–262 cm^{-1} between the values of $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, which is in line with a mono- or bidentate bridging coordination mode of the carboxylate group to the

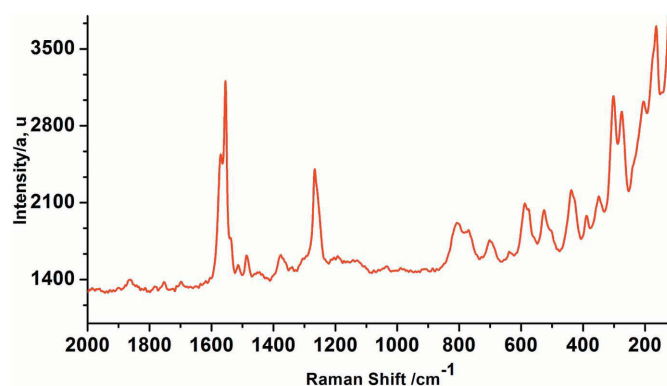


Figure 8
Raman spectrum of (I) in the region 2000–100 cm^{-1} .

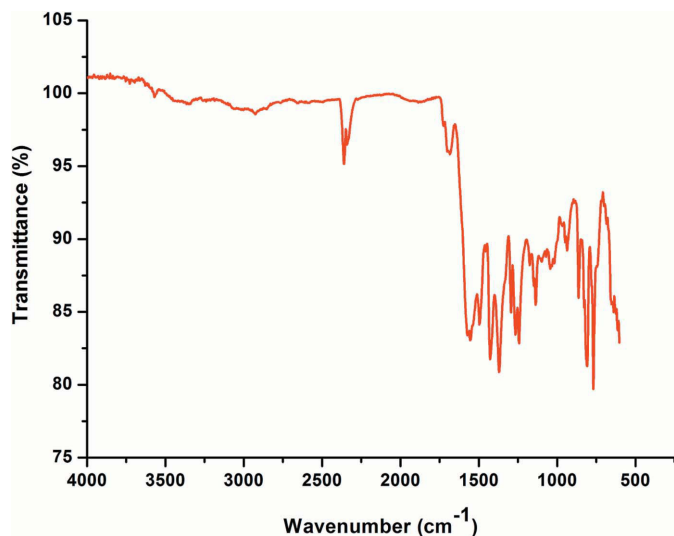


Figure 9
IR spectrum of (I) in the region 4000–600 cm^{-1} .

Sr^{II} ion (Deacon & Phillips, 1980). Additionally, the bands corresponding to the deformation vibrations of the functional groups appear at 892 and 812 cm^{-1} (Fig. 9). The results of the Raman and IR spectroscopic analyses agree with those of the X-ray analysis.

3.4. Thermal behaviour

The thermal stability of compound (I) was examined by thermogravimetric (TG) analyses under a nitrogen atmosphere from room temperature to 1273 K (Fig. 10). The complex is thermally stable up to 508 K. The TG curve of (I) shows three stages of weight loss. The first stage occurs from 503 to 673 K, with a weight loss of 4.67 wt% (calculated 4.059 wt%), which is attributed to the release of coordinated water molecules. Coordinated water molecules should be eliminated at higher temperatures than water molecules of hydration. Coordinated water molecules are usually elimi-

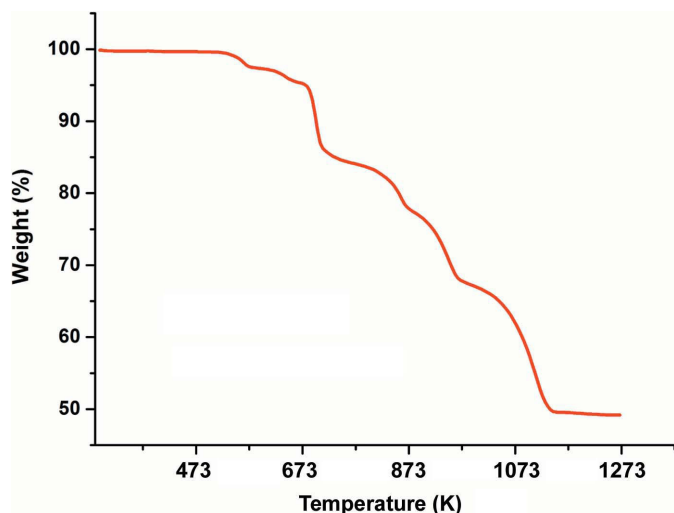
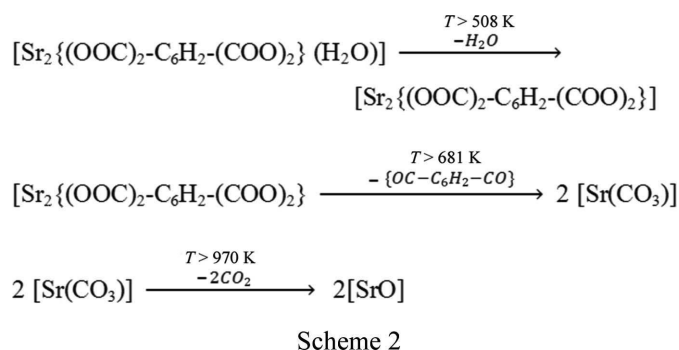


Figure 10
The thermogravimetric analysis (TGA) curve of (I).

nated in the temperature range 373–589 K (Zhong & Zhong, 2014; Zhang *et al.*, 2015). This agrees with the corresponding results of the single-crystal structure. The second weight loss of 27.469 wt%, occurring in two steps between 681 and 963 K, indicates the decomposition of the benzenetetracarboxylate ligand, yielding the compound SrCO_3 . Decomposition of the remaining carbonate group proceeds between 970 and 1149 K, resulting in strontium oxide (SrO). The experimental result (18.626%) is in agreement with the result of the theoretical calculation (20.412%). The results of the thermal analysis further support that the composition of the complex is $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (see Scheme 2).



3.5. X-ray powder diffraction

To verify the phase purity of the product, the PXRD pattern was recorded and was consistent with the corresponding simulated pattern calculated from the single-crystal X-ray diffraction (Fig. 11), indicating a pure phase for the bulk sample. It should be noted that the observation of a very small number of non-overlapping peaks of very low intensity is probably a result of the preferential orientation effect of the polycrystalline powder sample.

4. Conclusion

In summary, a new strontium coordination polymer has been synthesized under hydrothermal conditions and characterized by IR spectroscopy, Raman analysis, single-crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction and thermal analysis. The compound contains two distinct Sr^{II} centres, one eight-coordinate and the other nine-coordinate. It possesses a three-dimensional framework structure with two-dimensional inorganic layers pillared by BTEC^{4-} ligands. Vibrational studies confirmed the presence of carboxylate functional groups in the title compound. In addition, strontium oxide (SrO) was obtained by thermolysis of the powder sample at 1143 K.

Acknowledgements

This work was supported by the ‘Unité de recherche de Chimie de l’Environnement et Moléculaire Structurale’, CHEMS, Université des Frères Mentouri Constantine, Algeria. Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l’Agence Thématique de Recherche en Sciences et Techno-

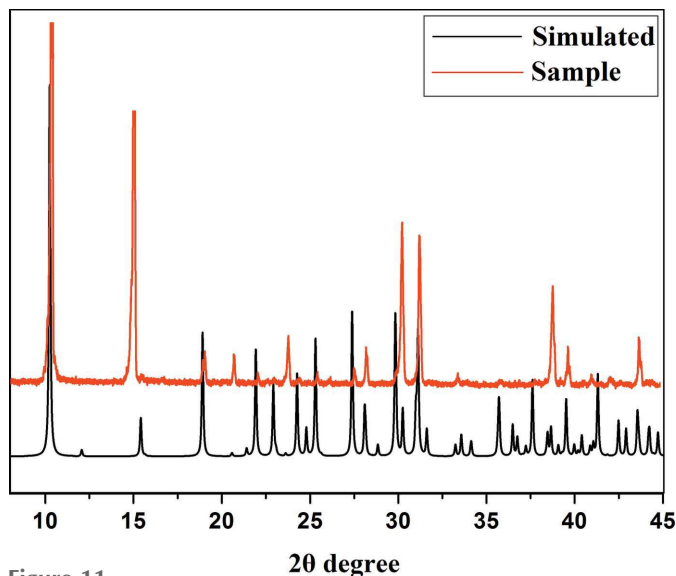


Figure 11
X-ray powder diffraction diagram of (I).

logie Algérie). In addition, the authors wish to acknowledge Professor Ali Kara (Thermodynamique et traitements de surface des Matériaux) for the thermogravimetric analysis and Laboratoire de Cristallographie, Université des Frères Mentouri, Algérie, for the IR and Raman measurements, and also the powder X-ray diffraction data collection.

References

- Balegronne, F., Hammouche, A., Guehria-Laïdoudi, A., Dahaoui, S. & Lecomte, C. (2011). *Acta Cryst.* **A67**, C371.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. & Serezhkin, V. N. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 1193.
- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- Bruker (2011). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Cañadillas-Delgado, L., Fabelo, O., Ruiz-Pérez, C., Delgado, F. S., Julve, M., Hernández Molina, M., Laz, M. M. & Lorenzo-Luis, P. (2006). *Cryst. Growth Des.* **6**, 87–93.
- Chen, B., Wang, L., Zapata, F., Qian, G. & Lobkovky, E. B. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6718–6719.
- Christgau, S., Stahl, K. & Andersen, J. E. T. (2006). *J. Coord. Chem.* **59**, 2023–2030.
- Dan, M., Cheetham, A. K. & Rao, C. N. R. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 8227–8238.
- Deacon, G. B. & Phillips, R. J. (1980). *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227–250.
- Diniz, R., De Abreu, H. A., De Almeida, W. B., Fernandes, N. G. & Sansiviero, M. T. C. (2004). *Spectrochim. Acta Part A*, **61**, 1747–1757.
- Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256–262.
- Fabelo, O., Cañadillas-Delgado, L., Delgado, F. S., Lorenzo-Luis, P., Laz, M. M., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. (2005). *Cryst. Growth Des.* **5**, 1163–1167.
- Fabelo, O., Cañadillas-Delgado, L., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C. & Julve, M. (2006). *CrystEngComm*, **8**, 338–345.
- Fabelo, O., Pasán, J., Lloret, F., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. (2007). *CrystEngComm*, **9**, 815–827.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Felix, O., Hosseini, M. W. & De Cian, A. (2001). *Solid State Sci.* **3**, 789–793.
- Férey, G. (2008). *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191–214.
- Ganesan, S. V., Lightfoot, P. & Natarajan, S. (2004). *Solid State Sci.* **6**, 757–762.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Karanović, L., Poleti, D., Bogdanović, G. A. & Spasojević-de Biré, A. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 911–913.
- Kumagai, H., Kepert, C. J. & Kurmoo, M. (2002). *Inorg. Chem.* **41**, 3410–3422.
- Liu, Y. F., Su, J. C., Li, W. H. & Wu, J. G. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 3890–3895.
- Liu, H. K., Tsao, T. H., Lin, C.-H. & Zima, V. (2010). *CrystEngComm*, **12**, 1044–1047.
- Lo, S.-H., Liu, H.-K., Zhan, J.-X., Lin, W.-C., Kao, C.-C., Lin, C.-H. & Zima, V. (2011). *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 1602–1605.
- Lu, L. K., Chen, Y. F., Liu, Y. H., Cheng, Y. W., Liao, R. T. & Wen, Y. S. (2005). *Cryst. Growth Des.* **5**, 403–405.
- Luo, F. & Batten, S. R. (2010). *Dalton Trans.* **39**, 4485–4488.
- Majunder, A., Gramlich, V., Rosair, G. M., Batten, S. R., Masuda, J. D., El Fallah, M. S., Ribas, J., Sutter, J.-P., Desplanches, C. & Mitra, S. (2006). *Cryst. Growth Des.* **6**, 2355–2360.
- Mathew, V., Joseph, J., Jacob, S. & Abraham, K. E. (2010). *Indian J. Pure Appl. Phys.* **49**, 21–24.
- Paul, B., Zimmermann, B., Fromm, K. M. & Janiak, C. (2004). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1650–1654.
- Ruiz-Pérez, C., Lorenzo-Luis, P., Hernández-Molina, M., Laz, M. M., Delgado, F. S., Gili, P. & Julve, M. (2004). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 3873–3879.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Singh, M., Kumar, D., Thomas, J. & Ramanan, A. (2010). *J. Chem. Sci.* **122**, 757–769.
- Wen, Y. H., Zhang, Q. W., He, Y. H. & Feng, Y. L. (2007). *Inorg. Chem. Commun.* **10**, 543–546.
- Williams, C. A., Blake, A. J., Wilson, C., Hubberstey, P. & Schroeder, M. (2008). *Cryst. Growth Des.* **8**, 911–922.
- Yang, E. C., Feng, W., Wang, J. Y. & Zhao, X. J. (2010). *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 308–316.
- Yang, J., Ma, J. F., Liu, Y. Y., Li, S. L. & Zheng, G. L. (2005). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2174–2180.
- Yu, X. Y., Lu, J., Yu, J. H., Zhang, X., Xu, J. Q. & Wang, T. G. (2007). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633**, 490–494.
- Zhang, W., He, W., Guo, X. R., Chen, Y. W., Wu, L. M. & Guo, D. C. (2015). *J. Alloys Compd.* **620**, 383–389.
- Zhang, N., Li, M. X., Wang, Z.-X., Shao, M. & Zhu, S. R. (2009). *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 8–14.
- Zhang, L. P., Ma, J. F., Yang, J., Pang, Y. Y. & Ma, J. C. (2010). *Inorg. Chem.* **49**, 1535–1550.
- Zhang, Z., Wojtas, L. & Zaworotko, M. J. (2011). *Cryst. Growth Des.* **11**, 1441–1445.
- Zhao, L.-M., Li, H.-H., Zhang, S.-Y., Zhang, Z.-J., Shi, W., Cheng, P., Liao, D.-A. & Yan, S.-P. (2010). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1983–1990.
- Zhong, G. Q. & Zhong, Q. (2014). *Green Chem. Lett. Rev.* **7**, 236–242.
- Zima, V., Svoboda, J., Benes, L., Melanova, K., Trchova, M. & Dybal, J. (2007). *J. Solid State Chem.* **180**, 929–939.

supporting information

Acta Cryst. (2017). **C73**, 369-375 [https://doi.org/10.1107/S2053229617003850]

A novel three-dimensional Sr^{II} coordination polymer based on benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate: hydrothermal synthesis, crystal structure and spectroscopic and thermal studies

Chahrazed Trifa, Samia Mokhtari, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren, Mhamed Boudraa and Hocine Merazig

Computing details

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

Poly[aqua(μ_{12} -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato)distrontium(II)]

Crystal data

[Sr₂(C₁₀H₂O₈)(H₂O)]
 $M_r = 443.37$
 Monoclinic, *C2/c*
 Hall symbol: -C 2yc
 $a = 8.1694$ (3) Å
 $b = 17.2478$ (5) Å
 $c = 7.7689$ (2) Å
 $\beta = 97.521$ (1)°
 $V = 1085.25$ (6) Å³
 $Z = 4$

$F(000) = 848$
 $D_x = 2.714$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 2975 reflections
 $\theta = 3.6$ – 29.9 °
 $\mu = 9.88$ mm⁻¹
 $T = 295$ K
 Cube, colorless
 $0.15 \times 0.14 \times 0.14$ mm

Data collection

Bruker APEXII
 diffractometer
 Graphite monochromator
 CCD rotation images, thin slices scans
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.570$, $T_{\max} = 0.746$
 5421 measured reflections

1576 independent reflections
 1350 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.025$
 $\theta_{\max} = 30.0$ °, $\theta_{\min} = 3.6$ °
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = -23 \rightarrow 24$
 $l = -10 \rightarrow 7$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$
 $wR(F^2) = 0.050$

$S = 1.05$
 1576 reflections
 101 parameters
 0 restraints

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

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0232P)^2 + 0.9793P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. Bond distances, angles etc. have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell esds are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

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

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sr1	0.00000	0.22191 (1)	-0.25000	0.0125 (1)
Sr2	0.00000	0.17126 (2)	0.25000	0.0177 (1)
O1	0.13337 (18)	0.12155 (9)	-0.0374 (2)	0.0176 (4)
O1W	0.00000	0.01583 (14)	0.25000	0.0256 (8)
O2	0.29995 (18)	0.16737 (9)	0.1860 (2)	0.0172 (4)
O3	0.5143 (2)	0.21210 (8)	-0.0560 (2)	0.0177 (4)
O4	0.7637 (2)	0.16316 (9)	-0.0831 (3)	0.0283 (6)
C1	0.2720 (3)	0.12313 (11)	0.0560 (3)	0.0124 (5)
C2	0.3962 (2)	0.06262 (11)	0.0233 (3)	0.0115 (5)
C3	0.3458 (3)	-0.01361 (11)	0.0457 (3)	0.0132 (5)
C4	0.5528 (2)	0.07662 (11)	-0.0234 (3)	0.0113 (5)
C5	0.6158 (3)	0.15688 (12)	-0.0566 (3)	0.0144 (6)
H1W	0.061 (5)	-0.009 (2)	0.322 (5)	0.049 (11)*
H3	0.24125	-0.02255	0.07657	0.0159*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0.0141 (1)	0.0104 (1)	0.0130 (1)	0.0000	0.0016 (1)	0.0000
Sr2	0.0199 (2)	0.0114 (1)	0.0246 (2)	0.0000	0.0136 (1)	0.0000
O1	0.0148 (7)	0.0176 (7)	0.0193 (8)	0.0055 (6)	-0.0015 (6)	0.0004 (6)
O1W	0.0271 (13)	0.0181 (12)	0.0310 (14)	0.0000	0.0014 (11)	0.0000
O2	0.0147 (7)	0.0164 (7)	0.0212 (8)	-0.0004 (6)	0.0048 (6)	-0.0069 (6)
O3	0.0238 (8)	0.0105 (7)	0.0192 (8)	0.0035 (6)	0.0039 (6)	0.0009 (6)
O4	0.0216 (9)	0.0179 (8)	0.0495 (12)	-0.0056 (7)	0.0200 (8)	-0.0037 (8)
C1	0.0133 (9)	0.0096 (8)	0.0152 (9)	0.0000 (7)	0.0053 (7)	0.0027 (8)
C2	0.0117 (9)	0.0087 (9)	0.0138 (9)	0.0027 (7)	0.0010 (7)	-0.0009 (7)
C3	0.0105 (9)	0.0119 (9)	0.0177 (10)	0.0004 (7)	0.0036 (7)	-0.0007 (8)
C4	0.0113 (9)	0.0100 (8)	0.0130 (9)	0.0011 (7)	0.0026 (7)	-0.0009 (7)
C5	0.0178 (10)	0.0121 (9)	0.0145 (10)	-0.0009 (8)	0.0062 (8)	-0.0012 (8)

Geometric parameters (Å, °)

Sr1—O1	2.5378 (15)	Sr2—O4 ⁱ	3.022 (2)
Sr1—O4 ⁱ	2.6627 (18)	Sr2—O4 ^{viii}	3.022 (2)
Sr1—O1 ⁱⁱ	2.5378 (15)	O1—C1	1.263 (3)
Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	2.6627 (18)	O2—C1	1.263 (3)
Sr1—O2 ^{iv}	2.5204 (15)	O3—C5	1.263 (3)
Sr1—O3 ^{iv}	2.6520 (15)	O4—C5	1.257 (3)
Sr1—O2 ^v	2.5204 (15)	O1W—H1W ^{vi}	0.82 (4)
Sr1—O3 ^v	2.6520 (15)	O1W—H1W	0.82 (4)
Sr2—O1	2.7467 (15)	C1—C2	1.500 (3)
Sr2—O1W	2.681 (2)	C2—C3	1.395 (3)
Sr2—O2	2.5642 (15)	C2—C4	1.396 (2)
Sr2—O1 ^{vi}	2.7467 (15)	C3—C4 ^{ix}	1.391 (3)
Sr2—O2 ^{vi}	2.5642 (15)	C4—C5	1.511 (3)
Sr2—O3 ^{iv}	2.5073 (15)	C3—H3	0.9300
Sr2—O3 ^{vii}	2.5073 (15)		
O1—Sr1—O4 ⁱ	72.56 (5)	O1 ^{vi} —Sr2—O2 ^{vi}	48.96 (5)
O1—Sr1—O1 ⁱⁱ	93.99 (5)	O1 ^{vi} —Sr2—O3 ^{iv}	138.32 (5)
O1—Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	77.32 (6)	O1 ^{vi} —Sr2—O3 ^{vii}	75.76 (5)
O1—Sr1—O2 ^{iv}	100.16 (5)	O1—Sr2—O4 ⁱ	64.30 (4)
O1—Sr1—O3 ^{iv}	76.99 (5)	O1 ^{vi} —Sr2—O4 ⁱ	113.88 (4)
O1—Sr1—O2 ^v	149.01 (5)	O2 ^{vi} —Sr2—O3 ^{iv}	99.62 (5)
O1—Sr1—O3 ^v	144.16 (5)	O2 ^{vi} —Sr2—O3 ^{vii}	82.82 (5)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O4 ⁱ	77.32 (6)	O2—Sr2—O4 ⁱ	110.62 (5)
O4 ⁱ —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	135.26 (5)	O2 ^{vi} —Sr2—O4 ⁱ	69.24 (5)
O2 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱ	133.24 (6)	O3 ^{iv} —Sr2—O3 ^{vii}	73.28 (5)
O3 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱ	66.86 (6)	O3 ^{iv} —Sr2—O3 ^{vii}	73.28 (5)
O2 ^v —Sr1—O4 ⁱ	83.78 (5)	O3 ^{iv} —Sr2—O4 ⁱ	63.14 (5)
O3 ^v —Sr1—O4 ⁱ	136.03 (6)	O3 ^{vii} —Sr2—O4 ⁱ	121.73 (5)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	72.56 (5)	O1W—Sr2—O4 ⁱ	87.35 (3)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O2 ^{iv}	149.01 (5)	Sr1—O1—Sr2	97.70 (5)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O3 ^{iv}	144.16 (5)	Sr1—O1—C1	129.46 (13)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O2 ^v	100.16 (5)	Sr2—O1—C1	86.99 (13)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O3 ^v	76.99 (5)	Sr2—O2—C1	95.37 (14)
O2 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	83.78 (5)	Sr1 ^{iv} —O2—Sr2	123.60 (6)
O3 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	136.03 (6)	Sr1 ^{iv} —O2—C1	131.33 (14)
O2 ^v —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	133.24 (6)	Sr1 ^{iv} —O3—C5	115.65 (14)
O3 ^v —Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	66.86 (6)	Sr2 ^{iv} —O3—C5	125.57 (14)
O2 ^{iv} —Sr1—O3 ^{iv}	66.52 (5)	Sr1 ^{iv} —O3—Sr2 ^{iv}	100.98 (5)
O2 ^{iv} —Sr1—O2 ^v	81.48 (5)	Sr1 ^x —O4—C5	152.44 (16)
O2 ^{iv} —Sr1—O3 ^v	75.41 (5)	H1W—O1W—H1W ^{vi}	117 (4)
O2 ^v —Sr1—O3 ^{iv}	75.41 (5)	Sr2—O1W—H1W ^{vi}	122 (3)
O3 ^{iv} —Sr1—O3 ^v	129.17 (4)	Sr2—O1W—H1W	122 (3)
O2 ^v —Sr1—O3 ^v	66.52 (5)	O2—C1—C2	120.0 (2)
O1—Sr2—O1W	71.81 (3)	O1—C1—C2	117.60 (18)
O1—Sr2—O2	48.96 (5)	O1—C1—O2	121.8 (2)

O1—Sr2—O1 ^{vi}	143.62 (5)	C1—C2—C3	114.66 (17)
O1—Sr2—O2 ^{vi}	129.81 (5)	C1—C2—C4	125.94 (18)
O1—Sr2—O3 ^{iv}	75.76 (5)	C3—C2—C4	119.40 (18)
O1—Sr2—O3 ^{vii}	138.32 (5)	C2—C3—C4 ^{ix}	122.0 (2)
O1W—Sr2—O2	88.50 (4)	C3 ^{ix} —C4—C5	118.22 (18)
O1 ^{vi} —Sr2—O1W	71.81 (3)	C2—C4—C5	123.18 (17)
O1W—Sr2—O2 ^{vi}	88.50 (4)	C2—C4—C3 ^{ix}	118.57 (18)
O1W—Sr2—O3 ^{iv}	143.36 (3)	O3—C5—O4	125.5 (2)
O1W—Sr2—O3 ^{vii}	143.36 (3)	O3—C5—C4	116.9 (2)
O1 ^{vi} —Sr2—O2	129.81 (5)	O4—C5—C4	117.60 (18)
O2—Sr2—O2 ^{vi}	177.00 (5)	C2—C3—H3	119.00
O2—Sr2—O3 ^{iv}	82.82 (5)	C4 ^{ix} —C3—H3	119.00
O2—Sr2—O3 ^{vii}	99.62 (5)		
O4 ⁱ —Sr1—O1—Sr2	-48.46 (5)	O3 ^{iv} —Sr2—O1—Sr1	-22.44 (5)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O1—Sr2	-123.84 (5)	O3 ^{vii} —Sr2—O1—Sr1	-65.44 (8)
O4 ⁱⁱⁱ —Sr1—O1—Sr2	165.04 (6)	Sr1—O1—C1—O2	71.4 (3)
O2 ^{iv} —Sr1—O1—Sr2	83.85 (5)	Sr2—O1—C1—O2	-26.1 (2)
O3 ^{iv} —Sr1—O1—Sr2	21.04 (5)	Sr1—O1—C1—C2	-117.14 (17)
O2 ^v —Sr1—O1—Sr2	-6.49 (12)	Sr2—O1—C1—C2	145.36 (18)
O3 ^v —Sr1—O1—Sr2	162.96 (6)	Sr2—O2—C1—O1	28.2 (2)
O4 ⁱ —Sr1—O1—C1	-140.91 (19)	Sr1 ^{iv} —O2—C1—O1	-117.1 (2)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O1—C1	143.72 (18)	Sr2—O2—C1—C2	-143.05 (17)
O4 ⁱⁱⁱ —Sr1—O1—C1	72.60 (18)	Sr1 ^{iv} —O2—C1—C2	71.6 (2)
O2 ^{iv} —Sr1—O1—C1	-8.60 (19)	Sr1 ^{iv} —O3—C5—C4	89.2 (2)
O3 ^{iv} —Sr1—O1—C1	-71.41 (18)	Sr1 ^{iv} —O3—C5—O4	-91.1 (3)
O2 ^v —Sr1—O1—C1	-98.93 (19)	Sr2 ^{iv} —O3—C5—O4	36.0 (3)
O3 ^v —Sr1—O1—C1	70.5 (2)	Sr2 ^{iv} —O3—C5—C4	-143.71 (16)
O3—Sr1 ^{iv} —O2—Sr2	-137.24 (8)	Sr1 ^x —O4—C5—C4	138.3 (3)
O3—Sr1 ^{iv} —O2—C1	-0.03 (18)	Sr1 ^x —O4—C5—O3	-41.4 (5)
O2—Sr1 ^{iv} —O3—C5	-90.66 (15)	O1—C1—C2—C3	-60.3 (3)
O1W—Sr2—O1—Sr1	140.26 (5)	O2—C1—C2—C3	111.3 (2)
O2—Sr2—O1—Sr1	-115.30 (7)	O2—C1—C2—C4	-67.7 (3)
O1 ^{vi} —Sr2—O1—Sr1	140.26 (6)	O1—C1—C2—C4	120.7 (2)
O1W—Sr2—O1—C1	-90.31 (11)	C1—C2—C4—C3 ^{ix}	178.8 (2)
O2—Sr2—O1—C1	14.14 (11)	C3—C2—C4—C5	177.8 (2)
O1 ^{vi} —Sr2—O1—C1	-90.31 (13)	C1—C2—C3—C4 ^{ix}	-178.9 (2)
O2 ^{vi} —Sr2—O1—C1	-162.27 (11)	C4—C2—C3—C4 ^{ix}	0.2 (3)
O3 ^{iv} —Sr2—O1—C1	106.99 (12)	C1—C2—C4—C5	-3.2 (4)
O3 ^{vii} —Sr2—O1—C1	63.99 (14)	C3—C2—C4—C3 ^{ix}	-0.2 (3)
O1—Sr2—O2—C1	-14.18 (11)	C2—C3—C4 ^{ix} —C5 ^{ix}	177.9 (2)
O1W—Sr2—O2—C1	52.79 (12)	C2—C3—C4 ^{ix} —C2 ^{ix}	-0.2 (3)
O1 ^{vi} —Sr2—O2—C1	117.43 (12)	C3 ^{ix} —C4—C5—O4	-8.0 (3)
O3 ^{iv} —Sr2—O2—C1	-91.54 (12)	C2—C4—C5—O3	-6.3 (3)
O3 ^{vii} —Sr2—O2—C1	-163.15 (12)	C2—C4—C5—O4	174.0 (2)

O1—Sr2—O2—Sr1 ^{iv}	135.00 (10)	C3 ^{ix} —C4—C5—O3	171.7 (2)
O2 ^{vi} —Sr2—O1—Sr1	68.30 (7)		

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

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O1 ^{xi}	0.82 (4)	2.27 (4)	3.010 (2)	151 (4)
C3—H3...O4 ^{ix}	0.9300	2.4300	2.758 (3)	101.00

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



Synthesis, crystal structure, and thermal properties of poly[aqua(μ_5 -2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylato)strontium]

Samia Mokhtari,^a Chahrazed Trifa,^a Sofiane Bouacida,^{a,b,*} Chaouki Boudaren,^a Mohammed S.M. Abdelbaky^c and Santiago García-Granda^c

Received 23 January 2020

Accepted 12 February 2020

Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; coordination polymer; hydrothermal synthesis; thermal analysis.

CCDC reference: 1890785

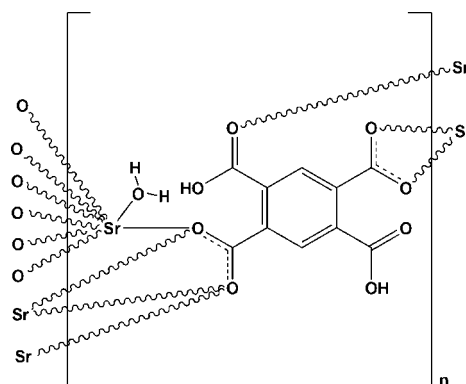
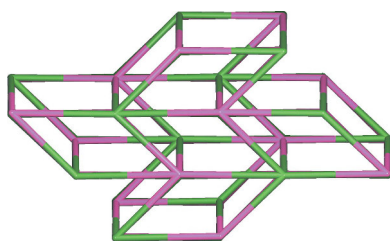
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri Constantine, 25000, Algeria, ^bDépartement Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université Oum El Bouaghi 04000, Algeria, and ^cDepartamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo-CINN, 33006 Oviedo, Spain. *Correspondence e-mail: Bouacida_Sofiane@yahoo.fr

A coordination polymer formulated as $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (H_4BTEC = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$), was synthesized hydrothermally and characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermal analysis. Its crystal structure is made up of a zigzag inorganic chain formed by edge-sharing of $[\text{SrO}_8]$ polyhedra running along $[001]$. Adjacent chains are connected to each other *via* the carboxylate groups of the ligand, resulting in a double-layered network extending parallel to (100) . $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds of medium-to-weak strength between the layers consolidate the three-dimensional structure. One of the carboxylic OH functions was found to be disordered over two sets of sites with half-occupancy.

1. Chemical context

In recent years, the self-assembly of coordination polymers (CP) and crystal engineering of metal–organic coordination frameworks have attracted great interest because of their varied molecular topologies and the potential applications of these polymers as functional materials (Pan *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2011; Du *et al.*, 2014). Derivatives of aromatic tetracarboxylic acids such as 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H_4BTEC , commonly known as pyromellitic acid) and their deprotonated forms ($\text{H}_n\text{BTEC}^{(4-n)-}$) belong to an important family of polycarboxylate O-donor ligands, which have been used extensively to prepare CPs (Liu *et al.*, 2009). The variations in the possible binding modes of its four potentially coordinating carboxylic/carboxylate groups, along with the different coordination preferences of the metal ions, gives rise to a great variety of crystal structures.



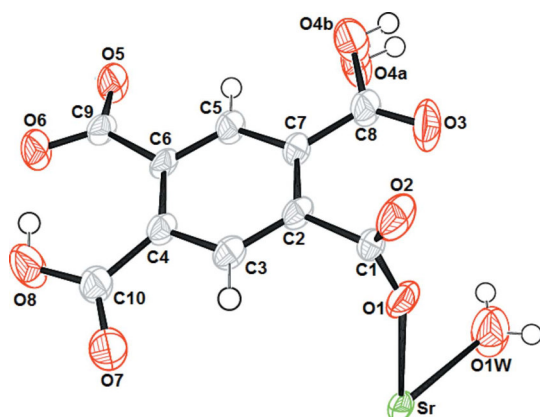


Figure 1
The asymmetric unit of (I), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (Hydroxy atom O4 is disordered with a 0.5:0.5 ratio.)

In this communication, we report on the synthesis of $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]$, (I), along with its characterization by single-crystal and powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray fluorescence, and thermal analysis.

2. Structural commentary

The asymmetric unit of compound (I) comprises one Sr^{II} atom, one doubly deprotonated $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ anion and one coordinating water molecule O1W (Fig. 1). The Sr^{II} atom is bonded to eight oxygen atoms, seven of them coming from five carboxylate or carboxylic groups of five different $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$

Table 1
Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{O1W}-\text{H1W}\cdots\text{O3}^{\text{i}}$	0.83	2.25	3.0666 (3)	170
$\text{O1W}-\text{H2W}\cdots\text{O3}^{\text{ii}}$	0.83	2.04	2.864 (4)	171
$\text{O4A}-\text{H4A}\cdots\text{O5}^{\text{iii}}$	0.82	1.92	2.68 (2)	152
$\text{O4B}-\text{H4B}\cdots\text{O5}^{\text{iii}}$	0.82	1.89	2.696 (16)	166
$\text{O8}-\text{H8}\cdots\text{O6}$	0.82	1.59	2.400 (3)	169
$\text{C6}-\text{H6}\cdots\text{O4A}^{\text{iii}}$	0.93	2.32	3.240 (18)	169
$\text{C6}-\text{H6}\cdots\text{O4B}^{\text{iii}}$	0.93	2.39	3.298 (14)	166

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

ligands, and one oxygen atom from the water molecule. The resulting coordination polyhedron around the alkaline earth cation may be described as a distorted bicapped prism (Fig. 2a). The $\text{Sr}-\text{O}$ bond lengths span the range 2.4915 (19)–2.8239 (19) \AA for carboxylate/carboxylic acid groups, and the $\text{Sr}-\text{O}_{(\text{water})}$ bond length is 2.520 (3) \AA . These distances are comparable to those reported in other strontium–carboxylate complexes (He *et al.*, 2014). The $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ anion has a bridging character and connects five Sr^{II} atoms (Fig. 2b) whereby three different coordination modes are realized. The carboxylate group (O1–C1–O2) adopts both a bis-monodentate bridging mode to two Sr^{II} atoms and a bidentate chelating mode to a third Sr^{II} atom; the carboxylic group (O7/C10/O8/H8) is monodentately bound through O7 to a fourth Sr^{II} atom and shows an intramolecular $\text{O8}-\text{H8}\cdots\text{O6}$ hydrogen bond (Table 1); the carboxylate group (O5/C9/O6) exhibits a bidentate chelating mode to a fifth Sr^{II} atom. The carboxylic group (O3/C8/O4/H4) has a disordered hydroxyl

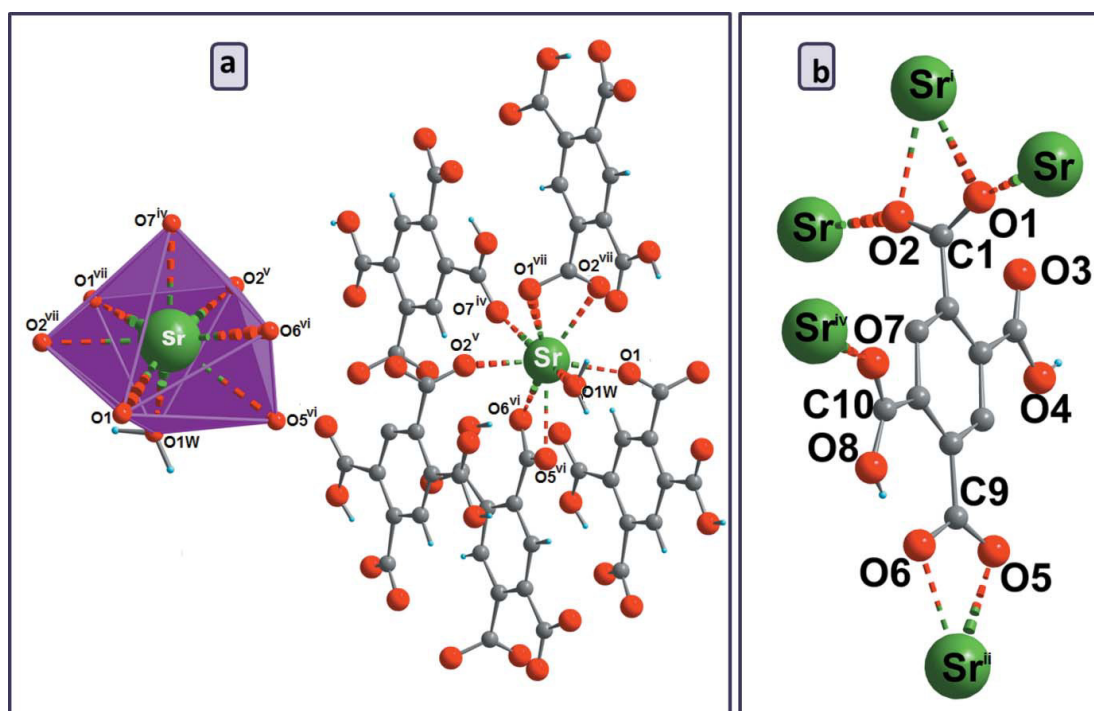


Figure 2
(a) Perspective view of the coordination environment of Sr^{II} and (b) coordination modes of the $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ anion in (I). [Symmetry codes: (i) $x, -y + 2, z - \frac{1}{2}$; (ii) $x, -y + 1, z - \frac{3}{2}$; (iv) $-x + \frac{3}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 2$; (v) $x, y, z + 1$; (vi) $x, -y + 1, z + \frac{1}{2}$; (vii) $x, -y + 2, z + \frac{1}{2}$]

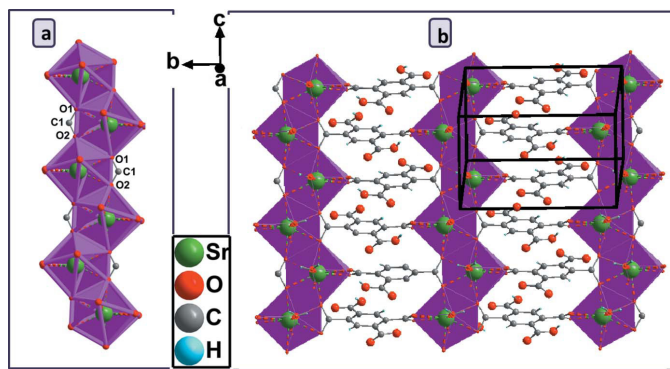


Figure 3
(a) View of the inorganic chain and (b) the two-dimensional layer structure in the crystal structure of (I).

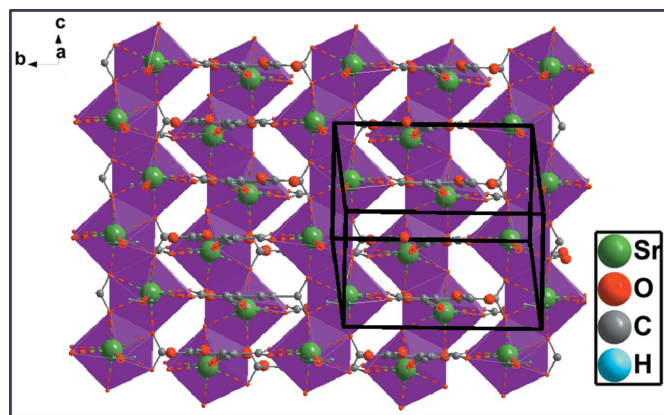


Figure 6
View of the double-layered network along the *a* axis.

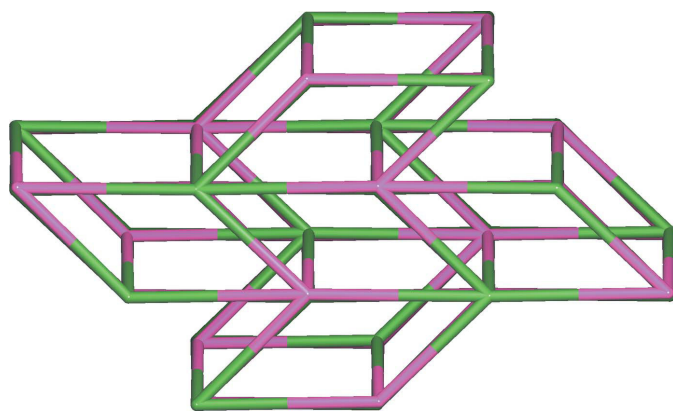


Figure 4
The uninodal five-connected net for (I).

group and does not bind to a cation. The $[\text{SrO}_8]$ polyhedra share edges through (O1–O2), thus forming an infinite zigzag chain running parallel to [001] (Fig. 3*a*). These chains are further connected through the carboxylate groups (O1/C1/O2 and O5/C9/O6) into double layers parallel to (100) that are stacked along [100] (Fig. 3*b*). A topological analysis (Blatov *et al.*, 2014) revealed that the overall structure of the coordination polymer (I) can be defined as a uninodal five-connected net with the Schläfli symbol $\{4^8.6^2\}$, and the vertex symbols of Sr^{II} and $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ node is $[4.4.4.4.4.4.4.6(3).6(3)]$ (Fig. 4).

3. Supramolecular features

In the crystal structure of (I), neighbouring layers are linked to each other along the stacking direction by intermolecular O–H...O hydrogen bonds of medium-to-weak strength involving the coordinating water molecule with the carbonyl O atom (O3) of the non-coordinating carboxylic acid group as acceptor, as well as the disordered O4–H4 function of this carboxylic acid group and carboxylate O atom O4 as an acceptor group (Table 1). The hydrogen-bonding scheme is completed by two weak intermolecular C–H...O interactions involving aromatic H atoms (Table 1). Based on the connectivity of these hydrogen bonds, four different motifs (Etter *et al.*, 1990) can be distinguished, *viz.* $R_2^2(8)$, $R_2^2(10)$, $R_2^2(13)$ and $R_2^2(15)$ (Fig. 5), leading to a three-dimensional supramolecular structure (Figs. 6, 7).

4. Crystal morphology and characterization

SEM images show the appearance of the microcrystalline powder, while EDX measurements provided qualitative confirmation about the presence of all non-hydrogen atoms (Fig. 8). The FT-IR spectrum of complex (I) (Fig. S1 in the supporting information) shows broad absorption bands near 3440 cm^{-1} , which are assigned to O–H stretching vibrations of the –COOH groups and water molecules, respectively. The

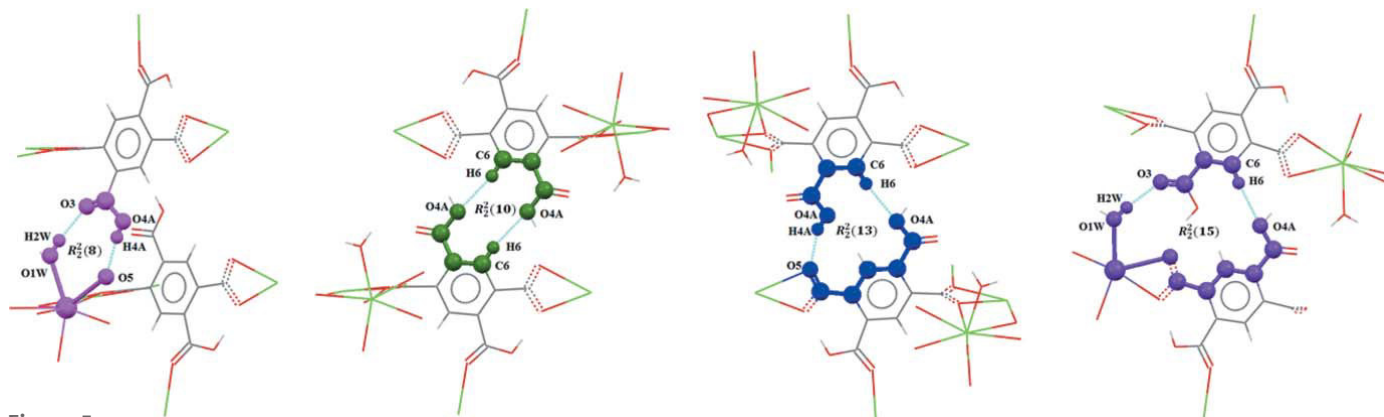


Figure 5
The hydrogen-bonded-ring patterns found in (I).

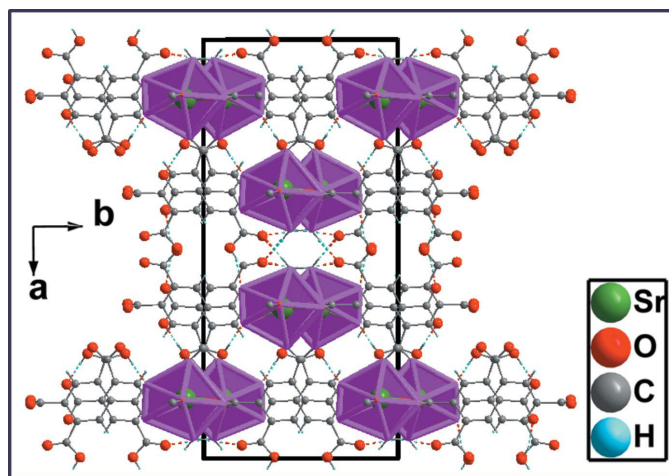


Figure 7
Projection of the three-dimensional structure along [001] axis with hydrogen-bonding interactions shown as dashed lines.

bands located at 3164 cm^{-1} can be attributed to aromatic C–H stretching vibration. In addition, the symmetric [$\nu_s(\text{OCO}) =$

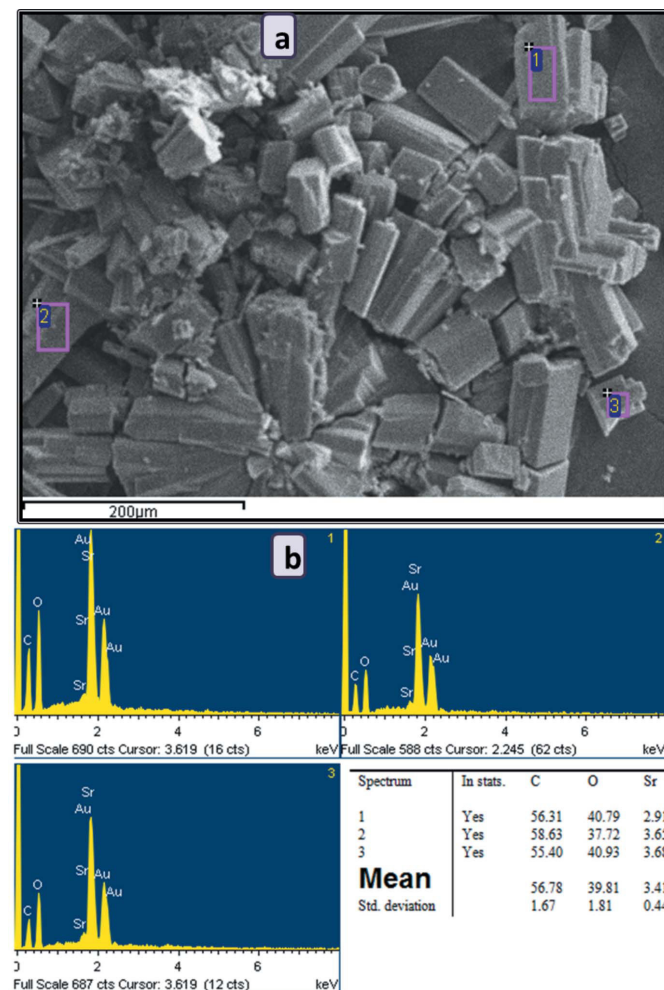


Figure 8
(a) SEM images and (b) a typical EDX spectrum with a table of the quantitative analysis results for Sr, O and C (in at%).

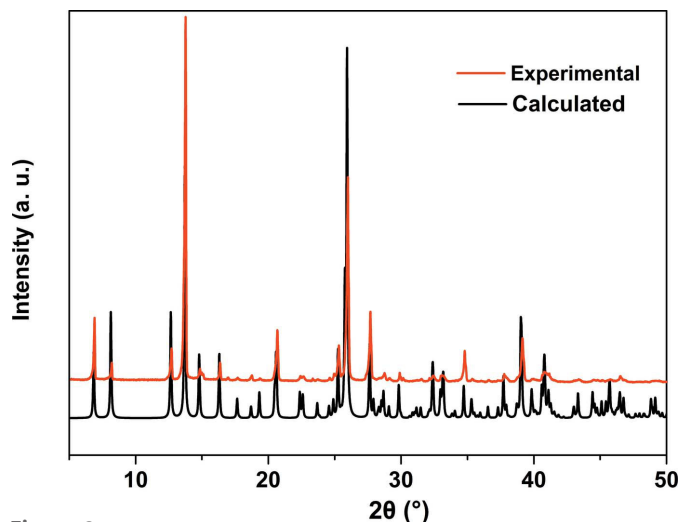


Figure 9
Powder XRD patterns of (I) compared with the calculated one.

1414 and 1346 cm^{-1}] and asymmetric [$\nu_{as}(\text{OCO}) = 1626$ and 1533 cm^{-1}] stretching vibrations in (I) can be attributed to the split of the absorption bands of the carboxylate groups. The $\Delta(\nu_{as}-\nu_s)$ values of $187\text{--}212\text{ cm}^{-1}$ indicate that some of the carboxylate groups are monodentate and bridging to the Sr^{II} atoms. A strong absorption at 1731 cm^{-1} confirms the presence of the carboxylic acid function. All these results are in agreement with the crystallographic data.

Plots of the experimental and simulated powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the title compound are shown in Fig. 9, revealing a good match and thus phase purity and repeatable synthesis. TG/DTG, SDTA curves and the mass spectrometry analysis are depicted in Fig. 10a. TG/DTG curves of (I) reveal a total mass loss of ca 60.5% (calc. 58.1%) from room temperature up to 1273 K, with SrO as the final product. The mass loss of (I), under a dry N_2 atmosphere, proceeds in four steps. The first one, between 298 and 550 K with a mass loss of ca 5.2% (cal. 5.0%), is associated with an endothermic reaction (491 K in the SDTA curve) and corresponds to the loss of the coordinating water molecule. The second step, between 557 and 719 K with a mass loss of ca 22.1% (calc. 25.7%) and an endothermic reaction (peak at 609 K), is attributed to the beginning of the decomposition of the $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ ligand. The third step, between 706 and 908 K with a mass loss of about 15.3% is exothermic (peak at 882 K), and may be attributed to the complete decomposition of the organic anion. The fourth step, between 908 and 1147 K with a mass loss of 17.9% is also exothermic (peak at 1121 K), and may be due to another evaporation of trapped organic moieties. The associated mass spectrometry m/z 18 (H_2O), 44 (CO_2), and 76 (C_6H_4) curves (Fig. 10b) are in agreement with the TG/DTG data. The m/z 18 curve has four maxima, the first and second maxima at 565 and 639 K correspond to the loss of the coordinating water molecules. The third maximum at 682 K coincides with the m/z 44 and 76 curves, which is attributed to the first decomposition step of the organic anion, and the last maximum at 806 K coincides with the second maximum of m/z 44 and 76.

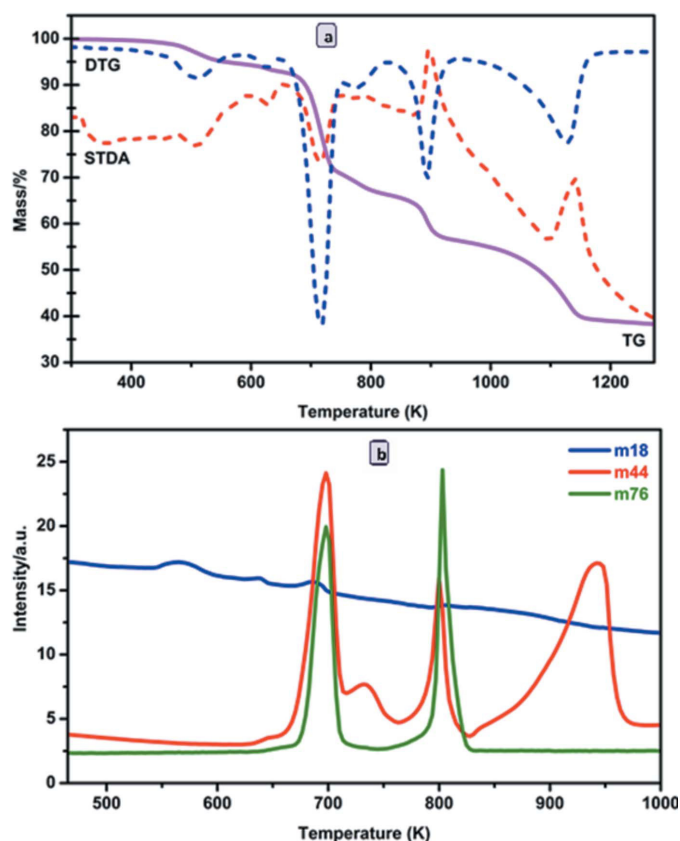


Figure 10 (a) TG–DTG–SDTA curves and (b) m/z 18 (H_2O), m/z 44 (CO_2) and m/z 76 (C_6H_4) MS signals for (I).

5. Database survey

A search of the Cambridge Structural Database (CSD, version 5.40, update November 2018; Groom *et al.*, 2016) resulted in 196 hits for the $(\text{H}_4\text{BTEC})^{2-}$ dianion. To the best of our knowledge, there are only two alkaline earth coordination polymers made up from the $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ dianion, *viz.* $\text{Ba}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5)_n$ (Dale *et al.*, 2003) and $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Balegroune *et al.*, 2011). In the Ba compound, the alkaline earth cation displays a monocapped square-antiprismatic coordination environment, and the coordination mode of the $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ ligand is monodentate to four cations at a time. The Sr compound is based on $[\text{SrO}_8]$ and $[\text{SrO}_6]$ polyhedra sharing edges, with the two independent $(\text{H}_2\text{BTEC})^{2-}$ ligands coordinating to five- and six-metal cations, respectively. Compound (I) with its layered structure has a different set-up and is not comparable with these two previously reported structures.

6. Synthesis and crystallization

6.1. Synthesis

Chemicals were purchased from commercial sources and used without any further purification. Compound (I) was synthesized under hydrothermal conditions. 0.26 g (1 mmol) of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.25 g (1 mmol) of pyromellitic acid (H_4BTEC)

Table 2

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[\text{Sr}(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})]$
M_r	357.77
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Temperature (K)	295
a, b, c (Å)	25.8191 (7), 11.9726 (3), 7.1467 (2)
β (°)	90.662 (2)
V (Å ³)	2209.05 (10)
Z	8
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	4.93
Crystal size (mm)	0.23 × 0.14 × 0.10
Data collection	
Diffractometer	Oxford Diffraction Xcalibur, Ruby, Gemini
Absorption correction	Multi-scan (<i>CrysAlis PRO</i> ; Oxford Diffraction, 2015)
T_{\min} , T_{\max}	0.833, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	16106, 3417, 2700
R_{int}	0.045
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.734
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.043, 0.086, 1.08
No. of reflections	3417
No. of parameters	199
No. of restraints	2
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.70, -0.41

Computer programs: *CrysAlis CCD* (Oxford Diffraction, 2015), *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2015), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *ORTEP-3 for Windows* and *WinGX* (Farrugia, 2012) and *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001).

and 0.04 g (1 mmol) of NaOH were dissolved in water (13 ml). The reaction mixture was stirred at room temperature to homogeneity and then placed in a Teflon-lined stainless vessel (40 ml) and heated to 433 K for 3 d under autogenous pressure, and afterwards cooled to room temperature. The resulting product of plate-like single crystals and microcrystalline powder was filtered off, washed thoroughly with distilled water, and finally air-dried at room temperature.

6.2. Experimental details

Powder X-ray diffraction patterns were recorded on a Philips X'pert diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The samples were gently ground in an agate mortar in order to minimize the preferred orientation. All data were collected at room temperature over the 2θ angular range of 4–60° with a step of 0.01° and a counting time of 1.5 s per step. IR spectra were recorded with a JASCO FTIR-6300 spectrometer in the region 4000–600 cm⁻¹. SEM micrographs and X-ray microanalysis (SEM/EDX) were recorded by using a JEOL-6610LV scanning electron microscope operating at 30 kV coupled with an Oxford X-Max microanalysis system (EDX). A Mettler-Toledo TGA/SDTA851e was used for the thermal analysis in a nitrogen dynamic atmosphere (50 ml min⁻¹) at a heating rate of 10 K min⁻¹. In this case, *ca* 10 mg of a powder sample were thermally treated, and blank runs were performed with the empty crucible.

7. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. C-bound hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined with $C-H = 0.93 \text{ \AA}$ and $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(C)$. The hydrogen atoms of the water molecule and of the carboxylic groups were located in a difference-Fourier map and were refined with $O-H = 0.93$ and 0.92 \AA , respectively, and with $U_{\text{iso}}(H) = 1.5U_{\text{eq}}(O)$. One of the carboxylic OH functions (O4–H4) was found to be disordered over two sets of sites of equal occupancy.

Funding information

We acknowledge the financial support from the DG-RSDT – MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Algérie), the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2016–78155-C2–1-R and FPI grant BES-2011–046948 to MSMA), Gobierno del Principado de Asturias (GRUPIN14–060) and FEDER.

References

- Balegroune, F., Hammouche, A., Guehria-Laïdoudi, A., Dahaoui, S. & Lecomte, C. (2011). *Acta Cryst.* **A67**, C371.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. & Proserpio, D. M. (2014). *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576–3586.
- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- Dale, S. H., Elsegood, M. R. J. & Kainth, S. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, m505–m508.
- Du, M., Li, C.-P., Chen, M., Ge, Z.-W., Wang, X., Wang, L. & Liu, C.-S. (2014). *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10906–10909.
- Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256–262.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- He, Y. P., Tan, Y. X. & Zhang, J. (2014). *J. Mater. Chem.* **C2**, 4436–4440.
- Jiang, H.-L., Liu, B., Lan, Y.-Q., Kuratani, K., Akita, T., Shioyama, H., Zong, F. & Xu, Q. (2011). *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11854–11857.
- Liu, H.-K., Tsao, T., Zhang, Y.-T. & Lin, C. H. (2009). *CrystEngComm*, **11**, 1462–1468.
- Oxford Diffraction (2015). *CrysAlis PRO*, *CrysAlis CCD* and *CrysAlis RED*. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England.
- Pan, L., Sander, M.-B., Huang, X.-Y., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B. & Johnson, J.-K. (2004). *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1308–1309.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

supporting information

Acta Cryst. (2020). E76, 354-359 [https://doi.org/10.1107/S2056989020002005]

Synthesis, crystal structure, and thermal properties of poly[aqua(μ_5 -2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylato)strontium]

Samia Mokhtari, Chahrazed Trifa, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren, Mohammed S.M. Abdelbaky and Santiago García-Granda

Computing details

Data collection: *CrysAlis CCD* (Oxford Diffraction, 2015); cell refinement: *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2015); data reduction: *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2015); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

Poly[aqua(μ_5 -2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylato)strontium]

Crystal data

[Sr(C₁₀H₄O₈)(H₂O)]
 $M_r = 357.77$
 Monoclinic, *C2/c*
 Hall symbol: -C 2yc
 $a = 25.8191$ (7) Å
 $b = 11.9726$ (3) Å
 $c = 7.1467$ (2) Å
 $\beta = 90.662$ (2)°
 $V = 2209.05$ (10) Å³
 $Z = 8$

$F(000) = 1408$
 $D_x = 2.151$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 5087 reflections
 $\theta = 2.9$ – 30.9 °
 $\mu = 4.93$ mm⁻¹
 $T = 295$ K
 Prism, colorless
 $0.23 \times 0.14 \times 0.10$ mm

Data collection

Oxford Diffraction Xcalibur, Ruby, Gemini diffractometer
 Radiation source: fine-focus sealed X-ray tube, Enhance (Mo) X-ray Source
 Graphite monochromator
 Detector resolution: 10.2673 pixels mm⁻¹
 CCD rotation images, thick slices scans
 Absorption correction: multi-scan (*CrysAlis Pro*; Oxford Diffraction, 2015)

$T_{\min} = 0.833$, $T_{\max} = 1.000$
 16106 measured reflections
 3417 independent reflections
 2700 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.045$
 $\theta_{\max} = 31.5$ °, $\theta_{\min} = 2.9$ °
 $h = -36 \rightarrow 37$
 $k = -17 \rightarrow 16$
 $l = -9 \rightarrow 10$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$
 $wR(F^2) = 0.086$
 $S = 1.08$

3417 reflections
 199 parameters
 2 restraints
 0 constraints
 Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0329P)^2 + 3.281P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.007$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.70 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

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

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
C1	0.86646 (10)	0.8405 (2)	0.6041 (4)	0.0220 (5)	
C2	0.86705 (10)	0.7142 (2)	0.6075 (3)	0.0212 (5)	
C3	0.82120 (11)	0.6600 (2)	0.6499 (4)	0.0245 (6)	
H3	0.7921	0.703	0.6754	0.029*	
C4	0.81681 (10)	0.5436 (2)	0.6561 (4)	0.0222 (5)	
C5	0.86102 (10)	0.4787 (2)	0.6146 (3)	0.0206 (5)	
C6	0.90708 (11)	0.5344 (2)	0.5760 (4)	0.0252 (6)	
H6	0.9366	0.4923	0.5527	0.03*	
C7	0.91076 (11)	0.6508 (2)	0.5708 (4)	0.0240 (6)	
C8	0.96109 (11)	0.7054 (2)	0.5286 (4)	0.0310 (6)	
C9	0.86422 (11)	0.3525 (2)	0.6049 (4)	0.0253 (6)	
C10	0.76333 (11)	0.5051 (2)	0.7169 (4)	0.0290 (6)	
O1	0.86950 (8)	0.89053 (15)	0.7574 (3)	0.0306 (5)	
O2	0.86043 (9)	0.88916 (15)	0.4518 (3)	0.0346 (5)	
O1W	0.95292 (11)	0.9470 (2)	1.1096 (5)	0.0641 (8)	
H2W	0.9779 (14)	0.908 (4)	1.077 (7)	0.096*	
H1W	0.959 (2)	1.012 (2)	1.076 (7)	0.096*	
O3	0.96836 (9)	0.80320 (18)	0.5342 (5)	0.0607 (8)	
O4A	1.0004 (6)	0.6356 (8)	0.533 (7)	0.049 (6)	0.50 (7)
H4A	1.0275	0.6705	0.5217	0.073*	0.50 (7)
O4B	0.9931 (6)	0.6371 (9)	0.438 (6)	0.044 (4)	0.50 (7)
H4B	1.022	0.6653	0.4338	0.066*	0.50 (7)
O5	0.90652 (8)	0.30446 (16)	0.5932 (3)	0.0361 (5)	
O6	0.82258 (8)	0.29547 (16)	0.6041 (3)	0.0393 (5)	
O7	0.73445 (9)	0.57112 (19)	0.7873 (4)	0.0531 (7)	
O8	0.74913 (10)	0.40310 (19)	0.7001 (5)	0.0699 (10)	
H8	0.7727	0.3666	0.6541	0.105*	
Sr	0.85719 (2)	0.90596 (2)	1.10167 (3)	0.02469 (9)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0257 (14)	0.0109 (11)	0.0295 (13)	0.0010 (9)	0.0059 (11)	0.0014 (10)
C2	0.0295 (14)	0.0118 (11)	0.0222 (12)	0.0040 (10)	-0.0010 (11)	0.0013 (10)
C3	0.0274 (14)	0.0143 (12)	0.0318 (14)	0.0049 (10)	0.0014 (11)	0.0000 (11)

C4	0.0276 (14)	0.0143 (12)	0.0247 (13)	0.0012 (10)	0.0004 (11)	0.0000 (10)
C5	0.0283 (13)	0.0089 (10)	0.0247 (12)	0.0030 (10)	0.0017 (10)	-0.0009 (10)
C6	0.0272 (14)	0.0132 (12)	0.0352 (15)	0.0028 (10)	0.0025 (11)	0.0009 (11)
C7	0.0288 (14)	0.0114 (12)	0.0321 (14)	0.0007 (10)	0.0050 (11)	0.0014 (10)
C8	0.0293 (15)	0.0159 (13)	0.0479 (18)	0.0019 (11)	0.0065 (13)	0.0005 (12)
C9	0.0360 (16)	0.0126 (12)	0.0276 (13)	0.0001 (11)	0.0051 (12)	0.0004 (11)
C10	0.0270 (14)	0.0197 (13)	0.0405 (16)	0.0008 (11)	0.0028 (12)	-0.0007 (12)
O1	0.0493 (13)	0.0143 (9)	0.0283 (10)	-0.0005 (8)	0.0061 (9)	-0.0026 (8)
O2	0.0604 (15)	0.0153 (9)	0.0281 (10)	0.0013 (9)	-0.0010 (10)	0.0045 (8)
O1W	0.0398 (15)	0.0346 (14)	0.118 (3)	0.0015 (12)	0.0062 (16)	-0.0016 (17)
O3	0.0397 (13)	0.0185 (11)	0.124 (3)	-0.0074 (10)	0.0248 (14)	-0.0081 (13)
O4A	0.028 (3)	0.016 (2)	0.103 (18)	0.005 (2)	0.017 (6)	0.011 (5)
O4B	0.030 (4)	0.024 (3)	0.079 (12)	0.004 (2)	0.017 (5)	0.004 (4)
O5	0.0336 (11)	0.0132 (9)	0.0617 (14)	0.0025 (8)	0.0069 (10)	-0.0006 (9)
O6	0.0342 (11)	0.0135 (9)	0.0704 (15)	-0.0028 (8)	0.0131 (10)	-0.0022 (10)
O7	0.0299 (12)	0.0283 (12)	0.102 (2)	0.0011 (10)	0.0166 (13)	-0.0157 (13)
O8	0.0455 (15)	0.0218 (12)	0.143 (3)	-0.0086 (10)	0.0482 (17)	-0.0161 (14)
Sr	0.03497 (15)	0.01095 (12)	0.02837 (14)	-0.00125 (10)	0.01032 (10)	-0.00039 (10)

Geometric parameters (Å, °)

C1—O2	1.243 (3)	C10—O7	1.201 (3)
C1—O1	1.251 (3)	C10—O8	1.280 (3)
C1—C2	1.512 (3)	O1—Sr	2.4915 (19)
C1—Sr ⁱ	3.045 (3)	O1—Sr ⁱ	2.6959 (19)
C2—C3	1.386 (4)	O2—Sr ⁱⁱⁱ	2.510 (2)
C2—C7	1.388 (4)	O2—Sr ⁱ	2.6785 (19)
C3—C4	1.400 (4)	O1W—Sr	2.520 (3)
C3—H3	0.93	O1W—H2W	0.830 (19)
C4—C5	1.415 (3)	O1W—H1W	0.826 (19)
C4—C10	1.524 (4)	O4A—H4A	0.82
C5—C6	1.394 (4)	O4B—H4B	0.82
C5—C9	1.516 (4)	O5—Sr ⁱⁱ	2.8238 (19)
C6—C7	1.397 (3)	O6—Sr ⁱⁱ	2.572 (2)
C6—H6	0.93	O7—Sr ^{iv}	2.519 (2)
C7—C8	1.488 (4)	O8—H8	0.82
C8—O3	1.187 (3)	Sr—O2 ^v	2.510 (2)
C8—O4A	1.314 (12)	Sr—O7 ^{iv}	2.519 (2)
C8—O4B	1.337 (12)	Sr—O6 ^{vi}	2.572 (2)
C9—O5	1.238 (3)	Sr—O2 ^{vii}	2.6785 (19)
C9—O6	1.273 (3)	Sr—O1 ^{vii}	2.6959 (19)
C9—Sr ⁱⁱ	3.099 (3)	Sr—O5 ^{vi}	2.8239 (19)
O2—C1—O1	123.3 (2)	C1—O2—Sr ⁱⁱⁱ	155.89 (18)
O2—C1—C2	119.0 (2)	C1—O2—Sr ⁱ	94.78 (16)
O1—C1—C2	117.7 (2)	Sr ⁱⁱⁱ —O2—Sr ⁱ	108.93 (7)
O2—C1—Sr ⁱ	61.23 (14)	Sr—O1W—H2W	131 (4)
O1—C1—Sr ⁱ	62.05 (13)	Sr—O1W—H1W	112 (4)

C2—C1—Sr ⁱ	176.01 (17)	H2W—O1W—H1W	107 (5)
C3—C2—C7	118.9 (2)	C8—O4A—H4A	109.5
C3—C2—C1	117.6 (2)	C8—O4B—H4B	109.5
C7—C2—C1	123.5 (2)	C9—O5—Sr ⁱⁱ	90.82 (16)
C2—C3—C4	122.9 (2)	C9—O6—Sr ⁱⁱ	102.06 (16)
C2—C3—H3	118.6	C10—O7—Sr ^{iv}	142.5 (2)
C4—C3—H3	118.6	C10—O8—H8	109.5
C3—C4—C5	118.3 (2)	O1—Sr—O2 ^v	167.19 (7)
C3—C4—C10	112.6 (2)	O1—Sr—O7 ^{iv}	116.75 (9)
C5—C4—C10	129.0 (2)	O2 ^v —Sr—O7 ^{iv}	73.47 (9)
C6—C5—C4	118.1 (2)	O1—Sr—O1W	84.28 (10)
C6—C5—C9	114.9 (2)	O2 ^v —Sr—O1W	88.39 (10)
C4—C5—C9	127.0 (2)	O7 ^{iv} —Sr—O1W	153.66 (10)
C5—C6—C7	122.7 (2)	O1—Sr—O6 ^{vi}	89.16 (7)
C5—C6—H6	118.6	O2 ^v —Sr—O6 ^{vi}	85.74 (7)
C7—C6—H6	118.6	O7 ^{iv} —Sr—O6 ^{vi}	76.84 (7)
C2—C7—C6	119.0 (2)	O1W—Sr—O6 ^{vi}	121.57 (8)
C2—C7—C8	120.8 (2)	O1—Sr—O2 ^{vii}	70.61 (6)
C6—C7—C8	120.2 (2)	O2 ^v —Sr—O2 ^{vii}	118.11 (5)
O3—C8—O4A	120.3 (7)	O7 ^{iv} —Sr—O2 ^{vii}	93.44 (8)
O3—C8—O4B	121.4 (6)	O1W—Sr—O2 ^{vii}	78.18 (9)
O3—C8—C7	124.4 (3)	O6 ^{vi} —Sr—O2 ^{vii}	150.91 (7)
O4A—C8—C7	113.1 (5)	O1—Sr—O1 ^{vii}	117.32 (5)
O4B—C8—C7	112.1 (5)	O2 ^v —Sr—O1 ^{vii}	70.04 (6)
O5—C9—O6	119.8 (2)	O7 ^{iv} —Sr—O1 ^{vii}	83.01 (7)
O5—C9—C5	121.0 (2)	O1W—Sr—O1 ^{vii}	72.76 (8)
O6—C9—C5	119.2 (2)	O6 ^{vi} —Sr—O1 ^{vii}	152.13 (7)
O5—C9—Sr ⁱⁱ	65.65 (14)	O2 ^{vii} —Sr—O1 ^{vii}	48.19 (6)
O6—C9—Sr ⁱⁱ	54.25 (13)	O1—Sr—O5 ^{vi}	81.37 (6)
C5—C9—Sr ⁱⁱ	173.12 (18)	O2 ^v —Sr—O5 ^{vi}	86.56 (7)
O7—C10—O8	119.3 (3)	O7 ^{iv} —Sr—O5 ^{vi}	121.96 (7)
O7—C10—C4	119.3 (3)	O1W—Sr—O5 ^{vi}	74.46 (8)
O8—C10—C4	121.4 (2)	O6 ^{vi} —Sr—O5 ^{vi}	47.19 (6)
C1—O1—Sr	153.31 (17)	O2 ^{vii} —Sr—O5 ^{vi}	142.39 (6)
C1—O1—Sr ⁱ	93.76 (15)	O1 ^{vii} —Sr—O5 ^{vi}	139.83 (6)
Sr—O1—Sr ⁱ	108.96 (7)		
O2—C1—C2—C3	-96.5 (3)	C6—C7—C8—O4B	22 (2)
O1—C1—C2—C3	79.9 (3)	C6—C5—C9—O5	10.9 (4)
O2—C1—C2—C7	83.5 (3)	C4—C5—C9—O5	-169.8 (3)
O1—C1—C2—C7	-100.0 (3)	C6—C5—C9—O6	-167.3 (2)
C7—C2—C3—C4	-0.5 (4)	C4—C5—C9—O6	12.0 (4)
C1—C2—C3—C4	179.5 (2)	C3—C4—C10—O7	-14.4 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.9 (4)	C5—C4—C10—O7	162.8 (3)
C2—C3—C4—C10	176.7 (2)	C3—C4—C10—O8	167.8 (3)
C3—C4—C5—C6	2.1 (4)	C5—C4—C10—O8	-15.0 (5)
C10—C4—C5—C6	-175.0 (3)	O2—C1—O1—Sr	149.6 (3)
C3—C4—C5—C9	-177.2 (2)	C2—C1—O1—Sr	-26.7 (5)

C10—C4—C5—C9	5.8 (5)	Sr ⁱ —C1—O1—Sr	148.8 (4)
C4—C5—C6—C7	-2.1 (4)	O2—C1—O1—Sr ⁱ	0.8 (3)
C9—C5—C6—C7	177.3 (3)	C2—C1—O1—Sr ⁱ	-175.5 (2)
C3—C2—C7—C6	0.6 (4)	O1—C1—O2—Sr ⁱⁱⁱ	168.9 (3)
C1—C2—C7—C6	-179.5 (3)	C2—C1—O2—Sr ⁱⁱⁱ	-14.9 (6)
C3—C2—C7—C8	-178.7 (3)	Sr ⁱ —C1—O2—Sr ⁱⁱⁱ	169.7 (5)
C1—C2—C7—C8	1.3 (4)	O1—C1—O2—Sr ⁱ	-0.8 (3)
C5—C6—C7—C2	0.7 (4)	C2—C1—O2—Sr ⁱ	175.5 (2)
C5—C6—C7—C8	-180.0 (3)	O6—C9—O5—Sr ⁱⁱ	-3.8 (3)
C2—C7—C8—O3	4.7 (5)	C5—C9—O5—Sr ⁱⁱ	178.0 (2)
C6—C7—C8—O3	-174.6 (3)	O5—C9—O6—Sr ⁱⁱ	4.3 (3)
C2—C7—C8—O4A	168 (2)	C5—C9—O6—Sr ⁱⁱ	-177.48 (19)
C6—C7—C8—O4A	-12 (2)	O8—C10—O7—Sr ^{iv}	-9.8 (6)
C2—C7—C8—O4B	-159.0 (19)	C4—C10—O7—Sr ^{iv}	172.4 (3)

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W—H1W \cdots O3 ^{vii}	0.83	2.25	3.0666 (3)	170
O1W—H2W \cdots O3 ^{viii}	0.83	2.04	2.864 (4)	171
O4A—H4A \cdots O5 ^{ix}	0.82	1.92	2.68 (2)	152
O4B—H4B \cdots O5 ^{ix}	0.82	1.89	2.696 (16)	166
O8—H8 \cdots O6	0.82	1.59	2.400 (3)	169
C6—H6 \cdots O4A ^{ix}	0.93	2.32	3.240 (18)	169
C6—H6 \cdots O4B ^{ix}	0.93	2.39	3.298 (14)	166

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

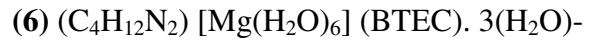
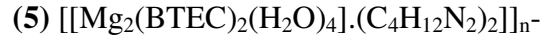
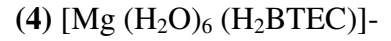
Résumés

المخلص

تركز هذه الأطروحة على التركيب والتوصيف الهيكلي عن طريق حيود الأشعة السينية على المسحوق والبلورة الأحادية وبطرق التحليل الطيفي المختلفة وذلك عن طريق التحليلات الحرارية والتألق الضوئي لمركبات على اساس المعادن الأرضية القلوية. أدت هذه التحقيقات حول هذا النوع من المركبات إلى تحضير ثلاثة مركبات على اساس سترونسيوم وحمض رباعي الكربوكسيليك:



ثلاث مركبات هجينة على اساس المغنزيوم حمض رباعي الكربوكسيليك و بيبيرازين:



-الكلمات المفتاحية:

* حمض رباعي الكربوكسيليك،

* بيبيرازين،

* مركبات هجينة،

* انعراج الاشعة السينية،

* التفكك الحراري،

* تآللؤ ضوئي،

* قياس امتصاص الغاز

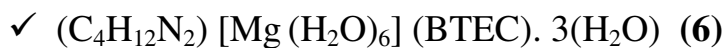
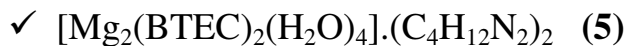
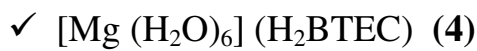
Abstract

This thesis focuses on the synthesis and the structural characterization by single-crystal and powder X-ray diffraction, by different spectroscopic methods, as well as by thermal analyzes and photoluminescence proprieties.

These investigations on this type of compound led to the preparation of three coordination polymers based on strontium and the ligand pyromellitate:



Three hybrid compounds based on magnesium and the pyromellitate ligand and the piperazine co-ligand:



Key words:

- Hybrid compound
- Hydrothermal synthesis
- tetracarboxylic acide
- X-rays diffraction
- Crystal structure
- Thermal decomposition.

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 la photoluminescence des complexes de coordination à base d'alcalino-terreux.

Ces investigations sur ce type de composés a conduit à la préparation de trois polymères de coordination à base de strontium et le ligand pyromellitate :

- ✓ $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})_5](\mathbf{1})$
- ✓ $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{2})$
- ✓ $[\text{Sr}_2(\text{BTEC})(\text{H}_2\text{O})]_n(\mathbf{3})$

Trois composés hybrides à base de magnesium et le ligand pyromellitate et le co-ligand pipérazine :

- ✓ $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{BTEC})]$.
- ✓ $[[\text{Mg}_2(\text{BTEC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$.
- ✓ $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BTEC}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

Mots clés :

- Ligand tetracarboxylique,
- Co-ligand pipérazine,
- Matériaux hybrides,
- Diffraction des rayons X,
- Décomposition thermique,
- Photoluminescence,
- Mesures d'adsorption de gaz.