



HAL
open science

Synthèse et contrôle de l'architecture de nouveaux métallophosphonates luminescents à base d'alcalino-terreux et de zinc

Geoffrey Letheux

► **To cite this version:**

Geoffrey Letheux. Synthèse et contrôle de l'architecture de nouveaux métallophosphonates luminescents à base d'alcalino-terreux et de zinc. Chimie organique. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMC282 . tel-04510775

HAL Id: tel-04510775

<https://theses.hal.science/tel-04510775>

Submitted on 19 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Caen Normandie**

**Synthèse et contrôle de l'architecture de nouveaux
métallophosphonates luminescents à base d'alcalino-terreux et
de zinc**

Présentée et soutenue par
GEOFFREY LETHEUX

Thèse soutenue le 10/11/2023
devant le jury composé de :

MME NATHALIE AUDEBRAND	Professeur des universités - INSA de Rennes	Rapporteur du jury
M. CYRIL AYMONIER	Directeur de recherche - Institut chimie de la matière condensée	Rapporteur du jury
M. YOHANN CARTIGNY	Maître de conférences - Université de Rouen Normandie	Membre du jury
MME AUDE DEMESSENCE	Chercheur HDR - UNIVERSITE LYON 1 CLAUDE BERNARD	Membre du jury
M. OLIVIER PEREZ	Directeur de recherche au CNRS - Université de Caen Normandie	Président du jury
M. JEAN-MICHEL RUEFF	Professeur des universités - ENSICAEN	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **JEAN-MICHEL RUEFF** (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen))

Synthèse et contrôle de l'architecture de
nouveaux métallophosphonates
luminescents à base d'alcalino-terreux et
de zinc

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Wilfrid Prellier de m'avoir accueilli au laboratoire CRISMAT, pour m'avoir conseillé et encouragé durant tout ce travail de thèse.

Je remercie particulièrement le professeur Nathalie Audebrand et le directeur de recherche Cyril Aymonier d'avoir accepté de présider ce jury de thèse ainsi que le docteur Aude Demessence, le docteur Yohann Cartigny pour avoir accepté de participer à ce jury. De plus un grand merci à mes deux rapporteurs Nathalie Audebrand et Cyril Aymonier pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse Jean-Michel Rueff pour m'avoir guidé et entouré durant ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance et permis de réaliser des enseignements ainsi que développer mon réseau lors de conférences et de travail en collaboration avec d'autres laboratoires.

Je tiens à remercier plus particulièrement ma conjointe Clotilde Lanzarini pour m'avoir poussé et motivé dans les moments difficiles, de toujours avoir été présente et prendre le temps de s'impliquer dans mon travail. Merci d'être présente dans ma vie.

Lors de ces trois années j'ai pu faire la connaissance de nombreuses personnes dans le laboratoire. Je remercie Olivier Perez pour les connaissances dans la cristallographie ainsi que sa passion pour la gastronomie que nous avons pu partager à côté du diffractomètre. Un grand merci pour m'avoir encadré également durant ce travail de par son expérience. Je remercie Sylvie Collin et Laurence Hervé de m'avoir aidé dans les laboratoires ainsi que conseiller lors de mes manipulations. Merci Sylvie pour les manipulations lors de ma rédaction de manuscrit qui m'ont permis d'écrire plus sereinement.

Je tiens à dire merci aux membres du laboratoires qui m'ont permis d'avancer dans mon projet ou avec lequel j'ai pu passer de très bons moments de discussions : Fabien Veillon, Antoine Ruyter, Justine Jean, Gaëlle Riou, Olivier Mary, Maxime Lemarchand, Marie El Rami, Serge El Haber, Jean-François Lohié, Philippe Boullay, Yohann Bréard, Christine Martin, Jérôme Lecourt, Eric Lecourt, Gratien Cherrier, Mary Savary, Sandrine Sochard, Benoit Hervieu, Soizic Milhoud, Xavier Larose, Frédéric Ferreira, Julien Varignon et Martin Leproult.

Je tiens à remercier mes deux collègues de bureau (Armance Sagot et Barbara Maestracci) de m'avoir supporté mais surtout motivé et épaulé durant ce travail. Merci pour les moments de rigolades que nous avons pu avoir dans ce bureau malgré l'infériorité numérique masculine.

Pour terminer je tiens à remercier mes deux familles ainsi que mes amis pour le courage qu'ils m'ont apporté. Je remercie mes parents ainsi que Stéphanie, Laurent et Pauline de m'avoir motivé et épaulé. Je remercie mes amis pour les moments où ils m'ont permis de déconnecter Alexandre, Adrien, Antoine, Jérémy, Coco, Jade, Elvina, Caro et Armand.

Table des matières

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction sur les matériaux hybrides à base d'acides phosphoniques ...	23
A. Définitions des matériaux hybrides	23
1. Généralités sur les matériaux hybrides	23
2. Généralités des métallophosphonates	27
B. Les matériaux luminescents	31
1. Définition de la luminescence.....	32
2. Les matériaux luminescents inorganiques.....	34
3. Les matériaux luminescents organiques.....	36
4. Les matériaux luminescents hybrides.....	38
C. Les précurseurs sélectionnés	43
1. Choix du précurseur organique	43
2. Choix des cations employés lors de ces travaux.....	45
3. Objectifs de la thèse.....	47
Chapitre 2 : Techniques expérimentales.....	50
A. Synthèse des précurseurs organiques	50
1. Bromation des molécules aromatiques	50
2. Substitution du groupement brome par un ester phosphonique	51
3. Hydrolyse de l'ester	53
B. Synthèse des matériaux hybrides	54
1. Synthèses hydrothermales conventionnelles.....	55
2. Synthèses par voie micro-ondes.....	56
3. Synthèses en solution	58
C. Diffraction des rayons X	60
1. Diffraction par le monocristal	60
2. Diffraction par la poudre.....	64
D. Analyses thermiques	66
1. Analyses thermogravimétriques.....	67
2. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	68
3. Analyse élémentaire	70
E. Représentation des interactions intermoléculaires.....	71
1. Généralités des différentes représentations.....	71

2.	Empreintes bidimensionnelles.....	73
F.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	73
G.	Mesures optiques	74
1.	Spectrophotomètre UV/Vis Absorbance/Transmittance/ Réflexion :.....	74
2.	Luminescence.....	76
Chapitre 3 : Etudes structures propriétés de métallophosphonates dérivant du fluorène et du dibenzothiophène		
79		
A.	Étude des acides mono phosphoniques dérivés du fluorène et du dibenzothiophène	81
1.	Études structurales des précurseurs organiques.....	81
2.	Analyses thermiques.....	91
B.	Synthèse des métallophosphonates (Mg, Ca, Sr, Ba) à partir des ligands 9F,2F, 2FMM et 4DBZ	93
C.	Étude structurale.....	96
1.	Polyèdres de coordination présents dans les matériaux hybrides.....	97
2.	Description structurale des métallophosphonates à partir de métaux de la série des alcalino-terreux.....	99
3.	Influence de la taille du cation sur la structure cristalline.....	126
4.	Influence de la position de l'acide et de l'encombrement stérique sur les structures cristallines.....	132
D.	Études thermiques et élémentaires	137
1.	Analyse thermogravimétrique	137
2.	Analyse élémentaire des matériaux hybrides	138
E.	Propriétés optiques des matériaux hybrides et des précurseurs organiques	139
1.	Propriétés optiques des matériaux de la famille 2F	139
2.	Propriétés optiques des matériaux de la famille 9F	140
3.	Propriétés optiques des matériaux de la famille 2FMM	141
4.	Propriétés optiques des matériaux de la famille 4DBZ	142
F.	Conclusion	143
Chapitre 4 : Influence d'un deuxième acide phosphonique sur la structure dérivant du fluorène		
146		
A.	Synthèse des matériaux	148
1.	Synthèses des précurseurs organiques.....	148
2.	Synthèses des matériaux hybrides	149
B.	Étude structurale.....	151

1.	Les matériaux hybrides issus des synthèses avec l'acide 9,9-diméthyl-2,7-diylfluorène phosphonique	151
2.	Etude structurale des matériaux basés sur l'acide 4,9-diyl dibenzothiophène phosphonique.....	162
C.	Propriétés de luminescence	173
1.	Absorbance	174
2.	Photoluminescence.....	175
D.	Conclusion	177
	Chapitre 5	180
A.	Synthèse	181
1.	Synthèse du matériau Zn-4,9DBZ	181
2.	Analyse élémentaire	182
B.	Étude structurale.....	183
C.	Étude thermique	188
1.	Analyse thermogravimétrique	189
2.	DSC	189
3.	Diffraction des rayons X par la poudre en température.....	190
D.	Études des surfaces de Hirshfeld.....	194
1.	Surface de Hirshfeld.....	194
2.	Empreintes dimensionnelles.....	195
E.	Propriétés optiques.....	196
F.	Conclusion	198
	Conclusion générale	202
Annexe	210
A.	Données cristallographiques.....	211
1.	2F.....	211
2.	2FMM.....	213
3.	4DBZ.....	216
4.	Famille 2F	218
5.	Famille 9F	239
6.	Famille 2FMM	261
7.	Famille 4DBZ	272
B.	Pattern matching.....	300
1.	2F.....	300

2.	2FMM.....	301
3.	4DBZ.....	301
4.	Mg-2F.....	302
5.	Ca-2F.....	302
6.	Sr-2F.....	303
7.	Ba-2F.....	303
8.	Mg-9F.....	304
9.	Ca-9F.....	304
10.	Sr-9F.....	305
11.	Ba-9F.....	305
12.	Sr-2FMM.....	306
13.	Ba-2FMM.....	306
14.	Mg-4DBZ.....	307
15.	Ca-4DBZ.....	307
16.	Sr-4DBZ.....	308
17.	Ba-4DBZ.....	308
C.	Analyse par diffraction des rayons X des résidus ATG.....	309
1.	Mg-2F.....	309
2.	Ca-2F.....	309
3.	Sr-2F.....	310
4.	Ba-2F.....	310
5.	Mg-9F.....	311
6.	Ca-9F.....	311
7.	Sr-9F.....	312
8.	Ba-9F.....	312
9.	Sr-2FMM.....	313
10.	Ba-2FMM.....	313
11.	Mg-4DBZ.....	314
12.	Ca-4DBZ.....	314
13.	Sr-4DBZ.....	315
14.	Ba-4DBZ.....	315
A.	Données cristallographiques.....	317
1.	Coordonnées atomiques des matériaux.....	317

2.	Déplacement atomiques anisotropes.....	324
3.	Données angulaires.....	329
4.	Distances interatomiques	342
B.	Pattern matching.....	347
C.	Résidu ATG	350
A.	Données cristallographiques	355
1.	Coordonnées atomiques du matériau Zn-4,9DBZ et Uiso	355
2.	Déplacement atomiques anisotropes.....	355
3.	Données angulaires.....	356
4.	Distances interatomiques	357
B.	Pattern matching.....	357
C.	Pattern matching en temperature	359

Liste des Figures

FIGURE 1°: REPRESENTATION D'UN GUERRIER MAYA SUR LE SITE DE BONAMPAK (MEXIQUE) A PARTIR DE PIGMENT BLEU MAYA A GAUCHE ET POUDDRE DE PIGMENT BLEU MAYA A DROITE ^{2,3}	24
FIGURE 2°: LES DIFFERENTS MODES DE SYNTHES EN CHIMIE DOUCE POUR L'OBTENTION DES MATERIAUX HYBRIDES ⁴	25
FIGURE 3°: LES DIFFERENTS MODES DE COORDINATION POSSIBLES POUR LES CARBOXYLATES AINSI QUE LES PHOSPHONATES AVEC UN CATION ^{21,34}	26
FIGURE 4°: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTES DIMENSIONNALITES GLOBALES DES MATERIAUX EN CHAINE 1D, EN STRUCTURE LAMELLAIRE 2D ET SOUS FORME DE CANAUX 3D. ICI LE RESEAU ORGANIQUE EST REPRESENTE PAR LES CERCLES ORANGES (FONCTIONS REACTIVES) AINSI QUE PAR LES ELLIPSES GRISES (PARTIE ORGANIQUE) ET LE RESEAU INORGANIQUE PAR LES CUBES VERTS	27
FIGURE 5°: PROJECTION DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU BLEU MAYA METTANT EN EVIDENCE LES CANAUX DANS LEQUEL LES MOLECULES DE BLEU INDIGO SE LOCALISENT	27
FIGURE 6°: PROJECTION DE LA STRUCTURE $Zr(O_3PR)_2$ AVEC $R=C_6H_5$ SELON LA DIRECTION B (A) REPRESENTANT LA STRUCTURE LAMELLAIRE ET LA DIRECTION C (B) FORMANT LA COUCHE INORGANIQUE ³⁶	28
FIGURE 7°: PRESENTATION DES PRECURSEURS ORGANIQUES UTILISES AU LABORATOIRE CRISMAT POUR LA DIMENSIONNALITE DES MATERIAUX (A) L'ACIDE 3-PHOSPHOBENZOÏQUE, (B) L'ACIDE THIOPHENE-2,5-DIPHOSPHONIQUE ET (C) L'ACIDE 1,3-DIPHOSPHONO-5-CARBOXYBENZOÏQUE	29
FIGURE 8°: PROJECTION DE LA STRUCTURE DE $Cu_6(H_2O)_7(3-PO_3-C_6H_4-CO_2)_4$ AVEC LES POLYEDRES CuO_5 EN VERT ET Cu_2O_9 EN BLEU DE LA CHAINE INORGANIQUE (A) SELON LA DIRECTION B ET DE LA STRUCTURE GLOBALE (B) SELON LA DIRECTION C ⁴²	30
FIGURE 9°: PROJECTION DE LA STRUCTURE LAMELLAIRE DU MATERIAU PRESENTANT DEUX FONCTIONS ACIDES PHOSPHONIQUES (A) ET (B) DE LA COUCHE INORGANIQUE ⁴⁴	31
FIGURE 10°: PROJECTION DE LA STRUCTURE GLOBALE DU MATERIAU $Cu_5(H_2O)_6((PO_3)_2CO_2C_6H_3)_2$ PRESENTANT TROIS FONCTIONS REACTIVES ⁴⁵	31
FIGURE 11°: REPRESENTATION DU PRINCIPE GENERAL DE LA PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DES DIFFERENTS ETATS	32
FIGURE 12°: REPRESENTATION DE SPECTRE D'EMISSION DE PHOTOLUMINESCENCE D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE PRESENT DANS CES TRAVAUX EN VERT DANS LA REGION UV ET EN BLEU DANS LE DOMAINE DU VISIBLE	33
FIGURE 13°: APPARITION DE PHOTOLUMINESCENCE PAR EXCITATION LASER EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN FLUOROPHORE EN SOLUTION ⁴⁹	34
FIGURE 14°: (A) SPECTRES PL DE $ZnGa_2Se_4$ A DIFFERENTES TEMPERATURES (B) SPECTRES PL DE $ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$ A DIFFERENTES TEMPERATURES METTANT EN EVIDENCE LA PRESENCE DE BANDES SUPPLEMENTAIRES POUR LE MATERIAU DOPE ⁵⁶	35
FIGURE 15°: (A) DIFFRACTOGRAMME DU CRISTAL (B) COURBE D'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET (C) SPECTRE D'EMISSION DU MATERIAU MASSIF $CS_3Bi_2Br_9$ ⁵⁷	36
FIGURE 16°: (A) VOIES DE SYNTHES POUR L'OBTENTION DES DIFFERENTS COFS (B), (C), (D) PROJECTION DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COFS SELON UNE DIRECTION ET (E) PHOTOGRAPHIE SOUS LUMIERE UV DES DIFFERENTS COFS JUSTIFIANT LEURS PROPRIETES DE LUMINESCENCE ⁵⁸	37
FIGURE 17°: REPRESENTATION DES COULEURS DES MOLECULES EN FONCTION DE SA STRUCTURE POUR LA MOLECULE 1,4-BIS(ALKENYL)-2,5-DIPIPERIDINOBENZENES ⁵⁹	38
FIGURE 18°: REPRESENTATION (A) DE LA MOLECULE (E)-FURANE-2-YL(2-(2-HYDROXYBENZYLIDENE)HYDRAZINYL)METHANIMINIUM ET (B) SPECTRE D'EMISSION DE PHOTOLUMINESCENCE DU L: LIGAND, 1:MN, 2:CO, 3:NI, 4:CU, 5:ZN ET 6:CD ⁶⁰ DANS LES MATERIAUX HYBRIDES METTANT EN EVIDENCE L'IMPORTANCE DU CATION SELECTIONNE	39
FIGURE 19°: COURBE DES PROPRIETES DE $Zn(PO_3-CH_2-C_{10}H_7)$ (A) ATG AVEC LA STABILITE JUSQU'A 460°C, (B) ET (C) SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE ⁶¹	40
FIGURE 20°: PROJECTION DE LA STRUCTURE DE $C_{46}H_{80}O_{35}N_{10}ER_4P_4$ SELON LA DIRECTION C DECRITE PAR E.P. WINPENNY PRESENTANT LA STRUCTURE D'UN MATERIAU HYBRIDE AVEC UN CATION ISSU DE LA FAMILLE DES LANTHANIDES ⁶⁴	41

FIGURE 21°: REPRESENTATION THEORIQUE DES MATERIAUX A BASE D'ESTER, AMINE (A) ET (B) D'ALDEHYDE POUR LES DIFFERENTES FONCTIONS REACTIVES ⁶⁵	42
FIGURE 22°: SPECTRE D'EMISSION DE PHOTOLUMINESCENCE DU PRECURSEUR (TDC), DES MATERIAUX HYBRIDES (1):MG, (2):CAP1, (3):CAP2, (4):SRP1, (5):SRP2 ⁶⁶	43
FIGURE 23°: REPRESENTATION DES PRECURSEURS ORGANIQUES PRESENTS DANS CETTE THESE (SCHEMA DU HAUT) ET LEURS SITES DE FONCTIONNALISATION POSSIBLE (BLEU) OU D'ENCOMBREMENT POSSIBLE (VERT) SELON LA PLATEFORME SELECTIONNEE	44
FIGURE 24°: REPRESENTATION DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ELEMENT INORGANIQUE SUR LA STRUCTURE DU MATERIAU HYBRIDE PAR RAPPORT A SON RAYON ATOMIQUE POUR LA MEME MOLECULE ORGANIQUE ⁶⁷	46
FIGURE 25°: REPRESENTATION DES VARIATIONS DE DISTANCES METAL OXYGENE EN FONCTION DU DEGRE DE COORDINATION DU CATION SELECTIONNE EN BLEU LE MAGNESIUM, EN VERT LE CALCIUM, EN ORANGE LE STRONTIUM ET EN ROUGE LE BARYUM ⁶⁸	47
FIGURE 26°: REACTION DE FORMATION DU DERIVE BROME A PARTIR DE LA MOLECULE DE THIANTHRENE	51
FIGURE 27°: REPRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL CORRESPONDANT A LA PHOSPHONATION DU COMPOSE BROME	52
FIGURE 28°: SCHEMA DE LA REACTION DE PHOSPHONATION DU COMPOSE BROME.....	52
FIGURE 29°: SCHEMA DE LA REACTION D'HYDROLYSE DE L'ESTER POUR L'OBTENTION DE L'ACIDE PHOSPHONIQUE	53
FIGURE 30°: PROJECTION DE L'ACIDE THIANTHRENE-2-YLPHOSPHONIQUE	54
FIGURE 31°: REPRESENTATION DES AUTOCLAVES EMPLOYES LORS DES REACTIONS HYDROTHERMALES CONVENTIONNELLES	55
FIGURE 32°: IMAGE DU CRISTAL SELECTIONNE POUR RESOLUTION STRUCTURE SUR MONOCRISTAL ET SON SUPPORT.....	56
FIGURE 33°: COURBE DE PATTERN MATCHING METTANT EN EVIDENCE LA PRESENCE D'UNE SECONDE PHASE PAR DIFFRACTIONS DES RAYONS X SUR POUDRE(KA=1,54184 Å)	58
FIGURE 34°: SCHEMA DU MONTAGE DE SYNTHESE HYDROTHERMALE EN BALLON	59
FIGURE 35°: PATTERN MATCHING DE LA PHASE OBTENUE PAR SYNTHESE EN BALLON SANS SECONDE PHASE (KA=1,54184 Å).....	60
FIGURE 36°: DIFFRACTOMETRE RIGAKU XTALAB SYNERGY	61
FIGURE 37°: SCHEMA DES ETAPES LORS DE LA RESOLUTION STRUCTURALE SUR MONOCRISTAL D'UN MATERIAU	62
FIGURE 38°: PHOTOS DE CRISTAUX MACLES PRESENTANT PLUSIEURS COULEURS A GAUCHE ET IMAGE D'UN CRISTAL AVANT EXPERIMENTATION SUR LA TETE GONIOMETRE A DROITE.....	62
FIGURE 39 : PROJECTION DE LA STRUCTURE DU MATERIAU SELON LA DIRECTION B METTANT EN EVIDENCE LA STRUCTURE LAMELLAIRE	64
FIGURE 40°: REPRESENTATION DE LA GEOMETRIE DU DIFFRACTOMETRE PAR LA POUDRE.....	65
FIGURE 41°: DIFFRACTOMETRE X'PERT PRO AVEC DEUX PORTES ECHANTILLONS EN SILICIUM ET EN VERRE DEPOLI	66
FIGURE 42°: (A) INSTRUMENT SETARAM SETSYS EVO ET (B) CANNE PORTANT LE CREUSET EN PLATINE.....	67
FIGURE 43°: COURBE ATG D'UN MATERIAU DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	68
FIGURE 44°: (A) PHOTO DE LA DSC NETZSCH 204 ET (B) PHOTO DU FOUR AVEC LA REFERENCE A GAUCHE ET L'ECHANTILLON A DROITE	69
FIGURE 45°: COURBES OBTENUES APRES UN CYCLE THERMIQUE POUR UN MATERIAU DANS LE BUT D'EVALUER L'ENERGIE DE DESHYDRATATION ET DE RECHERCHE DE POTENTIEL POLYMORPHISME	70
FIGURE 46°: REPRESENTATION DES SURFACES DE DNORM OBTENUES A PARTIR DE CRYSTALEXPLORE.....	72
FIGURE 47°: REPRESENTATION (A) DES INDICES DE FORMES ET (B) DE LA COURBURE DE LA MOLECULE DANS LE CRISTAL.....	72
FIGURE 48°: TRACE DES CARTES BIDIMENSIONNELLES METTANT EN JEU LE TYPE D'INTERACTIONS	73
FIGURE 49°: PHOTO MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ZEISS ET POIRE D'INTERACTIONS MATIERE ELECTRON INCIDENT.....	74
FIGURE 50°: PHOTO DU MONTAGE DES MESURES D'ABSORBANCE.....	75

FIGURE 51°: SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DES MATERIAUX	77
FIGURE 52°: PHOTO DU MONTAGE PERSONNALISE POUR LES MESURES DE PHOTOLUMINESCENCE.....	77
FIGURE 53°: FORMULES DEVELOPPEES DU FLUORENE (A) ET DU DIBENZOTHIOPHENE (B)	79
FIGURE 54: PROJECTION DES ANGLES FORMES ENTRE LES MOLECULES DE DIFFERENTES POSITIONS POUR LE PRECURSEUR (A) 2F ET (B) 2FMM	83
FIGURE 55°: PROJECTION DE LA STRUCTURE (A) 2F ET (B) 2FMM SELON L'AXE B	84
FIGURE 56°: PROJECTION DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ENTRE LES PRECURSEURS (A) 2F ET (B) 2FMM AVEC EN BLEU C-H---C, EN VERT O-H---O, EN ROUGE C-H---O.....	85
FIGURE 57°: PROJECTION DE LA STRUCTURE DE 4DBZ SELON (A) LA DIRECTION B ET (B) SELON LA DIRECTION B METTANT EN AVANT LES DIFFERENTS TYPES D'INTERACTIONS.....	86
FIGURE 58: REPRESENTATION DES ANGLES ENTRE LE CARBONE INITIAL ET DU CARBONE PORTANT L'ACIDE PHOSPHONIQUE EN FONCTION DE LA POSITION DE LA FONCTION REACTIVE POUR (A) 2F ET (B) 4DBZ...	87
FIGURE 59°: PROJECTION DE LA STRUCTURE (A) DE 2F ET (B) 2FMM	88
FIGURE 60°: PROJECTION DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ENTRE LES COUCHES DES STRUCTURES DE 2F (A) ET 2FMM (B) SELON L'AXE B	89
FIGURE 61°: PROJECTION DES INTERACTIONS ENTRE LES MOLECULES DE (A) 2F ET (B) 4DBZ EN BLEU C-H---C, ROUGE C-H---O, ROSE C-H---S ET O-H---O VERT	90
FIGURE 62°: COURBE ATG DES ACIDES PHOSPHONIQUES 9F,2F, 2FMM ET 4DBZ MESURES SOUS AIR ENTRE 25°C ET 1000°C A 3°C/MINUTE	92
FIGURE 63°: MESURE DSC DU PRECURSEUR 9F DE -60°C A 200°C.....	93
FIGURE 64°:PROJECTION DES STRUCTURES LAMELLAIRES (A) 2F-MG, (C) 2F-SR, (D) 2F-BA SELON LA DIRECTION B ET (B) 2F-CA SELON LA DIRECTION A.....	99
FIGURE 65°: PROJECTION DES STRUCTURES DES MATERIAUX HYBRIDES (A) MG-2F, (B) CA-2F, (C) SR-2F ET (D) BA-2F DE L'ORGANISATION EN CHEVRONS DES FLUORENES AU SEIN D'UNE COUCHE ORGANIQUE.....	101
FIGURE 66°: PROJECTION DES INTERACTIONS C-H---C DES MATERIAUX (A) MG-2F, (B) CA-2F, (C) SR-2F ET (D) BA-2F	102
FIGURE 67°: PROJECTION SELON L'AXE A DE LA COUCHE INORGANIQUE DE 2F-MG AVEC LA REPRESENTATION DES LIAISONS HYDROGENES EN VERT	103
FIGURE 68°: PROJECTION DU (A) POLYEDRE DE COORDINATION DU CALCIUM PRESENT DANS LA STRUCTURE ET (B) DE LA COUCHE INORGANIQUE DE 2F-CA SELON C.....	104
FIGURE 69°: PROJECTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES COUCHES INORGANIQUES DE 2F-SR (A) ET 2F-BA (B) SELON L'AXE A.....	105
FIGURE 70°: PROJECTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES MATERIAUX (A) MG-9F SELON L'AXE C, (B) CA-9F SELON L'AXE A, (C) ST-9F ET (D) BA-9F SELON L'AXE B.....	106
FIGURE 71°: PROJECTION DU RESEAU INORGANIQUE DE MG-9F (A) SELON LA DIRECTION A ET (B) SELON LA DIRECTION C	108
FIGURE 72°: PROJECTION (A) DE LA COUCHE ORGANIQUE DU MATERIAU MG-9F SELON LA DIRECTION A ET (B) DE L'ANGLE ENTRE LES DIFFERENTS MOTIFS FLUORENES	109
FIGURE 73°: PROJECTION SELON B DES ESPACES INTER RESEAU INORGANIQUE METTANT EN JEU LES LIAISONS HYDROGENES ENTRE LES MOLECULES D'EAUX ET LES PHOSPHONATES PARTIELLEMENT DEPROTONES	110
FIGURE 74°: PROJECTION SELON LA DIRECTION B DE LA STRUCTURE CRISTALLINE (A) DE LA COUCHE INORGANIQUE ET (B) DE LA COUCHE ORGANIQUE AVEC LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES	111
FIGURE 75°: PROJECTION DES STRUCTURES DES COUCHES INORGANIQUES (A) SR-9F ET (B) BA-9F SELON LA DIRECTION C	112
FIGURE 76°: PROJECTION DES INTERACTIONS EXTRA MOLECULAIRES DE (A) SR-9F ET (B) BA-9F SELON LA DIRECTION C EN VERT INTERACTIONS O-H---O ET EN BLEU C-H---C	113
FIGURE 77°: PROJECTION DES STRUCTURES LAMELLAIRES (A) SR-2FMM ET (B) BA-2FMM SELON LA DIRECTION C	114
FIGURE 78°: PROJECTION (A) DES LIAISONS HYDROGENE EN VERT DE LA COUCHE INORGANIQUE EN CHAINE DE SR-2FMM ET (B) DES INTERACTIONS C-H---C EN BLEU DE LA COUCHE ORGANIQUE SELON LA DIRECTION B METTANT EN JEU LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES	116

FIGURE 79°: PROJECTION DU RESEAU INORGANIQUE DU MATERIAU BA-2FMM AVEC LES MOLECULES D'EAU A L'EXTERIEUR DE LA COUCHE	117
FIGURE 80°: PROJECTION DES COUCHES ORGANIQUES AVEC LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES DU MATERIAU BA-2FMM (A) SELON LA DIRECTION A ET (B) SELON LA DIRECTION C	118
FIGURE 81°: PROJECTION DES STRUCTURES DES MATERIAUX (A) MG-4DBZ, (B) CA-4DBZ, (C) SR-4DBZ ET (D) BA-4DBZ REPRESENTANT LES STRUCTURES LAMELLAIRES	119
FIGURE 82°: RECONSTRUCTION DES PLANS HK0 METTANT EN EVIDENCE LES CONDITIONS DE DIFFRACTIONS	121
FIGURE 83°: PROJECTION DES STRUCTURES DE MG-4DBZ (A) ET CA-4DBZ (B) DES COUCHES INORGANIQUES AVEC LES DISTANCES ENTRE LES CATIONS FORMANT LES DIMERES INORGANIQUES	122
FIGURE 84°: PROJECTION DES RESEAUX ORGANIQUES (A) DU MATERIAU AU MAGNESIUM ET (B) DU MATERIAU AU CALCIUM METTANT EN JEU LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES PRESENTES DANS LE RESEAU ORGANIQUE.....	123
FIGURE 85°: PROJECTION DES COUCHES ORGANIQUES DES MATERIAUX A GAUCHE MG-4DBZ ET A DROITE CA-4DBZ METTANT EN JEU LES DISTANCES INTERMOLECULAIRES ENTRE LES ATOMES DE SOUFRES	124
FIGURE 86°: PROJECTION DE LA COUCHE (A) INORGANIQUE DE SR-4DBZ SELON A ET (B) DE LA COUCHE ORGANIQUE.....	125
FIGURE 87°: PROJECTION DES RESEAUX (A) INORGANIQUES ET (B) ORGANIQUES DU MATERIAU BA-4DBZ METTANT EN JEU LES INTERACTIONS FAIBLES DANS LA COUCHE ORGANIQUE	126
FIGURE 88°: PROJECTION DES RESEAUX INORGANIQUES DES MATERIAUX (A) MG-2F, (B) CA-2F, (C) SR-2F ET (D) BA-2F	128
FIGURE 89°: REPRESENTATION DES INTERACTIONS C-H---C POUR LES MATERIAUX (A) SR-9F ET (B) BA-9F.....	129
FIGURE 90°: PROJECTION DES STRUCTURES (A) SR-2FMM ET (B) BA-2FMM DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES C-H---C EN BLEU	130
FIGURE 91°: LOCALISATION DES MOLECULES D'EAUX SUR LA PROJECTION DES STRUCTURES (A) SR-4DBZ ET (B) BA-4DBZ SELON LA DIRECTION B.....	131
FIGURE 92°: PROJECTION DES RESEAUX INORGANIQUES DES MATERIAUX (A) MG-2F, (B) MG-4DBZ ET (C) MG-9F	133
FIGURE 93°: PROJECTION DES COUCHES ET RESEAUX INORGANIQUES DES MATERIAUX A BASE DE CALCIUM (A) CA-2F, (B) CA-9F ET (C) CA-4DBZ	134
FIGURE 94°: PROJECTION DES COUCHES INORGANIQUES (A) SR-2F, (B) SR-9F ET (C) SR-4DBZ METTANT EN EVIDENCE LES DISTANCES ENTRE LES CATIONS.....	135
FIGURE 95°: REPRESENTATION DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES C-H---C PRESENTES DANS LES MATERIAUX (A) SR-2F ET (B) SR-9F ENTRE LES DIFFERENTES COLONNES.....	136
FIGURE 96°: REPRESENTATION DES DISTANCES INTER COUCHES INORGANIQUES POUR LES MATERIAUX (A) BA-4DBZ ET (B) BA-2F	136
FIGURE 97°: TRACE DES COURBES ATG DES DIFFERENTS MATERIAUX SELON LE PRECURSEUR ORGANIQUE EMPLOYE (A) 2F, (B) 9F, (C) 2FMM ET (D) 4DBZ	138
FIGURE 98°: SPECTRES (A) D'ABSORBANCE ET (B) DE PHOTOLUMINESCENCE DU PRECURSEUR 2F ET DES MATERIAUX HYBRIDES MG-2F EN BLEU, CA-2F EN VERT, SR-2F EN ORANGE ET BA-2F EN ROUGE.....	140
FIGURE 99 : SPECTRES (A) D'ABSORBANCE ET (B) DE PHOTOLUMINESCENCE DU PRECURSEUR 9F ET DES MATERIAUX HYBRIDES MG-9F EN BLEU, CA-9F EN VERT, SR-9F EN ORANGE ET BA-9F EN ROUGE.....	141
FIGURE 100°: SPECTRES (A) D'ABSORBANCE ET (B) DE PHOTOLUMINESCENCE DU PRECURSEUR 2FMM ET DES MATERIAUX HYBRIDES MG-2FMM EN BLEU, CA-2FMM EN VERT, SR-2FMM EN ORANGE ET BA-2FMM EN ROUGE	142
FIGURE 101 : SPECTRES (A) D'ABSORBANCE ET (B) DE PHOTOLUMINESCENCE DU PRECURSEUR 4DBZ ET DES MATERIAUX HYBRIDES MG-4DBZ EN BLEU, CA-4DBZ EN VERT, SR-4DBZ EN ORANGE ET BA-4DBZ EN ROUGE	143
FIGURE 102°: SCHEMA DE SYNTHESE DE L'ESTERIFICATION DU DERIVE BROME	148
FIGURE 103°: SCHEMA DE SYNTHESE DE L'ACIDE 4,9-DIYLDIBENZOTHIOPHENE PHOSPHONIQUE.....	149
FIGURE 104°: PROJECTION DES STRUCTURES CRISTALLINES GLOBALES DES MATERIAUX (A) MG-2,7FMM, (B) CA-2,7FMM, (C) SR-2,7-FMM ET BA-2,7FMM	153

FIGURE 105°: PROJECTION DES STRUCTURES DE $Mg_2(H_2O)_3((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ (A) DU RESEAU INORGANIQUE SELON A AVEC LE RUBAN EN ORANGE ET (B) LA COUCHE ORGANIQUE ET LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES AVEC L'ORGANISATION EN FORME T (VERT)	155
FIGURE 106°: PROJECTION DE LA STRUCTURE DE $Ca(H_2O)_2((PO_2(OH))_2C_{15}H_{12})(H_2O)$ (A) RESEAU INORGANIQUE SELON A ET (B) LE RESEAU ORGANIQUE METTANT EN JEU UNE PAIRE DE MOTIFS ORGANIQUES ET LES INTERACTIONS C-H---C EN BLEU	156
FIGURE 107°: PROJECTION DE LA COUCHE INORGANIQUE DES MATERIAUX SELON LA DIRECTION B DE $SR_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ $BA_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$	158
FIGURE 108°: PROJECTION DE LA COUCHE ORGANIQUE $A_2(H_2O)_4((PO_3)_2C_{15}H_{12})$ FORMANT LES CANAUX (A), LES INTERACTIONS ENTRE LES MOTIFS $C_{15}H_{12}$ ET LES MOLECULES D'EAUX (B)	159
FIGURE 109°: COURBES ATG DES PRECURSEURS ORGANIQUES 2,7FMM ET 4,9DBZ UTILISES LORS CE CHAPITRE	160
FIGURE 110°: COURBES ATG REALISEES SOUS AIR DES MATERIAUX BLEU MG-2,7FMM ET VERT CA-2,7FMM .	161
FIGURE 111°: COURBES ATG REALISEES SOUS AIR DES MATERIAUX EN ORANGE SR-2,7FMM ET EN ROUGE BA-2,7FMM	162
FIGURE 112°: PROJECTION DES STRUCTURES EN CANAUX DES MATERIAUX (A) SR-4,9DBZ SELON C ET (B) BA-4,9DBZ SELON B	164
FIGURE 113°: PROJECTION DES RESEAUX INORGANIQUES EN CHAINES (A) ET DU RESEAU ORGANIQUE (B) ET (C) DU MATERIAU SR-4,9DBZ	166
FIGURE 114°: (A) PROJECTION SELON A D'UN TUNNEL CO : DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ENTRE TRANCHES CO SONT REPRESENTEES EN BLEU ET (B) MODIFICATION DE L'ANGLE P-S-P ENTRE LES DIFFERENTES MOLECULES ORGANIQUES	167
FIGURE 115: PROJECTION DES RESEAUX INORGANIQUES DU MATERIAU BA-4,9DBZ SUR LA FIGURE (A) LA CHAINE DE DIMERE ET SUR LA FIGURE (B) LA CHAINE INORGANIQUE SIMPLE	168
FIGURE 116°: PROJECTION DU RESEAU ORGANIQUE (A) DES ANGLES P-S-P ET (B) DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES PRESENTENT DANS LE MATERIAU BA-4,9DBZ	169
FIGURE 117°: REPRESENTATION DES DIFFERENTS CANAUX PRESENTS DANS LA STRUCTURE SELON LA DIRECTION B	170
FIGURE 118: VUE DES DIFFERENTS POLYEDRES DE COORDINATION DU STRONTIUM ET DU BARYUM QUI SONT PRESENTS DANS LES MATERIAUX SR-4,9DBZ (A) ET BA-4,9DBZ (B) ET (C)	170
FIGURE 119°: PROJECTION DES ANGLES FORMES PAR LA POSITION DES MOTIFS DIBENZOTHIOPHENE DANS LES MATERIAUX (A) SR-4,9DBZ ET (B) BA-4,9DBZ	171
FIGURE 120°: COURBES ATG DES MATERIAUX SR-4,9DBZ (ORANGE) ET BA-4,9DBZ (ROUGE) PRESENTANT UNE PERTE DE MASSE CONTINUE APRES DESHYDRATATION	173
FIGURE 121°: TRACE DES COURBES D'ABSORBANCE DES MATERIAUX HYBRIDES ET DU PRECURSEUR PROVENANT DE LA FAMILLE DE 2,7FMM AVEC LA PRESENCE DE BANDE INTENSE DANS LA REGION DE L'UV.....	174
FIGURE 122°: TRACE DES COURBES D'ABSORBANCE DES MATERIAUX ET DU PRECURSEUR ISSU DE LA FAMILLE DU 4,9DBZ AVEC LE DECALAGE DES MATERIAUX HYBRIDES COMPARE AU PRECURSEUR ORGANIQUE ..	175
FIGURE 123 : REPRESENTATION DES COURBES DE PHOTOLUMINESCENCE DE LA FAMILLE DU PRECURSEUR 2,7FMM ET UN AGRANDISSEMENT DE LA REGION DU VISIBLE POUR LES LARGES BANDES D'EMISSIONS	176
FIGURE 124°: REPRESENTATION DES COURBES DE PHOTOLUMINESCENCE DE LA FAMILLE DU PRECURSEUR 4,9DBZ ET UN AGRANDISSEMENT DE LA REGION DU VISIBLE POUR LES LARGES BANDES D'EMISSIONS	177
FIGURE 125°: FORMULE DEVELOPPEE DE L'ACIDE 4,9-DIBENZOTHIOPHENE PHOSPHONIQUE	180
FIGURE 126 : IMAGE (A) CRISTAUX OBTENUS PAR SYNTHESE MICRO-ONDES ET (B) CRISTAUX OBTENUS PAR SYNTHESE HYDROTHERMALE	182
FIGURE 127 : PROJECTION DE LA STRUCTURE EN CANAUX DU MATERIAU ZN-4,9DBZ SELON LA DIRECTION C AVEC LA REPRESENTATION DE LA TAILLE DES DIFFERENTS CANAUX	183
FIGURE 128: REPRESENTATION DE (A) LA CHAINE INORGANIQUE SELON C ET (B) DES CANAUX SELON LE DIRECTION C	185
FIGURE 129°: PROJECTION DE L'ORGANISATION EN V DES MOLECULES ORGANIQUES DE DIFFERENTES COLONNES	186

FIGURE 130°: REPRESENTATION DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES (A) DES MOTIFS DIBENZOTHIOPHENE DANS LES CANAUX ENTRE LES HYDROGENES ET (B) DES ACIDES PHOSPHONIQUES PARTIELLEMENT DEPROTONES	187
FIGURE 131°: COUPE D'UNE CARTE DE FOURIER INDIQUANT LES PRESENCES DE RESIDUS DANS LES CANAUX	188
FIGURE 132°: COURBE D'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ SOUS AIR	189
FIGURE 133°: COURBES DES MESURES DSC A DIFFERENTES VITESSES DE CHAUFFAGE POUR LA MODIFICATION STRUCTURALE SOUS N ₂	190
FIGURE 134°: DIFFRACTOGRAMMES DE POUDDRE EN TEMPERATURE METTANT EN EVIDENCE LES DIFFERENTES PHASES ET LA PERTE DE CRISTALLINITE JUSQU'A 200°C SOUS AIR	191
FIGURE 135°: DIFFRACTOGRAMMES SUR POUDDRE MONTRANT LA REVERSIBILITE DU PHENOMENE CRISTALLIN	192
FIGURE 136°: TRACE DE L'EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLES (A) LORS DU CHAUFFAGE ET (B) LORS DE REFROIDISSEMENT AVEC EN ROUGE LES PARAMETRES C ET EN BLEU MES PARAMETRES A ET B	193
FIGURE 137°: TRACE DES VOLUMES DE LA MAILLE HEXAGONALE (A) LORS DU CHAUFFAGE ET (B) LORS DU REFROIDISSEMENT	193
FIGURE 138°: REPRESENTATION DES SURFACES DE HIRSHFELD (A) D _{NORM} ET (B) D _E	195
FIGURE 139°: TRACE DES EMPREINTES BIDIMENSIONNELLES DES DIFFERENTES INTERACTIONS PRESENTES DANS ZN(P ₂ O ₄ (OH) ₂ SC ₁₂ H ₆) EN FONCTION DES ATOMES SELECTIONNES (A) ZN---O, (B) S---H, (C) O---H, (D) C---C, (E) C---H ET (F) H---H	196
FIGURE 140°: SPECTRES D'ABSORBANCE (A) DU 4,9DBZ ET (B) ZN-4,9DBZ AVEC LES AFFINEMENTS DES DIFFERENTS PICS.....	197
FIGURE 141°: (A) SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE (λ=266 NM) BLEU DE ZN-4,9DBZ ET NOIR 4,9DBZ ET (B) DIAGRAMME SCHEMATIQUE D'ENERGIE DU DIBENZOTHIOPHENE.....	198
FIGURE 142°: PROJECTION DES STRUCTURES DES MATERIAUX HYBRIDES (A) MG-2F, (B) CA-2F, (C) SR-2F ET (D) BA-2F DE L'ORGANISATION EN CHEVRONS DES FLUORENES AU SEIN D'UNE COUCHE ORGANIQUE.....	204
FIGURE 143°: PROJECTION DES STRUCTURES EN NIDS D'ABEILLES DES MATERIAUX SR-4,9DBZ ET BA-4,9DBZ	207
FIGURE 144°: PROJECTION DES CANAUX DE LA STRUCTURE ZN-4,9DBZ SELON C	208
FIGURE 145°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU 2F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	300
FIGURE 146°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU 2FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	301
FIGURE 147°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU 4DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	301
FIGURE 148°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU MG-2F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	302
FIGURE 149°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU CA-2F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	302
FIGURE 150°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU SR-2F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	303
FIGURE 151°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU BA-2F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	303
FIGURE 152°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU MG-9F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	304
FIGURE 153°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU CA-9F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	304
FIGURE 154°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU SR-9F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	305
FIGURE 155°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU BA-9F (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	305
FIGURE 156°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU SR-2FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	306
FIGURE 157°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUDDRE DU MATERIAU BA-2FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	306

FIGURE 158°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU MG-4DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	307
FIGURE 159°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU CA-4DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	307
FIGURE 160°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU SR-4DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	308
FIGURE 161°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU BA-4DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	308
FIGURE 162°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Mg(PO_3)_2$	309
FIGURE 163°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ca_2P_2O_7$	309
FIGURE 164°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Sr_2P_2O_7$	310
FIGURE 165°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ba_2P_2O_7$	310
FIGURE 166°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Mg_2P_2O_7$	311
FIGURE 167°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ca_2P_2O_7$	311
FIGURE 168°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Sr_2P_2O_7$	312
FIGURE 169°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ba_2P_2O_7$	312
FIGURE 170°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Sr_2P_2O_7$	313
FIGURE 171°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ba_2P_2O_7$	313
FIGURE 172°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Mg_2P_2O_7$	314
FIGURE 173°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ca_2P_2O_7$	314
FIGURE 174°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Sr_2P_2O_7$	315
FIGURE 175°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ba_2P_2O_7$	315
FIGURE 176: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU MG-2,7FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	347
FIGURE 177°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU CA-2,7FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	348
FIGURE 178°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU SR-2,7FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	348
FIGURE 179°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU BA-2,7FMM (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	349
FIGURE 180°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU SR-4,9DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	349
FIGURE 181°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU BA-4,9DBZ (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT).....	350
FIGURE 182°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Mg_2P_2O_7$	350
FIGURE 183°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ca_2P_2O_7$ ET $Ca(PO_3)_2$	351
FIGURE 184°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Sr_2P_2O_7$	351
FIGURE 185°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ba_2P_2O_7$	352
FIGURE 186°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Sr(PO_3)_2$	352
FIGURE 187°: DIFFRACTOGRAMME DU RESIDU ATG CORRESPONDANT A $Ba(PO_3)_2$	353
FIGURE 188°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ PAR SYNTHESE HYDROTHERMALE (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT) .	358
FIGURE 189°:DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ PAR SYNTHESE MICRO-ONDES (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT) .	358
FIGURE 190°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ A 30°C (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	359
FIGURE 191°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ A 60°C (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	359
FIGURE 192°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ A 120°C (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	360
FIGURE 193°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUFRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ A 50°C (EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT)	360

FIGURE 194°: DIAGRAMME DE RAYONS X POUVRE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ A 30°C APRES CYCLE THERMIQUE
(EXPERIMENTAL: POINTILLE ROUGE, CALCULE: NOIR, DIFFERENCE: BLEU, POSITION DES RAIES: VERT) . 361
FIGURE 195°: DIFFRACTOGRAMME RESIDU APRES ATG CONFIRME A DU $\text{ZN}(\text{PO}_3)_2$ 361

Liste des Tableaux

TABLEAU 1°: REPRESENTATION DES PRECURSEURS ORGANIQUES EMPLOYES DANS CETTE THESE EN FONCTION DU CHAPITRE	45
TABLEAU 2°: MASSE DES REACTIFS EMPLOYES LORS DE LA SYNTHESE DU MATERIAU HYBRIDE	54
TABLEAU 3: POURCENTAGE ELEMENTAIRE EN CARBONE, SOUFRE ET HYDROGENE DU MATERIAU MN(H ₂ O) ₂ (PO ₂ OH-S ₂ C ₁₂ H ₇) ₂	71
TABLEAU 4°: PRECURSEURS UTILISES DANS LA SYNTHESE DES METALLOPHOSPHONATES DE CE CHAPITRE	80
TABLEAU 5°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PRECURSEURS ORGANIQUES OBTENUES PAR DIFFRACTION SUR MONOCRISTAL	82
TABLEAU 6°: TABLEAU RECAPITULATIF DES SYNTHESSES DES METALLOPHOSPHONATES AVEC LES DIFFERENTS PRECURSEURS ORGANIQUES.....	94
TABLEAU 7°: REPRESENTATION DES POLYEDRES DE COORDINATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX DANS LES MATERIAUX HYBRIDES	98
TABLEAU 8°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES OBTENUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X MONOCRISTAL POUR LA SERIE DE MATERIAUX ISSU DU PRECURSEUR 2F	100
TABLEAU 9°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES OBTENUES SUR MONOCRISTAL DES METALLOPHOSPHONATES A PARTIR DU PRECURSEUR 9F	107
TABLEAU 10°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA FAMILLE DES MATERIAUX HYBRIDES PROVENANT DU PRECURSEUR 2FMM	115
TABLEAU 11°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES MATERIAUX HYBRIDES PROVENANT DU PRECURSEUR 4DBZ	120
TABLEAU 12°: VALEURS DES ANGLES DES CHEVRONS DES MATERIAUX HYBRIDES DE LA FAMILLE 2F	127
TABLEAU 13°: RECAPITULATIF DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES DES PRECURSEURS ORGANIQUES DANS UNE COUCHE ORGANIQUE DES MATERIAUX SR-9F ET BA-9F	129
TABLEAU 14°: DONNEES ATG DES MATERIAUX DES FAMILLES 2F, 2FMM, 9F ET 4DBZ.....	137
TABLEAU 15°: POURCENTAGES EN CARBONE, HYDROGENE ET PHOSPHORE OBTENUS PAR ANALYSE ELEMENTAIRE SUR LES MATERIAUX HYBRIDES DES FAMILLES 2F, 9F, 2FMM ET 4DBZ	139
TABLEAU 16: PRECURSEURS EMPLOYES DANS LA SYNTHESE DES METALLOPHOSPHONATES DE CE CHAPITRE	147
TABLEAU 17: RECAPITULATIF DES SYNTHESSES DES METALLOPHOSPHONATES PORTANT DEUX ACIDES PHOSPHONIQUES	150
TABLEAU 18°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES MATERIAUX HYBRIDES DE LA FAMILLE DE 2,7FMM.....	154
TABLEAU 19°: TABLEAU RECAPITULATIF DES POURCENTAGES D'HYDROGENE ET DE CARBONE EXPERIMENTAUX COMPARES AUX CALCULS THEORIQUES.....	160
TABLEAU 20°: DONNEES EN POURCENTAGE DES ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DES MATERIAUX SR-2,7FMM ET BA-2,7FMM	162
TABLEAU 21°: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES MATERIAUX SR-4,9DBZ ET BA-4,9DBZ.....	163
TABLEAU 22°: TABLEAU RECAPITULATIF DES POURCENTAGES D'HYDROGENE ET DE CARBONE EXPERIMENTAUX COMPARES AUX CALCULS THEORIQUES.....	173
TABLEAU 23 : PROTOCOLE DE SYNTHESE DU MATERIAU ZN-4,9DBZ	182
TABLEAU 24°: POURCENTAGE ELEMENTAIRE DU MATERIAU ANHYDRE ET DU MATERIAU HYDRATE	183
TABLEAU 25 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DU MATERIAU ZN-4,9DBZ	184
TABLEAU 26°: DISTANCES DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LE MATERIAU ZN-4,9DBZ	187
TABLEAU 27°: PRESENTATION DES PRECURSEURS ORGANIQUES UTILISES LORS DE CES TRAVAUX	203

Introduction générale

Cette thèse concerne la recherche et la caractérisation structurale de nouveaux métallophosphonates luminescents sans terres rares et s'inscrit dans le projet MAHYTER financé par le Labex EMC³. Le projet MAHYTER implique le laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT, Pr. Jean-Michel Rueff) et le Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique de Caen (CIMAP, Dr. Julien Cardien) et, est développé dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire Chimie Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique de Brest (CEMCA, Pr. Paul-Alain Jaffrès) pour la synthèse des molécules utilisées. Ce projet a permis la réalisation de deux thèses qui se sont déroulées en parallèle au CRISMAT et CIMAP. La première thèse fait l'objet de ce manuscrit sur la synthèse et l'étude structurale des matériaux, la seconde thèse concerne l'étude des propriétés optiques des matériaux synthétisés au CRISMAT, et concerne le travail de Parameshwari Ganesan dont le directeur de thèse est Julien Cardin.

Les matériaux synthétisés au CRISMAT ont été obtenus par voie hydrothermale en utilisant des molécules rigides organiques polyaromatiques qui dérivent du fluorène et du dibenzothiophène fonctionnalisées par un ou plusieurs acides phosphoniques. Le choix des cations inorganiques s'est porté sur les alcalinos-terreux Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} afin d'étudier l'impact de la taille croissante de leurs rayons atomiques sur les structures et les propriétés de luminescences des matériaux, la finalité étant la recherche de matériaux présentant plus particulièrement des propriétés optiques comme cela sera détaillé dans le chapitre 1.

Pour mieux comprendre et présenter les résultats obtenus lors de cette thèse, ce manuscrit sera fractionné en cinq chapitres.

Le chapitre I présentera les matériaux hybrides métallophosphonates, leur histoire, et leur intérêt dans la recherche de matériaux hybrides luminescents sans terres rares présentant des propriétés d'Emission Induite par l'Agrégation (AIE) ou des effets d'Emission améliorés par l'Agrégation (AEE). Ces deux effets seront préalablement décrits ainsi que notre stratégie de synthèse.

Le chapitre II détaillera les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation physico-chimique employées pour conduire ces travaux. Pour présenter ces techniques, nous utiliserons un matériau obtenu lors de cette thèse et présenterons les caractérisations obtenues par leurs utilisations.

Le chapitre III présentera les caractérisations structurales de métallophosphonates obtenues à partir des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} et d'acides monophosphoniques dérivant du fluorène ou du dibenzothiophène. Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'influence de la position de l'acide phosphonique sur ces molécules ou de l'ajout d'un encombrement stérique introduit sur la plateforme aromatique sur la structure cristalline des matériaux obtenus. Cette étude structurale sera complétée par une caractérisation des propriétés thermiques des matériaux obtenus afin de déterminer leur stabilité et les principaux résultats de leurs propriétés optiques succinctement donnés.

Le chapitre IV s'intéressera à l'insertion d'une seconde fonction acide phosphonique sur deux des molécules organiques vues dans le chapitre précédent. Selon la localisation de cette seconde fonction réactive sur la plateforme considérée, nous verrons qu'il est possible d'obtenir des matériaux 3D lamellaires ou des matériaux poreux constitués de canaux. Comme précédemment, l'ensemble des matériaux obtenus feront l'objet d'une étude de propriétés thermiques et optiques.

Afin d'étendre ce travail aux métaux de transitions, le chapitre V s'intéressera à un matériau poreux à base de zinc qui présente une structure poreuse en nid d'abeille obtenue à partir de l'acide 4,9-diylidibenzothiophène phosphonique. Ce matériau anhydre fera l'objet d'une étude structurale par diffraction des rayons X par la poudre en température afin de suivre l'évolution de sa structure. Cette étude structurale sera également complétée par celle de ses propriétés optiques et thermiques.

Pour finir, cette thèse s'achèvera par un rappel des principaux résultats obtenus ainsi que par quelques perspectives de recherches qui pourront faire suite à ce travail.

Chapitre 1

I. Chapitre 1 : Introduction sur les matériaux hybrides à base d'acides phosphoniques

A. Définitions des matériaux hybrides

Cette première partie de chapitre pose les préambules qui concernent les matériaux hybrides. Un rappel historique permettra de comprendre l'engouement pour ces matériaux. Puis, l'intérêt de combiner au sein du même matériau une partie organique et une partie inorganique sera discuté. Enfin, l'utilisation de ces hybrides pour certaines propriétés spécifiques sera détaillée.

1. Généralités sur les matériaux hybrides

Un matériau hybride est un composé qui présente à l'échelle de la structure atomique une partie organique et une partie inorganique. La différence entre un matériau composite et un matériau hybride est que le matériau hybride présente une structure qu'il est possible de résoudre à l'échelle atomique. L'unification de ces matériaux à très faibles échelles permet de modifier ou d'améliorer les propriétés des composés finaux. Les matériaux inorganiques sont connus pour posséder des propriétés mécaniques élevées, une forte densité ainsi qu'une grande stabilité thermique et temporelle ; le magnétisme, le transport électronique, ... sont également des fonctionnalités pouvant se retrouver dans ces composés. Les conditions de synthèses de ces matériaux inorganiques nécessitent des températures élevées et donc un coût important en énergie. À l'inverse les matériaux organiques possèdent une faible densité, de l'élasticité, de la plasticité et des températures de synthèses faibles (250 °C maximum) ainsi qu'une grande variété de propriétés intrinsèques (luminescence, couleurs, ...). Ils peuvent présenter une biocompatibilité et être utilisés comme briques structurantes lors de la synthèse de matériaux hybrides. L'association des deux parties (organique et inorganique) permet un nombre infini de possibilités de combinaison afin de moduler les propriétés. Il a fallu attendre 2007 pour que ce type de matériau possède sa propre nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)¹.



Figure 1°: Représentation d'un guerrier Maya sur le site de Bonampak (Mexique) à partir de pigment bleu maya à gauche et poudre de pigment bleu Maya à droite^{2,3}

Pourtant les matériaux hybrides⁴ existent depuis la préhistoire avec l'utilisation des argiles^{3,5} en les mélangeant avec du riz gluant. Ensuite, on retrouve en 600 apr. J.-C. des céramiques chinoises^{3,6} contenant de la calcite puis en 900 apr. J.-C. avec les Maya^{2,3} qui utilisent les matériaux hybrides comme pigment (Figure 1). Le pigment bleu Maya est obtenu à partir de fleurs d'indigotier et du silicate de magnésium, le liant étant une résine de copal. Puis, il faut patienter jusqu'au XVIIème siècle pour voir apparaître les premières gélations des silicates et une recherche importante jusqu'au milieu du XXème siècle sur les argiles, zéolithes et silicones. À partir des années 70 l'essor des matériaux hybrides avec la recherche sur les céramiques⁷, les solutions sol-gel⁸, les métallophosphonates et les nano-composites⁹ va dynamiser les études sur ce domaine. Des recherches ont cependant prouvé que les matériaux hybrides sont présents et abondants dans la nature ; ainsi un mélange entre le phosphate de calcium et le collagène contribue à la formation des os dans le corps humain. Un autre exemple présent dans la nature est la carapace des crustacés constituée de carbonate de calcium et de chitine.

Afin de simplifier la description des matériaux hybrides, ils ont été divisés en trois catégories¹⁰. Les matériaux de classe 1 correspondent aux matériaux ne formant pas de liaisons chimiques entre le réseau organique et le réseau inorganique, seules des interactions faibles existent. La classe 2 contient tous les matériaux possédant des liaisons chimiques telles que les liaisons covalentes ou iono-covalentes. La troisième catégorie regroupe les matériaux comportant les deux types d'interactions précédentes. Les matériaux hybrides présentent un intérêt dans de nombreux domaines (micro-optique¹¹⁻¹³, construction, automobiles, médical,

catalyse, batterie¹⁴⁻¹⁷, revêtement fonctionnel...). Cette variété de domaines d'applications permet aux matériaux hybrides d'être présents dans des domaines pluridisciplinaires ; ils sont présents en chimie du solide, polymères, sol-gel, chimie de coordination, nanocomposites, etc.

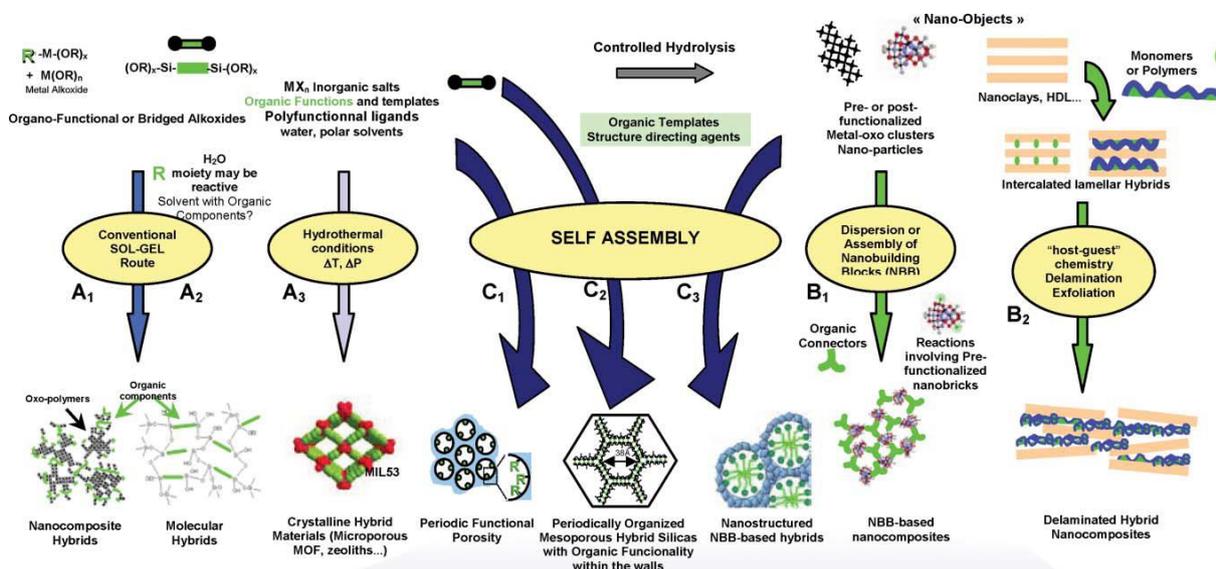


Figure 2°: les différents modes de synthèses en chimie douce pour l'obtention des matériaux hybrides⁴

Afin d'obtenir des matériaux hybrides, il existe de nombreuses voies de synthèses¹⁸ en fonction du type de matériaux désiré (Figure 2). Ces matériaux peuvent être obtenus par des voies douces telles que les synthèses sol-gel conventionnelles, les synthèses hydrothermales classiques, la dispersion et l'insertion dans un réseau organique voire la mécano-synthèse. Cette diversité de voies de synthèse représente un atout conséquent pour être transposable à l'échelle industrielle avec une mise en œuvre à grande échelle plus simple et économique.

Il est possible de produire des matériaux hybrides à partir d'un nombre infini de précurseurs organiques. Cette thèse se concentre sur les matériaux de classe II selon la classification de Sanchez⁴. Pour cela, il a été décidé d'utiliser des groupements fonctionnels pouvant créer une liaison covalente avec le métal choisi. Diverses fonctions organiques (Figure 3) peuvent permettre cela comme les acides carboxyliques¹⁹⁻²², les acides sulfoniques²³⁻²⁶, les amines²⁷ et les acides phosphoniques²⁸⁻³⁴, chaque fonction permettant un type de coordination différent. Par exemple, les acides carboxyliques présentent une coordination planaire qui limite les possibilités d'arrangement pour les liaisons avec le cation. Le schéma ci-dessous (Figure 3) regroupe les différents modes de coordination entre les acides

carboxyliques comparés aux acides phosphoniques. Le nombre beaucoup plus important de différentes coordinations, dû à la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire, justifie l'utilisation des acides phosphoniques lors de ce travail^{21,34}.

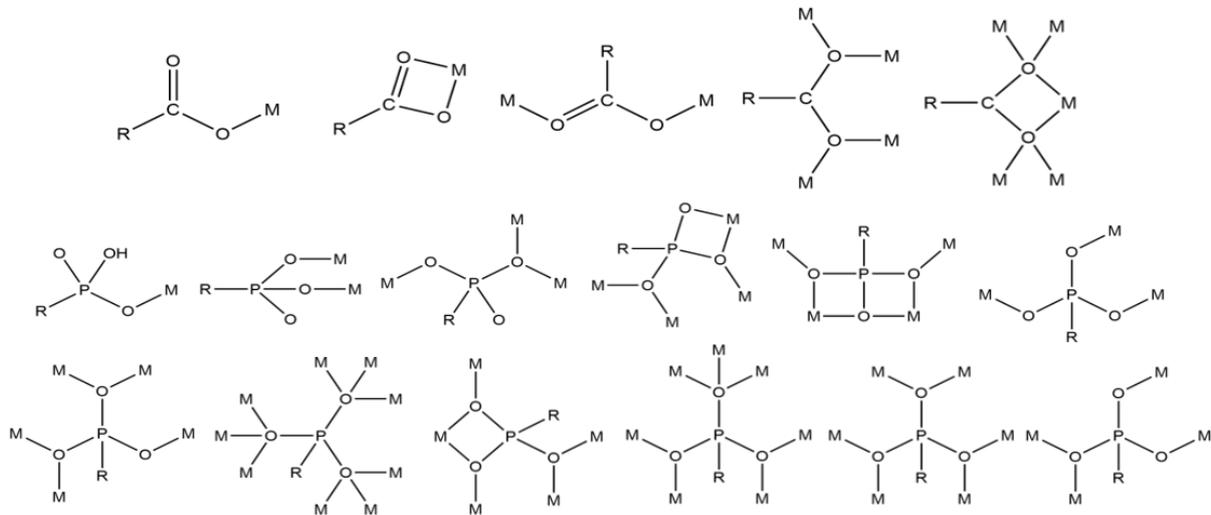


Figure 3°: Les différents modes de coordination possibles pour les carboxylates ainsi que les phosphonates avec un cation^{21,34}.

D'un point de vue architectural et structural, les matériaux hybrides peuvent former des réseaux de plusieurs dimensions. La dimensionnalité (Figure 4) d'un matériau peut être définie sur le matériau hybride en général, sur le réseau inorganique ou sur son réseau organique. Un matériau 1D se compose d'un réseau inorganique en forme de chaîne sur lequel les molécules organiques s'agencent autour de cette chaîne. Un matériau présentant une structure 2D se compose d'un réseau inorganique et d'un réseau organique qui vont se projeter selon deux directions différentes. Le dernier type de dimensionnalité est 3D avec une projection selon trois directions de la structure globale.

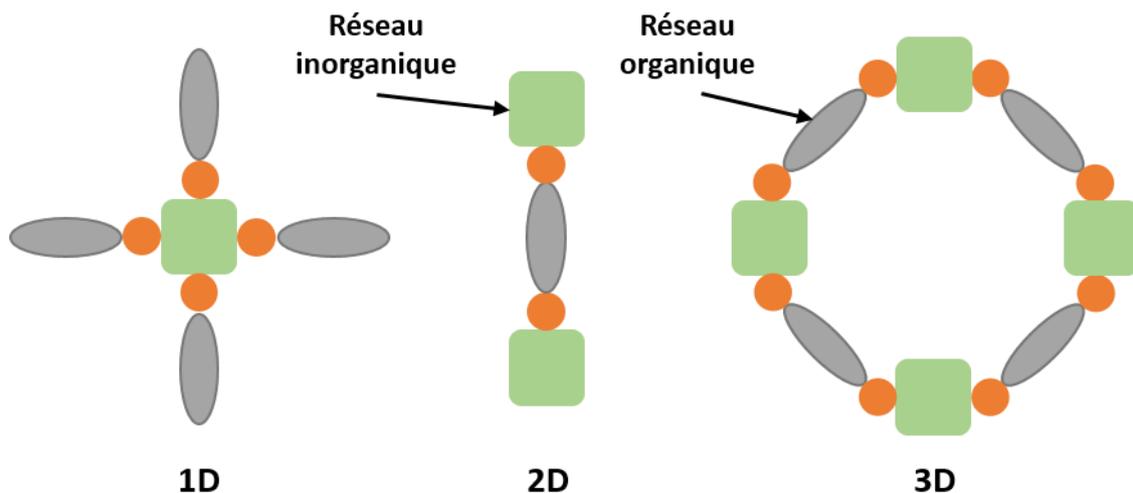


Figure 4*: Représentation schématique des différentes dimensionnalités globales des matériaux en chaîne 1D, en structure lamellaire 2D et sous forme de canaux 3D. Ici le réseau organique est représenté par les cercles oranges (fonctions réactives) ainsi que par les ellipses grises (partie organique) et le réseau inorganique par les cubes verts.

Le bleu Maya (Figure 5) est l'exemple type de combinaison de différentes dimensionnalités dans la structure de son réseau inorganique en argile. Cette architecture inorganique forme un réseau 2D constitué par la combinaison de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres MO_6 ou $\text{M}=\text{Mg}$ ou Al . La couleur du bleu Maya provient d'une molécule organique présente dans les cavités 1D de l'architecture de l'argile blanche. Le bleu indigo vient s'insérer dans les canaux présents dans la structure et forme ainsi un réseau en 3D.

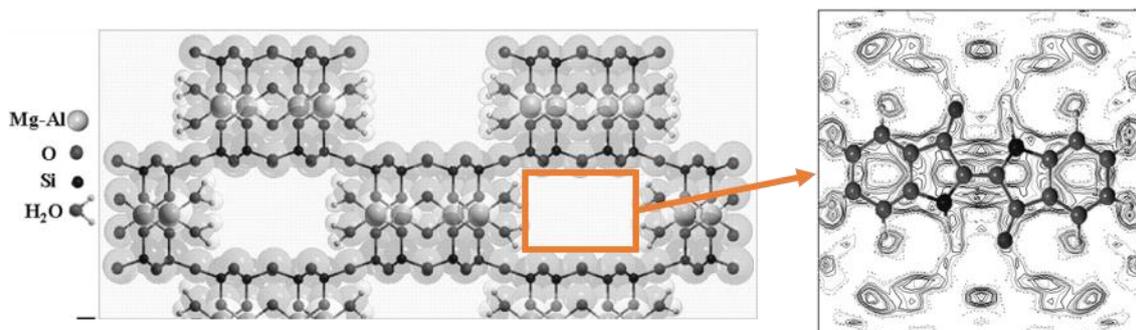


Figure 5*: Projection de la structure cristallographique du bleu Maya mettant en évidence les canaux dans lequel les molécules de bleu indigo se localisent

2. Généralités des métallophosphonates

Ce n'est que dans les années 70 que sont apparus les premiers métallophosphonates. Ces matériaux sont constitués d'un cation inorganique et d'une molécule organique fonctionnalisés par un ou plusieurs acides phosphoniques. Lors de la synthèse du matériau les protons de l'acide phosphonique vont être impliqués dans la formation de liaison ionique

entre les oxygènes du phosphonate et le cation afin de former une nouvelle structure. En 1978, Giulio Alberti³⁵ prépare le premier métallophosphonate par synthèses directes avec du zirconium IV. Ces premiers phosphonates de zirconium sont obtenus à partir d'acide phosphonique de formule $R-PO(OH)_2$ ou R représente une chaîne aliphatique ou un groupement aryl. Alberti a pu mettre en évidence que ce matériau possédait une structure lamellaire. Cependant, il n'a pas été possible de déterminer la structure car le matériau final ne pouvait pas être solubilisé pour une résolution par résonance magnétique nucléaire (RMN). Il a fallu attendre 1993 et Poojary^{36,37} pour résoudre cette structure (Figure 7). Ce matériau fut obtenu par synthèse hydrothermale à 190°C pendant 30 jours en présence de HF comme minéralisateur.

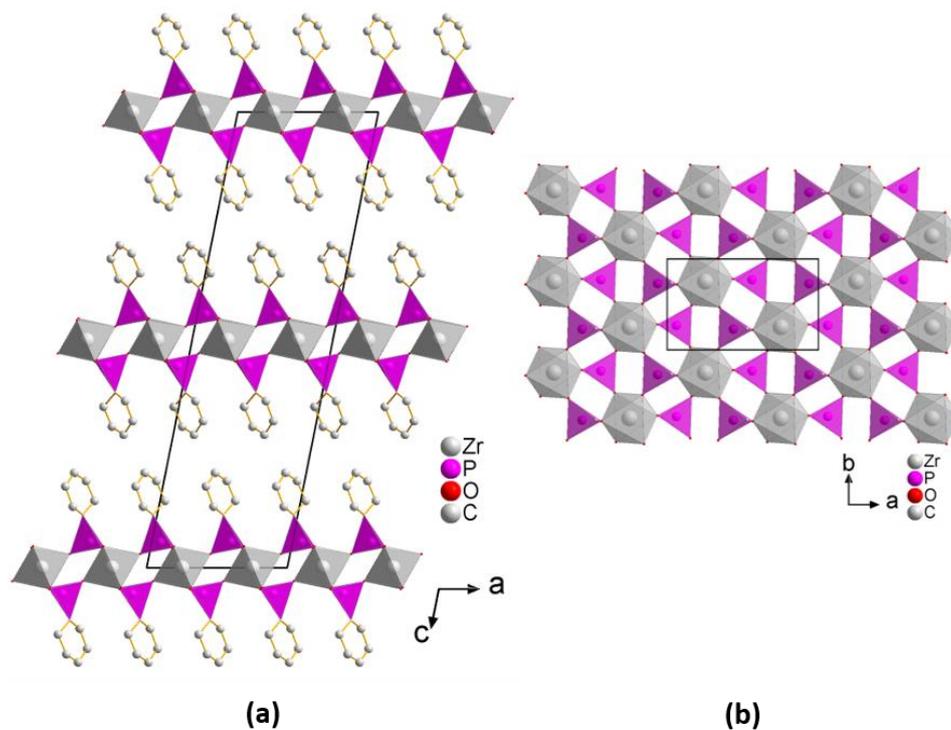


Figure 6°: Projection de la structure $Zr(O_3PR)_2$ avec $R=C_6H_5$ selon la direction b (a) représentant la structure lamellaire et la direction c (b) formant la couche inorganique³⁶

À partir de cette première structure, Alberti a pu mettre en évidence que ce type de matériau formait des structures lamellaires. C'est ainsi qu'un grand nombre³⁸ de matériaux à base de Zr^{4+} fut synthétisé et caractérisé avec différents groupements R afin de mettre en évidence les différences de distances entre les couches inorganiques.

Suite aux publications d'Alberti, de nombreux scientifiques se sont intéressés à la chimie des métallophosphonates. Mallouk³⁹⁻⁴¹ fut le premier à présenter les structures de

phosphonates possédant des chaînes alkyls (chaînes linéaires constituées de plusieurs carbones) ou aryls (molécules constituées de carbones formant des cycles) avec des cations divalents. Le choix des cations divalents utilisés était alors le Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Mg^{2+} . Notons que le passage d'un cation tétravalent à un cation divalent ne modifie pas la structure globale des matériaux qui conservent une structure lamellaire.

L'étude de l'influence de la synthèse sur la dimensionnalité des matériaux hybrides de la famille des métallophosphonates est présente au laboratoire CRISMAT depuis les années 2000. La Figure 7, nous présente trois ligands qui ont été utilisés pour illustrer ces études.

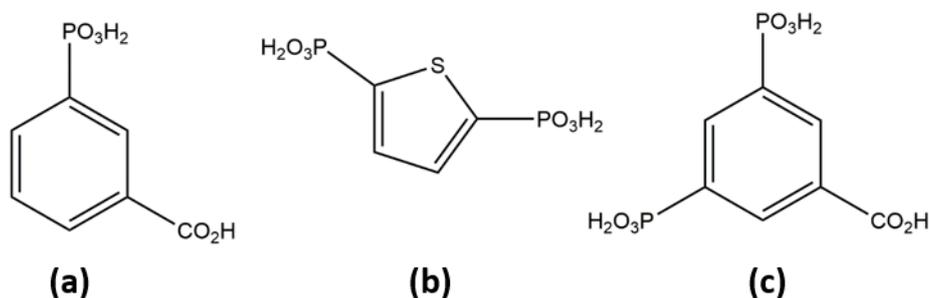


Figure 7°: présentation des précurseurs organiques utilisés au laboratoire CRISMAT pour la dimensionnalité des matériaux (a) l'acide 3-phosphobenzoïque, (b) l'acide thiophène-2,5-diphosphonique et (c) l'acide 1,3-diphosphono-5-carboxybenzoïque

Tout d'abord, un matériau possédant une structure 1D a été découvert à partir de l'acide 3-phosphobenzoïque qui en présence de cuivre forme un composé de formule $Cu_6(H_2O)_7(3-PO_3-C_6H_4-CO_2)_4$ ⁴².

Le matériau $Cu_6(H_2O)_7(3-PO_3-C_6H_4-CO_2)_4$ (Figure 8) est obtenu à partir d'acétate de cuivre et 1,5 équivalent d'urée afin de déprotoner les différents acides lors de la synthèse hydrothermale. Le composé cristallise dans une maille hexagonale avec le groupe d'espace non centrosymétrique $P6_522$. Ce matériau est composé de colonnes inorganiques qui s'organisent en hélices de cuivre composées de pyramides à bases carrées CuO_5 connectées à deux bipyramides à base carrée Cu_2O_9 . Les phosphono-carboxylates viennent ensuite compléter le réseau inorganique de polyèdre de la structure. Cette structure met en évidence la présence d'une chaîne inorganique sur laquelle les précurseurs organiques vont se répartir autour d'elle pour former une hélice. L'étude⁴² cristallographique a aussi montré que les hélices au sein d'un même cristal tournent toutes dans le même sens. Les propriétés magnétiques du matériau ont montré l'existence d'interactions antiferromagnétiques et la

similitude des courbes $\chi(T)$ et $\varepsilon(T)$ suggèrent la mise en ordre de dipôles associés à un couplage magnétoélectrique naissant⁴³.

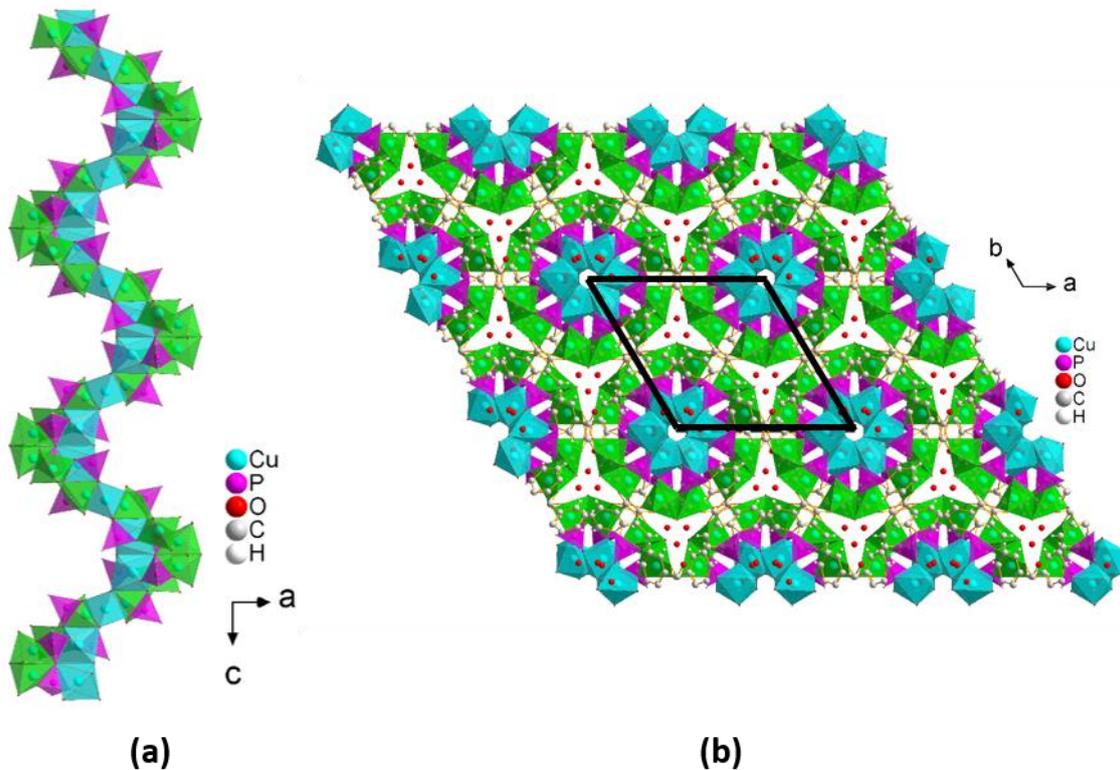


Figure 8°: Projection de la structure de $\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{O})_7(3\text{-PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_4$ avec les polyèdres CuO_5 en vert et Cu_2O_9 en bleu de la chaîne inorganique (a) selon la direction b et de la structure globale (b) selon la direction c⁴²

Les matériaux 2D sont les plus fréquents, car ils sont obtenus à partir de molécules qui ne possèdent généralement qu'un voire deux acides phosphoniques et une architecture linéaire. Des études⁴⁴ (Figure 9) menées à partir de l'acide thiophène-2,5-diphosphonique en présence de sel de manganèse ont permis d'obtenir le composé $\text{Mn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous forme hydratée qui cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $P2$ et alors que sa forme déshydratée dans un groupe d'espace orthorhombique $Pnam$. Ce matériau possède une structure lamellaire avec une alternance d'une simple couche organique et une simple couche inorganique. Le réseau inorganique se compose d'un plan infini de motifs $(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_5)_\infty$ avec une molécule d'eau constituant le polyèdre du manganèse et 5 oxygènes provenant de l'acide phosphonique totalement déprotoné. Ce matériau présente une stabilité thermique jusqu'à 500 °C une fois déshydraté. Ce matériau possède un comportement antiferromagnétique avant la déshydratation puis le matériau déshydraté présente un faible comportement ferromagnétique.

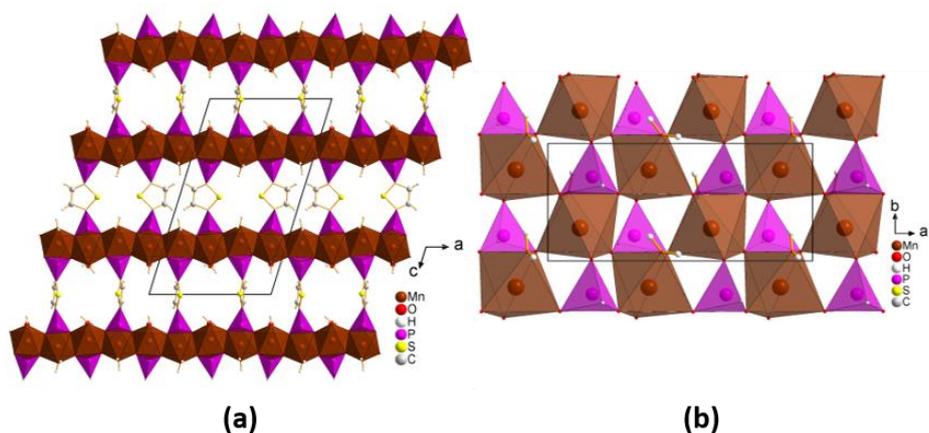


Figure 9°: Projection de la structure lamellaire du matériau présentant deux fonctions acides phosphoniques (a) et (b) de la couche inorganique⁴⁴

Enfin les matériaux présentant une structure 3D sont le plus souvent composés de précurseur avec plusieurs fonctions réactives mises en jeu dans la structure globale du matériau. Le matériau⁴⁵ $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{O})_6((\text{PO}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ (Figure 10) est un exemple correspondant à une dimensionnalité 3D. Le précurseur employé lors de cette étude présente deux fonctions acides phosphoniques et une fonction acide carboxylique. Le matériau hybride possède une structure triclinique dans le groupe d'espace *P-1* de type MOF (Metal Organic Framework, matériaux hybrides présentant des structures en canaux) selon la direction *c*.

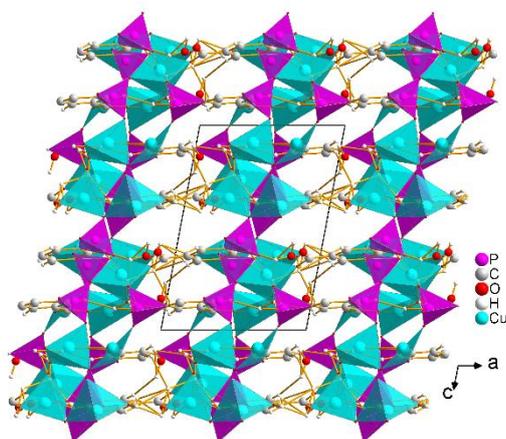


Figure 10°: Projection de la structure globale du matériau $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{O})_6((\text{PO}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ présentant trois fonctions réactives⁴⁵

B. Les matériaux luminescents

Cette partie se consacre aux propriétés de luminescence. Tout d'abord, le mécanisme d'apparition de la luminescence sera détaillé, puis différents matériaux présentant des

propriétés de photoluminescence seront présentés et classés en différentes catégories selon leurs compositions.

1. Définition de la luminescence

Les propriétés de luminescence d'un composé consistent à utiliser une technique de caractérisation spectroscopique pour mesurer sa réponse lorsque celui-ci absorbe de l'énergie sous forme de rayonnement. Le phénomène de luminescence peut être issu de nombreuses origines qui diffèrent en fonction du mode d'excitation. Ainsi, la thermoluminescence est un phénomène observé lors de l'excitation d'un échantillon par un apport de chaleur. La chimioluminescence est un phénomène provenant d'une réaction chimique alors que l'électroluminescence apparaît lorsque le mode d'excitation est un phénomène électrique. La photoluminescence consiste à l'excitation d'un matériau par le biais de photons et c'est cette dernière qui sera étudiée pour les matériaux décrits dans ce manuscrit. Elle repose sur un principe d'absorption de la lumière (photons) par la matière. La luminescence (Figure 11) consiste en l'émission d'un rayonnement suite à une excitation du matériau due à un photon sans apport d'énergie thermique. Le matériau absorbe de l'énergie en passant par un état excité appelé M, puis deux phénomènes peuvent apparaître. Le premier est la fluorescence qui consiste au retour direct à l'état fondamental S alors que le second effet se traduit par l'existence de phosphorescence qui consiste à passer par un état métastable T jusqu'au retour à l'état fondamental S. La fluorescence disparaît dès que l'excitation cesse, tandis que la phosphorescence persiste. L'absorption est réalisée par une source de lumière, un laser d'une longueur d'onde sélectionnée.

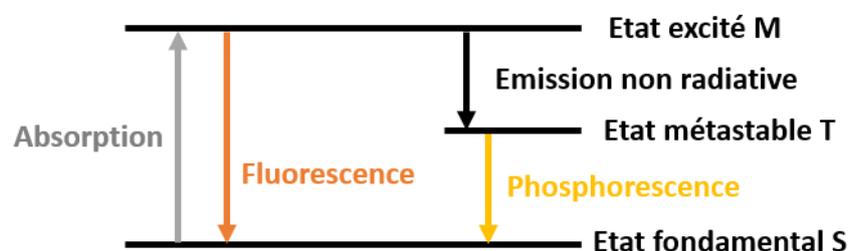


Figure 11°: Représentation du principe général de la photoluminescence en fonction des différents états

À partir de ces phénomènes, des spectres de luminescence (excitation, émission ou absorbance) peuvent être tracés qui présentent l'intensité du phénomène de

photoluminescence en fonction de la longueur d'onde. De ces spectres (Figure 12), il est possible d'en extraire plusieurs informations. La première est la position, ainsi que la largeur des raies lors du retour à l'état fondamental depuis un état excité. La seconde est l'intensité absolue et relative des différents pics et enfin les constantes de temps de l'atténuation des différents pics pour déterminer la transition correspondante à ce phénomène. La plupart des analyses de photoluminescence sont réalisées dans une gamme spectrale sélectionnée pour des applications proches du visible. Dans ces travaux, la gamme choisie est comprise entre 290 nm et 900 nm qui représente la gamme du possible au laboratoire.

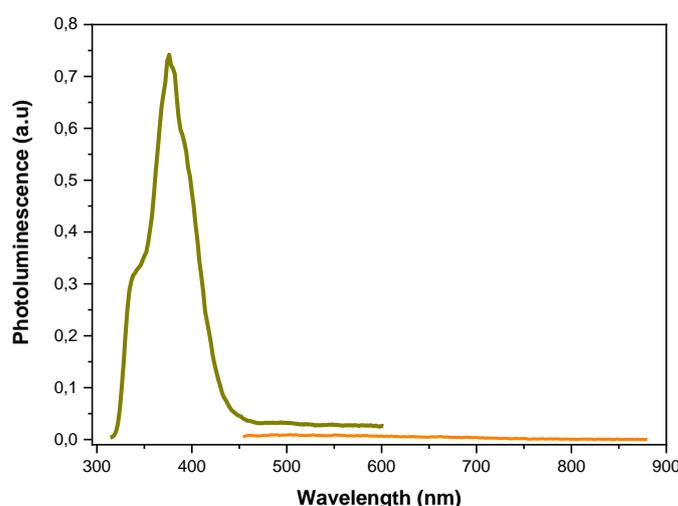


Figure 12°: Représentation de spectre d'émission de photoluminescence d'un précurseur organique présent dans ces travaux en vert dans la région UV et en bleu dans le domaine du visible

Du point de vue historique, le premier phénomène de photoluminescence apparaît dans une étude de 1845 qui concerne la description de la fluorescence du sulfate de quinine⁴⁶ par J.Herschel. Cet effet optique est apparu lorsque la molécule fut exposée à la lumière du jour, à la suite de laquelle une coloration bleue est apparue. Ce n'est que plus tard que le phénomène de coloration fut expliqué par G. Stockes⁴⁷ et A.Jablonski⁴⁸. Les photons excitant le sulfate de quinine proviennent d'une longueur d'onde du domaine des ultraviolets (domaine d'émission du soleil), et les photons secondaires émis le sont avec une énergie moins importante correspondant à la couleur bleue (450 nm).

Ce n'est qu'en 2001 que les premiers phénomènes AIE (Aggregation Induced Emission) et AEE (Aggregation Enhanced Emission) apparaissent par les travaux de B.Tang⁴⁹ qui met en évidence l'apparition de photoluminescence avec l'augmentation de l'agrégation en

luminophore lors d'un procédé de purification. Cet effet est contre intuitif à celui attendu d'un quench de la luminescence d'un chromophore en fonction de l'augmentation de sa concentration. En 2003, les travaux de B. Tang (Figure 13) détermineront les conditions pour l'obtention de l'effet AIE. Le fluorophore doit se composer de cycles aromatiques, puis posséder des rotations libres entre ces cycles. À partir de ces conditions, il est évident que le phénomène AIE provient de l'arrangement des molécules en fonction de la concentration. L'augmentation de la concentration en fluorophore en solution permet d'améliorer ou de créer une émission lumineuse. Cette émission provient des empilements des molécules dans la solution, ainsi que de la diminution des degrés de liberté de la molécule. Tang décrit que les libres rotations entre les cycles diminuent avec l'augmentation en concentration du luminophore.

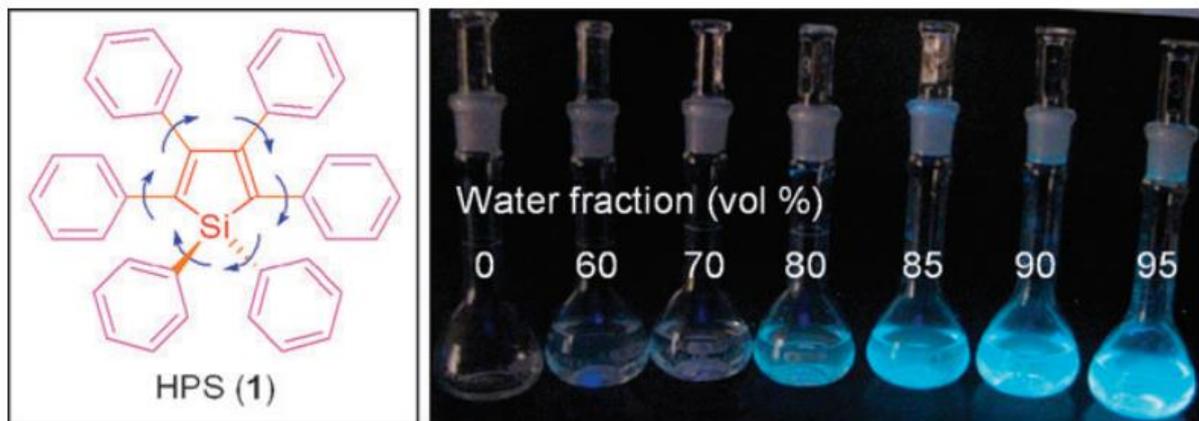


Figure 13°: Apparition de photoluminescence par excitation laser en fonction de la concentration en fluorophore en solution⁴⁹

L'effet AEE pour des molécules organiques correspond quant à lui à une amélioration d'une émission déjà préexistante avec l'augmentation de la concentration du fluorophore. Ce phénomène d'agrégation des molécules organiques permet une modification des rendements quantiques.

2. Les matériaux luminescents inorganiques

Les phénomènes de luminescence des matériaux peuvent provenir de différentes origines. Une des voies d'obtention de matériaux photoluminescents consiste à employer des cations possédant intrinsèquement des propriétés luminescentes. Les cations trivalents des terres rares émettent des bandes d'émissions, ainsi que d'absorptions lorsqu'ils sont soumis

à un rayonnement. La mise en solution⁵⁰ des cations Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} conduit à de la luminescence de différentes couleurs en fonction du choix du cation. Ces émissions se caractérisent par la présence de bandes fines^{51,52} sur les spectres d'émissions de photoluminescence entre 5 et 10 nm des cations en solutions.

Les matériaux inorganiques tels que les semi-conducteurs présentent un large panel de propriétés (propriétés optiques, photoconductivité, isolant). En 2009, des études⁵³⁻⁵⁵ ont montré que les matériaux de formules $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ avec $\text{A}=\text{Cd}$ ou Zn , $\text{B}=\text{In}$ ou Ga et $\text{C}=\text{S}$, Se , Te possèdent des propriétés optiques (Figure 14). Leurs réponses optiques se manifestent par de la biréfringence et une susceptibilité optique non linéaire élevée. À partir de ces matériaux, des dopages en cations luminescents ont été possibles⁵⁶. Il a été montré que ZnGa_2Se_4 et sa phase dopée avec de Eu^{2+} présentent la même structure cristalline et des spectres de photoluminescence avec des bandes supplémentaires pour la phase dopée.

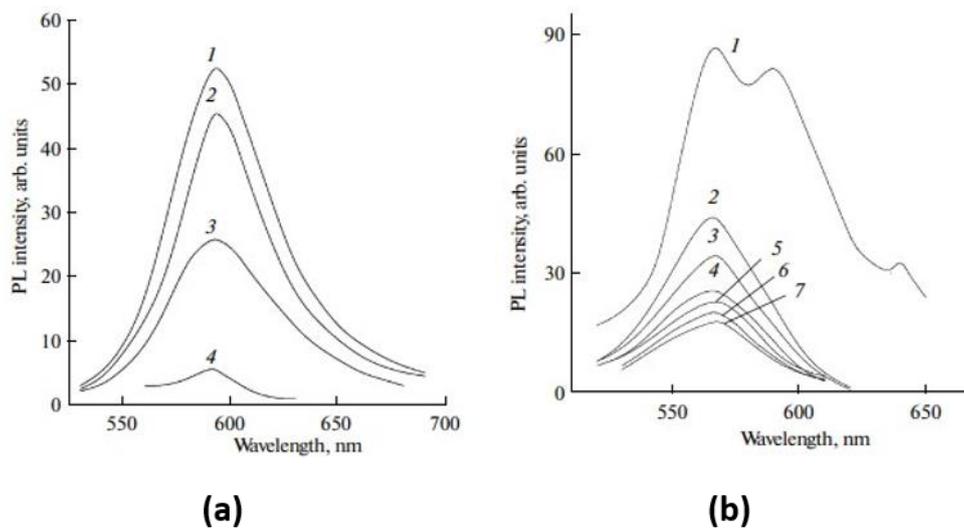


Figure 14^a: (a) spectres PL de ZnGa_2Se_4 à différentes températures (b) spectres PL de $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ à différentes températures mettant en évidence la présence de bandes supplémentaires pour le matériau dopé⁵⁶

Cette étude (Figure 15) a démontré que l'intensité des raies d'émission est bien plus importante pour le matériau dopé que pour le matériau non dopé. Ensuite, les courbes de photoluminescence (PL) mettent en évidence l'importance de la température sur les profils des raies d'émission. La présence de raies supplémentaire pour le matériau dopé comparé au matériau non dopé met en évidence l'importance des terres rares pour les propriétés de photoluminescence.

Certains matériaux sans terres rares présentent des propriétés pour des applications optiques comme $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$.⁵⁷ Ce composé possède une photoluminescence dans le bleu et une excellente stabilité thermique (Figure 15b). La mesure de photoluminescence met en évidence la fluorescence du cristal massif sur une plage de 42 nm pour une excitation de 473 nm. Ce matériau présente une stabilité thermique allant jusqu'à 496°C sous azote.

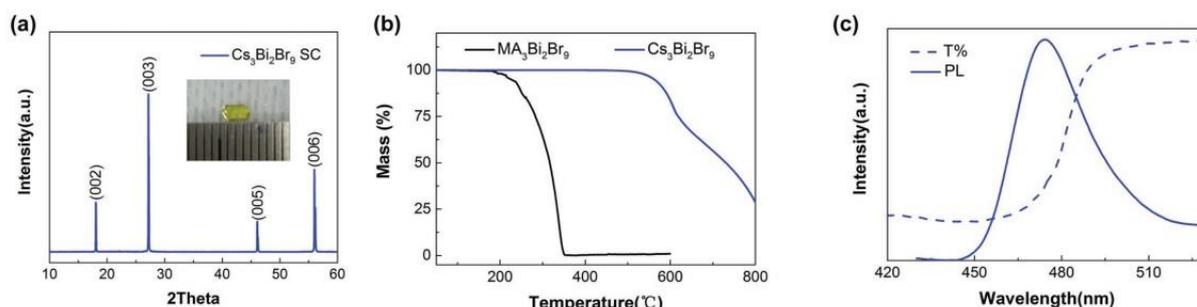


Figure 15°: (a) Diffractogramme du cristal (b) courbe d'analyse thermogravimétrique et (c) spectre d'émission du matériau massif $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ⁵⁷

3. Les matériaux luminescents organiques

Des molécules organiques peuvent posséder de manière intrinsèque des propriétés de photoluminescence. Zeng⁵⁸ met en évidence que les composés appelés COFs (Figure 16) (Covalent Organic Framework) présentent des structures polymériques poreuses et luminescentes, lorsque constitués uniquement de molécules aromatiques. Le nombre important de chromophores possibles, ainsi que les fonctions permettant les accroches des molécules entre elles sont si nombreuses qu'il est possible d'établir des combinaisons infinies pour ce type de matériau en fonction de la propriété désirée. Deux stratégies sont mises en œuvre par cet auteur pour la production de matériaux organiques luminescents. La première est l'insertion d'une contrainte pour empêcher les rotations entre les cycles aromatiques dans les structures. La seconde méthode consiste à l'introduction de l'effet AIE (Aggregation Induced Emission) en augmentant la concentration de molécules en solution comme les molécules organiques simples (tétraphényléthylène, fluorescéine). La figure ci-dessous met en évidence les propriétés des COFs d'après Zeng et al⁵⁸.

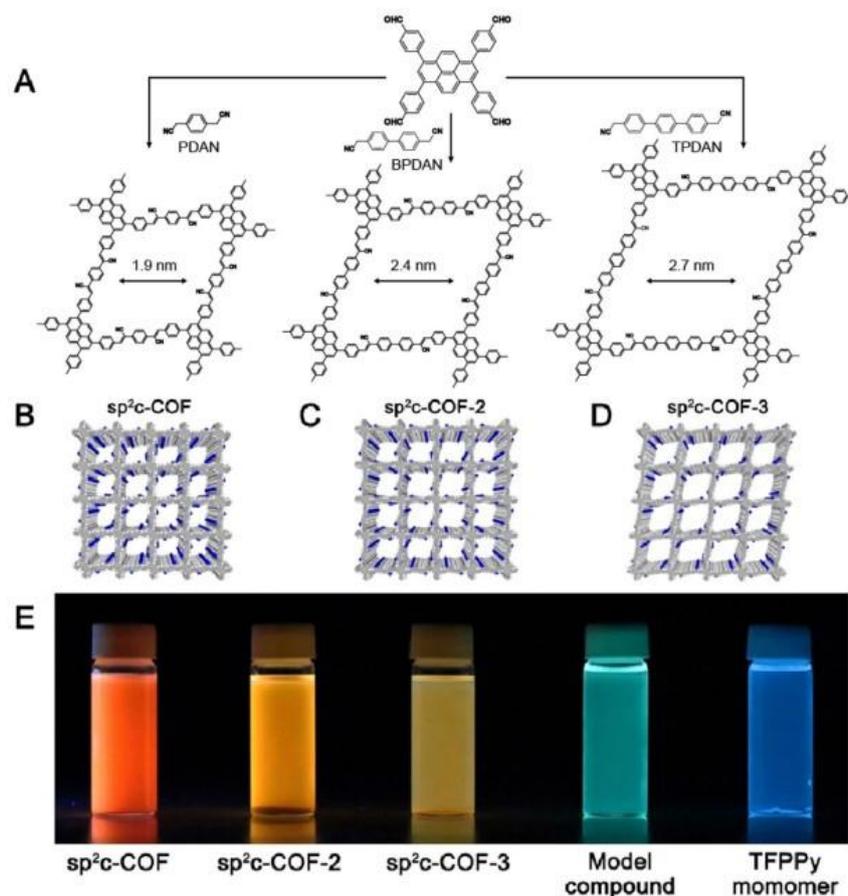


Figure 16°: (A) Voies de synthèses pour l'obtention des différents COFs (B), (C), (D) Projection des structures cristallographiques des COFs selon une direction et (E) photographie sous lumière UV des différents COFs justifiant leurs propriétés de luminescence⁵⁸

De même, de petites molécules organiques utilisées comme fluorophores ont été caractérisées avec de grands rendements quantiques pour des applications OLEDs (Diode électroluminescente organique). La production de molécules avec un rendement quantique important est particulièrement difficile en raison de l'extinction de l'émission avec l'augmentation de la concentration (Quench). À titre d'exemple, Shimizu⁵⁹ met en évidence de petites molécules émettant de la luminescence avec un rendement quantique de 0,5 dans le bleu/vert et 0,3 dans le rouge ont pu être produites.

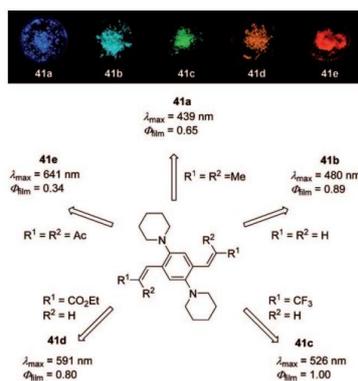


Figure 17°: Représentation des couleurs des molécules en fonction de sa structure pour la molécule 1,4-bis(alkenyl)-2,5-dipiperidinobenzenes⁵⁹

4. Les matériaux luminescents hybrides

La production de matériaux hybrides présentant de la photoluminescence offre une grande quantité de possibilités de combinaisons du point de vue de la diversité de la partie organique mais aussi inorganique. Ainsi on pourra avoir : un ligand organique luminescent et un réseau inorganique luminescent tel que l'effet antenne à deux-photons, un ligand organique non luminescent et un réseau inorganique luminescent et un ligand organique luminescent et un réseau inorganique non luminescent. Le ligand organique présentera de l'aromaticité pour la délocalisation des électrons ; le nombre de molécules envisageables est donc quasiment infini. Pour la partie inorganique, on peut imaginer utiliser soit des cations de métaux de transitions pour combiner propriétés optiques et magnétiques, soit des terres rares qui sont des cations présentant des propriétés intrinsèquement luminescentes. L'utilisation de cations alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) peut se révéler intéressante si l'on souhaite explorer l'influence de la taille du cation sur les propriétés de luminescence issues du réseau organique.

Les précurseurs organiques sélectionnés lors de la synthèse de matériaux hybrides présentant des propriétés optiques de luminescence se composent de molécules organiques aromatiques. Comme vu précédemment certains motifs organiques devraient contribuer aux propriétés de luminescence en induisant des effets tels que l'AIE et l'AEE.

a) Les matériaux luminescents contenant des métaux de transitions

Le choix des métaux de transitions et de leurs degrés d'oxydation va conduire à une grande diversité de matériaux hybrides. Rappelons que la formation de liaisons covalentes se fait via les différentes fonctions réactives des molécules organiques. En 2019, Sennappan⁶⁰ a synthétisé et caractérisé six nouveaux matériaux hybrides avec le même précurseur organique : (E)-furane-2-yl(2-(2-hydroxybenzylidène)hydrazinyl)methaniminium (Figure 18a). Ils ont pu être obtenus à partir des métaux de transitions Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II) (Figure 18) en utilisant un mode de synthèse par reflux. Cette étude a mis en évidence que les matériaux obtenus à partir de cuivre, cobalt, manganèse et nickel présentent de larges bandes d'émission à faible intensité entre 465 nm à 748 nm. Tandis que les matériaux à base de zinc et de cadmium présentent de fortes bandes d'émission entre 433 nm à 636 nm. Ces bandes importantes correspondent à d'importantes différences d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental des matériaux.

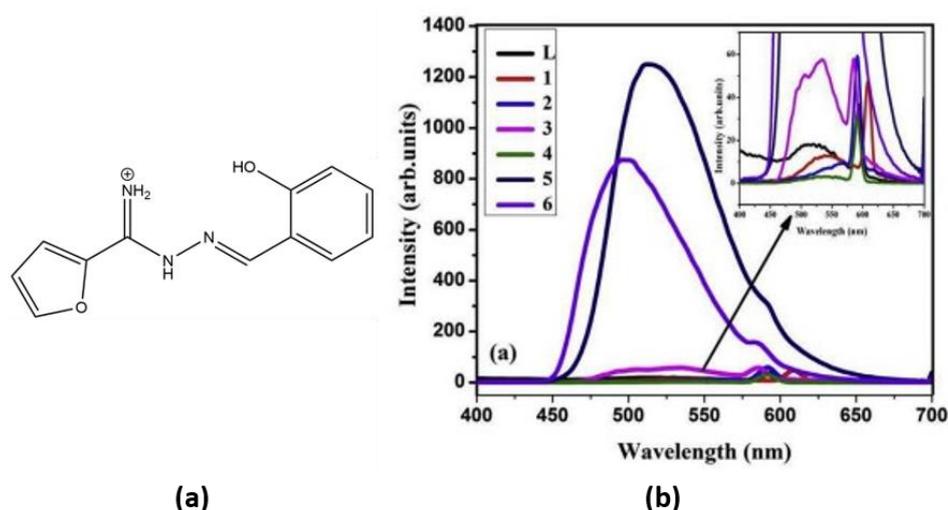


Figure 18°: Représentation (a) de la molécule (E)-furane-2-yl(2-(2-hydroxybenzylidène)hydrazinyl)methaniminium et (b) spectre d'émission de photoluminescence du L:ligand, 1:Mn, 2:Co, 3:Ni, 4:Cu, 5:Zn et 6:Cd⁶⁰ dans les matériaux hybrides mettant en évidence l'importance du cation sélectionné

Au laboratoire CRISMAT, des recherches sur des métallophosphonates à base de métaux de transition possédant des propriétés de photoluminescence sont effectuées depuis plusieurs années. Les travaux de C. Bloyet⁶¹ (Figure 19) ont montré que les molécules naphthalènes présentes dans le matériau hybride à base de Zinc Zn(PO₃-CH₂-C₁₀H₇) sont responsables de la luminescence. La présence de bandes d'émission entre 500 nm et 750 nm vers le rouge a été associée au phénomène d'émission induite par agrégation dû à un arrangement particulier des ligands dans la structure en L et en Face à Face (F2F) conduisant

à un motif en chevron. Ce dernier présente également une émission de type excimère autour de 400 nm provenant de l'empilement des naphthalènes et la présence d'interactions π - π . De plus, il a été mis en évidence une grande stabilité thermique observée pour ce matériau lamellaire synthétisé à base d'acide 1-naphtylméthylphosphonique et de zinc.

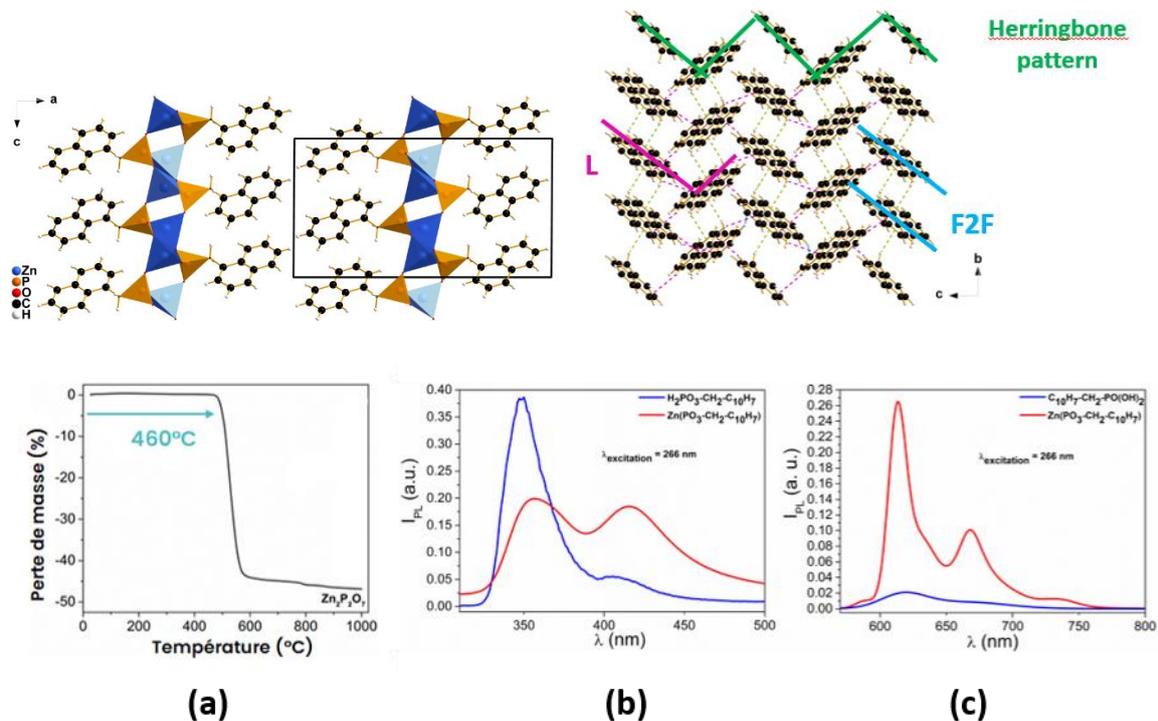


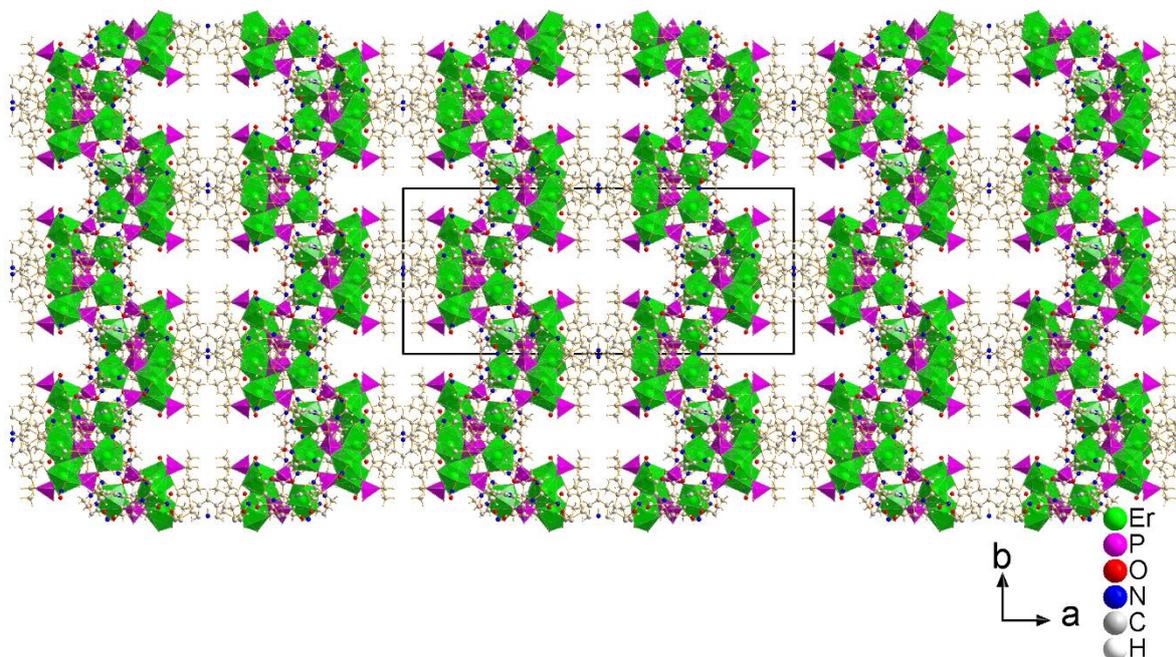
Figure 19°: Courbe des propriétés de Zn(PO₃-CH₂-C₁₀H₇) (a) ATG avec la stabilité jusqu'à 460°C, (b) et (c) spectres de photoluminescence⁶¹

b) À partir des terres rares

L'utilisation des terres rares est la voie classique si l'on souhaite obtenir des propriétés de luminescence. Toutefois leur utilisation est onéreuse. Leur intégration dans un matériau hybride peut permettre d'une part de diminuer leur proportion et d'autre part d'optimiser la luminescence par l'utilisation de molécules organiques présentant elles-mêmes ce type de propriétés.

À partir des éléments des terres rares, il a été possible d'essayer d'améliorer ces phénomènes par l'utilisation d'autres molécules afin de former des complexes ou des polymères de coordination^{62,63}. Une autre catégorie d'hybride est apparue au fil du temps, celle des métallophosphonates. À partir des acides phosphoniques certains travaux ont montré que l'association d'un cation trivalent des terres rares permet la production d'un

matériau hybride luminescent, tels que le montrent les travaux de E.P. Winpenny⁶⁴ qui concernent la synthèse et la caractérisation (Figure 20) de nombreux métallophosphonates de la famille des terres rares.



Enfin la diversité des fonctions réactives (carboxylates, sulfates, phosphonates,...) et des molécules luminescentes qui les portent permet d'aboutir à la synthèse d'un nombre infini de matériaux hybrides luminescents. Pour exemple, les travaux de Qiuping⁶⁵ ont mis en évidence l'influence de différentes fonctions organiques sur les propriétés de luminescence des matériaux hybrides (Figure 21). L'étude de ses composés synthétisés à partir d'esters, d'aldéhydes, amines et de lanthanides trivalents a montré que les propriétés de photoluminescence sont majoritairement issues du cation inorganique. Cette stratégie met en évidence que la luminescence provenant du matériau hybride est négligeable comparée à celle du lanthanide.

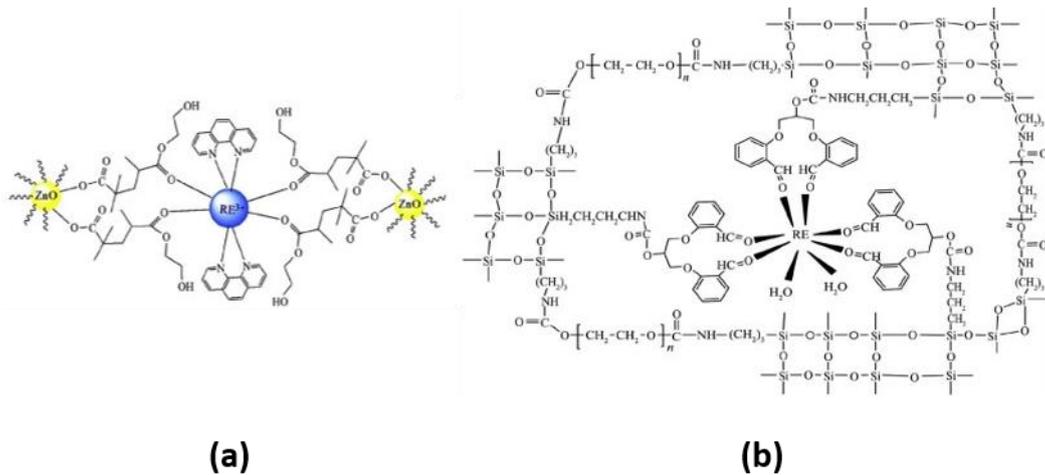


Figure 21°: Représentation théorique des matériaux à base d'ester, amine (a) et (b) d'aldéhyde pour les différentes fonctions réactives⁶⁵

c) À partir d'alcalino-terreux

La recherche sur les métallophosphonates à partir des cations des alcalino-terreux se révèle complexe en vue de l'obtention d'une série complète contenant les 4 éléments non dangereux : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . L'intérêt de l'utilisation de ces cations repose sur la différence de taille de leur rayon atomique. Cependant, des études de Balendra⁶⁶ ont permis de synthétiser à partir du ligand TDC (acide 2,5-thiophènedicarboxylique), une série partielle d'hybrides de carboxylates à partir de magnésium, calcium et strontium. Les études de photoluminescence démontrent un décalage vers le rouge entre les propriétés du ligand et des matériaux hybrides (Figure 22). Les auteurs attribuent ce décalage à la coordination des oxygènes selon le métal considéré. L'intensité des bandes d'émission pour les composés hybrides met en avant une intensité supérieure comparée à celle du ligand donc lié à un effet de structure.

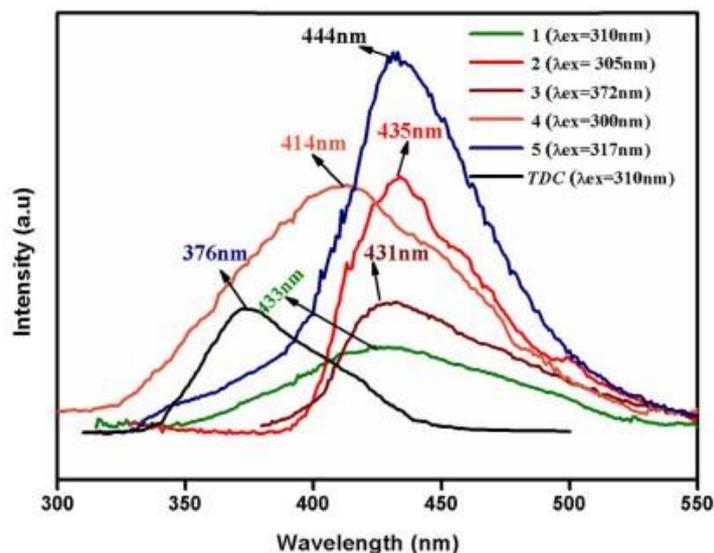


Figure 22°: Spectre d'émission de photoluminescence du précurseur (TDC), des matériaux hybrides (1):Mg, (2):CaP1, (3):CaP2, (4):SrP1, (5):SrP2 ⁶⁶

C. Les précurseurs sélectionnés

Le choix des précurseurs présents dans cette thèse a été réalisé afin que les précurseurs organiques possèdent des propriétés de photoluminescence intrinsèques. Ces molécules organiques sont fonctionnalisées afin d'avoir un ou plusieurs sites d'accroches accessibles aux cations inorganiques. Les cations inorganiques ont été choisis afin de ne pas présenter de propriétés de luminescence intrinsèque et de pouvoir moduler par leur rayon ionique l'organisation des molécules dans le matériau hybride : Ca, Mg, Sr, Ba et plus marginalement Zn (cf partie B.4.b,c et d).

1. Choix du précurseur organique

La recherche de précurseur organique a commencé par la sélection d'une molécule non fonctionnalisée possédant des propriétés de luminescence. Les molécules traditionnellement employées présentent des cycles aromatiques. Elles ont une structure rigides et planes. Les motifs de types phényles et naphtalènes ayant déjà été largement étudiés, les fluorènes nous ont semblé être de bons candidats. Ces molécules se composent de trois cycles aromatiques. L'augmentation des effets conjugués des trois cycles permet d'augmenter la stabilité thermique ainsi que la luminescence. Le choix de la famille des fluorènes fait, il a été nécessaire de définir les fonctions réactives que nous allons choisir

(Figure 23). Celles-ci peuvent différer en nombre, position et type sur la plateforme rigide. Notre choix de fonction réactive s'est porté sur l'acide phosphonique car, avec trois oxygènes, il permet un mode de connexion plus varié et important comparé aux acides carboxyliques qui possèdent une géométrie planaire. Cependant la chimie induit quelques contraintes sur le choix des carbones qui peuvent être fonctionnalisés sur le fluorène. La synthèse des molécules est réalisée au laboratoire CEMCA de Brest par le Pr.P-A Jaffrès et décrite dans le chapitre 2.

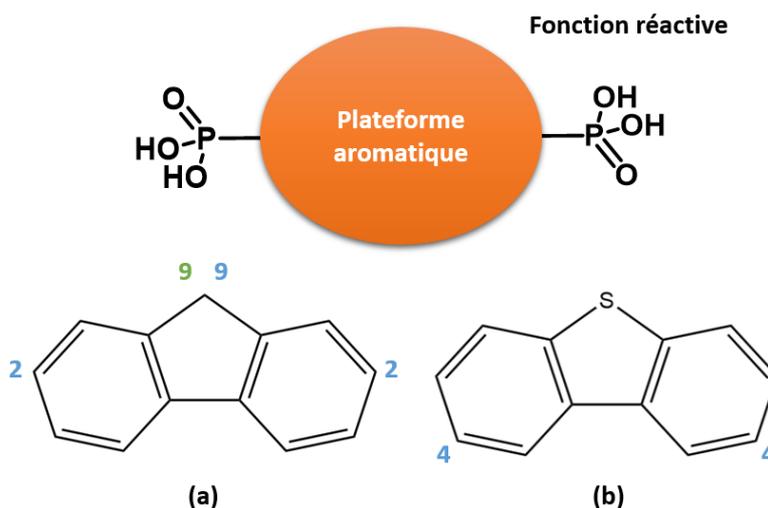


Figure 23°: Représentation des précurseurs organiques présents dans cette thèse (schéma du haut) et leurs sites de fonctionnalisation possible (bleu) ou d'encombrement possible (vert) selon la plateforme sélectionnée

Lors de cette thèse 8 précurseurs organiques ont pu être synthétisés. Le tableau ci-dessous regroupe les molécules organiques ayant été utilisées dans les différents chapitres.

Tableau 1°: Représentation des précurseurs organiques employés dans cette thèse en fonction du chapitre

Représentation des ligands organiques utilisée pour la synthèse de nouveaux matériaux hybrides		
Chapitre 3	Chapitre 4	Chapitre 5

2. Choix des cations employés lors de ces travaux

Une fois la décision du choix du précurseur effectué, il a fallu déterminer quels cations présenteraient un intérêt pour la thématique que nous souhaitons développer et qui n'est pas simplement l'amélioration des propriétés, mais la compréhension des paramètres qui ont une incidence sur lesdites propriétés. Notre choix s'est donc porté sur la famille des alcalino-terreux (Figure 24), car ces métaux vont avoir une incidence sur la structure du matériau, mais ne présentent pas de propriétés optiques intrinsèques ; seul le précurseur organique amènera le phénomène de luminescence. Qui plus est, au sein de cette colonne II du tableau périodique ces atomes auront un rayon atomique croissant. Cette variation du rayon atomique permettra donc de moduler les distances entre les molécules organiques dans la couche organique des matériaux hybrides et donc de modifier leurs interactions.

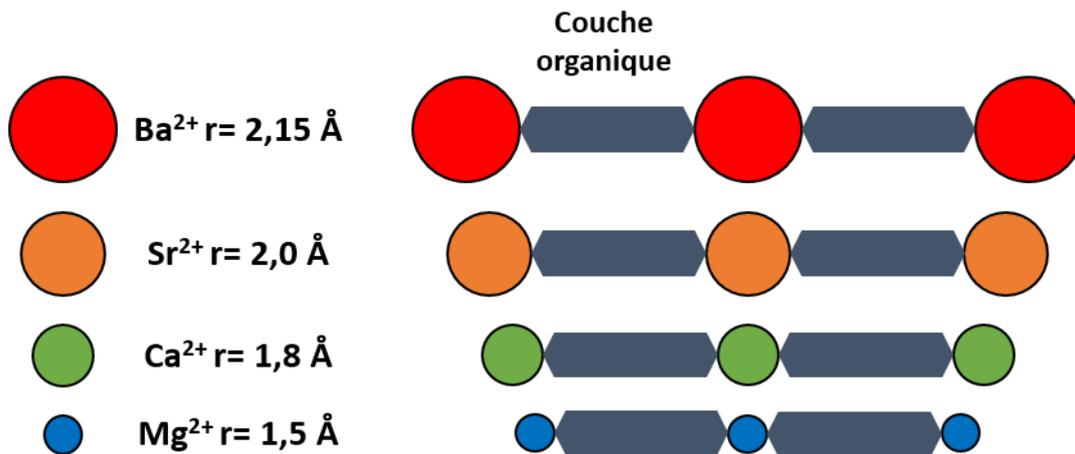


Figure 24°: Représentation de l'influence de la taille de l'élément inorganique sur la structure du matériau hybride par rapport à son rayon atomique pour la même molécule organique⁶⁷

Ces cations forment des polyèdres de coordination différents lors de la cristallisation en fonction du nombre de molécules d'eau composant les réseaux inorganiques. Cette modification d'environnement des cations dans la structure induit des dispositions des précurseurs organiques différents entre-deux métaux. O. Gagné et al⁶⁸ ont recensé les coordinations existantes dans la littérature (Figure 25) ainsi que les valeurs des distances de liaisons entre oxygène et métal. Cette étude a mis en évidence que le magnésium possède 4 coordinations possibles avec 4, 5, 6 et 8 oxygènes pour former des polyèdres. Le calcium et le strontium possèdent autant de coordinations allant de 6 à 12 oxygènes tandis que le baryum présente deux coordinations supplémentaires du fait de sa taille plus conséquente.

Valeurs moyennes des distances métal oxygènes en fonction du degré de coordination

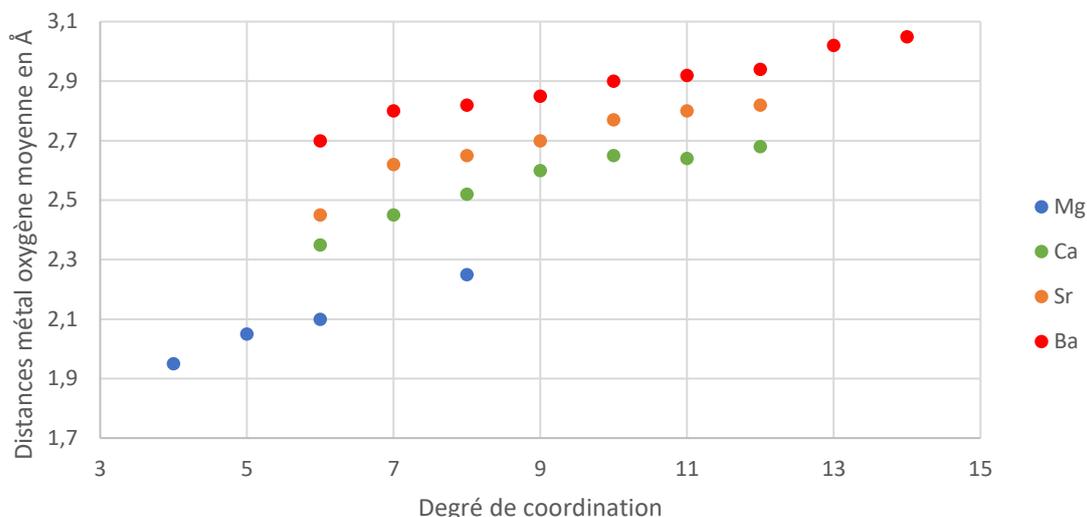


Figure 25°: Représentation des variations de distances métal oxygène en fonction du degré de coordination du cation sélectionné en bleu le magnésium, en vert le calcium, en orange le strontium et en rouge le baryum⁶⁸

3. Objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons montré que le phénomène de luminescence sur un matériau peut provenir de différents paramètres. Le but de ce travail de thèse consiste à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides présentant des propriétés optiques à partir d'une sélection de cations inorganiques et de précurseurs organiques commerciaux ou originaux possédant une plateforme aromatique dérivée du fluorène ou du dibenzothiophène. Nous avons également rappelé que le choix des précurseurs avait une incidence sur la structure cristalline du matériau final. L'étude que nous avons choisie de conduire dans cette thèse se déroulera selon trois parties.

Dans un premier temps, une étude sera réalisée sur les précurseurs organiques employés. Une caractérisation structurale, une étude thermique et les propriétés optiques seront présentées pour les acides phosphoniques mono fonctionnels dérivant du fluorène. Ensuite, les synthèses des matériaux hybrides seront abordées. Lorsque des cristaux de dimension suffisante seront obtenus ($\geq 15 \mu\text{m}$), ils feront l'objet d'une résolution par diffraction des rayons X sur monocristal. Différents paramètres seront alors analysés. Le premier est l'influence de la position de l'acide sur la base du fluorène ou dérivé. Le deuxième

paramètre consiste à étudier l'influence de l'insertion d'un groupement sur le carbone 9 du fluorène afin d'augmenter l'encombrement stérique, et ainsi de pouvoir déterminer si l'augmentation du volume stérique de la molécule impacte la structure cristalline. Le troisième paramètre sur lequel nous jouerons est la taille de l'alcalino-terreux, et son impact sur les distances entre les fluorènes ainsi que la conséquence sur les propriétés des matériaux hybrides. Ces matériaux feront l'objet d'une étude thermique en fonction de la dimensionnalité du matériau et leurs propriétés optiques seront comparées entre elles.

Le deuxième chapitre consiste à greffer une seconde fonction acide phosphonique sur les précurseurs utilisés précédemment. Cet ajout d'une nouvelle fonction permettra d'étudier la disposition des précurseurs organiques dans la structure cristalline, mais aussi d'observer l'arrangement des cations alcalino-terreux avec l'ajout de cette contrainte. Ces matériaux feront eux aussi l'objet d'une étude thermique en fonction de la dimensionnalité du matériau. Enfin les propriétés optiques de ces matériaux seront comparées entre elles.

Le troisième chapitre portera sur l'étude d'acide phosphonique portant deux fonctions acides en réactions avec l'atome Zn^{2+} pour obtenir des matériaux poreux. La présence de deux acides sur les précurseurs organiques permettra de former un angle entre les acides phosphoniques d'une même molécule. La mesure de cet angle sera étudiée ainsi que l'influence sur la structure du matériau final. L'étude en température permettra de déterminer la stabilité de la structure et les propriétés de luminescence seront effectuées par la suite. Enfin une étude sur les interactions entre les molécules dans la structure permettra de mettre en évidence quels sont les contacts majoritaires dans nos matériaux.

Chapitre 2

II. Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre se consacre à la présentation des différentes techniques et logiciels utilisés pour ce travail. Ces techniques seront présentées en utilisant un échantillon étudié lors de cette thèse. Le matériau sélectionné est l'acide 2-ylthianthrène phosphonique avec le manganèse divalent comme contre-ion de formule $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_2\text{OH-S}_2\text{C}_{12}\text{H}_7)_2$. La première partie concerne la synthèse des précurseurs organiques sélectionnés dans cette étude. La deuxième partie de ce chapitre concernera la présentation des voies de synthèses de ce matériau et les problèmes rencontrés lors de celle-ci. La troisième partie portera sur l'étude cristallographique de ce matériau, puis une présentation des études thermiques employées pour comprendre la stabilité des matériaux. La quatrième partie se concentrera sur la caractérisation des interactions entre les molécules. Enfin la dernière partie se focalisera sur les propriétés optiques du matériau.

A. Synthèse des précurseurs organiques

1. Bromation des molécules aromatiques

Les précurseurs inorganiques servant à la synthèse des nouveaux matériaux hybrides présents dans cette thèse proviennent directement des fournisseurs pour les cations des alcalino-terreux ainsi que les métaux de transition. Cependant les précurseurs organiques sont synthétisés au laboratoire CEMCA de Brest par le Professeur Paul-Alain Jaffrès. La collaboration avec le professeur Paul-Alain Jaffrès permet la synthèse d'acides phosphoniques originaux, non-commerciaux et avec une architecture sélectionnée présentant des propriétés optiques.

La première des réactions (Figure 26) lors de la fonctionnalisation des acides phosphoniques consiste à substituer un hydrogène par un brome sur un carbone de la plateforme aromatique. Tout d'abord le précurseur $\text{C}_{12}\text{S}_2\text{H}_8$ (10 g, 1 eq) est solubilisé dans 150 mL de dichlorométhane à température ambiante, puis un ajout lent de dibrome Br_2 (6,65 g, 0,9 eq) est effectué. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante durant 24 heures. La solution est tout d'abord lavée avec NaHSO_3 (0,5 M solution aqueuse, 100 mL) afin de retirer les résidus de brome n'ayant pas réagi, puis la solution est lavée deux fois avec 100 mL d'eau distillée. La phase organique obtenue est séchée sur du sulfate de magnésium

MgSO₄ directement dans un erlenmeyer sous agitation pour retirer les résidus de phase aqueuse. Après la solution est filtrée pour séparer la solution du MgSO₄. La solution organique est concentrée et séchée par évaporateur rotatif pour produire 11,54 g de solide blanc (R=93 %).

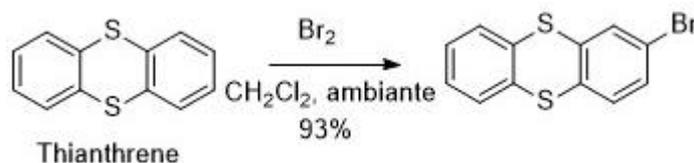


Figure 26°: Réaction de formation du dérivé Bromé à partir de la molécule de thianthène

R_f = 0,51 (Hexane); ¹H-RMN (400 MHz, 20 °C, CDCl₃, δ): 7,28 (m), 7,35 (dd, 1H), 7,39 (dd, 1H), 7,51 (m), 7,66 (dd, 1H).

2. Substitution du groupement brome par un ester phosphonique

La seconde réaction dans le processus d'obtention d'un acide phosphonique consiste à la substitution de l'atome de brome par une fonction d'ester phosphonique. Dans un ballon bicol sont insérés 11,54 g de 2-bromothiantrène obtenus lors de l'étape précédente, ainsi que 0,4 g de bromure de nickel NiBr₂ dans 20 mL de mésitylène, sous azote. Ce mélange est porté à reflux pour solubilisation puis 6,7 g de triéthylphosphite sont ajoutées lentement pendant le reflux (Figure 27). Cet ajout est lent car la réaction est fortement exothermique. Suite à cette addition le mélange est maintenu sous reflux pendant 6 heures, pendant cette étape une fraction du mésitylène se trouve distillée sous vide.

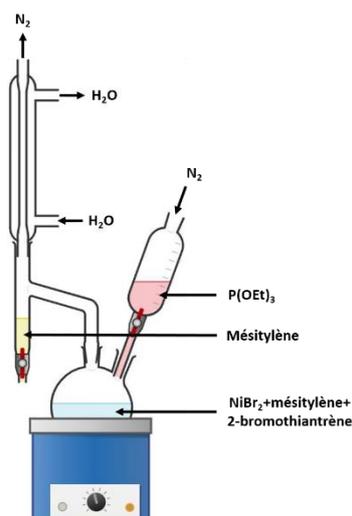


Figure 27°: Représentation du montage expérimental correspondant à la phosphonation du composé bromé

Après cette étape, le mélange est refroidi à température ambiante puis 150 mL d'eau et 150 mL de dichlorométhane sont insérés avec le produit obtenu dans un erlenmeyer. Cette solution est maintenue sous agitation durant une nuit. La phase organique est ensuite lavée deux fois avec 100 mL d'eau puis séchée avec l'ajout de $MgSO_4$. Cette étape permet de retirer l'eau restante. Après filtration du solide, la solution est concentrée progressivement par évaporateur rotatif et séchée. Le produit obtenu est un solide qui est purifié par une chromatographie sur gel de silice. L'éluant sélectionné après des tests par chromatographie est un mélange dichlorométhane/méthanol 100/0,5 en volume pour tendre jusqu'à un éluant de 100/2,5 en fin de chromatographie. La fraction correspondant à l'ester phosphonique désirée est disposée dans un distillateur Kugelrohr afin d'enlever les impuretés volatiles à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3.10^{-2} mbar pendant 2 heures. L'huile obtenue correspond au 2-diéthylphosphonathiantrène (Figure 28) après confirmation par résonance magnétique nucléaire pour un rendement de 34 % soit 4,8 g.

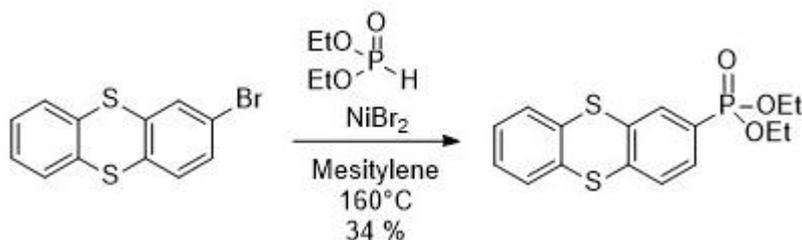


Figure 28°: Schéma de la réaction de phosphonation du composé bromé

$R_f = 0,57$ (DCM/ MeOH 95: 5); $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, 20 °C, CDCl_3 , δ): 1,42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H), 4,20 (m, 4H), 7,37 (m, 2H), 7,58 (m, 2H), 7,66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4,0$ Hz, 1H), 7,75 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 12,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H), 7,99 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 13,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (121,5 MHz, 20 °C, CDCl_3 , δ): 18,0; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (202,4 MHz, 20 °C, CDCl_3 , δ): 16,39 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,4$ Hz), 62,23 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,2$ Hz), 128,1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 179,5$ Hz), 122,02 ; 122,86 ; 123,01 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15,9$ Hz), 124,07 (d, $^1J_{\text{CP}} = 190,0$ Hz), 124,93 ; 125,79 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,2$ Hz), 127,45, 128,91 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10,8$ Hz), 134,88 ; 135,46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16,6$ Hz), 139,46 ; 143,90 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2,6$ Hz).
 masse (MALDI-TOF; matrix dithranol): m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{PS}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 375,025, trouvé 375,124; m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{PS}_2\text{K}$ $[\text{M} + \text{K}]^+$: 390,999, trouvé 391,105.

3. Hydrolyse de l'ester

Suite à l'étape de phosphonation il faut maintenant effectuer l'hydrolyse de l'ester (Figure 29) pour obtenir un acide phosphonique. Ainsi, 2,6 g de 2-diéthylphosphonothianthrène sont insérés dans un ballon de 250 mL avec 120 mL de HCl concentré à 37 %. Ce mélange est chauffé à reflux pendant une nuit puis l'excès d'acide et d'eau sont enlevés sous vide. Les dernières traces de solvants sont retirées par une distillation azéotropique avec du toluène. Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche de masse 2,18 g soit 99,5 % de rendement.

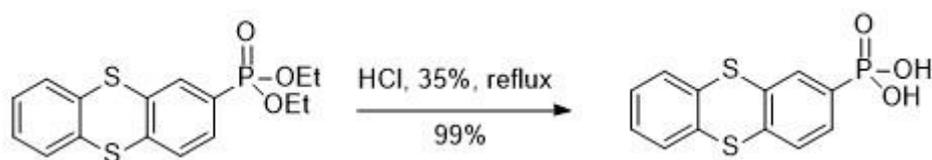


Figure 29°: Schéma de la réaction d'hydrolyse de l'ester pour l'obtention de l'acide phosphonique

Point de fusion. 125 °C; $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$, 20 °C, δ): 7,23-7,26(m, 2H), 7,46-7,54 (m, 4H), 7,74 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 11,4$ Hz, 1H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (202,4 MHz, $\text{D}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$, 20 °C, δ): 10,3 ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (125,7 MHz, $\text{D}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$, 20 °C, δ): 128,1 ; 128,2 (3C), 128,8 (d, $J_{\text{CP}} = 8$ Hz), 130,1 (d, $J_{\text{CP}} = 9$ Hz), 130,3 (d, $J_{\text{CP}} = 10$ Hz), 133,9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15$ Hz), 134.,7 ; 134,8 ; 135,0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2,3$ Hz), 141,29 (d, $^1J_{\text{CP}} = 165$ Hz)

B. Synthèse des matériaux hybrides

Il existe plusieurs voies de synthèses pour les matériaux hybrides métallophosphonates. La synthèse hydrothermale dite conventionnelle, la synthèse micro-ondes et enfin la synthèse en ballon sont les techniques de synthèse les plus courantes. Chaque mode de synthèse présente ses avantages et ses inconvénients qui seront détaillés plus tard.

Tout d'abord la masse molaire du précurseur organique l'acide thianthrène-2-ylphosphonique (Figure 30) ($M=296,3$ g/mol) servira de réactif limitant pour la stœchiométrie de synthèse du matériau. Le choix du réactif limitant pour l'acide phosphonique s'explique par le fait qu'il présente deux hydrogènes déprotonables. La présence de deux hydrogènes acides est choisie comme réactif limitant pour ajuster le nombre d'équivalents des autres réactifs. Les autres précurseurs sont l'urée afin de déprotoner l'acide phosphonique pour réagir avec le cation sélectionné. L'urée est utilisée comme base faible pour s'hydrolyser lors de la réaction et basifier ainsi le milieu réactionnel. Le dernier réactif est un sel de manganèse divalent ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$) et enfin toutes ces synthèses sont réalisées dans l'eau déionisée sur colonne.

Tableau 2°: Masse des réactifs employés lors de la synthèse du matériau hybride

	Précurseur organique	Urée	$Mn(Cl_2) \cdot 4H_2O$
Masse (mg)	50	10	17
Équivalent	1	1	0,5

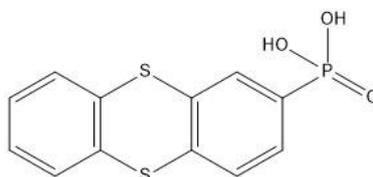


Figure 30°: Projection de l'acide thianthrène-2-ylphosphonique

Après chacun de ces modes de synthèses, le produit obtenu est filtré à l'aide d'une fiole à vide puis lavé à l'eau distillée et à l'éthanol. Le produit est alors séché sous air dans une boîte de pétri.

1. Synthèses hydrothermales conventionnelles

La voie de synthèse privilégiée est la synthèse hydrothermale conventionnelle^{69,70} (Figure 31) car elle permet l'obtention de monocristaux de tailles suffisantes (une quinzaine de micromètres par dimension) pour une analyse de diffraction sur monocristal et la résolution structurale du matériau. Pour se faire le matériel utilisé est un réacteur de type DAB-2 Berghof en acier inoxydable. Ce réacteur se compose d'un système de fermeture à baïonnette équipé d'un disque de rupture. À l'intérieur de ce réacteur, une chemise en polytétrafluoroéthylène (PTFE) dit téflon de 25 mL ou de 50 mL est le cœur du réacteur où seront insérés les précurseurs.

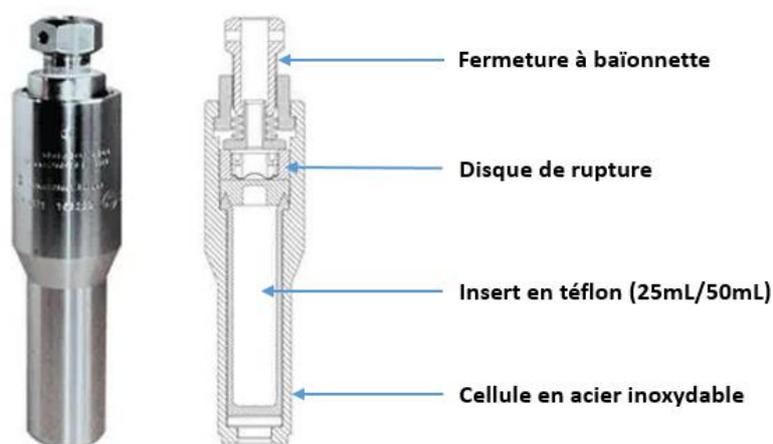


Figure 31°: Représentation des autoclaves employés lors des réactions hydrothermales conventionnelles

Les réactifs sont introduits dans la chemise en téflon, l'acide phosphonique ($\text{PO(OH)}_2\text{S}_2\text{C}_{12}\text{H}_7$) sert de réactif limitant et la quantité de ce précurseur est fixée pour toutes les synthèses hydrothermales à 30 mg. Ensuite l'urée est introduite à un équivalent par fonctions réactives soit 6 mg. Enfin différents cations au manganèse ont été testés afin d'obtenir des monocristaux du matériau final et une quantité fixe de 10 mL d'eau est ajoutée. Tous les réacteurs sont fermés à l'aide d'une clé dynamométrique à 25 N.m afin d'être homogènes pour la force de serrage sur toutes les synthèses.

Plusieurs paramètres⁷¹ peuvent être ajustés sur ce type de synthèse :

- La température de réaction est le premier paramètre à être modifié. Celle-ci est déterminée par essai allant de 120 °C jusqu'à 200 °C par incrémentation de 10 °C pour ce matériau.

- La durée des paliers est aussi ajustable, afin de privilégier une montée en température entre 2 heures et 24 heures puis un palier de maintien à température afin que la réaction soit complète fixée à 20 heures et enfin une descente lente en 24 heures afin de favoriser la germination et la croissance de monocristaux au profit de la précipitation.
- La taille du réacteur peut permettre de modifier la pression lors de la réaction. Un réacteur de 25 mL aura une pression de réaction plus importante qu'un réacteur de 50 mL pour la même quantité d'eau.
- Le pH du milieu peut être changé par l'insertion d'urée, de KOH ou encore de NaOH.

Ce type de synthèses nous a permis d'obtenir des monocristaux (Figure 32) de tailles suffisantes (ici $11,9 \times 8 \times 2,3 \mu\text{m}$) pour une résolution de la structure par diffraction sur monocristal.

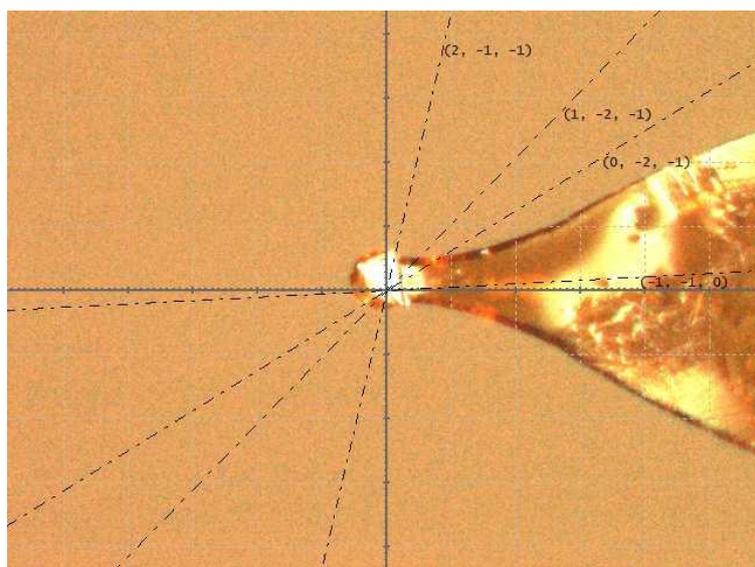


Figure 32°: Image du cristal sélectionné pour résolution structure sur monocristal et son support

2. Synthèses par voie micro-ondes

Les synthèses micro-ondes⁷²⁻⁷⁴ ont été réalisées sur un équipement Biotage Initiator+. Ce système de chauffage permet de diminuer les temps de synthèses et d'obtenir un produit sous forme de poudre plus uniforme en taille. Les réacteurs sont des cellules en verre de différents volumes allant de 0,2 mL à 20 mL. Dans ces travaux les cellules utilisées sont celles de 2 et 5 mL et de 10 et 20 mL. À la différence des synthèses hydrothermales dites

conventionnelles les réacteurs par voie micro-ondes possèdent un agitateur et un barreau magnétique dans le réacteur. Ce système d'agitation évite que le produit se dépose sur les parois et permet d'obtenir une solution homogène. Une fois les précurseurs et l'eau insérés dans le réacteur celui-ci est fermé puis serti avec une pince par un couvercle en aluminium. Ce type de synthèse permet d'atteindre des températures allant de 40 °C à 300 °C et des pressions jusqu'à 20 bars (seuil limite instrument). Le chauffage est assuré par des ondes de hautes fréquences de 2,45 GHz et une puissance de 0 à 400 W.

Lors de ces travaux, ce type de synthèse est utilisé pour obtenir des matériaux pour les analyses thermiques, mais surtout optiques afin d'éviter de broyer le matériau et de le détériorer. Cependant cette technique n'est parfois pas optimale car elle n'évite pas la présence d'autres phases et d'impuretés cristallisant lors du refroidissement. Afin de déterminer l'homogénéité de la phase des comparaisons entre les données obtenues sur monocristal de la structure du matériau et des données obtenues par diffraction des rayons X par la poudre sont réalisées et appelées *pattern matching* dans la suite de ce manuscrit. Le *pattern matching*⁷⁵ (Figure 33) du composé obtenu montre la présence d'une seconde phase avec des raies de diffraction à 14° et 18° en 2θ ($K\alpha=1,54184 \text{ \AA}$).

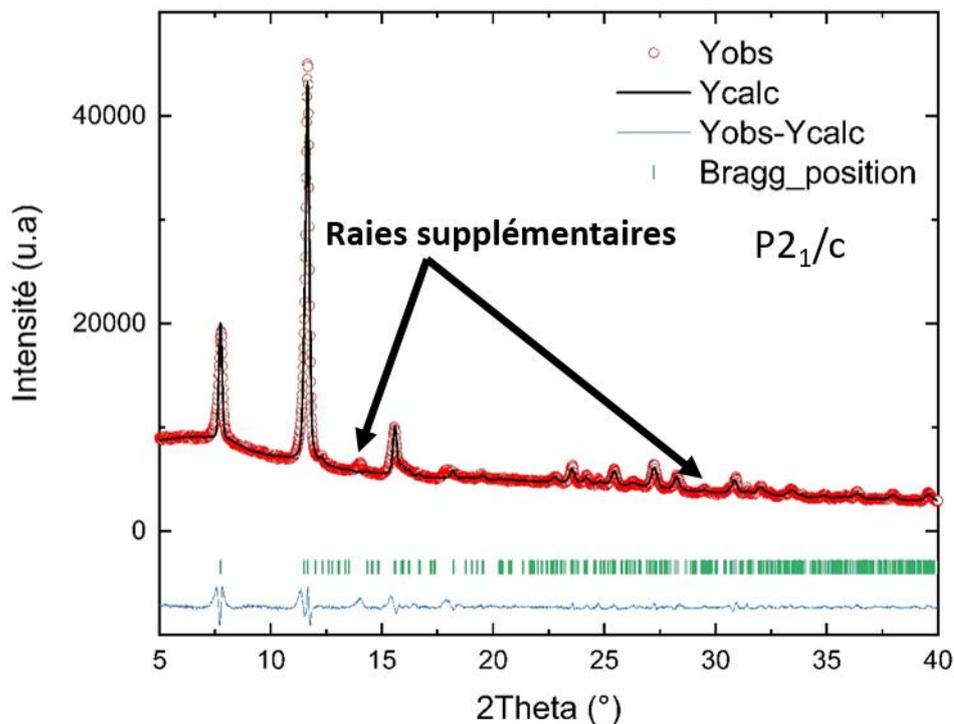


Figure 33°: Courbe de pattern matching mettant en évidence la présence d'une seconde phase par diffractions des rayons X sur poudre ($K\alpha=1,54184 \text{ \AA}$)

3. Synthèses en solution

La chimie en solution (Figure 34) est la troisième voie de synthèse utilisée au laboratoire pour obtenir une poudre monophasée. Cette méthode permet de travailler exclusivement sur la température et ne pas faire augmenter la pression. Pour se faire le montage consiste à placer un ballon dans un bain d'huile. Sous ce bain d'huile une plaque chauffante avec un système d'agitation permet d'homogénéiser la température du bain ainsi que celle du milieu réactionnel. Sur ce ballon tricol est disposé un réfrigérant.

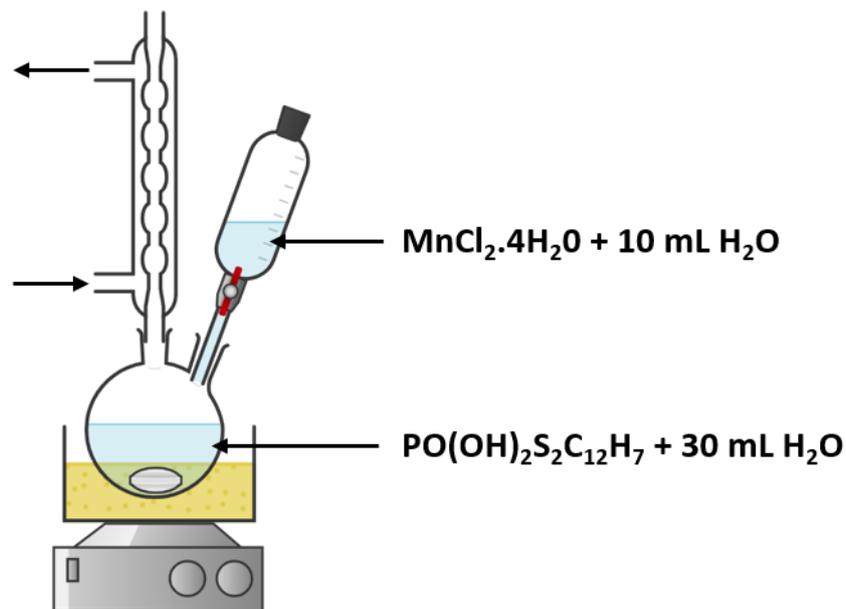


Figure 34°: Schéma du montage de synthèse hydrothermale en ballon

Tout d'abord l'acide phosphonique $\text{PO(OH)}_2\text{S}_2\text{C}_{12}\text{H}_7$ est inséré dans le ballon avec l'équivalent d'urée et 30 mL d'eau distillée. Ces précurseurs sont solubilisés à 100°C puis le chlorure de manganèse tétrahydraté est mis en solution dans 10 mL d'eau distillée. Le cation inorganique est ajouté lentement par une ampoule de coulée en 15 minutes. Le système reste à reflux sous agitation pendant 4 heures puis est refroidi à température ambiante en 12 heures. Après filtration, le produit obtenu est analysé par diffraction des rayons X par la poudre et la concordance des phases (Figure 35) confirme la présence d'une seule phase.

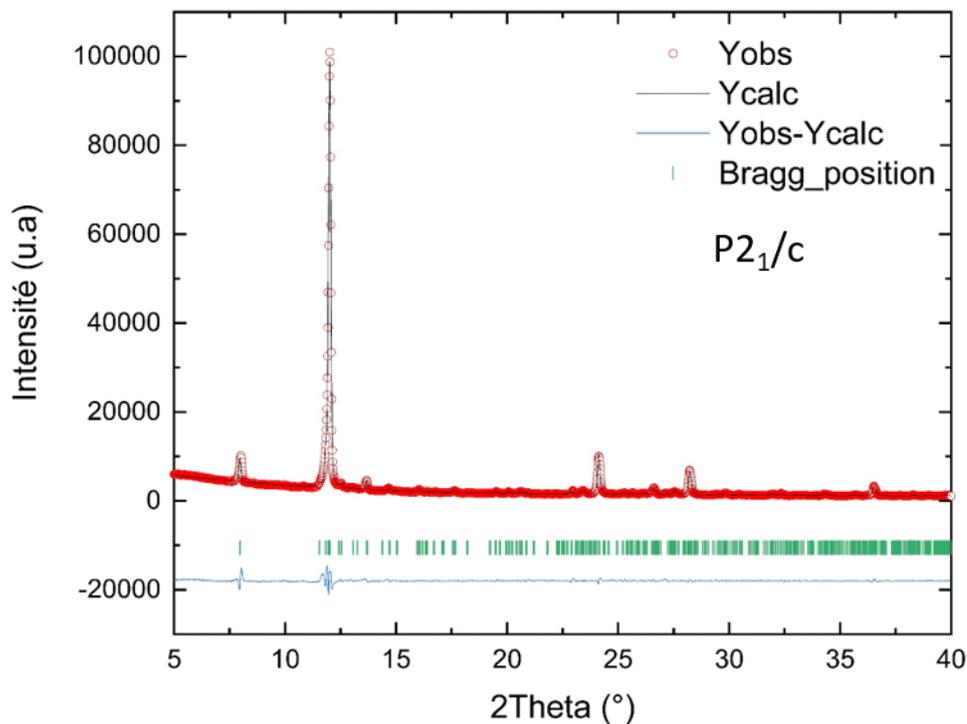


Figure 35°: Pattern matching de la phase obtenue par synthèse en ballon sans seconde phase ($K\alpha=1,54184 \text{ \AA}$)

C. Diffraction des rayons X

1. Diffraction par le monocristal

L'appareil utilisé pour la résolution des structures cristallines est un diffractomètre Rigaku XtaLaB Synergy (Figure 36) équipé de deux sources, la première au molybdène ($K\alpha=0,71073 \text{ \AA}$) et une seconde au cuivre ($K\alpha=1,54184 \text{ \AA}$). Cette seconde source a été préférée pour les matériaux étudiés lors de cette thèse du fait de la couche organique qui se compose d'atomes légers. Ce diffractomètre possède un détecteur de type EIGER R 1M Dectris.

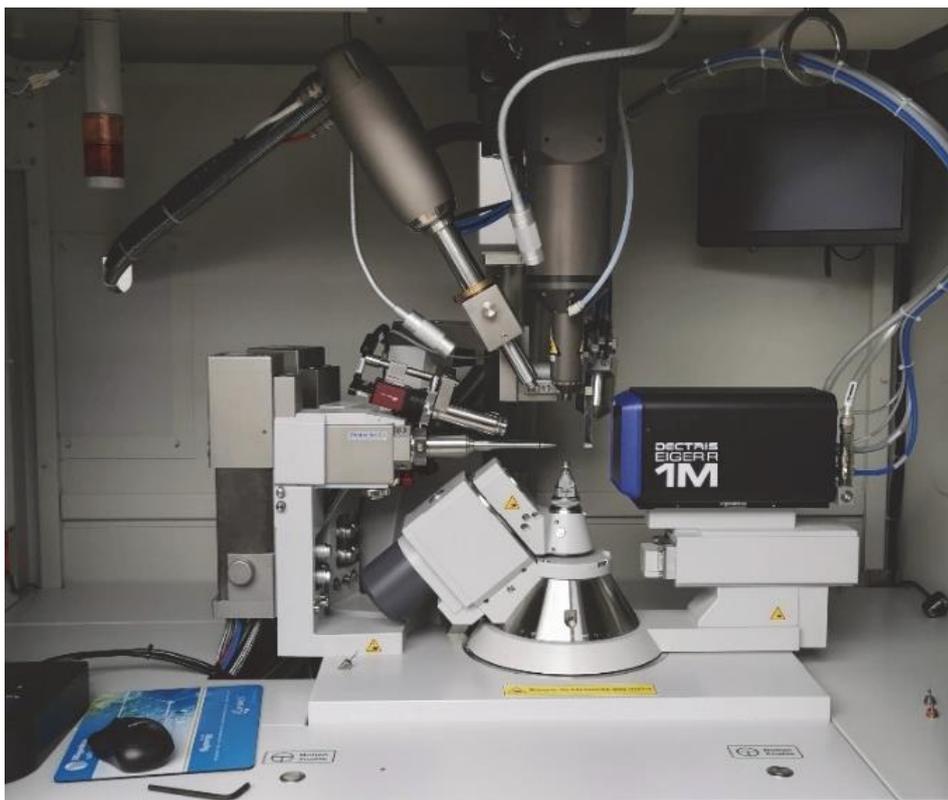


Figure 36°: Diffractomètre Rigaku XtaLaB Synergy

Lors de cette thèse, tous les matériaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X par le monocristal ou diffraction des rayons X par la poudre. Les cristaux obtenus par synthèse hydrothermale conventionnelle ont été caractérisés par diffraction par le monocristal. Ensuite les autres échantillons obtenus sous forme de poudre ont été comparés à la structure cristalline sur monocristal par *pattern matching* à partir du fichier regroupant les informations cristallographiques sur monocristal (cif).

La résolution d'une structure cristalline complète se déroule en 5 différentes étapes (Figure 37) apportant chacune son lot d'informations. Chaque étape est dépendante du cristal sélectionné et leurs durées allant de quelques minutes, plusieurs heures à plusieurs jours. La figure ci-dessous permet de résumer simplement la résolution d'une structure cristallographique de la sélection du cristal à l'analyse de sa structure.

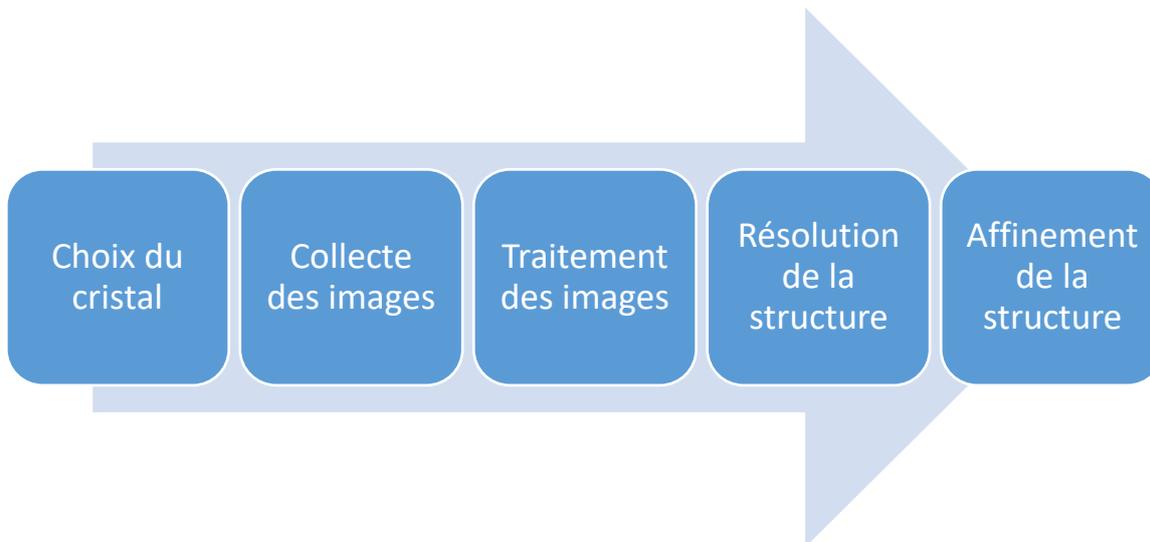


Figure 37°: Schéma des étapes lors de la résolution structurale sur monocristal d'un matériau

La première étape de sélection du cristal est réalisée avec un microscope stéréographique Zeiss V20 équipé d'une lumière polarisée. La présence d'un filtre polarisant permet pour les cristaux incolores de déterminer si la rotation de celui-ci change de couleur uniformément ou non. En effet un cristal possédant plusieurs couleurs (Figure 38) lors de la rotation indique la présence de macles. Une fois le cristal choisi de taille suffisante et sans défaut, celui-ci est disposé sur une plume de 50µm à l'aide de graisse à vide pour le maintenir sur le support lors de l'analyse. Cette plume s'insère sur un porte échantillon aimanté qui vient se poser sur le goniomètre. Ensuite le cristal est centré à l'aide d'une caméra selon différentes directions pour s'assurer que le faisceau touche le cristal en permanence selon son orientation.

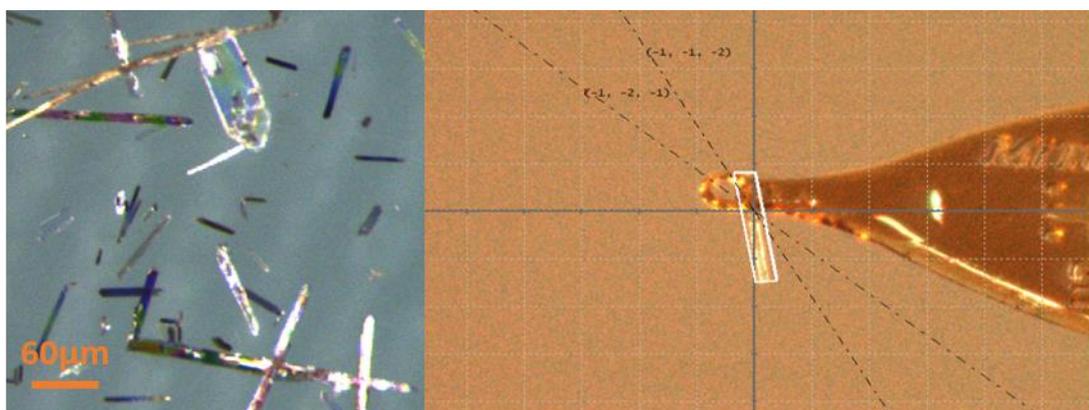


Figure 38°: Photos de cristaux maclés présentant plusieurs couleurs à gauche et image d'un cristal avant expérimentation sur la tête goniomètre à droite

La collecte des images de diffraction est la deuxième étape lors de l'étude d'une structure cristalline et se divise en deux parties. La première partie de la collecte des données est une collecte rapide afin de déterminer et confirmer la qualité du cristal sélectionné. Il faut ici déterminer si le cristal est un seul individu et s'il diffracte assez pour permettre une complétude suffisante (rapport du nombre de réflexions mesurées par le nombre de réflexions attendues dans une symétrie donnée). Lors de cette phase de collecte il est possible de déterminer les paramètres de mailles ainsi que de connaître le système cristallin. Cette étape permet au logiciel (CrysAlisPro⁷⁶) de choisir une stratégie de collecte optimale en fonction de ces données. La seconde étape de cette partie consiste à la collecte longue des données en fonction de la stratégie sélectionnée. Cette étape peut varier de quelques minutes à plusieurs heures.

Après l'étape de collecte des images de diffraction les données brutes sont récupérées et le traitement des images se divise également en plusieurs étapes. Tout d'abord il est nécessaire de réaliser l'indexation des raies de diffraction. Ces raies de diffraction sont indexées par les indices de Miller (h,k,l) qui permettent de répertorier les plans de diffraction ainsi que les intensités. Cette indexation permet d'obtenir des valeurs plus précises des paramètres de mailles en tenant compte des extinctions provenant du groupe d'espace. L'intégration des raies de diffraction permet de différencier les faibles raies par rapport au bruit de fond et ainsi améliorer le rapport signal sur bruit. Après cette intégration il est nécessaire de corriger les intensités mesurées et pour se faire les corrections de Lorentz, d'absorption et de polarisation sont réalisées. Enfin il faut effectuer la réduction des données enregistrées, cette étape permet d'obtenir un fichier contenant les réflexions avec leurs intensités et leurs écart-types.

L'étape suivante consiste à la résolution structurale du matériau en utilisant la méthode directe qui se base sur le fait que la densité électronique des atomes dans la structure est obligatoirement positive. Pour les matériaux présents dans cette thèse la méthode directe⁷⁷ a été privilégiée en utilisant l'algorithme de calcul SHELX⁷⁸⁻⁸⁰. Cette méthode permet d'établir une approximation de la position finale des atomes. Après cette étape, certains atomes peuvent être manquants dans la structure. Il faut donc procéder à l'ajout des atomes manquants ainsi qu'à la modification des atomes déjà présents en effectuant des différences de Fourier. En effet avec l'utilisation de la méthode directe

l'algorithme peut confondre des oxygènes ou des atomes d'azotes. Une fois cette rectification effectuée la dernière étape d'affinement peut se faire.

La dernière étape d'affinement consiste à trouver les positions optimales des atomes dans la structure cristalline. Ensuite, les atomes présents dans la structure ne sont plus assimilés à des sphères, mais à des ellipsoïdes^{81,82}. Une fois ces étapes effectuées un fichier cif⁸³ (*crystallographic information file*) va être généré. Il contient toutes les informations nécessaires sur la structure. La visualisation des structures obtenue est faite sur les logiciel Diamond⁸⁴ (Figure 39) et ATOMS⁸⁵.

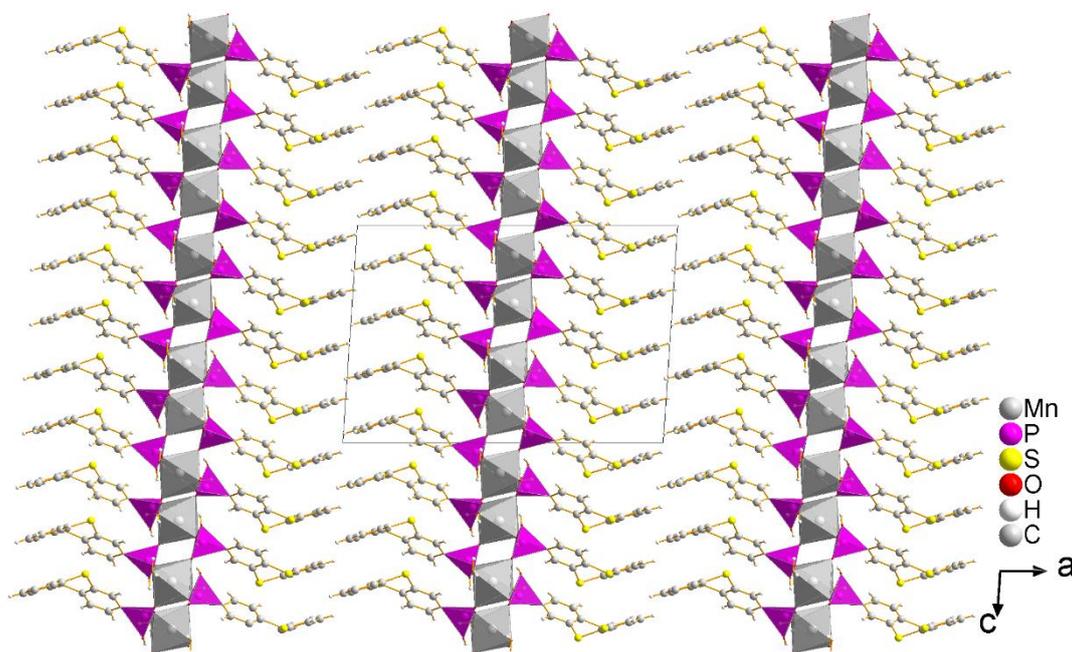


Figure 39 : Projection de la structure du matériau selon la direction *b* mettant en évidence la structure lamellaire

2. Diffraction par la poudre

Les analyses de diffraction par la poudre nous ont servi à montrer que la structure des matériaux obtenue par diffraction sur monocristal et celle par la poudre sont équivalentes. Ce type de mesure beaucoup plus rapide permet de savoir si la phase obtenue est homogène et ainsi pouvoir procéder à la suite des études sur ces matériaux. La structure de chaque matériau utilisé a été vérifiée au préalable et ceci avant toute étude physique.

a) Principe et appareillage

Pour réaliser les diffractogrammes sur poudre, le diffractomètre utilisé au laboratoire est un Panalytical X'pert Pro (Figure 41). Ce diffractomètre est muni d'une anticathode au cuivre émettant des rayonnements $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda=1,54441 \text{ \AA}$), et son goniomètre est en configuration Bragg-Bentano avec une géométrie theta-theta (Figure 40). Les mesures des différents échantillons ont été faites de 5 à 90° en 2θ pendant 15, 30 ou 60 minutes. Les paramètres instrumentaux de cet appareil ont été vérifiés au moyen d'un échantillon de référence LaB_6 muni d'un détecteur PIXcel Medipix2.

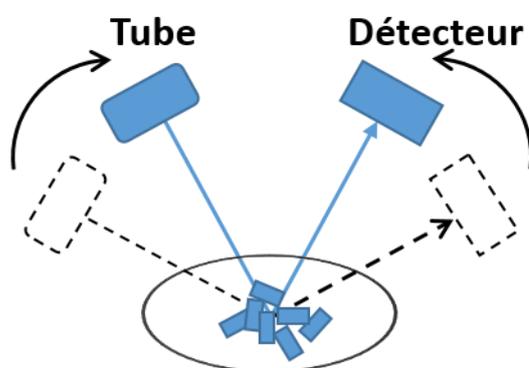


Figure 40°: Représentation de la géométrie du diffractomètre par la poudre

Les échantillons sont tous préparés avec la même méthode qui consiste à les broyer dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre la plus fine possible. Ensuite la poudre est récupérée dans le mortier et disposée au centre d'un support en verre dépoli ou en silicium coupé selon le plan (511) (Figure 41). Une goutte d'éthanol est déposée sur l'échantillon et mélangée avec celui-ci afin d'obtenir une surface uniforme et plane.



Figure 41°: Diffractomètre X'Pert Pro avec deux portes échantillons en silicium et en verre dépoli

b) *Pattern matching : méthode de Le Bail*⁷⁵

Les diffractogrammes obtenus sur poudre représentent la carte d'identité de la phase cristalline. La structure cristalline résultant de l'analyse sur monocristal est comparée au diffractogramme par la poudre. Ce type d'analyse permet grâce à la position des raies et leurs intensités de déterminer si la phase est identique à celle obtenue sur monocristal. Pour se faire la position des pics permet de remonter aux paramètres de mailles et les intensités à l'organisation des atomes dans le matériau. Les logiciels Jana2006 et Jana2020 sont utilisés pour la méthode de Le Bail. Cette méthode consiste à affiner les paramètres de profil du diffractogramme théorique obtenu à partir des données dans le fichier cif (*crystallographic information file*) au diffractogramme expérimental. Par cette méthode il est possible d'affiner les paramètres provenant des paramètres de mailles ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), le décalage de l'origine, le fond continu, le profil des raies de diffraction ainsi que l'asymétrie et la largeur à mi-hauteur (u, v, w, Lx, Ly). Cette technique permet de déterminer l'homogénéité des phases.

D. *Analyses thermiques*

Après leur résolution structurale les matériaux sont synthétisés à nouveau sous forme de poudre obtenus par synthèse micro-ondes ou en solutions pour en avoir une quantité suffisante (une dizaine de milligrammes), leurs structures sont confirmées par le pattern matching, afin de faire l'objet d'une étude thermique. Cette étude thermique se divise en trois

parties. La première sert à déterminer la stabilité thermique du matériau. La deuxième porte sur la mise en évidence et l'étude d'un changement de phase avec l'augmentation de la température. La troisième partie consiste à déterminer les ratios de certains atomes dans notre matériau à partir des résidus de décomposition confirmant ainsi le ratio Metal/Phosphore.

1. Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique^{86,87} (ATG) sert à déterminer la stabilité thermique d'un matériau en suivant la variation de sa masse en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. L'instrument utilisé est une ATG de type SETARAM SETSYS Evolution (Figure 42) possédant une gamme de température de la température ambiante à 1600 °C. Cette technique d'analyse permet entre autres de déterminer le rapport phosphore/métal présent dans les matériaux à partir des résidus de décomposition qui sont généralement un pyrophosphate ainsi que d'évaluer la teneur en eau dans les structures lors de leur départ durant le chauffage.

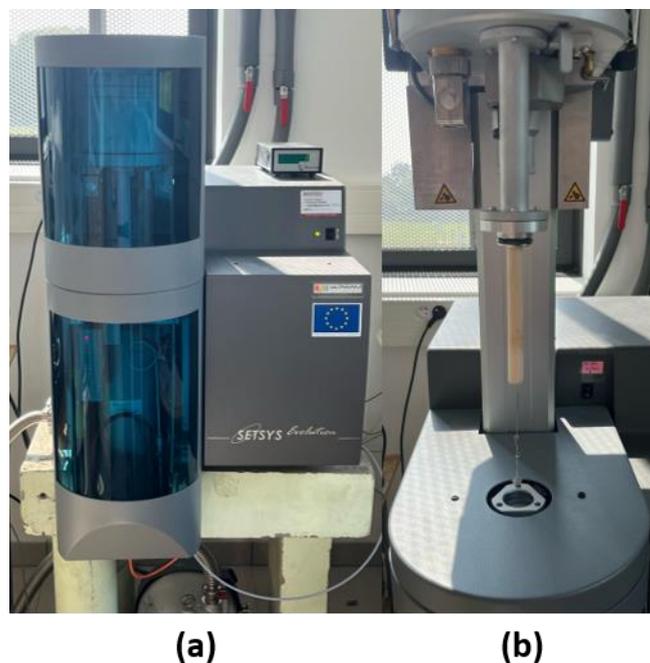


Figure 42°: (a) Instrument Setaram Setsys Evo et (b) canne portant le creuset en platine

Ces analyses ont toutes été réalisées sous un mélange N_2/O_2 80/20 % en volume en appliquant le cycle thermique suivant : un palier de stabilisation de 10 minutes puis une

montée en température allant de 25 °C jusqu'à 1000 °C avec une rampe de 3 °C/min. Ensuite l'échantillon subit un palier isotherme de 10 minutes à 1000 °C qui est suivi par un retour à la température ambiante avec une rampe de 20 °C/min. Les valeurs de perte de masse sont ensuite divisées par la masse d'échantillons présents et multipliées par 100 pour obtenir une courbe (Figure 43) avec le pourcentage de perte de masse en fonction de la température.

$$\% \text{perte de masse} = \frac{\text{perte de masse (g)}}{\text{masse échantillon (g)}} \times 100$$

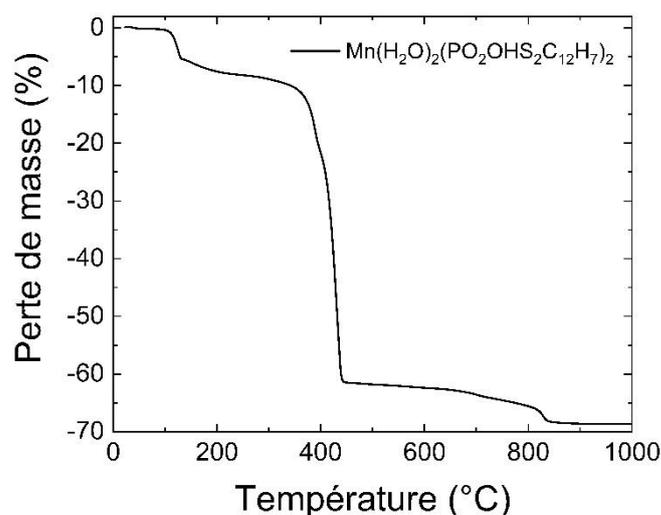


Figure 43°: Courbe ATG d'un matériau de la perte de masse en fonction de la température

Pour ce matériau on observe une première perte de masse à 102 °C qui correspond à deux molécules d'eau. Les valeurs expérimentales sont de 5,42 % contre 5,28 % pour la valeur théorique. Puis le matériau se décompose à 400 °C, selon la quantité restante il est possible de caractériser le produit post analyse.

2. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel^{88,89} (DSC) est une technique qui permet d'étudier les transitions de phase d'un matériau. Cette technique (Figure 44) permet de déterminer la présence de polymorphisme, d'étudier les phénomènes de déshydratation du matériau ou encore vérifier si des transitions sont réversibles ou non.

Pratiquement on place l'échantillon dans un creuset en aluminium percé alors qu'un second vide servira de référence. Ces deux échantillons sont placés dans un four et subissent le même cycle thermique sous un flux de N₂. Cette méthode permet de comparer l'échantillon de référence à l'échantillon contenant la poudre à analyser. L'instrument effectue une différence de température entre les deux creusets et ainsi permet l'obtention d'une courbe lors du chauffage ou du refroidissement.

La courbe obtenue (Figure 45) est la mesure du flux de chaleur entre une référence et un échantillon en fonction de la température. Cette technique expérimentale permet de déterminer les phénomènes de fusion, cristallisation, polymorphisme et désolvatation.

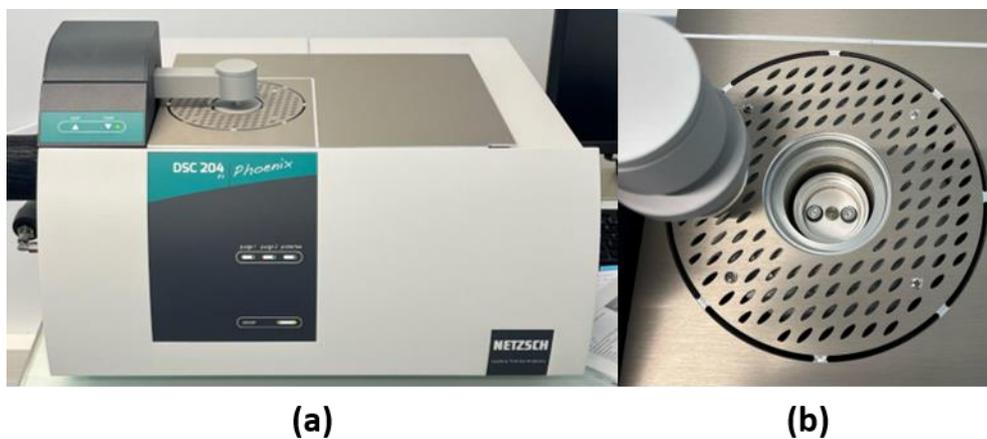


Figure 44°: (a) photo de la DSC Netzsch 204 et (b) photo du four avec la référence à gauche et l'échantillon à droite

L'instrument (NETZSCH 204 F1 Phoenix) permet des études allant de -160 °C jusqu'à 650 °C. Une mesure de la température ambiante jusqu'à 270 °C pour notre matériau à base de manganèse $Mn(H_2O)_2(PO_2OH-S_2C_{12}H_7)_2$ a été réalisée pour déterminer l'énergie de déshydratation et mettre en évidence une possible transition après la perte d'eau. La mesure DSC se fait généralement avant d'atteindre la température de décomposition d'un matériau afin d'étudier la réversibilité des phénomènes.

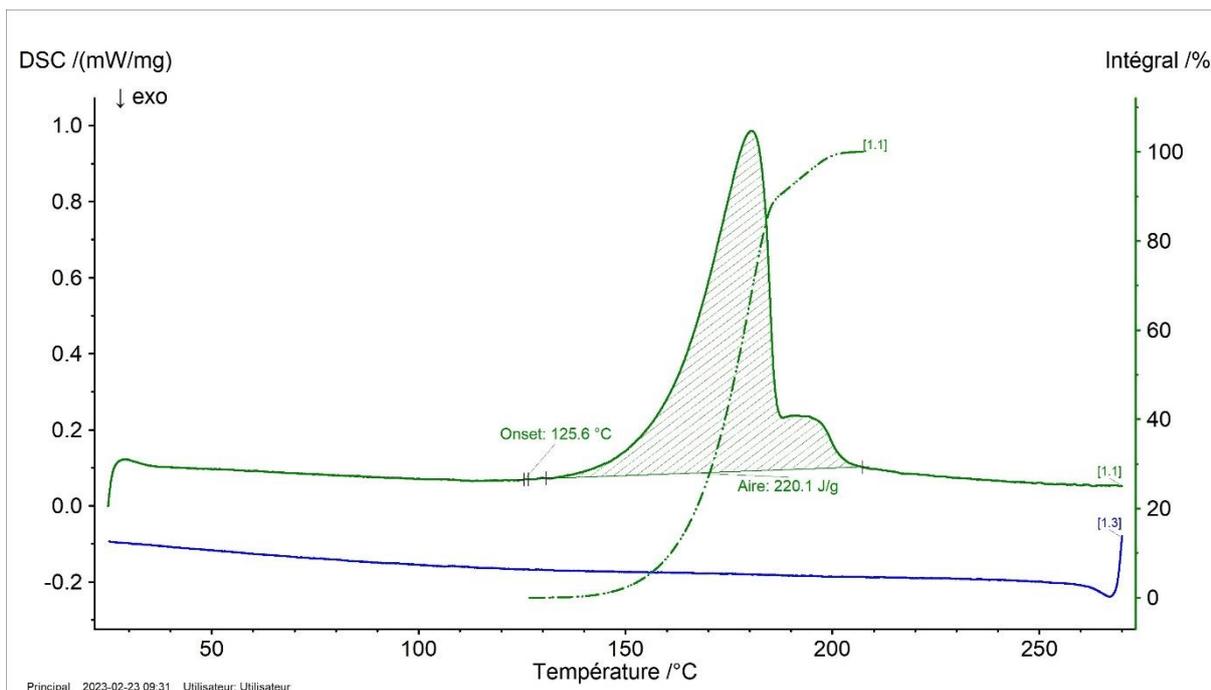


Figure 45°: Courbes obtenues après un cycle thermique pour un matériau dans le but d'évaluer l'énergie de déshydratation et de recherche de potentiel polymorphisme

Sur la courbe verte (Figure 45) lors du chauffage, on peut observer deux phénomènes endothermique débutant à 125,6 °C qui est associé à la déshydratation du matériau avec une énergie de 220,1 J/g. La courbe bleue lors du refroidissement indique que ce phénomène n'est pas réversible puisque ce pic n'est pas observé.

3. Analyse élémentaire

Afin de déterminer si des impuretés étaient présentes dans le matériau des mesures d'analyse élémentaire CHNS ont été réalisées. Ce type de mesure permet de constater si des impuretés amorphes non identifiées par diffraction des rayons X sont présentes dans le matériau. Cette technique consiste à la combustion de l'échantillon. Avec cette technique il est possible de comparer les pourcentages expérimentaux aux pourcentages obtenus par résolution de la structure cristalline par le monocristal. Pour le matériau $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_2\text{OH}-\text{S}_2\text{C}_{12}\text{H}_7)_2$ les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3. Les incertitudes sur ce type de mesure sont de l'ordre de $\pm 0,4$ % atomique sur chaque élément. Cependant les matériaux obtenus lors de ce travail cristallisent pour la plupart sous forme de matériau hydraté ce qui augmente cette incertitude.

Tableau 3: Pourcentage élémentaire en carbone, soufre et hydrogène du matériau $Mn(H_2O)_2(PO_2OH-S_2C_{12}H_7)_2$

	% atomique théorique	% atomique expérimental
Carbone	42,42	42,54
Hydrogène	2,68	2,96
Soufre	18,82	17,70

E. Représentation des interactions intermoléculaires

Le logiciel CrystalExplorer⁹⁰ permet de générer les surfaces de Hirshfeld^{91,92} qui permettent de déterminer les interactions présentes au sein du matériau et les empreintes bidimensionnelles^{93,94} pour quantifier les types d'interactions des différents matériaux et précurseurs utilisés. Ce logiciel permet de générer des modèles de surfaces (surfaces de Hirshfeld) entre les molécules adjacentes dans une structure et ainsi établir les interactions pouvant exister dans la structure cristalline. Puis une seconde possibilité (empreinte bidimensionnelle) de ce logiciel est de quantifier la répartition des différentes interactions présente dans la structure cristalline. Les surfaces de Hirshfeld sont des surfaces calculées par des fonctions de poids. La fonction de poids est obtenue en effectuant le rapport de la densité des atomes de la molécule par la densité d'atomes dans le cristal. Ce logiciel permet l'étude et la représentation des interactions intermoléculaires dans la structure.

1. Généralités des différentes représentations

Un des modes de représentation est le mode d_i qui correspond à la distance entre l'intérieur de la surface de Hirshfeld et le noyau le plus proche dans la molécule. Le mode d_e quant à lui correspond à la distance entre le noyau et l'extérieur de la surface.

La combinaison de d_i et d_e permet d'obtenir le mode d_{norm} . Le mode d_{norm} (Figure 46) consiste à normaliser d_i et d_e dans l'équation suivante :

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

Dans ce mode, les zones rouges correspondent à une distance inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals, les zones blanches à un rapport égale à un et les zones bleues

les distances supérieures à la somme des rayons de van der Waals. Ce type de tracé permet de visualiser les zones dans lesquelles les interactions sont les plus importantes.

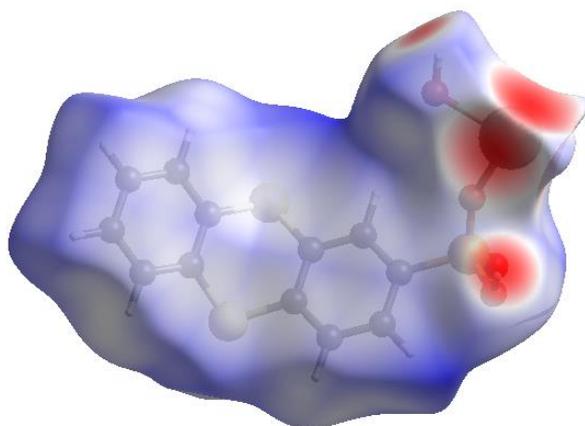


Figure 46°: Représentation des surfaces de d_{norm} obtenues à partir de CrystalExplorer

Les deux modes de visualisation suivants correspondent à l'indice de forme et à la courbure. Ces modes permettent de générer une surface qui indique la forme de la molécule en fonction de son environnement cristallin. L'indice de forme (Figure 47) permet la visualisation des formes quand la courbure de la surface est très faible. Cette option permet de visualiser les empilements de cycles aromatiques entre les molécules avec la présence d'un triangle bleu et d'un triangle rouge joints par un sommet. Le tracé de la courbure permet la visualisation des courbures élevées qui représentent des contacts importants avec la molécule voisine. Ce mode permet de localiser les régions de la molécule avec les plus forts contacts.

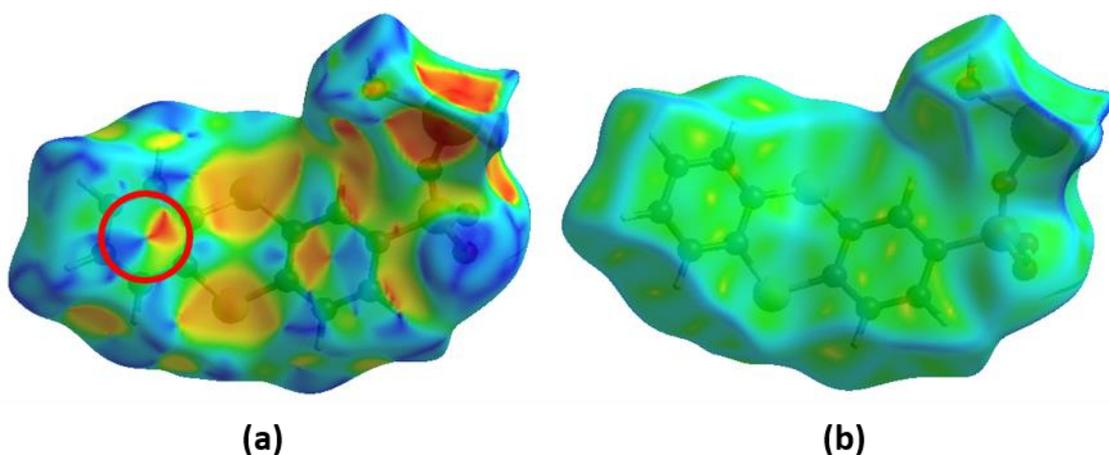


Figure 47°: Représentation (a) des indices de formes et (b) de la courbure de la molécule dans le cristal

2. Empreintes bidimensionnelles

Une des fonctionnalités de Crystal Explorer est la cartographie 2D (Figure 48) des interactions intermoléculaires appelées empreintes bidimensionnelles de Hirshfeld. Ce type de cartographie permet de résumer quantitativement les différents types de contacts existant dans la structure. Sur les surfaces de Hirshfeld vues précédemment chaque point est associé à une valeur de d_i et d_e . La cartographie 2D est la résultante de l'ensemble des d_i et d_e , la différence de teinte sur l'empreinte bidimensionnelle correspond à la densité de points présents pour cette zone du graphique. Chaque interaction présente dans la structure aura sa propre zone sur ce graphique et permettra de quantifier les différents types d'interactions.

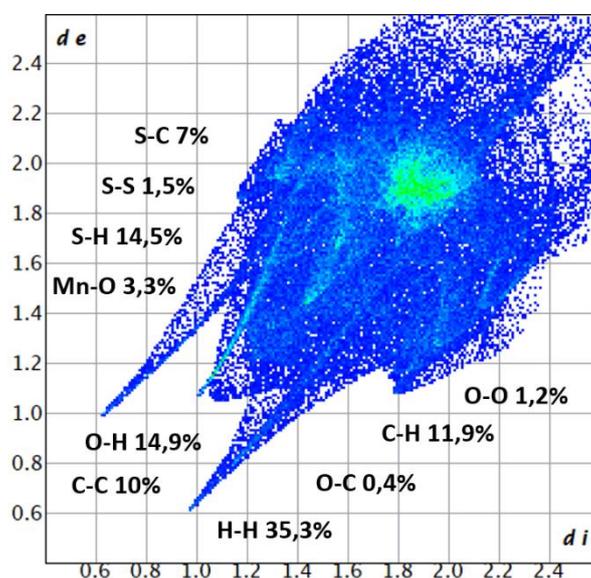


Figure 48°: Tracé des cartes bidimensionnelles mettant en jeu le type d'interactions

F. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Lors de ce travail de thèse la microscopie électronique à balayage (Figure 49) a permis d'étudier les morphologies des cristaux. Cette technique d'observation des cristaux repose sur des interactions entre les électrons et la matière afin d'obtenir des images en haute résolution sur la surface des échantillons de faibles tailles ($1 \times 0.1 \mu\text{m}$).

Lorsque le faisceau d'électrons incident balaie la surface de l'échantillon, il y a une interaction entre électron et matière. Pour cette étude seuls les électrons secondaires ont été mis à profit. L'émission de photons X permet de réaliser des spectres élémentaires ainsi que des cartographies pour observer l'homogénéité des matériaux obtenus.

Le microscope électronique à balayage utilisé lors de cette thèse est un microscope Carl Zeiss supra 55. La production d'électrons est effectuée par une pointe FEG (Fiel Emission Gun).

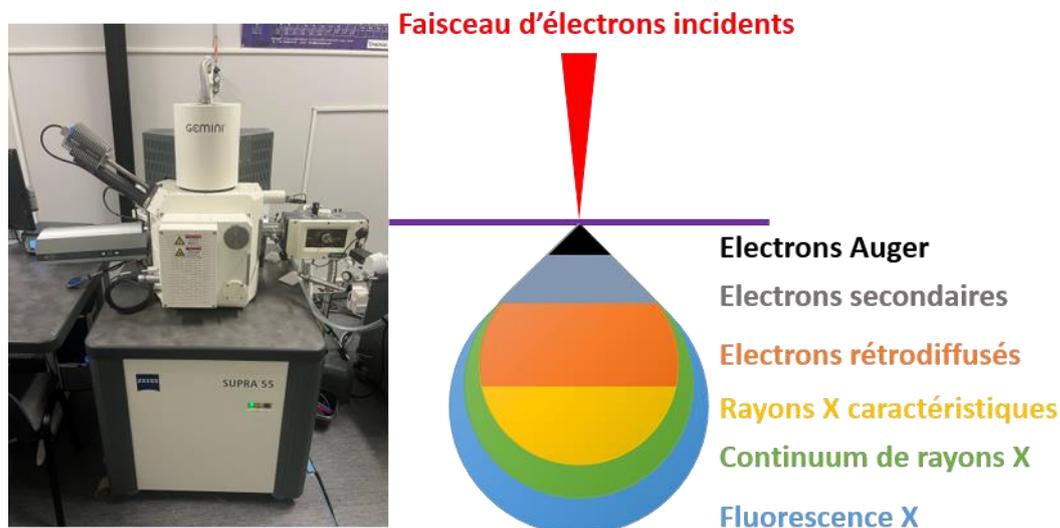


Figure 49°: Photo microscope électronique à balayage Zeiss et poire d'interactions matière électron incident

G. Mesures optiques

Toutes les mesures optiques réalisées au cours de cette thèse ont été réalisées au laboratoire CIMAP de Caen par Parameshwari Ganesan Doctorante encadrée par Julien Cardin dans le cadre du projet MAHYTER financée par le Labex EMC3. Pour toutes les mesures optiques, les poudres broyées sont disposées entre deux lames en Suprasil⁹⁵. Les lames de Suprasil[®] sont des cellules en quartz UV/VIS (200-2500 nm) avec les dimensions suivantes : hauteur de 45 mm, largeur de 12.5 mm et épaisseur de 1.25 mm d'après les données constructeur (Hellma Analytics[®]). Cette technique de préparation permet d'effectuer sur l'échantillon préparé des mesures d'absorption optique et des mesures d'émission de luminescence.

1. Spectrophotomètre UV/Vis Absorbance/Transmittance/ Réfexion :

La technique de spectroscopie UV-VIS⁹⁶ est un outil qui peut être utilisé pour l'analyse quantitative des composés organiques. Ce type d'appareil (Figure 50) permet d'identifier les liaisons présentes dans le matériau en fonction de la position des bandes d'émissions. Dans cette étude, tous les acides phosphoniques organiques et les hybrides ont été testés en

utilisant le spectrophotomètre commercial Perkin Elmer lambda 1050 ultra-violet-visible-proche infrarouge (UV/Vis/NIR) équipé d'une sphère d'intégration (150 mm de diamètre) pour obtenir leurs spectres UV-VIS. Cet instrument utilise des sources telles qu'une lampe au deutérium (175-400 nm) et une lampe tungstène-halogène (350-3300 nm) qui émettent un faisceau lumineux dirigé vers un monochromateur. L'échantillon solide est placé devant la sphère d'intégration de 150 mm et le faisceau lumineux est transmis à travers l'échantillon. Le faisceau lumineux transmis et collecté est envoyé vers la chambre de détection. Cet instrument utilise deux détecteurs : des tubes photomultiplicateurs (PMT, 185-900nm) et des détecteurs InGaAs (1000-3200 nm) pour les détecteurs du proche infrarouge. Le détecteur est un transducteur qui convertit la lumière en un signal électrique et l'envoie à l'ordinateur où le logiciel UV Winlab est utilisé pour stocker les données. Les spectres obtenus présentent la transmission de la lumière par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Avant les mesures, une correction de la ligne de base à blanc à 0 % et 100 % d'intensité peut être enregistrée sans l'échantillon dans le faisceau. Les verres Suprasil vides sont mesurés par rapport aux spectres de référence de fond. La plupart des molécules organiques et des groupes fonctionnels étant transparents dans les parties de la région UV et Visible du spectre EM, la mesure a donc été effectuée de 200 à 800 nm.



Figure 50°: Photo du montage des mesures d'absorbance

L'échantillon est caractérisé en mesurant le spectre de transmission. L'absorbance est dérivée de la transmittance. Les spectres de transmittance ont été enregistrés en mode de transmittance spéculaire en incidence normale. L'absorbance (A) a été calculée à partir de la transmittance mesurée (T) au moyen de la formule $A = \log(I_0/I)$.

$$T = I/I_0 \text{ et } A = \log(1/T).$$

$$A = 2 - \log(\%T)$$

2. Luminescence

La spectroscopie d'émission est la technique qui permet de sonder des niveaux d'énergie discrets et d'en extraire des informations précieuses comme la position, l'intensité et la largeur des bandes. Elle permet d'étudier la structure électronique du matériau.

Des mesures de photoluminescence (PL) (Figure 51) à longueur d'onde continue (CW) ont été effectuées pour tracer les spectres d'émission de luminescence de l'échantillon avec une configuration personnalisée. Le schéma de la configuration du spectromètre PL est présenté dans la Figure 51 pour un matériau solide. L'excitation a été réalisée au moyen d'un laser à onde continue Crylas FQCW266 avec une longueur d'onde d'excitation de 266 nm, une densité de puissance de 26 W/mm², un angle d'incidence sur l'échantillon de 45°, et le faisceau laser a été coupé à la fréquence de 15 Hz à l'aide d'un hacheur. Le signal PL a été collecté et propagé au moyen d'un ensemble de lentilles et de miroirs depuis l'avant de l'échantillon jusqu'au monochromateur Horiba Triax 180. Un filtre peut être placé à la fente d'entrée du monochromateur pour éliminer toute lumière laser incidente. Le Triax 180, doté d'un réseau de diffraction de 600 rainures par mm et d'un balayage de 1µm, diffracte les photons collectés à différentes longueurs d'onde dans différentes directions vers un photo-détecteur. À la fente de sortie du monochromateur, un tube photomultiplicateur Hamamatsu (PMT) R51018 a été utilisé pour la détection des photons. Le signal de courant provenant du PMT est amplifié et converti par un amplificateur de trans-impédance FEMTO DLPCA-200. Le signal de tension amplifié est collecté par un amplificateur à verrouillage, qui est réglé sur la fréquence de référence donnée par le contrôleur du hacheur (15 Hz). Le signal collecté est envoyé à un ordinateur, l'information numérique est interprétée et affichée comme intensité spectrale d'émission de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (RT).

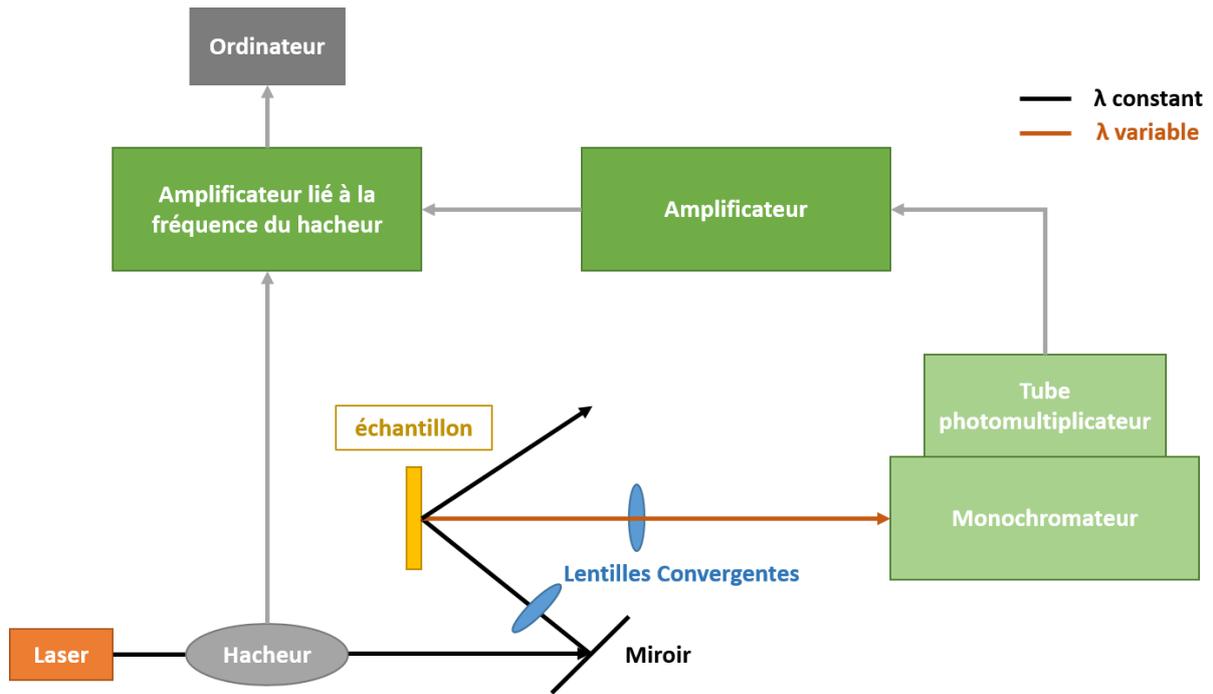


Figure 51°: Schéma du montage expérimental pour l'étude de la photoluminescence des matériaux

Deux mesures de photoluminescence ont été effectuées pour chaque échantillon ; la première mesure a été effectuée de 300 à 600 nm sans aucun filtre ou en utilisant le filtre passe long 300 (FEL300, filtre en verre coloré Edmund Optics) (Figure 52). La seconde mesure a été effectuée dans le domaine visible à l'aide des filtres passe-haut pour chaque composé, dont la longueur d'onde de coupure est respectivement de 400, 450, 500 et 600 nm (filtre Thorlabs). Les spectres PL sont tracés en échelle d'énergie avec l'intensité PL.



Figure 52°: Photo du montage personnalisé pour les mesures de photoluminescence

Chapitre 3

III. Chapitre 3 : Etudes structures propriétés de métallophosphonates dérivant du fluorène et du dibenzothiophène

Pour conduire nos recherches sur de nouveaux matériaux hybrides sans terres rares à propriétés luminescentes nous avons décidé d'utiliser des précurseurs organiques originaux dérivant du fluorène synthétisés à la 'carte' et construits afin d'apporter les propriétés optiques désirées dans les matériaux. Ces différents précurseurs organiques se composent d'une plateforme rigide constituée de 3 cycles aromatiques, 2 cycles benzènes connectés via un cycle pentane, fonctionnalisé par un acide phosphonique. À partir de cette plateforme fluorène il est possible de modifier son encombrement stérique en insérant des groupements sur le carbone 9 du fluorène (Figure 53a) ou en remplaçant cet atome par un hétéroatome (Figure 53b) ceci toujours dans le but d'étudier l'impact de ces modifications sur la structure des matériaux. Ce chapitre se consacre donc à des acides phosphoniques dérivés du fluorène⁹⁷ et du dibenzothiophène⁹⁸.

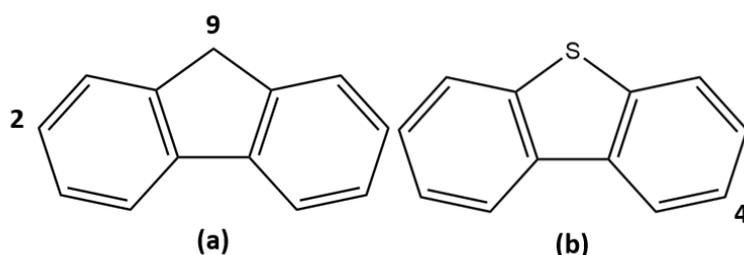


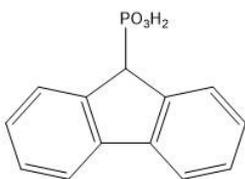
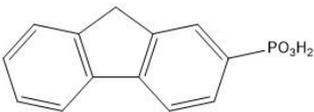
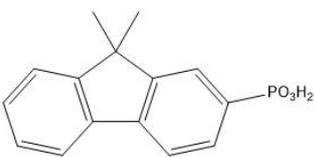
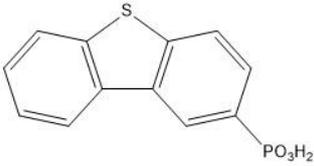
Figure 53°: Formules développées du fluorène (a) et du dibenzothiophène (b)

Dans ce chapitre les précurseurs organiques employés sont l'acide 9-ylfluorène phosphonique (9F), l'acide 2-ylfluorène phosphonique (2F), l'acide 9,9-diméthyl-2-ylfluorène phosphonique (2FMM) et l'acide 4-yl-dibenzothiophène phosphonique (4DBZ). Les trois premières molécules sont constituées d'une plateforme fluorène et diffèrent d'une part par la position de l'acide phosphonique sur la plateforme et d'autres par l'encombrement stérique sur l'atome de carbone 9. Ainsi les molécules 2F et 2FMM présentent toutes deux un acide phosphonique en position 2 et varient par la présence de deux groupes méthyles en position 9. Pour sa part la molécule 9F présente un acide phosphonique en position 9 qui joue également le rôle d'encombrant stérique. Notons que l'acide 9-ylfluorène phosphonique est le seul précurseur commercial les autres ont été synthétisés au CEMCA de Brest. Un autre moyen de créer un encombrement stérique sur cette plateforme est de remplacer le carbone 9 par un

hétéroatome tel que le soufre qui possède une configuration électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ et présente donc la particularité de posséder deux paires libres. Cette introduction d'un soufre à la place du carbone en position 9 ne permet pas d'introduire un acide phosphonique en position 2, mais en position 4 lors de la réaction d'Arbusov qui consiste à l'insertion d'un groupement ester phosphonique sur le carbone portant le groupement brome dû aux effets inductifs et mésomères.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons donc à l'influence de la position de l'acide phosphonique sur la plateforme fluorène ou sur son dérivé soufré ainsi que l'encombrement stérique introduit dans ces molécules sur les propriétés thermiques, optiques et les structures cristallines. Afin de faciliter la lecture liée à l'utilisation des différents précurseurs, le Tableau 4 représente la formule développée du précurseur, son nom IUPAC⁹⁹ et son acronyme utilisé lors de ces travaux.

Tableau 4°: Précurseurs utilisés dans la synthèse des métallophosphonates de ce chapitre

Formule développée	Nom IUPAC	Acronyme
	acide 9-ylfluorène phosphonique	9F
	acide 2-ylfluorène phosphonique	2F
	acide 9,9-dimethyl-2-ylfluorène phosphonique	2FMM
	acide 4-yl dibenzothiophène phosphonique	4DBZ

Dans la première partie de ce chapitre, les structures cristallines sur monocristaux des précurseurs organiques, obtenues après recristallisation¹⁰⁰, seront décrites puis comparées entre elles. Ensuite les propriétés thermiques et optiques seront décrites pour chaque ligand.

La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude des structures cristallines sur monocristal des différents matériaux hybrides synthétisés à partir des métaux alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) avec les précurseurs précédents (Tableau 4). Cette étude cristallographique se divisera en trois parties. Dans la première on s'intéressera à l'étude de l'influence de la taille du cation^{3,101} sur la structure cristalline des familles de matériaux hybrides. La seconde partie consistera à la comparaison des structures des matériaux en fonction de la position de l'acide sur les cycles. La dernière partie de l'étude structurale sur monocristal se focalisera sur l'impact d'un encombrement stérique sur le carbone 9 de la molécule fluorène.

La troisième partie de ce chapitre portera sur les propriétés thermiques des différentes familles de matériaux. Les propriétés de stabilité thermique seront étudiées par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage, afin de mettre en évidence la stabilité thermique des différents matériaux et l'influence des cycles fluorène/dibenzothiophène¹⁰² plan sur cette dernière. Ces études permettront également de comparer les phénomènes de déshydratations des matériaux hydratés comparés aux matériaux hybrides issus de 2F formant principalement des anhydres.

Enfin, les propriétés de photoluminescence et les mesures d'absorbance des familles de matériaux seront comparées à celles des précurseurs organiques. L'impact du cation sur ces dernières sera comparé entre les matériaux au sein d'une famille.

A. Étude des acides mono phosphoniques dérivés du fluorène et du dibenzothiophène

1. Études structurales des précurseurs organiques

Les acides phosphoniques 9F, 2F, 2FMM et 4DBZ sont obtenus sous forme de poudre cristalline. Afin de réaliser l'étude de la structure cristalline des différents précurseurs organiques, il a été nécessaire d'effectuer une recristallisation par voie hydrothermale. La recristallisation est réalisée en mélangeant 0,05 g de précurseur organique dans 10 mL d'eau déionisée dans un réacteur de 25 mL. Le cycle thermique appliqué consiste à une chauffe jusqu'à 120 °C en 2 heures puis un palier de 6 heures toujours 120 °C et enfin un refroidissement à l'ambiante juste avec l'inertie des fours.

La recristallisation de ces précurseurs a permis d'obtenir des monocristaux pour les molécules 2F, 2FMM et 4DBZ. À partir des cristaux obtenus, des études de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées. Ces trois ligands ont la particularité de présenter une structure lamellaire formée d'une double couche apolaire constitué par les cycles fluorène ou dibenzothiophène qui alternent avec une double couche polaire constituée par les acides phosphoniques.

Tableau 5°: Données cristallographiques des précurseurs organiques obtenues par diffraction sur monocristal

Acronyme	2F	2FMM	4DBZ
Formule brute	PO(OH) ₂ C ₁₃ H ₉	PO(OH) ₂ C ₁₅ H ₁₃	PO(OH) ₂ SC ₁₂ H ₇
Température (K) d'enregistrement	293	293	293
M (g/mol)	234,19	274,25	264,24
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> (Å)	7,8887 (10)	9,1534 (10)	4,6273 (2)
<i>b</i> (Å)	7,6677 (10)	9,1373 (2)	7,2271 (3)
<i>c</i> (Å)	38,4522(5)	33,1394 (7)	34,0317 (10)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 90, 90
Z	8	8	4
V (Å ³)	2325,90 (5)	2771,69 (9)	1138,09 (8)
ρ (g/cm ³)	1,406	1,314	1,536
μ (mm ⁻¹)	2,053	1,775	3,812
λ (Å)	1,54184	1,54184	1.54184
2 θ (°)	4,616-75,147	2,693-75,618	2,615-75,165
Nbre de réflexions indépendantes	7727	6645	3378
Nbre de paramètres affiné	157	177	156
Complétude (%)	99,88	98,50	99,9
Redondance	4,9	4,8	7,8
R pondéré %	19,66	10,51	10,63
R[F ² >2 σ (F ²)] %	6,73	3,83	4,27
R _{int} %	2,34	2,82	7,29
S	1,103	1,057	1,040

a) Description des structures cristallographiques des précurseurs 2F, 2FMM

Les précurseurs organiques 2F et 2FMM possèdent des structures qui cristallisent dans le groupe d'espace *Pbca*. Les paramètres de mailles sont : $a=7,8887$ (10) Å, $b=7,6677$ (10) Å, $c=38,4522$ (5) Å et $Z=8$ pour 2F et, $a=9,1534$ (10) Å, $b=9,1373$ (2) Å, $c=33,1394$ (7) Å et $Z=8$ pour 2FMM. L'impact de la présence des deux groupements méthyles est clairement observé sur le volume des mailles qui passe de 2325,90 (5) Å³ pour 2F à 2771,69 (9) Å³ pour 2FMM. L'étude structurale de ces deux précurseurs a mis en évidence l'absence d'eau dans leurs structures. Ces deux précurseurs présentent une structure en couche constituée d'une bicouche apolaire et d'une bicouche polaire qui alternent régulièrement le long de l'axe *c* (Figure 55). Dans une couche apolaire les relations de symétries conduisent à la formation d'un angle de 59,99° (6) pour 2F et de 79,58° (2) pour 2FMM entre les molécules (Figure 54). La présence des groupements méthyles sur la molécule 2FMM conduit à une augmentation de l'angle entre deux molécules d'une même couche.

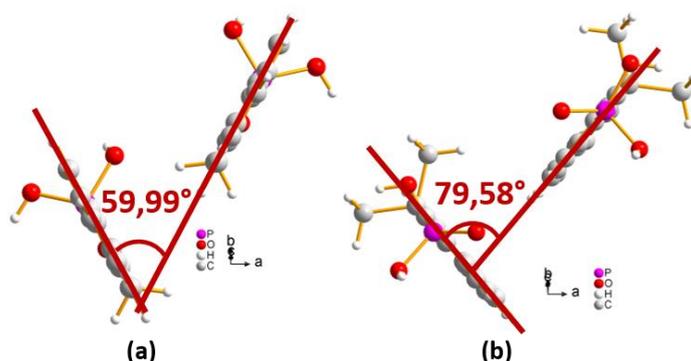


Figure 54: Projection des angles formés entre les molécules de différentes positions pour le précurseur (a) 2F et (b) 2FMM

Les distances P-O des acides phosphoniques sont similaires pour les deux matériaux et sont égales à 1,4922 (11) Å et 1,545 (14) Å. Les distances les plus grandes correspondent aux oxygènes portant les protons (P-OH) alors que la plus courte à la double liaison entre l'oxygène et le phosphore (P=O). Les distances P-C pour ces deux matériaux sont de 1,7728 (3) Å pour 2F et de 1,7806 (17) Å pour 2FMM. L'ensemble de ces valeurs est en accord avec celles trouvées dans la littérature^{103,104}.

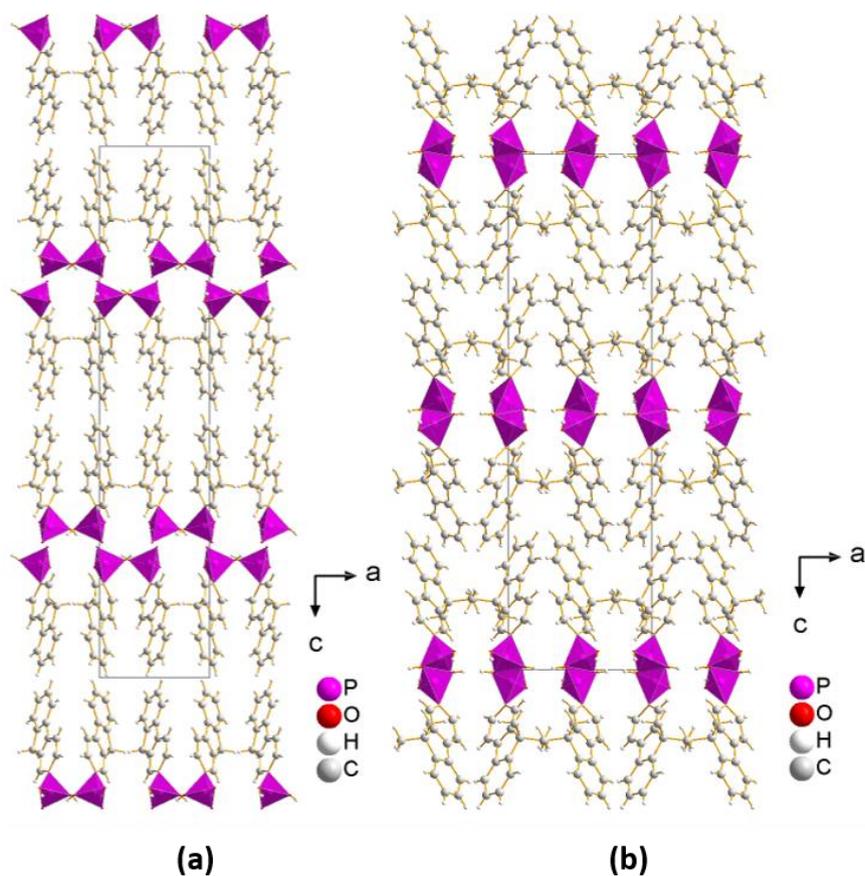


Figure 55: Projection de la structure (a) 2F et (b) 2FMM selon l'axe b

La cohésion des structures de 2F et 2FMM est essentiellement assurée par des interactions intermoléculaires (Figure 56) de types C-H...C, C-H...O et O-H...O pour des distances allant de 2,7 (1) Å à 3,4 (1) Å entre l'atome porteur de l'hydrogène et l'atome accepteur. Les liaisons hydrogène proviennent des acides phosphoniques. Ces liaisons hydrogène ne sont présentes qu'entre les acides quand les groupements méthyls se font face au sein d'une couche. Les acides phosphoniques se trouvent impliqués dans d'autres interactions de types C-H...O avec les hydrogènes des motifs fluorènes. Le dernier type d'interaction intermoléculaire provient des molécules fluorènes avec des contacts de types C-H...C. Cependant ces contacts diffèrent entre les deux précurseurs, l'acide 2F possède un nombre moins élevé d'interactions entre les molécules que le 2FMM. Les méthyls sur le motif fluorène permettent aux deux couches de fluorènes de s'imbriquer les une dans les autres et la présence de 6 atomes d'hydrogène sur les méthyls multiplie le nombre de contacts possibles comparé au 2F qui possède deux hydrogènes.

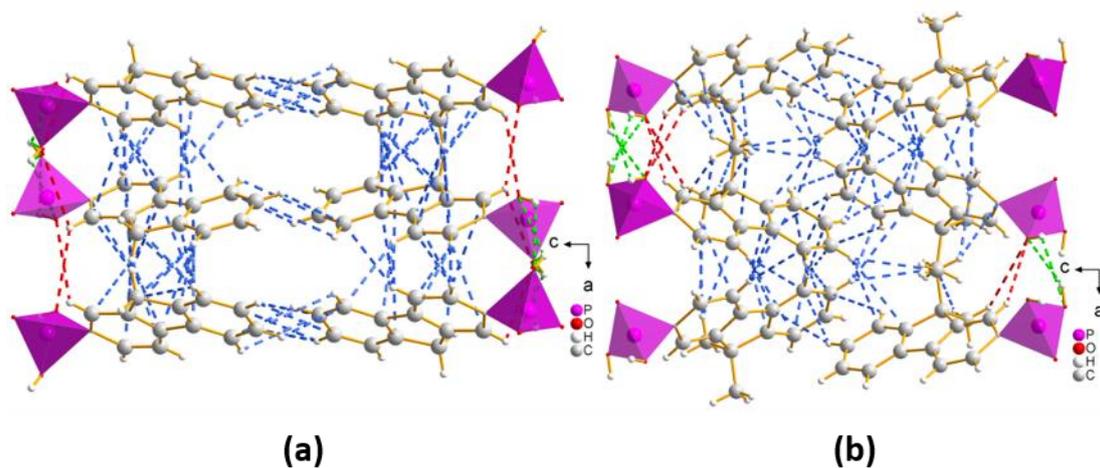


Figure 56°: Projection des interactions intermoléculaires entre les précurseurs (a) 2F et (b) 2FMM avec en bleu C-H...C, en vert O-H...O, en rouge C-H...O

b) Description structurale du précurseur 4DBZ

Le précurseur 4DBZ cristallise dans un groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ orthorhombique avec les paramètres de mailles $a=4,6273$ (2) Å, $b=7,2271$ (3) Å, $c=34,0317$ (10) Å et $Z=4$. Ce précurseur présente une structure lamellaire selon la direction **c** faite d'une bicouche de cycle dibenzothiophène et d'une bicouche d'acides phosphoniques qui alternent régulièrement. Les molécules organiques de dibenzothiophène s'organisent en chevron (Figure 57 en vert) au sein de la bicouche apolaire. La résolution de la structure cristalline montre que ce précurseur est anhydre. La distance P-C est de 1,7783 (4) Å et les distances P-O sont de 1,4867 (3) Å à 1,5545 (3) Å pour les oxygènes portant les protons des acides.

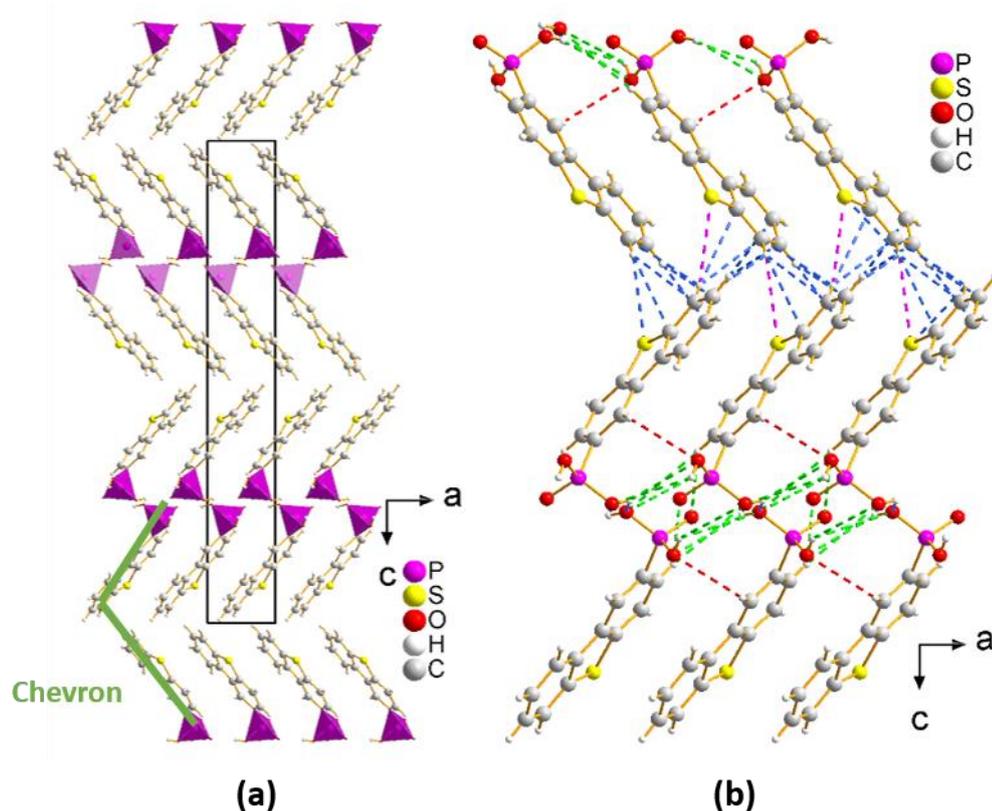


Figure 57°: Projection de la structure de 4DBZ selon (a) la direction *b* et (b) selon la direction *c* mettant en avant les différents types d'interactions

Dans la structure de 4DBZ la cohésion est assurée par trois types d'interactions extra moléculaires, de type C-H...C en bleu, C-H...O en rouge, O-H...O en vert et C-H...S en rose (Figure 57). Les interactions présentent dans cette structure variant de 2,860 (3) Å à 3,356 (5) Å. Les interactions hydrogène sont présentes entre les oxygènes composant l'acide phosphonique. Les interactions C-H...C en bleu sont exclusivement entre deux couches de précurseurs provenant de l'arrangement en chevron. L'atome de soufre forme une interaction avec la molécule appartenant à la couche adjacente. La dernière interaction concerne les oxygènes des acides phosphoniques et le carbone du cycle voisin au sein d'une couche.

c) Influence de la position de l'acide phosphonique sur la structure cristalline

Le changement d'un atome de carbone par un atome de soufre entre 2F et 4DBZ modifie le paramètre *c* des deux structures cristallines. Ce paramètre *c* est de 38,4522 (5) Å pour 2F et de 34,0317 (10) Å pour 4DBZ. Cette variation s'explique par l'angle qui est formé

entre le carbone portant le phosphore de la fonction acide, le carbone en position 9 ou l'atome de soufre et le carbone opposé à la position de la fonction réactive. Cet angle est de $82,70^\circ$ (8) pour 4DBZ et de $127,91^\circ$ (14) pour 2F (Figure 58). Un angle plus important augmente la longueur globale de la molécule. Ainsi, la molécule 2F présente un angle C2-C9-C2' plus grand que la molécule 4DBZ avec un angle C4-S-C4'. L'empilement est en partie la résultante des molécules organiques possédant des positions de l'acide phosphonique différentes. Le décalage de la position de l'acide d'un carbone modifie l'inclinaison des ligands dans la structure qui se répercute sur les distances entre les atomes de soufre de différentes molécules.

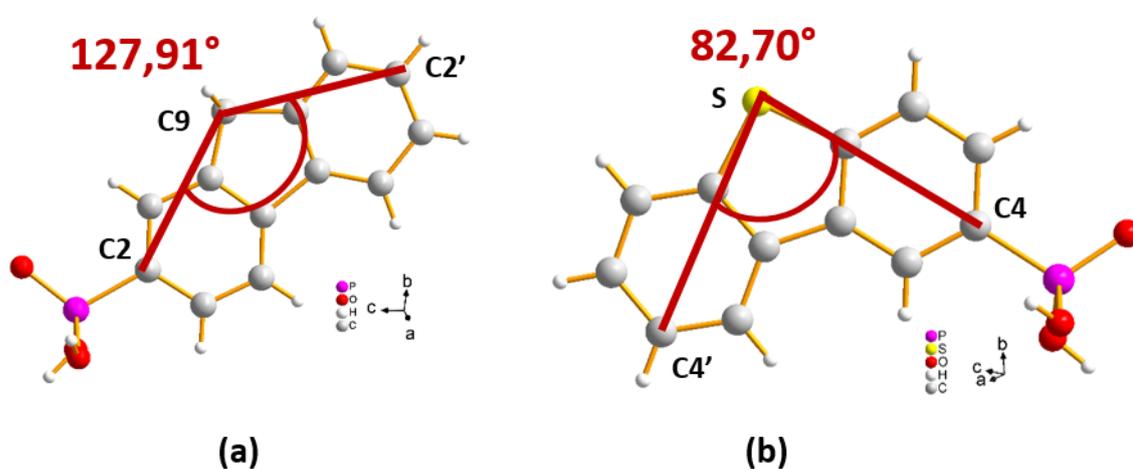


Figure 58: Représentation des angles entre le carbone initial et du carbone portant l'acide phosphonique en fonction de la position de la fonction réactive pour (a) 2F et (b) 4DBZ

d) Influence du remplacement de l'hydrogène par deux groupements CH_3 ou du remplacement de l'atome de C par un atome S sur le carbone 9 du fluorène

Le précurseur 2FMM possède une plateforme fluorène plane auquel sont greffés deux groupements méthyls sur le carbone 9. Ces deux méthyls permettent d'augmenter l'encombrement stérique du précurseur et le nombre d'interactions de types C-H...C^{105,106} entre les ligands dans la structure cristalline. Cette modification permet de passer de 2 hydrogènes sur le carbone 9 à 6 hydrogènes repartis sur les carbones des groupes méthyls du carbone 9 initial. De plus l'ajout de deux atomes de carbone issus des groupes méthyls permet

également d'éloigner les hydrogènes du motif fluorène pour créer des interactions C-H...C supplémentaires avec des carbones qui n'étaient pas assez accessibles sur le précurseur 2F.

La présence de deux méthyls sur le carbone 9 du fluorène induit clairement une modification des paramètres de mailles des deux précurseurs. Ces paramètres de maille augmentent de 1,2647 Å pour **a**, de 1,4696 Å pour **b**. Les fonctions acides de ces molécules au sein d'une même couche présentent des distances P-P de 7,8887 (10) Å pour 2F et de 9,1534 (5) Å pour 2FMM sur la Figure 59. Cette différence s'explique par la présence des méthyls sur les fluorènes et ainsi engendre une couche d'acides phosphoniques moins denses pour le matériau 2FMM. La Figure 7 présente les distances O-H...O correspondant aux liaisons hydrogènes pour ces deux précurseurs compris entre 3,100 (13) Å à 3,334 (17) Å et montre clairement que ces interactions sont plus importantes pour 2F que pour 2FMM de par l'orientation des acides dans le plan **ab**. L'empilement est moins compact pour la molécule 2FMM comparé à 2F ce qui entraîne que les interactions extra moléculaires sont plus nombreuses pour 2F.

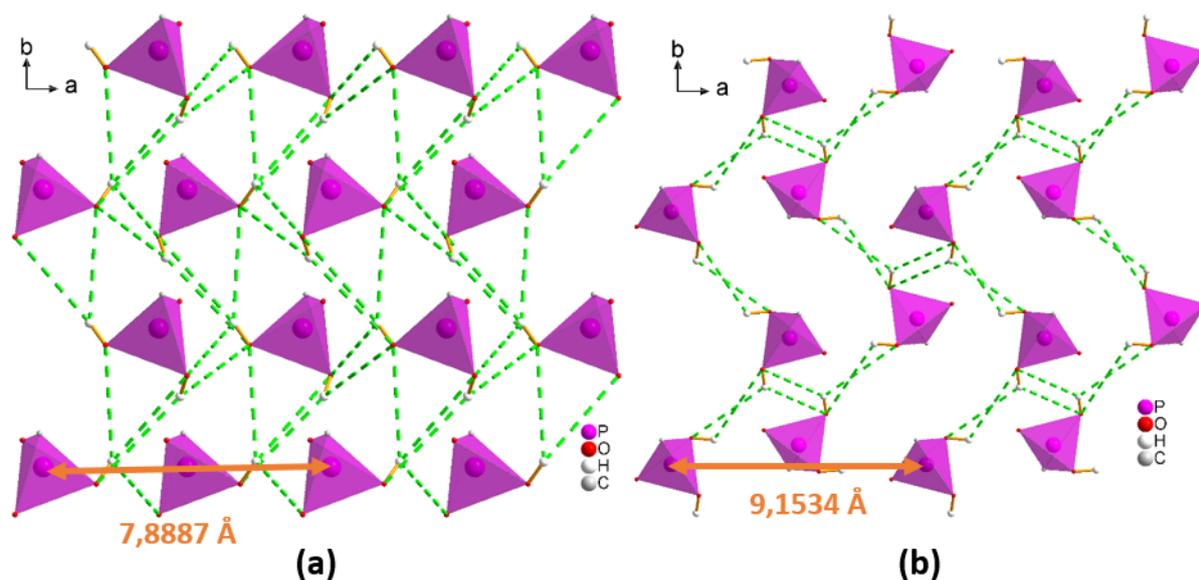


Figure 59°: Projection de la structure (a) de 2F et (b) 2FMM

Concernant le paramètre **c**, il diminue de 5,3128 Å entre la molécule 2F et 2FMM. Pour expliquer cette diminution, on peut prendre en compte les distances entre deux atomes de phosphores de deux colonnes différentes soit 15,7019 (10) Å pour 2FMM et de 17,0892 (11) Å pour 2F sur la Figure 60. Cette différence s'explique par l'orientation des résidus aromatiques au sein d'une sous couche apolaire par rapport au plan formé par les acides. La

présence des groupements CH_3 modifie ainsi l'orientation des acides phosphoniques dans la couche polaire. Cette inclinaison des résidus organiques permet également aux cycles aromatiques de s'imbriquer partiellement entre deux colonnes différentes et peut expliquer également la diminution du paramètre de maille c . Le chevauchement de ces deux couches provoque également l'augmentation des interactions $\text{C-H}\cdots\text{C}$ inter couches (Figure 60), pour 2FMM comparé à 2F. L'insertion de groupements méthyles sur le fluorène entraîne une superposition des fluorène de deux couches différentes pour le 2FMM comparé au 2F. La molécule 2F possède trois carbones sur chaque fluorène impliquée dans ces interactions entre deux couches tandis que le précurseur 2FMM présente 6 carbones pour des interactions inter couches.

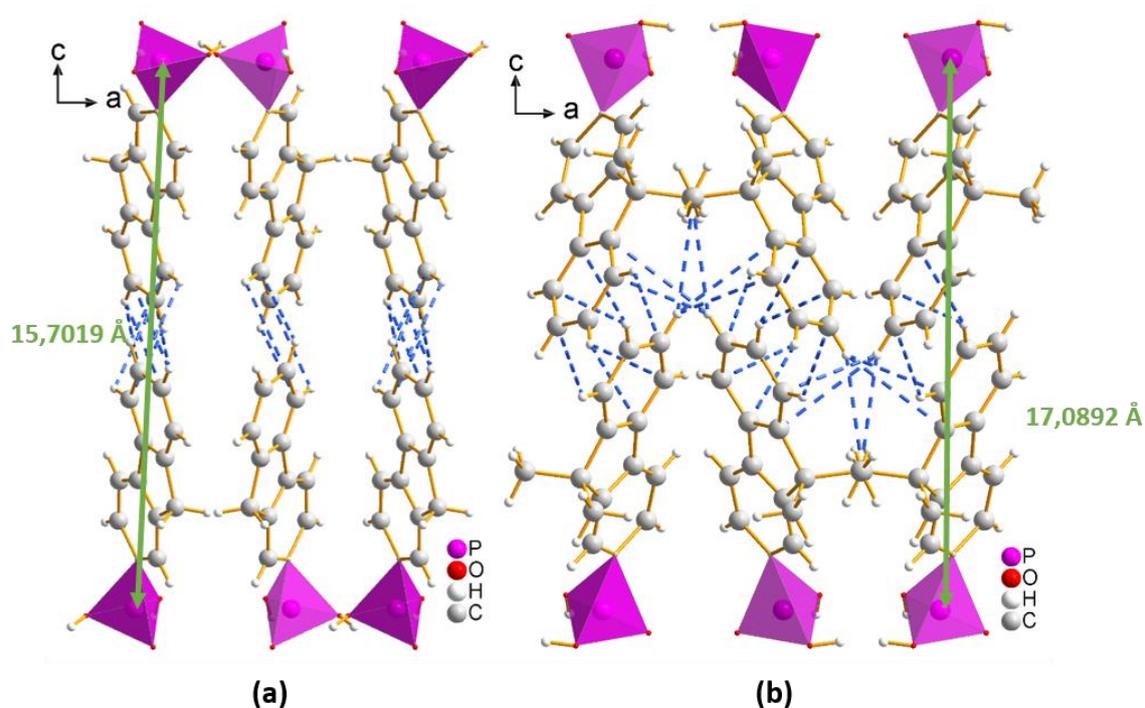


Figure 60°: Projection des interactions intermoléculaires entre les couches des structures de 2F (a) et 2FMM (b) selon l'axe b

Le précurseur 4DBZ présente un atome de soufre à la place d'un atome de carbone initialement en position 9 sur le cycle fluorène¹⁰⁷.

La comparaison entre le ligand 2F et le ligand 4DBZ montre tout d'abord une grande différence du paramètre a qui passe de 7,8887 (10) Å pour 2F à 4,6273 (2) Å pour 4DBZ. Pour expliquer cet écart important entre les deux paramètres de mailles a des molécules deux hypothèses peuvent être faites. La première résulte directement du remplacement du carbone 9 par un atome de soufre. En effet, le carbone 9 est hybridé sp^3 et possède donc deux

hydrogènes formant un V par rapport au fluorène tandis que l'atome de soufre possède des paires libres à cette place. La seconde hypothèse expliquant cette variation concerne l'organisation des molécules dans une couche. Les molécules 4DBZ s'empilent régulièrement selon l'axe *a* alors que pour 2F elles alternent selon cette direction. Cet empilement régulier diminue les distances entre les phosphores (distance P-P = 4,6273 (15) Å) pour 4DBZ alors qu'il est naturellement plus important du fait de l'alternance pour 2F (distance P-P de 4,9721 (11) Å).

Ce changement d'atome impacte également les interactions intermoléculaires (Figure 61) puisque le précurseur 2F possède un plus grand nombre d'interactions C-H...C de par la présence des deux atomes d'hydrogènes supplémentaire en position 9. Cependant le précurseur 4DBZ avec son atome de soufre permet la création d'un nouveau type d'interactions C-H...S avec les paires libres de l'atome de soufre. Ces différentes interactions intermoléculaires vont de 2,860 (10) Å à 3,356 (36) Å pour 4DBZ et 2,859 (23) Å à 3,391 (54) Å pour 2F.

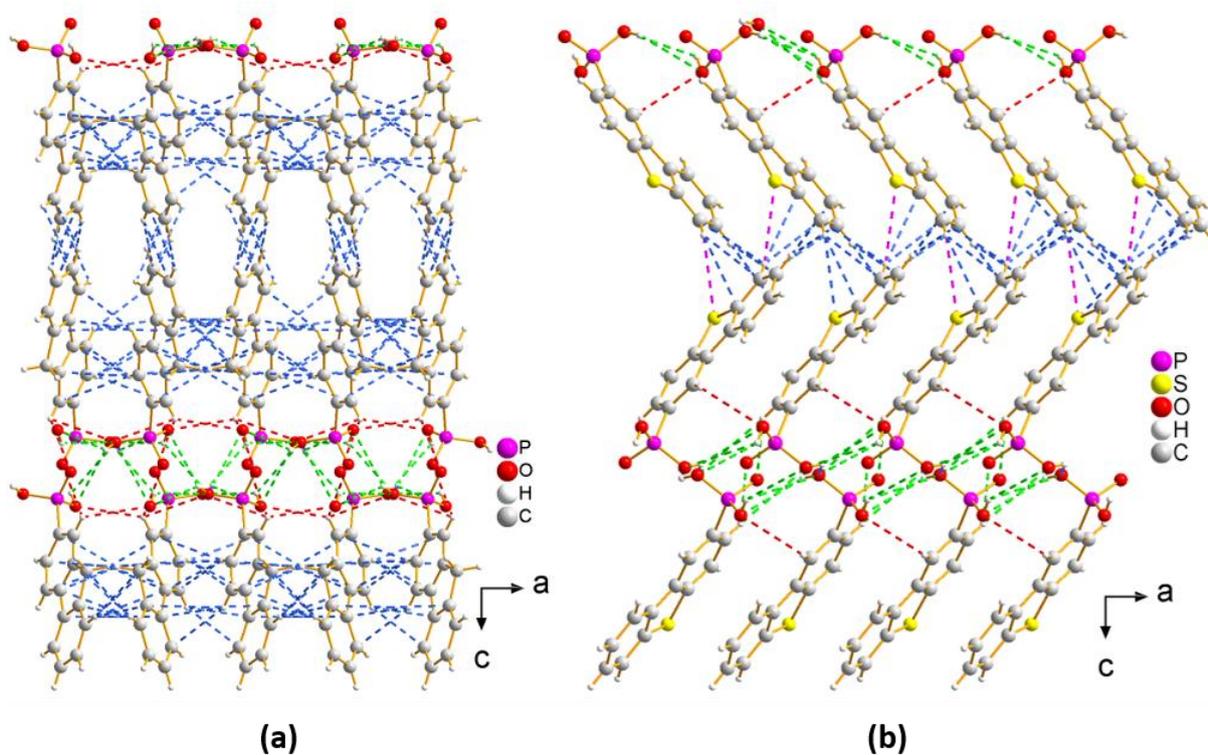


Figure 61°: Projection des interactions entre les molécules de (a) 2F et (b) 4DBZ en bleu C-H...C, rouge C-H...O, rose C-H...S et O-H...O vert

2. Analyses thermiques

L'étude des analyses thermiques des différents précurseurs organiques employés lors de cette thèse permet de mettre en évidence l'état de solvatation des structures par la présence ou non d'eau, l'absence ou la présence de polymorphisme sur les molécules organiques et la stabilité thermique des matériaux.

Pour ce faire l'analyse thermogravimétrique (ATG) nous a permis de déterminer les températures de déshydratation ainsi que celle de décomposition de nos ligands. Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées pour déterminer si ces ligands possédaient plusieurs formes polymorphiques et aussi évaluer l'énergie nécessaire à la déshydratation de ces derniers.

Les analyses thermiques de ces différents précurseurs ont été faites sur les poudres brutes obtenues après synthèses sans recristallisation. Ces poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X par la poudre afin de confirmer la pureté des phases.

a) Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées directement sur les poudres obtenues après synthèse pour 2F, 2FMM, 4DBZ et sur le précurseur commercial 9F (Figure 62). Les courbes de pertes de masse en fonction de la température des quatre précurseurs présentent un palier entre la température ambiante et 170 °C pour 2FMM et 4DBZ et 210 °C pour 9F et 2F. La présence de ce palier met en évidence que ces précurseurs sont anhydres et confirme les résultats obtenus lors de la résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. Après ce palier les ligands se décomposent avec une perte de masse s'approchant de 100 %. Les résultats de cette étude permettent également de montrer que les précurseurs non encombrés (9F et 2F) possèdent un palier de stabilité thermique plus important que les précurseurs encombrés (2FMM et 4DBZ) de 40 °C supplémentaires.

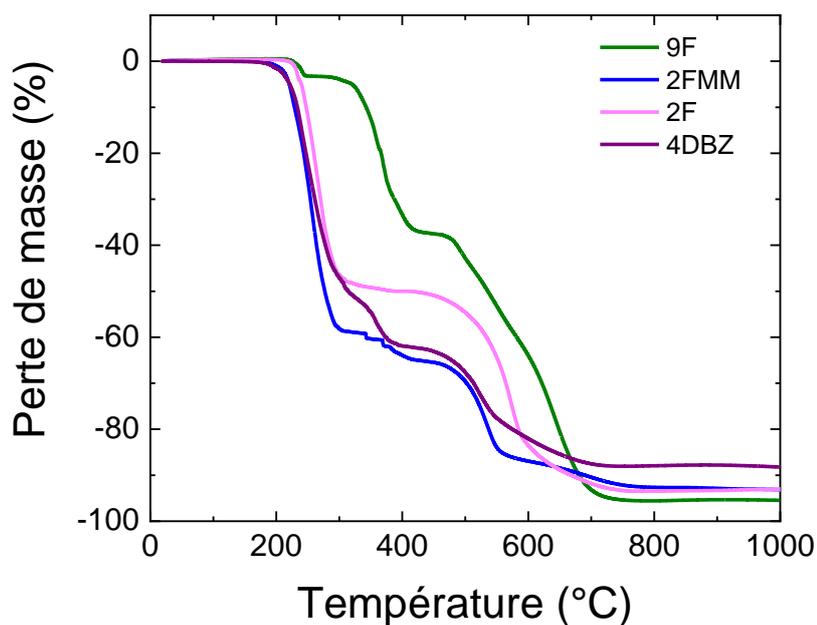


Figure 62°: Courbe ATG des acides phosphoniques 9F,2F, 2FMM et 4DBZ mesurés sous air entre 25°C et 1000°C à 3°C/minute

b) Mesure DSC

Une analyse par calorimétrie différentielle à balayage est réalisée sur chaque précurseur organique utilisé lors de cette étude. Cette analyse permet de mettre en évidence les transitions de phase ou changement d'état en suivant la variation du flux de chaleur de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de la température (Figure 63). Pour se faire les mesures ont été réalisées de -60 °C jusque quelques degrés avant leurs températures de décomposition déterminée par ATG. Ces analyses ont permis de mettre en évidence l'absence de polymorphisme pour les quatre ligands et confirmer que ces molécules étaient anhydres avec l'absence de transition entre -60 °C jusqu'à 200 °C.

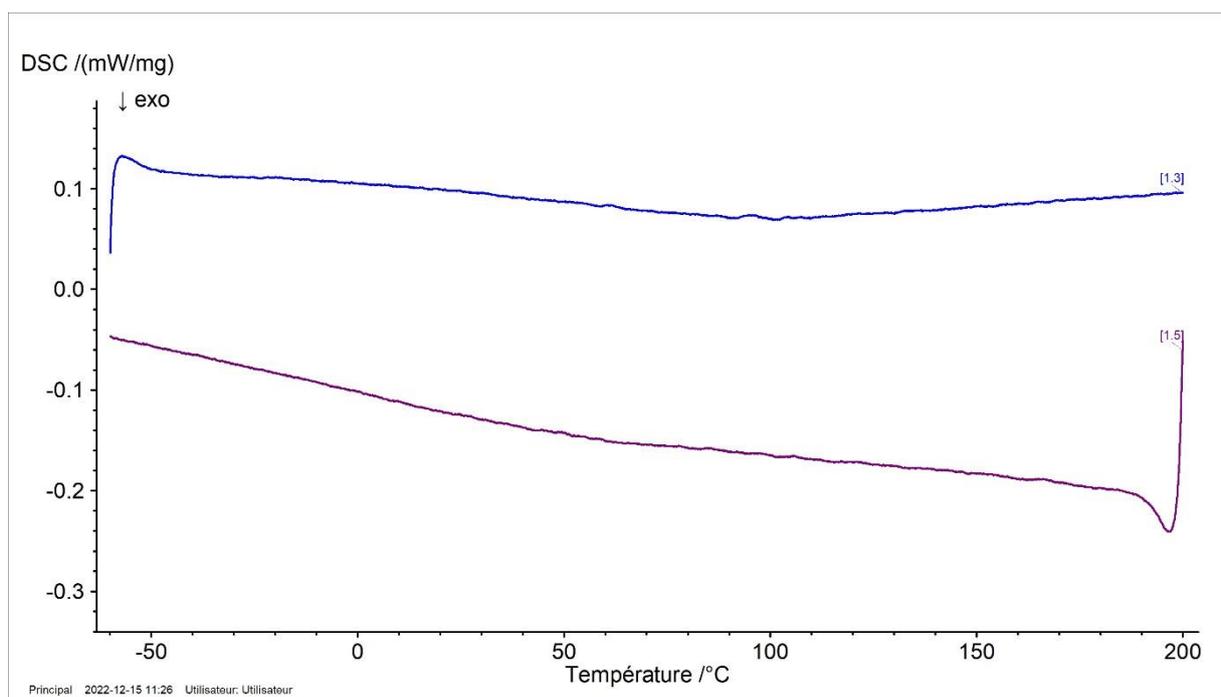
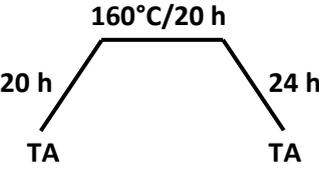
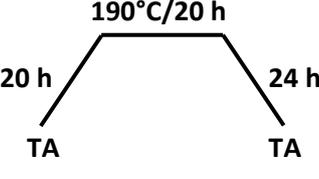
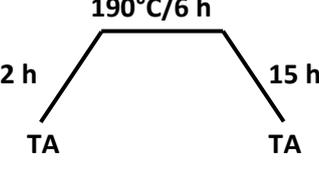
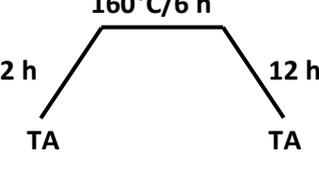
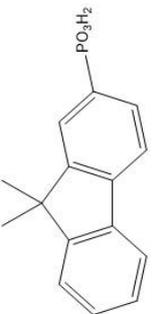
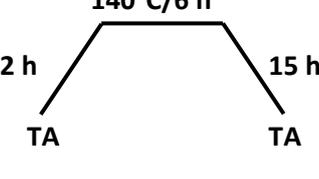
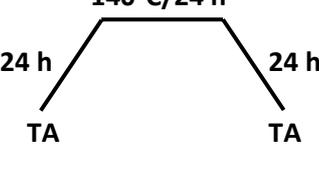


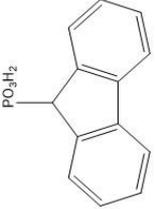
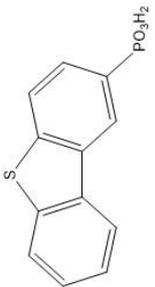
Figure 63°: Mesure DSC du précurseur 9F de -60°C à 200°C

B. Synthèse des métallophosphonates (Mg, Ca, Sr, Ba) à partir des ligands 9F, 2F, 2FMM et 4DBZ

La synthèse de ces nouveaux matériaux est réalisée dans un premier temps par voie hydrothermale avec chauffage conventionnel (Tableau 6). En effet ce type de synthèse permet d'obtenir préférentiellement des monocristaux utilisables pour l'analyse et la résolution structurale. Dans un second temps ces matériaux sont reproduits par voie hydrothermale utilisant un chauffage micro-ondes afin d'obtenir des poudres homogènes présentant une granulométrie uniforme qui seront utilisées pour les caractérisations physico-chimiques (ATG, DSC, DRX poudre...). Dans ce chapitre les ligands 2F, 9F, 2FMM et 4DBZ sont utilisés comme précurseurs organiques pour la synthèse de matériaux hybrides. Afin d'obtenir des matériaux se présentant sous forme de phases hautement cristallisées ou polycristallines, différents paramètres ont été ajustés comme la quantité d'urée, le choix du sel inorganique et de son contre-ion (acétate, nitrates, chlorure), le volume d'eau, la température, la concentration, les temps de palier du cycle thermique et la taille des réacteurs. Le Tableau 6 présente les conditions optimales déterminées pour la synthèse des matériaux.

Tableau 6°: Tableau récapitulatif des synthèses des métallophosphonates avec les différents précurseurs organiques

Ligand	Précurseur	Cycle thermique	Matériau final
2F 	PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1 éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1 éq) Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,031 g, 0,122 mmol, 1 éq) H₂O 10 mL		Mg(H ₂ O)(PO ₂ OHC ₁₃ H ₉) ₂
	PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1 éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1 éq) Ca(NO₃)₂ (0,029 g, 0,122 mmol, 1 éq) H₂O 10 mL		Ca ₂ (PO ₃ C ₁₃ H ₉) ₂
	PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1 éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1 éq) Sr(NO₃)₂ (0,026 g, 0,122 mmol, 1 éq) H₂O 10 mL		Sr ₂ (PO ₃ C ₁₃ H ₉) ₂
	PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1 éq) Urée (0,014 g, 0,244 mmol, 2 éq) Ba(Ac)₂ (0,031 g, 0,122 mmol, 1 éq) H₂O 10 mL		Ba(PO ₃ C ₁₃ H ₉)
2FMM 	PO(OH)₂C₁₅H₁₃ (0,03 g, 0,109 mmol, 1 éq) Urée (0,007 g, 0,109 mmol, 1 éq) Sr(NO₃)₂ (0,023 g, 0,109 mmol, 1 éq) H₂O 15 mL		Sr(H ₂ O) ₄ (PO ₂ OHC ₁₅ H ₁₃) ₂
	PO(OH)₂C₁₅H₁₃ (0,03 g, 0,109 mmol, 1 éq) Urée (0,007 g, 0,109 mmol, 1 éq) Ba(NO₃)₂ (0,029 g, 0,109 mmol, 1 éq) H₂O 15 mL		Ba(H ₂ O) ₂ (PO ₃ C ₁₅ H ₁₃)

<p>9F</p> 	<p>PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1éq) Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,031 g, 0,122 mmol, 1éq) H₂O 10 mL</p>	<p>180°C/20 h</p> <p>20 h 24 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Mg₃(H₂O)₃(PO₃C₁₃H₉)₃</p>
	<p>PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1éq) Ca(NO₃)₂ (0,029 g, 0,122 mmol, 1éq) H₂O 15 mL</p>	<p>170°C/6 h</p> <p>2 h 15 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Ca₂(H₂O)₆(PO₃C₁₃H₉)₂</p>
	<p>PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1éq) Sr(NO₃)₂ (0,026 g, 0,122 mmol, 1éq) H₂O 10 mL</p>	<p>140°C/24 h</p> <p>24 h 24 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Sr(H₂O)₄(PO₃C₁₃H₉)</p>
	<p>PO(OH)₂C₁₃H₉ (0,03 g, 0,122 mmol, 1éq) Urée (0,007 g, 0,122 mmol, 1éq) Ba(Ac)₂ (0,031 g, 0,122 mmol, 1éq) H₂O 10 mL</p>	<p>170°C/6 h</p> <p>2 h 15 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Ba(H₂O)₄(PO₃C₁₃H₉)</p>
<p>4DBZ</p> 	<p>PO(OH)₂SC₁₂H₇ (0,03 g, 0,114 mmol, 1éq) Urée (0,007 g, 0,114 mmol, 1éq) Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,029 g, 0,114 mmol, 1éq) H₂O 15 mL</p>	<p>140°C/20 h</p> <p>20 h 24 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Mg₂(H₂O)₄(PO₂OHSC₁₂H₇)₄</p>
	<p>PO(OH)₂SC₁₂H₇ (0,03 g, 0,114 mmol, 1éq) Urée (0,007 g, 0,114 mmol, 1éq) CaCl₂·2H₂O (0,017 g, 0,114 mmol, 1éq) H₂O 15 mL</p>	<p>150°C/20 h</p> <p>20 h 24 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Ca₂(H₂O)₄(PO₂OHSC₁₂H₇)₄</p>

<p>PO(OH)₂SC₁₂H₇ (0,03 g, 0,114 mmol, 1éq)</p> <p>Urée (0,007 g, 0,114 mmol, 1éq)</p> <p>SrCl₂.6H₂O (0,030 g, 0,114 mmol, 1éq)</p> <p>H₂O 15 mL</p>	<p>150°C/20 h</p> <p>20 h 24 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Sr(H₂O)(PO₃SC₁₂H₇)</p>
<p>PO(OH)₂SC₁₂H₇ (0,03 g, 0,114 mmol, 1éq)</p> <p>Urée (0,007 g, 0,114 mmol, 1éq)</p> <p>Ba(Ac)₂ (0,029 g, 0,114 mmol, 1éq)</p> <p>H₂O 15 mL</p>	<p>140°C/20 h</p> <p>20 h 24 h</p> <p>TA TA</p>	<p>Ba(H₂O)₂(PO₃SC₁₂H₇)</p>

L'étude de l'homogénéité des poudres des matériaux Mg-9F et Mg-2F a montré que ces matériaux présentent des impuretés. Afin de s'affranchir de ces impuretés, des reproductions en micro-ondes ont été effectuées. Les poudres obtenues ont mis en évidence que les impuretés étaient toujours présentes. Suite à ces résultats, ces manipulations ont été reproduites en synthèse dans un ballon pour n'avoir que la température et pas d'effets de la pression. Pour se faire, le ligand et l'urée sont solubilisés dans un tricol à 120 °C suivi d'un réfrigérant. Une fois la solution limpide le contre-ion est ajouté lentement dans une solution de 10 mL. Puis cette solution est maintenue à température durant 4 heures et refroidie avec l'inertie du montage. Le produit obtenu est filtré et caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre. Ces manipulations ont permis de s'affranchir des impuretés présentes dans la synthèse conventionnelle. Pour le matériau Ba-2F il a été nécessaire d'augmenter la quantité d'urée pour l'obtention de monocristaux. Cette quantité d'urée a été sélectionnée à deux équivalents.

C. Étude structurale

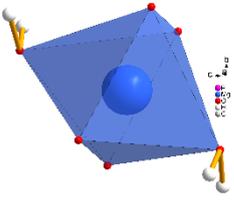
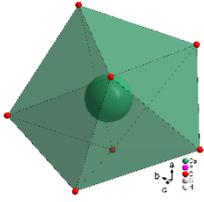
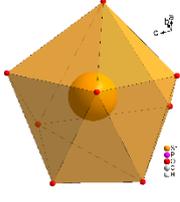
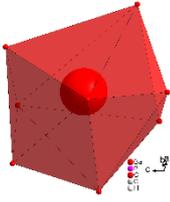
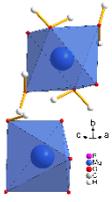
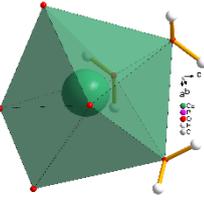
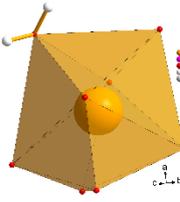
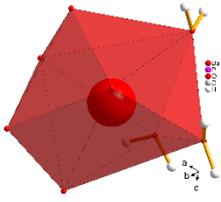
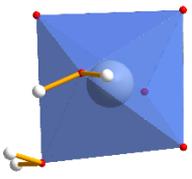
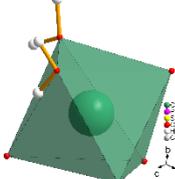
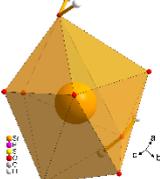
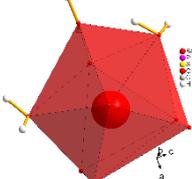
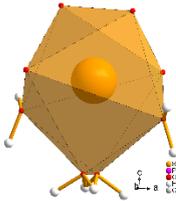
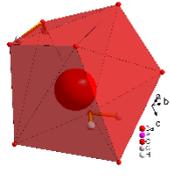
Cette partie concerne l'étude structurale des différents matériaux synthétisés qui a été réalisée par diffraction des rayons X par le monocristal. Après un tri au microscope optique, plusieurs cristaux ont été analysés afin de s'assurer de la reproductibilité de la structure cristalline. Puis l'homogénéité des poudres synthétisées a été confirmée par diffraction des rayons X par la poudre par affinements de type Le Bail⁷⁵. L'étude par diffraction sur monocristal s'est révélée complexe due à certaines difficultés rencontrées dans le choix des

cristaux souvent maclés, trop fragiles ou de tailles trop petites. Lors de cette partie dédiée à l'étude structurale, nous décrirons les architectures des différents matériaux hybrides synthétisés et nous nous intéresserons à l'influence de la position de l'acide phosphonique sur les plateformes fluorène/dibenzothiophène sur les structures cristallines obtenues. Pour finir, nous nous attarderons sur l'impact des groupements ou hétéroatome substitués au carbone 9 du fluorène.

1. Polyèdres de coordination présents dans les matériaux hybrides

Les cations divalents des alcalino-terreux possèdent chacun plusieurs coordinations possibles avec les atomes d'oxygène. L'atome de magnésium peut former des polyèdres contenant 4, 5, 6 et 8 sommets. Les cations de calcium et strontium peuvent former des polyèdres allant de 6 à 12 sommets tandis que le cation de barium peut constituer des polyèdres allant de 6 à 14 sommets. Cette partie consiste à répertorier (Tableau 7) et identifier les polyèdres présents dans les différentes structures. Ces polyèdres sont composés des oxygènes provenant de la fonction réactive acide phosphonique mais aussi de molécules d'eau dans la structure cristalline.

Tableau 7°: Représentation des polyèdres de coordination des cations alcalino-terreux dans les matériaux hybrides

Mg-2F	Ca-2F	Sr-2F	Ba-2F
Octaèdre 6 sommets	Bipyramide pentagonale 7 sommets	Dodécaèdre 8 sommets	Dodécaèdre 8 sommets
			
Mg-9F	Ca-9F	Sr-9F	Ba-9F
Octaèdre 6 sommets Pyramide à base carrée 5 sommets	Bipyramide pentagonale 7 sommets	Dodécaèdre 8 sommets	Dodécaèdre 8 sommets
			
Mg-4DBZ	Ca-4DBZ	Sr-4DBZ	Ba-4DBZ
Octaèdre 6 sommets	Octaèdre 6 sommets	Dodécaèdre 8 sommets	Tétrakaidécaèdre 9 sommets
			
		Sr-2FMM	Ba-2FMM
		Dodécaèdre 8 sommets	Dodécaèdre 8 sommets
			

2. Description structurale des métallophosphonates à partir de métaux de la série des alcalino-terreux

a) Série provenant du précurseur 2F

Les matériaux obtenus à partir de l'acide 2-fluorène phosphonique et des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} présentent des structures lamellaires constituées d'une alternance d'une double couche organique et d'une simple couche inorganique (Figure 64). Ces matériaux cristallisent dans des systèmes monocliniques Cc pour Mg-2F, $P2/c$ pour Sr-2F, $C2/c$ pour Ba-2F et un système triclinique $P-1$ pour Ca-2F. Ces différents matériaux de formules $Mg(H_2O)(PO_2OHC_{13}H_9)_2$, $Ca_2(PO_3C_{13}H_9)_2$, $Sr_2(PO_3C_{13}H_9)_2$ et $Ba(PO_3C_{13}H_9)$ possèdent la même double couche organique, mais leurs couches inorganiques sont différentes du fait de l'environnement chimique des cations ainsi que de la taille des rayons atomiques de ces derniers. Les matériaux $Sr_2(PO_3C_{13}H_9)_2$ et $Ba(PO_3C_{13}H_9)$ présentent des structures isotopes et seront donc décrits ensemble.

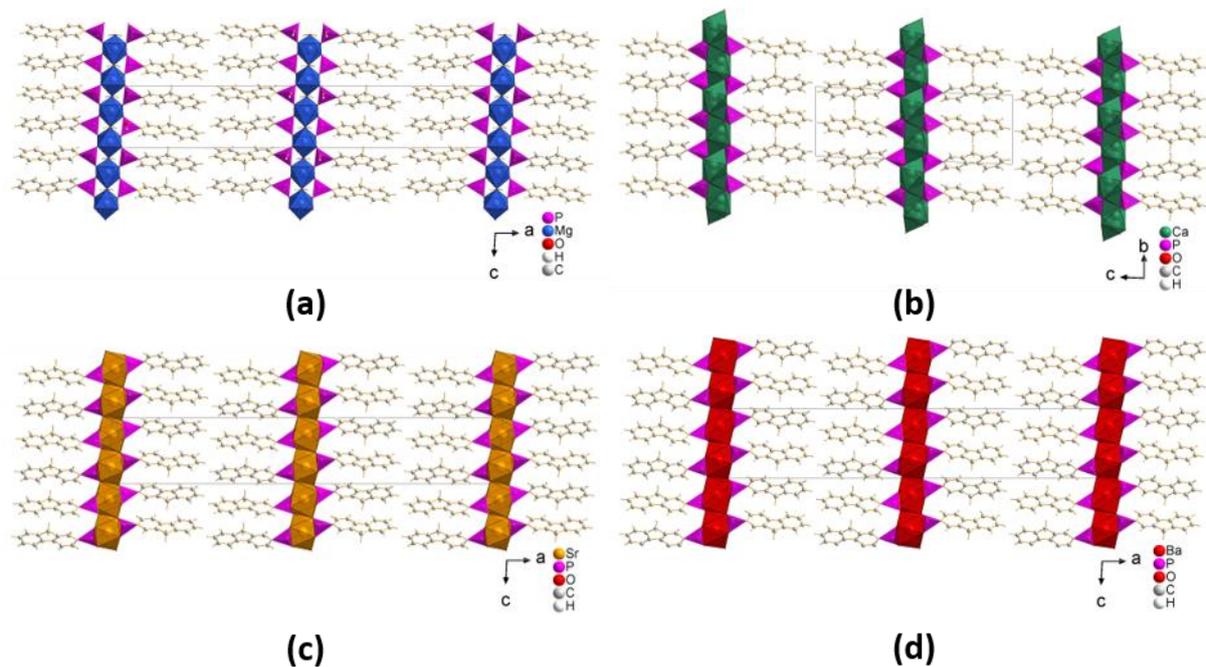


Figure 64°:Projection des structures lamellaires (a) 2F-Mg, (c) 2F-Sr, (d) 2F-Ba selon la direction b et (b) 2F-Ca selon la direction a

Tableau 8°: Données cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X monocristal pour la série de matériaux issu du précurseur 2F

Formule	Mg-2F	Ca-2F	Sr-2F	Ba-2F
Formule brute	MgP ₂ O ₇ C ₂₆ H ₂₂	Ca ₂ P ₂ O ₆ C ₂₆ H ₁₈	Sr ₂ P ₂ O ₆ C ₂₆ H ₁₈	BaPO ₃ C ₁₃ H ₉
Température (K)	293	293	293	293
M (g/mol)	532,70	568,52	663,60	381,51
Groupe d'espace	<i>Cc</i>	<i>P-1</i>	<i>P2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	48,1343 (8)	6,2192 (10)	47,5577 (9)	48,0679 (7)
<i>b</i> (Å)	6,1335 (10)	8,2004 (2)	5,8236 (10)	5,5536 (10)
<i>c</i> (Å)	7,6883 (10)	23,3482 (7)	7,9957 (10)	8,5945 (10)
α, β, γ (°)	90, 93,10 (1), 90	87,60 (2), 88,53 (2), 89,97 (2)	90, 92,45 (2), 90	90, 92,63 (10), 90
Z	8	4	8	8
<i>V</i> (Å ³)	2266,52 (6)	1189,32 (5)	2212,45 (6)	2291,89 (6)
ρ (g/cm ³)	1,561	1,587	1,729	1,813
μ (mm ⁻¹)	2,444	5,807	5,141	15,172
λ (Å)	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
2 θ (°)	3,661-75,602	3,765-74,496	8,081-75,799	8,043-75,042
Nbre de réflexions indépendantes	7115	11199	7144	7107
Nbre de paramètres affinés	332	325	317	159
Complétude	99,96	99,91	99,92	99,93
Redondance	5,1	3,9	6,8	8,9
R pondéré (%)	12,46	17,83	12,36	9,95
R[F ² >2 σ (F ²)] (%)	4,85	6,29	5,24	3,98
R _{int} (%)	2,89	3,91	6,50	7,76
S	1,060	1,059	1,133	1,117

Les motifs fluorène des couches organiques de ces matériaux sont perpendiculaires à la couche inorganique et forment un empilement en colonne le long de l'axe **b** pour Ca-2F et

c pour Mg-2F, Sr-2F, Ba-2F. Au sein d'une couche organique, les motifs fluorènes présentent une organisation en chevron⁶¹. L'angle des chevrons (Figure 65) est modulé en fonction de la taille du cation inorganique, et varie de manière quasi proportionnelle sauf pour le matériau Sr-2F avec 56,61° (9) pour Mg-2F, 62,06° (9) pour Ca-2F, 60,73° (7) pour Sr-2F et 71,43° (8) pour Ba-2F. Pour le matériau Sr-2F cet angle est inférieur à celui du matériau au calcium, car la structure du réseau inorganique de ce dernier forme un plan où les polyèdres sont connectés à plusieurs autres polyèdres par leurs arêtes que pour les autres matériaux.

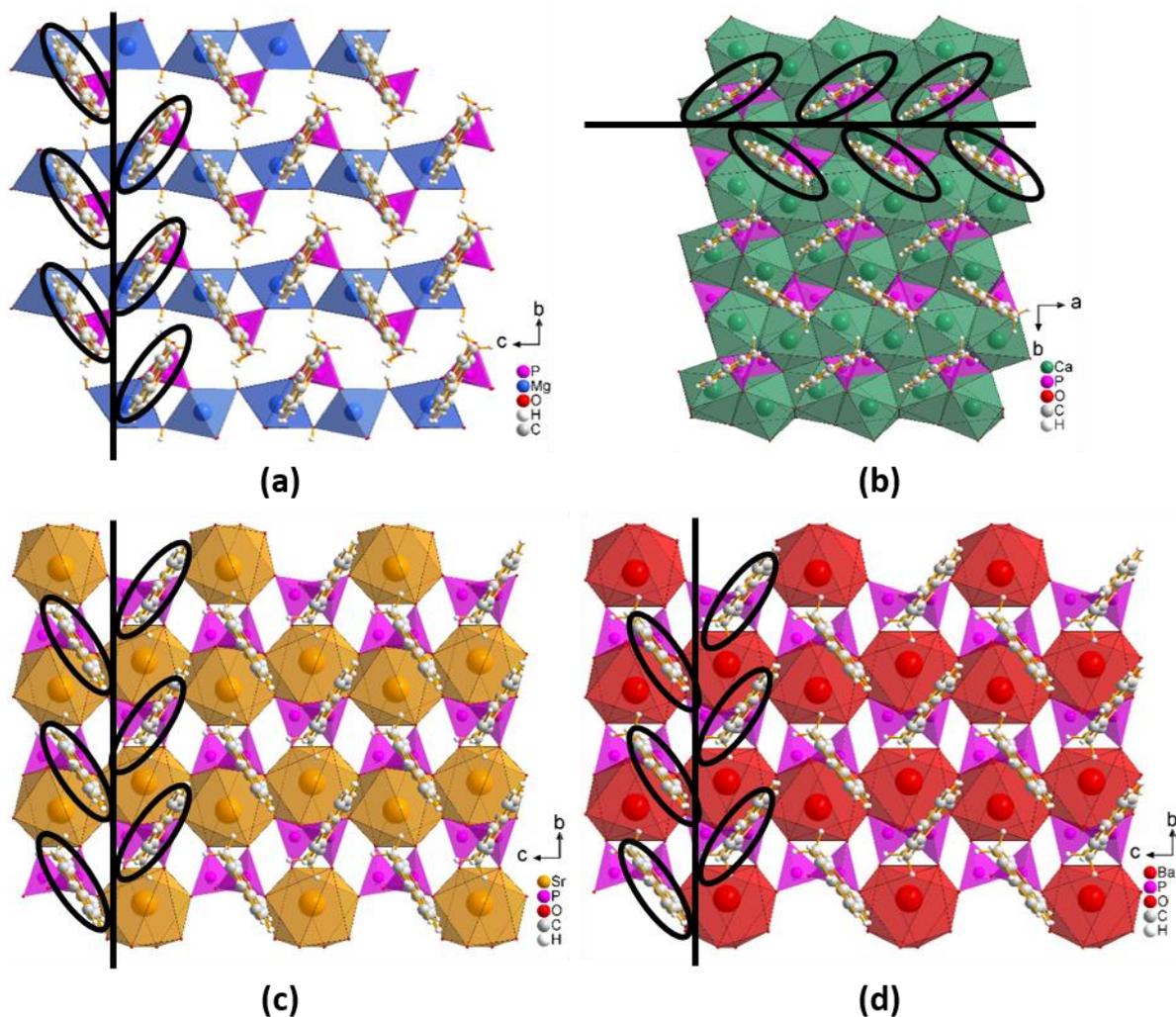


Figure 65°: Projection des structures des matériaux hybrides (a) Mg-2F, (b) Ca-2F, (c) Sr-2F et (d) Ba-2F de l'organisation en chevrons des fluorènes au sein d'une couche organique

Pour un angle faible (Mg-2F et Ca-2F), les cycles fluorènes sont plus proches et les interactions entre les carbones et les hydrogènes des cycles aromatiques (Figure 66) sont favorisées et donc plus importantes. À l'inverse, pour les matériaux Sr-2F et Ba-2F l'angle entre

les fluorènes est plus important, les interactions C-H...C moins importantes et concernent essentiellement le carbone 9 porteur de deux atomes d'hydrogène.

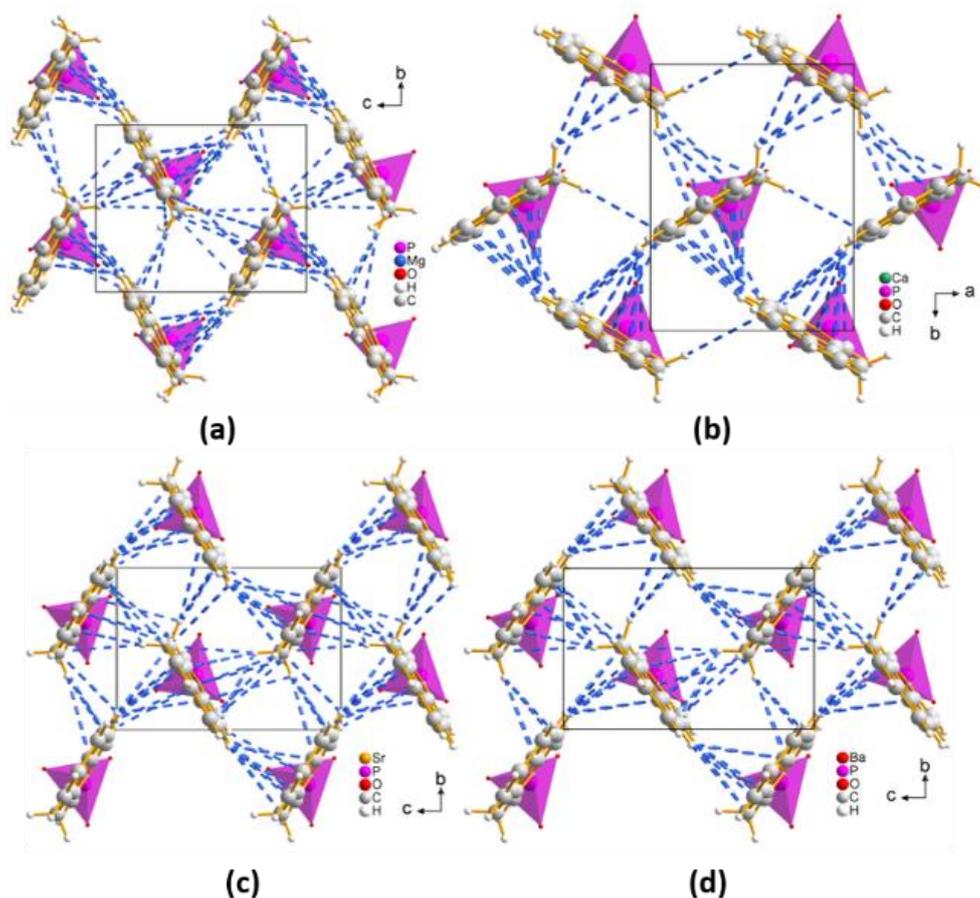


Figure 66°: Projection des interactions C-H...C des matériaux (a) Mg-2F, (b) Ca-2F, (c) Sr-2F et (d) Ba-2F

Concernant le matériau $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_2\text{OHC}_{13}\text{H}_9)_2$, sa couche inorganique est constituée d'octaèdre de magnésium connecté entre eux par les sommets formant des chaînes parallèles à l'axe c (Figure 67). Les octaèdres sont formés par 4 oxygènes provenant des acides phosphoniques partiellement déprotoné PO_2OHC et de 2 oxygènes provenant de 2 molécules d'eau. Les octaèdres $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4$ sont connectés par les sommets *via* les oxygènes des molécules d'eau en position apicale et forment une chaîne en zigzag. Les distances Mg-O varient de 2,0073 (3) Å pour les oxygènes issus des acides phosphoniques à 2,2129 (5) Å pour les oxygènes des molécules d'eaux. Les angles $\text{O}_{\text{apical}}\text{-Mg-O}_{\text{plan carrés}}$ varient de 85,12° (13) à 94,92° (12) formant ainsi un octaèdre distordu. Cette chaîne inorganique est complétée par les tétraèdres PO_2OHC qui pointent de part et d'autre de la couche inorganique selon a ou $-a$. La cohésion entre les chaînes inorganiques provient des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les oxygènes des phosphonates mais aussi du proton restant sur l'acide

phosphonique. Les distances des liaisons hydrogène inter chaînes varient de 2,726 (31) Å à 3,294 (31) Å en vert sur la Figure 67.

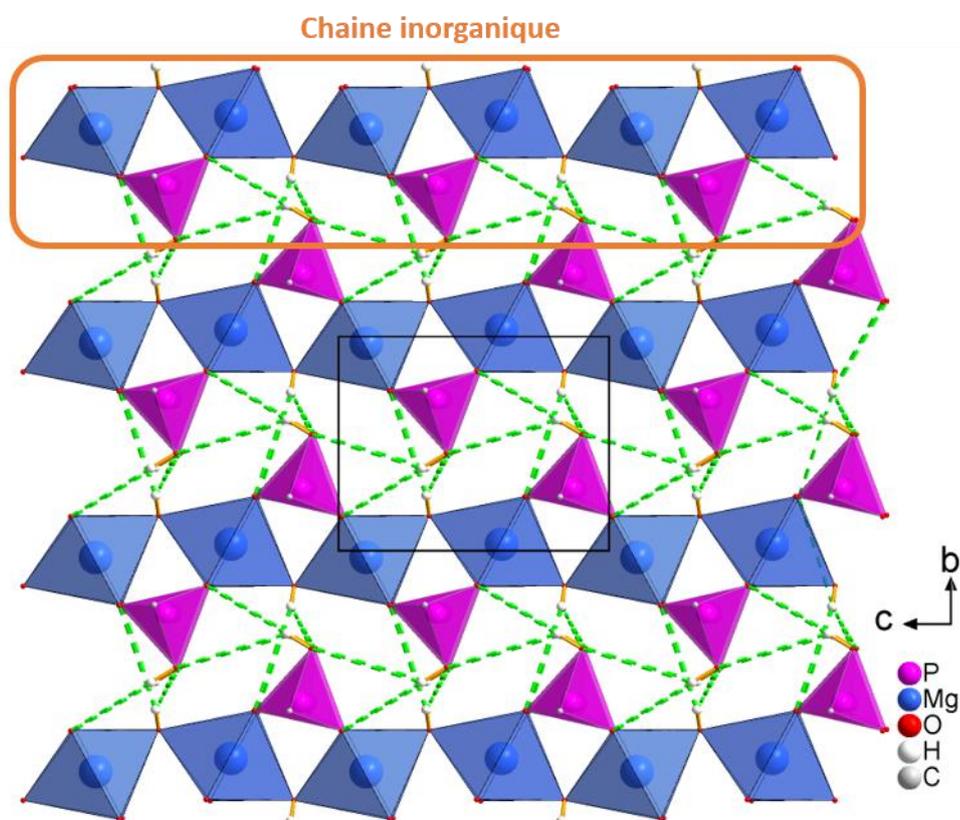


Figure 67°: Projection selon l'axe *a* de la couche inorganique de 2F-Mg avec la représentation des liaisons hydrogènes en vert

Le réseau inorganique du matériau $\text{Ca}_2(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ se présente sous forme d'une couche plus compacte. Cette couche est constituée de bipyramides pentagonales avec 7 oxygènes provenant des phosphonates totalement déprotonés. Chaque bipyramide CaO_7 est connecté à trois autres polyèdres par les arêtes ainsi que trois autres par les sommets afin de former un réseau 2D. Les distances Ca-O varient de 2,3193 (2) Å à 2,4773 (2) Å et les angles $\text{O}_{\text{apical}}\text{-Ca-O}_{\text{base}}$ pentagonaux de $75,31^\circ$ (7) à $91,64^\circ$ (7). Les tétraèdres des phosphonates PO_3C pointent de part et d'autre de la couche inorganique selon *c* et $-\text{c}$. L'étude des polyèdres de coordination dans cette structure démontre qu'aucune molécule d'eau ne participe pas à la formation de ce polyèdre.

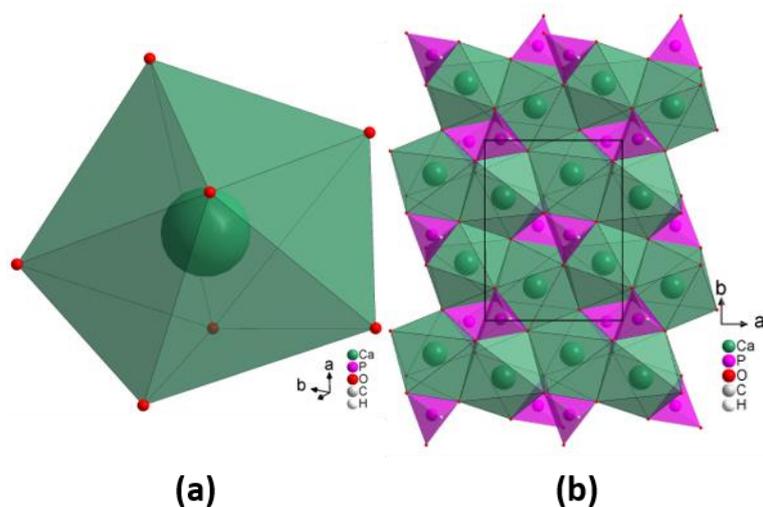


Figure 68°: Projection du (a) polyèdre de coordination du calcium présent dans la structure et (b) de la couche inorganique de 2F-Ca selon c

Les matériaux $\text{Sr}_2(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ et $\text{Ba}(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$ possèdent des structures isotypes. Leurs couches inorganiques sont constituées de polyèdre SrO_8 et BaO_8 où les oxygènes proviennent tous des acides phosphoniques. Les polyèdres MO_8 sont connectés entre eux par une arête afin de former des chaînes selon **c** (Figure 69 bandeau vert). La cohésion entre les chaînes provient des tétraèdres PO_3C qui complètent cette couche inorganique. Les tétraèdres PO_3C connectent les chaînes entre elles par un sommet et une arête. L'impact du rayon atomique du cation se manifeste sur ces deux structures isotypes avec des distances métal-métal de 4,2219 (2) Å pour le strontium et 4,4654 (1) Å pour le barium en vert sur la Figure 69. Ce changement entraîne donc un espacement des molécules organiques entre elles, car les phosphores des acides sont espacés de 4,4405 (14) Å et de 4,6798 (14) Å en vert pour le matériau au strontium et pour le matériau au baryum respectivement. Ces deux matériaux ne possèdent pas d'eau dans leur structure en accord avec l'analyse thermogravimétrique.

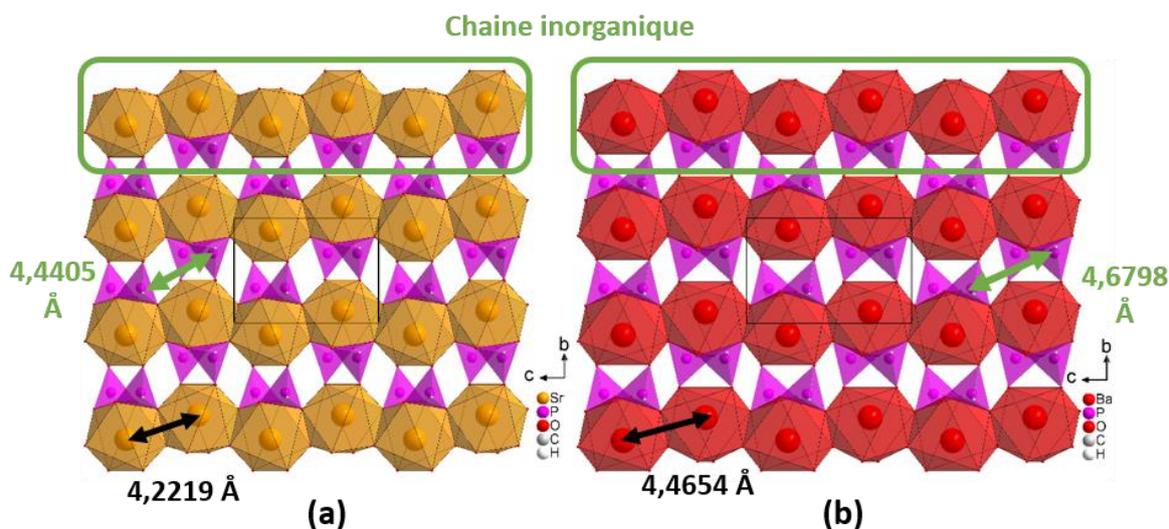


Figure 69°: Projection des structures cristallines des couches inorganiques de 2F-Sr (a) et 2F-Ba (b) selon l'axe a

b) Série provenant du précurseur 9F

Cette famille de matériaux est obtenue à partir des cations Mg, Ca, Sr, Ba en présence de l'acide 9-ylfluorène phosphonique (9F). Ces matériaux cristallisent dans trois groupes d'espaces : $P2_1/c$ pour Mg-9F, $P-1$ pour Ca-9F et $Pbca$ pour Sr-9F et Ba-9F. Les matériaux $Sr(H_2O)_{3.5}(PO_3C_{13}H_9)$ et $Ba(H_2O)_4(PO_3C_{13}H_9)$ possèdent des structures en colonnes¹⁰⁸ isotypes parallèles à la direction b qui seront décrites conjointement, le matériau au magnésium $Mg_3(H_2O)_3(PO_3C_{13}H_9)_3$ possède une structure en couche¹⁰⁹ perpendiculaire à l'axe a et le matériau au calcium $Ca_2(H_2O)_6(PO_3C_{13}H_9)_2$ présente une structure en colonne¹¹⁰ selon l'axe a (Figure 70).

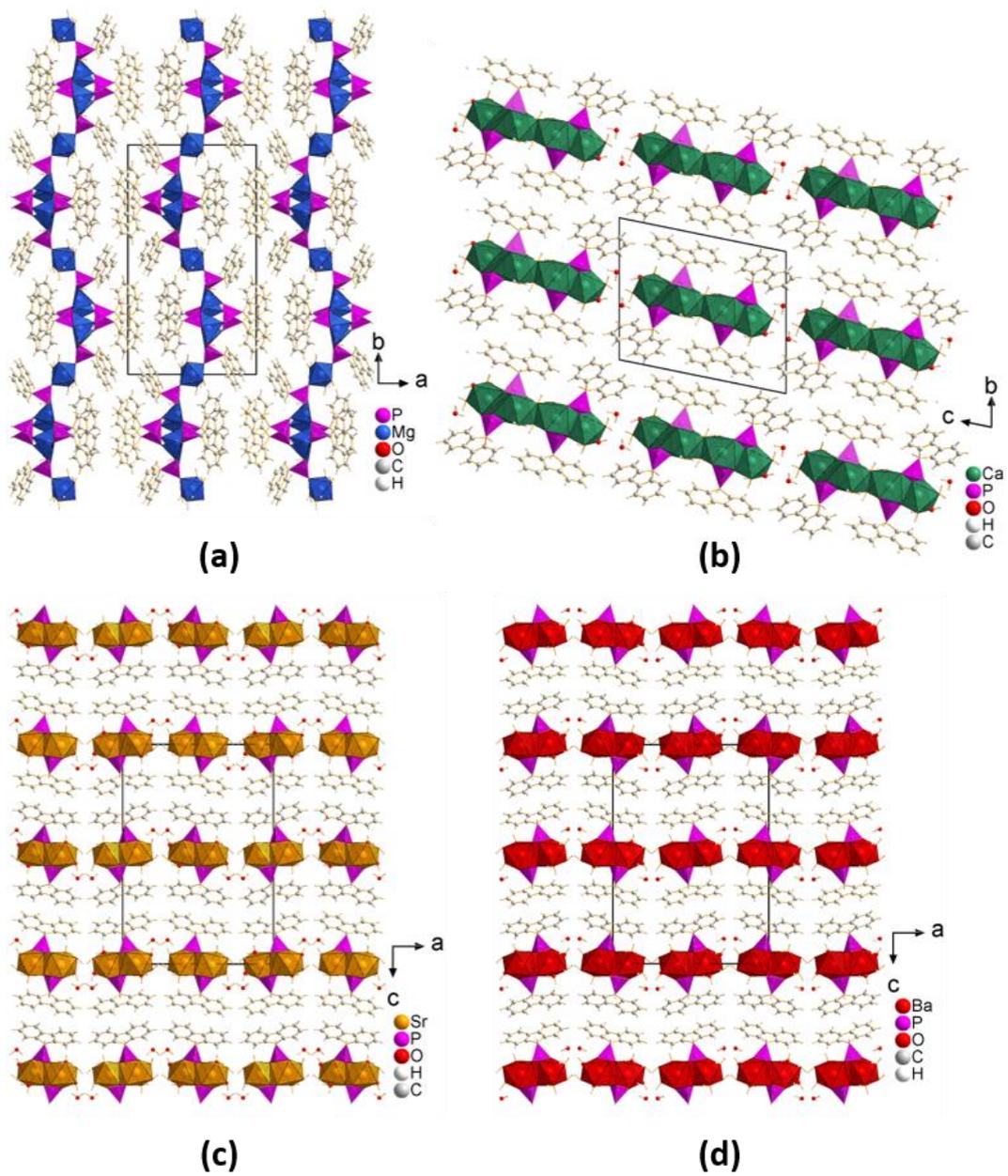


Figure 70°: Projection des structures cristallines des matériaux (a) Mg-9F selon l'axe c, (b) Ca-9F selon l'axe a, (c) St-9F et (d) Ba-9F selon l'axe b

Tableau 9°: Données cristallographiques obtenues sur monocristal des métallophosphonates à partir du précurseur 9F

Formule	Mg-9F	Ca-9F	Sr-9F	Ba-9F
Formule brute	Mg ₃ P ₃ O ₁₂ C ₃₉ H ₃₃	Ca ₂ P ₂ O ₁₂ C ₂₆ H ₃₀	SrPO _{6.5} C ₁₃ H ₁₇	BaPO ₇ C ₁₃ H ₁₇
Température (K)	293	293	293	293
M (g/mol)	859,51	676,61	394,86	453,57
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	15,9084 (4)	5,4775 (10)	19,2252 (3)	19,6255 (4)
<i>b</i> (Å)	27,5805 (5)	14,9399 (3)	5,549 (10)	5,8279 (10)
<i>c</i> (Å)	9,2101 (2)	17,5199 (3)	28,2840 (3)	27,8557 (5)
α, β, γ (°)	90, 105,73 (3), 90	78,54 (2), 89,96 (10), 81,45 (2)	90, 90, 90	90, 90, 90
Z	12	2	8	8
<i>V</i> (Å ³)	3889,68 (16)	1388,88 (5)	3017,35 (8)	3186,01 (10)
ρ (g/cm ³)	1,447	1,620	1,738	1,891
μ (mm ⁻¹)	2,349	5,237	6,240	20,637
λ (Å)	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
2 θ (°)	3,2060-51,099	3,055-75,846	3,098-75,45	3,191-75,806
Nbre de réflexions indépendantes	7057	15433	14724	10255
Nbre de paramètres affiné	524	391	207	220
Complétude	97,11	100	99,94	99,9
Redondance	4,9	9,5	9,6	8,9
R pondéré (%)	12,83	12,86	9,54	12,13
R[F ² >2 σ (F ²)] (%)	4,99	4,46	3,36	4,31
R _{int} (%)	4,58	7,46	5,64	7,52
S	1,157	1,051	1,048	1,052

Le matériau à base de magnésium Mg₃(H₂O)₃(PO₃C₁₃H₉)₃ possède un réseau inorganique (Figure 71) formé par un assemblage de chaînes de pyramides à base carrée

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_4$ et de tétraèdres PO_3C reliés entre eux par des octaèdres $\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Cet assemblage conduit à la formation d'un feuillet constitué de pores (Figure 71). Les pyramides à base carrée au sein de la chaîne principale sont constituées de 4 oxygènes provenant des acides phosphoniques totalement déprotonés et d'un oxygène issu d'une molécule d'eau. Les distances Mg-O de ces pyramides varient de 1,9251 (3) Å à 2,2107 (4) Å. Ces polyèdres sont connectés entre eux par leurs sommets afin de former des chaînes selon c complétées par les tétraèdres PO_3C qui sont reliés aux polyèdres MgO_4 par un sommet et une arête. Les octaèdres de magnésium $\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ permettant la connexion entre deux chaînes principales sont constitués de 4 atomes d'oxygènes provenant des molécules d'eau et de deux oxygènes provenant des tétraèdres PO_3C . Ces octaèdres assurent l'interconnexion entre les chaînes pour former un réseau 2D. Les distances Mg-O des octaèdres varient de 2,0125 (6) Å à 2,1175 (5) Å et les distances les plus grandes sont associées à celle des molécules d'eau¹¹¹. La projection de la structure sur la direction c met en évidence le fait que le réseau inorganique alterne périodiquement selon les directions a ou $-a$ en fonction de l'orientation des pyramides à base carrés¹¹².

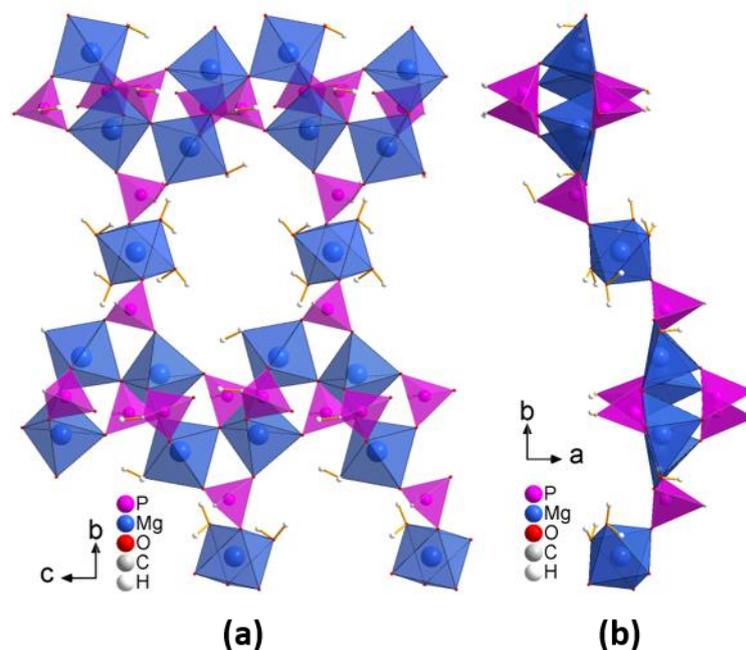


Figure 71°: Projection du réseau inorganique de Mg-9F (a) selon la direction a et (b) selon la direction c

La couche organique (Figure 72a) du matériau $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)_3$ se compose des motifs fluorènes connectés par le carbone 9 sur les phosphonates et organisés en colonnes selon l'axe c . La cohésion de la structure est assurée par des interactions intermoléculaires de

types C-H...C impliquant entre autres l'atome d'hydrogène présent sur le carbone 9 du fluorène. Cet atome d'hydrogène pointe en dehors du motif plan et est impliqué dans des interactions avec les molécules voisines. Deux motifs fluorène successifs sont tournés de $47,33^\circ$ (12) (Figure 72b en vert) afin d'augmenter la compacité et créer un plus grand nombre d'interactions C-H...C. Cette alternance de deux positions différentes des fluorènes permet très certainement d'augmenter la cristallinité du matériau ainsi que sa stabilité thermique.

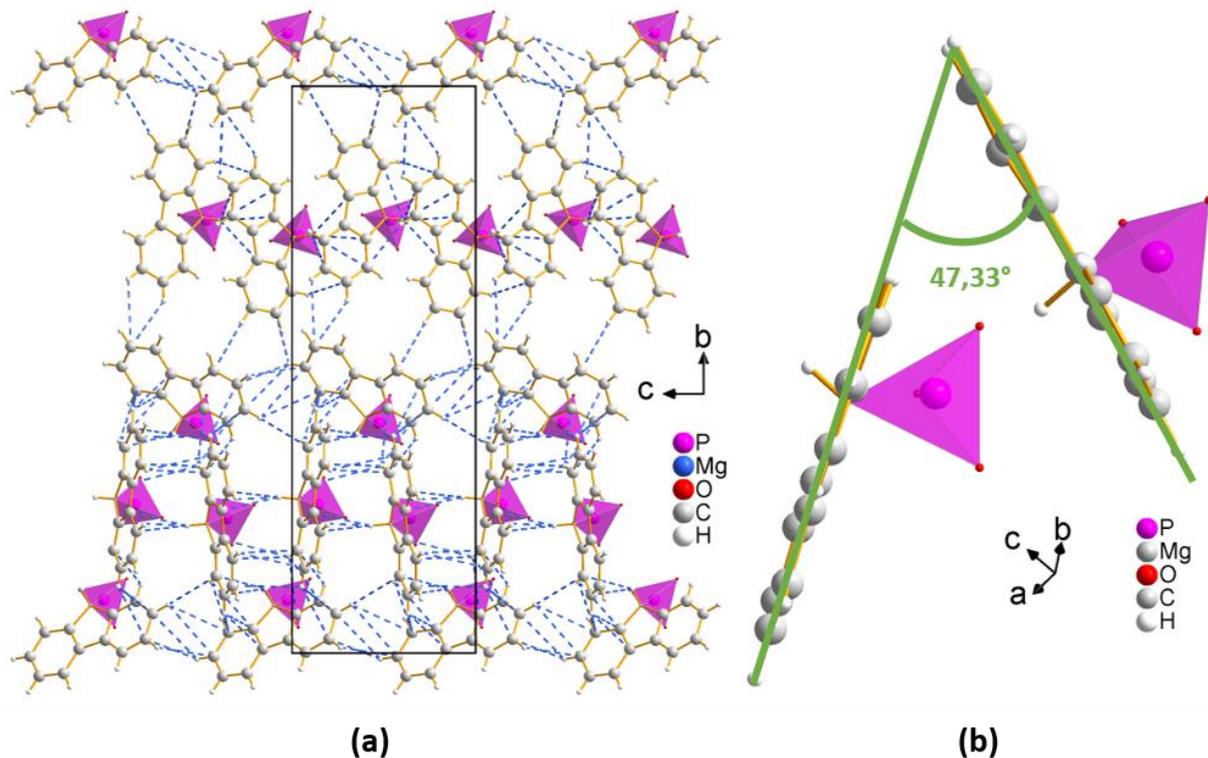


Figure 72°: Projection (a) de la couche organique du matériau Mg-9F selon la direction **a** et (b) de l'angle entre les différents motifs fluorènes

Le matériau $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ possède une structure en colonne orientée selon l'axe **a**. Au sein de ce matériau la colonne inorganique est formée de polyèdres $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_4$ joints par une arête commune (Figure 73). Chaque calcium forme une bipyramide à base pentagonale avec 3 oxygènes provenant des molécules d'eau et 4 oxygènes provenant de l'acide phosphonique. Les distances Ca-O varient de 2,3438 (15) Å à 2,6521 (17). Les dimères sont connectés les uns aux autres par deux sommets afin de former un réseau inorganique perpendiculaire à la direction **b** (Figure 73 en orange). Cette colonne inorganique est complétée par les tétraèdres des acides phosphoniques totalement déprotonés PO_3C pour lesquels les distances P-O¹¹³ varient de 1,5196 (17) Å à 1,5318 (16) Å et 1,836 (2) Å pour la distance P-C. Ces tétraèdres PO_3C pointent de part et d'autre de la colonne inorganique selon

b. Entre les colonnes des molécules d'eau sont présentes et assurent la cohésion de la structure en formant des liaisons hydrogène telles que représentées en bleu sur la Figure 73 pour des distances allant de 2,40 (5) Å à 3,40 (3) Å.

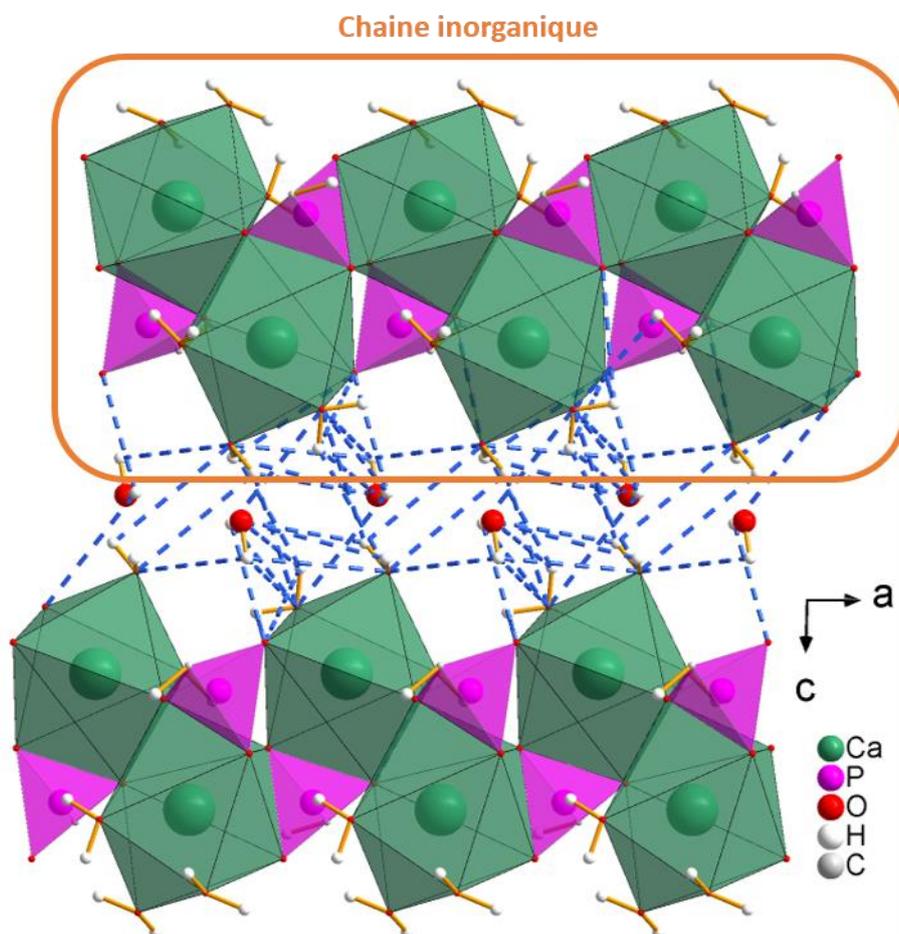


Figure 73°: Projection selon *b* des espaces inter-réseau inorganique mettant en jeu les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eaux et les phosphonates partiellement déprotonés

Les motifs fluorènes $C_{13}H_9$ formant la couche organique du matériau $Ca_2(H_2O)_6(PO_3C_{13}H_9)_2$ s'organise en colonnes selon *a* sur la Figure 74. Cet empilement favorise la création d'interactions C-H...C, représentées pour des distances allant de 2,70 (1) à 3,40 (2) Å, impliquant entre autres le carbone sp^3 du cycle à 5 qui pointe à l'extérieur du plan de la molécule.

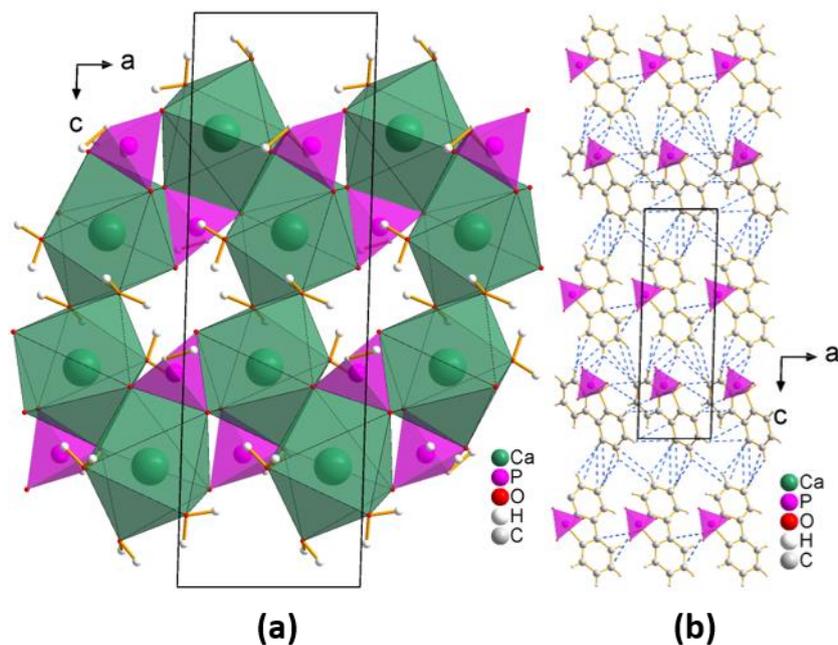


Figure 74°: Projection selon la direction *b* de la structure cristalline (a) de la couche inorganique et (b) de la couche organique avec les interactions intermoléculaires

Les matériaux $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$ et $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$ présentent une structure isotype faite de colonnes orientées selon la direction *b*. Ces colonnes s'organisent pour former des plans perpendiculaires à la direction *c* et montrent une alternance d'une simple couche inorganique et d'une double couche organique. Une colonne inorganique (Figure 75) est constituée de polyèdres dodécaèdre isocèle $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_5$ et $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_5$ où 5 oxygènes proviennent des phosphonates et 3 oxygènes proviennent de molécules d'eaux. Ces polyèdres sont connectés entre eux par une arête et les deux oxygènes qu'ils partagent sont issus des acides phosphoniques qui pointent de part et d'autre de la couche inorganique selon *c* et $-\text{c}$ pour former des dimères $(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_5)_2$ et $(\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_5)_2$. Les distances M-O varient de 2,4626 (17) Å à 2,6875 (22) Å et de 2,6120 (29) Å à 2,9708 (30) Å pour les matériaux $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$ et $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$, respectivement. Les colonnes inorganiques sont complétées par les tétraèdres PO_3C et par des molécules d'eau qui sont localisées à la périphérie des chaînes inorganiques et qui participent à la formation des polyèdres. D'autres molécules d'eau libres sont également présentes entre les chaînes et participent à la formation de liaisons hydrogènes entre ces chaînes qui assurent la cohésion de la structure.

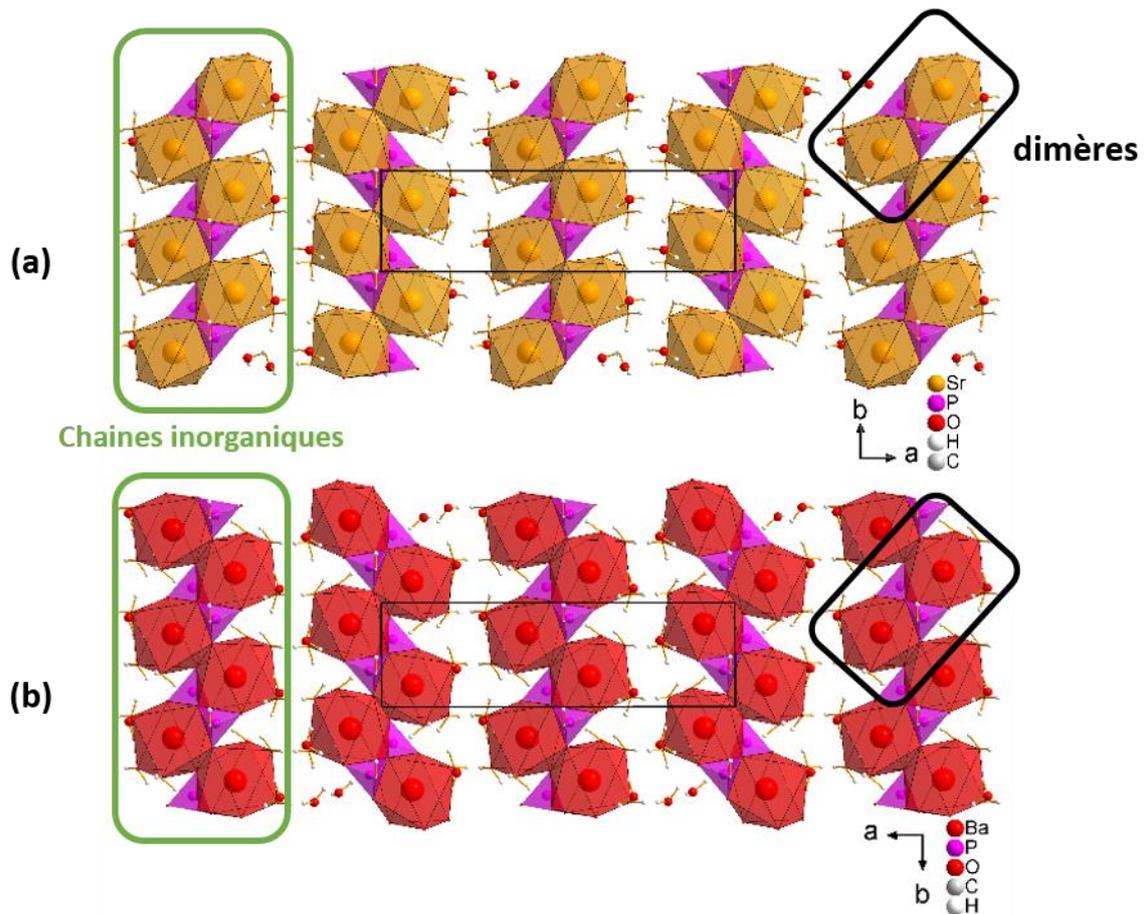


Figure 75°: Projection des structures des couches inorganiques (a) Sr-9F et (b) Ba-9F selon la direction *c*

Les réseaux organiques des matériaux $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$ and $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3\text{C}_{13}\text{H}_9)$ sont également identiques. Ils sont constitués des cycles C_{13}H_9 qui forment des colonnes parallèles à l'axe *b*.

La cohésion de la structure est assurée par deux types d'interactions (Figure 76) de forces différentes : i) les liaisons hydrogène représentées en vert pour des distances O-O variant de 2,734 (2) Å à 3,375 (2) Å et des liaisons électrostatiques plus faibles de types CH-C impliquant des cycles aromatiques de deux colonnes adjacentes représentées en bleu pour des distances variant de 2,881 (4) Å à 3,312 (6) Å pour ces deux matériaux.

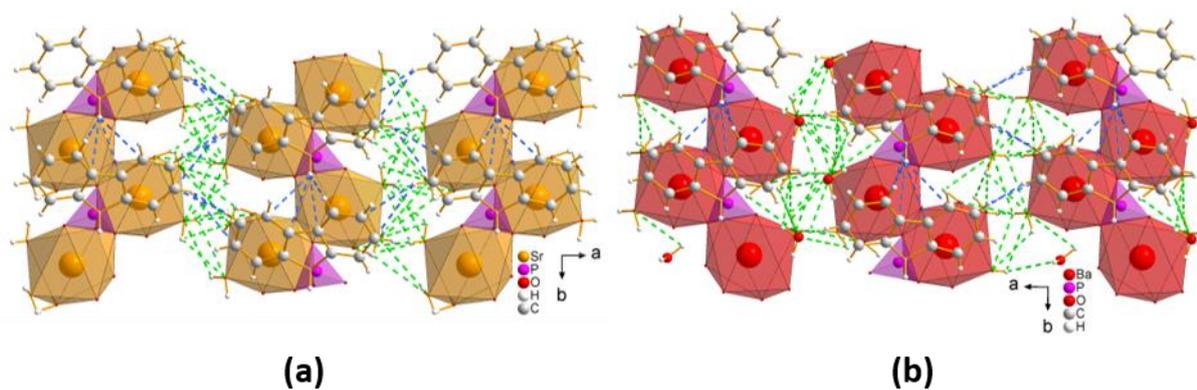


Figure 76°: Projection des interactions extra moléculaires de (a) Sr-9F et (b) Ba-9F selon la direction *c* en vert interactions O-H...O et en bleu C-H...C

c) Série provenant du précurseur 2FMM

Lors de nos études, nous avons tenté de synthétiser une série complète de composés à partir du ligand 2FMM qui possède deux groupements méthyles sur le carbone 9 du fluorène. L'ajout de ces deux groupements a pour but d'imposer un encombrement stérique à la molécule fluorène et ainsi étudier son impact sur l'arrangement de la couche organique des matériaux hybrides synthétisés. Malgré tous nos efforts de synthèse, seuls deux composés de cette série ont été synthétisés et seront présentés. Les autres n'ont pas permis d'obtenir de cristaux permettant leur résolution structurale.

Ces deux matériaux sont $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_2\text{OHC}_{15}\text{H}_{13})_2$ qui cristallisent dans un groupe d'espace *Pnc2* dans un système orthorhombique et $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_3\text{C}_{15}\text{H}_{13})$ qui cristallise dans un groupe d'espace *P2₁/c* dans un système monoclinique. Ils présentent tous deux des structures lamellaires (Figure 77) faites d'une alternance d'une simple couche inorganique avec une double couche organique.

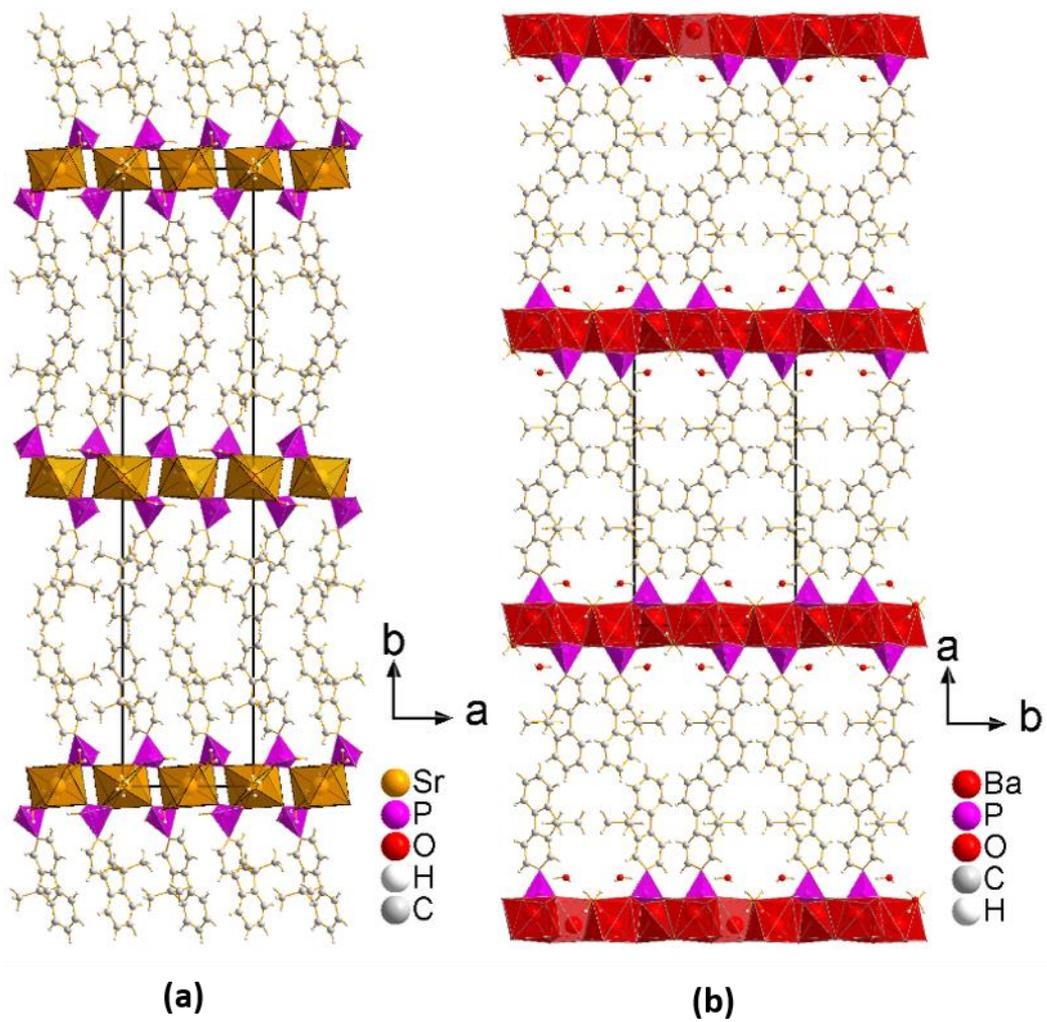


Figure 77°: Projection des structures lamellaires (a) Sr-2FMM et (b) Ba-2FMM selon la direction c

Tableau 10°: Données cristallographiques de la famille des matériaux hybrides provenant du précurseur 2FMM

Formule	Sr-2FMM	Ba-2FMM
Formule brute	SrP ₂ O ₈ C ₃₀ H ₃₁	BaPO ₅ C ₁₅ H ₁₅
Température (K)	293	293
M (g/mol)	682,08	445,60
Groupe d'espace	<i>Pnc2</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	9,3342 (10)	21,7999 (3)
<i>b</i> (Å)	44,2638 (6)	11,8596 (2)
<i>c</i> (Å)	7,4933 (10)	6,6421 (10)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 92,52 (10), 90
Z	8	4
V (Å ³)	3095,99 (7)	1715,58 (5)
ρ (g/cm ³)	1,478	1,725
μ (mm ⁻¹)	3,841	19,063
λ (Å)	1,54184	1,54184
2 θ (°)	3,940-75,417	4,062-75,529
Nbre de réflexions indépendantes	8941	12686
Nbre de paramètres affinés	416	210
Complétude	99,84	99,97
Redondance	5,3	5
R pondéré (%)	9,85	8,11
R[F ² >2 σ (F ²)] (%)	4,26	3,02
R _{int} (%)	3,10	3,86
S	1,167	1,112

La couche inorganique (Figure 78a) du matériau Sr(H₂O)₂(PO₂OHC₁₅H₁₃)₂ se compose de dodécaèdre Sr(H₂O)₄O₄ et de tétraèdres PO₂OHC connectés entre eux par les sommets afin de former des chaînes en zigzag parallèles à l'axe *a*. Les polyèdres de strontium sont constitués pour moitié d'oxygènes provenant de 4 molécules d'eau et pour autre moitié d'oxygènes provenant des phosphonates partiellement déprotoné. Les distances Sr-O varient de 2,5285 (47) Å à 2,6103 (136) Å. Dans une chaîne inorganique, 4 molécules d'eau se localisent à l'extérieur des polyèdres afin de favoriser les liaisons hydrogène entre deux chaînes

adjacentes. Cet assemblage conduit à la formation d'un plan ac . Les distances Sr-O les plus grandes correspondent aux oxygènes provenant des molécules d'eau et expliquent la forme distordue d'un polyèdre. La couche inorganique est également constituée par les tétraèdres PO₂OHC qui pointent selon b et $-b$ et assurent la transition entre la couche inorganique et la couche organique. Les molécules d'eau et les hydrogènes des groupes P-OH forment un réseau de liaisons hydrogène en vert sur la Figure 78 entre les chaînes pour assurer la cohésion du plan inorganique.

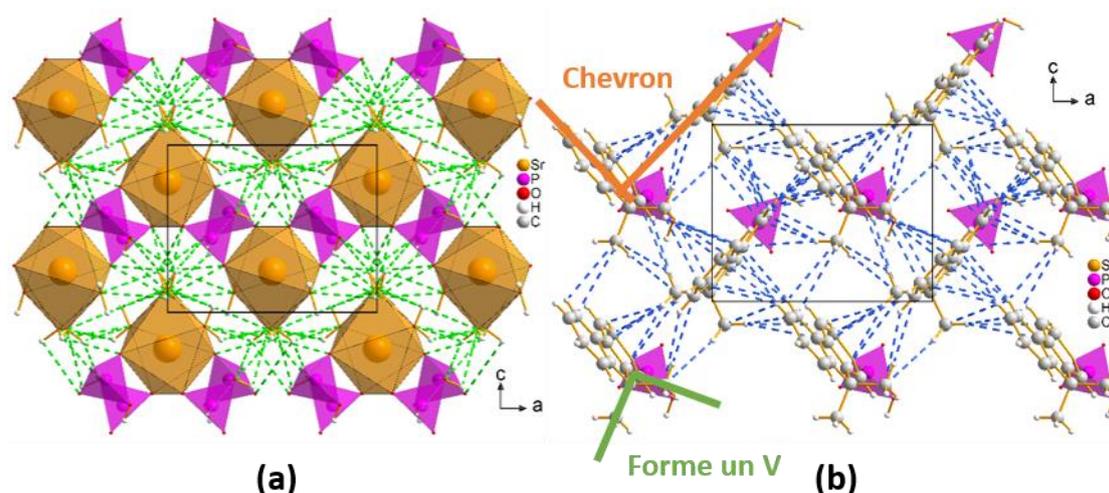


Figure 78°: Projection (a) des liaisons hydrogène en vert de la couche inorganique en chaîne de Sr-2FMM et (b) des interactions C-H...C en bleu de la couche organique selon la direction b mettant en jeu les interactions intermoléculaires

Le réseau organique se compose d'une double couche de motifs C₁₅H₁₃. Sur la molécule fluorène sont greffés deux groupements CH₃ qui forment un V (Figure 78b en vert) et qui pointent de part et d'autre du motif fluorène. L'angle entre les groupements méthyles et le carbone portant ces groupements du plan fluorène est de 108,5° et de 109,0° respectivement d'après les données obtenues lors de la résolution structurale pour les deux molécules fluorènes. Les motifs C₁₅H₁₃ s'organisent en chevrons en orange sur la Figure 78 afin que les molécules s'imbriquent les unes dans les autres et favoriser les interactions de types C-H...C. Les plateformes fluorènes des molécules forment un angle entre elles de 72,25° (11). La présence de ces groupements méthyles permet de former un nombre d'interactions CH-C plus important de par la présence de trois hydrogènes supplémentaires apportés par chaque groupement. Ces hydrogènes interagissent ainsi avec plusieurs carbones de la deuxième molécule fluorène incliné de 72,25° (11) comme illustré sur la Figure 78 pour des distance CH-C variant de 2,703 (6) Å à 3,398 (6) Å.

Le réseau inorganique (Figure 79) du matériau $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_3\text{C}_{15}\text{H}_{13})$ se compose de plans formés par des dodécaèdres BaO_8 où 6 oxygènes proviennent des phosphonates totalement déprotonés et de deux oxygènes provenant de molécules d'eau. Les distances Ba-O varient de 2,6305 (24) Å à 2,9798 (27) Å. Les tétraèdres PO_3C participent à la formation du polyèdre de baryum selon deux types d'accroches. La première connexion se fait par une arête du tétraèdre PO_3C avec deux oxygènes impliqués et la seconde se fait par un sommet. Les tétraèdres PO_3C pointent de part et d'autre de la couche inorganique pour assurer la connexion entre les deux réseaux organiques et inorganiques.

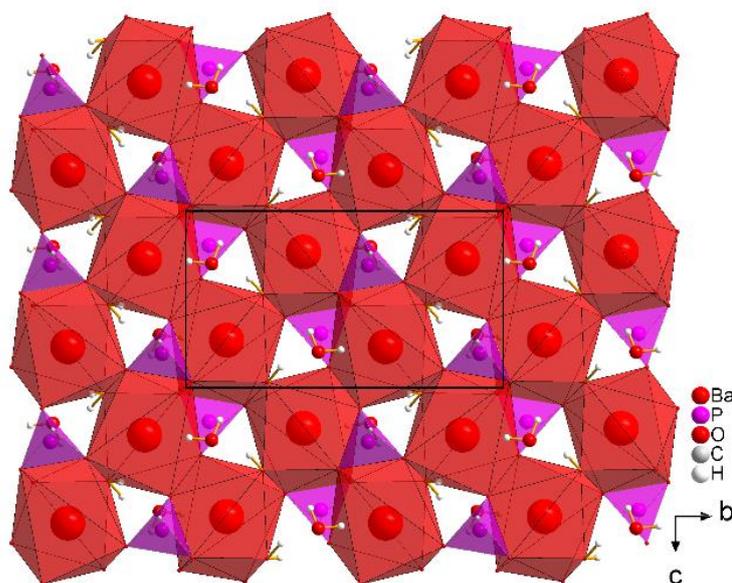


Figure 79°: Projection du réseau inorganique du matériau Ba-2FMM avec les molécules d'eau à l'extérieur de la couche

Le réseau organique (Figure 80) de ce matériau est constitué d'une double couche organique. Au sein d'une maille élémentaire, les motifs organiques $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ se trouvent décalés d'une couche à l'autre de $\frac{1}{2}$ selon l'axe **b** par la présence de l'axe de rotation 2_1 . D'autre part, dans une sous-couche organique, les plateformes fluorènes s'organisent en chevrons avec un angle de $84,56^\circ$ (6) en orange sur la Figure 80. Cet arrangement en chevron permet de nombreuses interactions de types C-H...C en bleu. Toutefois l'étude des distances CH...C, permet de constater ici que cet arrangement éloigne les plateformes les unes des autres du fait de la présence des groupes méthyls au sein de la sous couche organique. La comparaison des interactions extra moléculaires du matériau Sr-2FMM et Ba-2FMM met en évidence que le matériau au strontium présente un nombre plus important de contacts entre les molécules

du fait de la liaison hydrogène dans la couche inorganique non présente dans le matériau Ba-2FMM.

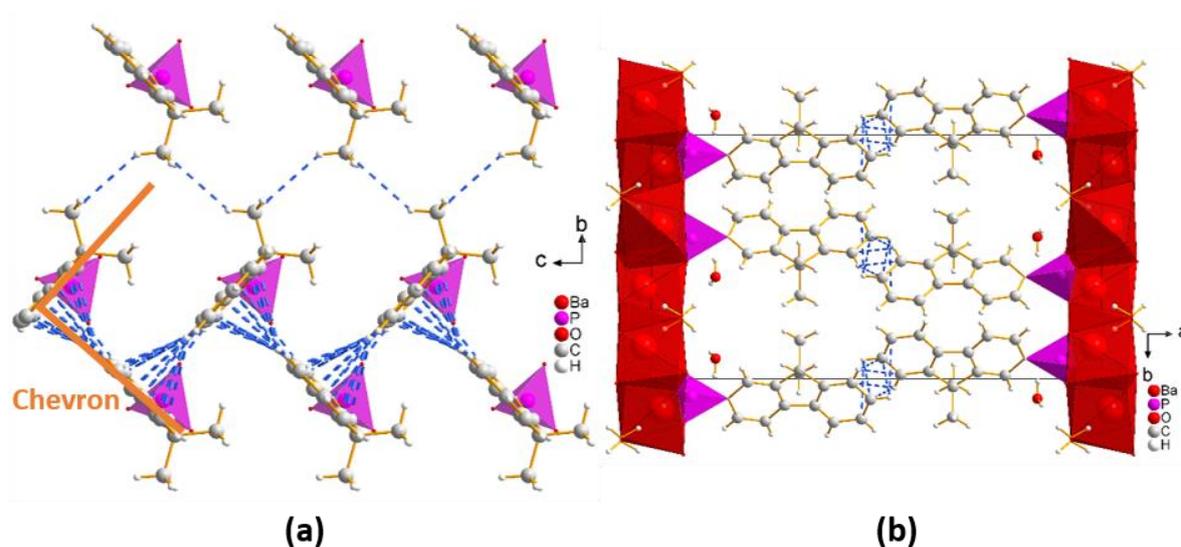


Figure 80°: Projection des couches organiques avec les interactions intermoléculaires du matériau Ba-2FMM (a) selon la direction a et (b) selon la direction c

d) Série provenant du précurseur 4DBZ

Cette famille de quatre matériaux a été obtenue à partir de l'acide 4-ylidibenzothiophène phosphonique 4DBZ. La résolution structurale sur monocristal a montré l'existence d'un couple de matériaux isotopes (Figure 81) $Mg_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ et $Ca_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ qui présentent une structure différente de celles des matériaux $Sr(H_2O)(PO_3SC_{12}H_7)$ et $Ba(H_2O)_2(PO_3SC_{12}H_7)$. Tous ces matériaux présentent une structure lamellaire constituée d'une alternance d'une double couche organique et d'une simple couche inorganique.

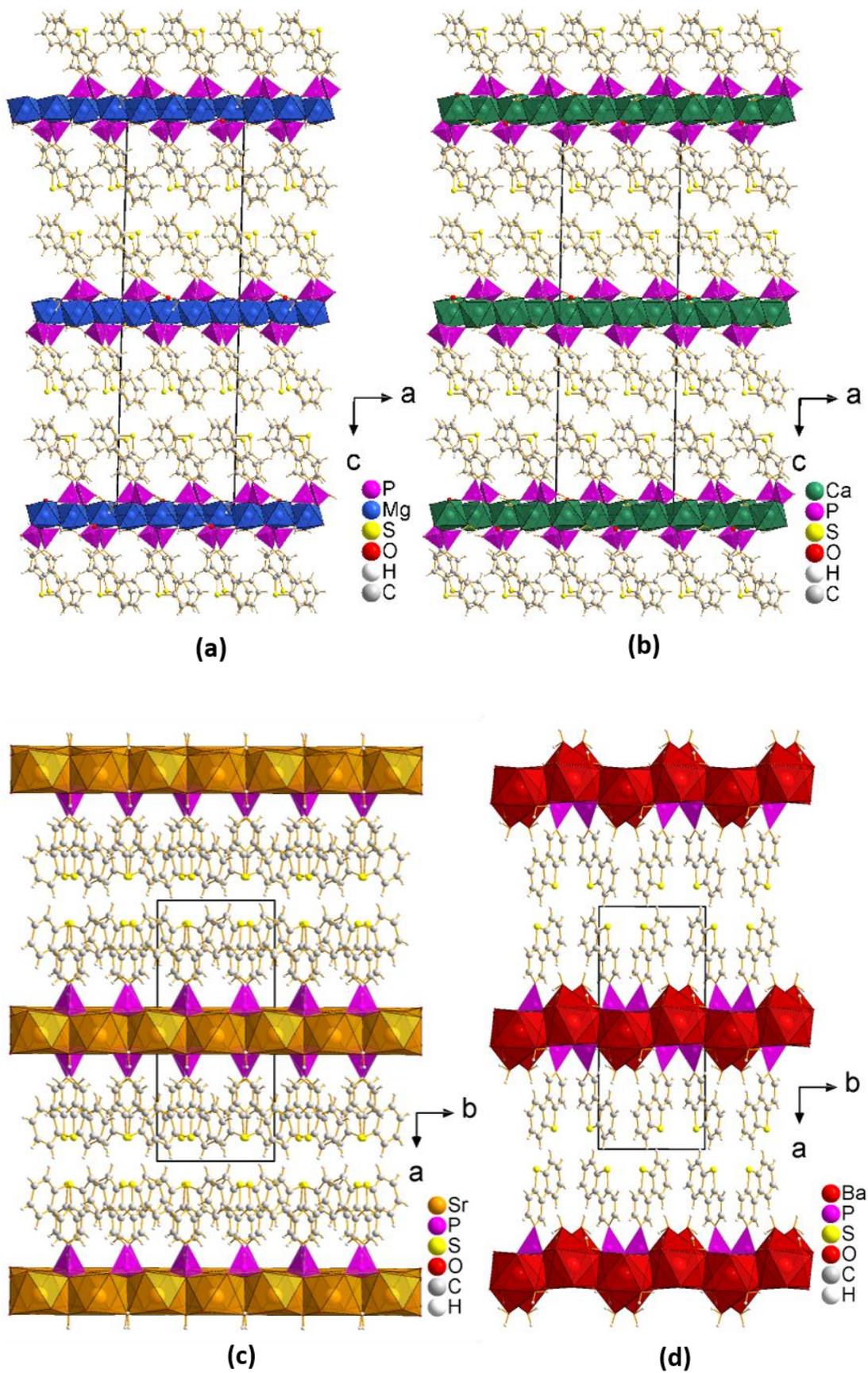


Figure 81: Projection des structures des matériaux (a) Mg-4DBZ, (b) Ca-4DBZ, (c) Sr-4DBZ et (d) Ba-4DBZ représentant les structures lamellaires

Tableau 11°: Données cristallographiques des matériaux hybrides provenant du précurseur 4DBZ

Formule	Mg-4DBZ	Ca-4DBZ	Sr-4DBZ	Ba-4DBZ
Formule brute	Mg ₂ P ₄ S ₄ C ₄₈ O ₁₆ H ₄₀	Ca ₂ P ₄ S ₄ C ₄₈ O ₁₆ H ₄₀	SrPSC ₁₂ O ₄ H ₉	BaPSC ₁₂ O ₅ H ₁₁
Température (K)	293	293	293	293
M (g/mol)	1173,59	1205,13	367,86	435,58
Groupe d'espace	Cc	Cc	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	11,7348 (10)	11,9590 (10)	20.5568 (3)	19,6237 (2)
b (Å)	9,9700 (2)	10,1820 (10)	8.6329 (10)	8,4146 (10)
c (Å)	40,9805(4)	41,5135 (3)	15.5217 (2)	9,1144 (10)
α, β, γ (°)	90, 91,53 (10), 90	90, 91,12 (10), 90	90, 110.22 (10), 90	90, 99,71 (10), 90
Z	8	8	8	4
V (Å ³)	4792,85 (11)	5054,00 (7)	2584.83 (6)	1483,44 (3)
ρ (g/cm ³)	1,626	1,578	1.890	1,950
μ (mm ⁻¹)	3,991	5,319	8.558	23,312
λ (Å)	1,54184	1,54184	1.54184	1,54184
2θ (°)	5,897-75,240	4,256-75,864	4.561-75.675	4,580-75,400
Nbre de réflexions indépendantes	9193	23798	13320	16013
Nbre de paramètres affinés	691	693	353	191
Complétude	97,48	99,14	100	99,9
Redondance	8,3	4,1	9.6	9,6
R pondéré (%)	16,84	16,46	8.51	7,80
R[F ² >2σ(F ²)] (%)	6,67	6,50	2.92	2,77
R _{int} (%)	4,66	6,04	5.58	3,29
S	1,026	1,174	1.039	1,076

Les structures des matériaux à base de magnésium $Mg_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ et de calcium $Ca_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ ont été résolues dans un groupe d'espace Cc monoclinique (Figure 82). Ce groupe d'espace induit des conditions d'existences suivantes :

- HKL : $H+K=2n$
- HOL : $L=2n$
- OOL : $L=2n$

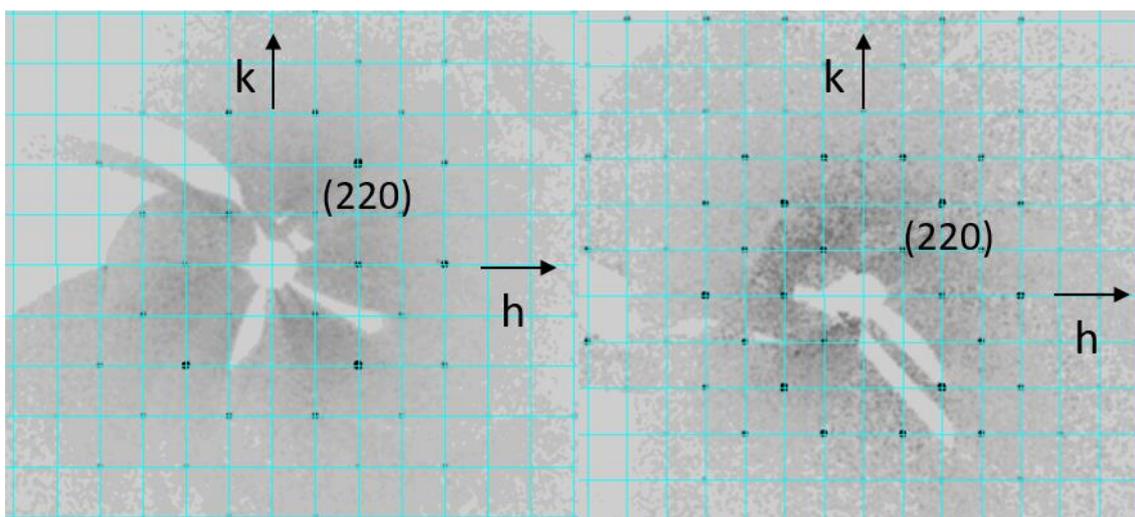


Figure 82°: reconstruction des plans $hk0$ mettant en évidence les conditions de diffractions

Les matériaux $Mg_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ et $Ca_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ possèdent des structures lamellaires isotypes constituées d'une alternance d'une simple couche inorganique et d'une double couche organique parallèle à c . La couche inorganique sur la Figure 83 de ces matériaux se compose de dimères d'octaèdres de magnésium¹¹⁴ ou de calcium connectés entre eux par les tétraèdres PO_2OHC partiellement déprotonés. Chaque octaèdre est entouré de 6 oxygènes qui proviennent des tétraèdres des phosphonates et 2 oxygènes issus de molécules d'eau. Les distances $M^{2+}-O$ varient de 2,0165 (9) Å à 2,1523 (4) Å pour le magnésium et de 2,2587 (8) Å à 2,3979 (10) Å pour le calcium. L'alternance des dimères de métaux et les phosphonates forme une chaîne selon la direction $1/2a + 1/2b$. La cohésion inter-chaînes est assurée par des liaisons hydrogène qui impliquent les hydrogènes des molécules d'eau et les tétraèdres PO_2OHC . Les longueurs des liaisons $O-H\cdots O$ ^{115,116} varient de 2,7433 (59) Å à 2,7982 (49) Å pour $Mg_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ et de 2,6696 (78) Å à 2,7819 (75) Å pour $Ca_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$.

On constate aussi que le rayon atomique du cation impacte les distances entre les atomes de phosphores des différentes molécules présentes sur une même face de la couche inorganique. La distance entre les atomes les plus proches de phosphore d'une même couche passe de 4,7185 (18) Å pour le magnésium à 4,8611 Å pour le calcium. Ainsi, les distances entre métaux sont égales à 3,1871 (26) Å et 3,5392 (24) Å pour les matériaux au magnésium et au calcium respectivement en accord avec l'augmentation du rayon atomique des cations. Au sein de cette couche les phosphonates pointent de part et d'autre de la couche inorganique parallèle à *c* et assurent le lien avec la couche organique.

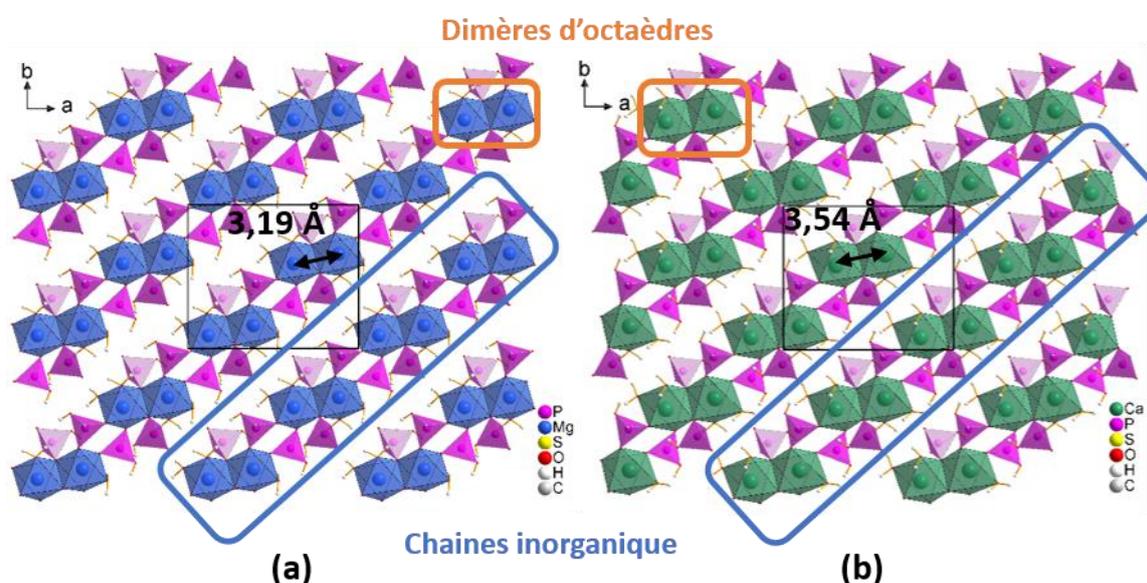


Figure 83°: Projection des structures de Mg-4DBZ (a) et Ca-4DBZ (b) des couches inorganiques avec les distances entre les cations formant les dimères inorganiques

Dans les sous réseaux organiques de $Mg_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ et $Ca_2(H_2O)_4(PO_2OHSC_{12}H_7)_4$ les plateformes $C_{12}SH_7$ plan s'organisent selon deux motifs différents pour former deux types de colonnes (Figure 84) différentes qui alternent selon la direction $a+b$. Le premier type de colonne est constitué des cycles DBZ qui présentent un arrangement en face à face décalé¹⁰² en orange. Le second type de colonne en vert est pour sa part constitué de cycles DBZ parfaitement alignés selon leur plan.

Cette organisation conduit à la formation d'interactions de type C-H---S et C-H---C dans ces matériaux pour des distances qui varient de 2,8830 (124) Å à 3,2895 (81) Å (Figure 84). Avec un nombre plus important d'interactions pour le matériau au magnésium expliqué par la taille du cation qui réduit les distances et donc augmente les interactions intermoléculaires.

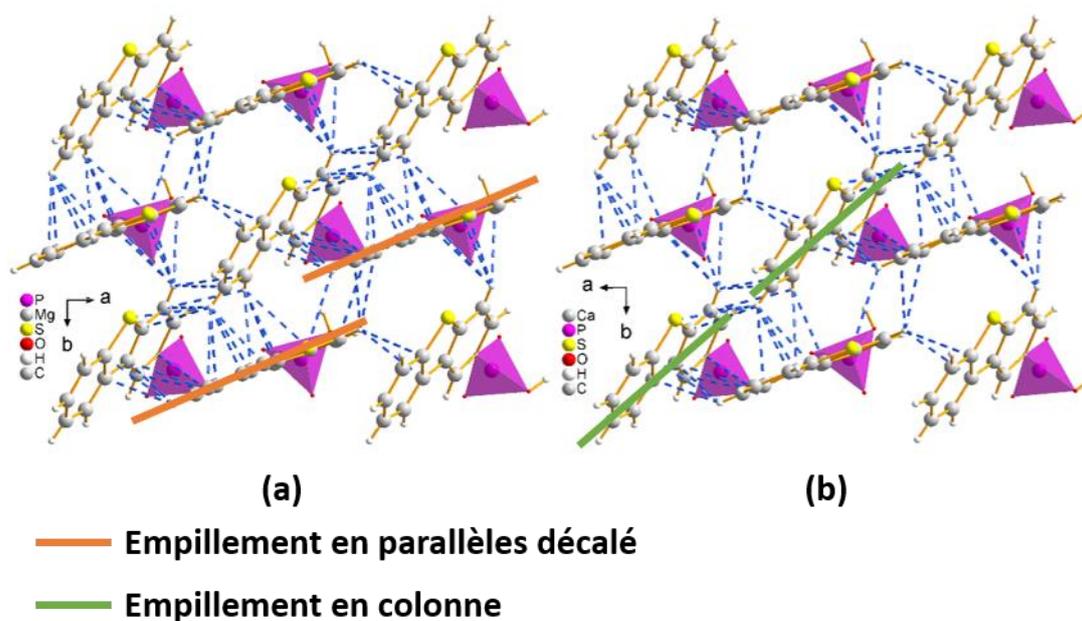


Figure 84°: Projection des réseaux organiques (a) du matériau au magnésium et (b) du matériau au calcium mettant en jeu les interactions intermoléculaires présentes dans le réseau organique

Lors de l'étude des distances entre les motifs organiques on observe que les distances (Figure 85) entre les molécules en face à face décalées sont de 7,6991 (29) Å pour $\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_2\text{OHSC}_{12}\text{H}_7)_4$ et de 7,8532 (48) Å pour $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_2\text{OHSC}_{12}\text{H}_7)_4$ entre les atomes de soufre respectifs. Les distances S-S entre deux molécules adjacentes présentes dans chaque colonne sont de 3,9563 (28) Å et 4,0688 (51) Å pour les matériaux au magnésium et au calcium, respectivement. Ces différences sur les distances entre motifs prouvent clairement que le choix du cation se répercute sur la structure et que pour ces structures isotopes le cation inorganique présent dans le matériau influe également sur le réseau organique.

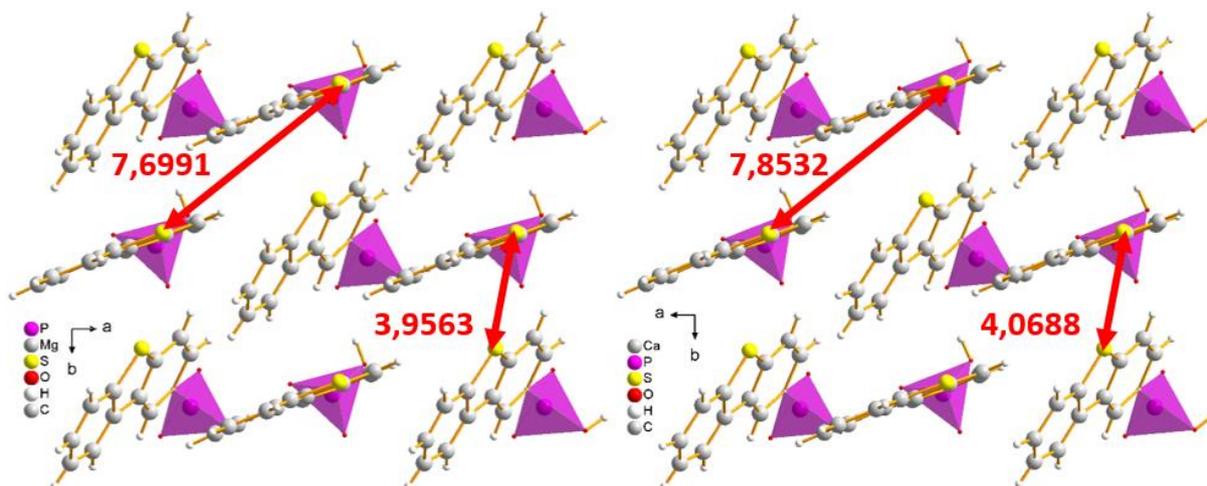


Figure 85°: Projection des couches organiques des matériaux à gauche Mg-4DBZ et à droite Ca-4DBZ mettant en jeu les distances intermoléculaires entre les atomes de sulfures

Le matériau $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_7)$ possède une couche inorganique Figure 86 composée de dodécaèdre $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_6$ où deux molécules d'eau participent à la coordination alors que les autres atomes d'oxygène proviennent des phosphonates totalement déprotonés. Ces polyèdres sont connectés entre eux par une arête selon **b** et selon **c** afin de former un réseau 2D. Les distances Sr-O varient de 2,467 (1) Å à 2,763 (4) Å. Les molécules d'eaux sont localisées dans la couche inorganique et participent aux partages des arêtes des différents polyèdres. La couche inorganique est complétée par les tétraèdres PO_3C des acides phosphoniques totalement déprotonés qui sont orientés selon les directions **a** et **-a** et qui alternent en dents de scie selon la présence des molécules d'eau (vue selon **b**) : alternance de deux tétraèdres PO_3C puis deux molécules d'eaux.

La double couche organique (Figure 86) est constituée de motif C_{12}SH_7 plan organisé en chaîne de type zigzag selon la direction **c** qui s'imbriquent les unes dans les autres selon la direction **b**. Les distances S-S entre molécules de deux chaînes adjacentes sont de 3,9414 (12) Å. La cohésion de $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_7)$ est assurée par interactions de types C-H...C et C-H...S entre les motifs organiques au sein d'une couche et inter-couche.

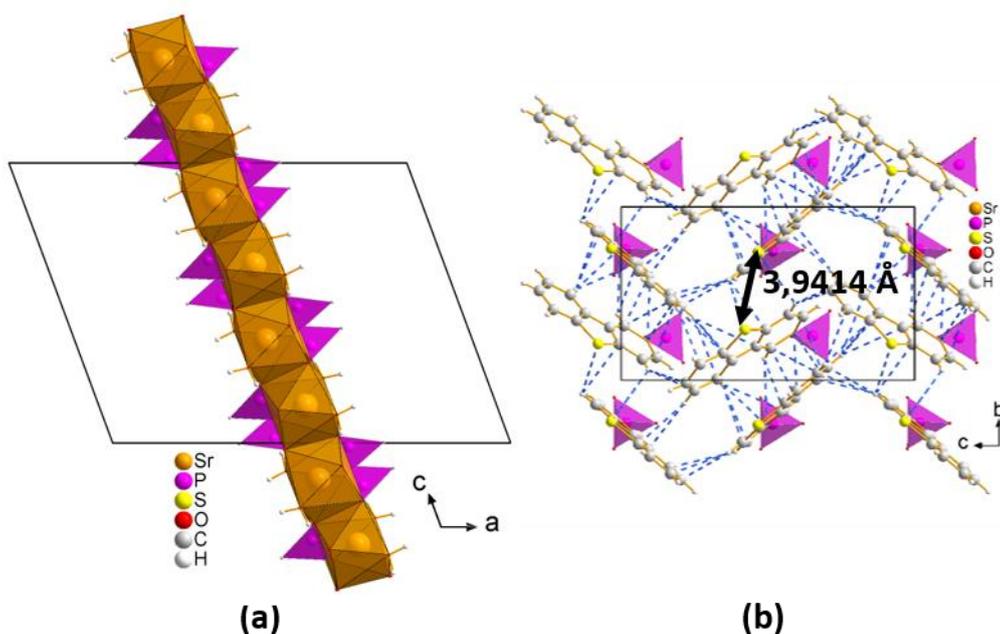


Figure 86°: Projection de la couche (a) inorganique de Sr-4DBZ selon *a* et (b) de la couche organique

La couche inorganique du matériau $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_7)$ (Figure 87) est composée de tétrakaidécaèdre $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_6$ connectés entre eux par les arrêtes pour former un réseau 2D. Les molécules d’eaux qui composent cette couche inorganique pointent de part et d’autre de la couche inorganique selon *a* ou $-\mathbf{a}$. Les distances Ba-O varient de 2,627 (2) Å à 3,184 (2) Å, les distances les plus grandes correspondant aux molécules d’eau. Cette couche inorganique est complétée par des tétraèdres PO_3C chacun participant à la connexion entre deux polyèdres BaO_9 .

Le réseau organique se constitue du motif C_{12}SH_7 qui s’organise en chevrons selon *c*. L’angle entre les chevrons est de $50,77^\circ$ (5) au sein d’une simple couche, cette organisation particulière favorise les interactions de types C-H...C. Chaque motif organique se trouve en interactions avec 6 molécules différentes. Les molécules d’eau qui contribuent à la formation des polyèdres de la couche inorganique présentent des interactions C-H...O en rouge et C-H...C en bleu avec le réseau organique. Les molécules d’eau pointant vers l’extérieur de la couche inorganique permettent de s’insérer légèrement dans la couche organique. La position de ces molécules d’eau induit des interactions extra moléculaires avec le motif organique du dibenzothiophène C_{12}SH_7 allant de 2,7 Å à 3,4 Å.

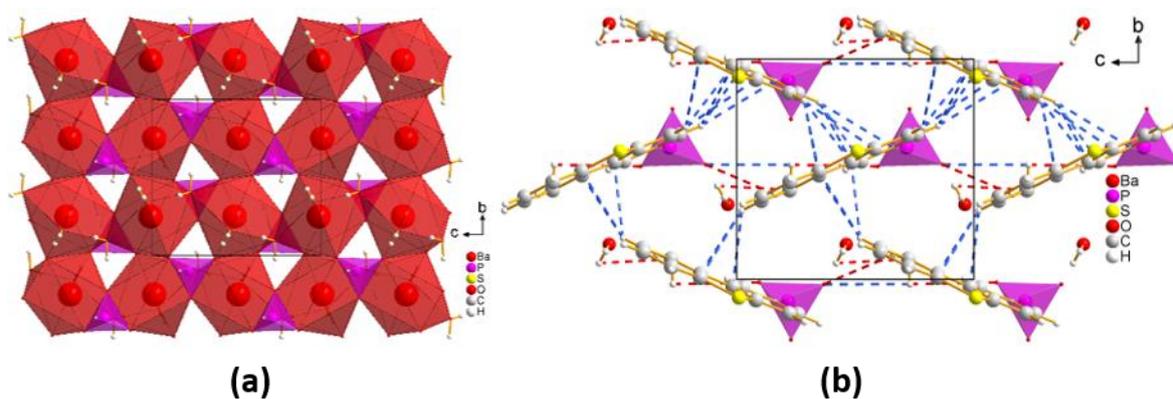


Figure 87: Projection des réseaux (a) inorganiques et (b) organiques du matériau Ba-4DBZ mettant en jeu les interactions faibles dans la couche organique

3. Influence de la taille du cation sur la structure cristalline

De manière générale, les structures cristallines résolues pour l'ensemble des matériaux décrits dans ce chapitre mettent en évidence un changement structural conséquent entre les matériaux à base de calcium ou magnésium et ceux à base de baryum ou strontium qu'il est ainsi possible de regrouper en deux familles : (Mg,Ca) et (Ba, Sr). En effet, nous avons constaté que certains de ces couples de matériaux possèdent des structures isotypes en relation avec la taille des cations considérés. Cette différence est compréhensible du fait de l'environnement chimique des cations et plus particulièrement des distances de coordination⁶⁸. Ainsi comme le montre l'article de Gagné *et al*, les atomes de strontium et baryum présentent des polyèdres de coordination similaires avec des nombres de coordination élevée dus aux rayons atomiques importants, tandis que les atomes de magnésium et de calcium forment des polyèdres simples avec des pyramides à base carrée ou des octaèdres⁶⁸.

a) Comparaison des structures de la famille 2F

La famille de matériaux synthétisée à partir du précurseur 2F ne peut pas être comparée entièrement, car les structures des réseaux inorganiques des matériaux sont toutes différentes. Cependant ces quatre structures possèdent la particularité de présenter la même organisation des motifs fluorènes dans leur couche organique. Ainsi pour chaque matériau, les motifs organiques s'organisent en chevron et la modification principale, qu'il est possible de relier à la nature du cation, dans cet agencement est l'angle formé par les molécules entre

elles. Ainsi les mesures des angles (Tableau 12) de ce motif ont mis en évidence que plus la taille du cation est importante plus l'angle sera conséquent sauf pour le matériau Sr-2F.

Tableau 12°: Valeurs des angles des chevrons des matériaux hybrides de la famille 2F

	Mg-2F	Ca-2F	Sr-2F	Ba-2F
Angle des motifs dans l'organisation en chevrons (°)	56,61 (9)	62,06 (7)	60,99 (8)	71,43 (8)

Ce phénomène pourrait s'expliquer par une augmentation des distances entre les cations dans la couche inorganique qui laisserait plus de liberté au cycle fluorene pour occuper l'espace inter-lamellaire.

Les couches inorganiques des matériaux révèlent l'influence de la taille et de la nature du cation sur son architecture. Pour les matériaux au baryum et strontium, c'est-à-dire les cations avec les rayons les plus importants, les matériaux Sr-2F et Ba-2F présentent la même couche inorganique constituée de chaînes isolées composées de polyèdre SrO_8 ou BaO_8 . La mesure des distances entre deux cations pour ces structures met en évidence une augmentation de la distance de 4,2219 (2) Å à 4,4654 (1) Å pour le matériau au strontium et celui au baryum, respectivement. Cette variation de distances se répercute à plus grande échelle sur le volume de la maille avec une augmentation de 79,44 Å³ entre les deux matériaux.

Tous comme les matériaux Sr-2F et Ba-2F, le matériau Ca-2F est anhydre et les polyèdres de sa couche inorganiques composés exclusivement par les oxygènes provenant des acides phosphoniques. Cette absence d'eau combinée à la taille plus petite du cation Ca^{2+} conduit à une couche inorganique du composé Ca-2F plus dense et compacte que celles de Sr-2F et Ba-2F. Pour ces derniers, le volume des polyèdres plus important laisse la place à des espaces vides dans la couche inorganique qui ne sont pas présents dans celle de Ca-2F.

Enfin, le matériau au magnésium présente des molécules d'eau et une coordination octaédrique classique pour ce type de métal. Son réseau inorganique pouvant être caractérisé le plus polaire que les trois précédents de par la présence d'un hydrogène sur l'acide phosphonique.

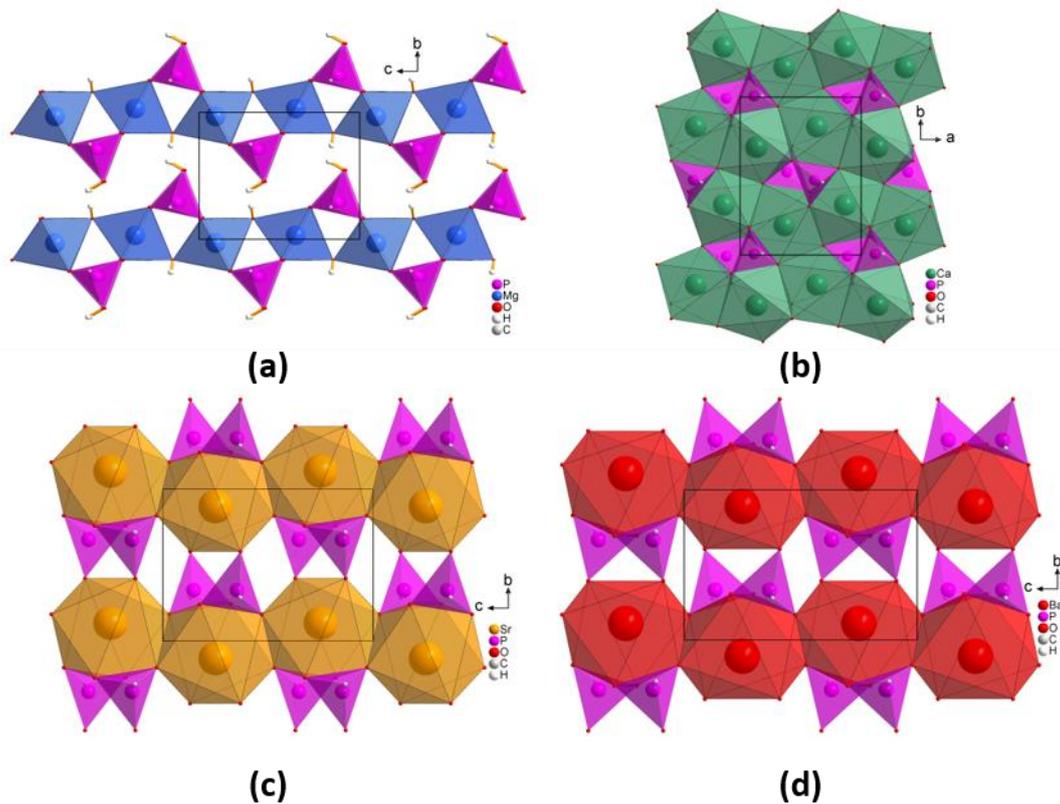


Figure 88°: Projection des réseaux inorganiques des matériaux (a) Mg-2F, (b) Ca-2F, (c) Sr-2F et (d) Ba-2F

b) Comparaison des structures de la famille 9F

Pour cette série, l'étude cristallographique des structures a pu mettre en évidence que les matériaux Ca-9F, Sr-9F et Ba-9F présentent des structures en colonnes qui dans le cas des matériaux à base de baryum et strontium sont isotypes.

La comparaison des matériaux isotypes Sr-9F et Ba-9F (Figure 89) montre tout d'abord que les paramètres de mailles sont plus importants pour Ba-9F que pour Sr-9F avec une augmentation pour a de 0,40 Å et de 0,279 Å pour b . Cette différence se manifeste de manière plus significative sur les volumes des mailles qui passent de 3017,35 (8) Å³ à 3186,01 (10) Å³. Cette variation est liée à la taille des cations et provient du fait que les distances métal-métal des cations pour un même environnement chimique sont plus importantes pour le matériau au baryum que celui au strontium. Cet accroissement impacte aussi le nombre d'interactions intermoléculaires qui sont plus nombreuses pour le matériau Sr-9F comparé au matériau Ba-9F où les molécules organiques sont plus espacées les unes des autres.

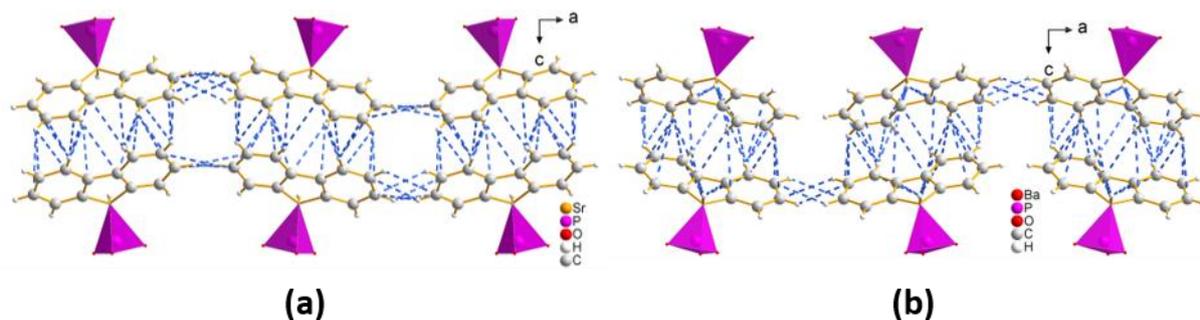


Figure 89°: Représentation des interactions C-H...C pour les matériaux (a) Sr-9F et (b) Ba-9F

Tableau 13°: Récapitulatif des interactions intermoléculaires des précurseurs organiques dans une couche organique des matériaux Sr-9F et Ba-9F

Intéactions C-H...C intermoléculaires au sein d'une colonne dans la couche organique (Å)			
Sr-9F		Ba-9F	
C6-H1	3,184 (2)	C1-H9	3,375 (2)
C7-H1	3,135 (2)	C9-H1	2,845 (3)
C8-H1	2,991 (3)	C8-H1	3,126 (2)
C9-H1	2,881 (1)	C7-H1	3,319 (2)
		C6-H1	3,283 (2)
Intéactions C-H...C intermoléculaires entre les colonnes dans la couche organique (Å)			
Sr-9F		Ba-9F	
C10-H11	3,079 (3)	C5-H4	3,060 (3)
C11-H11	3,286 (2)	C4-H5	3,028 (2)
C4-H4	3,312 (2)		
C4-H5	2,950 (3)		
C5-H4	2,949 (3)		

Le matériau Ca-9F présente également une structure en colonnes qui pourrait être décrite comme un assemblage par les arrêtes de deux colonnes de Sr-9F ou Ba-9F conduisant à la formation d'une colonne constituée de 4 rangés de cations selon l'axe *a*. Le composé à base de Mg présente pour sa part une structure lamellaire en vague totalement différente de celle des 3 composés précédents.

c) Comparaison des structures de la famille 2FMM

Les deux matériaux de cette famille possèdent des structures lamellaires qui diffèrent de par la nature de leur réseau inorganique. Le réseau inorganique du matériau Sr-2FMM se compose de chaînes en zigzag tandis que celui du matériau Ba-2FMM est constitué d'un plan.

Les polyèdres de coordination de Sr-2FMM possèdent 4 oxygènes provenant des acides phosphoniques partiellement déprotonés et 4 oxygènes provenant des molécules d'eau, tandis que le matériau Ba-2FMM se compose de 6 oxygènes provenant des acides phosphoniques totalement déprotonés et deux oxygènes issus des molécules d'eaux. De ce fait les densités des matériaux se retrouvent impactées avec une augmentation de 0,247 g/cm³ de Ba-2FMM par rapport à Sr-2FMM. La formation de chaînes provoque des espaces plus importants qui expliquent la densité plus faible du matériau Sr-2FMM.

Les précurseurs organiques (Figure 90) dans ces structures présentent une organisation en chevron qui se différencie par l'imbrication et les distances entre molécules. Cette différence permet la création d'un nombre beaucoup plus important d'interactions intermoléculaires pour Sr-2FMM. Pour le matériau Sr-2FMM les motifs organiques se trouvent plus proche les uns des autres que pour le matériau Ba-4DBZ. Comme le montre la figure ci-dessous le matériau au strontium présente beaucoup plus d'interactions C-H...C provenant des groupements méthyles que le matériau au baryum qui lui présente un nombre d'interactions intermoléculaires plus nombreuses sur le motif aromatique.

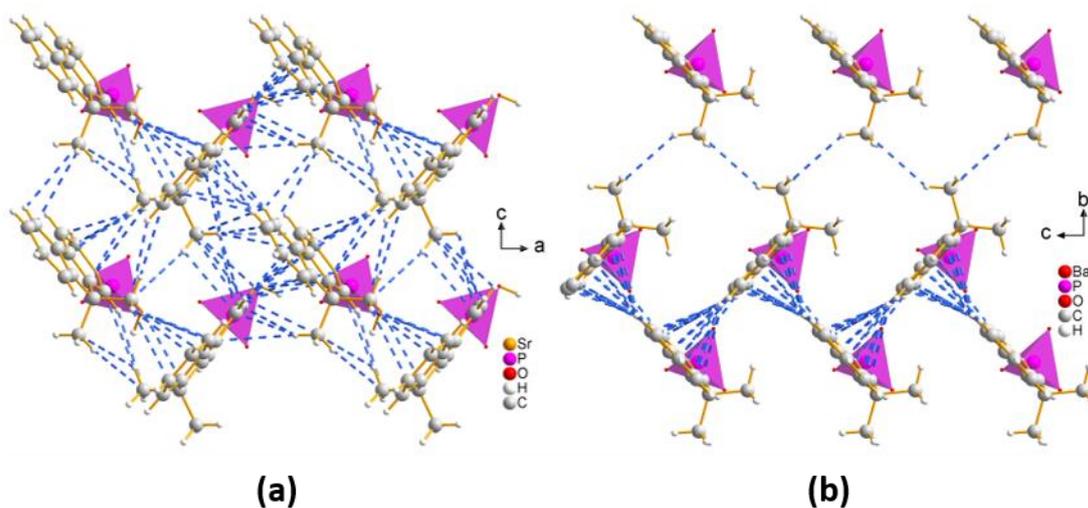


Figure 90°: Projection des structures (a) Sr-2FMM et (b) Ba-2FMM des interactions intermoléculaires C-H...C en bleu

d) Comparaison des structures de la famille 4DBZ

Cette famille de matériaux se scinde en deux groupes. Le premier groupe regroupe les matériaux au magnésium et au calcium qui présentent une structure isotype dans un système Cc monoclinique. Le second groupe regroupe les matériaux Sr-4DBZ et Ba-4DBZ qui

crystallisent dans un système $P2_1/c$ monoclinique (Figure 91). Dans cette famille il est possible de comparer l'influence du cation sur les paramètres de mailles seulement pour les matériaux Mg-4DBZ et Ca-4DBZ. Les paramètres a , b et c augmentent tous, ce qui se traduit par un volume de maille passant de 4792,85 (11) Å pour le matériau au magnésium à 5054,00 (7) Å pour le matériau au calcium. Cette augmentation s'explique par le volume des polyèdres inorganiques et par la distance entre les cations d'un même dimère qui passe de 3,1871 (26) Å à 3,5392 (24) Å pour Mg-4DBZ et Ca-4DBZ, respectivement. Cette modification structurale se répercute dans la couche organique avec une augmentation des distances soufre-soufre entre dibenzothiophène. Les matériaux $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_7)$ et $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_7)$ ne peuvent pas être comparés directement, car leurs paramètres structuraux diffèrent. De plus le matériau Ba-4DBZ est fait de polyèdres BaO_9 tandis que le matériau Sr-4DBZ présente des polyèdres SrO_8 . Ce point est en accord avec le fait que l'atome de baryum permet une coordination supplémentaire (Figure 91) par le fait que les distances métal-oxygène sont plus importantes pour le baryum comparé à l'atome de strontium (cf chapitre 1⁶⁸).

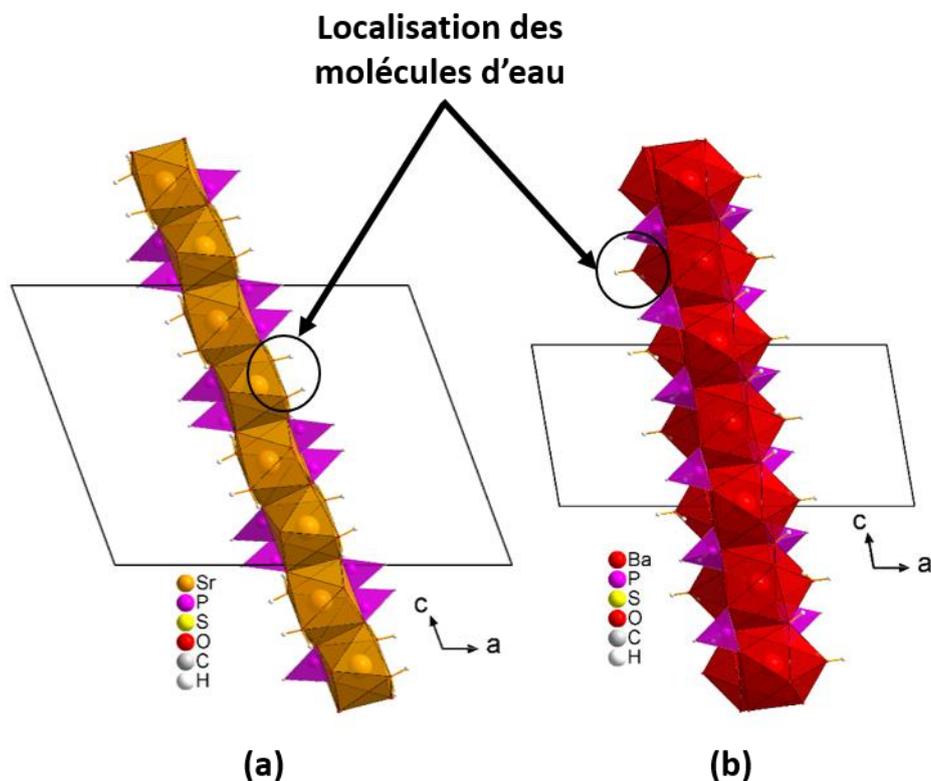


Figure 91°: Localisation des molécules d'eaux sur la projection des structures (a) Sr-4DBZ et (b) Ba-4DBZ selon la direction b

En conclusion de cette partie nous avons vu que, pour les matériaux isotopes de ces différentes familles on a pu observer l'impact de la taille du rayon atomique ainsi que la

géométrie du polyèdre de coordination sur la structure cristalline. Le premier fait observable est une augmentation des paramètres de mailles pour ces matériaux isotypes avec l'augmentation du rayon atomique. Le second fait mis en évidence est une augmentation de la compacité des couches inorganiques pour les matériaux contenant des atomes de strontium et de baryum. Cette augmentation de la compacité conduit à des couches plus denses avec des connexions plus nombreuses entre les polyèdres par rapport aux structures à base de magnésium et de calcium. Enfin l'augmentation du rayon atomique engendre clairement des coordinations différentes. Pour le magnésium et le calcium les distances métal-oxygène étant plus proches, des polyèdres simples comme les octaèdres se forment préférentiellement ce qui n'est pas le cas pour les matériaux au barium ou strontium.

Le réseau organique des matériaux de ces familles se présente comme une double couche organique. Cette organisation s'explique par l'architecture des molécules organiques qui possèdent un seul site réactif greffé sur une plateforme plane et rigide qui peut s'interconnecter avec ces voisines. De ce fait les interactions de types C-H...C intra couche et inter couches favorisent la stabilité structurale et thermique de ces matériaux.

4. Influence de la position de l'acide et de l'encombrement stérique sur les structures cristallines

Cette partie de notre étude consiste à comparer la structure cristalline de différents matériaux hybrides possédant le même cation en fonction des différents motifs organiques utilisés et donc des différentes positions de l'acide phosphonique sur ces dernières.

a) *Les matériaux hybrides au magnésium*

Les matériaux hybrides au magnésium pour les trois différents précurseurs organiques (2F, 4DBZ et 9F) possèdent une couche inorganique (Figure 92) constituée de chaînes pour Mg-2F et Mg-4DBZ et de plans pour Mg-9F en relation avec la position de l'acide phosphonique sur le précurseur organique. Chacun de ces matériaux présente des octaèdres ou pyramides à base carrée qui varient selon leur organisation : le matériau Mg-9F présente deux polyèdres distincts dans la structure avec des octaèdres $Mg(H_2O)_4O_2$ et des pyramides à bases carrées MgO_4 . Les matériaux Mg-2F et Mg-4DBZ possèdent des octaèdres $Mg(H_2O)_2O_4$

qui se différencie par la position des molécules d'eau sur le polyèdre. Pour le matériau Mg-2F les molécules d'eau se localisent sur les positions apicales des octaèdres tandis que pour le matériau Mg-4DBZ elles se situent sur la même arête. Cette différence de position des molécules d'eau s'explique par la connexion entre les polyèdres qui forment pour Mg-2F une chaîne connectée par les sommets quand les molécules d'eau sont en positions apicales tandis que pour le matériau Mg-4DBZ les polyèdres forment des dimères en partageant une arête avec deux oxygènes provenant des phosphonates.

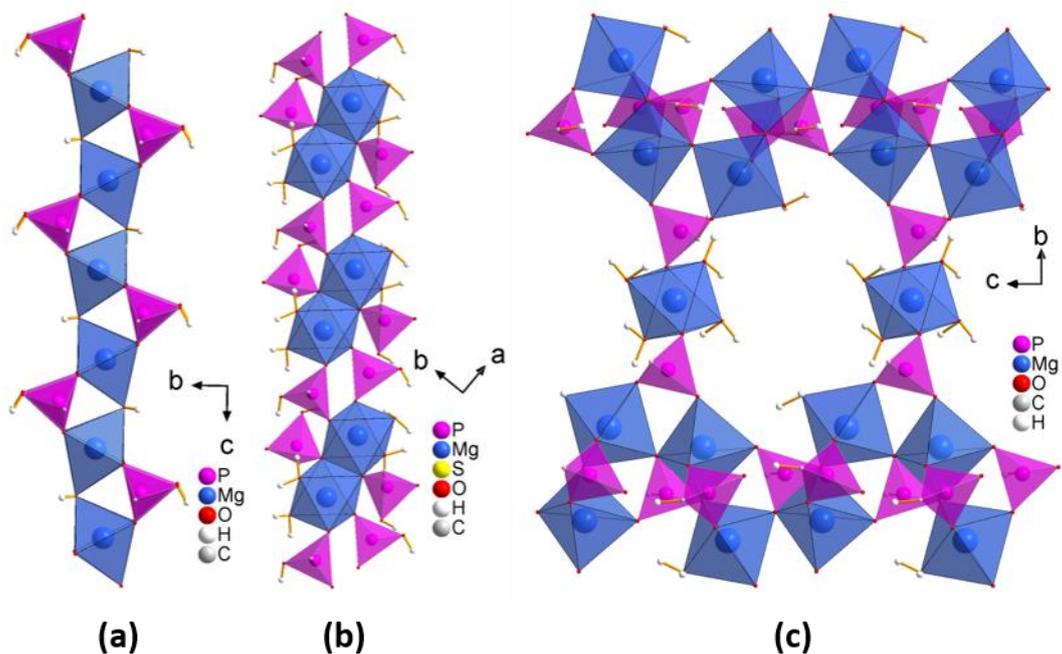


Figure 92: Projection des réseaux inorganiques des matériaux (a) Mg-2F, (b) Mg-4DBZ et (c) Mg-9F

b) Les matériaux hybrides au calcium

Les couches inorganiques des matériaux au calcium sont toutes distinctes les unes des autres. Le matériau Ca-2F est anhydre et son réseau inorganique se compose donc exclusivement des oxygènes provenant des phosphonates afin de former une couche 2D dense. Le second composé Ca-4DBZ présente des chaînes de dimères (Figure 93) de calcium qui de par la présence de molécules d'eau et de fonctions acides phosphoniques non totalement déprotonés permettent la création de liaisons hydrogène. Le dernier matériau Ca-9F possède une couche inorganique moins dense que Ca-2F du fait de la présence des molécules d'eau au sein de la couche inorganique. L'absence d'eau dans la structure Ca-2F engendre des distances Ca-Ca de 3,2875 (7) Å tandis que les deux autres matériaux possèdent des distances Ca-Ca de 3,5392 (24) Å pour Ca-4DBZ et 3,7876 (6) Å pour Ca-9F. La distance la

plus grande pour ce dernier s'explique par la position de l'acide sur le cycle à 5 carbones qui provoque un encombrement plus important.

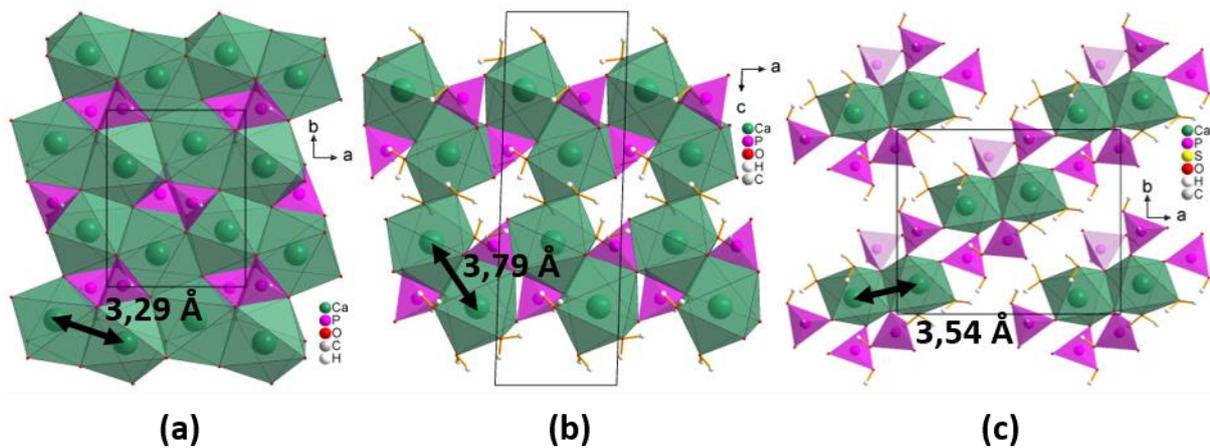


Figure 93: Projection des couches et réseaux inorganiques des matériaux à base de calcium (a) Ca-2F, (b) Ca-9F et (c) Ca-4DBZ

c) Les matériaux hybrides au strontium

Les matériaux obtenus à partir du strontium sont constitués du même polyèdre de coordination SrO_8 . Les polyèdres sont formés par les oxygènes provenant exclusivement des phosphonates pour le Sr-2F tandis que pour Sr-4DBZ et le Sr-9F les polyèdres se composent de deux et trois oxygènes provenant des molécules d'eau respectivement. La présence d'eau dans la couche inorganique (Figure 94) permet de diminuer la distance Sr-Sr avec une valeur de 4,2219 (2) Å pour Sr-2F tandis que Sr-4DBZ et Sr-9F la distance varie de 3,9579 (5) Å à 3,9857 (2) Å. La position des molécules d'eau orientées vers l'extérieur de la couche inorganique la taille du cation et la nature du polyèdre de coordination semblent contribuer à diminuer la distance des atomes de strontium entre eux de manière inverse à ce qui a été observé pour les composés au calcium précédemment.

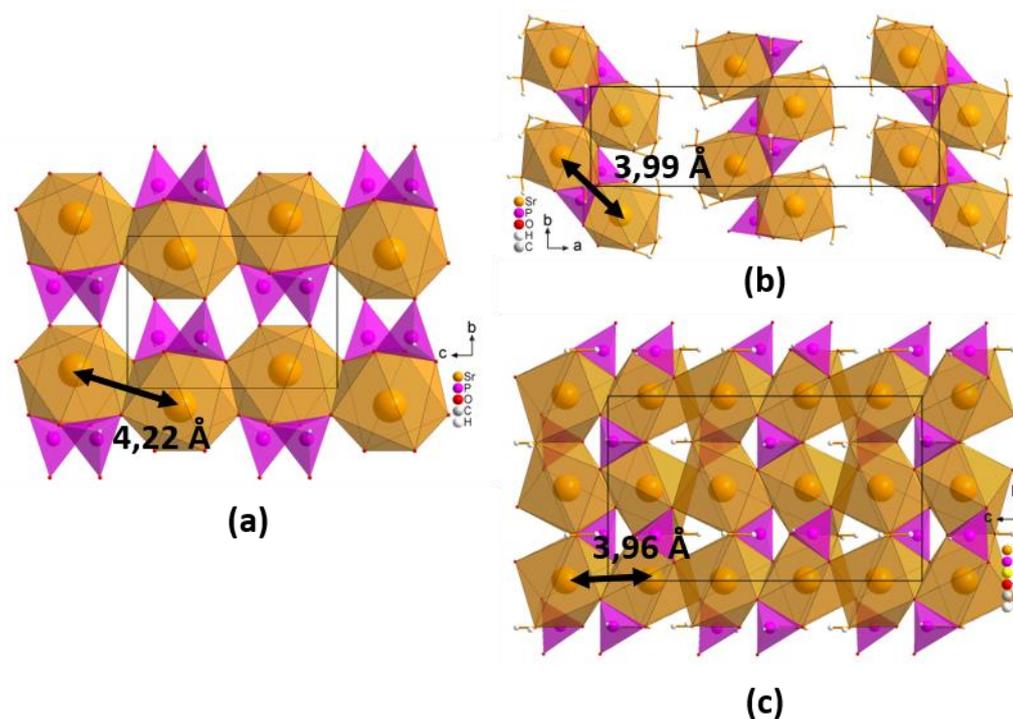


Figure 94°: Projection des couches inorganiques (a) Sr-2F, (b) Sr-9F et (c) Sr-4DBZ mettant en évidence les distances entre les cations

La position de l'acide phosphonique sur le motif fluorène modifie les arrangements possibles de la couche organique (Figure 95). Pour le matériau 2F on observe que quand l'acide est excentré du fluorène les molécules aromatiques forment un empilement en colonne selon l'axe *c*. Cet empilement favorise les interactions C-H...C et le π - π *stacking* entre les molécules d'une même colonne qui varient de 2,7 Å à 3,4 Å. Tandis que pour le matériau 9F l'acide phosphonique se retrouve au centre du motif fluorène ce qui contraint la molécule à faire face avec la seconde couche organique. Cet arrangement induit un nombre de contacts C-H...C moins important.

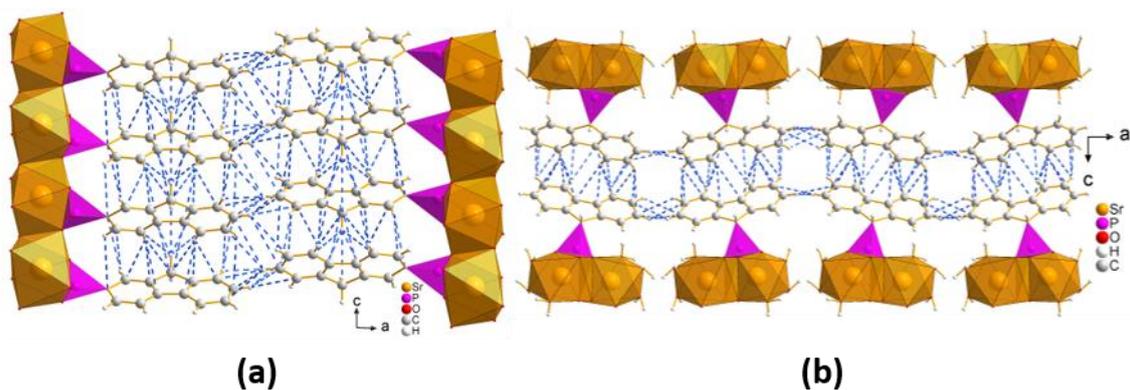


Figure 95°: Représentation des interactions intermoléculaires C-H...C présentes dans les matériaux (a) Sr-2F et (b) Sr-9F entre les différentes colonnes

d) Les matériaux hybrides au baryum

Cette famille de matériau à base de baryum ne possède pas tous les mêmes polyèdres de coordination. Le premier composé Ba-2F se compose de polyèdres BaO_8 , le matériau Ba-9F est constitué de polyèdre $Ba(H_2O)_3O_5$ tandis que le matériau Ba-4DBZ possède des polyèdres de coordination avec 9 oxygènes¹¹⁷ $Ba(H_2O)_3O_6$. Pour ce dernier la présence d'un oxygène supplémentaire provient d'une molécule d'eau supplémentaire présente dans la structure. Le changement de position de la fonction acide entre Ba-2F et le Ba-4DBZ (Figure 96) provoque un changement de la distance entre les atomes de baryum d'une couche à l'autre avec une distance selon a de 24,1938 (4) Å et 19,6237 (6) Å respectivement. Cette différence s'explique par l'orientation des motifs aromatiques qui sont plus inclinés vers la couche inorganique pour le matériau Ba-4DBZ.

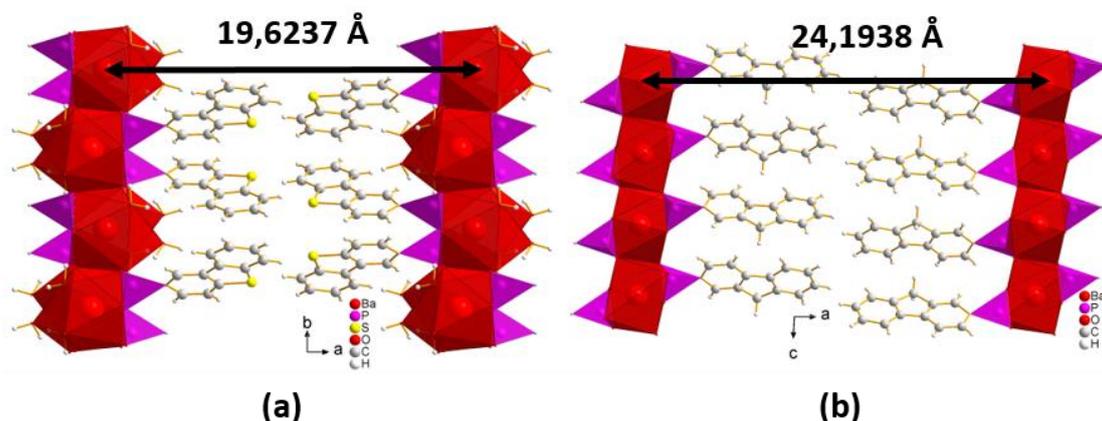


Figure 96°: Représentation des distances inter couches inorganiques pour les matériaux (a) Ba-4DBZ et (b) Ba-2F

D. Études thermiques et élémentaires

1. Analyse thermogravimétrique

Les tracés des courbes ATG permettent de déterminer la stabilité thermique des matériaux et d'évaluer le pourcentage d'eau présent dans le matériau comparé aux résultats obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau 14°: données ATG des matériaux des familles 2F, 2FMM, 9F et 4DBZ

	Perte de masse associée à la déshydratation		Correspondance du résidu par diffraction sur poudre
	% expérimental	% théorique	
Mg-2F	2,51	3,38	Mg(PO ₃) ₂
Ca-2F	1,72	0	Ca ₂ P ₂ O ₇
Sr-2F	0	0	Sr ₂ P ₂ O ₇
Ba-2F	0	0	Ba ₂ P ₂ O ₇
Mg-9F	5,34	6,29	Mg ₂ P ₂ O ₇
Ca-9F	15,29	15,97	Ca ₂ P ₂ O ₇
Sr-9F	15,03	15,61	Sr ₂ P ₂ O ₇
Ba-9F	14,42	14,18	Ba ₂ P ₂ O ₇
Sr-2FMM	5,60	5,10	Sr ₂ P ₂ O ₇
Ba-2FMM	7,79	8,08	Ba ₂ P ₂ O ₇
Mg-4DBZ	6,15	6,14	Mg ₂ P ₂ O ₇
Ca-4DBZ	5,44	5,98	Ca ₂ P ₂ O ₇
Sr-4DBZ	4,90	4,90	Sr ₂ P ₂ O ₇
Ba-4DBZ	7,91	8,27	Ba ₂ P ₂ O ₇

Le tracé des courbes thermogravimétriques (Figure 97) met en évidence le comportement de ces matériaux. Les matériaux Sr-2F et Ba-2F présentent des structures anhydres. Ils sont stables de la température ambiante jusque 300 °C pour se décomposer en pyrophosphates du métal correspondant. Le matériau Ca-2F présente de l'eau résiduelle. Le reste des matériaux présente tous le même profil avec une première perte correspondant la déshydratation du matériau puis un palier de stabilité thermique du matériau déshydraté. Les stabilités thermiques avant décomposition, la famille de matériau 2F possède un palier de stabilité jusque 300 °C avant décomposition. La famille de matériaux 2FMM présente une

stabilité thermique plus importante jusque 350 °C et la famille 4DBZ jusque 380 °C. La famille de matériau 9F diffère, car le matériau au magnésium Mg-9F possède une stabilité plus importante que les autres matériaux avec une décomposition commençant à 420 °C tandis que les autres matériaux de cette famille (Ca-9F, Sr-9F, Ba-9F) se décomposent à 250 °C. Ces analyses thermogravimétriques mettent en évidence que la stabilité thermique d'un matériau provient de la partie organique dans la structure et de la présence des molécules d'eau dans les polyèdres de coordination des différents matériaux.

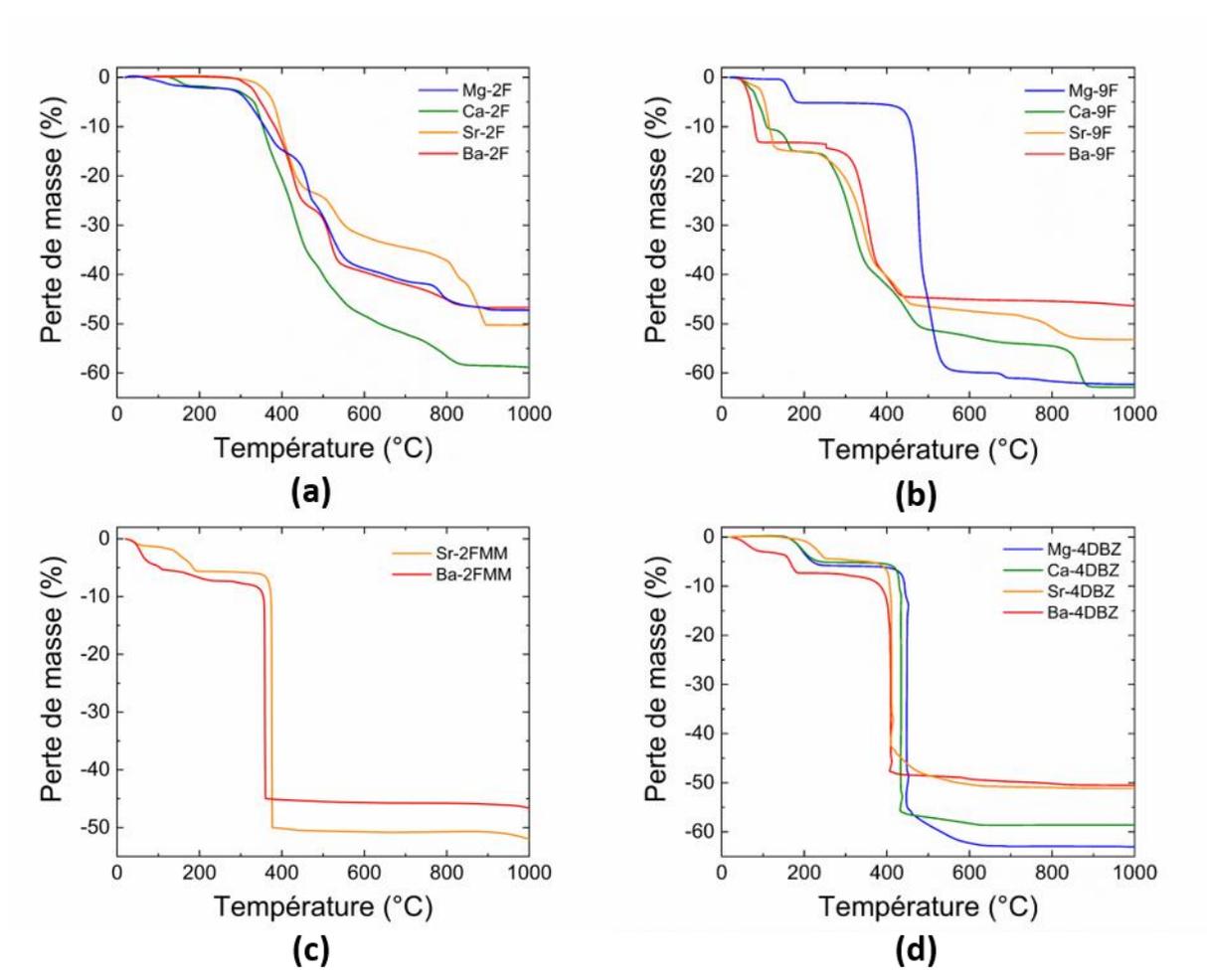


Figure 97: Tracé des courbes ATG des différents matériaux selon le précurseur organique employé (a) 2F, (b) 9F, (c) 2FMM et (d) 4DBZ

2. Analyse élémentaire des matériaux hybrides

Les mesures d'analyses élémentaires des différents matériaux hybrides obtenus à partir des précurseurs 2F, 9F, 2FMM et 4DBZ mettent en évidence que les valeurs expérimentales coïncident avec les pourcentages théoriques en tenant compte des

incertitudes provenant de la mesure. Elles confirment ainsi les formules obtenues lors de la résolution structurale.

Tableau 15°: Pourcentages en carbone, hydrogène et phosphore obtenus par analyse élémentaire sur les matériaux hybrides des familles 2F, 9F, 2FMM et 4DBZ

	% carbone		% hydrogène		% soufre	
	% théo	% exp	% théo	% exp	% théo	% exp
Mg-2F	58,62	58,83	4,16	4,01		
Ca-2F	54,93	55,18	3,19	3,01		
Sr-2F	47,06	46,75	2,73	2,64		
Ba-2F	40,93	41,20	2,38	2,58		
Mg-9F	54,50	54,76	3,87	3,78		
Ca-9F	46,15	45,85	4,47	4,25		
Sr-9F	40,25	40,04	4,69	4,09		
Ba-9F	3,42	35,06	3,78	3,36		
Sr-2FMM	53,85	53,50	4,67	4,87		
Ba-2FMM	40,62	40,38	3,41	3,73		
Mg-4DBZ	49,12	48,58	3,44	2,96	10,93	10,78
Ca-4DBZ	47,84	47,24	3,35	3,05	10,64	10,37
Sr-4DBZ	39,18	39,49	2,47	2,34	8,72	8,84
Ba-4DBZ	31,92	31,75	2,46	2,30	7,10	7,33

E. Propriétés optiques des matériaux hybrides et des précurseurs organiques

1. Propriétés optiques des matériaux de la famille 2F

Les mesures d'absorbance $\lambda=266$ nm (Figure 98) de cette famille de matériaux issue du précurseur 2F mettent en évidence des spectres d'absorbance similaires entre le ligand et les matériaux hybrides entre 200 nm à 500 nm. La normalisation des spectres indique que l'absorbance de cette famille de matériaux provient exclusivement du motif aromatique.

Les spectres de photoluminescence du précurseur ainsi que des matériaux Ca-2F et Sr-2F présentent la même allure avec un décalage pour les pics. Les spectres présentent deux bandes d'émissions, la première bande autour de 350 nm fine et intense et une seconde bande large autour de 580 nm. Le matériau Ba-2F possède deux bandes supplémentaires à

419 nm et 551 nm qui peuvent être associées à des émissions de phosphorescence et de la luminescence dans le vert.

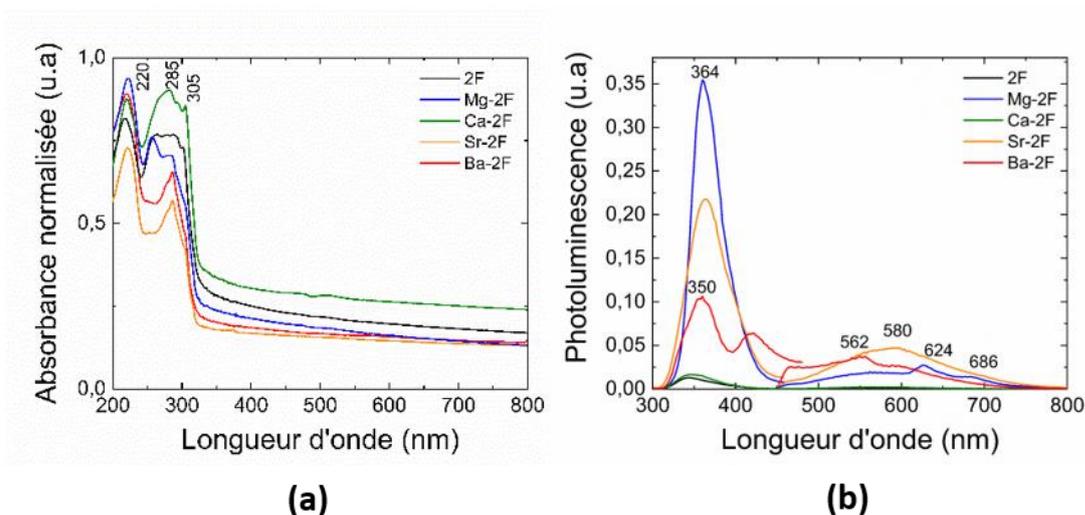


Figure 98: Spectres (a) d'absorbance et (b) de photoluminescence du précurseur 2F et des matériaux hybrides Mg-2F en bleu, Ca-2F en vert, Sr-2F en orange et Ba-2F en rouge

2. Propriétés optiques des matériaux de la famille 9F

Le tracé des courbes d'absorbance $\lambda=266$ nm (Figure 99) pour cette famille de matériaux montre qu'ils possèdent tous le même comportement. Les spectres normalisés mettent en évidence une bande d'absorbance très intense dans la région UV et une autre bande faible dans la région du visible. La bande intense dans la région UV est associée à la transition π à π^{*118} et la faible bande dans la région du visible peut correspondre à la transition n à π^{*118} correspondant à un déplacement des doublets non liants des oxygènes et les doubles liaisons du fluorène.

L'étude de la photoluminescence pour cette famille de matériaux met en évidence que tous les matériaux hybrides ainsi que le ligand possèdent deux bandes distinctes (360 nm et 590 nm) dans la région UV et le visible respectivement. La bande d'émission dans la région UV 360 nm est attribuée à une recombinaison de fluorescence tandis que la seconde bande 590 nm dans le visible correspond à de la phosphorescence¹¹⁹ à température ambiante vu en solution. Cette famille de matériaux ne présente pas de bandes additionnelles et le ligand et les matériaux hybrides sont similaires.

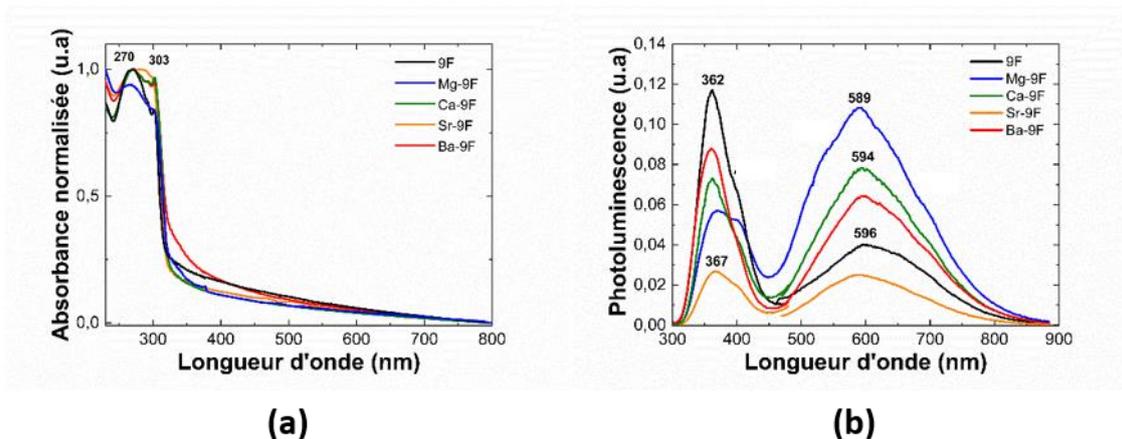


Figure 99 : Spectres (a) d'absorbance et (b) de photoluminescence du précurseur 9F et des matériaux hybrides Mg-9F en bleu, Ca-9F en vert, Sr-9F en orange et Ba-9F en rouge

3. Propriétés optiques des matériaux de la famille 2FMM

Les mesures d'absorbance $\lambda=266$ nm du ligand 2FMM et des matériaux hybrides au strontium et au barium mettent en évidence la présence d'une bande entre 200 nm à 350 nm. Les matériaux et le ligand (Figure 100) présentent le même profil. Le profil d'absorbance est similaire à la famille précédente qui est caractéristique des dérivés du fluorène.

Les mesures de photoluminescence démontrent que le matériau Sr-2FMM présente une raie supplémentaire à 559 nm associée à de la phosphorescence. Le matériau au barium quant à lui présente 5 bandes à 334 nm, 360 nm, 419 nm, 513 nm et 621 nm. Les bandes d'émission à 334 nm, 359 nm et 513 nm dans la région de l'UV sont présentes dans le spectre du précurseur organique FMM. Cependant les deux bandes additionnelles à 419 nm et 621 nm indiquent la présence de deux phénomènes distincts. La première bande à 419 nm peut être associée à une émission de type excimère. Tandis que la seconde à 621 nm correspond à de la phosphorescence.

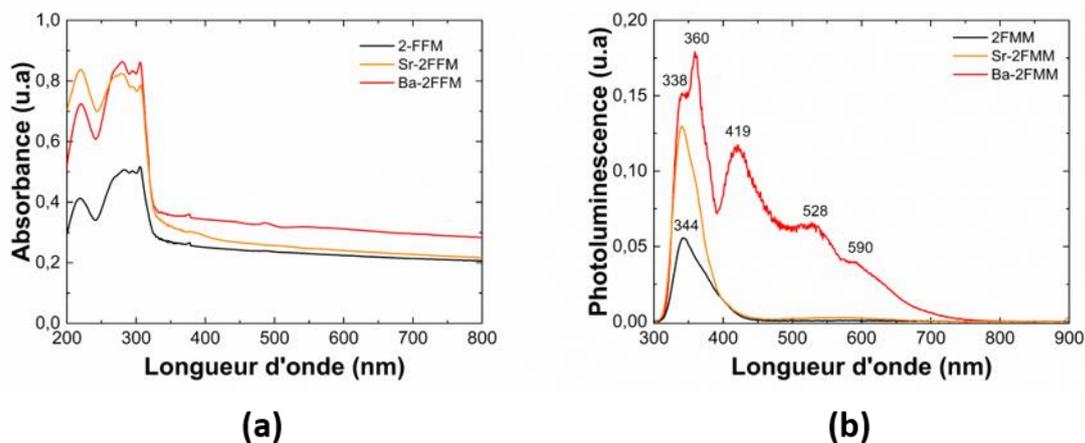


Figure 100°: Spectres (a) d'absorbance et (b) de photoluminescence du précurseur 2FMM et des matériaux hybrides Mg-2FMM en bleu, Ca-2FMM en vert, Sr-2FMM en orange et Ba-2FMM en rouge

4. Propriétés optiques des matériaux de la famille 4DBZ

L'étude de l'absorbance $\lambda=266$ nm de cette famille de matériaux met en évidence que les spectres d'absorbance normalisés possèdent de larges bandes d'émission dans la région UV. Ces bandes diffèrent entre les matériaux ainsi que le ligand 4DBZ. Le tracé de ces courbes (Figure 101) révèle qu'aucun des matériaux ni le ligand n'absorbe dans la gamme du visible. La superposition des courbes met en avant que le précurseur organique 4DBZ et les matériaux issus de cette famille présentent des tracés similaires. Ces similitudes des courbes mettent en évidence que l'absorbance des matériaux provient du réseau organique. La bande d'absorbance allant de 230 à 340 nm correspond aux transitions π à π^* ¹²⁰. La comparaison avec la littérature^{121,122} met en évidence que la dérivée du dibenzothiophène (4DBZ) en solution et à l'état solide présente des spectres d'absorbances dans des gammes similaires.

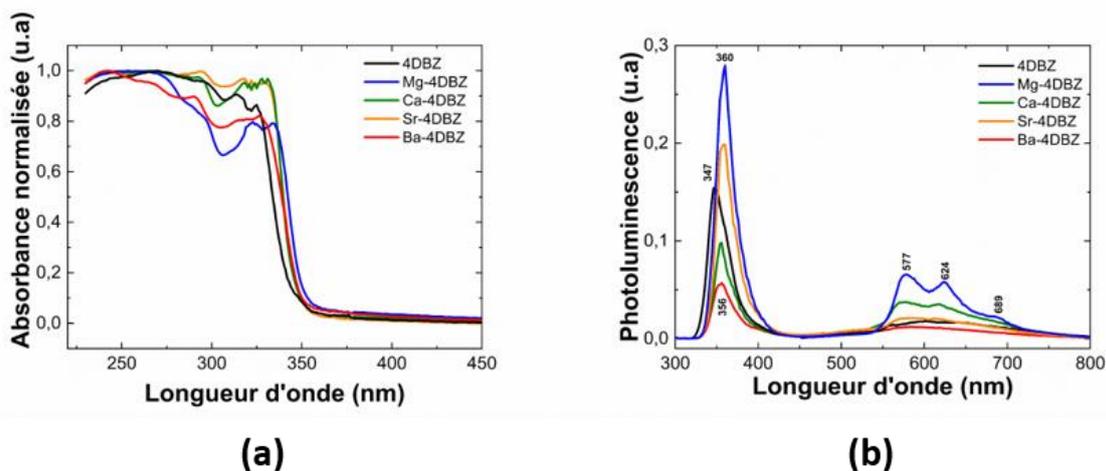


Figure 101 : Spectres (a) d'absorbance et (b) de photoluminescence du précurseur 4DBZ et des matériaux hybrides Mg-4DBZ en bleu, Ca-4DBZ en vert, Sr-4DBZ en orange et Ba-4DBZ en rouge

La photoluminescence de cette famille de matériaux montre la présence d'une bande fine (350 nm) dans la région UV et une seconde plus large dans le visible (577 nm à 689 nm). Les matériaux hybrides de cette famille et le ligand 4DBZ se différencient par un décalage du ligand vers le bleu dans région UV et vers le rouge dans la région visible. Cependant on observe que les matériaux et le ligand présentent des spectres similaires qui mettent en évidence que les propriétés optiques proviennent du précurseur organique et que les modifications de structure avec l'insertion d'un cation alcalino-terreux ne modifie pas la photoluminescence.

F. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que l'encombrement stérique sur la structure cristalline des ligands jouait déjà un rôle déterminant. Le comparatif des structures entre la molécule 2F et 2FMM met en évidence que l'ajout de deux groupements méthyles modifie la structure et contraint les molécules à être plus espacées les unes des autres avec des volumes de mailles passant de 2325,90 (5) Å³ à 2771,69 (9) Å³ pour le même groupe d'espace *Pbca*. Ensuite la comparaison avec le précurseur 4DBZ a permis de mettre en évidence que la position de l'acide phosphonique influe sur la structure cristalline. En effet le déplacement d'un carbone fait passer l'angle CCP de 127,91° pour la molécule 2F à un angle CSP de 82,7° pour 4DBZ. Ce changement amène donc à une diminution du paramètre de maille le plus important.

Dans la seconde partie de chapitre, nous avons pu constater les difficultés pour l'obtention d'échantillon sans impureté lors de la cristallisation. Ensuite les études structurales sur monocristal ont pu permettre de visualiser la diversité des polyèdres de coordination des alcalino-terreux divalents, mais aussi la présence de plusieurs polyèdres différents dans une même structure (Mg-9F). Lors de l'étude cristallographique de la famille 2F nous avons pu observer que les couches organiques étaient similaires entre les quatre matériaux afin de former un arrangement en chevrons avec une variation de l'angle du chevron. L'étude de la famille 9F a pu prouver que la position de l'acide phosphonique nous amène à des structures cristallines en colonnes préférentiellement tandis que pour les autres matériaux où l'acide est excentré on trouve des matériaux lamellaires. Les mesures des distances entre les cations pour des structures isotypes ont mis en évidence que les distances entre les cations sont modulées par leurs rayons atomiques et la diversité de leurs polyèdres de coordination.

Dans la troisième partie, nous avons pu étudier les différentes propriétés des matériaux. Concernant les propriétés thermiques, les différents matériaux ont permis d'améliorer la stabilité thermique des matériaux comparée aux précurseurs organiques. Cependant on observe que la modification de la position de l'acide phosphonique ou l'ajout d'encombrement stérique ne modifie pas les températures de décomposition entre 300 °C et 450 °C selon les matériaux. Les études thermogravimétriques ont permis de confirmer que les matériaux possédant un encombrement stérique ainsi que ceux où la position de l'acide est centrée sur le motif fluorène forment préférentiellement des matériaux hydratés. Les matériaux de la famille 2F sont anhydres sauf pour le magnésium du fait de sa taille plus faible. Les mesures d'absorbance et de photoluminescence ont pu mettre en évidence que les propriétés optiques de ces matériaux proviennent exclusivement du motif organique. Aucun effet d'émission induite par agrégation ou d'émission exacerbée par agrégation n'a pu être observé ces les différentes familles de matériaux obtenus.

Suite à ces résultats, il serait intéressant de modifier le cation en employant des cations trivalents, tétravalents et d'observer l'impact de cette modification sur les structures cristallines ainsi que sur les propriétés optiques. Un autre axe de recherche consisterait à implanter une deuxième fonction acide phosphonique sur les motifs et observer les distances inter couches inorganiques des matériaux avec les cations des alcalino-terreux.

Chapitre 4

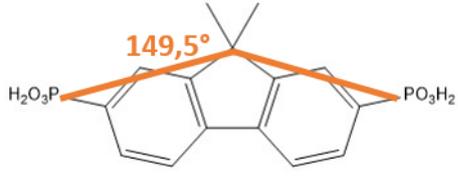
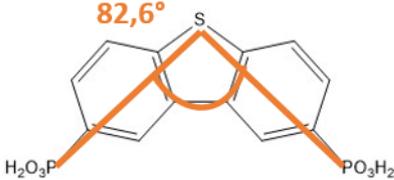
IV. Chapitre 4 : Influence d'un deuxième acide phosphonique sur la structure dérivant du fluorène

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté plusieurs séries de métallophosphonates basés sur des métaux des alcalino-terreux et différents acides phosphoniques dérivés du fluorène. Cette étude a permis de mettre en évidence l'impact de différents paramètres sur les architectures des matériaux. Le premier paramètre est lié au choix du cation et à son influence sur la structure. En effet, les différentes coordinations du cation mais également sa taille vont modifier les arrangements des molécules dans la structure. Le deuxième paramètre est associé à la position de l'acide phosphonique sur le motif fluorène ; nous avons montré sa prépondérance dans l'organisation de la charpente (1D, 2D ...) de nos matériaux. Le troisième paramètre étudié est l'impact de l'encombrement stérique par l'insertion de groupements méthyles sur le carbone 9 du fluorène ou la modification de ce carbone par un hétéroatome comme le soufre.

A partir des résultats de ces études, nous allons nous intéresser à l'insertion d'une deuxième fonction acide phosphonique^{44,123-126} sur la base fluorène. La présence d'un second acide phosphonique sur cette molécule organique a pour but de diminuer les distances entre les couches inorganiques en créant un nouveau point d'ancrage pour les métaux.

Les molécules organiques à double accroche sélectionnées pour ce chapitre sont l'acide 4,9-diyl dibenzothiophène phosphonique et l'acide 9,9-diméthyl-2,7-diyl phosphonique (Tableau 16). Ces deux acides phosphoniques portent deux fonctions acides sur différents carbones. Ces positions distinctes permettent de mesurer l'influence d'un nouveau paramètre, l'angle phosphore-carbone-phosphore qui est respectivement 149,5° pour 2,7FMM et 82,6° pour 4,9DBZ après optimisation de la géométrie sur un logiciel de modélisation (Avogadro).

Tableau 16: Précurseurs employés dans la synthèse des métallophosphonates de ce chapitre

Formule développée	Nom IUPAC	Acronyme
	acide 9,9-diméthyl-2,7-diyolphosphonique	2,7FMM
	acide 4,9-diyldibenzothiophène phosphonique	4,9DBZ

Ce chapitre se divisera en trois parties :

- La première partie est dédiée à la synthèse. Tout d'abord, la préparation des précurseurs organiques diphosphoniques sera exposée. Ces précurseurs seront combinés aux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) afin de synthétiser des matériaux hybrides.
- La deuxième partie présentera les caractérisations structurales des matériaux hybrides synthétisés. La structure cristalline de la plupart des matériaux a pu être réalisée en laboratoire par diffraction des rayons X sur monocristal. Cependant, pour l'un de nos matériaux (Sr-4,9DBZ), pour lequel les cristaux étaient d'une trop petite dimension, nous avons eu recours à l'utilisation de diffractomètre 4-cercles de la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil. Une description des différentes structures enrichie d'une comparaison par rapport au choix du métal et la molécule organique sera alors exposée. Cette partie intégrera également l'étude des propriétés thermiques des différents matériaux hybrides. Des expériences de thermogravimétrie nous renseigneront sur les pertes de masses en fonction de la température et donc sur la stabilité thermique des matériaux.
- La troisième et dernière partie exposera l'étude des propriétés optiques des matériaux hybrides ainsi que leurs potentielles applications de photoluminescence.

A. Synthèse des matériaux

1. Synthèses des précurseurs organiques

a) Synthèse diéthyl-4,9-diphosphonate-dibenzothiophène

Le 4,9-Dibromo-dibenzothiophène (15,27 g, 44,6 mmol) et le NiBr₂ (1,32 g ; 6 mmol ; 12 %) ont été placés sous azote dans un ballon à fond rond à deux cols équipés d'un condenseur à reflux et d'un entonnoir supplémentaire (Figure 102). 18 mL de mésitylène ont été ajoutés. La réaction a été chauffée à 160 °C puis le triéthylphosphite (22,23 g, 133,9 mmol ; 3eq.) a été ajouté lentement (en 20 min.) et très prudemment, car la réaction est exothermique. À la fin de l'addition, le chauffage a été maintenu pendant 6 heures. La plupart des substances volatiles ont été éliminées par distillation sous vide poussé. Ensuite, le résidu a été dissous dans 120 mL de dichlorométhane et 100 mL d'eau ont été ajoutés. La solution hétérogène a été doucement agitée pendant une nuit. La phase organique a été lavée avec de l'eau (2x50 mL), séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée pour produire une huile incolore. Le composé a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant CH₂Cl₂ /MeOH 100/1 à 100/6). Une huile jaune visqueuse a été récupérée. La RMN ³¹P indique la présence de traces de phosphate qui ont été éliminées par distillation avec un appareil Kugelroch (1,9.10⁻² mbar ; 120 °C). 10,13 g d'une huile visqueuse jaune ont été obtenus avec un rendement de 56 %.

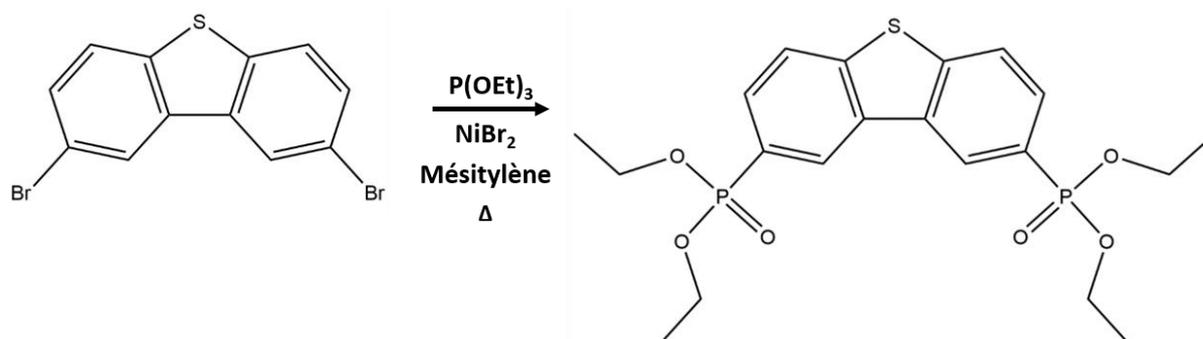


Figure 102°: Schéma de synthèse de l'estérification du dérivé bromé

Rf (CH₂Cl₂/MeOH: 100/2): 0.40; ¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz): 1,36 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 6 H), 4,19 (m, 4H), 7,90 (m, 2H), 8,71 (d, ³J_{HP} = 14,1 Hz, ³J_{HH} = Hz, 1H); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 19,32; ¹³C (JMOD, CDCl₃): 16,41 (d, ³J_{CP} = 6,3 Hz, CH₃), 62,36 (d, ²J_{CP} = 5,1 Hz, CH₂), 76,77 (s, C-H), 77,03 (s, C-H), 77,28 (s, C-H), 124,22 (s, C-H), 125,74 ; 131,22 (s, C_q), 128,73 (d, ²J_{CP} = 10,7 Hz, C-H), 134,82 (d, ⁴J_{CP} = 16,9 Hz, C_q), 143,79 (s, C_q).

b) Synthèse acide 4,9-diylldibenzothiophène phosphonique

Le diéthyl-4,9-diphosphonate-dibenzothiophène a été placé avec un excès de HCl 37 % (160 mL) dans un ballon à fond rond (Figure 103). Ce mélange a été porté au reflux pendant 12 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange a été filtré et lavé à l'eau. Le produit a été séché dans un évaporateur rotatif. 10,19 g de poudre blanche ont été récupérés avec un rendement de 100 %.

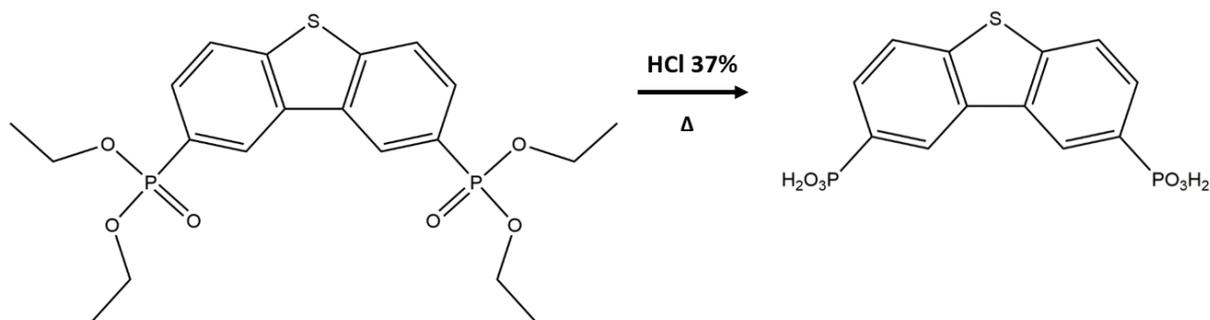


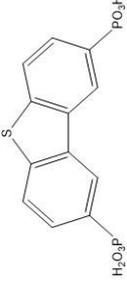
Figure 103°: Schéma de synthèse de l'acide 4,9-diylldibenzothiophène phosphonique

¹H RMN (CD₃OD, 500 MHz): 1,37 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6 H), 7,57 (m, 1H), 7,85 (m, 1H), 7,97 (dd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, 1H), 7,99 (dd, ³J_{HH} = 6,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 1H), 8,39 (dd, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 1H), 8,61 (d, J = 12,3 Hz, 1H); ³¹P{¹H} (CD₃OD): 17,16; ¹³C (JMOD, CD₃OD,): 124,74 (s, C-H), 125,82 (s, C-H), 126,19 (d, ²J_{CP} = 9,6 Hz, C-P), 127,67 (s, C-H) 129,91 (s, C_q), 132,03 (d, ²J_{CP} = 9,8 Hz, C-P), 137,26 (d, ³J_{CP} = 13,9 Hz, C-P), 138,17 (s, C_q), 140,22 (d, ¹J_{CP} = 189,5 Hz, C_q-P), 141,82 (s, C_q), 142,01 (s, C_q).

2. Synthèses des matériaux hybrides

Les matériaux présents dans ce chapitre sont obtenus en introduisant un ratio 2/1 entre le cation inorganique et l'acide phosphonique dans l'eau permutée. La synthèse hydrothermale se fait en présence d'urée. Après optimisation des paramètres de températures et durée du cycle thermique, des cristaux sont obtenus pour chacun des matériaux pour une étude structurale sur monocristal (voir tableau 17).

Tableau 17: Récapitulatif des synthèses des métallophosphonates portant deux acides phosphoniques

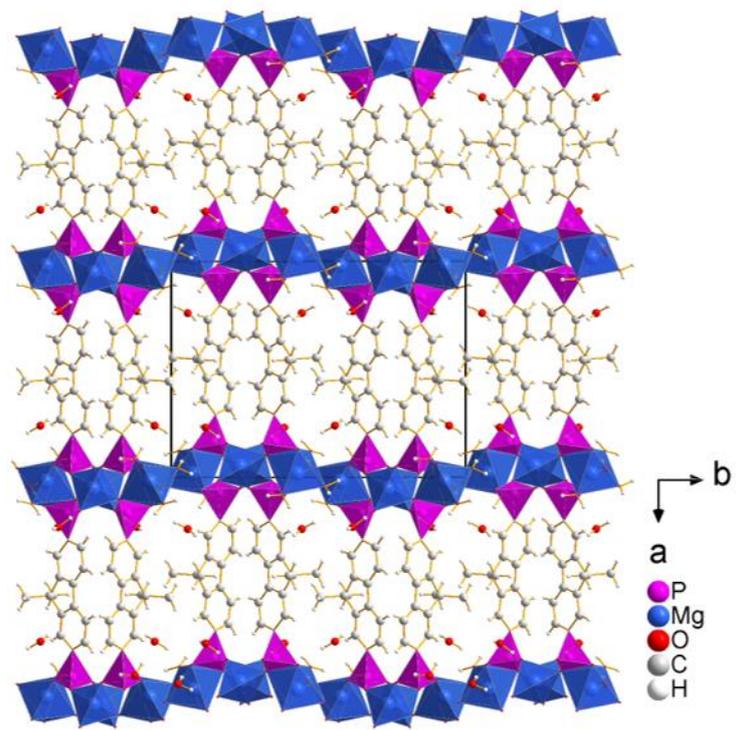
Ligand	Précurseur	Cycle thermique	Matériau final
<p>2,7FMM</p> 	<p>(PO(OH)₂)₂C₁₅H₁₂ (0.03 g, 0.085 mmol, 1 éq) Urée (0.01 g, 0.170 mmol, 2 éq) Mg(NO₃)₂·6H₂O (0.043 g, 0.170 mmol, 2 éq) H₂O 15mL</p>	<p>20 h / 140°C / 20 h / 24 h TA / TA</p>	Mg ₂ (H ₂ O) ₅ ((PO ₃) ₂ C ₁₅ H ₁₂)
	<p>(PO(OH)₂)₂C₁₅H₁₂ (0.03 g, 0.085 mmol, 1 éq) Urée (0.01 g, 0.170 mmol, 2 éq) Ca(NO₃)₂ (0.040 g, 0.170 mmol, 2 éq) H₂O 15mL</p>	<p>20 h / 140°C / 20 h / 24 h TA / TA</p>	Ca(H ₂ O) ₃ ((PO ₂ (OH)) ₂ C ₁₅ H ₁₂)
	<p>(PO(OH)₂)₂C₁₅H₁₂ (0.03 g, 0.085 mmol, 1 éq) Urée (0.01 g, 0.170 mmol, 2 éq) Sr(NO₃)₂ (0.036 g, 0.170 mmol, 2 éq) H₂O 15mL</p>	<p>20 h / 140°C / 20 h / 24 h TA / TA</p>	Sr ₂ (H ₂ O) ₄ ((PO ₃) ₂ C ₁₅ H ₁₂)
	<p>(PO(OH)₂)₂C₁₅H₁₂ (0.03g, 0.085 mmol, 1 éq) Urée (0.01 g, 0.170 mmol, 2 éq) Ba(NO₃)₂ (0.044 g, 0.170 mmol, 2 éq) H₂O 15mL</p>	<p>20 h / 140°C / 20 h / 24 h TA / TA</p>	Ba ₂ (H ₂ O) ₄ ((PO ₃) ₂ C ₁₅ H ₁₂)
<p>4.9DBZ</p> 	<p>(PO(OH)₂)₂SC₁₂H₆ (0.03g, 0.087 mmol, 1 éq) Urée (0.01 g, 0.174 mmol, 2 éq) Sr(NO₃)₂ (0.037 g, 0.174 mmol, 2 éq) H₂O 15mL</p>	<p>2 h / 140°C / 6 h / 15 h TA / TA</p>	Sr ₄ (H ₂ O) ₇ ((PO ₂ OH) ₂ C ₁₂ SH ₆) ₄
	<p>(PO(OH)₂)₂SC₁₂H₆ (0.03g, 0.087 mmol, 1 éq) Urée (0.01 g, 0.174 mmol, 2 éq) Ba(Ac)₂ (0.045 g, 0.174 mmol, 2 éq) H₂O 15mL</p>	<p>2 h / 140°C / 6 h / 15 h TA / TA</p>	Ba(H ₂ O) ₂ (PO ₂ OH) ₂ C ₁₂ SH ₆)

Malgré nos essais de synthèses répétés, nous n'avons pas réussi à obtenir les composés Mg-4,9DBZ et Ca-4,9DBZ qui ne sont de fait pas présentés

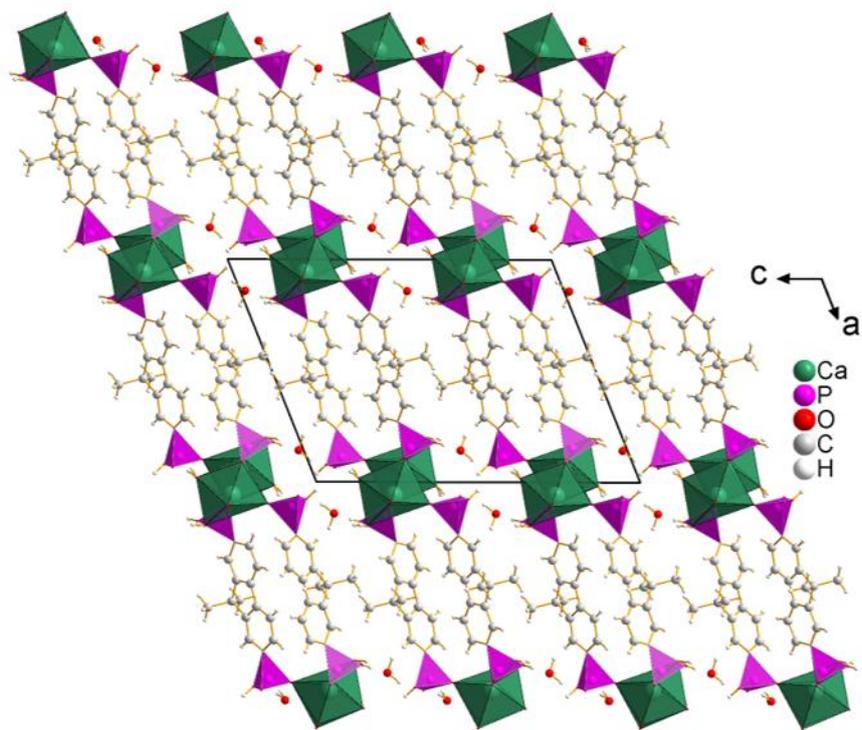
B. Étude structurale

1. Les matériaux hybrides issus des synthèses avec l'acide 9,9-diméthyl-2,7-diylfluorène phosphonique

La série de matériaux obtenus à partir de l'acide 9,9-diméthyl-2,7-diylfluorène phosphonique (2,7FMM en abrégé) se compose de 4 membres : Mg-2,7FMM, Ca-2,7FMM, Sr-2,7FMM et Ba-2,7FMM. Ces 4 composés cristallisent sous forme de cristaux dans deux systèmes différents. Les matériaux $Mg_2(H_2O)_3((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ et $Ca(H_2O)_2((PO_2(OH))_2C_{15}H_{12})(H_2O)$ cristallisent dans un groupe d'espace $P2_1/c$ monoclinique, tandis que les matériaux isotypes $Sr_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ et $Ba_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ cristallisent dans un groupe d'espace $Pnma$ orthorhombique. Tous ces matériaux présentent une structure lamellaire (Figure 104) composée d'une alternance de couches organiques et de couches inorganiques.



(a)



(b)

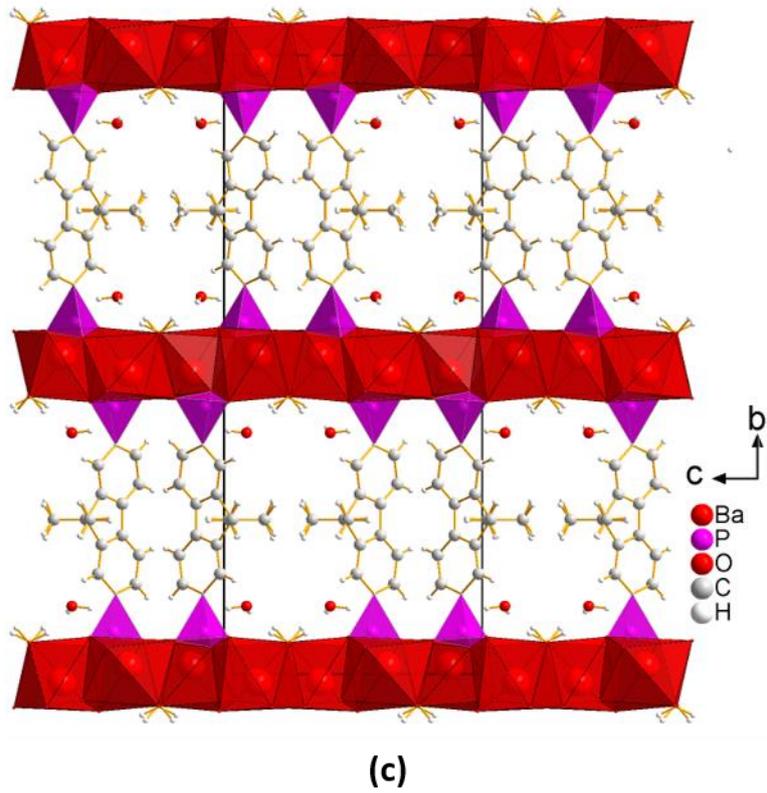


Figure 104°: Projection des structures cristallines globales des matériaux (a) Mg-2,7FMM, (b) Ca-2,7FMM, (c) Sr-2,7-FMM et Ba-2,7FMM

Tableau 18°: Données cristallographiques des matériaux hybrides de la famille de 2,7FMM

Acronyme	Mg-2,7FMM	Ca-2,7FMM	Sr-2,7FMM	Ba-2,7FMM
Formule brute	Mg ₂ P ₂ O ₁₁ C ₁₅ H ₂₂	CaP ₂ O ₉ C ₁₅ H ₂₀	Sr ₂ P ₂ O ₁₀ C ₁₅ H ₂₀	Ba ₂ P ₂ O ₁₀ C ₁₅ H ₂₀
Température (K)	293	293	293	293
M (g/mol)	479,88	446,34	597,50	696,91
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	14,1738 (10)	14,7620 (10)	6,0230 (1)	6,5757 (10)
<i>b</i> (Å)	18,4788 (10)	6,9493 (10)	28,4791 (3)	28,7734 (4)
<i>c</i> (Å)	8,4121 (10)	19,8295 (2)	11,5888 (10)	11,8953 (2)
α, β, γ (°)	90, 105,65(10), 90	90, 111,77(10), 90	90, 90, 90	90, 90, 90
Z	4	4	4	4
V (Å ³)	2121,62 (3)	1889,14 (4)	1987,89 (3)	2250,65 (6)
ρ (g/cm ³)	1,451	1,573	1,996	2,057
μ (mm ⁻¹)	2,876	4,903	9,087	28,820
λ (Å)	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
2 θ (°)	3,219-75,607	4,674-75,699	3,093-75,545	3,082-75,631
Nbre de réflexions indépendantes avec $F^2 > 2\sigma(F^2)$	24937	17449	16410	7676
R pondéré (%)	9,16	9,77	6,57	9,32
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$](%)	3,20	3,57	2,44	3,44
R _{int} (%)	3,23	5,59	5,19	4,50
Nbre de paramètres affinés	302	270	148	142
Complétude (%)	100	94,04	99,96	99,66
Redondance	9,8	5,1	17,4	6,4
S	1,072	1,097	1,030	1,074

a) Matériau Mg₂(H₂O)₃((PO₃)₂C₁₅H₁₂)(H₂O)₂

Le réseau inorganique du matériau Mg₂(H₂O)₃((PO₃)₂C₁₅H₁₂)(H₂O)₂ est constitué de rubans [Mg₂(H₂O)₃(PO₃C)₂]_∞ se déployant selon l'axe *c* (Figure 105a). Ces rubans inorganiques sont composés d'un octaèdre Mg(H₂O)₃O₃ et d'un tétraèdre MgO₄ qui partagent un sommet issu d'un tétraèdre PO₃C. Les oxygènes de l'octaèdre Mg(H₂O)₃O₃ proviennent pour moitié de l'acide phosphonique totalement déprotoné et pour l'autre de trois molécules d'eau présente dans la structure. Les oxygènes des tétraèdres proviennent exclusivement des acides phosphoniques. Les distances M-O dans les tétraèdres MgO₄ varient de 1,92073 (11) Å à

1,95023 (14) Å, tandis que les octaèdres varient de 1,99394 (12) Å à 2,23326 (14) Å conduisant à un polyèdre très distordu. Les différents rubans de la couche inorganique sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène provenant des molécules d'eau présentes dans les octaèdres et des oxygènes du phosphonate du ruban adjacent.

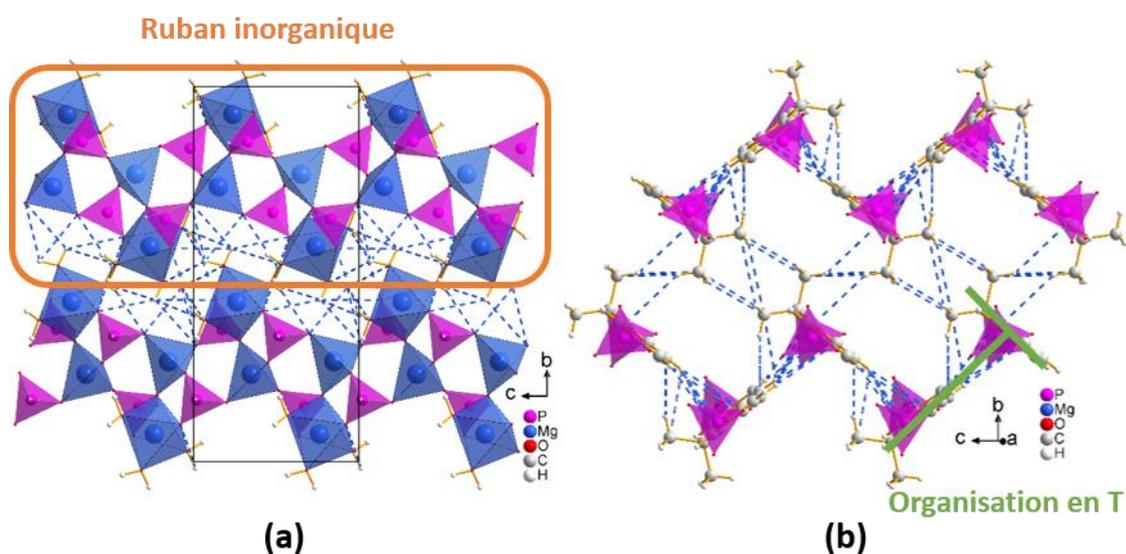


Figure 105°: Projection des structures de $Mg_2(H_2O)_3((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ (a) du réseau inorganique selon a avec le ruban en orange et (b) la couche organique et les interactions intermoléculaires avec l'organisation en forme T (vert)

Le réseau organique de ce matériau est composé des motifs aromatiques $C_{15}H_{12}$. (Figure 105b). L'empilement des motifs organiques permet aux méthyles présents sur le fluorène de se faire face. Ce type d'organisation conduit à une configuration en T des motifs fluorènes. De nombreuses interactions de types C-H...C assurent la rigidité du réseau organique allant de 3,021 (2) Å à 3,272 (2) Å ; ces interactions proviennent des groupements méthyles présents sur le fluorène, ainsi que les hydrogènes des cycles aromatiques. Deux molécules d'eau libres sont enfin présentes dans cette couche inorganique.

b) Le matériau de formule $Ca(H_2O)_2((PO_2(OH))_2C_{15}H_{12})(H_2O)$

Le deuxième matériau de cette famille $Ca(H_2O)_2((PO_2(OH))_2C_{15}H_{12})(H_2O)$ présente une couche inorganique identifiable sur la Figure 106b. La Figure 106a révèle la structure de cette couche ; elle est constituée de chaînes $[Ca(H_2O)_2((PO_2(OH))_2)]_\infty$ qui courent selon l'axe b . Chaque chaîne est constituée de bipyramide à base pentagonale $Ca(H_2O)_2O_5$ et de tétraèdres d'acides phosphoniques partiellement déprotonés $PO_2(OH)C$. Les polyèdres de calcium

partagent une arête avec le polyèdre $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_5$ voisin ; on identifie deux types de tétraèdres de phosphore : l'un partage une arête avec la bipyramide de calcium et l'autre un sommet. En observant la structure selon la direction $[100]$, on observe que les molécules d'eau participant au polyèdre de calcium pointent en alternance vers c et $-c$ à l'extérieur de la colonne. Les tétraèdres $\text{PO}_2(\text{OH})\text{C}$ étant répartis de chaque côté de la chaîne. Entre deux chaînes une molécule d'eau est insérée ; l'espace entre deux chaînes adjacentes est de 4,3791 (5) Å (Figure 106a). De nombreuses liaisons hydrogène s'établissent entre ces molécules d'eau « libres », les molécules d'eau de coordination de la bipyramide de calcium et les OH des tétraèdres de phosphore (voir Figure 106a).

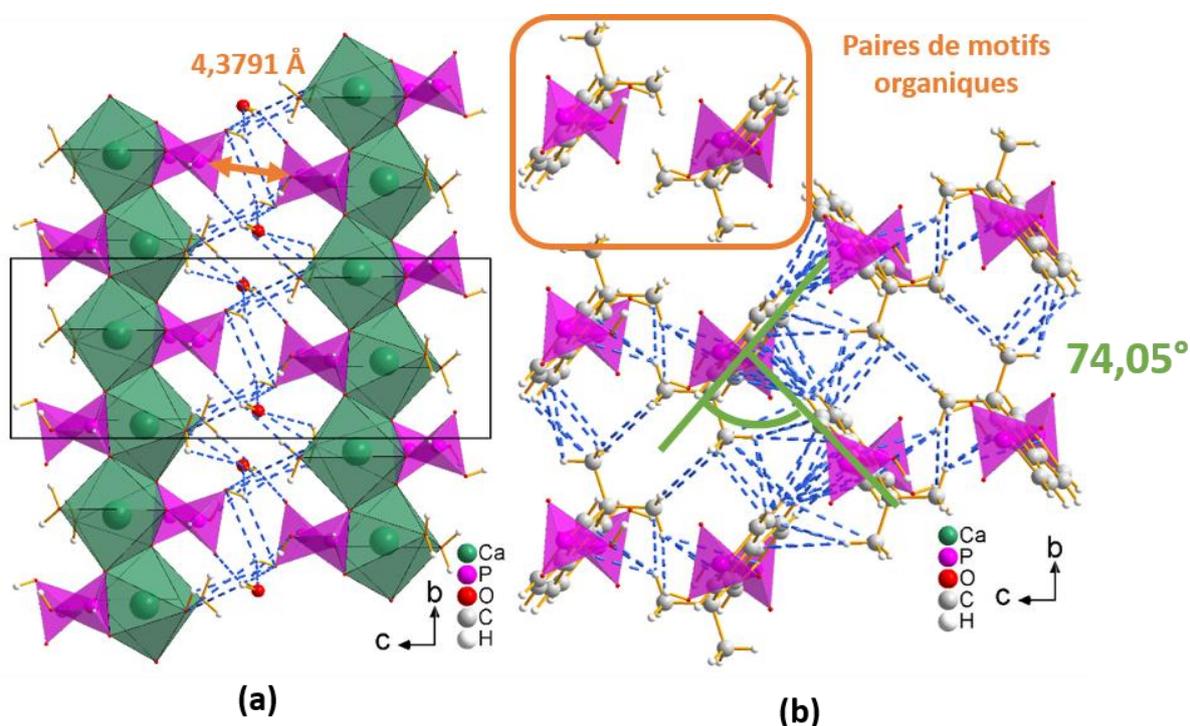


Figure 106°: Projection de la structure de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{PO}_2(\text{OH}))_2\text{C}_{15}\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})$ (a) réseau inorganique selon a et (b) le réseau organique mettant en jeu une paire de motifs organiques et les interactions $\text{C-H}\cdots\text{C}$ en bleu

Le réseau organique du matériau $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{PO}_2(\text{OH}))_2\text{C}_{15}\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})$ se compose d'une simple couche de motif $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ du fait de la présence de deux fonctions acides phosphoniques. Les motifs organiques s'organisent par paires (Figure 106b), orientées de manière antiparallèle décalée. Cette orientation particulière permet aux groupements méthyles sur le carbone 9 du fluorène de créer de nombreuses interactions hydrogène avec les carbones du motif en face. Le motif en paires des molécules organiques permet que les carbones du fluorène créent des interactions avec un autre motif. Ces interactions sont favorisées par l'angle entre les fluorènes de $74,05^\circ$ (24). La molécule d'eau libres peut s'insérer dans les

espaces induits par la présence des groupements méthyls. Les molécules d'eau permettent la formation de liaisons hydrogène provenant des acides phosphoniques partiellement déprotonés.

c) Les matériaux de formule $M_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ avec $M=Sr, Ba$

Les matériaux $Sr_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ et $Ba_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ possèdent une structure parfaitement isotype (Figure 107). Les couches inorganiques sont constituées de polyèdres $A(H_2O)_2O_6$ ($A= Sr$ ou Ba) ; chaque polyèdre $A(H_2O)_2O_6$ est lié par une arête à 4 autres polyèdres $A(H_2O)_2O_6$ ainsi qu'à 4 tétraèdres PO_3C totalement déprotonés (deux par un sommet O et deux par une arête O - O). Les molécules d'eau liées aux polyèdres $A(H_2O)_2O_6$ forment des bandes (Figure 107) réparties d'un côté ou de l'autre de la couche inorganique.

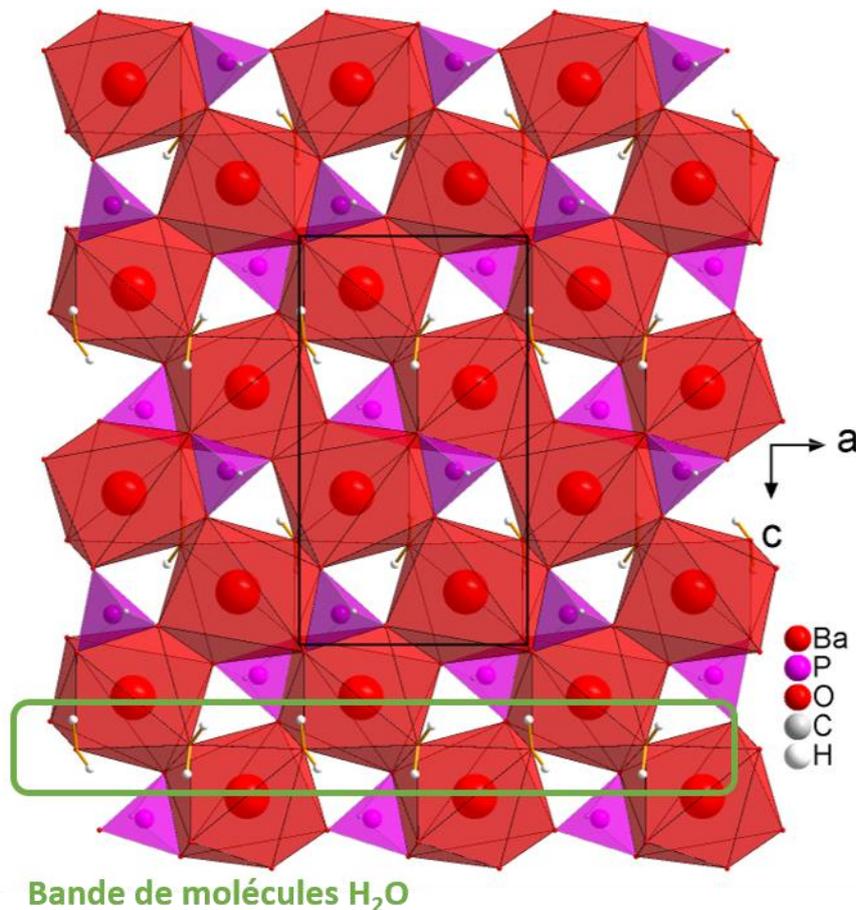


Figure 107°: Projection de la couche inorganique des matériaux selon la direction b de $Sr_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$
 $Ba_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$

La couche organique de ces deux matériaux est constituée du motif $C_{15}H_{12}$, ainsi que de molécules d'eau. Les motifs fluorènes s'organisent de sorte que les fonctions méthyles se retrouvent face à face (voir Figure 108a, ligands A et A'). Les molécules d'eau insérées (entourées en bleu) entre les deux ligands participent à la création de nombreuses interactions C-H...C, C-H...O et O-H...C et donc à la cohésion de cette couche (voir Figure 108b pour la visualisation de l'ensemble de ces liaisons).

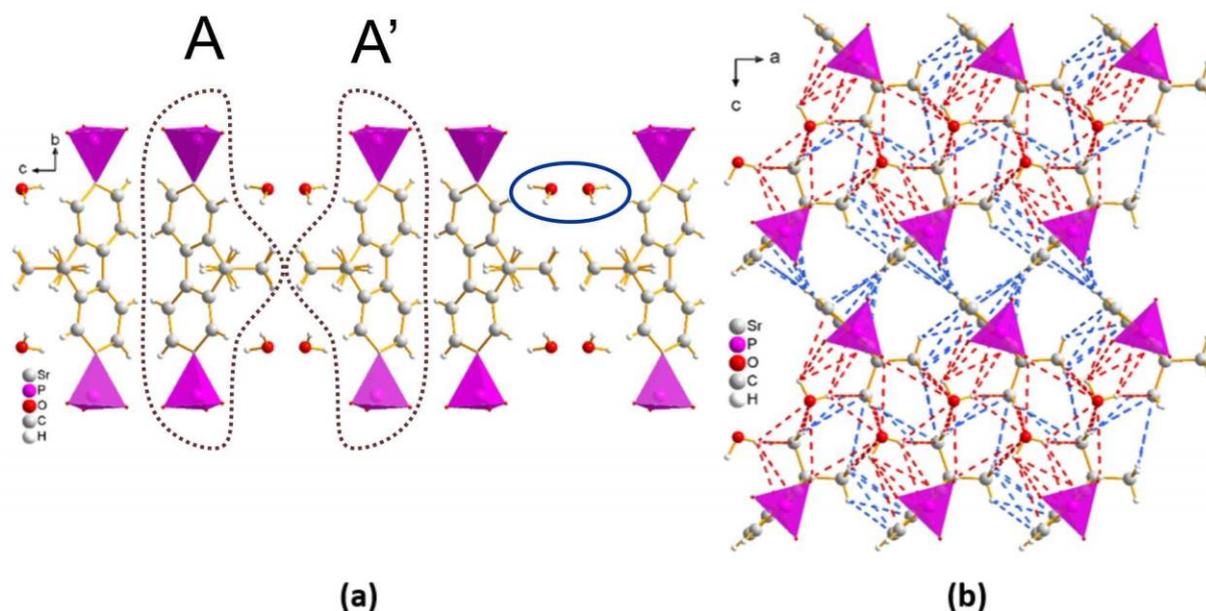


Figure 108°: Projection de la couche organique $A_2(H_2O)_4((PO_3)_2C_{15}H_{12})$ formant les canaux (a), les interactions entre les motifs $C_{15}H_{12}$ et les molécules d'eau (b)

Comme nous l'avons déjà signalé, les structures de $Sr_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ et de $Ba_2(H_2O)_2((PO_3)_2C_{15}H_{12})(H_2O)_2$ possèdent des structures isotopes et le changement de la taille du cation n'a donc que peu d'incidence en dehors d'une variation des paramètres de mailles (le volume des deux mailles diffère de $262,76 \text{ \AA}^3$) ; cette différence est du même ordre de grandeur que le rapport des rayons atomiques de ces deux cations. Cette variation amène les molécules organiques présentes dans la structure à être plus espacées les unes des autres. Ainsi les distances P-P varient entre les ligands A et A' passent de $6,0230(7) \text{ \AA}$ à $6,57757(14) \text{ \AA}$ entre les matériaux à base de Sr et de Ba. Il semble en conséquence que la coordination proche des 2 cations soit dans le cas présent plus importante que la taille relative des cations.

d) Analyse élémentaire

Les mesures des analyses élémentaires des différents matériaux sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les résultats des mesures d'analyses élémentaires des matériaux obtenus à partir du précurseur 2,7FMM sont conformes aux calculs expérimentaux des formules chimiques basés sur les études structurales.

Tableau 19°: Tableau récapitulatif des pourcentages d'hydrogène et de carbone expérimentaux comparés aux calculs théoriques

	% carbone		% hydrogène	
	% théo	% exp	% théo	% exp
Mg-2,7FMM	36,9	36,8	4,1	4,5
Ca-2,7FMM	40,1	39,7	4,5	4,1
Sr-2,7FMM	30,2	30,4	3,4	3,7
Ba-2,7FMM	25,9	25,6	2,9	3,2

e) Analyses thermogravimétriques

Les premières mesures thermogravimétriques (Figure 109) ont été réalisées sur les précurseurs organiques afin de pouvoir les comparer avec les matériaux hybrides. Le tracé des courbes ATG des précurseurs organiques met en évidence que le précurseur 2,7FMM présente une structure anhydre et stable jusqu'à 250°C avant de se décomposer totalement. Cependant on observe une perte légèrement continue pour le précurseur 4,9DBZ entre la température ambiante et 250°C. Cette perte continue peut correspondre à de l'eau surfacique. Suite à cette perte, le matériau se décompose de 250°C à 720°C. Les motifs fluorène ou dibenzothiophène présentent une stabilité thermique importante pour une molécule intégralement organique du fait de l'aromaticité.

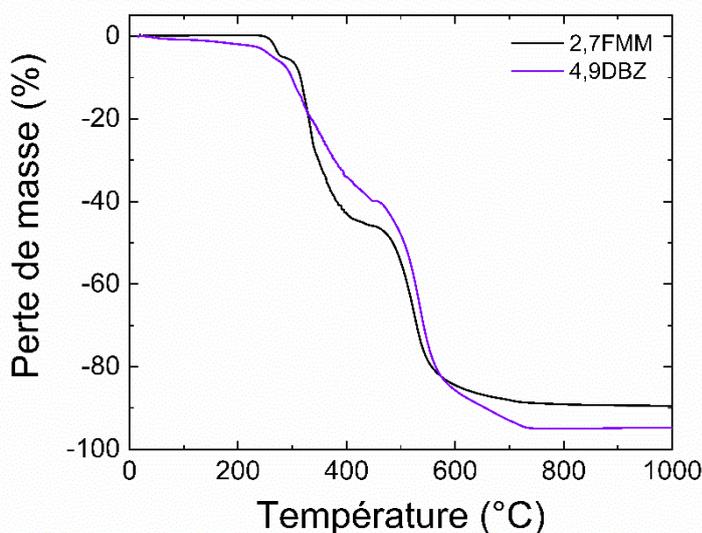


Figure 109°: Courbes ATG des précurseurs organiques 2,7FMM et 4,9DBZ utilisés lors ce chapitre

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur les composés Mg-2,7FMM et Ca-2,7FMM (Figure 110) ont permis de mettre en évidence des phénomènes de déshydratation successifs des matériaux. Les matériaux au magnésium et au calcium présentent une perte de masse allant de la température ambiante jusqu'à 350°C de 17,33 % (théorique=16,89 %) pour Mg-2,7FMM et jusqu'à 195 °C de 13,57 % (théorique=13,17 %) pour Ca-2,7FMM qui est associé à respectivement 5 et 3 molécules d'eau en accord avec les formules proposées lors de la résolution structurale. Suite à ces pertes, la stabilité thermique des matériaux déshydratés diffère avec une stabilité allant jusqu'à 480 °C pour Mg-2,7FMM et de 240 °C pour Ca-2,7FMM. Ensuite, les matériaux se décomposent en $M_2P_2O_7$ ou $M(PO_3)_2$ en fonction de la température finale. Le matériau Mg-2,7FMM forme un pyrophosphate $Mg_2P_2O_7$ à 1000 °C avec une perte expérimentale de 54,02 % (théorique=53,62 %) qui a été identifié par diffraction des rayons X par la poudre. Le second matériau Ca-2,7FMM quant à lui se décompose en un mélange de $Ca_2P_2O_7$ et $Ca(PO_3)_2$ dont les proportions n'ont pas pu être caractérisées précisément.

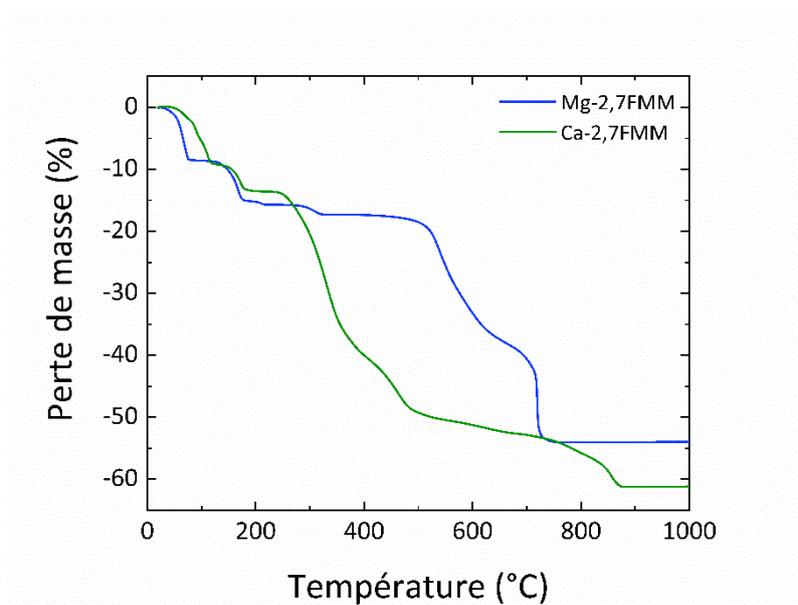


Figure 110: Courbes ATG réalisées sous air des matériaux bleu Mg-2,7FMM et vert Ca-2,7FMM

Les analyses thermogravimétriques des matériaux Sr-2,7FMM et Ba-2,7FMM (Figure 111) ont montré une forte mobilité des molécules d'eau. Les courbes ATG mettent en évidence une première perte d'eau de la température ambiante jusqu'à 210°C qui correspond à 4 molécules d'eau présentes dans la formule. Puis, un palier de stabilité thermique allant de 210°C jusqu'à 430°C pour Sr-2,7FMM et 390°C pour Ba-2,7FMM est observé. Ces matériaux

se décomposent ensuite jusqu'à 1000°C en $M_2P_2O_7$ avec $M=Sr$ ou Ba ce qui est confirmé par DRX par la poudre. Le tableau ci-dessous regroupe les pertes théoriques comparées aux pertes expérimentales.

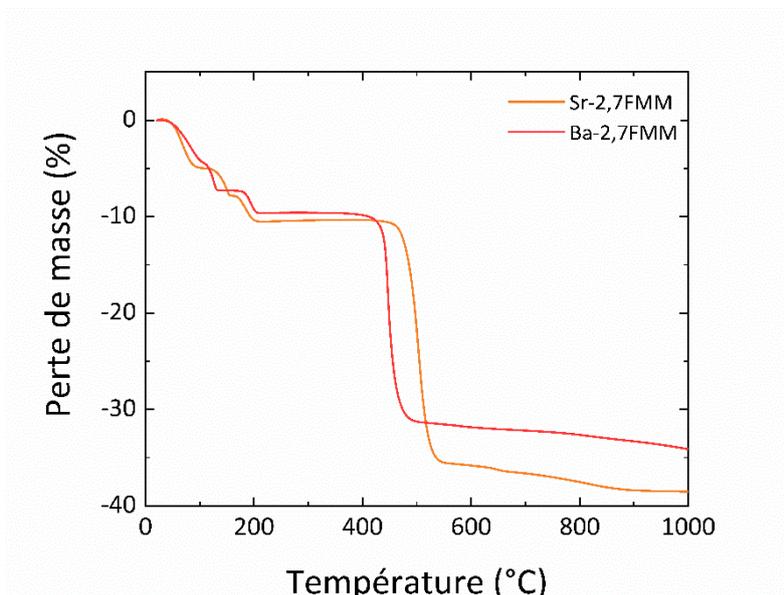


Figure 111°: Courbes ATG réalisées sous air des matériaux en orange Sr-2,7FMM et en rouge Ba-2,7FMM

Tableau 20°: Données en pourcentage des analyses thermogravimétriques des matériaux Sr-2,7FMM et Ba-2,7FMM

	Perte de masse associée à la déshydratation		Perte de masse associée à la formation du pyrophosphate	
	% expérimental	% théorique	% expérimental	% théorique
Sr-2,7FMM	10,70	12,06	38,51	41,55
Ba-2,7FMM	9,62	10,33	34,06	35,63

2. Etude structurale des matériaux basés sur l'acide 4,9-diylidibenzothiophène phosphonique

L'étude structurale de ces matériaux a révélé qu'ils possèdent une structure présentant de larges canaux (Figure 112). Le matériau Sr-4,9DBZ cristallise dans le groupe d'espace *Pccn* du système orthorhombique avec les paramètres de mailles suivants, $a=33,8189$ (2) Å, $b=30,7138$ (2) Å, $c=7,1922$ (10) Å et $Z=4$. La résolution structurale de ce matériau s'est révélée complexe ; les cristaux aciculaires sont de petites tailles et diffractent peu et la localisation de ce qui se trouve dans les canaux est difficile. Grâce au BAG RÉCIPROCS (regroupement de mesures de diffractions courtes sur de grands instruments) nous avons pu

avoir accès au diffractomètre 4 cercles sur la ligne Cristal du synchrotron (SOLEIL). Le second matériau Ba-4,9DBZ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ du système monoclinique avec les paramètres de mailles suivants $a=20,2584$ (3) Å, $b=4,5289$ (10) Å, $c=20,4586$ (3) Å, $\beta=99.532^\circ$ (6) et $Z=4$.

Tableau 21°: Données cristallographiques des matériaux Sr-4,9DBZ et Ba-4,9DBZ

Acronyme	Sr-4,9DBZ	Ba-4,9DBZ
Formule brute	$\text{Sr}_4(\text{H}_2\text{O})_7((\text{PO}_2\text{OH})_2\text{C}_{12}\text{SH}_6)_4$	$\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ $((\text{OH})_2\text{OP})-\text{C}_{12}\text{SH}_6-(\text{PO}_2\text{OH})$ $((\text{O}_3\text{P})-\text{C}_{12}\text{SH}_6-(\text{PO}_2\text{OH}))$
Température (K)	293	293
M (g/mol)	1845,39	1031.12
Groupe d'espace	$Pccn$	$P2_1$
a (Å)	33,8189 (2)	20,2584 (3)
b (Å)	30,7138 (2)	4,5289 (10)
c (Å)	7,1922 (10)	20,4586 (3)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 99,532 (2), 90
Z	4	4
V (Å ³)	7470,59 (12)	1851,12 (6)
ρ (g/cm ³)	1,634	1,850
μ (mm ⁻¹)	2.766	19,717
λ (Å)	0,67128	1,54184
2 θ (°)	1,686-29,808	2,836-51,044
Nombre de réflexions indépendantes avec $F^2 > 2\sigma(F^2)$	29122	9549
Nbre de paramètres affinés	454	457
Complétude	88,6	99,91
Redondance	5,4	8,4
R pondéré %	25,98	12,03
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ %	8,51	4,48
R_{int} %	8,09	5,88
S	1,028	1,085

L'étude structurale de ces deux matériaux met en évidence la présence de larges canaux. Les canaux suivent la direction c pour Sr-4,9DBZ et la direction b pour le matériau Ba-4,9BDZ (Figure 112).

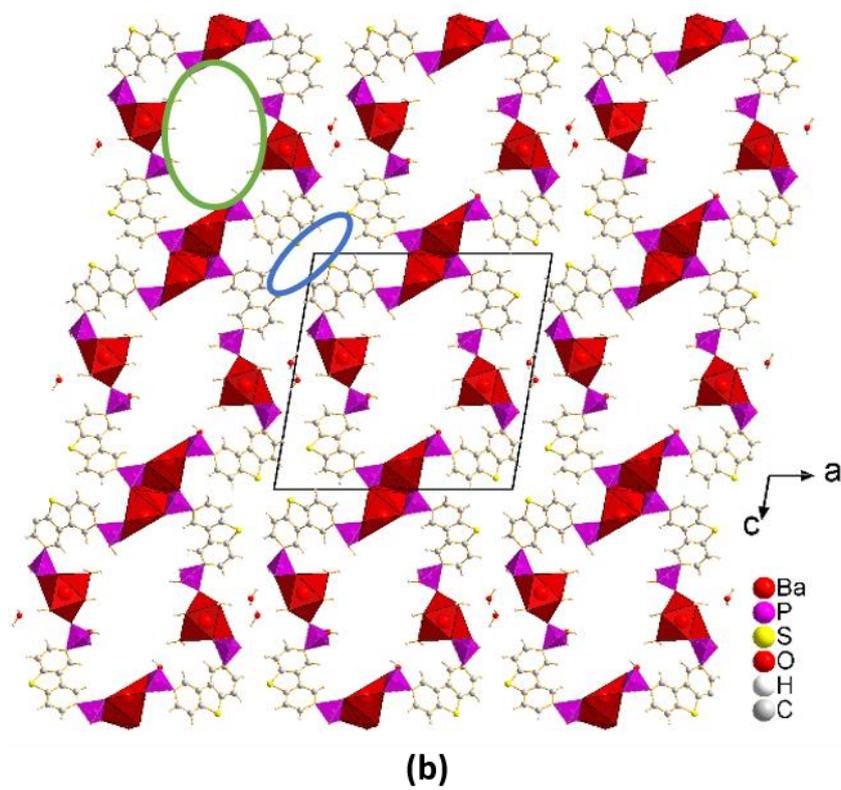
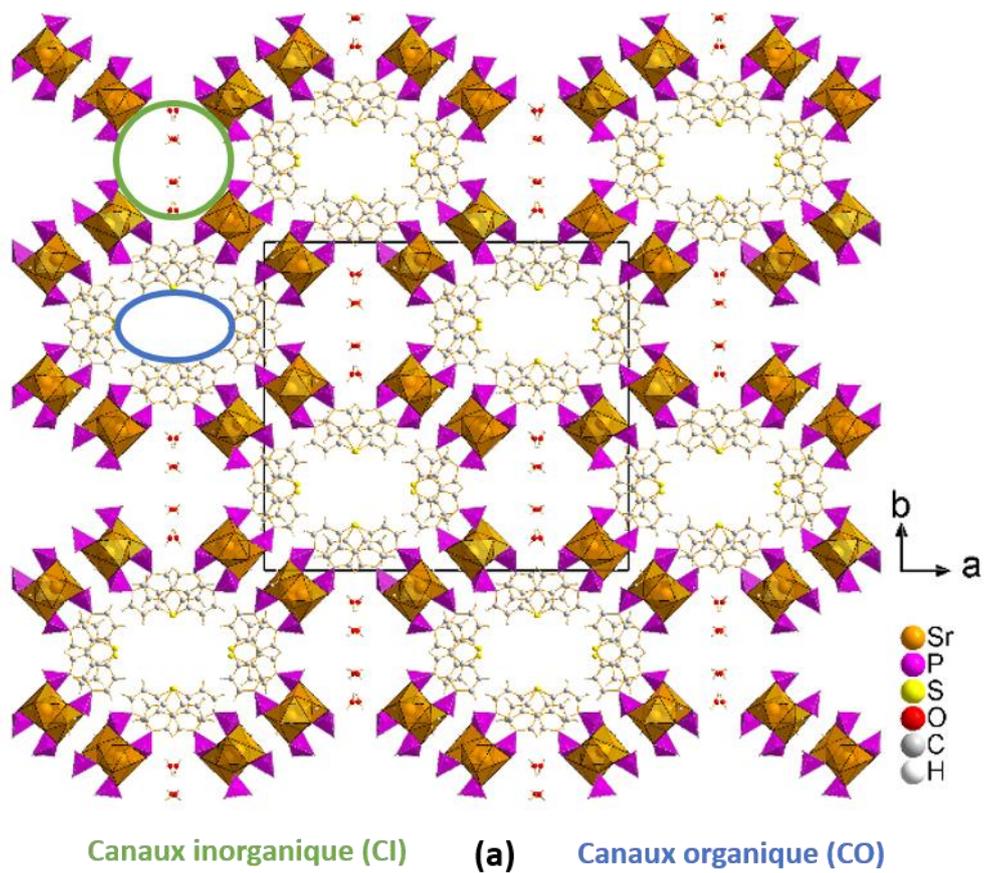


Figure 112: Projection des structures en canaux des matériaux (a) Sr-4,9DBZ selon c et (b) Ba-4,9DBZ selon b

a) *Etude structurale du matériau Sr-4,9DBZ*

La structure de ce matériau s'organise en canaux le long de l'axe *c*. Ce matériau possède deux types de canaux au sein de sa structure avec un canal formé par le réseau inorganique nommé CI sur la Figure 112a et le second issu du réseau organique nommé CO. Dans le canal inorganique, 7 molécules d'eau libres sont présentes et maintenues avec des interactions hydrogènes de types O-H...O entre les molécules d'eau et les acides phosphoniques partiellement déprotonés. Le réseau inorganique (Figure 113) est constitué de polyèdre $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_6$ ou 6 oxygènes proviennent des acides phosphoniques partiellement déprotonés et de deux oxygènes provenant des molécules d'eau liées. Les distances Sr-O varient de 2,4410 (4) Å à 2,7354 (5) Å. Ces polyèdres sont connectés entre eux par une arête et forment des chaînes selon la direction *c*. Le réseau inorganique se compose d'une double colonne identifiable sur la Figure 112. Les tétraèdres PO_2OHC viennent compléter ce réseau en pointant dans toutes les directions extérieures de la chaîne inorganique.

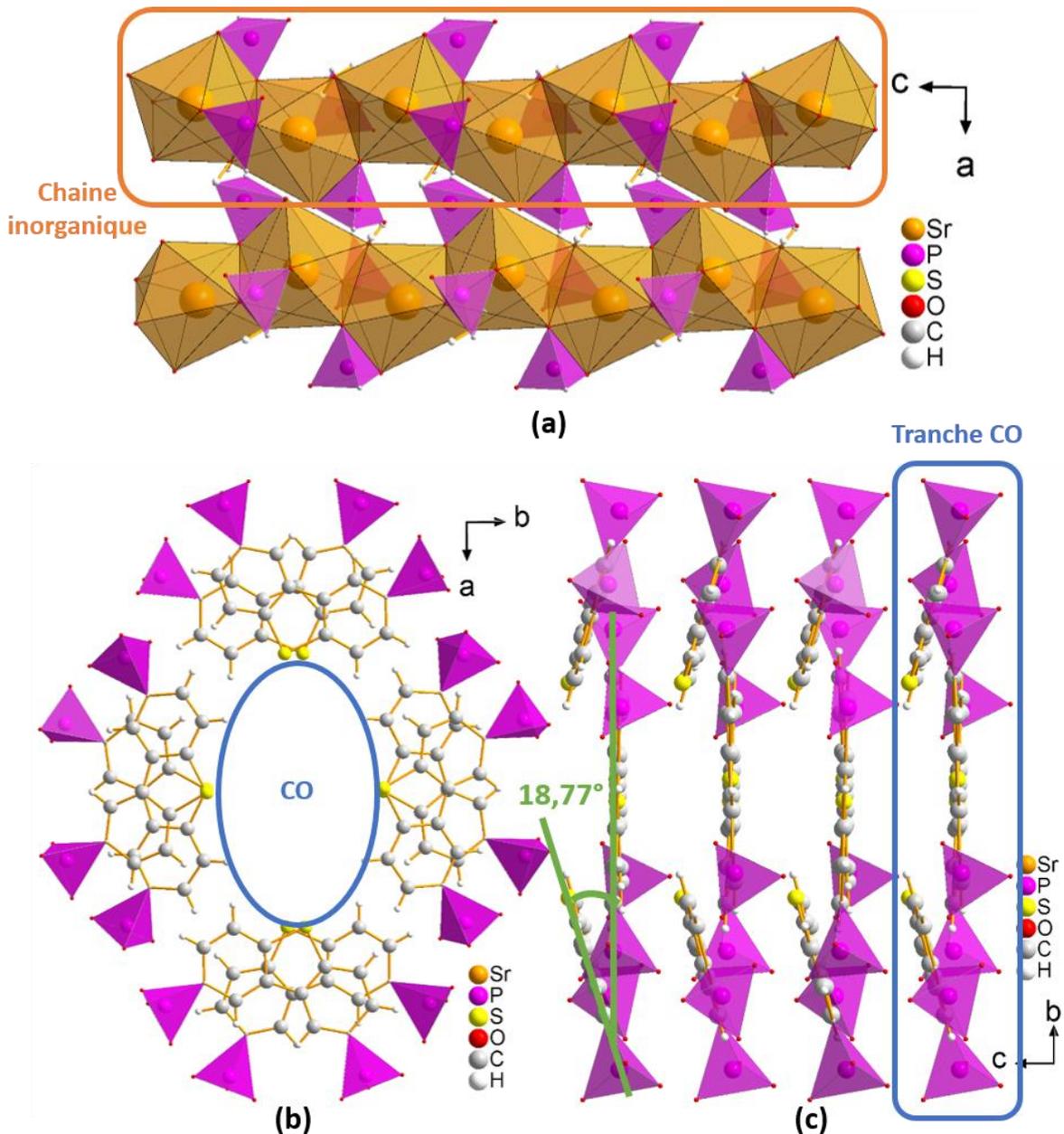


Figure 113°: Projection des réseaux inorganiques en chaînes (a) et du réseau organique (b) et (c) du matériau Sr-4,9DBZ

Le réseau organique constituant les canaux vides CO (Figure 113) est formé par 4 molécules organiques. Si l'on considère la tranche du canal CO dessiné sur la Figure 113c, deux ligands PO₃SC₁₂H₆ sur la projection c sont en réalité légèrement inclinés et forment un angle de 18.77° (en vert sur la Figure 113) entre eux. Les atomes de soufre pointent vers l'intérieur du canal et leurs orbitales vacantes participent au remplissage de l'espace vide. De part cette disposition, les soufres ne peuvent générer d'interactions avec les H-C. Cependant, entre chaque tranche CO il existe des interactions de types C-H...C (Figure 114a) qui permettent d'assurer la cohésion du canal et donc de la structure. Les distances correspondant à ces

interactions varient entre 2,7 Å à 3,4 Å en accord avec la littérature. La formation de liaison entre les atomes d'oxygènes de l'acide phosphonique et le cation de strontium provoque une distorsion sur la molécule organique. Cette faible distorsion est visible (Figure 114) sur l'angle P-S-P au sein d'une molécule, pour cette structure il varie de 82,29° à 82,36° alors qu'il était de 82,6° pour la molécule isolée calculé par optimisation de la géométrie sur le logiciel Avogadro.

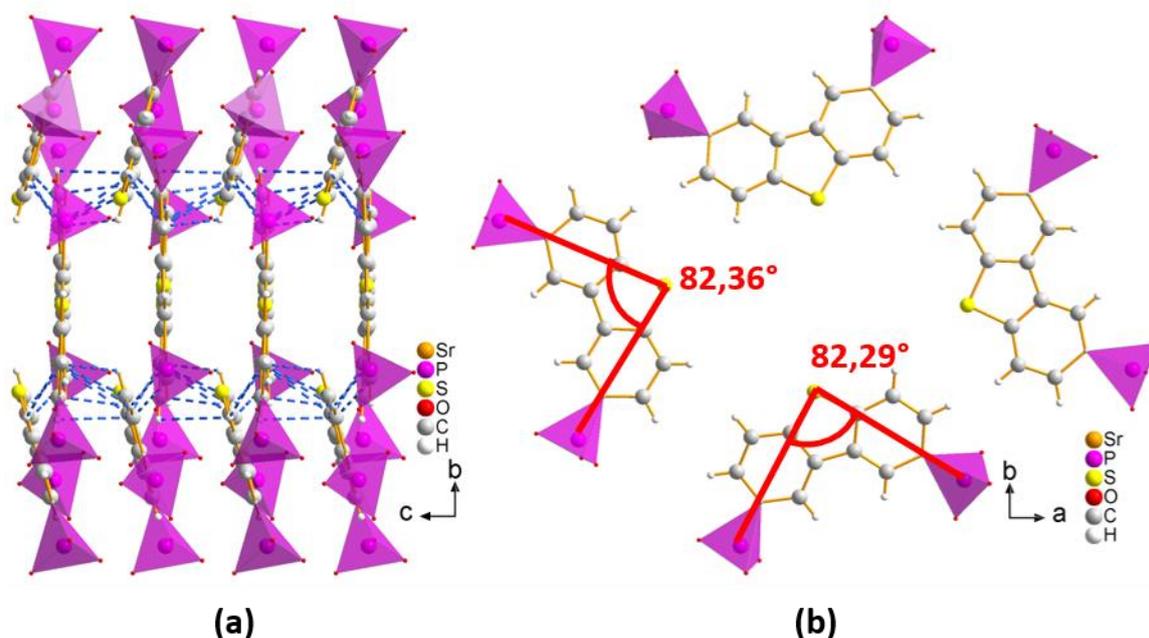


Figure 114°: (a) Projection selon *a* d'un tunnel CO : des interactions intermoléculaires entre tranches CO sont représentées en bleu et (b) modification de l'angle P-S-P entre les différentes molécules organiques

b) Etude structurale du matériau Ba-4,9DBZ

Le matériau Ba-4,9DBZ présente deux motifs inorganiques différents (Figure 115). Le premier se compose de polyèdres $Ba(H_2O)_3O_4$ connectés entre eux par une arête et forme une chaîne qui courent le long de la direction *b*. Les sommets de ces polyèdres sont formés de deux types oxygènes, des molécules d'eau et des oxygènes des phosphonates. La connexion avec les acides phosphoniques est effectuée par la mise en commun d'un sommet d'un tétraèdre PO_3C non déprotoné et d'une arête d'un second tétraèdre PO_3C partiellement déprotoné. Le second motif inorganique forme également des chaînes qui courent selon la direction *b*. Cependant, il se compose de polyèdres BaO_8 qui partagent chacun une arête avec 4 BaO_8 voisins ; la chaîne ainsi constituée est alors double (voir Figure 115). Un tétraèdre PO_3C totalement déprotoné vient s'intercaler entre les chaînes pour assurer leur cohésion avec une

arête commune avec chaque polyèdre. Le second tétraèdre est un acide phosphonique partiellement déprotoné PO_2OHC partageant une arête avec un BaO_8 et pointant vers l'extérieur de la chaîne selon c et $-c$. Les distances des liaisons métal oxygène varient de 2,658 (3) Å à 3,137 (3) Å pour les polyèdres BaO_8 et de 2,656 (5) Å à 2,995 (5) Å pour le polyèdre $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_4$.

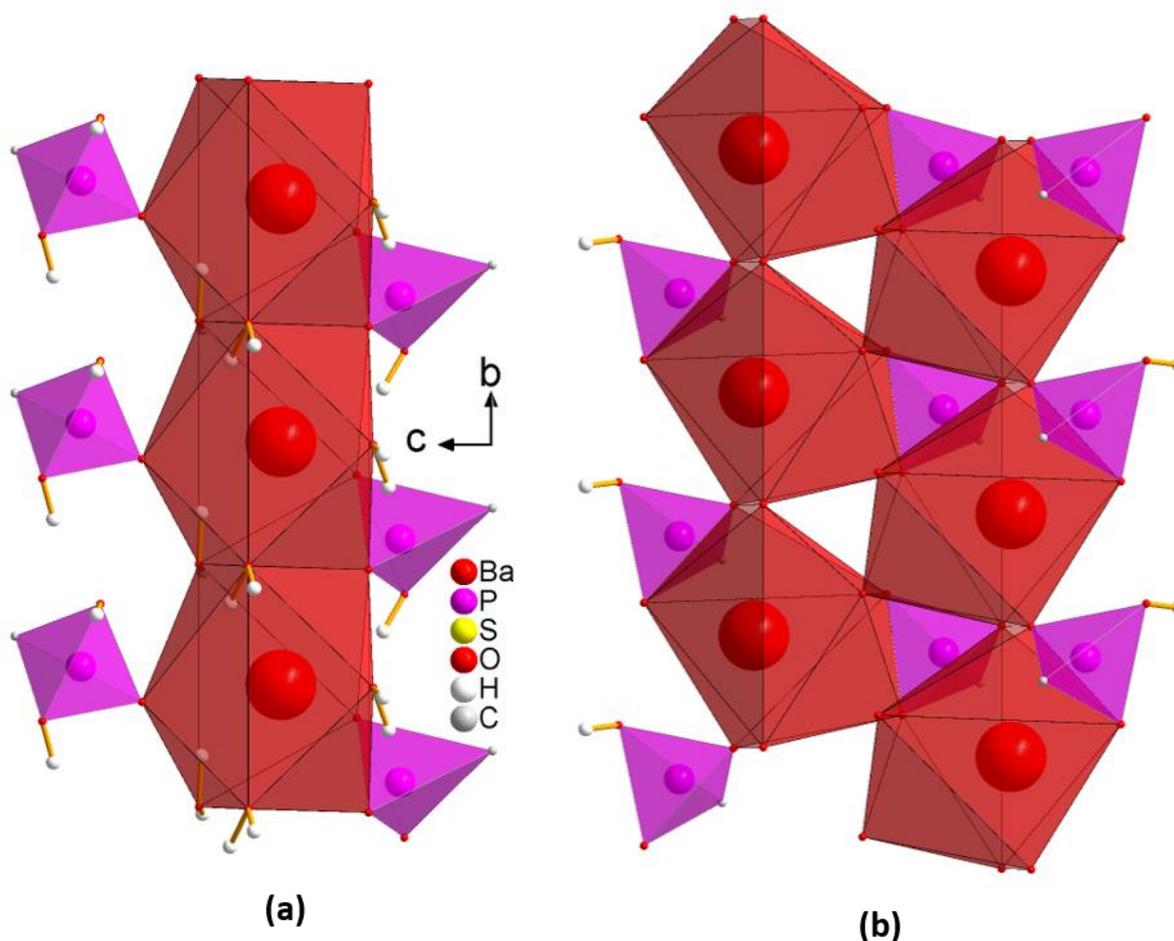


Figure 115: Projection des réseaux inorganiques du matériau Ba-4,9DBZ sur la figure (a) la chaîne de dimère et sur la figure (b) la chaîne inorganique simple

Le réseau organique se compose de 4 motifs C_{12}SH_6 qui se positionnent en face à face deux à deux pour former un canal le long de l'axe b . Ce réseau se compose de deux molécules indépendantes (Figure 116). La première molécule est une acide de formule $((\text{OH})_2\text{OP})\text{-C}_{12}\text{SH}_6\text{-}(\text{PO}_2\text{OH})$ avec un acide non déprotoné et un autre partiellement déprotoné. Cet acide participe à la formation d'un canal, car il est relié à l'axe de rotation 2_1 . Le second acide de formule $((\text{O}_3\text{P})\text{-C}_{12}\text{SH}_6\text{-}(\text{PO}_2\text{OH}))$ possède deux acides phosphoniques partiellement déprotonés reliés par la même opération de symétrie. Cette configuration des molécules

organiques conduit à la formation d'un canal de dimension 9,5420 (58) Å par 4,0684 (54) Å entre les atomes de soufre des molécules organiques. Ce canal est vide, car les doublets non liants des atomes de soufre viennent partiellement combler ce vide. L'angle P-S-P pour ces deux molécules est de 80,57° pour la molécule ((OH)₂OP)-C₁₂SH₆-(PO₂OH) et de 80,52° pour la molécule ((O₃P)-C₁₂SH₆-(PO₂OH)).

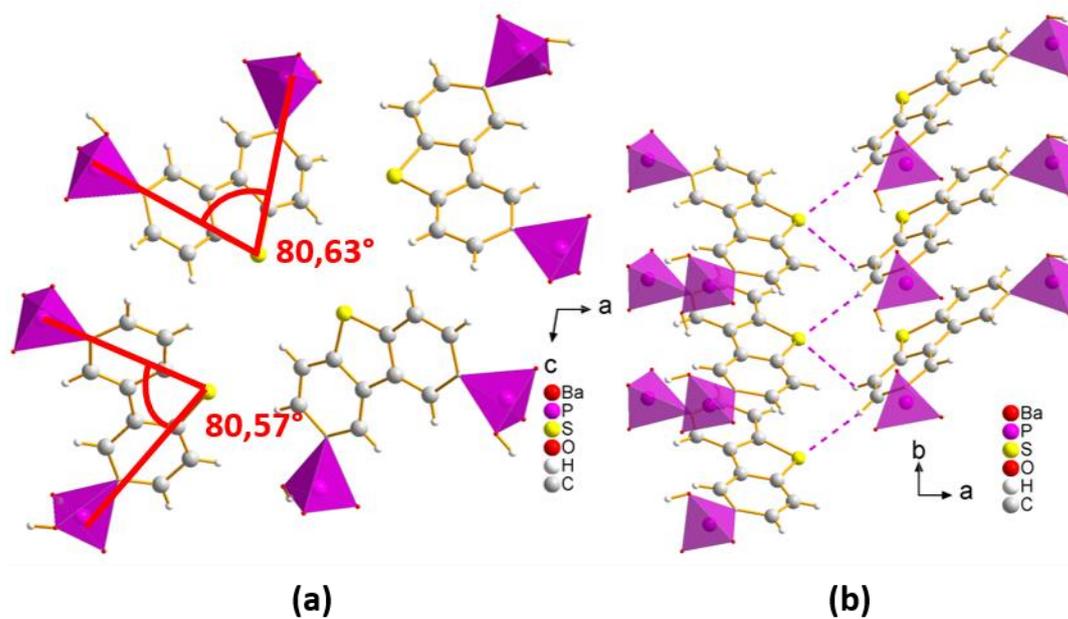


Figure 116°: Projection du réseau organique (a) des angles P-S-P et (b) des interactions intermoléculaires présentées dans le matériau Ba-4,9DBZ

L'ensemble de ces réseaux organiques et inorganiques forment des canaux. Au sein de cette structure, trois types de canaux sont différenciables (Figure 117). Le premier (noté 1 sur la Figure 117) est celui provenant du réseau organique avec les atomes de soufre pointant vers l'intérieur du canal. Le deuxième canal (noté 2 sur la Figure 117) est celui entre les réseaux inorganiques de simples chaînes dans lequel se situent deux molécules d'eau conduisant à des interactions hydrogène. La taille de ce canal est de 5,58 (1) Å par 9,3882 (201) Å. Le dernier pore (noté 3 sur la Figure 117) est obtenu par l'addition des deux réseaux inorganiques et forme une cage vide d'une dimension de 8,8832 (172) Å par 11,8241 (134) Å. La résolution structurale de ce matériau a mis en évidence que ce canal était vide.

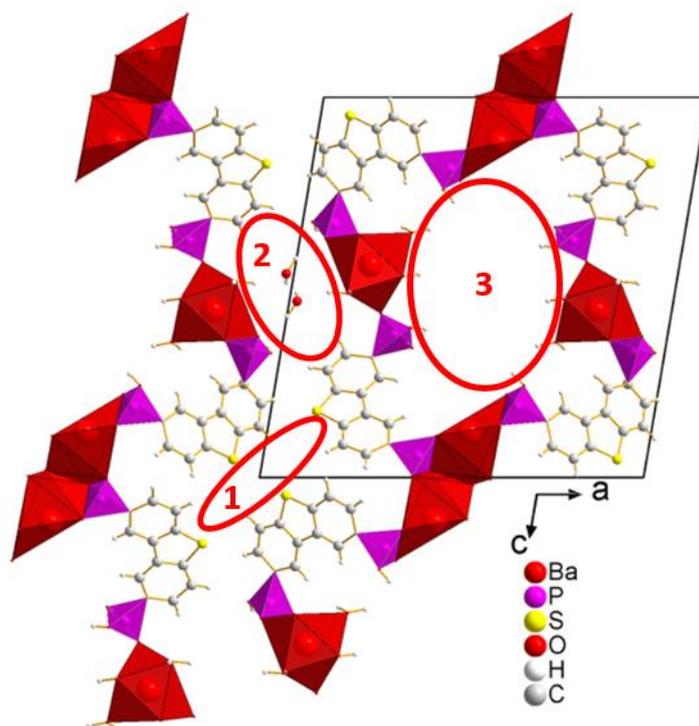


Figure 117°: Représentation des différents canaux présents dans la structure selon la direction *b*

La différence entre les matériaux à base de Sr et de Ba réside tout d'abord dans la nature des polyèdres de coordination (Figure 118) dans les réseaux inorganiques. Le matériau Sr-4,9DBZ ne possède qu'un seul type de polyèdre $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_6$, tandis que la structure Ba-4,9DBZ possède deux types de polyèdres BaO_8 et $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_4$. La diversité des polyèdres de baryum comparé au strontium a été décrite par O.Gagné⁶⁸ en 2016 qui a recensé les polyèdres possibles pour les cations de la famille des alcalino-terreux.

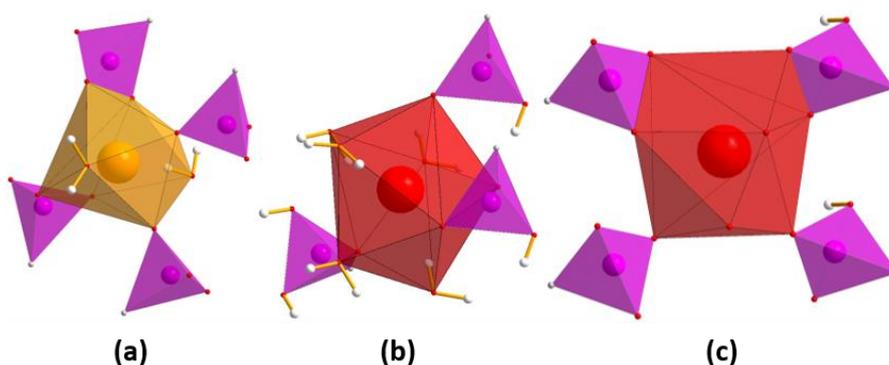


Figure 118: Vue des différents polyèdres de coordination du strontium et du baryum qui sont présents dans les matériaux Sr-4,9DBZ (a) et Ba-4,9DBZ (b) et (c)

Cette modification de la coordination des cations modifie de ce fait le réseau organique de chaque matériau. Le matériau Sr-4,9DBZ forme des canaux où 6 molécules organiques sont impliquées, tandis que pour le matériau Ba-4,9DBZ les canaux sont constitués de 4 molécules.

Cependant, ces matériaux possèdent un point commun. Les molécules organiques présentent deux sites d'accroches correspondant aux deux acides phosphoniques. Chaque molécule est connectée à deux plans de motifs organiques. Ces accroches sur deux plans de molécules organiques forment un angle par l'inclinaison du motif de $18,77^\circ$ pour Sr-4,9DBZ et de $39,92^\circ$ pour Ba-4,9DBZ (Figure 119). La variation importante de l'angle entre les molécules provient du nombre de motifs organiques formant les canaux organiques. Plus le nombre de motifs est important, plus l'angle tend à être faible.

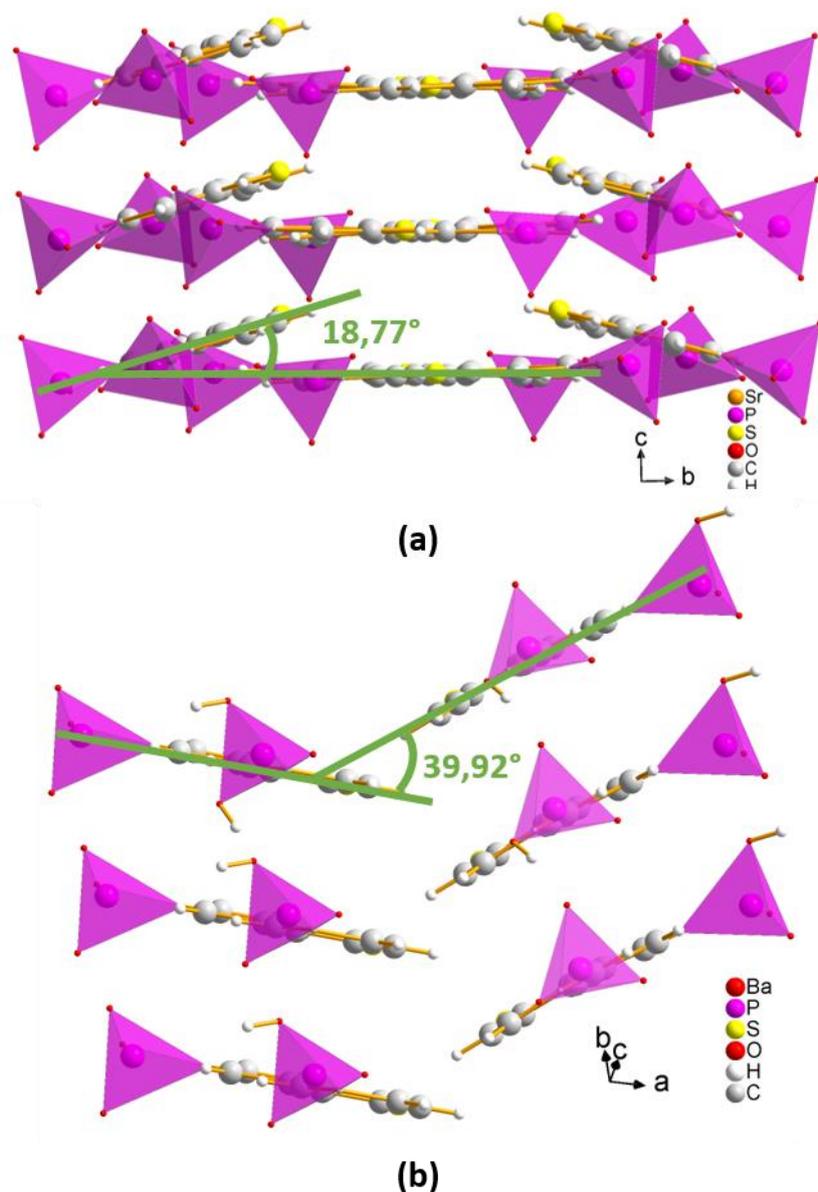


Figure 119°: Projection des angles formés par la position des motifs dibenzothiophène dans les matériaux (a) Sr-4,9DBZ et (b) Ba-4,9DBZ

c) *Étude de l'angle entre les fonctions acides phosphoniques*

L'angle entre les fonctions acides phosphoniques dans les ligands isolés 4,9DBZ et 2,7FMM est rapporté sur la (Tableau 16). Nous avons alors essayé de quantifier l'incidence de l'environnement inorganique sur cet angle dans nos différents matériaux hybrides. Concernant les matériaux provenant de la famille 4,9DBZ, l'angle P-S-P est plus important pour Sr-4,9DBZ avec $82,29^\circ$ contre $80,57^\circ$ pour le matériau Ba-4,9DBZ. Entre les différents composés de la famille 2,7FMM l'angle d'ouverture entre les acides phosphoniques et le carbone portant les groupements méthyles varient entre $148,12^\circ$ à $149,10^\circ$. Cette faible variation indique certainement une plus forte rigidité de la molécule 2,7FMM par rapport à la 4,9DBZ.

d) *Analyses thermogravimétriques*

L'étude thermogravimétrique de Sr-4,9DBZ (Figure 120) montre que dès 30°C , le matériau commence à perdre en masse. On observe une perte jusqu'à 120°C qui peut être associée à la déshydratation du matériau, 10,67 % expérimental contre 6,83 % attendu en théorie. Cette différence s'explique par la structure de ce matériau en canaux ou des molécules d'eau non cristallisées peuvent s'insérer. De l'eau s'accumule dans la structure et explique la perte plus importante. Le matériau Sr-4,9DBZ présente une stabilité jusqu'à 300°C avant décomposition. Le matériau se décompose ensuite jusqu'à 670°C pour former du $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ avec une perte théorique de 46,77 % pour 46,40 % en expérimentale confirmée par la DRX.

L'analyse thermogravimétrique du matériau Ba-4,9DBZ met en évidence que le matériau présente une perte de masse de la température ambiante jusqu'à 130°C de 6,99 % contre 6,97 % attendus en théorie et confirme le nombre de molécules d'eau présentes dans la structure. Le matériau se décompose à partir de 300°C . La perte totale est de 39,85 % en expérimental contre 42,73 % en théorique pour la formation de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ confirmé par diffraction des rayons X. Cette différence s'explique par le fait que le matériau stocke de l'eau dans les canaux. Une augmentation de la quantité d'eau à l'intérieur de ces canaux modifie la perte de masse finale du matériau.

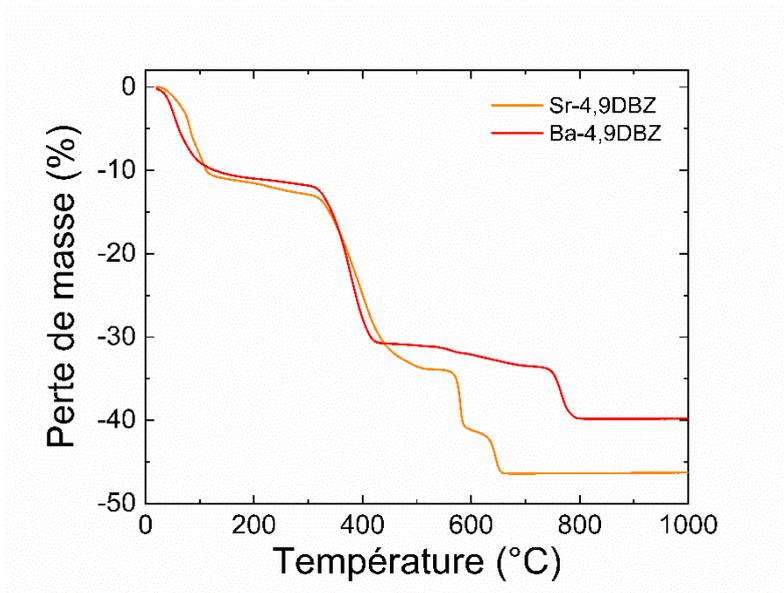


Figure 120°: Courbes ATG des matériaux Sr-4,9DBZ (orange) et Ba-4,9DBZ (rouge) présentant une perte de masse continue après déshydratation

e) Analyse élémentaire

Les mesures des analyses élémentaires des différents matériaux sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les résultats des mesures d'analyses élémentaires des matériaux obtenues à partir du précurseur 4,9DBZ sont conformes aux calculs expérimentaux des formules chimiques basés sur les études structurales.

Tableau 22°: Tableau récapitulatif des pourcentages d'hydrogène et de carbone expérimentaux comparés aux calculs théoriques

	% carbone		% hydrogène		% soufre	
	% théo	% exp	% théo	% exp	% théo	% exp
Sr-4,9DBZ	31,24	30,85	2,51	2,72	6,95	6,64
Ba-4,9DBZ	27,96	27,67	2,35	2,07	6,22	6,10

C. Propriétés de luminescence

L'étude des propriétés optiques des différents matériaux présentés dans ce chapitre a été réalisée. Cette étude a pour but de déterminer l'influence du cation inorganique non luminescent sur les propriétés optiques du matériau selon l'arrangement des polyèdres de coordination.

1. Absorbance

a) Matériaux provenant de la famille du 2,7FMM

Les études d'absorbance ($\lambda=266$ nm) de cette famille de matériaux sont présentées sur la Figure 121. Les spectres d'absorbance normalisés du ligand et des matériaux hybrides mettent en évidence la présence de bandes similaires à 285 nm et 310 nm. Cette similitude démontre que l'absorbance du matériau dans cette région provient du précurseur organique. Cependant, on observe la présence d'une bande dans la région des UV profond autour des 270 nm pour les matériaux hybrides que l'on ne retrouve pas pour le précurseur organique. Le tracé des mesures d'absorbance dans la région du visible (400-800 nm) met en évidence l'absence de raies d'absorption.

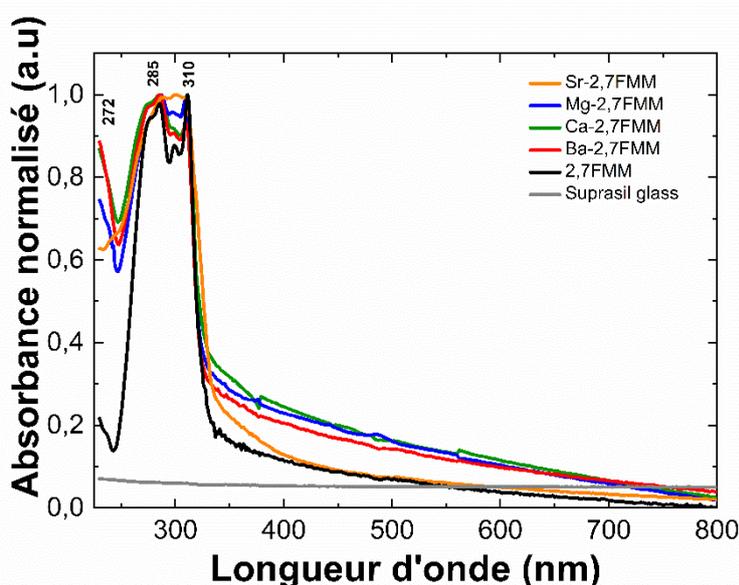


Figure 121°: Tracé des courbes d'absorbance des matériaux hybrides et du précurseur provenant de la famille de 2,7FMM avec la présence de bande intense dans la région de l'UV

L'absorbance de cette famille de matériaux a mis en évidence une gamme spectrale similaire à celles des dérivées du fluorène^{118,127} vu dans le chapitre précédent, qui est compris entre 250nm et 400nm. Cette étude démontre que le motif fluorène est prédominant sur les propriétés d'absorption.

b) Matériaux provenant de la famille 4,9DBZ

L'absorbance de la famille de précurseur provenant de la famille 4,9DBZ est représentée sur la Figure 122. Ces mesures révèlent la présence d'une large bande intense

dans la région UV qui peut être attribuée aux transitions π à π^* ¹²⁰. Une autre bande proche de la région du visible intense est attribuée à aux transitions n à π^* autour de 321 nm. La superposition des spectres d'absorbance normalisés met en évidence la présence d'un décalage du ligand vers le bleu comparé aux autres matériaux hybrides de cette famille. L'étude de cette famille permet aussi de prouver que les propriétés d'absorbance sont majoritairement apportées par le précurseur organique.

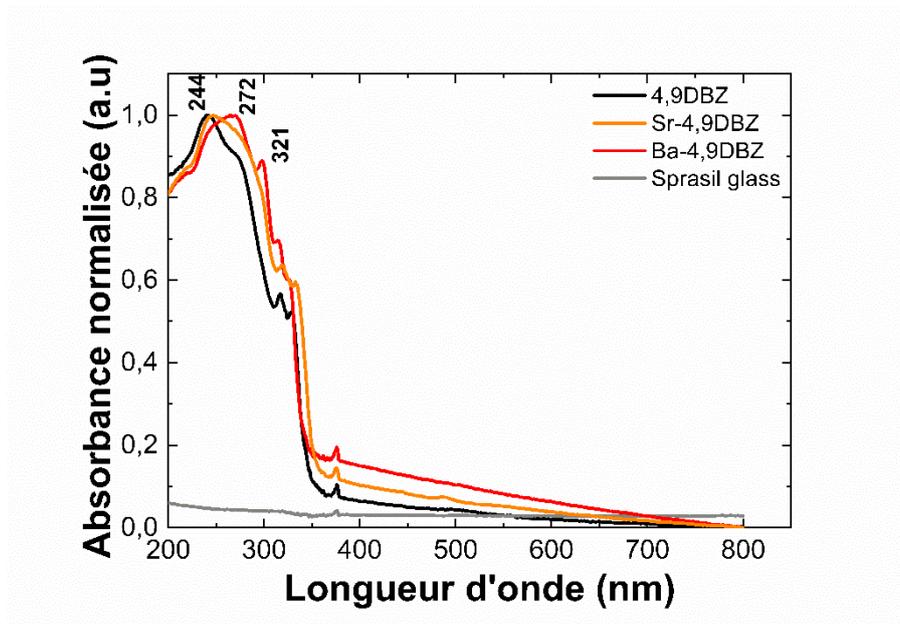


Figure 122°: Tracé des courbes d'absorbance des matériaux et du précurseur issu de la famille du 4,9DBZ avec le décalage des matériaux hybrides comparé au précurseur organique

2. Photoluminescence

a) Photoluminescence des matériaux de la famille 2,7-FMM

Les mesures de photoluminescence des matériaux de cette famille ont été réalisées en deux parties (Figure 123). La première mesure est comprise entre 300 nm à 600 nm sans filtre. Puis, la seconde mesure est réalisée avec un filtre coupant à la longueur d'onde de 450 nm et pour une longueur d'onde qui varie de 400 nm à 900 nm. Le tracé des courbes de photoluminescence met en évidence deux bandes d'émissions. La première bande d'émission dans le domaine de l'UV et une seconde bande d'émission faible et large dans la gamme de visible.

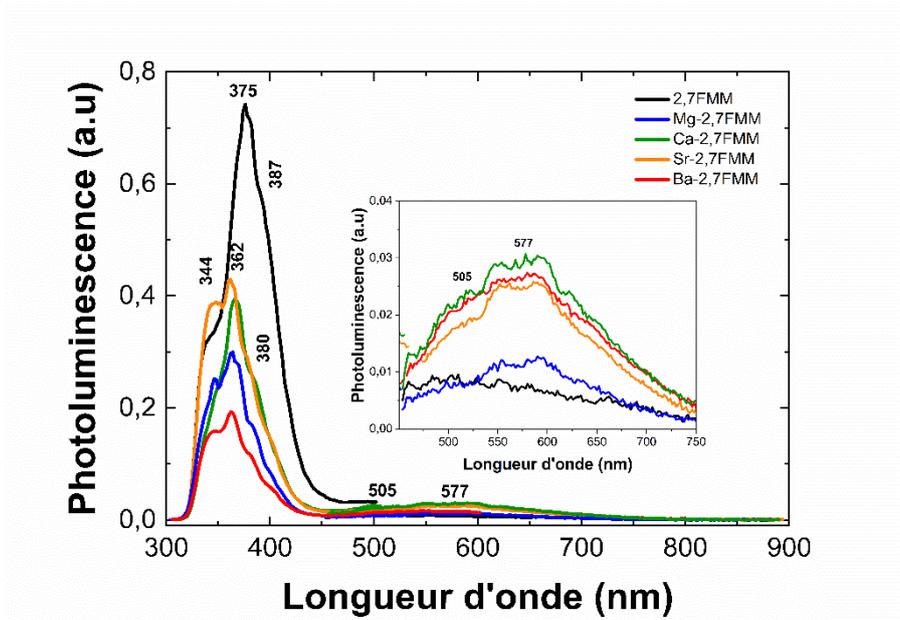


Figure 123 : Représentation des courbes de photoluminescence de la famille du précurseur 2,7FMM et un agrandissement de la région du visible pour les larges bandes d'émissions

La normalisation des courbes démontre que la bande d'émission du ligand à 375 nm est plus intense pour le précurseur comparé aux matériaux hybrides, tandis que la bande large entre 505 nm et 577 nm pour le précurseur organique est plus faible que pour les matériaux hybrides. Des études précédentes⁶¹ au laboratoire ont montré que cette particularité est déjà observée pour les différentes familles de matériaux. Les raies d'émission du ligand présentent un décalage vers le bleu dans la région UV et inversement pour le domaine du visible comparé aux matériaux hybrides de cette famille. Ces mesures mettent en évidence que la formation d'un matériau hybride pour cette famille n'ajoute pas de bandes supplémentaires au vu de la modification structurale. D'après d'autres études¹¹⁹ présentes dans la littérature sur les dérivées du fluorène, la bande d'émission dans la gamme de l'UV est assimilée à une émission de fluorescence. La seconde bande dans le domaine du visible est considérée comme une émission de phosphorescence.

b) Photoluminescence des matériaux de la famille 4,9-DBZ

Les mesures de photoluminescence de cette famille (Figure 124) présentent une bande fine et intense à 363 nm pour les matériaux hybrides, ainsi que le précurseur organique dans la région UV. Ensuite, une seconde large bande est présente entre 450 nm et 800 nm pour cette famille de matériaux. La superposition des courbes de photoluminescence met en

évidence un décalage du ligand vers le rouge comparé aux matériaux hybrides. La bande d'émission du ligand présente à 708 nm pour le précurseur organique se trouve décalée à 580 nm pour les matériaux hybrides. La comparaison des matériaux hybrides entre eux démontre que le matériau Ba-4,9DBZ possède une bande d'émission de photoluminescence accrue par rapport aux autres matériaux.

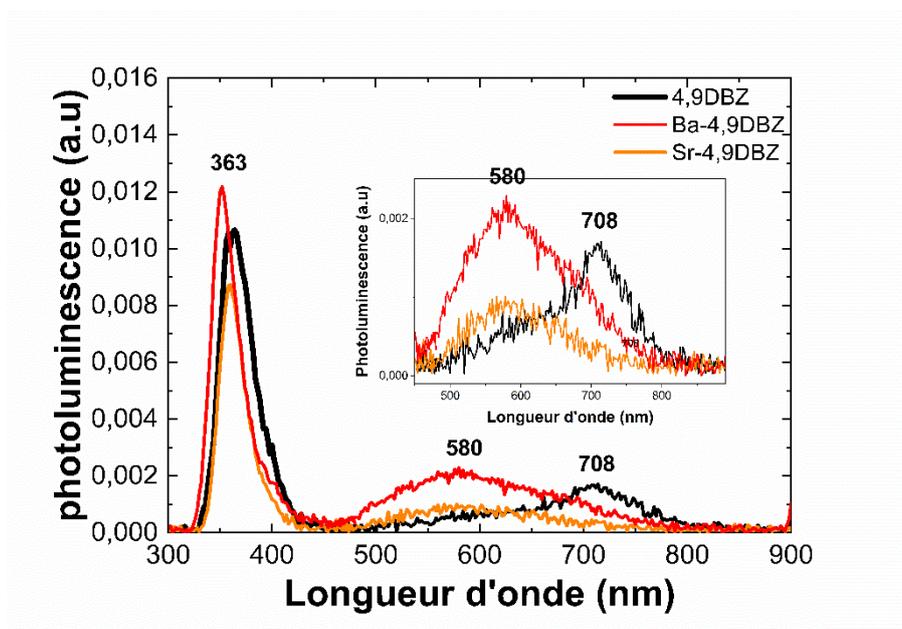


Figure 124°: Représentation des courbes de photoluminescence de la famille du précurseur 4,9DBZ et un agrandissement de la région du visible pour les larges bandes d'émissions

D. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons pu mettre en évidence que les matériaux de la famille du précurseur 2,7FMM se divisent en deux parties. La première regroupe les cations de faibles rayons atomiques (Mg et Ca) qui cristallisent tous deux dans un groupe d'espace monoclinique. Le second groupe comprend les matériaux Sr-2,7FMM et Ba-2,7FMM qui possèdent des structures isotypes. L'étude des paramètres de mailles a mis en évidence une augmentation du volume de 262,76 (6) Å³ pour le matériau au baryum qui possède un volume plus important. Le cation régit ainsi les distances intermoléculaires dans le réseau organique avec des distances entre les phosphores de différentes molécules passant de 6,0230 (7) Å à 6,57757 (14) Å entre Sr-2,7FMM et Ba-2,7FMM. Ces deux matériaux forment des canaux dans lesquels s'insèrent des molécules d'eau jouant un rôle structurant. Les études

thermogravimétriques ont mis en évidence que les matériaux hybrides possèdent une stabilité thermique jusqu'à 430 °C une fois déshydratés.

La seconde famille de matériaux Sr-4,9DBZ et Ba-4,9DBZ présente des structures constituées de canaux. Le matériau Sr-4,9DBZ cristallisent dans un groupe d'espace orthorhombique *Pccn* avec la présence de deux types de canaux. Le premier est composé des réseaux inorganiques et le second se compose des motifs aromatiques. Une mesure sur synchrotron a été nécessaire pour localiser les molécules d'eau présentes dans les canaux organiques. Le deuxième matériau Ba-4,9DBZ présente une structure avec trois canaux différents. Le canal organique et le canal inorganique ne présentent pas de molécules d'eau à l'intérieur. Cependant le troisième canal organique/inorganique possède des molécules d'eau. Les études thermogravimétriques ont mis en évidence que ces deux matériaux se déshydratent dès la température ambiante.

La dernière partie de ce chapitre a démontré que les propriétés optiques de ces 6 matériaux proviennent exclusivement du réseau organique. Les mesures de photoluminescence ont montré que la bande aux alentours de 300 nm est plus intense pour le précurseur organique comparé aux matériaux hybrides pour la famille 2,7FMM.

Cette étude sur les matériaux bifonctionnels a permis de montrer que la modulation de l'angle entre les deux acides phosphoniques influe sur la structure du matériau final. Suite à ces résultats, des recherches futures impliquant des cations de la famille des métaux de transition permettraient de voir l'influence de ces derniers sur la formation des canaux et leur impact sur leur organisation au sein du matériau.

Chapitre 5

V. Chapitre 5

Le chapitre précédent a mis en évidence que des molécules organiques coudées portant deux fonctions acides phosphoniques peuvent permettre l'obtention de matériaux formant des structures poreuses. Dans ce chapitre nous allons étudier l'influence du changement du cation par un métal divalent pour l'obtention de telles structures. De plus, de précédentes études⁶¹ ont montré que les métallophosphonates de zinc¹²⁸⁻¹³¹ développaient des propriétés optiques intéressantes (émission induite par agrégation, émission exacerbée par agrégation...)^{132,133}. L'utilisation d'un métal de zinc s'explique par sa configuration électronique $3d^{10}$, son absence d'émission spécifique dans l'étude des propriétés de photoluminescence et les différentes coordinations que ce cation peut générer. Le zinc divalent possède trois types de coordinations possibles¹³⁴ (octaédrique, tétraédrique et pyramidale) ce qui lui confère de nombreuses possibilités lors de la cristallisation. Le choix de ce cation s'explique aussi par le fait qu'il est transparent dans le domaine du visible ainsi que son faible coût.

La molécule sélectionnée est l'acide 4,9-dibenzothiophène¹³⁵⁻¹³⁸ phosphonique utilisée au chapitre précédent (Figure 125) qui est une hétéromolécule plane contenant un atome de soufre avec deux cycles aromatiques. Cette aromaticité permet d'améliorer sa cristallinité et d'augmenter sa stabilité thermique du précurseur organique. La présence d'un atome de soufre possédant des paires libres permet la présence d'interactions entre les molécules. La position des acides phosphoniques génère la création d'un angle entre phosphore soufre phosphore de 82.6° qui peut contraindre le matériau hybride à cristalliser sous forme de canaux ou chaînes.

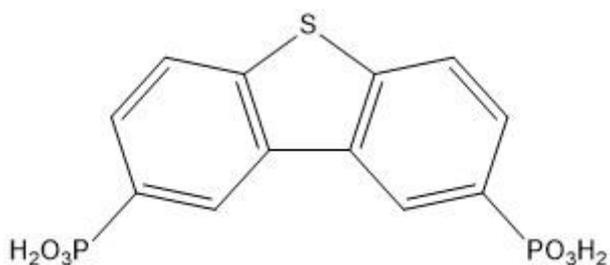


Figure 125°: Formule développée de l'acide 4,9-dibenzothiophène phosphonique

Ce chapitre sera divisé en cinq parties. La première partie concerne la synthèse du matériau hybride ainsi que l'optimisation de la synthèse pour garantir l'homogénéité

chimique et structurale de l'échantillon étudié. La deuxième partie portera sur l'étude structurale du matériau anhydre $Zn(P_2O_4(OH)_2SC_{12}H_6)$ sur monocristal qui présente une structure poreuse de type nid d'abeille. La troisième partie consistera à étudier les propriétés thermiques du matériau par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X en température sur poudre. La quatrième partie de ce chapitre se concentrera sur l'étude des interactions extramoléculaires dans le matériau impliquées dans la cohésion de la structure cristalline. Enfin la dernière partie se focalisera sur les propriétés optiques du matériau.

A. Synthèse

1. Synthèse du matériau Zn-4,9DBZ

La synthèse de ce matériau hybride a été réalisée par voie hydrothermale en chauffage conventionnelle (Tableau 23). De nombreuses tentatives de synthèses ont été effectuées en modifiant les consignes de température, la durée des cycles ainsi que la présence d'urée. Les conditions optimales pour l'obtention de ce matériau consistent à ne pas utiliser d'urée lors de la synthèse. Les acides phosphoniques se déprotonent partiellement avec le chauffage. À la suite de cela les synthèses ont été reproduites en micro-ondes pour l'obtention d'une poudre homogène.

Afin d'étudier les propriétés thermiques de ce matériau par diffraction des rayons X par la poudre sans les broyer afin d'éviter la dégradation de la structure, la synthèse a été reproduite par micro-ondes afin de réduire la taille des cristallites. L'homogénéité des échantillons réalisés par synthèses micro-ondes et hydrothermales classique a été confirmée par diffraction des rayons X par la poudre (Annexe). L'imagerie par microscope électronique à balayage a permis de visualiser que les synthèses micro-ondes forment des cristaux de plus petites tailles et plus homogènes en taille que les synthèses obtenues en synthèses hydrothermales. Les cristaux obtenus par synthèses micro-ondes (Figure 126) ont des tailles qui varient de 10 à 40 μm tandis que les cristaux obtenus par synthèse hydrothermale varient de 50 à 120 μm . Cependant la différence de mode de synthèse ne modifie pas le faciès des cristaux qui forment des aiguilles.

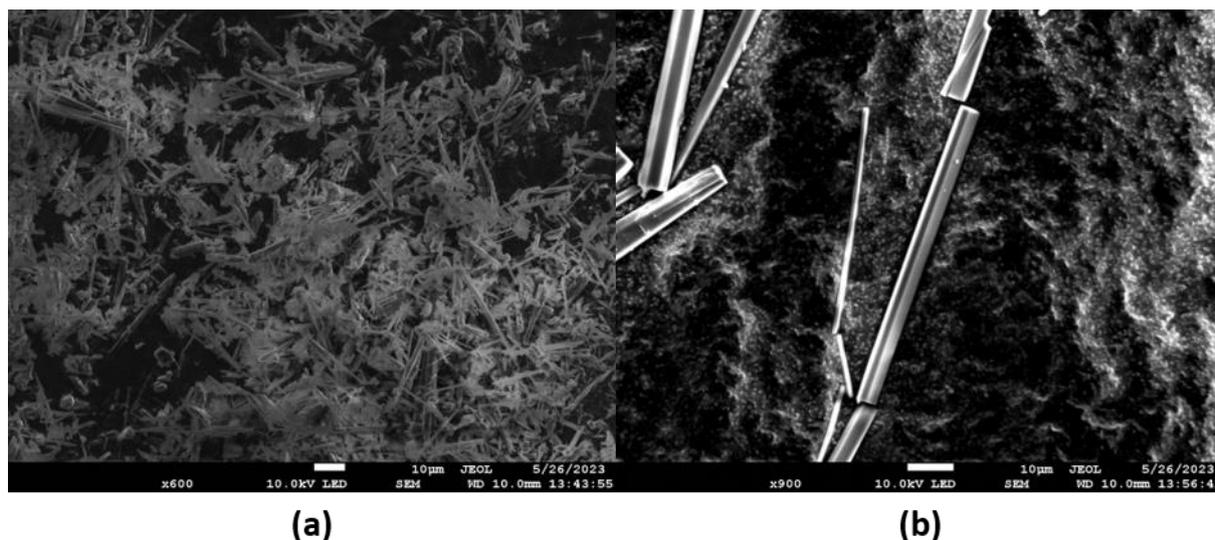


Figure 126 : image (a) cristaux obtenus par synthèse micro-ondes et (b) cristaux obtenus par synthèse hydrothermale

Tableau 23 : Protocole de synthèse du matériau Zn-4,9DBZ

Ligand	Précurseur	Cycle thermique	Matériau final
	$((\text{PO}(\text{OH})_2)_2\text{C}_{12}\text{SH}_6)$ (0,03g, 0,087mmol, 1éq) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,052g, 0,174mmol, 2éq)	20 h TA — $160^\circ\text{C}/20\text{ h}$ — 24 h TA	$\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SC}_{12}\text{H}_6)$ Zn-4,9DBZ

2. Analyse élémentaire

Les différentes mesures d'analyse élémentaire pour ce matériau ont montré que les pourcentages ne sont pas en accord avec le matériau anhydre. L'étude de la structure suivante a mis en évidence la présence d'eau résiduelle dans les canaux. Les calculs des pourcentages ont été de nouveau réalisés en tenant compte d'une molécule d'eau dans la structure et confirment l'hypothèse de la présence d'eau. Le tableau ci-dessous répertorie les pourcentages expérimentaux et théoriques en fonction de la présence ou non d'eau.

Tableau 24°: Pourcentage élémentaire du matériau anhydre et du matériau hydraté

	% théorique sans molécule d'eau	% théorique avec une molécule d'eau	% expérimental	Nombre de molécules d'eau expérimentale
Carbone	35.36	33.86	34.40	0.63
Hydrogène	1.98	2.37	2.27	0.75
Soufre	7.87	7.63	7.53	1.01

B. Étude structurale

La résolution structurale de ce matériau (Figure 127) a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal avec une micro-source au cuivre car ce matériau est constitué d'éléments légers. Le tableau ci-dessous comporte les données cristallographiques (Tableau 25 : Données cristallographiques du matériau Zn-4,9DBZ) du matériau de formule $Zn(P_2O_4(OH)_2SC_{12}H_6)$.

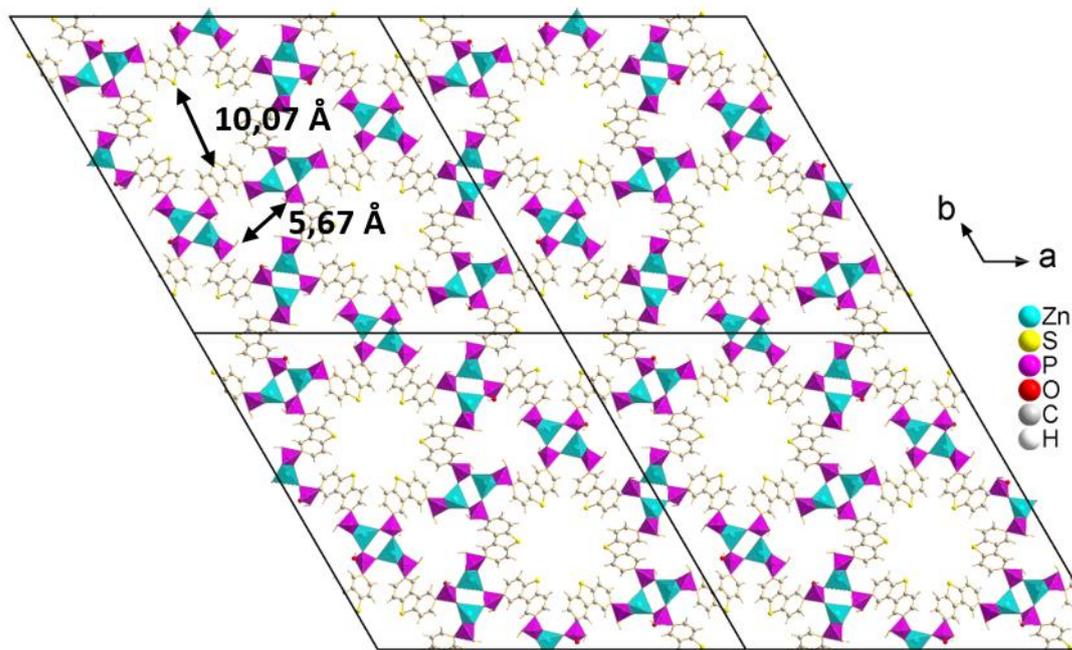


Figure 127 : Projection de la structure en canaux du matériau Zn-4,9DBZ selon la direction c avec la représentation de la taille des différents canaux

Tableau 25 : Données cristallographiques du matériau Zn-4,9DBZ

Acronyme	Zn-4,9DBZ
Formule brute	Zn(P ₂ O ₄ (OH) ₂ SC ₁₂ H ₆)
Température (K) d'enregistrement	293
M (g/mol)	407,55
Groupe d'espace	R-3
<i>a</i> (Å)	40,7391 (8)
<i>b</i> (Å)	40,7391 (8)
<i>c</i> (Å)	5,0842 (10)
α, β, γ (°)	90, 90, 120
Z	18
<i>v</i> (Å ³)	7307,6 (3)
ρ (g/cm ³)	1,667
μ (mm ⁻¹)	5,401
λ (Å)	1,54184
2 θ (°)	3,736-75,474
Nombre de réflexions indépendantes	7556
Complétude	99,97
Redondance	8,6
Nbre de paramètres affinés	202
R pondéré	24,04
R[F ² >2 σ (F ²)]	10,46
R _{int}	4,26
S	1,061

Le matériau obtenu possède une structure poreuse en nid d'abeille et il cristallise dans un réseau composé de deux types de canaux^{29,139,140} (Figure 127) de 10,07 (3) Å et de 5,66 (2) Å de diamètre. Le réseau inorganique de ce matériau se compose de tétraèdres ZnO₄ et de tétraèdres PO₂OHC formant des chaînes parallèles à *c* avec une alternance de deux phosphonates pour un tétraèdre ZnO₄ connectés entre eux par les sommets (Figure 128a). Les oxygènes proviennent des acides phosphoniques partiellement déprotonés. Les distances Zn-O varient de 1,8924 (6) Å à 1,9552 (8) Å et les angles O-Zn-O vont de 98° (4) à 116,5° (6). Les

tétraèdres PO_2OHC pointent de part et d'autre de la chaîne selon \mathbf{a} ou $-\mathbf{a}$. La distance séparant les chaînes inorganiques (Figure 128b) les unes des autres est de $5,66 (2) \text{ \AA}$, ce qui explique l'absence de liaisons hydrogène entre ces chaînes. Les canaux de $5,66 (2) \text{ \AA}$ de diamètres sont composés d'un motif $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SC}_{12}\text{H}_6)$ répété six fois pour former les canaux inorganiques. Le proton restant sur les fonctions acides phosphoniques pointe vers l'intérieur du canal.

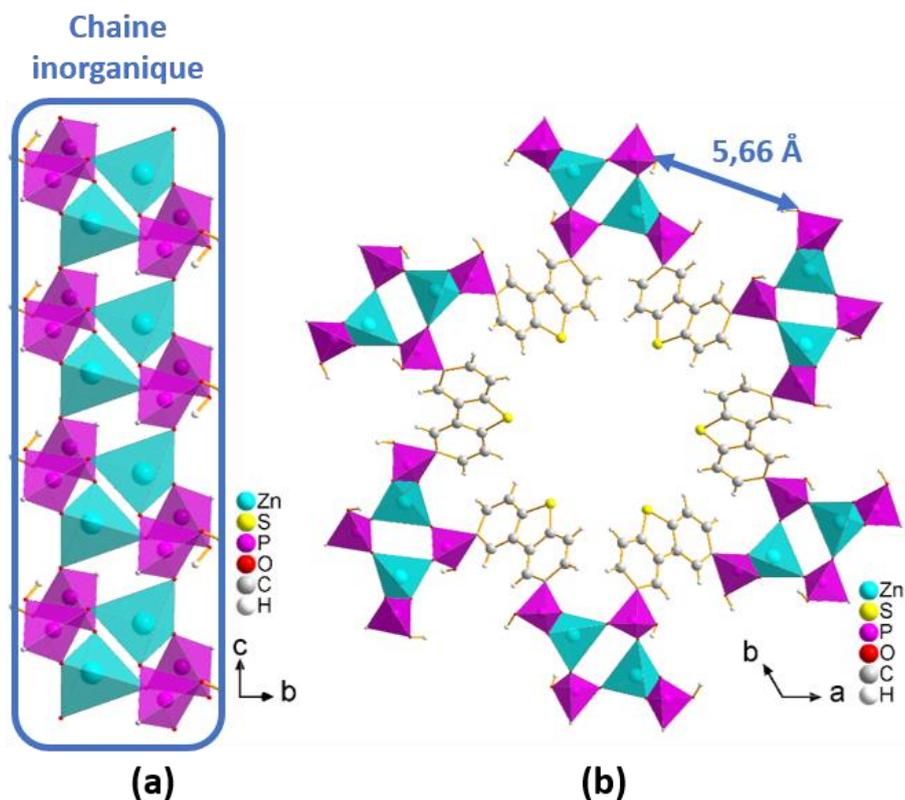


Figure 128: Représentation de (a) la chaîne inorganique selon c et (b) des canaux selon le direction c

Le réseau organique se compose de canaux constitués de six motifs C_{12}SH_6 comme le montre la figure 6. Les molécules organiques formant les canaux organiques ne sont pas perpendiculaires à la direction \mathbf{c} . Les molécules sont légèrement inclinées afin de se connecter à différentes positions de la chaîne inorganique selon \mathbf{c} . La présence de deux fonctions acides phosphoniques permet que chaque molécule organique soit connectée à deux chaînes inorganiques différentes. Les molécules organiques constituent un empilement parallèle les unes des autres selon l'axe \mathbf{c} en formant une colonne organique. Entre ces colonnes les molécules s'organisent en V (Figure 129).

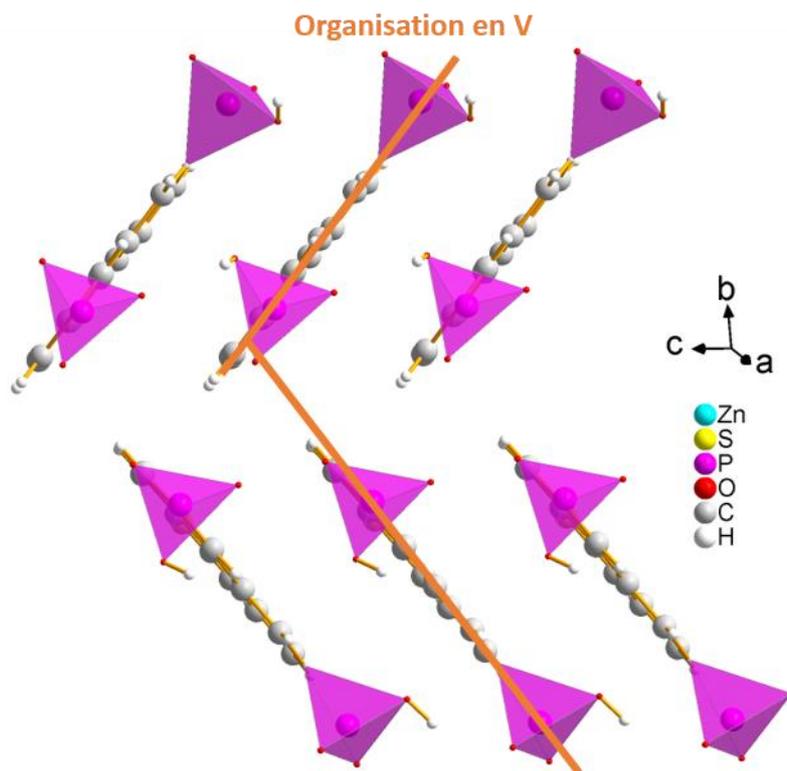


Figure 129°: Projection de l'organisation en V des molécules organiques de différentes colonnes

Les deux acides phosphoniques sur le motif dibenzothiophène forment un angle P-S-P de $80,78^\circ$ qui induit la formation des canaux. Au sein de cette structure on peut distinguer plusieurs types d'interactions intermoléculaires qui varient de $2,7 \text{ \AA}$ à $3,4 \text{ \AA}$ en accord avec la littérature^{105,106,115} et qui sont répertoriées dans le tableau 3. Tout d'abord les liaisons hydrogènes O-H---O (Figure 130b) entre les acides phosphoniques partiellement déprotonés dans l'empilement de motifs dibenzothiophène selon l'axe *c* (Tableau 26). Ensuite dans une colonne il existe une autre interaction de type O-H---C (Figure 130b) entre le proton de l'acide phosphonique et un des carbones constituant le motif C₁₂SH₆. Le dernier type d'interactions (Figure 130) consiste à des contacts C-H---C entre les motifs organiques formant les canaux. Les atomes de soufre ne présentent pas d'interactions intermoléculaires dans la structure pour les distances considérées. De plus, entre $2,7 \text{ \AA}$ à $3,4 \text{ \AA}$, aucune interaction de types C-H---C n'est présente entre les molécules organiques d'une colonne car la distance entre les plans organiques est de $3,5248(6) \text{ \AA}$ (Figure 130).

Tableau 26°: Distances des interactions intermoléculaires dans le matériau Zn-4,9DBZ

Interactions intermoléculaires C-H...C entre les motifs organiques (Å)					
C4---H9-C9	3,326 (6)	C9---H3-C3	3,176 (8)	C3---H10-C10	2,837 (8)
C8---H3-C3	3,319 (5)	C3---H9-C9	3,180 (7)	C9---H2-C2	2,916 (9)
C10---H2-C2	2,863 (9)	C2---H10-C10	2,884 (7)		
Interactions intermoléculaires O-H...O dans une colonne (Å)			Interactions intermoléculaires O-H...C dans une colonne (Å)		
O5---H6A-O6	2,488 (7)	C12---H6A-O6	3,236 (9)		

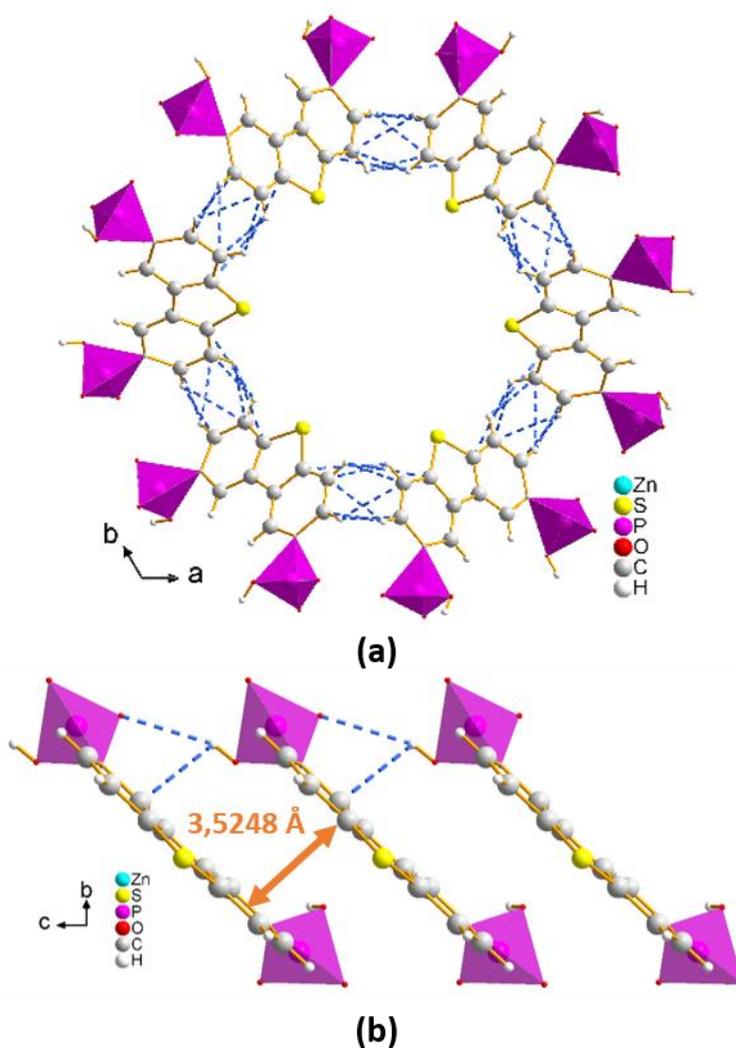


Figure 130°: Représentation des interactions intermoléculaires (a) des motifs dibenzothiophène dans les canaux entre les hydrogènes et (b) des acides phosphoniques partiellement déprotonés

Lors de la résolution structurale de ce matériau au moyen du logiciel Olex2¹⁴¹ un résidu de deux électrons est présent proche des acides phosphoniques partiellement déprotonés. Le tracé des cartes de Fourier¹⁴² (Figure 131, cercle rouge) a mis en évidence que de faibles résidus sont présents dans les différents canaux. Ces résidus sont associés à des molécules d'eau présentes ponctuellement et ne sont pas liés à la structure. Ce résultat est en accord avec les ATG comme nous le verrons plus tard.

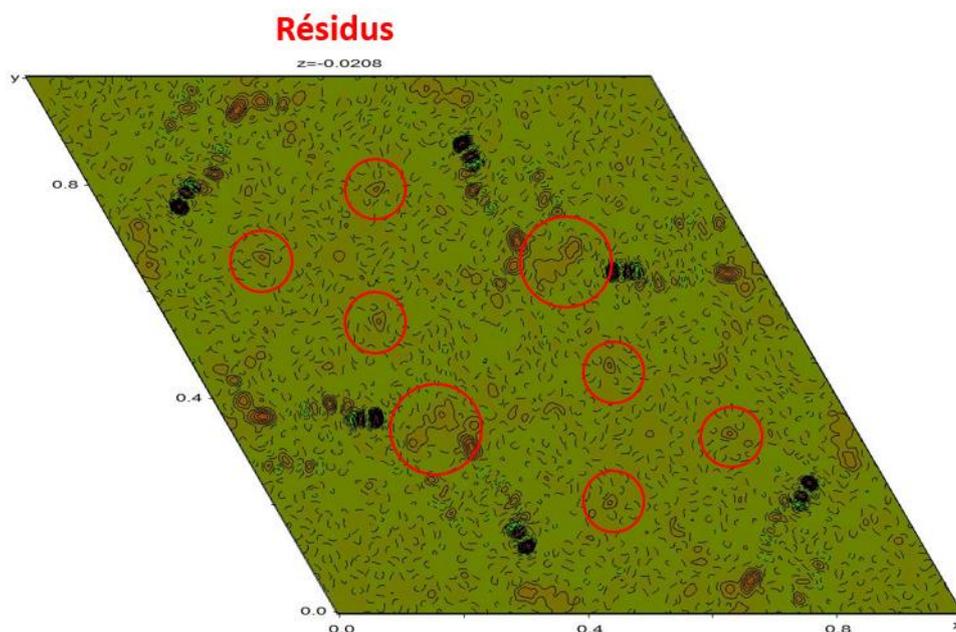


Figure 131°: Coupe d'une carte de Fourier indiquant les présences de résidus dans les canaux

C. Étude thermique

La résolution structurale de ce matériau a mis en évidence la présence de résidus de molécules dans les canaux. Afin de déterminer l'impact de la présence de ces résidus sur la structure de ce matériau, des caractérisations en températures ont été effectuées. Pour commencer, l'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la stabilité du matériau avant décomposition. Puis l'analyse DSC et la diffraction des rayons X par la poudre en température ont permis d'observer si le matériau présentait du polymorphisme.

1. Analyse thermogravimétrique

Les mesures de la perte de masse en fonction de la température ont permis de déterminer la stabilité du matériau Zn-4,9DBZ. Le tracé de la courbe ATG (Figure 132) met en évidence une perte de masse entre la température ambiante et 150 °C correspondant à l'eau présente dans les canaux. Puis le matériau commence à se décomposer à partir de 350 °C jusqu'à 610 °C pour former $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ avec une perte de masse théorique de 47,5 % pour 47,2 % trouvé expérimentalement. La caractérisation par diffraction des rayons X par la poudre (Annexe) du résidu de décomposition obtenue après chauffage a été confirmée comme étant bien $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

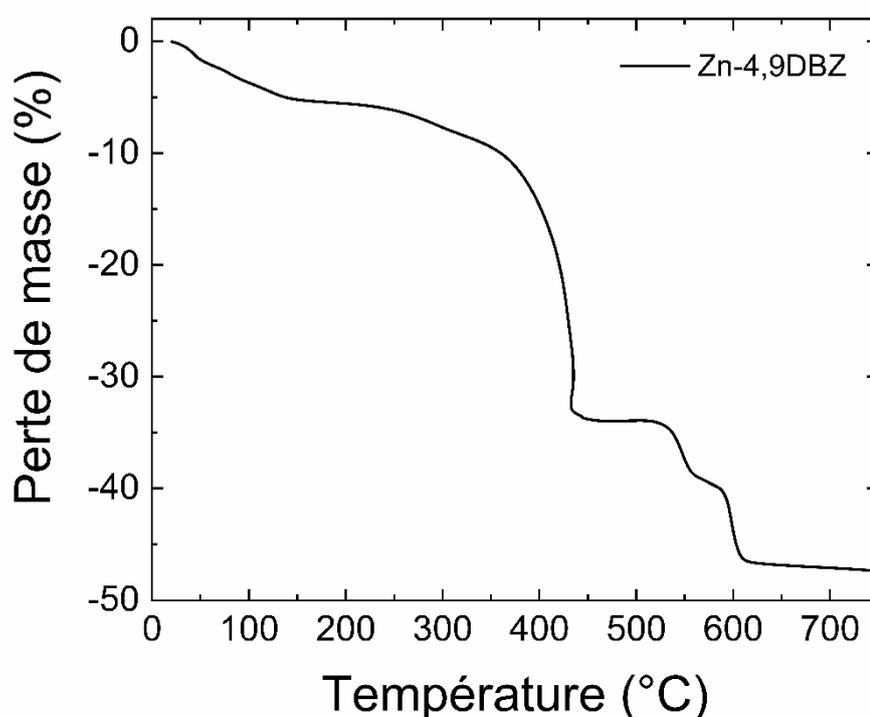


Figure 132°: Courbe d'analyse thermogravimétrique du matériau Zn-4,9DBZ sous air

2. DSC

Le tracé des courbes de calorimétrie à balayage différentiel (Figure 133) a permis de déterminer à partir de quelle température l'eau résiduelle présente dans les canaux s'évacue de la structure et aussi d'observer si ce phénomène était réversible. Une première mesure de 25 °C à environ 120 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min a permis d'observer que les

résidus présents dans les canaux s'évacuent lors du chauffage. Afin d'observer ce phénomène sur une plage de température plus précise, la mesure a été répétée à 10 °C/min. Cette seconde mesure met en évidence que ce phénomène commence à 37 °C et se termine 100 °C à cette vitesse de chauffe. On observe également que lors du refroidissement sous N₂ le matériau ne récupère pas l'eau dans la structure puisque la courbe de refroidissement est plane. Ces résultats sont en accord avec la plage de température trouvée par ATG correspondant à la déshydratation du matériau, le décalage observé à haute température pouvant être expliqué par le mode opérationnel différent pour chaque technique de caractérisation.

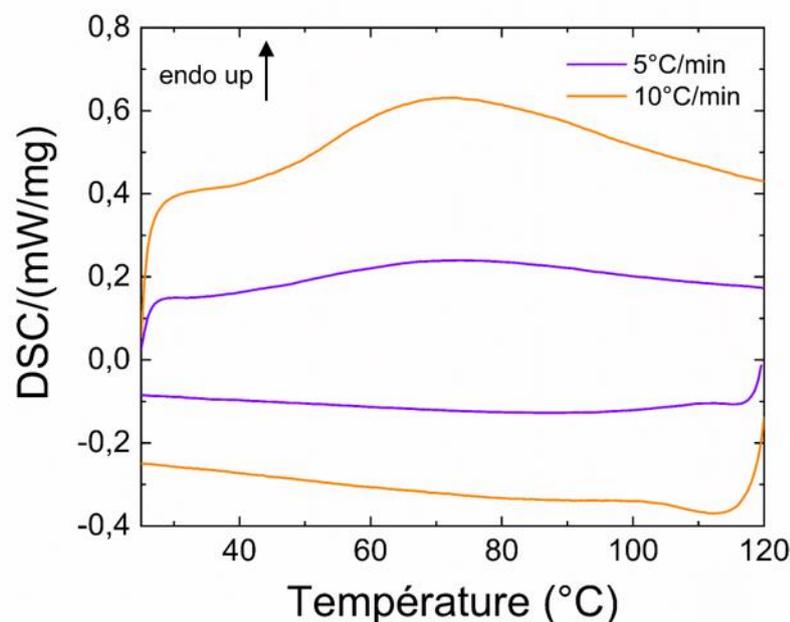


Figure 133°: Courbes des mesures DSC à différentes vitesses de chauffage pour la modification structurale sous N₂

3. Diffraction des rayons X par la poudre en température

Le but de cette caractérisation consiste à évaluer la stabilité thermique de la structure cristalline du matériau anhydre. D'après les résultats des courbes d'analyses thermogravimétriques, il a été possible de déterminer une température maximale pour l'étude du comportement de la structure cristalline en fonction de la température. La première mesure consiste à la réalisation de scans sous air tous les 20 °C, de 30 °C jusqu'à 200 °C. Ces différentes mesures (Figure 134) ont permis d'observer un changement de phases à 60 °C (courbe rouge) (Figure 134) puis une perte de la cristallinité du matériau après 160 °C.

(courbe verte) Suite à cette première caractérisation il a été décidé de réitérer la mesure avec un nouvel échantillon en passant l'incrémentation à un scan tous les 10 °C jusqu'à 120 °C car le matériau perd en cristallinité après 120 °C suivis d'un retour à 30 °C avec la même incrémentation. Cette nouvelle mesure a pour but d'étudier la réversibilité de la transition observée à 60 °C lors de la première étude de diffraction des rayons X en température pour notre matériau.

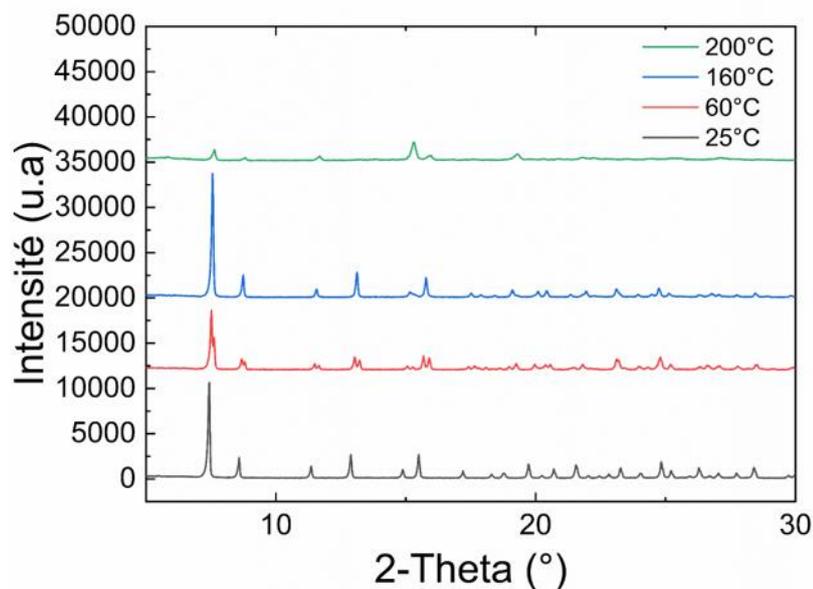


Figure 134°: Diffractogrammes de poudre en température mettant en évidence les différentes phases et la perte de cristallinité jusqu'à 200°C sous air

Cette seconde mesure a permis d'étudier les variations des paramètres de mailles (Annexe) en fonction de la température (Figure 136). L'étude des diffractogrammes (Figure 134) met en évidence que l'eau présente dans le matériau sort de la structure à 60°C ce qui se traduit par la présence d'un dédoublement des raies de diffractions puis retourne dans la structure lors du refroidissement avec un nouveau dédoublement des raies de diffractions à 50°C. Ce phénomène apparaissant au chauffage et refroidissement traduit donc la réversibilité du changement structural en accord avec les diagrammes de diffractions identiques observés à ces températures.

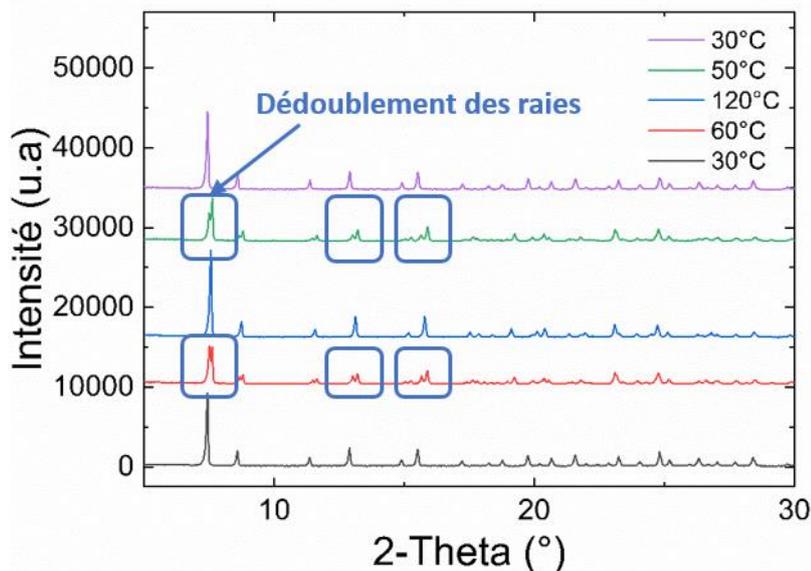


Figure 135°: Diffractogrammes sur poudre montrant la réversibilité du phénomène cristallin

À partir des mesures en températures, les différents scans ont été affinés, à partir des données obtenues sur monocristal, par la méthode de Le Bail (Annexe) afin d’observer l’impact de la température sur les paramètres de mailles (Figure 136) du matériau hybride. Le scan à 60 °C a été affiné avec deux phases différentes, toutes deux correspondant à une maille hexagonale, car il contient le matériau ‘hydraté’ et le matériau anhydre. Lors du chauffage le paramètre c augmente jusqu’à 60 °C en passant de 5,03 (2) Å à 5,19 (4) Å ce qui démontre que les molécules de dibenzothiophène s’espacent les une des autres, tandis que les paramètres a et b diminuent en passant de 41,05 (6) Å à 40,14 (5) Å correspondant à une contraction du canal. Après 60 °C les paramètres ne varient plus et le matériau garde sa cristallinité. Lors du refroidissement les paramètres de maille retournent à leurs valeurs initiales ce qui démontre la réversibilité du phénomène (Figure 136).

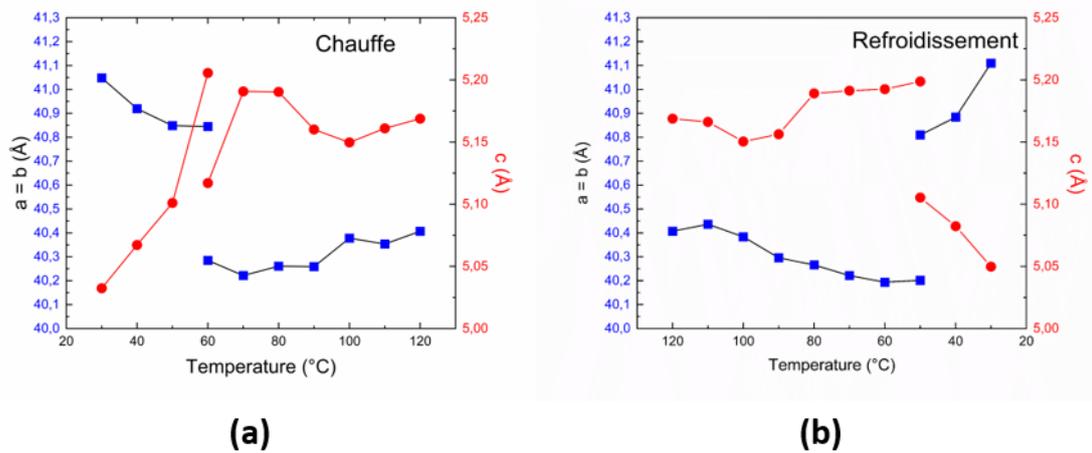


Figure 136°: Tracé de l'évolution des paramètres de mailles (a) lors du chauffage et (b) lors de refroidissement avec en rouge les paramètres c et en bleu mes paramètres a et b

La modification des paramètres de maille s'observe de façon plus significative sur les volumes de la maille hexagonale (Figure 137). Lors du chauffage sur la figure 12a le volume de la maille passe de 7350 (10) Å³ à 7250 (10) Å³ soit une diminution de 100 Å³ entre 30°C et 120°C. Cette diminution correspond à l'expulsion des résidus de la structure cristalline. Lors du refroidissement on observe que le volume de la maille augmente de 100 Å³ confirmant la réversibilité du phénomène.

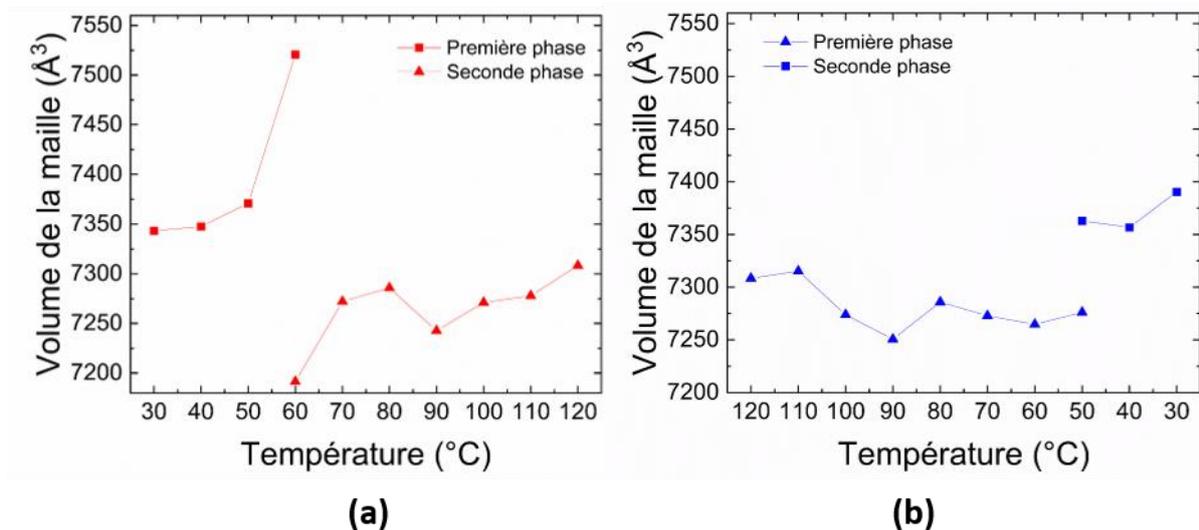


Figure 137°: Tracé des volumes de la maille hexagonale (a) lors du chauffage et (b) lors du refroidissement

D. Études des surfaces de Hirshfeld

L'étude des surfaces de Hirshfeld^{91,92} ainsi que le tracé des empreintes bidimensionnelles a permis de mieux comprendre les interactions intermoléculaires présentes dans le matériau. Le logiciel CrystalExplorer⁹⁰ permet de calculer et représenter les surfaces de Hirshfeld en mode d_{norm} , d_e et de tracer des empreintes bidimensionnelles d_e en fonction de d_i (voir chapitre 2 partie expérimentale).

1. Surface de Hirshfeld

La représentation de d_{norm} (Figure 138a) pour ce matériau hybride à base de zinc révèle que des interactions fortes sont présentes impliquant les atomes de zinc et d'oxygène. Pour les atomes de zinc les zones rouges représentent les interactions Zn-O tandis que pour les atomes d'oxygène elles représentent les contacts Zn-O et O-H. Les parties blanches sur le motif dibenzothiophène correspondent aux zones où la distance qui sépare les atomes voisins s'approche de la somme des rayons de Van der Waals caractéristique des interactions H-H. Enfin les zones bleues sont associées à des domaines où les atomes sont trop éloignés les uns des autres pour former des contacts entre eux.

Le tracé du mode d_e (Figure 138b) permet de visualiser les atomes impliqués dans les contacts. Les zones rouges et jaunes montrent l'existence de contacts intermoléculaires tandis que les zones bleues montrent l'absence de contact du fait d'une distance plus importante avec les autres atomes. On observe que le matériau $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SC}_{12}\text{H}_6)$ présente de nombreux contacts dans la région des acides phosphoniques ainsi qu'autour des cycles aromatiques. La présence de contacts sur les motifs aromatiques s'explique par leur empilement dans la structure cristalline du fait que la molécule soit plane.

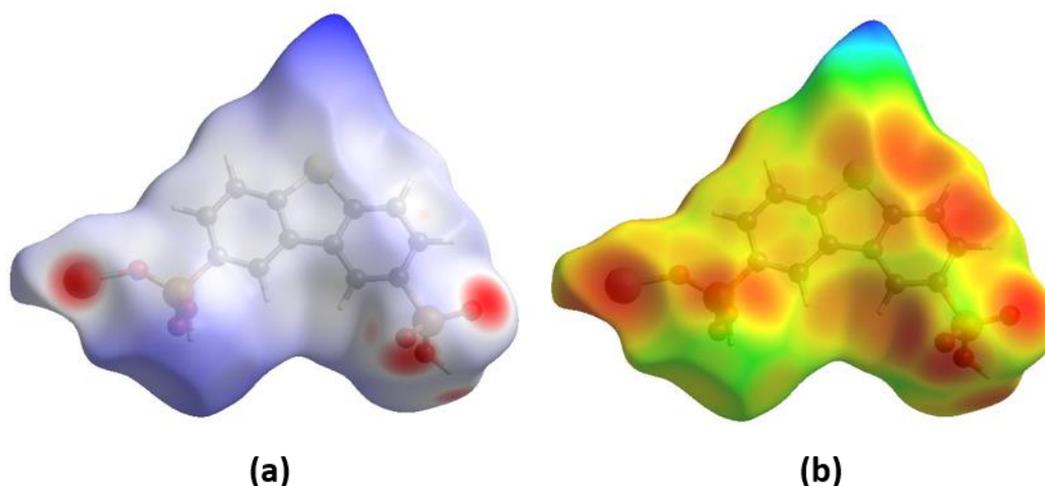


Figure 138: Représentation des surfaces de Hirshfeld (a) d_{norm} et (b) d_e

2. Empreintes dimensionnelles

Afin de mieux comprendre quels sont les atomes qui sont en contact, il est nécessaire de tracer les empreintes bidimensionnelles¹⁴³ (Figure 139) de ce matériau. L'observation des atomes mis en jeu dans les interactions révèle 12 types d'interactions différentes. Cependant la variation du pourcentage de certaines interactions seules sur la totalité du pourcentage des interactions est négligeable. C'est pour cela que six interactions différentes sont répertoriées avec Zn---O, S---H, O---H, C---C, C---H et H---H. Au sein de ces interactions, certaines représentent des contacts intramoléculaires dans le matériau ou hors gamme considérée (2,7 Å à 3,4 Å). Pour commencer les interactions C---C sont de l'ordre de 7,7 % des interactions totales et sont issus des motifs organiques parallèles les uns des autres au sein d'une colonne. Ensuite les contacts C---H représentent les interactions C-H--- π ¹⁴³ car le tracé de d_e et d_i montre la présence de deux bandes asymétriques sur les cartes bidimensionnelles. Elles correspondent à 10,9 % de la totalité des interactions. De même les interactions S---H correspondent à 13,3 % et sont similaires dans le tracé aux interactions C---H. De part les distances considérées elles représentent des interactions intramoléculaires. Les interactions H---H représentent 21 % des interactions et leurs tracés sont caractérisés par une pointe pour une valeur de d_e et d_i équivalentes. Les interactions O---H correspondent aux contacts entre les acides phosphoniques et valent pour 21,8 % des interactions. Enfin les interactions Zn---O équivalent à 15,2 % dans la structure de ce matériau et sont caractérisées par deux bandes fines pointant vers l'origine de l'empreinte bidimensionnelle.

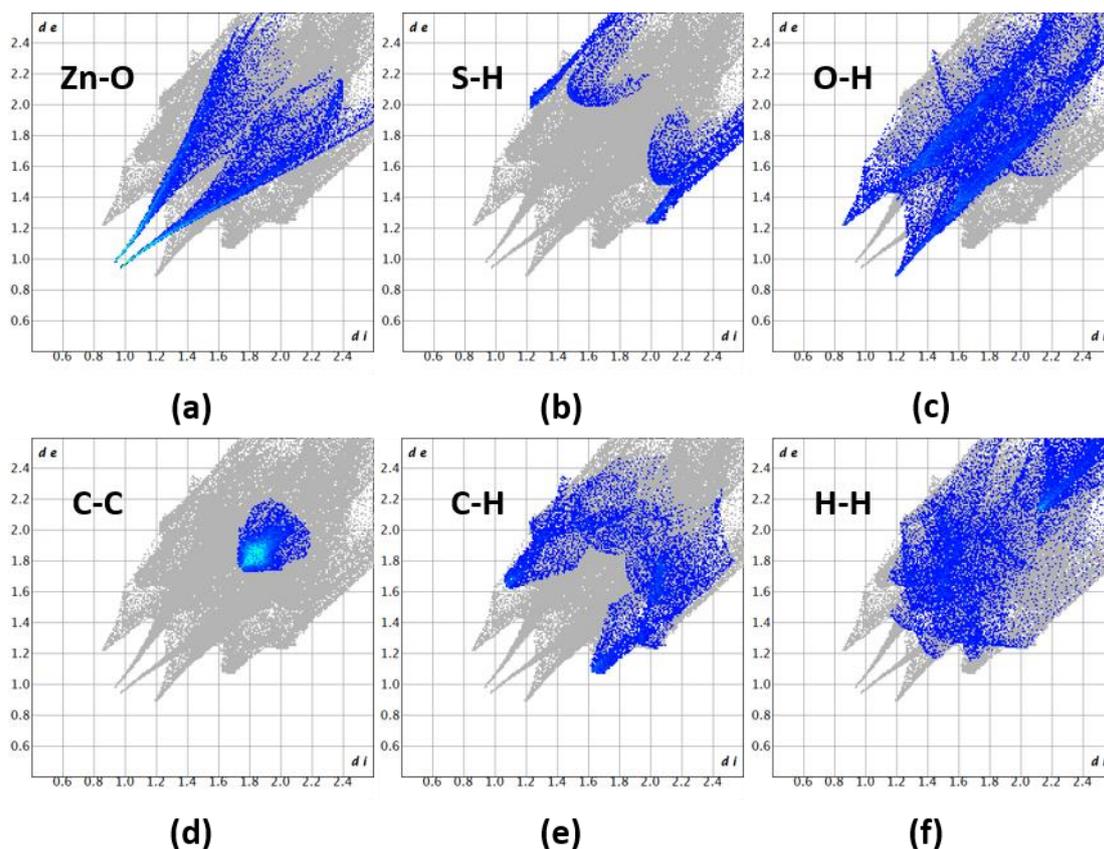


Figure 139°: Tracé des empreintes bidimensionnelles des différentes interactions présentes dans $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SC}_{12}\text{H}_6)$ en fonction des atomes sélectionnés (a) $\text{Zn}\cdots\text{O}$, (b) $\text{S}\cdots\text{H}$, (c) $\text{O}\cdots\text{H}$, (d) $\text{C}\cdots\text{C}$, (e) $\text{C}\cdots\text{H}$ et (f) $\text{H}\cdots\text{H}$

E. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du matériau $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SC}_{12}\text{H}_6)$ ont été comparées avec celles du précurseur organique $((\text{PO}(\text{OH})_2)_2\text{C}_{12}\text{SH}_6)$. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur poudre. Les courbes d'absorbance et de photoluminescence du matériau et du ligand ont été modélisées à l'aide de fonctions gaussiennes.

Le tracé des spectres d'absorbance (Figure 140) du précurseur 4,9DBZ ainsi que du matériau Zn-4,9DBZ met en évidence la présence de 5 bandes distinctes. Les spectres d'absorbance du ligand ainsi que du matériau Zn-4,9DBZ ont été comparés entre eux. De ce fait on a constaté que les bandes d'émissions I, II et IV étaient communes. Pour leur part les pics III et V montrent un décalage vers le rouge pour le matériau $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SC}_{12}\text{H}_6)$ comparé au précurseur organique de 14 nm et 66 nm respectivement. Plusieurs études^{144,145} ont mis en évidence que les molécules de dibenzothiophène présentent des spectres d'absorbance

similaires. Cependant les spectres d'absorbance présents dans la littérature avec des dérivés du dibenzothiophène ne sont pas modélisés, il est donc uniquement possible de comparer l'allure des spectres.

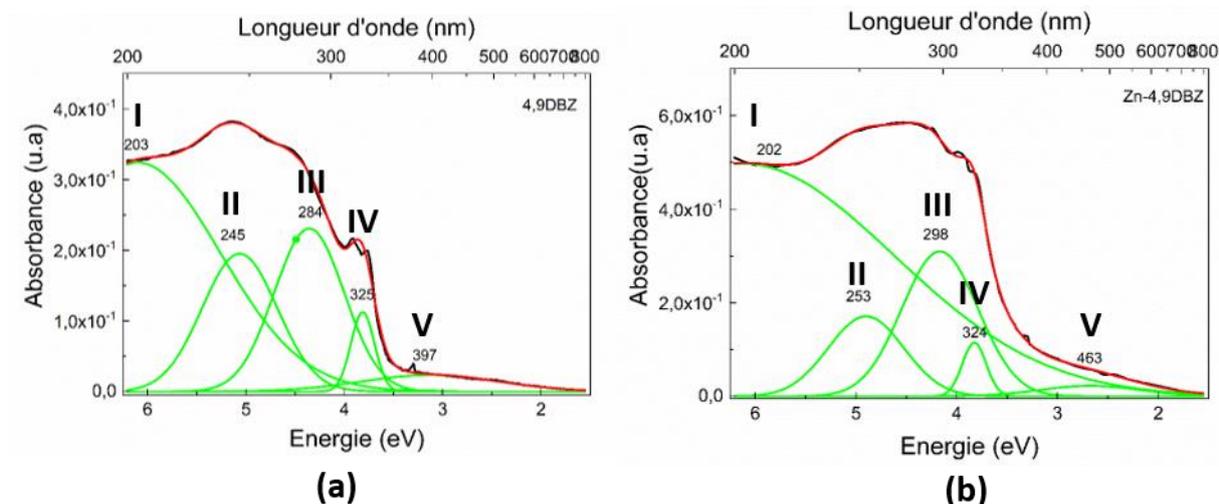


Figure 140°: Spectres d'absorbance (a) du 4,9DBZ et (b) Zn-4,9DBZ avec les affinements des différents pics

L'étude de la photoluminescence (Figure 141) met en évidence que l'émission est plus élevée à faible longueur d'onde pour ces deux matériaux ce qui se traduit par des pics fins et intenses. Les pics des spectres sont relativement similaires avec des maxima à 353 nm, 363 nm pour le précurseur organique et 348 nm et 357 nm pour le matériau hybride à base de zinc. À plus basse énergie, les raies d'émission sont beaucoup plus larges et faibles avec un décalage du matériau hybride vers le bleu comparé au ligand avec des bandes présentes à 580 nm et 708 nm respectivement. Les précédentes études de Fang⁹⁸ ont montré que les dérivés du dibenzothiophène présentent de la fluorescence (FL) et de la phosphorescence (PL) à la température ambiante selon le diagramme d'énergie si dessous Figure 141. Sur les spectres, la bande fine et intense correspond à de la fluorescence et la bande large est associée à la phosphorescence.

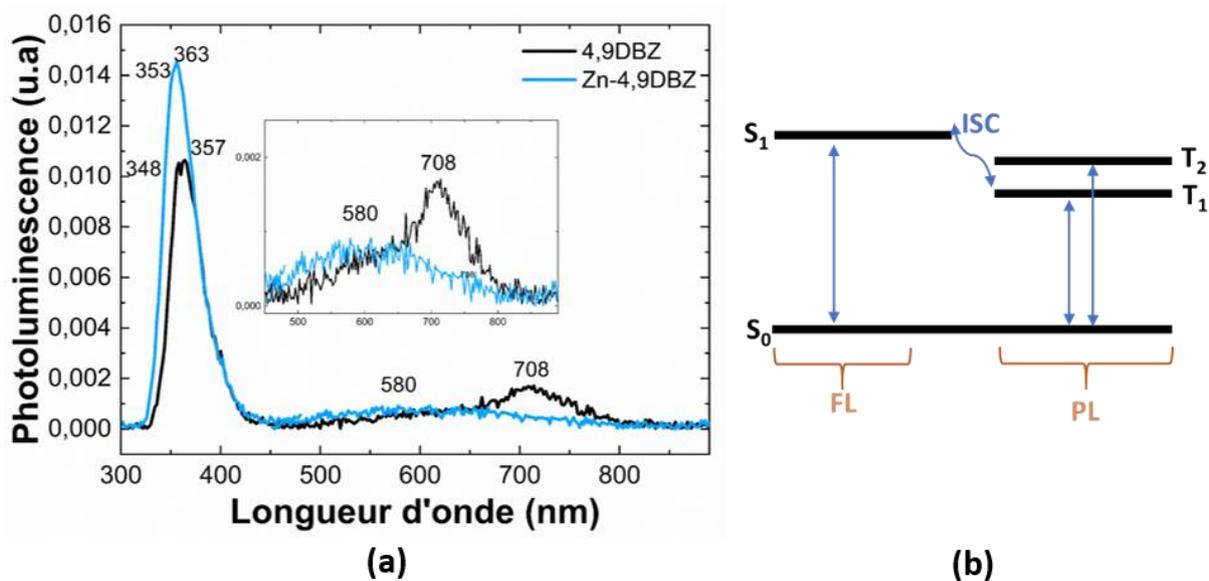


Figure 141: (a) spectre de photoluminescence ($\lambda=266$ nm) bleu de Zn-4,9DBZ et noir 4,9DBZ et (b) diagramme schématique d'énergie du dibenzothiophène

Pour ces matériaux il est possible que le passage d'un état excité S_1 entraîne une recombinaison vers S_0 directement ce qui correspond à de la fluorescence. Cependant il est également possible que des états intermédiaires T_1 et T_2 soient présents entre S_0 et S_1 . La présence de ces deux autres états indique une forte probabilité de croisement inter système (ISC) qui justifie la phosphorescence. Le croisement inter système correspond à un passage à un état excité avec un spin différent mais de plus basses énergies avant le retour à l'état S_0 . Le matériau $Zn(P_2O_4(OH)_2SC_{12}H_6)$ présente un décalage de la photoluminescence vers le bleu et de l'absorbance vers le rouge.

Les études sur les propriétés optiques de ces matériaux (absorbance et photoluminescence) mettent en évidence que les profils spectraux du précurseur organique et du matériau $Zn(P_2O_4(OH)_2SC_{12}H_6)$ sont similaires. Cette similitude explique que les propriétés optiques sont issues du réseau organique du matériau à base de zinc. Les mesures de photoluminescence des matériaux à base de Zn^{2+} sont connues^{61,110} pour un décalage vers le rouge et une bande supplémentaire.

F. Conclusion

La première partie de ce chapitre a mis en évidence que l'on pouvait contrôler la taille des cristallites en fonction du mode de synthèse employé. L'utilisation de synthèse micro-

ondes a permis d'accélérer la synthèse du matériau et de réduire la taille des cristaux pour l'étude des propriétés. La caractérisation structurale sur monocristal du matériau Zn-4,9DBZ met en évidence une structure composée de canaux organisés en nid d'abeille. On distingue deux types de canaux. Le premier de diamètre de 10,0717 Å, sont composés des motifs organiques avec les atomes de soufre à l'intérieur des canaux. Le second type de canal est constitué des tétraèdres de phosphonates partiellement déprotoné avec un diamètre de 5,6693 Å. L'étude structurale de ce matériau a révélé la présence d'eau résiduelle localisée ponctuellement dans les canaux et qui n'a pas été localisée précisément par diffraction des rayons X par le monocristal.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, il a été montré que les études thermiques réalisées sur ce matériau ont mis en évidence une modification de phase réversible à 60 °C lors de la chauffe et 50 °C lors de refroidissement. Cette modification est visible sur le tracé des paramètres de maille du matériau obtenu par diffraction des rayons X par la poudre en température. Ce changement de phase a été associé à la perte des résidus d'eau présents dans les canaux à partir des mesures d'analyse thermogravimétrique ainsi que des mesures en calorimétrie à balayage différentielle. L'étude de la diffraction des rayons X en température par la poudre démontre que la cristallinité du matériau est toujours présente et ceci même après avoir vidé les canaux jusqu'à 120 °C.

La troisième partie concerne l'étude des interactions entre les molécules dibenzothiophène dans la structure du matériau. L'arrangement parallèle des motifs C₁₂SH₆ a été confirmé par l'étude des surfaces de Hirshfeld. Le tracé des cartes bidimensionnelles pour les interactions présentes dans le matériau met en évidence que celles-ci sont essentiellement régies par des contacts de types C-H, H-H et O-H. L'étude des propriétés optiques de ce matériau démontre la présence de fluorescence et de phosphorescence à température ambiante.

Cette étude permet d'ouvrir la voie vers des matériaux poreux à partir d'une molécule bifonctionnelle coudée spécialement construite. Ainsi en modulant l'angle entre les acides phosphoniques il sera possible de modifier la taille des canaux dans le matériau hybride afin de contrôler sa porosité. Une continuité à ce travail qui concerne Zn(P₂O₄(OH)₂SC₁₂H₆) sera d'étudier la conductivité protonique dans les canaux qui serait issue des phosphonates partiellement protonés. Enfin un autre axe de recherche serait de réaliser la synthèse de ce

même type de matériaux à partir de cations magnétiques pour étudier l'influence de la structure sur les propriétés magnétiques comme Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} .

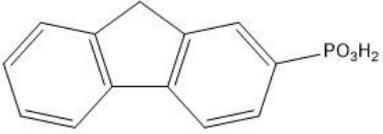
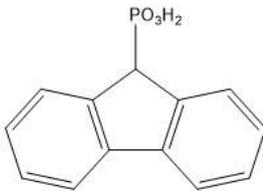
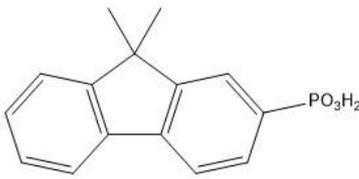
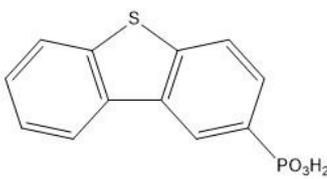
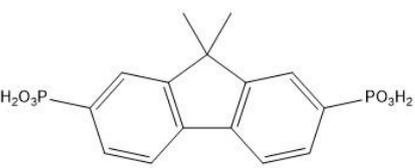
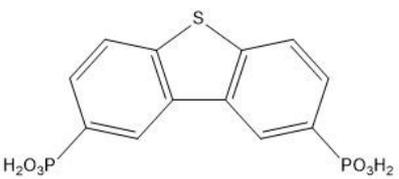
Conclusion

VI. Conclusion générale

Ce travail de thèse a consisté à réaliser la synthèse et la caractérisation de nouveaux métallophosphonates luminescents sans terre rare. Pour se faire la première étape a été le choix de molécules organiques présentant des propriétés de luminescentes intrinsèque. Les molécules polyaromatiques possèdent des propriétés recherchées, et notre choix s'est porté plus particulièrement sur le fluorène qui présente une plateforme aromatique plane constituée de trois cycles. Cette plateforme organique permettra d'obtenir des matériaux ayant une cristallinité importante et une stabilité thermique élevée. Ce motif fluorène a été fonctionnalisé par des acides phosphoniques. Tout d'abord nous avons décidé d'ajouter une fonction acide sur différentes positions du fluorène pour étudier l'impact de la position de l'acide sur la structure cristalline du matériau hybride synthétisé. Ensuite, nous avons voulu nous intéresser à l'effet d'ajout d'encombrement stérique sur le fluorène. L'encombrement a été réalisé par deux méthodes. La première est l'ajout de deux groupements méthyl sur le carbone central du fluorène et la seconde a consisté à changer ce carbone par un atome de soufre plus volumineux et présentant des paires libres conduisant à l'utilisation d'une seconde plateforme : le dibenzothiophène. Puis la suite de ces recherches s'est orientée vers l'ajout d'une seconde fonction acide phosphonique sur le motif fluorène ou dibenzothiophène. L'ajout d'une seconde fonction réactive permet de contraindre la molécule organique et restreindre ses degrés de libertés dans la structure du matériau hybride. Le tableau ci-dessous regroupe les différents précurseurs organiques employés lors de ces travaux.

Une fois la sélection des molécules organiques faites, le choix des cations inorganiques s'est porté sur des cations ne présentant pas de propriétés de luminescence. Notre choix s'est porté sur les alcalino terreux Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} qui sont des cations divalents non luminescents. Ces cations de rayons atomiques croissant ont permis d'observer l'impact de ce rayon sur la structure du matériau hybride. De plus, ces cations sont également intéressants car ils possèdent une large diversité de degré de coordination possible. Lors du dernier chapitre nous avons décidé d'employer un métal (Zn^{2+}) qui est un cation transparent dans la région UV/visible pour les propriétés de luminescence afin d'ouvrir ce travail sur l'emploi de métaux ultérieurement.

Tableau 27°: Présentation des précurseurs organiques utilisés lors de ces travaux

Molécule organique	Nom	Acronyme
	Acide 2-ylfluorène phosphonique	2F
	Acide 9-ylfluorène phosphonique	9F
	Acide 9,9-diméthyl-2- ylfluorène phosphonique	2FMM
	Acide 4- yldibenzothiophène phosphonique	4DBZ
	Acide 9,9-diméthyl-2,7- diylphosphonique	2,7FMM
	Acide 4,9- diyldibenzothiophène phosphonique	4,9DBZ

Dans le chapitre 3, les matériaux sont obtenus à partir d'une plateforme rigide fonctionnalisée par un unique acide phosphonique. La résolution structurale des précurseurs organiques a été réalisée dans le but de comparer leurs structures avec celles de ces matériaux

hybrides. L'étude des structures des précurseurs organiques a montré que les précurseurs 2F, 2FMM et 4DBZ cristallisent dans une structure lamellaire et que la cohésion des structures provient d'interactions intermoléculaires C-H...C, C-H...O, O-H...O et C-H...S. Les analyses thermiques de ces précurseurs ont révélé une stabilité de ces derniers pouvant aller jusque 300°C.

La synthèse des matériaux hybrides a été réalisée par voie hydrothermale. Ce mode de synthèse a permis l'obtention de monocristaux pour une étude structurale. La famille de matériaux hybrides obtenue à partir du ligand 2F présente une structure lamellaire constituée d'une simple couche inorganique et d'une double couche organique. Les quatre matériaux Mg-2F, Ca-2F, Sr-2F et Ba-2F (Figure 142) possèdent des couches organiques isotypes avec un arrangement en chevron des motifs fluorènes. Cet arrangement a permis d'observer que la cohésion de la structure provient d'un nombre important d'interactions C-H...C au sein d'une couche organique. Les couches inorganiques des 4 composés diffèrent avec la présence d'un plan pour Ca-2F tandis que Mg-2F, Sr-2F et Ba-2F présentent des chaînes non connectés entre elles dans leur couche inorganique.

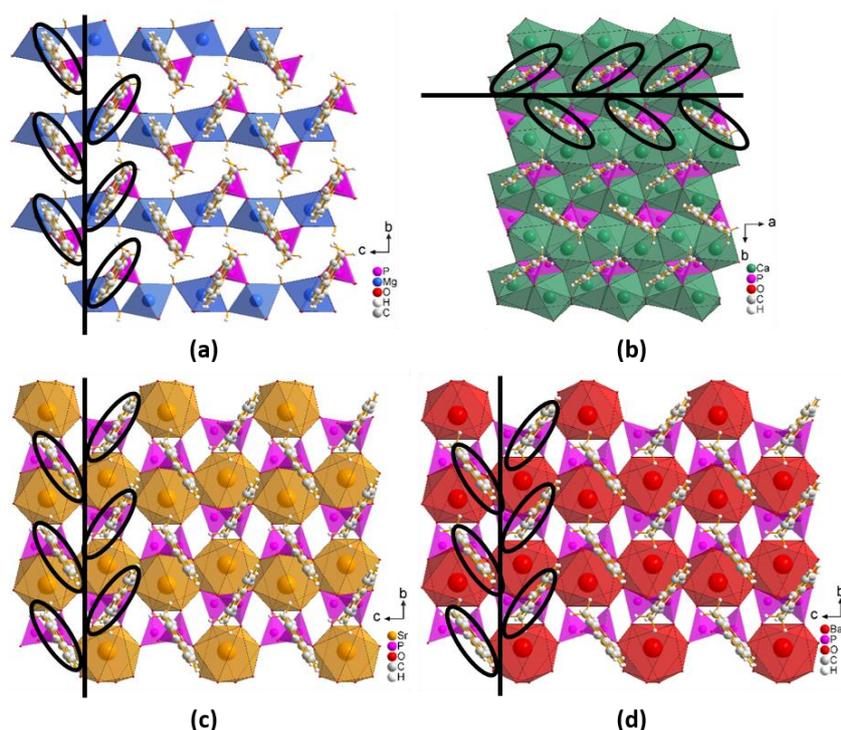


Figure 142°: Projection des structures des matériaux hybrides (a) Mg-2F, (b) Ca-2F, (c) Sr-2F et (d) Ba-2F de l'organisation en chevrons des fluorènes au sein d'une couche organique

La modification de la position de l'acide phosphonique sur le motif fluorène a montré que les matériaux de la famille 9F possèdent des structures lamellaires constituées de colonnes. L'étude cristallographique de cette série a mis en évidence que Sr-9F et Ba-9F présente des structures isotypes. La présence de ces deux matériaux isotypes a permis d'observer l'influence de la taille du cation sur les paramètres de mailles qui se manifestent par une différence de 168 \AA^3 entre le matériau au strontium et le matériau au baryum. Cette augmentation s'explique par des distances entre métaux qui sont plus importantes pour le matériau au baryum comparé à Sr-9F en accord avec l'évolution de leurs rayons. On observe également au sein de cette série de matériau que l'augmentation de la taille de cation est proportionnelle à la densité du matériau. Les études cristallographiques ont aussi permis de constater qu'entre les chaînes inorganiques des molécules d'eau viennent s'insérer et sont retenues par liaisons hydrogène impliquant les phosphonates.

Suite à ces résultats nous avons décidé d'étudier l'impact d'un encombrement stérique sur les motifs fluorènes. La famille de matériau 2FMM présente deux matériaux car les composés à base de magnésium et de calcium n'ont pu être obtenus sous forme de monocristaux. L'étude cristallographiques de ces deux composés montre que ce sont des matériaux lamellaires constitués d'une simple couche inorganique et d'une double couche organique qui alternent régulièrement. Cependant leurs réseaux inorganiques sont différents avec la présence de chaîne en zig-zag pour Sr-2FMM et des plans pour Ba-2FMM. La présence de groupements méthyls permet la création d'un nombre d'interactions hydrogène entre les méthyls et les cycles fluorènes des matériaux plus importants.

La dernière famille issue du précurseur 4DBZ se divise en deux groupes isotypes. Le premier couple se compose des matériaux Mg-4DBZ et Ca-4DBZ qui présentent un réseau inorganique constitué par des chaînes de dimères d'octaèdre. L'influence de la taille du cation s'observe sur la distance entre les cations des dimères qui passe de $3,19 \text{ \AA}$ pour Mg-4DBZ à $3,54 \text{ \AA}$ pour Ca-4DBZ. Le second couple Sr-4DBZ et Ba-4DBZ est constitué de plan inorganiques qui diffèrent par la position des molécules d'eau. Pour Sr-4DBZ les molécules pointent vers l'intérieur de la couche inorganique tandis que pour Ba-4DBZ les molécules pointent vers l'extérieur de la couche inorganique et participent ainsi à la création d'interactions intermoléculaires. La substitution du carbone par un atome de soufre permet également de

modifier le type d'interactions présente. Le soufre possède des paires libres qui se trouvent impliquées des interactions C-H...S avec les cycles fluorènes des molécules voisines.

Enfin ce chapitre a permis d'observer les différents polyèdres de coordination pour chaque cation en fonction du ligand utilisé. L'étude de ces familles de matériaux a mis en évidence que les coordinations des cations étaient la plupart du temps similaires pour un même cation. Les matériaux à base de magnésium forment préférentiellement des octaèdres tandis que le calcium forme des bipyramides à base pentagonale avec la coordination d'un oxygène supplémentaire. Le strontium et le baryum possèdent des coordinations similaires avec des dodécaèdres distordus.

Dans le chapitre 4, une seconde fonction acide phosphonique a été greffée sur la plateforme fluorène et dibenzothiophène. La première famille provient de matériaux est issue de l'acide 2,7FMM qui possède deux fonctions acides formant un angle de $149,5^\circ$ avec le carbone central du fluorène. L'étude cristallographique menée sur cette famille a mis en évidence qu'un angle important de $149,5^\circ$ entre les fonctions réactives conduit à la formation de matériaux avec une structure lamellaire 3D où les deux fonctions réactives sont connectées à deux couches inorganiques adjacentes. Les matériaux Mg-2,7FMM, Ca-2,7FMM, Sr-2,7FMM et Ba-2,7FMM se composent donc d'une alternance de simples couches organiques et inorganiques. Le matériau au magnésium présente une couche inorganique constitué de ruban inorganique et le matériau au calcium de chaînes inorganique où la cohésion entre les chaînes pour ces deux matériaux est assurée par des interactions hydrogène. Quant aux matériaux au strontium et au baryum ils présentent des structures isotopes. L'étude cristallographique de ces deux matériaux a permis d'observer que dans la couche organique les fluorènes se faisaient face laissant la possibilité aux molécules de former des espaces dans lesquels s'insèrent des molécules d'eau lors de la cristallisation.

Enfin la dernière famille de matériaux de ce chapitre est obtenue à partir du ligand 4,9DBZ et se compose de deux matériaux (Figure 143) avec des cations provenant des alcalino terreux (Sr^{2+} et Ba^{2+}). Cette dernière famille de matériaux a mis en évidence que l'angle phosphore-soufre-phosphore influe clairement sur la structure du matériau final. En effet l'angle plus faible de $82,6^\circ$ mesuré entre les deux fonctions acides et l'atome de soufre permet la formation de structures poreuses constituées de canaux de différentes natures. Le premier Sr-4,9DBZ possède des canaux constitués de 4 molécules organiques ainsi que des

canaux inorganiques dans lequel s'insèrent des molécules d'eau. La localisation des molécules d'eau dans les canaux inorganiques a été réalisée sur synchrotron. Le deuxième matériau Ba-4,9DBZ présente une structure avec trois types de canaux. Un canal organique vide avec les atomes de soufre pointant vers l'intérieur. Les deux canaux restants sont inorganiques et pour l'un d'entre eux contient des molécules d'eau qui participent à la cohésion de la structure par le biais de liaisons hydrogène.

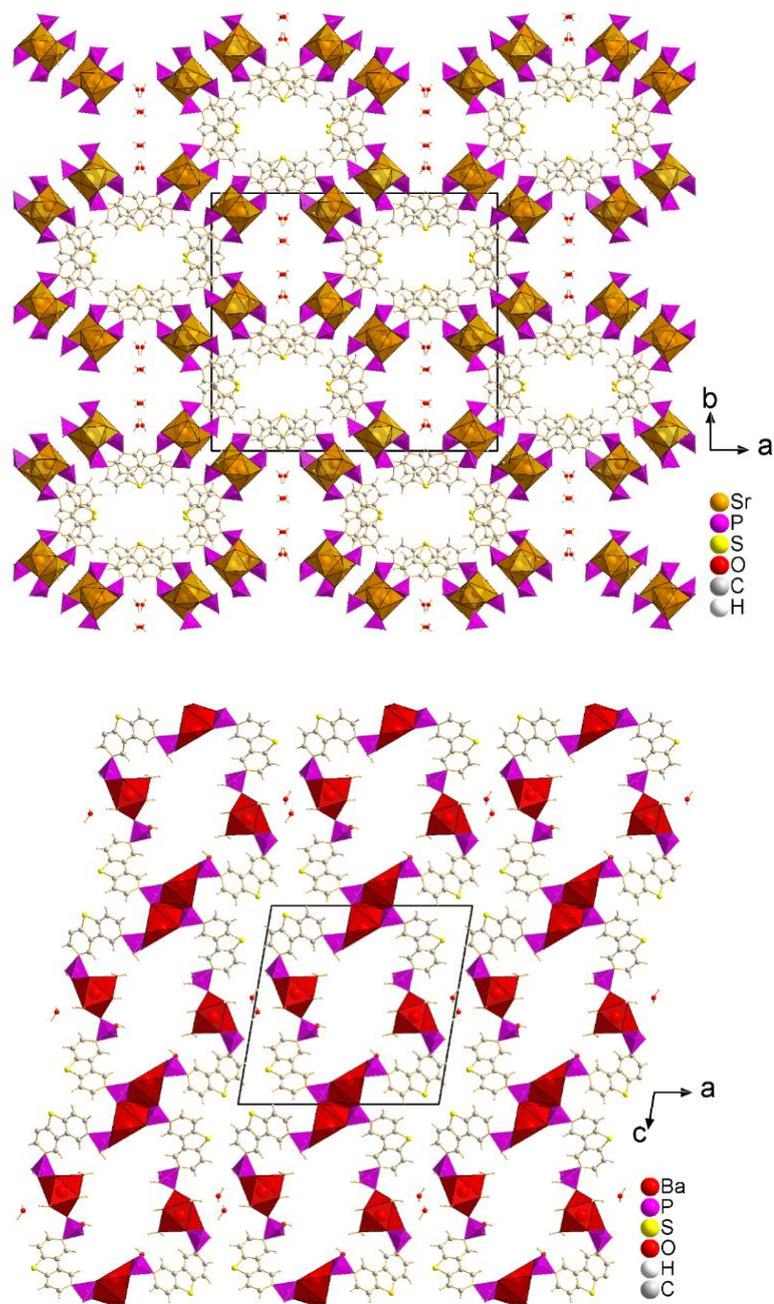


Figure 143°: Projection des structures en nids d'abeilles des matériaux Sr-4,9DBZ et Ba-4,9DBZ

Le dernier chapitre de cette thèse concerne un matériau à base de zinc cristallisant avec une structure en nid d'abeille (Figure 147). La résolution structurale du matériau Zn-4,9DBZ a mis en évidence qu'il était constitué de canaux organiques composés de six motifs aromatiques de diamètre 10,07 (3) Å dans lequel de l'eau résiduelle cristallise. Un second type de canal de 5,66 (2) Å est également présent et constitué de tétraèdre de phosphonates partiellement déprotonés. Une étude structurale par diffraction des rayons X par la poudre a pu mettre en évidence un changement des paramètres de mailles en fonction de la température associé à la présence de cette eau résiduelle. Cette étude a mis en évidence une transition à 60°C lors du chauffage et une réversibilité à 50°C lors du refroidissement.

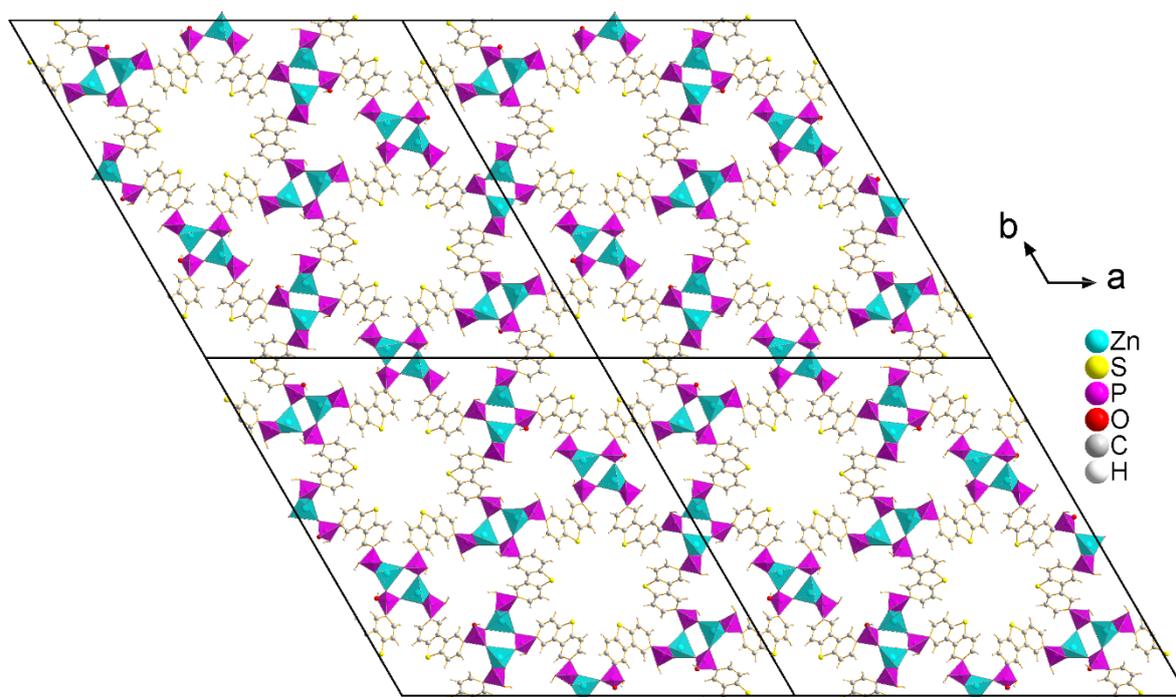


Figure 144°: Projection des canaux de la structure Zn-4,9DBZ selon c

Ce matériau a fait l'objet d'une étude des interactions intermoléculaires par l'étude des surfaces de Hirshfeld. C-H, S-H, H-H et O-H qui sont majoritairement les interactions majoritaires dans ce matériau.

Lors de cette thèse tous les matériaux ont fait l'objet de mesures d'absorbance et de luminescence. Les propriétés recherchées d'AIE et AEE initialement souhaitées n'ont pu être observées malgré le nombre important de structures étudiées. Les spectres d'absorbance et de photoluminescence ont mis en évidence que les propriétés optiques des matériaux

proviennent uniquement du précurseur organique car les spectres de ces derniers sont similaires à ceux des matériaux hybrides synthétisés. Toutefois lors de l'étude des propriétés de luminescence, des différences ont été constatées entre les matériaux hybrides et les ligands. Les bandes d'émissions observées sur les spectres de photoluminescence pour ces différents matériaux ont été associées à des phénomènes de fluorescence et phosphorescence.

Suite à ces résultats qui implique un métal de zinc, les perspectives envisagées sont l'étude de la conductivité protonique du matériau Zn-4,9DBZ qui possède des tétraèdres de phosphonates partiellement déprotonés. Des mesures de stockage de différents gaz seront aussi envisagées sur ce matériau. Enfin une autre ouverture serait l'introduction d'une autre propriété au sein de ce type de matériaux en changeant de stratégie et en considérant l'emploi de cations magnétiques tel que le manganèse, cobalt ou cuivre. Le but final serait ici l'obtention de matériaux luminescent et poreux du fait de la molécule considérée présentant une propriétés magnétique issue du réseau inorganique.

Annexe

A. Données cristallographiques

1. 2F

a) Positions atomiques

Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
P14	0.60539(2)	0.42991(5)	0.15198(6)	0.02946(18)	1
O15	0.56415(6)	0.53289(16)	0.26433(19)	0.0351(3)	1
O16	0.60741(7)	0.47010(17)	-0.06551(19)	0.0402(3)	1
O17	0.58689(7)	0.24449(16)	0.15914(19)	0.0397(3)	1
H17	0.598976	0.204303	0.265117	0.060	1
C12	0.67744(8)	0.4467(2)	0.2694(3)	0.0332(4)	1
C13	0.68759(8)	0.5275(2)	0.4493(3)	0.0372(4)	1
H13	0.657097	0.576494	0.511516	0.045	1
C1	0.74401(9)	0.5339(2)	0.5349(3)	0.0388(4)	1
C11	0.72414(9)	0.3762(3)	0.1756(3)	0.0418(4)	1
H11	0.717090	0.323602	0.054274	0.050	1
C9	0.79001(9)	0.4615(3)	0.4403(3)	0.0399(4)	1
C8	0.84349(9)	0.4846(3)	0.5692(3)	0.0466(5)	1
C10	0.78039(9)	0.3833(3)	0.2599(3)	0.0456(5)	1
H10	0.811061	0.336497	0.196436	0.055	1
C2	0.76558(10)	0.6117(3)	0.7273(3)	0.0502(5)	1
H2A	0.746575	0.565038	0.838477	0.060	1
H2B	0.759391	0.729379	0.724870	0.060	1
C3	0.82984(11)	0.5704(3)	0.7375(4)	0.0514(6)	1
C7	0.90023(12)	0.4330(4)	0.5435(5)	0.0651(7)	1
H7	0.909373	0.374606	0.431286	0.078	1
C4	0.87241(13)	0.6078(4)	0.8820(5)	0.0703(8)	1
H4	0.863280	0.665017	0.995077	0.084	1
C6	0.94261(13)	0.4717(5)	0.6910(6)	0.0852(10)	1
H6	0.980819	0.438213	0.678047	0.102	1
C5	0.92889(14)	0.5594(5)	0.8568(6)	0.0838(11)	1
H5	0.958109	0.586061	0.952705	0.101	1
O2	0.54083(7)	0.6430(2)	-0.3450(2)	0.0495(4)	1
H2C	0.550130	0.610876	-0.475769	0.049(7)	1
H2D	0.501044	0.610728	-0.336293	0.073(9)	1

b) Déplacements atomiques anisotropes

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P14	0.0385(3)	0.0256(3)	0.0243(3)	-	0.00204(18)	0.00189(15)
O15	0.0398(7)	0.0339(7)	0.0316(6)	-0.0028(5)	0.0028(5)	0.0050(5)
O16	0.0576(8)	0.0365(7)	0.0264(6)	0.0029(5)	0.0029(6)	0.0019(6)

O17	0.0559(8)	0.0282(7)	0.0341(7)	0.0015(5)	-0.0055(6)	-0.0033(6)
C12	0.0369(9)	0.0306(9)	0.0323(9)	0.0009(7)	0.0045(7)	-0.0005(7)
C13	0.0397(10)	0.0376(9)	0.0346(9)	-0.0022(8)	0.0049(7)	0.0001(8)
C1	0.0460(10)	0.0352(9)	0.0352(9)	-0.0022(8)	0.0042(8)	-0.0033(8)
C11	0.0453(10)	0.0408(10)	0.0398(10)	-0.0060(8)	0.0075(8)	0.0018(8)
C9	0.0380(10)	0.0370(10)	0.0452(11)	0.0032(8)	0.0064(8)	-0.0015(8)
C8	0.0427(11)	0.0438(11)	0.0528(12)	0.0038(9)	-0.0004(9)	-0.0048(9)
C10	0.0414(10)	0.0468(11)	0.0497(12)	-0.0061(9)	0.0114(9)	0.0031(9)
C2	0.0498(12)	0.0577(13)	0.0425(11)	-0.0118(10)	-0.0026(9)	0.0006(10)
C3	0.0503(12)	0.0493(13)	0.0537(13)	-0.0010(10)	-0.0035(10)	-0.0036(9)
C7	0.0514(14)	0.0731(19)	0.0709(18)	-0.0059(13)	0.0032(12)	0.0043(12)
C4	0.0661(16)	0.0747(18)	0.0676(17)	-0.0126(15)	-0.0163(13)	0.0022(14)
C6	0.0443(14)	0.108(3)	0.102(3)	-0.003(2)	-0.0076(15)	0.0109(16)
C5	0.0612(17)	0.099(3)	0.087(2)	-0.0150(18)	-0.0278(16)	0.0014(16)
O2	0.0553(9)	0.0499(9)	0.0437(8)	-0.0050(7)	0.0077(7)	-0.0046(7)

c) Distances interatomiques

Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
P14	O15	1.5071(13)	C10	H10	0.9300
P14	O16	1.5084(13)	C2	H2A	0.9700
P14	O17	1.5726(13)	C2	H2B	0.9700
P14	C12	1.7986(19)	C2	C3	1.514(3)
O17	H17	0.8200	C3	C4	1.374(4)
C12	C13	1.389(3)	C7	H7	0.9300
C12	C11	1.405(3)	C7	C6	1.387(4)
C13	H13	0.9300	C4	H4	0.9300
C13	C1	1.389(3)	C4	C5	1.379(5)
C1	C9	1.401(3)	C6	H6	0.9300
C1	C2	1.502(3)	C6	C5	1.382(5)
C11	H11	0.9300	C5	H5	0.9300
C11	C10	1.383(3)	O2	H2C	0.9584
C9	C8	1.475(3)	O2	H2D	0.9582
C9	C10	1.381(3)	C8	C7	1.393(3)
C8	C3	1.387(3)			

d) Données angulaires

Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
O15	P14	O16	115.30(8)	C1	C2	H2B	111.3
O15	P14	O17	109.89(8)	C1	C2	C3	102.42(18)
O15	P14	C12	109.12(8)	H2A	C2	H2B	109.2

O16	P14	O17	105.29(8)	C3	C2	H2A	111.3
O16	P14	C12	109.26(9)	C3	C2	H2B	111.3
O17	P14	C12	107.69(8)	C8	C3	C2	110.2(2)
P14	O17	H17	109.5	C4	C3	C8	120.4(3)
C13	C12	P14	121.51(14)	C4	C3	C2	129.4(3)
C13	C12	C11	119.81(18)	C8	C7	H7	121.2
C11	C12	P14	118.68(15)	C6	C7	C8	117.7(3)
C12	C13	H13	120.5	C6	C7	H7	121.2
C12	C13	C1	118.96(18)	C3	C4	H4	120.5
C1	C13	H13	120.5	C3	C4	C5	119.0(3)
C13	C1	C9	120.50(18)	C5	C4	H4	120.5
C13	C1	C2	128.77(19)	C7	C6	H6	119.5
C9	C1	C2	110.73(18)	C5	C6	C7	120.9(3)
C12	C11	H11	119.3	C5	C6	H6	119.5
C10	C11	C12	121.34(19)	C4	C5	C6	120.8(3)
C10	C11	H11	119.3	C4	C5	H5	119.6
C1	C9	C8	107.67(19)	C6	C5	H5	119.6
C10	C9	C1	120.86(19)	H2C	O2	H2D	104.5
C10	C9	C8	131.5(2)	C11	C10	H10	120.7
C3	C8	C9	109.0(2)	C9	C10	C11	118.53(19)
C3	C8	C7	121.1(2)	C9	C10	H10	120.7
C7	C8	C9	130.0(2)	C1	C2	H2A	111.3

2. 2FMM

a) Positions atomiques

Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
P1	0.51772(4)	0.21166(5)	0.47662(2)	0.03642(15)	1
O3	0.38132(12)	0.15261(14)	0.49552(4)	0.0446(3)	1
O1	0.59677(13)	0.31674(15)	0.50608(4)	0.0473(3)	1
H1	0.685344	0.309741	0.502923	0.071	1
O2	0.62566(14)	0.08835(15)	0.46451(4)	0.0498(3)	1
H2	0.615820	0.018680	0.479865	0.075	1
C3	0.51992(16)	0.50637(17)	0.38519(5)	0.0346(3)	1
C2	0.54720(17)	0.44065(18)	0.42221(5)	0.0364(3)	1
H2A	0.609097	0.484846	0.440832	0.044	1
C4	0.42530(17)	0.44049(19)	0.35760(5)	0.0384(4)	1
C7	0.41539(17)	0.53410(19)	0.32186(5)	0.0394(4)	1
C13	0.58155(17)	0.64852(18)	0.36840(5)	0.0375(4)	1
C1	0.48043(17)	0.30760(19)	0.43100(5)	0.0372(3)	1
C8	0.50465(17)	0.65560(19)	0.32760(5)	0.0381(4)	1
C6	0.38739(19)	0.2416(2)	0.40282(6)	0.0469(4)	1
H6	0.343989	0.152261	0.408935	0.056	1
C5	0.3592(2)	0.3069(2)	0.36618(6)	0.0487(4)	1

H5	0.297253	0.262726	0.347566	0.058	1
C15	0.7473(2)	0.6376(2)	0.36243(6)	0.0489(4)	1
H15A	0.793878	0.624257	0.388115	0.073	1
H15B	0.782599	0.725916	0.350136	0.073	1
H15C	0.769137	0.555786	0.345282	0.073	1
C14	0.5445(2)	0.7790(2)	0.39558(6)	0.0524(5)	1
H14A	0.440963	0.782282	0.400042	0.079	1
H14B	0.575505	0.867946	0.382752	0.079	1
H14C	0.593952	0.768511	0.420964	0.079	1
C9	0.5167(2)	0.7607(2)	0.29769(6)	0.0494(4)	1
H9	0.576034	0.842209	0.301384	0.059	1
C11	0.3352(2)	0.5180(2)	0.28658(6)	0.0533(5)	1
H11	0.273990	0.437822	0.282999	0.064	1
C12	0.3482(2)	0.6234(3)	0.25686(6)	0.0609(6)	1
H12	0.295231	0.613939	0.233060	0.073	1
C10	0.4388(2)	0.7425(3)	0.26210(6)	0.0580(5)	1
H10	0.447798	0.811377	0.241580	0.070	1

b) Déplacements atomiques anisotropes

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	0.0324(2)	0.0384(2)	0.0384(2)	0.00791(16)	0.00671(15)	0.00120(15)
O3	0.0359(6)	0.0459(7)	0.0519(7)	0.0133(6)	0.0095(5)	0.0019(5)
O1	0.0410(6)	0.0591(8)	0.0418(7)	0.0014(6)	0.0017(5)	-0.0019(5)
O2	0.0483(7)	0.0451(7)	0.0560(8)	0.0162(6)	0.0193(6)	0.0097(5)
C3	0.0365(7)	0.0337(8)	0.0335(8)	0.0008(6)	-0.0007(6)	-0.0024(6)
C2	0.0371(7)	0.0394(8)	0.0326(8)	0.0014(7)	-0.0022(6)	-0.0034(6)
C4	0.0374(8)	0.0411(9)	0.0368(8)	-0.0004(7)	-0.0037(6)	-0.0017(7)
C7	0.0398(8)	0.0426(9)	0.0358(8)	-0.0002(7)	-0.0031(6)	0.0050(7)
C13	0.0426(8)	0.0375(9)	0.0325(8)	0.0037(7)	-0.0022(6)	-0.0056(7)
C1	0.0349(8)	0.0380(8)	0.0387(8)	0.0038(7)	0.0021(6)	-0.0016(6)
C8	0.0395(8)	0.0402(9)	0.0348(8)	0.0024(7)	0.0008(6)	0.0037(6)
C6	0.0460(9)	0.0394(9)	0.0552(11)	0.0075(8)	-0.0039(8)	-0.0120(7)
C5	0.0476(10)	0.0470(10)	0.0515(10)	0.0006(8)	-0.0136(8)	-0.0135(8)
C15	0.0442(9)	0.0587(11)	0.0439(9)	0.0109(8)	-0.0034(7)	-0.0080(8)
C14	0.0698(12)	0.0410(10)	0.0463(10)	-0.0021(8)	0.0025(9)	-0.0084(8)
C9	0.0541(10)	0.0506(11)	0.0435(10)	0.0104(8)	0.0011(8)	0.0019(8)
C11	0.0572(10)	0.0579(12)	0.0448(10)	-0.0045(9)	-0.0149(8)	0.0015(9)
C12	0.0696(13)	0.0745(15)	0.0386(10)	0.0011(10)	-0.0158(9)	0.0139(11)
C10	0.0679(12)	0.0660(13)	0.0401(10)	0.0143(9)	-0.0015(9)	0.0156(10)

c) Distances interatomiques

Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
P1	O3	1.4974(11)	C1	C6	1.401(2)
P1	O1	1.5487(14)	C8	C9	1.385(2)
P1	O2	1.5514(13)	C6	H6	0.9300
P1	C1	1.7805(17)	C6	C5	1.378(3)
O1	H1	0.8200	C5	H5	0.9300
O2	H2	0.8200	C15	H15A	0.9600
C3	C2	1.388(2)	C15	H15B	0.9600
C3	C4	1.396(2)	C15	H15C	0.9600
C3	C13	1.521(2)	C14	H14A	0.9600
C2	H2A	0.9300	C14	H14B	0.9600
C2	C1	1.392(2)	C14	H14C	0.9600
C4	C7	1.464(2)	C9	H9	0.9300
C4	C5	1.392(2)	C9	C10	1.388(3)
C7	C8	1.391(2)	C11	H11	0.9300
C7	C11	1.388(2)	C11	C12	1.383(3)
C13	C8	1.526(2)	C12	H12	0.9300
C13	C15	1.533(2)	C12	C10	1.379(3)
C13	C14	1.532(2)	C10	H10	0.9300

d) *Données angulaires*

Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
O3	P1	O1	110.44(8)	C13	C15	H15A	109.5
O3	P1	O2	112.18(7)	C13	C15	H15B	109.5
O3	P1	C1	111.89(7)	C13	C15	H15C	109.5
O1	P1	O2	108.41(8)	H15A	C15	H15B	109.5
O1	P1	C1	108.63(8)	H15A	C15	H15C	109.5
O2	P1	C1	105.07(8)	H15B	C15	H15C	109.5
P1	O1	H1	109.5	C13	C14	H14A	109.5
P1	O2	H2	109.5	C13	C14	H14B	109.5
C2	C3	C4	120.26(15)	C13	C14	H14C	109.5
C2	C3	C13	128.73(14)	H14A	C14	H14B	109.5
C4	C3	C13	111.01(14)	H14A	C14	H14C	109.5
C3	C2	H2A	120.5	H14B	C14	H14C	109.5
C3	C2	C1	118.94(15)	C8	C9	H9	120.5
C1	C2	H2A	120.5	C8	C9	C10	119.0(2)
C3	C4	C7	108.45(15)	C10	C9	H9	120.5
C5	C4	C3	120.94(16)	C7	C11	H11	120.6
C5	C4	C7	130.61(15)	C12	C11	C7	118.72(19)
C8	C7	C4	108.62(14)	C12	C11	H11	120.6
C11	C7	C4	130.71(17)	C11	C12	H12	119.6
C11	C7	C8	120.67(17)	C10	C12	C11	120.78(18)
C3	C13	C8	100.91(13)	C10	C12	H12	119.6

C3	C13	C15	111.01(14)	C9	C10	H10	119.7
C3	C13	C14	111.55(14)	C12	C10	C9	120.67(19)
C8	C13	C15	110.17(14)	C12	C10	H10	119.7
C8	C13	C14	112.70(15)	C1	C6	H6	119.5
C14	C13	C15	110.20(15)	C5	C6	C1	121.00(16)
C2	C1	P1	121.58(13)	C5	C6	H6	119.5
C2	C1	C6	120.25(16)	C4	C5	H5	120.7
C6	C1	P1	118.08(13)	C6	C5	C4	118.61(16)
C7	C8	C13	110.99(14)	C6	C5	H5	120.7
C9	C8	C7	120.15(16)	C9	C8	C13	128.85(16)

3. 4DBZ

a) Positions atomiques

Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
P14	0.1940(2)	0.36611(15)	0.28165(3)	0.0370(3)	1
S9	0.6923(3)	0.82344(17)	0.42269(3)	0.0520(3)	1
O15	0.0920(8)	0.1797(5)	0.29974(8)	0.0498(8)	1
H15	0.047137	0.108120	0.282066	0.075	1
O16	-0.0431(7)	0.4584(5)	0.25963(8)	0.0457(8)	1
O17	0.4469(8)	0.3221(7)	0.25417(10)	0.0662(12)	1
H17	0.577791	0.396611	0.257907	0.099	1
C7	0.6256(9)	0.5286(6)	0.37889(11)	0.0370(9)	1
C6	0.8271(10)	0.4778(6)	0.40902(11)	0.0407(9)	1
C12	0.3163(10)	0.5008(6)	0.32209(10)	0.0376(8)	1
C13	0.5162(9)	0.4227(6)	0.34794(10)	0.0364(9)	1
H13	0.576200	0.300865	0.344583	0.044	1
C10	0.3343(11)	0.7916(6)	0.35682(12)	0.0449(10)	1
H10	0.276396	0.914013	0.359827	0.054	1
C8	0.5321(10)	0.7127(6)	0.38256(12)	0.0417(10)	1
C11	0.2254(10)	0.6840(7)	0.32661(11)	0.0447(10)	1
H11	0.091116	0.733825	0.309243	0.054	1
C5	0.9673(10)	0.3082(7)	0.41488(13)	0.0478(11)	1
H5	0.934700	0.209806	0.397839	0.057	1
C1	0.8827(10)	0.6233(7)	0.43500(12)	0.0467(11)	1
C2	1.0697(12)	0.6029(9)	0.46681(13)	0.0593(14)	1
H2	1.104162	0.700599	0.483971	0.071	1
C4	1.1539(12)	0.2888(9)	0.44613(13)	0.0588(13)	1
H4	1.249285	0.176977	0.449957	0.071	1
C3	1.2014(14)	0.4347(10)	0.47209(14)	0.0648(15)	1
H3	1.324682	0.417770	0.493373	0.078	1

b) Déplacements atomiques anisotropes

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P14	0.0300(4)	0.0461(6)	0.0348(4)	-0.0022(4)	-0.0020(4)	-0.0004(5)
S9	0.0613(6)	0.0507(7)	0.0441(5)	-0.0125(5)	-0.0010(5)	-0.0068(6)
O15	0.063(2)	0.0418(17)	0.0444(15)	-	-	-
				0.0034(13)	0.0075(14)	0.0017(16)
O16	0.0397(16)	0.0512(19)	0.0463(15)	0.0063(14)	-	-
					0.0105(14)	0.0030(15)
O17	0.0403(18)	0.100(3)	0.0582(18)	-0.038(2)	0.0093(15)	-0.017(2)
C7	0.037(2)	0.041(2)	0.0334(17)	0.0004(16)	0.0019(15)	-
						0.0024(17)
C6	0.036(2)	0.051(3)	0.0347(17)	0.0027(17)	0.0030(18)	-0.006(2)
C12	0.0346(18)	0.044(2)	0.0340(16)	0.0003(16)	0.0014(18)	-0.003(2)
C13	0.034(2)	0.038(2)	0.0373(18)	-	-	-
				0.0038(16)	0.0016(17)	0.0015(17)
C10	0.054(3)	0.036(2)	0.0452(19)	-	0.003(2)	0.002(2)
				0.0028(17)		
C8	0.045(2)	0.042(2)	0.0381(18)	-	0.0018(18)	-0.004(2)
				0.0020(17)		
C11	0.047(3)	0.048(3)	0.0390(18)	0.0021(17)	-	0.004(2)
					0.0022(18)	
C5	0.045(2)	0.051(3)	0.048(2)	0.007(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
C1	0.044(2)	0.059(3)	0.0376(18)	-0.003(2)	0.0026(16)	-0.008(2)
C2	0.056(3)	0.085(4)	0.037(2)	-0.008(2)	-0.006(2)	-0.012(3)
C4	0.050(3)	0.073(3)	0.053(2)	0.014(2)	-0.005(2)	0.004(3)
C3	0.052(3)	0.096(4)	0.046(2)	0.010(3)	-0.012(2)	-0.002(3)

c) Distances interatomiques

Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
P14	O15	1.554(3)	C10	H10	0.9300
P14	O16	1.487(3)	C10	C8	1.389(6)
P14	O17	1.531(3)	C10	C11	1.384(6)
P14	C12	1.778(4)	C11	H11	0.9300
S9	C8	1.748(4)	C5	H5	0.9300
S9	C1	1.745(5)	C5	C4	1.377(6)
O15	H15	0.8200	C1	C2	1.393(6)
O17	H17	0.8200	C2	H2	0.9300
C7	C6	1.434(6)	C2	C3	1.372(9)
C7	C13	1.397(6)	C4	H4	0.9300
C7	C8	1.404(6)	C4	C3	1.393(8)
C6	C5	1.401(7)	C3	H3	0.9300
C6	C1	1.398(6)	C12	C11	1.398(7)
C12	C13	1.396(6)	C13	H13	0.9300

d) Données angulaires

Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
O15	P14	C12	105.34(18)	C10	C8	C7	122.4(4)
O16	P14	O15	111.4(2)	C12	C11	H11	119.9
O16	P14	O17	110.4(2)	C10	C11	C12	120.3(4)
O16	P14	C12	112.3(2)	C10	C11	H11	119.9
O17	P14	O15	107.1(2)	C6	C5	H5	120.4
O17	P14	C12	110.1(2)	C4	C5	C6	119.3(5)
C1	S9	C8	91.3(2)	C4	C5	H5	120.4
P14	O15	H15	109.5	C6	C1	S9	112.3(3)
P14	O17	H17	109.5	C2	C1	S9	126.0(4)
C13	C7	C6	129.4(4)	C2	C1	C6	121.7(5)
C13	C7	C8	118.4(4)	C1	C2	H2	120.9
C8	C7	C6	112.3(4)	C3	C2	C1	118.1(5)
C5	C6	C7	128.8(4)	C3	C2	H2	120.9
C1	C6	C7	112.3(4)	C5	C4	H4	119.6
C1	C6	C5	118.9(4)	C5	C4	C3	120.8(5)
C13	C12	P14	118.5(3)	C3	C4	H4	119.6
C13	C12	C11	120.9(4)	C2	C3	C4	121.2(5)
C11	C12	P14	120.5(3)	C2	C3	H3	119.4
C7	C13	H13	120.2	C4	C3	H3	119.4
C12	C13	C7	119.6(4)	C11	C10	C8	118.5(4)
C12	C13	H13	120.2	C7	C8	S9	111.9(3)
C8	C10	H10	120.7	C10	C8	S9	125.7(4)
C11	C10	H10	120.7				

4. Famille 2F

a) Positions atomiques

Mg-2F					
Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
P1	0.54283(2)	0.70705(14)	0.64188(10)	0.0165(2)	1
P2	0.45709(2)	0.70879(14)	0.61618(10)	0.0167(2)	1
Mg1	0.50003(3)	1.03095(19)	0.39756(16)	0.0167(3)	1
O4	0.46973(7)	0.8338(5)	0.4742(4)	0.0243(6)	1
O1	0.53196(7)	0.8398(5)	0.4896(4)	0.0245(6)	1
O2	0.54028(7)	0.4553(5)	0.6022(4)	0.0249(7)	1
H2	0.542572	0.386484	0.693235	0.037	1
O5	0.45992(8)	0.4554(5)	0.5866(4)	0.0253(6)	1
H5	0.456146	0.390515	0.675566	0.038	1

O6	0.46880(7)	0.7520(5)	0.7989(4)	0.0220(6)	1
O3	0.52882(7)	0.7455(5)	0.8109(4)	0.0219(6)	1
C14	0.42002(10)	0.7544(8)	0.6062(6)	0.0228(9)	1
C6	0.59895(10)	0.5967(7)	0.6276(6)	0.0267(9)	1
H6	0.593091	0.469371	0.571057	0.032	1
C19	0.40917(11)	0.9455(8)	0.5304(6)	0.0278(9)	1
H19	0.421181	1.047687	0.486032	0.033	1
C22	0.35034(11)	0.5033(8)	0.7311(8)	0.0366(12)	1
H22A	0.351977	0.487243	0.856734	0.044	1
H22B	0.350122	0.359982	0.677606	0.044	1
C1	0.57963(10)	0.7482(8)	0.6815(6)	0.0215(8)	1
C9	0.66670(10)	0.8276(8)	0.7606(7)	0.0300(10)	1
C4	0.63620(11)	0.8298(8)	0.7456(6)	0.0277(9)	1
C3	0.61714(12)	0.9807(8)	0.8005(7)	0.0337(11)	1
H3	0.623087	1.107222	0.857875	0.040	1
C15	0.40217(10)	0.6009(8)	0.6769(6)	0.0268(9)	1
H15	0.409212	0.474496	0.729477	0.032	1
C17	0.36315(10)	0.8334(8)	0.5878(6)	0.0259(9)	1
C23	0.29703(12)	0.5862(11)	0.6952(8)	0.0439(13)	1
H23	0.291870	0.458976	0.750810	0.053	1
C21	0.32474(11)	0.6329(9)	0.6740(7)	0.0352(11)	1
C5	0.62714(10)	0.6392(8)	0.6598(6)	0.0256(9)	1
C2	0.58883(11)	0.9391(8)	0.7679(7)	0.0300(10)	1
H2A	0.575831	1.039297	0.803994	0.036	1
C16	0.37352(10)	0.6422(7)	0.6664(6)	0.0270(9)	1
C10	0.68579(12)	0.9761(10)	0.8347(7)	0.0388(12)	1
H10	0.679771	1.103671	0.886117	0.047	1
C18	0.38074(11)	0.9851(8)	0.5205(7)	0.0305(10)	1
H18	0.373665	1.112189	0.469214	0.037	1
C20	0.33224(10)	0.8268(8)	0.5915(6)	0.0291(10)	1
C26	0.31220(12)	0.9731(10)	0.5300(8)	0.0410(13)	1
H26	0.317239	1.102212	0.476584	0.049	1
C8	0.67608(10)	0.6359(9)	0.6836(6)	0.0325(10)	1
C7	0.65160(11)	0.5033(8)	0.6109(8)	0.0351(11)	1
H7A	0.652037	0.487159	0.485604	0.042	1
H7B	0.651222	0.360012	0.664176	0.042	1
C11	0.71408(13)	0.9298(12)	0.8301(8)	0.0479(14)	1
H11	0.727042	1.027632	0.878967	0.057	1
C24	0.27703(12)	0.7338(12)	0.6313(9)	0.0508(16)	1
H24	0.258291	0.704381	0.643831	0.061	1
C12	0.72310(12)	0.7414(12)	0.7542(10)	0.0500(15)	1
H12	0.742072	0.713416	0.752767	0.060	1
C25	0.28469(13)	0.9242(12)	0.5493(9)	0.0495(15)	1
H25	0.271001	1.020214	0.506691	0.059	1
C13	0.70423(12)	0.5917(11)	0.6795(9)	0.0454(13)	1
H13	0.710421	0.464785	0.627988	0.054	1

O7	0.50011(7)	1.1644(4)	0.6650(3)	0.0179(5)	1
H7C	0.515916	1.259769	0.676851	0.05(2)	1
H7D	0.484396	1.259090	0.672193	0.05(2)	1

Ca-2F					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ca2	0.86555(8)	0.31729(6)	0.48148(3)	0.01705(19)	1
Ca1	0.63440(8)	0.81267(6)	0.51849(3)	0.01720(19)	1
P1	1.11417(10)	1.00682(8)	0.57575(3)	0.0160(2)	1
P2	0.38590(10)	0.52508(8)	0.42416(3)	0.0159(2)	1
O4	0.4277(3)	0.6922(2)	0.44739(9)	0.0197(4)	1
O1	1.0720(3)	1.1789(2)	0.55233(9)	0.0193(4)	1
O6	0.5703(3)	0.4033(2)	0.42957(10)	0.0198(4)	1
O2	0.9295(3)	0.8864(2)	0.57066(9)	0.0199(4)	1
O3	1.3117(3)	0.9416(2)	0.54144(9)	0.0185(4)	1
O5	0.1881(3)	0.4516(2)	0.45854(9)	0.0191(4)	1
C14	0.3204(5)	0.5405(4)	0.34989(14)	0.0221(6)	1
C1	1.1806(5)	1.0056(4)	0.65023(14)	0.0221(6)	1
C13	1.3685(6)	1.0808(4)	0.66717(16)	0.0305(7)	1
H13	1.460437	1.129517	0.639452	0.037	1
C15	0.4560(5)	0.4725(4)	0.30902(15)	0.0268(7)	1
H15	0.580225	0.418083	0.320234	0.032	1
C2	1.0417(5)	0.9302(4)	0.69122(15)	0.0281(7)	1
H2	0.917064	0.878584	0.680253	0.034	1
C26	0.1310(6)	0.6200(4)	0.33226(17)	0.0312(7)	1
H26	0.039134	0.664380	0.359544	0.037	1
C24	0.2183(6)	0.5672(4)	0.23443(16)	0.0295(7)	1
C11	1.2794(6)	1.0110(4)	0.76564(16)	0.0289(7)	1
C3	1.0932(6)	0.9338(4)	0.74842(16)	0.0313(7)	1
C16	0.4055(6)	0.4860(4)	0.25158(17)	0.0319(7)	1
C25	0.0797(6)	0.6330(4)	0.27523(17)	0.0335(8)	1
H25	-0.046151	0.685202	0.264047	0.040	1
C12	1.4209(6)	1.0844(4)	0.72428(16)	0.0324(8)	1
H12	1.546999	1.134187	0.735112	0.039	1
C10	1.2869(7)	1.0009(5)	0.82851(17)	0.0367(8)	1
C23	0.2077(7)	0.5664(5)	0.17159(17)	0.0379(8)	1
C5	1.1065(7)	0.9143(6)	0.84958(19)	0.0445(9)	1
C4	0.9719(7)	0.8628(6)	0.80093(18)	0.0442(10)	1
H4A	0.827785	0.907571	0.803756	0.053	1
H4B	0.962861	0.744870	0.800103	0.053	1
C18	0.3879(8)	0.4812(6)	0.15102(19)	0.0461(10)	1
C17	0.5232(7)	0.4222(6)	0.19971(18)	0.0456(10)	1
H17A	0.667671	0.466585	0.195923	0.055	1
H17B	0.531153	0.304024	0.201887	0.055	1
C9	1.4335(8)	1.0646(6)	0.8656(2)	0.0500(11)	1

H9	1.553239	1.123171	0.851712	0.060	1
C22	0.0602(9)	0.6334(6)	0.1336(2)	0.0509(11)	1
H22	-0.057195	0.692027	0.147206	0.061	1
C6	1.0713(9)	0.8870(8)	0.9081(2)	0.0630(14)	1
H6	0.952670	0.827749	0.922327	0.076	1
C7	1.2200(11)	0.9513(9)	0.9449(2)	0.0726(17)	1
H7	1.199388	0.934756	0.984353	0.087	1
C19	0.4181(10)	0.4594(8)	0.0927(2)	0.0655(14)	1
H19	0.536265	0.402395	0.078741	0.079	1
C8	1.3945(10)	1.0377(8)	0.9244(2)	0.0695(16)	1
H8	1.489732	1.079635	0.950060	0.083	1
C21	0.0895(10)	0.6123(8)	0.0756(2)	0.0676(15)	1
H21	-0.008937	0.656223	0.049911	0.081	1
C20	0.2651(11)	0.5258(10)	0.0556(2)	0.0784(18)	1
H20	0.281747	0.511471	0.016457	0.094	1

Sr-2F					
Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
Sr1	1.000000	0.88349(9)	0.750000	0.01546(15)	1/2
Sr2	0.500000	0.61649(13)	0.250000	0.02713(17)	1/2
P1	0.95928(3)	0.66593(17)	0.35335(12)	0.0148(3)	1
P2	0.54058(3)	0.8351(2)	0.64759(17)	0.0270(3)	1
O1	0.97528(9)	0.8243(6)	0.4706(4)	0.0223(8)	1
O2	0.96528(9)	0.4119(5)	0.3696(4)	0.0226(8)	1
O3	0.96674(10)	0.7581(5)	0.1758(4)	0.0220(8)	1
O4	0.53290(10)	0.7443(7)	0.8284(5)	0.0324(9)	1
O6	0.53457(9)	1.0881(7)	0.6309(5)	0.0320(9)	1
O5	0.52498(9)	0.6731(7)	0.5296(5)	0.0307(9)	1
C1	0.92284(13)	0.7143(9)	0.3671(5)	0.0220(11)	1
C13	0.91284(16)	0.9143(10)	0.4482(7)	0.0336(13)	1
H13	0.925937	1.014520	0.497884	0.040	1
C2	0.90200(14)	0.5643(9)	0.2963(6)	0.0257(12)	1
H2	0.907440	0.430038	0.243661	0.031	1
C14	0.57843(13)	0.7816(11)	0.6299(7)	0.0297(12)	1
C11	0.86507(14)	0.8161(9)	0.3846(6)	0.0271(12)	1
C10	0.83414(13)	0.8202(9)	0.3769(6)	0.0264(11)	1
C3	0.87370(14)	0.6155(10)	0.3048(6)	0.0283(12)	1
C18	0.66597(15)	0.6796(12)	0.6255(8)	0.0373(14)	1
C5	0.82391(16)	0.6229(12)	0.2908(7)	0.0360(14)	1
C12	0.88459(15)	0.9663(10)	0.4565(7)	0.0301(12)	1
H12	0.878821	1.099437	0.509356	0.036	1
C26	0.59737(14)	0.9348(11)	0.7051(8)	0.0342(13)	1
H26	0.591287	1.066311	0.758758	0.041	1
C25	0.62573(13)	0.8837(12)	0.6970(7)	0.0327(12)	1
C4	0.84914(14)	0.4828(11)	0.2347(8)	0.0330(13)	1

H4A	0.848902	0.328477	0.280265	0.040	1
H4B	0.849354	0.474177	0.113647	0.040	1
C15	0.58688(13)	0.5836(10)	0.5524(8)	0.0323(12)	1
H15	0.573506	0.482156	0.507055	0.039	1
C17	0.63496(14)	0.6841(11)	0.6164(7)	0.0331(13)	1
C23	0.67540(14)	0.8756(13)	0.7111(8)	0.0363(13)	1
C9	0.81533(19)	0.9753(12)	0.4415(8)	0.0420(16)	1
H9	0.821714	1.103678	0.500983	0.050	1
C6	0.79569(18)	0.5849(14)	0.2656(9)	0.0463(17)	1
H6	0.789189	0.456406	0.206697	0.056	1
C7	0.77711(18)	0.7394(15)	0.3286(10)	0.0500(18)	1
H7	0.757875	0.713567	0.313204	0.060	1
C24	0.65127(17)	1.0139(13)	0.7683(10)	0.0452(16)	1
H24A	0.651793	1.168985	0.724319	0.054	1
H24B	0.651287	1.020390	0.889511	0.054	1
C8	0.78650(19)	0.9338(15)	0.4150(10)	0.0506(18)	1
H8	0.773523	1.037143	0.455474	0.061	1
C21	0.72303(17)	0.7609(16)	0.6727(11)	0.0516(19)	1
H21	0.742244	0.787717	0.687806	0.062	1
C16	0.61525(16)	0.5353(12)	0.5418(9)	0.0403(15)	1
H16	0.621069	0.404984	0.485581	0.048	1
C22	0.70404(17)	0.9146(15)	0.7356(10)	0.0479(17)	1
H22	0.710443	1.043674	0.794182	0.058	1
C20	0.71356(17)	0.5669(14)	0.5871(9)	0.0468(17)	1
H20	0.726509	0.464360	0.545272	0.056	1
C19	0.68528(16)	0.5245(13)	0.5633(9)	0.0423(15)	1
H19	0.679057	0.393616	0.506297	0.051	1

Ba-2F					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ba1	0.500000	0.89071(6)	0.750000	0.02326(14)	2
P1	0.45673(2)	0.66684(19)	0.36686(11)	0.0231(2)	1
O3	0.46142(7)	0.3940(5)	0.4107(4)	0.0300(6)	1
O2	0.46521(7)	0.6942(7)	0.2015(3)	0.0347(7)	1
O1	0.47251(6)	0.8317(6)	0.4773(3)	0.0284(6)	1
C1	0.41998(8)	0.7222(8)	0.3784(5)	0.0285(8)	1
C13	0.40081(9)	0.5703(9)	0.3000(5)	0.0321(9)	1
H13	0.406861	0.439455	0.243054	0.039	1
C12	0.37265(10)	0.6185(8)	0.3090(6)	0.0338(10)	1
C4	0.36352(9)	0.8149(9)	0.3946(5)	0.0317(9)	1
C2	0.41071(9)	0.9168(9)	0.4656(6)	0.0357(10)	1
H2	0.423550	1.014923	0.519308	0.043	1
C5	0.33264(9)	0.8167(10)	0.3824(6)	0.0363(10)	1
C3	0.38229(10)	0.9641(10)	0.4725(6)	0.0395(10)	1
H3	0.376110	1.094804	0.529051	0.047	1

C10	0.32359(10)	0.6225(9)	0.2912(7)	0.0410(11)	1
C11	0.34806(9)	0.4847(10)	0.2333(7)	0.0428(11)	1
H11A	0.348417	0.490391	0.120558	0.051	1
H11B	0.347733	0.317959	0.266739	0.051	1
C6	0.31367(11)	0.9710(12)	0.4484(7)	0.0484(12)	1
H6	0.319697	1.099218	0.510872	0.058	1
C7	0.28533(12)	0.9277(13)	0.4182(8)	0.0560(15)	1
H7	0.272259	1.028912	0.460676	0.067	1
C9	0.29541(11)	0.5807(12)	0.2620(8)	0.0530(14)	1
H9	0.289257	0.451416	0.200815	0.064	1
C8	0.27655(11)	0.7381(13)	0.3269(8)	0.0571(15)	1
H8	0.257557	0.713716	0.307672	0.068	1

b) Déplacements atomiques anisotropes

Mg-2F						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
P1	0.0199(5)	0.0160(5)	0.0138(4)	0.0001(3)	0.0029(3)	0.0005(3)
P2	0.0199(5)	0.0166(5)	0.0137(5)	0.0002(3)	0.0012(4)	-0.0005(3)
Mg1	0.0188(6)	0.0171(5)	0.0143(6)	0.0008(5)	0.0022(4)	-0.0001(5)
O4	0.0226(16)	0.0288(14)	0.0218(15)	0.0032(12)	0.0032(12)	- 0.0055(12)
O1	0.0249(15)	0.0269(14)	0.0218(14)	0.0031(12)	0.0020(11)	0.0044(12)
O2	0.0371(18)	0.0190(14)	0.0188(14)	- 0.0009(10)	0.0048(13)	- 0.0033(12)
O5	0.0351(18)	0.0202(14)	0.0208(15)	- 0.0011(11)	0.0023(12)	0.0041(12)
O6	0.0282(17)	0.0227(13)	0.0154(14)	0.0016(11)	0.0027(12)	- 0.0024(12)
O3	0.0306(17)	0.0212(12)	0.0139(13)	0.0006(11)	0.0016(12)	0.0030(12)
C14	0.024(2)	0.0268(19)	0.018(2)	- 0.0039(16)	0.0026(16)	- 0.0045(18)
C6	0.027(2)	0.0252(19)	0.028(2)	- 0.0031(16)	0.0008(17)	0.0011(18)
C19	0.025(2)	0.030(2)	0.029(2)	0.0037(17)	0.0055(18)	0.0005(17)
C22	0.028(3)	0.036(3)	0.046(3)	0.009(2)	0.005(2)	-0.004(2)
C1	0.018(2)	0.0275(19)	0.0190(19)	0.0017(16)	0.0028(15)	0.0007(17)
C9	0.026(2)	0.039(2)	0.026(2)	0.0062(19)	0.0063(18)	- 0.0002(19)
C4	0.033(3)	0.030(2)	0.021(2)	- 0.0009(17)	0.0020(17)	- 0.0024(19)
C3	0.032(3)	0.030(2)	0.039(3)	-0.012(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C15	0.025(2)	0.027(2)	0.028(2)	0.0029(17)	0.0022(17)	- 0.0046(18)

C17	0.024(2)	0.030(2)	0.023(2)	- 0.0008(17)	- 0.0006(17)	0.0021(17)
C23	0.032(3)	0.055(3)	0.045(3)	0.004(2)	0.006(2)	-0.007(2)
C21	0.030(3)	0.041(3)	0.035(3)	-0.005(2)	0.001(2)	-0.002(2)
C5	0.024(2)	0.027(2)	0.027(2)	0.0021(18)	0.0032(17)	0.0043(18)
C2	0.028(3)	0.029(2)	0.033(2)	- 0.0054(18)	0.0054(19)	- 0.0011(18)
C16	0.035(3)	0.0218(19)	0.025(2)	0.0009(17)	0.0039(18)	- 0.0018(18)
C10	0.033(3)	0.049(3)	0.035(3)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.008(2)
C18	0.028(3)	0.030(2)	0.034(2)	0.0098(18)	0.0041(19)	0.0074(18)
C20	0.022(2)	0.039(2)	0.026(2)	- 0.0029(18)	0.0045(17)	0.0042(18)
C26	0.030(3)	0.048(3)	0.045(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.007(2)
C8	0.025(2)	0.040(3)	0.033(3)	0.001(2)	0.0028(19)	-0.001(2)
C7	0.025(3)	0.033(2)	0.047(3)	-0.008(2)	0.003(2)	0.005(2)
C11	0.033(3)	0.068(4)	0.043(3)	0.000(3)	-0.002(2)	-0.015(3)
C24	0.021(3)	0.074(4)	0.058(4)	-0.007(3)	0.007(3)	-0.001(3)
C12	0.023(3)	0.074(4)	0.053(4)	0.008(3)	0.001(2)	0.003(3)
C25	0.026(3)	0.070(4)	0.051(4)	-0.001(3)	0.000(2)	0.014(3)
C13	0.028(3)	0.055(3)	0.054(4)	0.001(3)	0.006(2)	0.008(2)
O7	0.0217(13)	0.0153(11)	0.0170(14)	0.0007(9)	0.0026(11)	0.0018(12)

Ca-2F						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Ca2	0.0092(3)	0.0124(3)	0.0297(4)	-0.0011(2)	-0.0011(2)	0.0002(2)
Ca1	0.0092(3)	0.0125(3)	0.0297(3)	0.0008(2)	-0.0010(2)	0.0001(2)
P1	0.0109(3)	0.0126(4)	0.0246(4)	-0.0008(3)	-0.0013(3)	0.0002(2)
P2	0.0108(3)	0.0125(4)	0.0245(4)	0.0004(3)	-0.0013(3)	0.0004(2)
O4	0.0143(9)	0.0157(10)	0.0293(12)	-0.0012(8)	-0.0006(8)	-0.0034(7)
O1	0.0137(9)	0.0160(10)	0.0281(11)	0.0005(8)	-0.0009(8)	0.0034(7)
O6	0.0108(9)	0.0185(10)	0.0297(11)	0.0022(8)	-0.0012(8)	0.0029(7)
O2	0.0136(9)	0.0187(10)	0.0275(11)	-0.0031(8)	-0.0006(8)	-0.0025(7)
O3	0.0128(9)	0.0118(9)	0.0307(12)	-0.0002(8)	0.0006(8)	0.0021(7)
O5	0.0130(9)	0.0142(10)	0.0299(12)	-0.0006(8)	-0.0004(8)	-0.0023(7)
C14	0.0211(14)	0.0165(14)	0.0289(16)	- 0.0010(11)	- 0.0039(12)	0.0011(11)
C1	0.0233(15)	0.0161(13)	0.0270(16)	0.0017(11)	- 0.0049(12)	- 0.0007(11)
C13	0.0258(16)	0.0296(17)	0.0356(19)	0.0054(13)	- 0.0037(13)	- 0.0100(13)
C15	0.0221(15)	0.0298(17)	0.0283(17)	0.0004(13)	- 0.0010(12)	0.0056(12)
C2	0.0217(15)	0.0316(17)	0.0309(18)	- 0.0009(13)	- 0.0030(13)	- 0.0057(12)

C26	0.0262(16)	0.0286(17)	0.039(2)	- 0.0060(14)	- 0.0037(14)	0.0105(13)
C24	0.0310(17)	0.0271(17)	0.0306(18)	- 0.0003(13)	- 0.0050(13)	- 0.0008(13)
C11	0.0289(17)	0.0255(16)	0.0325(18)	0.0001(13)	- 0.0057(13)	- 0.0013(13)
C3	0.0290(17)	0.0313(18)	0.0331(19)	0.0014(14)	0.0005(14)	- 0.0044(13)
C16	0.0287(17)	0.0311(18)	0.036(2)	- 0.0006(14)	0.0011(14)	0.0013(13)
C25	0.0307(18)	0.0335(19)	0.037(2)	- 0.0029(14)	- 0.0094(15)	0.0122(14)
C12	0.0295(17)	0.0340(18)	0.0340(19)	0.0002(14)	- 0.0085(14)	- 0.0118(14)
C10	0.040(2)	0.036(2)	0.034(2)	- 0.0006(15)	- 0.0040(15)	0.0027(15)
C23	0.044(2)	0.037(2)	0.032(2)	0.0029(15)	- 0.0048(16)	- 0.0078(16)
C5	0.044(2)	0.053(2)	0.036(2)	0.0009(17)	0.0013(17)	- 0.0016(18)
C4	0.040(2)	0.059(3)	0.033(2)	0.0040(17)	0.0044(16)	- 0.0139(18)
C18	0.050(2)	0.053(3)	0.036(2)	- 0.0030(18)	0.0035(18)	- 0.0060(19)
C17	0.045(2)	0.058(3)	0.034(2)	- 0.0052(18)	0.0042(17)	0.0096(19)
C9	0.051(3)	0.059(3)	0.040(2)	- 0.0031(19)	- 0.0116(19)	-0.002(2)
C22	0.058(3)	0.055(3)	0.039(2)	0.0045(19)	-0.011(2)	-0.001(2)
C6	0.061(3)	0.091(4)	0.036(2)	0.008(2)	0.003(2)	-0.009(3)
C7	0.074(4)	0.113(5)	0.031(2)	0.001(3)	-0.003(2)	0.000(3)
C19	0.069(3)	0.093(4)	0.035(2)	-0.010(2)	0.008(2)	0.000(3)
C8	0.074(4)	0.102(5)	0.033(3)	-0.008(3)	-0.017(2)	-0.001(3)
C21	0.075(4)	0.090(4)	0.037(3)	0.010(3)	-0.014(2)	-0.003(3)
C20	0.082(4)	0.119(6)	0.035(3)	-0.003(3)	-0.003(3)	-0.012(4)

Sr-2F						
Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr1	0.0334(4)	0.0077(2)	0.0052(2)	0.000	0.0001(2)	0.000
Sr2	0.0192(3)	0.0295(3)	0.0326(3)	0.000	-0.0005(3)	0.000
P1	0.0325(7)	0.0072(5)	0.0048(4)	-0.0001(3)	0.0006(4)	-0.0010(4)
P2	0.0172(7)	0.0311(7)	0.0326(7)	0.0000(5)	0.0007(5)	0.0015(5)
O1	0.039(2)	0.0156(16)	0.0121(14)	- 0.0065(11)	0.0000(14)	0.0004(15)
O2	0.046(2)	0.0096(15)	0.0121(14)	0.0039(11)	0.0020(14)	0.0020(15)

O3	0.046(3)	0.0158(15)	0.0043(13)	0.0014(11)	0.0041(13)	- 0.0022(15)
O4	0.031(2)	0.033(2)	0.034(2)	0.0006(16)	0.0028(17)	- 0.0067(18)
O6	0.025(2)	0.031(2)	0.040(2)	0.0001(16)	0.0017(17)	0.0024(18)
O5	0.0191(19)	0.034(2)	0.039(2)	- 0.0037(16)	- 0.0015(16)	0.0009(17)
C1	0.039(3)	0.019(2)	0.0084(18)	0.0033(16)	- 0.0038(19)	-0.011(2)
C13	0.054(4)	0.024(3)	0.023(2)	-0.005(2)	-0.001(2)	-0.004(3)
C2	0.042(3)	0.018(2)	0.018(2)	- 0.0045(17)	0.004(2)	-0.003(2)
C14	0.018(3)	0.034(3)	0.037(3)	-0.001(2)	0.005(2)	0.011(2)
C11	0.039(3)	0.024(2)	0.019(2)	0.0015(18)	0.001(2)	0.004(2)
C10	0.028(3)	0.028(3)	0.023(2)	0.0026(19)	-0.001(2)	0.001(2)
C3	0.045(4)	0.021(2)	0.019(2)	0.0006(19)	-0.001(2)	-0.001(3)
C18	0.032(3)	0.044(4)	0.036(3)	0.004(2)	0.002(3)	-0.001(3)
C5	0.051(4)	0.032(3)	0.026(2)	0.000(2)	0.000(2)	0.000(3)
C12	0.038(3)	0.022(2)	0.031(3)	-0.008(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C26	0.024(3)	0.034(3)	0.045(3)	-0.003(2)	0.002(2)	0.001(2)
C25	0.023(3)	0.035(3)	0.041(3)	-0.003(2)	0.004(2)	-0.006(3)
C4	0.029(3)	0.031(3)	0.038(3)	-0.010(2)	0.002(3)	-0.003(3)
C15	0.015(3)	0.031(3)	0.050(3)	-0.010(2)	0.000(2)	-0.001(2)
C17	0.028(3)	0.038(3)	0.033(3)	-0.001(2)	0.004(2)	0.001(3)
C23	0.021(3)	0.044(3)	0.043(3)	0.002(3)	0.001(2)	-0.001(3)
C9	0.057(5)	0.037(3)	0.033(3)	-0.004(2)	0.006(3)	0.004(3)
C6	0.042(4)	0.048(4)	0.048(4)	0.001(3)	-0.004(3)	-0.012(4)
C7	0.033(4)	0.063(5)	0.054(4)	0.002(3)	-0.002(3)	-0.001(4)
C24	0.038(4)	0.042(4)	0.056(4)	-0.010(3)	-0.003(3)	-0.006(3)
C8	0.045(4)	0.058(5)	0.049(4)	0.001(3)	0.008(3)	0.012(4)
C21	0.024(3)	0.066(5)	0.065(5)	0.005(4)	0.003(3)	0.001(4)
C16	0.032(4)	0.040(3)	0.049(4)	-0.011(3)	-0.001(3)	0.008(3)
C22	0.033(4)	0.057(4)	0.053(4)	-0.005(3)	-0.002(3)	-0.002(4)
C20	0.033(4)	0.057(4)	0.051(4)	0.003(3)	0.006(3)	0.013(3)
C19	0.029(3)	0.047(4)	0.051(4)	-0.003(3)	0.001(3)	0.003(3)

Ba-2F						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Ba1	0.02659(18)	0.0263(2)	0.01679(18)	0.000	- 0.00003(11)	0.000
P1	0.0261(5)	0.0243(5)	0.0188(5)	-0.0010(4)	0.0006(4)	-0.0014(3)
O3	0.0359(15)	0.0260(16)	0.0282(15)	- 0.0026(11)	0.0016(12)	0.0024(11)
O2	0.0383(16)	0.0430(18)	0.0228(15)	0.0014(13)	0.0023(12)	- 0.0100(13)

O1	0.0307(14)	0.0288(15)	0.0255(14)	- 0.0038(12)	0.0006(11)	- 0.0015(11)
C1	0.0282(18)	0.030(2)	0.028(2)	0.0048(17)	-0.0007(15)	- 0.0015(15)
C13	0.032(2)	0.030(2)	0.035(2)	- 0.0043(18)	0.0011(17)	0.0000(16)
C12	0.033(2)	0.032(2)	0.036(2)	0.0036(18)	-0.0018(18)	- 0.0039(16)
C4	0.030(2)	0.035(2)	0.030(2)	0.0016(18)	-0.0001(16)	0.0034(17)
C2	0.031(2)	0.034(2)	0.042(3)	- 0.0086(19)	0.0012(18)	- 0.0042(16)
C5	0.033(2)	0.042(3)	0.034(2)	0.004(2)	0.0017(17)	- 0.0004(19)
C3	0.036(2)	0.036(2)	0.047(3)	-0.012(2)	0.0042(19)	0.0040(19)
C10	0.036(2)	0.043(3)	0.045(3)	0.004(2)	-0.002(2)	0.0001(18)
C11	0.031(2)	0.043(3)	0.054(3)	-0.010(2)	-0.003(2)	- 0.0036(19)
C6	0.038(2)	0.054(3)	0.053(3)	-0.007(3)	0.003(2)	0.006(2)
C7	0.039(3)	0.065(4)	0.064(4)	0.000(3)	0.008(2)	0.013(2)
C9	0.035(2)	0.061(4)	0.063(4)	0.001(3)	-0.006(2)	-0.007(2)
C8	0.027(2)	0.071(4)	0.073(4)	0.009(3)	0.000(2)	0.002(2)

c) *Distances interatomiques*

Mg-2F					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
P1	O1	1.497(3)	C17	C20	1.490(7)
P1	O2	1.577(3)	C23	H23	0.9300
P1	O3	1.515(3)	C23	C21	1.382(8)
P1	C1	1.799(5)	C23	C24	1.392(10)
P2	O4	1.490(3)	C21	C20	1.405(8)
P2	O5	1.578(3)	C5	C7	1.507(6)
P2	O6	1.509(3)	C2	H2A	0.9300
P2	C14	1.803(5)	C10	H10	0.9300
Mg1	O4	2.008(3)	C10	C11	1.393(9)
Mg1	O1	2.030(4)	C18	H18	0.9300
Mg1	O6	2.117(3)	C20	C26	1.382(8)
Mg1	O3	2.084(3)	C26	H26	0.9300
Mg1	O7	2.213(3)	C26	C25	1.373(8)
O2	H2	0.8200	C8	C7	1.514(7)
O5	H5	0.8200	C8	C13	1.384(7)
C14	C19	1.398(7)	C7	H7A	0.9700
C14	C15	1.404(6)	C7	H7B	0.9700
C6	H6	0.9300	C11	H11	0.9300
C6	C1	1.393(6)	C11	C12	1.375(10)

C6	C5	1.391(7)	C24	H24	0.9300
C19	H19	0.9300	C24	C25	1.387(11)
C19	C18	1.388(7)	C12	H12	0.9300
C22	H22A	0.9700	C12	C13	1.393(10)
C22	H22B	0.9700	C25	H25	0.9300
C22	C21	1.511(8)	C13	H13	0.9300
C22	C16	1.509(7)	O7	H7C	0.9599
C1	C2	1.406(7)	O7	H7D	0.9575
C9	C4	1.466(7)	C3	C2	1.396(7)
C9	C10	1.394(8)	C15	H15	0.9300
C9	C8	1.402(7)	C15	C16	1.400(7)
C4	C3	1.385(7)	C17	C16	1.399(6)
C4	C5	1.400(7)	C17	C18	1.377(7)
C3	H3	0.9300			

Ca-2F					
Atomes 1	Atomes 2	$d_{1,2}$ (Å)	Atomes 1	Atomes 2	$d_{1,2}$ (Å)
Ca2	Ca2	3.5807(10)	C15	C16	1.385(5)
Ca2	Ca1	3.2875(7)	C2	H2	0.9300
Ca2	Ca1	3.2868(7)	C2	C3	1.383(5)
Ca2	P1	3.0256(9)	C26	H26	0.9300
Ca2	P2	3.0049(9)	C26	C25	1.377(5)
Ca2	O4	2.434(2)	C24	C16	1.400(5)
Ca2	O1	2.371(2)	C24	C25	1.394(5)
Ca2	O6	2.319(2)	C24	C23	1.471(5)
Ca2	O2	2.447(2)	C11	C3	1.396(5)
Ca2	O3	2.477(2)	C11	C12	1.407(5)
Ca2	O5	2.421(2)	C11	C10	1.469(5)
Ca2	O5	2.329(2)	C3	C4	1.518(5)
Ca1	Ca1	3.5812(11)	C16	C17	1.511(5)
Ca1	P1	3.0052(9)	C25	H25	0.9300
Ca1	P2	3.0267(9)	C12	H12	0.9300
Ca1	O4	2.373(2)	C10	C5	1.396(6)
Ca1	O1	2.431(2)	C10	C9	1.390(6)
Ca1	O6	2.444(2)	C23	C18	1.405(7)
Ca1	O2	2.323(2)	C23	C22	1.389(6)
Ca1	O3	2.423(2)	C5	C4	1.503(6)
Ca1	O3	2.329(2)	C5	C6	1.387(7)
Ca1	O5	2.476(2)	C4	H4A	0.9700
P1	O1	1.517(2)	C4	H4B	0.9700
P1	O2	1.525(2)	C18	C17	1.496(7)
P1	O3	1.556(2)	C18	C19	1.389(7)
P1	C1	1.797(3)	C17	H17A	0.9700
P2	O4	1.519(2)	C17	H17B	0.9700
P2	O6	1.525(2)	C9	H9	0.9300

P2	O5	1.559(2)	C9	C8	1.396(7)
P2	C14	1.791(3)	C22	H22	0.9300
C14	C15	1.391(5)	C22	C21	1.381(8)
C14	C26	1.408(4)	C6	H6	0.9300
C1	C13	1.396(4)	C6	C7	1.398(8)
C1	C2	1.398(5)	C7	H7	0.9300
C13	H13	0.9300	C7	C8	1.362(9)
C13	C12	1.382(5)	C19	H19	0.9300
C15	H15	0.9300	C19	C20	1.397(9)
C21	C20	1.383(9)	C8	H8	0.9300
C20	H20	0.9300	C21	H21	0.9300

Sr-2F					
Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
Sr1	Sr1	4.2219(4)	C10	C9	1.386(10)
Sr1	Sr1	4.2219(4)	C3	C4	1.490(9)
Sr1	P1	3.3845(12)	C18	C17	1.473(9)
Sr1	P1	3.3845(12)	C18	C23	1.395(10)
Sr1	O1	2.503(3)	C18	C19	1.395(10)
Sr1	O1	2.751(4)	C5	C4	1.534(10)
Sr1	O1	2.751(4)	C5	C6	1.366(11)
Sr1	O1	2.503(3)	C12	H12	0.9300
Sr1	O2	2.595(4)	C26	H26	0.9300
Sr1	O2	2.595(4)	C26	C25	1.386(9)
Sr1	O3	2.670(4)	C25	C17	1.408(9)
Sr1	O3	2.670(4)	C25	C24	1.522(9)
Sr2	Sr2	4.2218(5)	C4	H4A	0.9700
Sr2	Sr2	4.2218(5)	C4	H4B	0.9700
Sr2	P2	3.3833(15)	C15	H15	0.9300
Sr2	P2	3.3833(15)	C15	C16	1.384(9)
Sr2	O4	2.678(4)	C17	C16	1.392(10)
Sr2	O4	2.678(4)	C23	C24	1.490(11)
Sr2	O6	2.589(4)	C23	C22	1.387(10)
Sr2	O6	2.589(4)	C9	H9	0.9300
Sr2	O5	2.746(4)	C9	C8	1.399(12)
Sr2	O5	2.508(4)	C6	H6	0.9300
Sr2	O5	2.746(4)	C6	C7	1.372(13)
Sr2	O5	2.508(4)	C7	H7	0.9300
P1	O1	1.499(4)	C7	C8	1.390(12)
P1	O2	1.511(3)	C24	H24A	0.9700
P1	O3	1.573(3)	C24	H24B	0.9700
P1	C1	1.764(6)	C8	H8	0.9300
P2	O4	1.596(4)	C21	H21	0.9300
P2	O6	1.506(4)	C21	C22	1.381(12)
P2	O5	1.507(4)	C21	C20	1.386(13)

P2	C14	1.838(6)	C16	H16	0.9300
C1	C13	1.425(8)	C22	H22	0.9300
C1	C2	1.421(8)	C20	H20	0.9300
C13	H13	0.9300	C20	C19	1.373(11)
C13	C12	1.382(10)	C19	H19	0.9300
C2	H2	0.9300	C11	C10	1.470(9)
C2	C3	1.383(9)	C11	C3	1.401(8)
C14	C26	1.387(9)	C11	C12	1.382(9)
C14	C15	1.377(8)	C10	C5	1.415(9)

Sr-2F					
Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
Ba1	Ba1	4.46541(18)	C4	C3	1.376(7)
Ba1	Ba1	4.46541(18)	C2	H2	0.9300
Ba1	P1	3.4007(10)	C2	C3	1.395(6)
Ba1	P1	3.4007(10)	C5	C10	1.392(8)
Ba1	O3	2.843(3)	C5	C6	1.391(7)
Ba1	O3	2.843(3)	C3	H3	0.9300
Ba1	O2	2.867(3)	C10	C11	1.507(7)
Ba1	O2	2.867(3)	C10	C9	1.386(7)
Ba1	O1	2.657(3)	C11	H11A	0.9700
Ba1	O1	2.859(3)	C11	H11B	0.9700
Ba1	O1	2.657(3)	C6	H6	0.9300
Ba1	O1	2.859(3)	C6	C7	1.396(8)
P1	O3	1.575(3)	C7	H7	0.9300
P1	O2	1.504(3)	C7	C8	1.368(10)
P1	O1	1.500(3)	C9	H9	0.9300
P1	C1	1.800(4)	C9	C8	1.394(9)
C1	C13	1.399(6)	C8	H8	0.9300
C1	C2	1.400(6)	C12	C4	1.398(7)
C13	H13	0.9300	C12	C11	1.517(6)
C13	C12	1.386(6)	C4	C5	1.483(6)

d) *Données angulaires*

Mg-2F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
O1	P1	O2	111.14(18)	C20	C21	C22	110.6(4)
O1	P1	O3	115.67(18)	C6	C5	C4	121.1(4)
O1	P1	C1	110.8(2)	C6	C5	C7	128.3(4)
O2	P1	C1	103.6(2)	C4	C5	C7	110.6(4)
O3	P1	O2	106.54(17)	C1	C2	H2A	119.4
O3	P1	C1	108.2(2)	C3	C2	C1	121.1(4)

O4	P2	O5	111.05(18)	C3	C2	H2A	119.4
O4	P2	O6	116.40(18)	C15	C16	C22	128.5(4)
O4	P2	C14	109.3(2)	C17	C16	C22	111.3(4)
O5	P2	C14	103.9(2)	C17	C16	C15	120.3(4)
O6	P2	O5	106.05(18)	C9	C10	H10	120.6
O6	P2	C14	109.37(18)	C11	C10	C9	118.7(6)
O4	Mg1	O1	95.62(14)	C11	C10	H10	120.6
O4	Mg1	O6	88.33(14)	C19	C18	H18	120.5
O4	Mg1	O3	175.07(15)	C17	C18	C19	119.1(4)
O4	Mg1	O7	85.12(13)	C17	C18	H18	120.5
O1	Mg1	O6	175.97(14)	C21	C20	C17	108.2(4)
O1	Mg1	O3	89.30(14)	C26	C20	C17	130.9(5)
O1	Mg1	O7	85.78(12)	C26	C20	C21	120.8(5)
O6	Mg1	O7	93.78(11)	C20	C26	H26	120.6
O3	Mg1	O6	86.75(13)	C25	C26	C20	118.7(6)
O3	Mg1	O7	94.92(12)	C25	C26	H26	120.6
P2	O4	Mg1	148.9(2)	C9	C8	C7	110.1(4)
P1	O1	Mg1	144.4(2)	C13	C8	C9	120.8(5)
P1	O2	H2	109.5	C13	C8	C7	129.1(5)
P2	O5	H5	109.5	C5	C7	C8	102.3(4)
P2	O6	Mg1	131.80(17)	C5	C7	H7A	111.3
P1	O3	Mg1	135.33(19)	C5	C7	H7B	111.3
C19	C14	P2	119.6(4)	C8	C7	H7A	111.3
C19	C14	C15	120.1(4)	C8	C7	H7B	111.3
C15	C14	P2	120.3(4)	H7A	C7	H7B	109.2
C1	C6	H6	120.6	C10	C11	H11	119.6
C5	C6	H6	120.6	C12	C11	C10	120.9(6)
C5	C6	C1	118.8(4)	C12	C11	H11	119.6
C14	C19	H19	119.5	C23	C24	H24	119.6
C18	C19	C14	121.0(4)	C25	C24	C23	120.8(6)
C18	C19	H19	119.5	C25	C24	H24	119.6
H22A	C22	H22B	109.2	C11	C12	H12	119.5
C21	C22	H22A	111.3	C11	C12	C13	121.0(6)
C21	C22	H22B	111.3	C13	C12	H12	119.5
C16	C22	H22A	111.3	C26	C25	C24	121.0(6)
C16	C22	H22B	111.3	C26	C25	H25	119.5
C16	C22	C21	102.3(4)	C24	C25	H25	119.5
C6	C1	P1	121.5(4)	C8	C13	C12	118.6(6)
C6	C1	C2	119.9(4)	C8	C13	H13	120.7
C2	C1	P1	118.6(4)	C12	C13	H13	120.7
C10	C9	C4	131.4(5)	Mg1	O7	H7C	106.0
C10	C9	C8	120.0(5)	Mg1	O7	H7D	108.4
C8	C9	C4	108.6(4)	H7C	O7	H7D	104.5
C3	C4	C9	131.2(5)	C18	C17	C16	121.1(4)
C3	C4	C5	120.5(5)	C18	C17	C20	131.3(4)
C5	C4	C9	108.3(4)	C21	C23	H23	120.7

C4	C3	H3	120.7	C21	C23	C24	118.5(6)
C4	C3	C2	118.6(4)	C24	C23	H23	120.7
C2	C3	H3	120.7	C23	C21	C22	129.3(5)
C14	C15	H15	120.7	C23	C21	C20	120.1(5)
C16	C15	C14	118.6(4)	C16	C17	C20	107.6(4)
C16	C15	H15	120.7				

Ca-2F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Ca1	Ca2	Ca2	136.27(3)	P2	O5	Ca2	95.61(9)
Ca1	Ca2	Ca2	80.003(19)	P2	O5	Ca2	162.08(13)
Ca1	Ca2	Ca1	142.17(2)	P2	O5	Ca1	94.45(9)
P1	Ca2	Ca2	148.43(3)	C15	C14	P2	120.1(2)
P1	Ca2	Ca1	71.401(19)	C15	C14	C26	119.3(3)
P1	Ca2	Ca1	74.79(2)	C26	C14	P2	120.6(3)
P2	Ca2	Ca2	70.76(2)	C13	C1	P1	120.3(3)
P2	Ca2	Ca1	128.57(3)	C13	C1	C2	120.1(3)
P2	Ca2	Ca1	71.03(2)	C2	C1	P1	119.6(2)
P2	Ca2	P1	138.71(3)	C1	C13	H13	119.3
O4	Ca2	Ca2	100.67(5)	C12	C13	C1	121.4(3)
O4	Ca2	Ca1	133.71(5)	C12	C13	H13	119.3
O4	Ca2	Ca1	46.09(5)	C14	C15	H15	120.1
O4	Ca2	P1	108.63(5)	C16	C15	C14	119.8(3)
O4	Ca2	P2	30.18(5)	C16	C15	H15	120.1
O4	Ca2	O2	135.07(7)	C1	C2	H2	120.7
O4	Ca2	O3	79.29(7)	C3	C2	C1	118.7(3)
O1	Ca2	Ca2	87.00(5)	C3	C2	H2	120.7
O1	Ca2	Ca1	112.52(5)	C14	C26	H26	119.5
O1	Ca2	Ca1	47.57(5)	C25	C26	C14	121.0(3)
O1	Ca2	P1	83.55(5)	C25	C26	H26	119.5
O1	Ca2	P2	88.69(6)	C16	C24	C23	108.8(3)
O1	Ca2	O4	86.14(7)	C25	C24	C16	120.1(3)
O1	Ca2	O2	75.31(7)	C25	C24	C23	131.1(3)
O1	Ca2	O3	90.77(7)	C3	C11	C12	119.9(3)
O1	Ca2	O5	91.64(7)	C3	C11	C10	109.2(3)
O6	Ca2	Ca2	105.56(5)	C12	C11	C10	130.9(3)
O6	Ca2	Ca1	47.94(5)	C2	C3	C11	121.4(3)
O6	Ca2	Ca1	148.55(6)	C2	C3	C4	129.4(3)
O6	Ca2	P1	92.69(6)	C11	C3	C4	109.2(3)
O6	Ca2	P2	81.29(6)	C15	C16	C24	120.4(3)
O6	Ca2	O4	76.56(7)	C15	C16	C17	130.0(3)
O6	Ca2	O1	160.13(8)	C24	C16	C17	109.6(3)
O6	Ca2	O2	110.35(8)	C26	C25	C24	119.4(3)
O6	Ca2	O3	76.62(7)	C26	C25	H25	120.3

O6	Ca2	O5	116.00(7)	C24	C25	H25	120.3
O6	Ca2	O5	88.57(7)	C13	C12	C11	118.5(3)
O2	Ca2	Ca2	118.38(5)	C13	C12	H12	120.7
O2	Ca2	Ca1	104.62(5)	C11	C12	H12	120.7
O2	Ca2	Ca1	44.90(5)	C5	C10	C11	108.2(3)
O2	Ca2	P1	30.05(5)	C9	C10	C11	130.8(4)
O2	Ca2	P2	160.53(6)	C9	C10	C5	120.9(4)
O2	Ca2	O3	60.82(6)	C18	C23	C24	108.0(4)
O3	Ca2	Ca2	177.76(6)	C22	C23	C24	131.7(4)
O3	Ca2	Ca1	98.39(5)	C22	C23	C18	120.3(4)
O3	Ca2	Ca1	44.98(5)	C10	C5	C4	110.3(4)
O3	Ca2	P1	30.85(5)	C6	C5	C10	120.7(5)
O3	Ca2	P2	109.33(5)	C6	C5	C4	129.0(4)
O5	Ca2	Ca2	40.11(5)	C3	C4	H4A	111.2
O5	Ca2	Ca2	42.05(5)	C3	C4	H4B	111.2
O5	Ca2	Ca1	48.75(5)	C5	C4	C3	103.0(3)
O5	Ca2	Ca1	112.18(5)	C5	C4	H4A	111.2
O5	Ca2	Ca1	163.73(6)	C5	C4	H4B	111.2
O5	Ca2	Ca1	98.36(5)	H4A	C4	H4B	109.1
O5	Ca2	P1	106.78(6)	C23	C18	C17	110.4(4)
O5	Ca2	P1	169.21(6)	C19	C18	C23	120.5(5)
O5	Ca2	P2	31.08(5)	C19	C18	C17	129.1(5)
O5	Ca2	P2	112.57(6)	C16	C17	H17A	111.1
O5	Ca2	O4	141.66(8)	C16	C17	H17B	111.1
O5	Ca2	O4	61.26(7)	C18	C17	C16	103.1(3)
O5	Ca2	O1	83.67(7)	C18	C17	H17A	111.1
O5	Ca2	O2	77.14(7)	C18	C17	H17B	111.1
O5	Ca2	O2	156.53(7)	H17A	C17	H17B	109.1
O5	Ca2	O3	137.54(7)	C10	C9	H9	121.2
O5	Ca2	O3	140.19(7)	C10	C9	C8	117.6(5)
O5	Ca2	O5	82.17(8)	C8	C9	H9	121.2
Ca2	Ca1	Ca2	142.16(2)	C23	C22	H22	120.3
Ca2	Ca1	Ca1	136.21(3)	C21	C22	C23	119.4(5)
Ca2	Ca1	Ca1	80.092(19)	C21	C22	H22	120.3
P1	Ca1	Ca2	128.66(3)	C5	C6	H6	121.1
P1	Ca1	Ca2	71.05(2)	C5	C6	C7	117.8(5)
P1	Ca1	Ca1	70.70(2)	C7	C6	H6	121.1
P1	Ca1	P2	138.83(3)	C6	C7	H7	119.3
P2	Ca1	Ca2	71.336(19)	C8	C7	C6	121.4(5)
P2	Ca1	Ca2	74.839(19)	C8	C7	H7	119.3
P2	Ca1	Ca1	148.42(3)	C18	C19	H19	121.1
O4	Ca1	Ca2	47.63(5)	C18	C19	C20	117.9(6)
O4	Ca1	Ca2	112.66(5)	C20	C19	H19	121.1
O4	Ca1	Ca1	86.85(5)	C9	C8	H8	119.3
O4	Ca1	P1	88.62(6)	C7	C8	C9	121.5(5)
O4	Ca1	P2	83.79(5)	C7	C8	H8	119.3

O4	Ca1	O1	86.34(7)	C22	C21	H21	120.0
O4	Ca1	O6	75.39(7)	C22	C21	C20	120.1(5)
O4	Ca1	O3	91.52(7)	C20	C21	H21	120.0
O4	Ca1	O5	91.00(7)	C19	C20	H20	119.1
O1	Ca1	Ca2	46.05(5)	C21	C20	C19	121.8(5)
O1	Ca1	Ca2	133.97(5)	C21	C20	H20	119.1
O1	Ca1	Ca1	100.56(5)	O1	P1	Ca1	53.51(8)
O1	Ca1	P1	30.12(5)	O1	P1	O2	115.48(12)
O1	Ca1	P2	108.83(5)	O1	P1	O3	106.88(11)
O1	Ca1	O6	135.23(7)	O1	P1	C1	111.25(13)
O1	Ca1	O5	79.40(7)	O2	P1	Ca2	53.46(8)
O6	Ca1	Ca2	44.80(5)	O2	P1	Ca1	128.52(9)
O6	Ca1	Ca2	104.65(5)	O2	P1	O3	107.96(11)
O6	Ca1	Ca1	118.41(5)	O2	P1	C1	106.87(13)
O6	Ca1	P1	160.55(6)	O3	P1	Ca2	54.71(8)
O6	Ca1	P2	30.02(5)	O3	P1	Ca1	53.37(8)
O6	Ca1	O5	60.82(6)	O3	P1	C1	108.18(14)
O2	Ca1	Ca2	148.40(6)	C1	P1	Ca2	116.73(10)
O2	Ca1	Ca2	48.02(5)	C1	P1	Ca1	124.26(10)
O2	Ca1	Ca1	105.45(5)	Ca2	P2	Ca1	94.25(3)
O2	Ca1	P1	81.33(6)	O4	P2	Ca2	53.64(8)
O2	Ca1	P2	92.67(6)	O4	P2	Ca1	132.06(9)
O2	Ca1	O4	160.33(8)	O4	P2	O6	115.57(12)
O2	Ca1	O1	76.47(7)	O4	P2	O5	106.95(11)
O2	Ca1	O6	110.37(7)	O4	P2	C14	111.26(13)
O2	Ca1	O3	88.53(7)	O6	P2	Ca2	128.15(9)
O2	Ca1	O3	115.88(7)	O6	P2	Ca1	53.31(8)
O2	Ca1	O5	76.64(7)	O6	P2	O5	107.74(11)
O3	Ca1	Ca2	112.29(5)	O6	P2	C14	106.86(13)
O3	Ca1	Ca2	98.32(5)	O5	P2	Ca2	53.31(8)
O3	Ca1	Ca2	163.69(6)	O5	P2	Ca1	54.66(8)
O3	Ca1	Ca2	48.75(5)	O5	P2	C14	108.22(13)
O3	Ca1	Ca1	40.11(5)	C14	P2	Ca2	124.60(10)
O3	Ca1	Ca1	42.10(5)	C14	P2	Ca1	116.53(10)
O3	Ca1	P1	31.02(5)	Ca1	O4	Ca2	86.28(7)
O3	Ca1	P1	112.55(6)	P2	O4	Ca2	96.18(10)
O3	Ca1	P2	169.30(6)	P2	O4	Ca1	139.35(13)
O3	Ca1	P2	106.71(5)	Ca2	O1	Ca1	86.38(7)
O3	Ca1	O4	83.57(7)	P1	O1	Ca2	139.78(12)
O3	Ca1	O1	61.14(7)	P1	O1	Ca1	96.38(10)
O3	Ca1	O1	141.65(7)	Ca2	O6	Ca1	87.26(7)
O3	Ca1	O6	77.11(7)	P2	O6	Ca2	146.51(13)
O3	Ca1	O6	156.54(7)	P2	O6	Ca1	96.67(10)
O3	Ca1	O3	82.21(8)	Ca1	O2	Ca2	87.08(7)
O3	Ca1	O5	137.51(7)	P1	O2	Ca2	96.49(10)
O3	Ca1	O5	140.19(7)	P1	O2	Ca1	146.26(13)

O5	Ca1	Ca2	98.37(5)	Ca1	O3	Ca2	86.27(6)
O5	Ca1	Ca2	44.99(5)	Ca1	O3	Ca2	129.11(9)
O5	Ca1	Ca1	177.85(6)	Ca1	O3	Ca1	97.79(7)
O5	Ca1	P1	109.39(5)	P1	O3	Ca2	94.44(9)
O5	Ca1	P2	30.89(5)	P1	O3	Ca1	162.10(13)
Ca1	P1	Ca2	94.40(3)	P1	O3	Ca1	95.60(9)
O1	P1	Ca2	131.87(9)	Ca2	O5	Ca2	97.83(8)
Ca2	O5	Ca1	86.26(6)	Ca2	O5	Ca1	128.99(9)

Sr-2F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Sr1	Sr1	Sr1	142.50(3)	O5	P2	C14	107.7(3)
P1	Sr1	Sr1	59.767(19)	C14	P2	Sr2	117.2(2)
P1	Sr1	Sr1	59.767(19)	Sr1	O1	Sr1	106.84(14)
P1	Sr1	Sr1	90.29(2)	P1	O1	Sr1	148.1(2)
P1	Sr1	Sr1	90.29(2)	P1	O1	Sr1	101.47(16)
P1	Sr1	P1	78.34(4)	P1	O2	Sr1	137.6(2)
O1	Sr1	Sr1	38.58(9)	P1	O3	Sr1	102.75(16)
O1	Sr1	Sr1	34.58(7)	P2	O4	Sr2	101.65(19)
O1	Sr1	Sr1	150.49(9)	P2	O6	Sr2	137.6(3)
O1	Sr1	Sr1	150.49(9)	Sr2	O5	Sr2	106.85(15)
O1	Sr1	Sr1	115.19(7)	P2	O5	Sr2	147.4(3)
O1	Sr1	Sr1	115.19(7)	P2	O5	Sr2	101.4(2)
O1	Sr1	Sr1	34.58(7)	C13	C1	P1	120.4(4)
O1	Sr1	Sr1	38.58(9)	C2	C1	P1	123.2(4)
O1	Sr1	P1	86.65(8)	C2	C1	C13	116.3(6)
O1	Sr1	P1	98.09(9)	C1	C13	H13	118.5
O1	Sr1	P1	86.65(8)	C12	C13	C1	123.0(6)
O1	Sr1	P1	94.18(9)	C12	C13	H13	118.5
O1	Sr1	P1	94.17(9)	C1	C2	H2	119.6
O1	Sr1	P1	25.73(7)	C3	C2	C1	120.8(5)
O1	Sr1	P1	98.09(9)	C3	C2	H2	119.6
O1	Sr1	P1	25.73(7)	C26	C14	P2	118.5(4)
O1	Sr1	O1	73.16(14)	C15	C14	P2	118.8(5)
O1	Sr1	O1	73.16(14)	C15	C14	C26	122.5(6)
O1	Sr1	O1	103.56(14)	C3	C11	C10	107.8(5)
O1	Sr1	O1	117.39(15)	C12	C11	C10	131.3(5)
O1	Sr1	O1	117.39(15)	C12	C11	C3	120.8(6)
O1	Sr1	O1	164.17(15)	C5	C10	C11	109.3(5)
O1	Sr1	O2	87.46(11)	C9	C10	C11	130.9(6)
O1	Sr1	O2	82.05(12)	C9	C10	C5	119.7(7)
O1	Sr1	O2	87.46(11)	C2	C3	C11	120.5(6)
O1	Sr1	O2	82.06(12)	C2	C3	C4	128.2(5)
O1	Sr1	O3	123.86(10)	C11	C3	C4	111.3(6)

O1	Sr1	O3	70.01(10)	C23	C18	C17	108.1(6)
O1	Sr1	O3	70.01(10)	C23	C18	C19	120.1(7)
O1	Sr1	O3	123.86(11)	C19	C18	C17	131.8(6)
O2	Sr1	Sr1	126.00(7)	C10	C5	C4	108.5(6)
O2	Sr1	Sr1	80.70(7)	C6	C5	C10	121.2(7)
O2	Sr1	Sr1	80.70(7)	C6	C5	C4	130.3(6)
O2	Sr1	Sr1	126.00(7)	C13	C12	C11	118.6(5)
O2	Sr1	P1	92.54(8)	C13	C12	H12	120.7
O2	Sr1	P1	169.59(8)	C11	C12	H12	120.7
O2	Sr1	P1	92.54(8)	C14	C26	H26	121.4
O2	Sr1	P1	169.59(8)	C25	C26	C14	117.2(6)
O2	Sr1	O1	160.47(11)	C25	C26	H26	121.4
O2	Sr1	O1	82.98(11)	C26	C25	C17	121.5(6)
O2	Sr1	O1	82.98(11)	C26	C25	C24	129.7(6)
O2	Sr1	O1	160.47(11)	C17	C25	C24	108.9(6)
O2	Sr1	O2	96.96(16)	C3	C4	C5	103.0(5)
O2	Sr1	O3	102.71(13)	C3	C4	H4A	111.2
O2	Sr1	O3	144.72(9)	C3	C4	H4B	111.2
O2	Sr1	O3	144.72(9)	C5	C4	H4A	111.2
O2	Sr1	O3	102.71(13)	C5	C4	H4B	111.2
O3	Sr1	Sr1	86.29(6)	H4A	C4	H4B	109.1
O3	Sr1	Sr1	64.04(7)	C14	C15	H15	120.0
O3	Sr1	Sr1	86.29(6)	C14	C15	C16	120.1(6)
O3	Sr1	Sr1	64.04(7)	C16	C15	H15	120.0
O3	Sr1	P1	26.95(6)	C25	C17	C18	108.8(6)
O3	Sr1	P1	71.30(9)	C16	C17	C18	131.7(6)
O3	Sr1	P1	26.95(6)	C16	C17	C25	119.5(6)
O3	Sr1	P1	71.30(9)	C18	C23	C24	110.9(6)
O3	Sr1	O1	68.85(12)	C22	C23	C18	119.8(7)
O3	Sr1	O1	68.85(12)	C22	C23	C24	129.3(7)
O3	Sr1	O1	52.67(9)	C10	C9	H9	120.8
O3	Sr1	O1	52.67(9)	C10	C9	C8	118.3(7)
O3	Sr1	O3	77.17(17)	C8	C9	H9	120.8
Sr2	Sr2	Sr2	142.51(4)	C5	C6	H6	120.5
P2	Sr2	Sr2	90.14(3)	C5	C6	C7	118.9(7)
P2	Sr2	Sr2	59.86(3)	C7	C6	H6	120.5
P2	Sr2	Sr2	90.14(3)	C6	C7	H7	119.4
P2	Sr2	Sr2	59.86(3)	C6	C7	C8	121.2(8)
P2	Sr2	P2	77.97(5)	C8	C7	H7	119.4
O4	Sr2	Sr2	86.90(9)	C25	C24	H24A	111.1
O4	Sr2	Sr2	63.25(9)	C25	C24	H24B	111.1
O4	Sr2	Sr2	86.90(9)	C23	C24	C25	103.2(6)
O4	Sr2	Sr2	63.25(9)	C23	C24	H24A	111.1
O4	Sr2	P2	70.56(10)	C23	C24	H24B	111.1
O4	Sr2	P2	27.52(9)	H24A	C24	H24B	109.1
O4	Sr2	P2	27.52(9)	C9	C8	H8	119.7

O4	Sr2	P2	70.56(10)	C7	C8	C9	120.5(8)
O4	Sr2	O4	76.6(2)	C7	C8	H8	119.7
O4	Sr2	O5	53.41(12)	C22	C21	H21	119.9
O4	Sr2	O5	68.43(13)	C22	C21	C20	120.3(7)
O4	Sr2	O5	53.41(12)	C20	C21	H21	119.9
O4	Sr2	O5	68.43(13)	C15	C16	C17	119.2(6)
O6	Sr2	Sr2	125.98(9)	C15	C16	H16	120.4
O6	Sr2	Sr2	80.77(9)	C17	C16	H16	120.4
O6	Sr2	Sr2	125.98(9)	C23	C22	H22	120.1
O6	Sr2	Sr2	80.77(9)	C21	C22	C23	119.7(8)
O6	Sr2	P2	169.51(10)	C21	C22	H22	120.1
O6	Sr2	P2	92.84(10)	C21	C20	H20	119.7
O6	Sr2	P2	169.51(10)	C19	C20	C21	120.7(7)
O6	Sr2	P2	92.84(10)	C19	C20	H20	119.6
O6	Sr2	O4	144.00(13)	C18	C19	H19	120.3
O6	Sr2	O4	103.50(14)	C20	C19	C18	119.4(7)
O6	Sr2	O4	103.50(14)	C20	C19	H19	120.3
O6	Sr2	O4	144.00(13)	O1	P1	C1	109.7(2)
O6	Sr2	O6	96.7(2)	O2	P1	Sr1	132.22(18)
O6	Sr2	O5	82.71(13)	O2	P1	O3	111.28(18)
O6	Sr2	O5	160.58(12)	O2	P1	C1	109.5(2)
O6	Sr2	O5	160.58(12)	O3	P1	Sr1	50.31(13)
O6	Sr2	O5	82.71(13)	O3	P1	C1	105.2(2)
O5	Sr2	Sr2	34.65(8)	C1	P1	Sr1	117.74(16)
O5	Sr2	Sr2	115.33(9)	O4	P2	Sr2	50.83(16)
O5	Sr2	Sr2	38.50(10)	O4	P2	C14	106.0(3)
O5	Sr2	Sr2	150.13(10)	O6	P2	Sr2	132.38(19)
O5	Sr2	Sr2	115.33(9)	O6	P2	O4	110.8(2)
O5	Sr2	Sr2	38.50(10)	O6	P2	O5	118.1(2)
O5	Sr2	Sr2	150.13(10)	O6	P2	C14	110.0(3)
O5	Sr2	Sr2	34.65(8)	O5	P2	Sr2	52.71(17)
O5	Sr2	P2	98.04(10)	O5	P2	O4	103.5(2)
O5	Sr2	P2	25.89(9)	O5	Sr2	O6	82.46(13)
O5	Sr2	P2	86.84(9)	O5	Sr2	O5	73.15(15)
O5	Sr2	P2	86.84(9)	O5	Sr2	O5	164.89(19)
O5	Sr2	P2	25.89(9)	O5	Sr2	O5	104.21(17)
O5	Sr2	P2	98.04(10)	O5	Sr2	O5	116.83(14)
O5	Sr2	P2	93.70(10)	O5	Sr2	O5	116.83(14)
O5	Sr2	P2	93.70(10)	O5	Sr2	O5	73.15(15)
O5	Sr2	O4	124.16(13)	O1	P1	Sr1	52.80(14)
O5	Sr2	O4	69.19(13)	O1	P1	O2	117.3(2)
O5	Sr2	O4	69.19(13)	O1	P1	O3	103.1(2)
O5	Sr2	O4	124.16(13)	O5	Sr2	O6	87.50(13)
O5	Sr2	O6	87.50(13)	O5	Sr2	O6	82.46(13)

Ba-2F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Ba1	Ba1	Ba1	148.452(16)	C12	C4	C5	107.8(4)
P1	Ba1	Ba1	59.494(16)	C3	C4	C12	120.8(4)
P1	Ba1	Ba1	96.591(18)	C3	C4	C5	131.4(4)
P1	Ba1	Ba1	59.494(16)	C1	C2	H2	119.8
P1	Ba1	Ba1	96.591(18)	C3	C2	C1	120.3(4)
P1	Ba1	P1	87.47(3)	C3	C2	H2	119.8
O3	Ba1	Ba1	130.35(7)	C10	C5	C4	108.7(4)
O3	Ba1	Ba1	130.35(7)	C6	C5	C4	130.4(5)
O3	Ba1	Ba1	69.81(6)	C6	C5	C10	120.9(5)
O3	Ba1	Ba1	69.81(6)	C4	C3	C2	119.2(4)
O3	Ba1	P1	165.21(7)	C4	C3	H3	120.4
O3	Ba1	P1	165.20(7)	C2	C3	H3	120.4
O3	Ba1	P1	80.62(6)	C5	C10	C11	110.5(4)
O3	Ba1	P1	80.62(6)	C9	C10	C5	120.7(5)
O3	Ba1	O3	112.41(12)	C9	C10	C11	128.8(5)
O3	Ba1	O2	139.98(9)	C12	C11	H11A	111.3
O3	Ba1	O2	139.98(9)	C12	C11	H11B	111.3
O3	Ba1	O2	97.39(9)	C10	C11	C12	102.4(4)
O3	Ba1	O2	97.39(9)	C10	C11	H11A	111.3
O3	Ba1	O1	164.57(9)	C10	C11	H11B	111.3
O3	Ba1	O1	68.64(9)	H11A	C11	H11B	109.2
O3	Ba1	O1	164.57(9)	C5	C6	H6	121.0
O3	Ba1	O1	68.64(9)	C5	C6	C7	118.1(6)
O2	Ba1	Ba1	70.57(6)	C7	C6	H6	121.0
O2	Ba1	Ba1	70.57(6)	C6	C7	H7	119.6
O2	Ba1	Ba1	84.00(6)	C8	C7	C6	120.8(6)
O2	Ba1	Ba1	84.00(6)	C8	C7	H7	119.6
O2	Ba1	P1	26.02(6)	C10	C9	H9	121.0
O2	Ba1	P1	74.74(7)	C10	C9	C8	118.1(6)
O2	Ba1	P1	74.74(7)	C8	C9	H9	121.0
O2	Ba1	P1	26.02(6)	C7	C8	C9	121.5(5)
O2	Ba1	O2	72.97(14)	C7	C8	H8	119.2
O1	Ba1	Ba1	34.46(6)	C9	C8	H8	119.2
O1	Ba1	Ba1	37.51(6)	O3	P1	C1	106.33(18)
O1	Ba1	Ba1	122.10(6)	O2	P1	Ba1	56.78(13)
O1	Ba1	Ba1	34.46(6)	O2	P1	O3	106.33(19)
O1	Ba1	Ba1	149.35(6)	O2	P1	C1	110.11(19)
O1	Ba1	Ba1	149.35(6)	O1	P1	Ba1	56.45(12)
O1	Ba1	Ba1	122.10(6)	O1	P1	O3	111.91(18)
O1	Ba1	Ba1	37.51(6)	O1	P1	O2	112.67(18)
O1	Ba1	P1	25.93(6)	O1	P1	C1	109.27(19)
O1	Ba1	P1	96.59(7)	C1	P1	Ba1	120.52(14)
O1	Ba1	P1	93.63(7)	P1	O3	Ba1	120.54(16)

O1	Ba1	P1	96.59(7)	P1	O2	Ba1	97.20(15)
O1	Ba1	P1	25.93(6)	Ba1	O1	Ba1	108.03(10)
O1	Ba1	P1	93.63(7)	P1	O1	Ba1	97.63(14)
O1	Ba1	P1	96.91(6)	P1	O1	Ba1	148.23(18)
O1	Ba1	P1	96.91(6)	C13	C1	P1	119.8(3)
O1	Ba1	O3	79.17(9)	C13	C1	C2	120.3(4)
O1	Ba1	O3	92.91(9)	C2	C1	P1	119.9(3)
O1	Ba1	O3	92.91(9)	C1	C13	H13	120.6
O1	Ba1	O3	79.17(9)	C12	C13	C1	118.7(4)
O1	Ba1	O2	73.01(9)	C12	C13	H13	120.6
O1	Ba1	O2	51.77(8)	C13	C12	C4	120.7(4)
O1	Ba1	O2	75.64(9)	C13	C12	C11	128.7(4)
O1	Ba1	O2	119.36(9)	C4	C12	C11	110.5(4)
O1	Ba1	O2	119.36(9)	O1	Ba1	O1	116.26(10)
O1	Ba1	O2	51.77(8)	O1	Ba1	O1	116.26(10)
O1	Ba1	O2	75.64(9)	O1	Ba1	O1	114.76(12)
O1	Ba1	O2	73.01(9)	O1	Ba1	O1	71.96(10)
O1	Ba1	O1	71.97(10)	O3	P1	Ba1	133.08(12)
O1	Ba1	O1	165.84(14)				

5. Famille 9F

a) Positions atomiques

Mg-9F					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
P3	0.54401(8)	0.26388(4)	0.03478(13)	0.0217(3)	1
P1	0.78486(8)	0.26236(4)	0.85676(14)	0.0256(3)	1
P2	0.63290(9)	0.40609(4)	0.52624(14)	0.0283(3)	1
Mg2	0.62099(10)	0.29972(5)	0.37881(16)	0.0221(4)	1
Mg1	0.61315(10)	0.32718(5)	0.77542(17)	0.0235(4)	1
Mg3	0.500000	0.500000	0.500000	0.0365(6)	1/2
O8	0.5848(2)	0.30032(10)	0.1550(3)	0.0255(8)	1
O9	0.56331(18)	0.27302(10)	-0.1171(3)	0.0207(7)	1
O1	0.74406(19)	0.22517(11)	0.9394(3)	0.0264(8)	1
O10	0.5754(2)	0.21182(10)	0.0756(3)	0.0258(8)	1
O5	0.6002(2)	0.38861(10)	0.6582(4)	0.0320(8)	1
O3	0.7371(2)	0.30955(11)	0.8276(4)	0.0319(8)	1
O6	0.6218(2)	0.36909(11)	0.4023(4)	0.0333(8)	1
O7	0.5918(2)	0.45442(11)	0.4667(4)	0.0341(9)	1
O2	0.7902(2)	0.23871(13)	0.7066(4)	0.0386(9)	1
C13	0.9417(3)	0.31475(19)	0.9158(6)	0.0361(13)	1
C8	1.0136(3)	0.3002(2)	0.8700(6)	0.0434(15)	1
C2	0.9556(3)	0.23058(18)	0.9440(6)	0.0349(13)	1
C1	0.8970(3)	0.27183(18)	0.9649(6)	0.0320(13)	1

H1	0.899723	0.275040	1.072017	0.038	1
C27	0.4273(3)	0.26710(17)	0.0098(6)	0.0302(12)	1
H27	0.415654	0.263291	0.108407	0.036	1
C33	0.3237(3)	0.3065(2)	-0.1907(7)	0.0462(16)	1
C7	1.0210(3)	0.2474(2)	0.8834(6)	0.0430(15)	1
C39	0.3729(3)	0.2305(2)	-0.0985(6)	0.0381(14)	1
C28	0.3889(3)	0.3150(2)	-0.0584(6)	0.0383(14)	1
C34	0.3134(4)	0.2547(2)	-0.2149(6)	0.0448(15)	1
C26	0.7941(4)	0.4313(2)	0.4791(7)	0.0496(16)	1
C14	0.7498(3)	0.41619(19)	0.5988(6)	0.0395(14)	1
H14	0.777312	0.386385	0.647292	0.047	1
C38	0.3748(4)	0.1805(2)	-0.0912(8)	0.0527(16)	1
H38	0.414792	0.164357	-0.013810	0.063	1
C15	0.7724(4)	0.4575(2)	0.7117(7)	0.0477(15)	1
C12	0.9198(4)	0.3636(2)	0.9127(7)	0.0541(17)	1
H12	0.870353	0.373709	0.939603	0.065	1
C3	0.9488(4)	0.1814(2)	0.9707(7)	0.0557(17)	1
H3	0.906068	0.169774	1.013347	0.067	1
C16	0.7531(4)	0.4631(2)	0.8462(7)	0.0620(18)	1
H16	0.723714	0.438951	0.883133	0.074	1
C21	0.8339(4)	0.4770(2)	0.5188(9)	0.066(2)	1
C20	0.8192(4)	0.4927(2)	0.6598(9)	0.0656(19)	1
C29	0.4089(4)	0.3618(2)	-0.0042(8)	0.0530(17)	1
H29	0.451715	0.367445	0.085393	0.064	1
C25	0.7983(4)	0.4084(3)	0.3504(8)	0.0636(19)	1
H25	0.770384	0.378815	0.323310	0.076	1
C9	1.0653(4)	0.3333(3)	0.8240(7)	0.0634(19)	1
H9	1.113183	0.323118	0.792525	0.076	1
C32	0.2779(4)	0.3450(3)	-0.2737(9)	0.075(2)	1
H32	0.234398	0.339689	-0.362658	0.090	1
C37	0.3153(5)	0.1553(3)	-0.2028(10)	0.074(2)	1
H37	0.314511	0.121657	-0.198338	0.089	1
C6	1.0785(4)	0.2148(3)	0.8477(8)	0.072(2)	1
H6	1.122131	0.225985	0.806325	0.087	1
C31	0.2990(5)	0.3910(3)	-0.2204(11)	0.085(3)	1
H31	0.269324	0.417046	-0.275089	0.102	1
C35	0.2554(4)	0.2280(3)	-0.3274(7)	0.068(2)	1
H35	0.215758	0.243538	-0.406740	0.082	1
C11	0.9738(5)	0.3970(2)	0.8684(8)	0.073(2)	1
H11	0.961208	0.429919	0.868147	0.087	1
C30	0.3627(5)	0.3998(3)	-0.0883(11)	0.076(2)	1
H30	0.374862	0.431563	-0.055031	0.091	1
C4	1.0068(5)	0.1504(3)	0.9324(9)	0.077(2)	1
H4	1.001942	0.117279	0.947526	0.092	1
C36	0.2582(5)	0.1781(4)	-0.3183(10)	0.080(2)	1
H36	0.220234	0.159878	-0.392834	0.096	1

C17	0.7781(6)	0.5056(3)	0.9270(9)	0.086(2)	1
H17	0.763259	0.510332	1.016971	0.104	1
C10	1.0456(5)	0.3815(3)	0.8251(8)	0.079(2)	1
H10	1.081204	0.404138	0.796172	0.095	1
C19	0.8460(6)	0.5355(3)	0.7443(12)	0.095(3)	1
H19	0.877439	0.559385	0.710691	0.113	1
C18	0.8238(7)	0.5405(3)	0.8775(12)	0.108(4)	1
H18	0.840465	0.568409	0.934922	0.130	1
C5	1.0718(5)	0.1667(3)	0.8724(10)	0.090(3)	1
H5	1.110881	0.144900	0.848998	0.108	1
C24	0.8451(5)	0.4301(4)	0.2600(9)	0.091(3)	1
H24	0.850388	0.414344	0.173543	0.110	1
C22	0.8795(5)	0.4982(3)	0.4265(12)	0.097(3)	1
H22	0.906840	0.527959	0.452226	0.116	1
C23	0.8841(6)	0.4752(4)	0.2986(13)	0.111(4)	1
H23	0.913701	0.489837	0.235907	0.133	1
O12	0.5393(4)	0.55357(18)	0.3738(7)	0.102(2)	1
H12A	0.531599	0.585826	0.333668	0.7(3)	1
H12B	0.496955	0.534599	0.302690	0.050	1
O11	0.4146(4)	0.4720(2)	0.2998(7)	0.108(2)	1
H11A	0.429665	0.447264	0.238036	0.6(2)	1
H11B	0.399023	0.454460	0.378591	0.050	1
O4	0.6166(3)	0.37044(13)	0.9633(4)	0.0484(10)	1
H4A	0.616679	0.355665	1.057593	0.068(19)	1
H4B	0.677089	0.372947	0.966345	0.46(14)	1

Ca-9F					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ca1	0.55799(7)	0.49060(3)	0.38233(2)	0.02964(13)	1
Ca2	0.16846(8)	0.47007(3)	0.20989(3)	0.03277(13)	1
P1	0.04858(9)	0.36008(4)	0.37277(3)	0.02885(14)	1
P2	0.66249(9)	0.61411(4)	0.23144(3)	0.02928(15)	1
O12	-0.0619(3)	0.39371(11)	0.44427(9)	0.0348(3)	1
O9	-0.1364(3)	0.38949(11)	0.30403(10)	0.0363(4)	1
O11	0.2897(3)	0.39521(11)	0.34877(9)	0.0334(3)	1
O2	0.7903(3)	0.60163(12)	0.31062(10)	0.0385(4)	1
O5	0.4434(3)	0.56096(11)	0.24161(9)	0.0339(3)	1
O4	0.8386(3)	0.58709(11)	0.16991(10)	0.0386(4)	1
O3	0.2019(3)	0.60514(12)	0.39466(10)	0.0406(4)	1
H3A	0.153783	0.598084	0.443078	0.061	1
H3B	0.072503	0.596174	0.369108	0.061	1
O10	0.5283(3)	0.34518(13)	0.20852(11)	0.0448(4)	1
H10A	0.484161	0.290430	0.222985	0.067	1
H10B	0.639762	0.346080	0.244063	0.067	1
O8	-0.0376(4)	0.38964(15)	0.12495(12)	0.0545(5)	1

H8A	-0.028650	0.415996	0.075382	0.082	1
H8B	-0.198652	0.395527	0.132352	0.082	1
O6	0.7305(4)	0.61327(15)	0.01642(12)	0.0548(5)	1
H6A	0.757714	0.617441	0.063245	0.082	1
H6B	0.691531	0.559653	0.019879	0.082	1
O7	0.3206(4)	0.51014(15)	0.08012(12)	0.0585(5)	1
H7A	0.309189	0.572091	0.063840	0.088	1
H7B	0.224592	0.494942	0.043961	0.088	1
C15	0.2101(4)	0.18812(15)	0.33134(14)	0.0360(5)	1
C8	0.5421(4)	0.82948(16)	0.07166(14)	0.0357(5)	1
C1	0.5376(4)	0.73711(15)	0.19967(13)	0.0334(5)	1
H1	0.409371	0.753505	0.235641	0.040	1
C2	0.7241(4)	0.80402(16)	0.19503(14)	0.0352(5)	1
C13	0.4258(4)	0.76084(16)	0.11842(14)	0.0336(5)	1
C14	0.1065(4)	0.23331(16)	0.39711(14)	0.0355(5)	1
H14	-0.049676	0.211165	0.412182	0.043	1
C7	0.7202(4)	0.85780(16)	0.12011(15)	0.0368(5)	1
C21	0.4889(4)	0.13523(17)	0.43640(15)	0.0402(5)	1
C26	0.2949(4)	0.19316(16)	0.46227(15)	0.0381(5)	1
C12	0.2379(4)	0.72615(17)	0.08691(15)	0.0383(5)	1
H12	0.156515	0.682303	0.117688	0.046	1
C3	0.8827(5)	0.81758(18)	0.25204(16)	0.0439(6)	1
H3	0.891033	0.781242	0.301928	0.053	1
C20	0.4365(4)	0.13137(17)	0.35560(16)	0.0402(5)	1
C9	0.4767(5)	0.85984(19)	-0.00644(16)	0.0459(6)	1
H9	0.555349	0.904528	-0.037286	0.055	1
C6	0.8717(5)	0.92555(18)	0.10114(17)	0.0450(6)	1
H6	0.869957	0.960382	0.050797	0.054	1
C16	0.1162(5)	0.19434(18)	0.25659(17)	0.0450(6)	1
H16	-0.033532	0.231318	0.239878	0.054	1
C11	0.1719(5)	0.7578(2)	0.00821(17)	0.0463(6)	1
H11	0.045077	0.734949	-0.013355	0.056	1
C25	0.2957(5)	0.2039(2)	0.53901(16)	0.0486(6)	1
H25	0.164960	0.240102	0.557499	0.058	1
C10	0.2922(5)	0.8227(2)	-0.03824(17)	0.0503(6)	1
H10	0.249342	0.841627	-0.090963	0.060	1
C17	0.2487(6)	0.1447(2)	0.20727(18)	0.0516(7)	1
H17	0.187145	0.149232	0.156955	0.062	1
C5	1.0246(5)	0.93981(19)	0.1587(2)	0.0514(7)	1
H5	1.125189	0.985429	0.147464	0.062	1
C4	1.0290(5)	0.8869(2)	0.23265(19)	0.0508(7)	1
H4	1.132541	0.897763	0.270766	0.061	1
C19	0.5660(5)	0.0812(2)	0.30538(18)	0.0504(6)	1
H19	0.714692	0.043255	0.321717	0.060	1
C22	0.6845(5)	0.0896(2)	0.48600(18)	0.0505(6)	1
H22	0.811411	0.050658	0.468543	0.061	1

C24	0.4953(6)	0.1595(2)	0.58774(18)	0.0599(8)	1
H24	0.500405	0.167810	0.638897	0.072	1
C18	0.4708(6)	0.0884(2)	0.23118(18)	0.0536(7)	1
H18	0.555959	0.055349	0.197118	0.064	1
C23	0.6882(5)	0.1026(2)	0.56132(18)	0.0590(8)	1
H23	0.820229	0.073325	0.594911	0.071	1
O1	0.6339(3)	0.57731(12)	0.48765(10)	0.0372(4)	1
H1A	0.561617	0.638728	0.463188	0.036(7)	1
H1B	0.790162	0.584478	0.508360	0.088(13)	1

Sr-9F					
Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
Sr1	0.41518(2)	1.20446(4)	0.49443(2)	0.02846(11)	1
P1	0.46940(3)	0.64703(10)	0.42808(2)	0.02619(15)	1
O3	0.52409(10)	0.4778(3)	0.44870(6)	0.0346(4)	1
O2	0.47890(9)	0.8977(3)	0.44880(6)	0.0304(3)	1
O4	0.39634(10)	0.5464(3)	0.43547(6)	0.0350(4)	1
O5	0.62380(10)	0.1496(3)	0.44645(7)	0.0390(4)	1
H5A	0.627530	0.095507	0.416868	0.058	1
H5B	0.666749	0.200091	0.452871	0.058	1
O1	0.30165(10)	1.4112(4)	0.52589(8)	0.0447(4)	1
H1A	0.267046	1.401233	0.504729	0.067	1
H1B	0.307326	1.570762	0.529141	0.067	1
O6	0.31270(11)	0.9352(4)	0.45718(8)	0.0488(5)	1
H6A	0.328092	0.790312	0.449212	0.073	1
H6B	0.298817	0.996106	0.429847	0.073	1
C2	0.55249(14)	0.7832(4)	0.35136(9)	0.0335(5)	1
C1	0.48465(13)	0.6605(4)	0.36389(8)	0.0301(5)	1
H1	0.485259	0.496040	0.351265	0.036	1
C8	0.46530(14)	0.9984(5)	0.31304(8)	0.0344(5)	1
C7	0.53957(15)	0.9838(5)	0.32273(8)	0.0360(5)	1
C3	0.62006(15)	0.7266(6)	0.36460(11)	0.0432(6)	1
H3	0.629134	0.593486	0.383606	0.052	1
C13	0.43188(15)	0.8072(4)	0.33665(9)	0.0326(5)	1
C9	0.42730(18)	1.1573(6)	0.28485(10)	0.0451(6)	1
H9	0.449280	1.285374	0.269788	0.054	1
C12	0.36090(16)	0.7748(5)	0.33129(11)	0.0423(6)	1
H12	0.338254	0.649003	0.346621	0.051	1
C6	0.59387(17)	1.1277(6)	0.30660(11)	0.0478(7)	1
H6	0.585183	1.260101	0.287319	0.057	1
C10	0.35716(19)	1.1221(6)	0.27965(11)	0.0525(7)	1
H10	0.331577	1.225659	0.260526	0.063	1
C4	0.67383(16)	0.8733(7)	0.34882(12)	0.0544(8)	1
H4	0.719289	0.839190	0.357846	0.065	1
C11	0.32392(17)	0.9336(7)	0.30259(11)	0.0525(7)	1

H11	0.276245	0.912953	0.298759	0.063	1
C5	0.66086(18)	1.0698(7)	0.31983(12)	0.0575(9)	1
H5	0.697763	1.163546	0.309187	0.069	1
O7	0.2983(3)	1.2840(11)	0.39025(19)	0.0657(13)	0.5
H7A	0.259039	1.264632	0.410777	0.21(8)	0.5
H7B	0.332783	1.360846	0.409544	0.05(2)	0.5

Ba-9F					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ba1	0.41258(2)	0.70661(4)	0.50604(2)	0.03145(14)	1
P1	0.46737(5)	0.15111(17)	0.57592(3)	0.0296(2)	1
O1	0.47692(15)	0.3862(5)	0.55341(10)	0.0342(6)	1
O3	0.39518(15)	0.0595(5)	0.57030(11)	0.0386(6)	1
O2	0.51880(16)	-0.0178(5)	0.55553(10)	0.0364(6)	1
C1	0.4845(2)	0.1771(7)	0.64060(15)	0.0338(8)	1
H1	0.485253	0.023548	0.654932	0.041	1
C13	0.4351(3)	0.3248(7)	0.66787(16)	0.0368(9)	1
C2	0.5522(2)	0.2949(7)	0.65043(15)	0.0367(9)	1
C8	0.4689(2)	0.5147(8)	0.68854(14)	0.0381(9)	1
C3	0.6172(3)	0.2353(10)	0.63611(18)	0.0496(12)	1
H3	0.624758	0.103556	0.618049	0.059	1
C7	0.5410(3)	0.4967(8)	0.67731(14)	0.0410(10)	1
C12	0.3658(3)	0.2983(8)	0.67521(19)	0.0447(11)	1
H12	0.342943	0.173968	0.661855	0.054	1
C9	0.4332(3)	0.6747(9)	0.71627(19)	0.0512(12)	1
H9	0.455814	0.798584	0.730060	0.061	1
C10	0.3644(3)	0.6463(10)	0.72284(18)	0.0571(14)	1
H10	0.340113	0.752936	0.740852	0.069	1
C6	0.5952(3)	0.6350(11)	0.6907(2)	0.0558(14)	1
H6	0.588050	0.765787	0.709184	0.067	1
C11	0.3306(3)	0.4587(11)	0.70272(18)	0.0570(13)	1
H11	0.284005	0.440705	0.707725	0.068	1
C5	0.6599(3)	0.5752(13)	0.6762(2)	0.0675(17)	1
H5	0.696490	0.668356	0.684549	0.081	1
C4	0.6714(3)	0.3777(12)	0.6494(2)	0.0616(15)	1
H4	0.715534	0.339991	0.640201	0.074	1
O5	0.19012(18)	-0.0869(6)	0.54250(13)	0.0520(8)	1
H5A	0.219021	-0.082314	0.570195	0.09(2)	1
H5B	0.161749	-0.218633	0.547467	0.11(3)	1
O7	0.62078(19)	-0.3214(5)	0.55595(13)	0.0436(7)	1
H7A	0.582940	-0.217754	0.557504	0.11(4)	1
H7B	0.635631	-0.336117	0.588581	0.13(4)	1
O6	0.2870(3)	-0.1353(11)	0.61431(18)	0.0819(14)	1
H6A	0.327333	-0.056203	0.604202	0.07(2)	1
H6B	0.300982	-0.292169	0.617466	0.13(4)	1

O4	0.2945(2)	0.9160(7)	0.47047(15)	0.0563(9)	1
H4A	0.308108	1.073147	0.466990	0.09(3)	1
H4B	0.257805	0.920522	0.493122	0.028(12)	1

b) Déplacements atomiques anisotropes

Mg-9F						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
P3	0.0249(7)	0.0211(7)	0.0212(7)	0.0004(5)	0.0097(6)	0.0019(5)
P1	0.0232(7)	0.0319(8)	0.0239(7)	0.0019(6)	0.0098(6)	0.0016(6)
P2	0.0391(8)	0.0165(7)	0.0301(8)	0.0009(6)	0.0107(7)	0.0032(6)
Mg2	0.0269(9)	0.0192(8)	0.0220(9)	-0.0003(7)	0.0099(7)	-0.0002(7)
Mg1	0.0279(9)	0.0196(8)	0.0248(9)	0.0019(7)	0.0100(8)	0.0016(7)
Mg3	0.0462(15)	0.0234(13)	0.0413(15)	0.0053(11)	0.0145(13)	0.0079(11)
O8	0.0363(19)	0.0208(17)	0.0208(18)	- 0.0007(14)	0.0099(16)	- 0.0016(15)
O9	0.0209(17)	0.0216(17)	0.0206(18)	- 0.0003(13)	0.0075(15)	0.0005(14)
O1	0.0243(18)	0.0329(19)	0.0235(18)	0.0027(15)	0.0092(15)	0.0000(15)
O10	0.0347(19)	0.0190(18)	0.0261(19)	0.0001(14)	0.0120(16)	- 0.0025(14)
O5	0.047(2)	0.0201(18)	0.030(2)	0.0031(15)	0.0127(17)	0.0088(16)
O3	0.0261(19)	0.030(2)	0.040(2)	0.0053(16)	0.0096(17)	0.0033(15)
O6	0.048(2)	0.0206(18)	0.033(2)	- 0.0006(15)	0.0140(18)	0.0023(16)
O7	0.045(2)	0.0204(18)	0.038(2)	0.0050(15)	0.0132(18)	0.0053(16)
O2	0.040(2)	0.056(2)	0.022(2)	- 0.0021(17)	0.0127(17)	0.0076(18)
C13	0.028(3)	0.039(4)	0.038(3)	0.002(3)	0.004(3)	-0.006(3)
C8	0.027(3)	0.063(4)	0.042(4)	-0.001(3)	0.011(3)	-0.012(3)
C2	0.027(3)	0.034(3)	0.040(3)	0.001(3)	0.003(3)	0.004(3)
C1	0.029(3)	0.045(3)	0.024(3)	0.004(2)	0.009(2)	0.004(3)
C27	0.029(3)	0.037(3)	0.029(3)	-0.002(2)	0.015(3)	-0.001(2)
C33	0.023(3)	0.070(5)	0.048(4)	0.016(3)	0.014(3)	0.017(3)
C7	0.022(3)	0.065(4)	0.042(4)	-0.010(3)	0.008(3)	0.001(3)
C39	0.024(3)	0.056(4)	0.039(4)	-0.009(3)	0.016(3)	-0.007(3)
C28	0.027(3)	0.045(4)	0.049(4)	0.006(3)	0.020(3)	0.012(3)
C34	0.025(3)	0.075(5)	0.036(4)	-0.009(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C26	0.038(3)	0.053(4)	0.057(4)	0.017(3)	0.013(3)	0.002(3)
C14	0.038(3)	0.032(3)	0.046(4)	0.002(3)	0.006(3)	0.001(3)
C38	0.039(4)	0.045(4)	0.074(5)	-0.014(3)	0.016(4)	-0.007(3)
C15	0.042(4)	0.035(3)	0.056(4)	0.003(3)	-0.003(3)	0.000(3)
C12	0.040(4)	0.054(4)	0.063(4)	0.000(3)	0.003(3)	-0.004(3)
C3	0.041(4)	0.053(4)	0.066(5)	0.004(3)	0.001(3)	0.008(3)
C16	0.068(5)	0.051(4)	0.055(5)	-0.015(3)	-0.003(4)	0.008(3)

C21	0.042(4)	0.059(5)	0.090(6)	0.037(4)	0.002(4)	-0.013(3)
C20	0.062(4)	0.044(4)	0.075(5)	0.011(4)	-0.009(4)	-0.012(4)
C29	0.045(4)	0.044(4)	0.079(5)	0.010(4)	0.032(4)	0.014(3)
C25	0.054(4)	0.078(5)	0.066(5)	0.016(4)	0.029(4)	0.009(4)
C9	0.046(4)	0.082(6)	0.066(5)	0.006(4)	0.021(4)	-0.019(4)
C32	0.044(4)	0.106(7)	0.077(5)	0.032(5)	0.018(4)	0.025(5)
C37	0.055(5)	0.066(5)	0.103(7)	-0.036(5)	0.027(5)	-0.020(4)
C6	0.037(4)	0.103(7)	0.082(5)	-0.033(5)	0.022(4)	0.000(4)
C31	0.055(5)	0.086(7)	0.119(8)	0.053(6)	0.034(5)	0.036(5)
C35	0.028(4)	0.132(8)	0.047(4)	-0.008(5)	0.017(3)	0.003(4)
C11	0.068(5)	0.047(4)	0.088(6)	0.011(4)	-0.006(4)	-0.022(4)
C30	0.066(5)	0.049(4)	0.127(7)	0.019(5)	0.050(6)	0.023(4)
C4	0.056(5)	0.047(4)	0.111(6)	-0.012(4)	-0.006(5)	0.016(4)
C36	0.052(5)	0.111(7)	0.082(6)	-0.043(5)	0.026(5)	-0.023(5)
C17	0.099(6)	0.067(6)	0.069(5)	-0.023(5)	-0.019(5)	0.013(5)
C10	0.064(5)	0.096(7)	0.071(5)	0.013(4)	0.006(4)	-0.042(5)
C19	0.093(6)	0.044(5)	0.112(8)	0.011(5)	-0.032(6)	-0.024(4)
C18	0.128(9)	0.052(6)	0.100(8)	-0.019(5)	-0.047(7)	0.002(5)
C5	0.048(5)	0.088(7)	0.124(7)	-0.043(5)	0.006(5)	0.026(5)
C24	0.074(5)	0.135(8)	0.077(6)	0.032(6)	0.039(5)	0.026(6)
C22	0.065(5)	0.105(7)	0.110(8)	0.054(6)	0.006(6)	-0.022(5)
C23	0.068(6)	0.153(10)	0.117(9)	0.075(8)	0.034(6)	-0.001(6)
O12	0.121(5)	0.063(4)	0.158(6)	0.056(4)	0.097(5)	0.039(3)
O11	0.091(4)	0.109(5)	0.104(5)	-0.048(4)	-0.006(4)	0.019(4)
O4	0.084(3)	0.033(2)	0.037(2)	- 0.0062(18)	0.032(2)	-0.014(2)

Ca-9F						
Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca1	0.0201(2)	0.0420(2)	0.0270(2)	- 0.00563(17)	0.00103(15)	- 0.00701(16)
Ca2	0.0244(2)	0.0435(3)	0.0310(2)	- 0.00713(18)	0.00053(17)	- 0.00738(17)
P1	0.0202(2)	0.0367(3)	0.0296(3)	-0.0055(2)	0.0017(2)	- 0.00585(19)
P2	0.0211(3)	0.0375(3)	0.0281(3)	-0.0034(2)	0.0017(2)	-0.0052(2)
O12	0.0251(7)	0.0456(9)	0.0331(8)	-0.0070(7)	0.0045(6)	-0.0041(6)
O9	0.0271(7)	0.0437(8)	0.0380(9)	-0.0075(7)	-0.0048(6)	-0.0062(6)
O11	0.0245(7)	0.0441(8)	0.0335(8)	-0.0081(7)	0.0038(6)	-0.0107(6)
O2	0.0323(8)	0.0491(9)	0.0335(9)	-0.0018(7)	-0.0046(7)	-0.0132(7)
O5	0.0237(7)	0.0437(8)	0.0341(8)	-0.0048(7)	0.0003(6)	-0.0086(6)
O4	0.0301(8)	0.0456(9)	0.0373(9)	-0.0042(7)	0.0088(7)	-0.0027(6)
O3	0.0258(8)	0.0600(10)	0.0358(9)	-0.0116(8)	-0.0016(6)	-0.0028(7)
O10	0.0322(8)	0.0566(10)	0.0486(11)	-0.0171(8)	0.0002(7)	-0.0070(7)
O8	0.0512(11)	0.0717(13)	0.0495(11)	-0.0224(10)	0.0084(9)	-0.0239(10)

O6	0.0539(11)	0.0688(13)	0.0476(11)	-0.0241(10)	-0.0005(9)	-0.0116(10)
O7	0.0700(14)	0.0655(13)	0.0487(12)	-0.0187(10)	0.0214(10)	-0.0288(11)
C15	0.0304(11)	0.0367(11)	0.0410(13)	-0.0063(9)	0.0008(9)	-0.0075(9)
C8	0.0302(11)	0.0392(11)	0.0359(12)	-0.0049(9)	0.0002(9)	-0.0029(9)
C1	0.0274(10)	0.0389(11)	0.0327(12)	-0.0055(9)	0.0022(9)	-0.0032(8)
C2	0.0294(10)	0.0390(11)	0.0370(12)	-0.0088(9)	0.0003(9)	-0.0026(9)
C13	0.0264(10)	0.0370(11)	0.0350(12)	-0.0040(9)	0.0001(9)	-0.0008(8)
C14	0.0268(10)	0.0380(11)	0.0390(13)	-0.0013(9)	0.0018(9)	-0.0050(8)
C7	0.0293(11)	0.0377(11)	0.0423(13)	-0.0068(10)	0.0006(9)	-0.0039(9)
C21	0.0327(11)	0.0427(12)	0.0430(14)	-0.0028(10)	0.0025(10)	-0.0068(9)
C26	0.0339(11)	0.0394(12)	0.0378(13)	0.0007(10)	0.0010(10)	-0.0061(9)
C12	0.0291(11)	0.0424(12)	0.0427(13)	-0.0070(10)	-0.0002(9)	-0.0056(9)
C3	0.0399(13)	0.0488(14)	0.0433(14)	-0.0138(11)	-0.0041(11)	-0.0018(10)
C20	0.0328(11)	0.0426(12)	0.0442(14)	-0.0059(10)	0.0016(10)	-0.0064(9)
C9	0.0422(13)	0.0526(14)	0.0396(14)	0.0016(11)	0.0007(11)	-0.0115(11)
C6	0.0385(13)	0.0422(13)	0.0535(16)	-0.0066(11)	0.0039(11)	-0.0080(10)
C16	0.0401(13)	0.0461(13)	0.0507(15)	-0.0141(11)	-0.0038(11)	-0.0070(10)
C11	0.0359(12)	0.0554(15)	0.0475(15)	-0.0103(12)	-0.0093(11)	-0.0065(11)
C25	0.0476(14)	0.0555(15)	0.0389(14)	-0.0037(12)	0.0042(11)	-0.0026(12)
C10	0.0490(15)	0.0625(16)	0.0359(14)	-0.0020(12)	-0.0083(11)	-0.0078(12)
C17	0.0563(16)	0.0551(15)	0.0473(16)	-0.0190(13)	-0.0020(13)	-0.0088(13)
C5	0.0385(13)	0.0448(14)	0.075(2)	-0.0165(14)	0.0001(13)	-0.0124(11)
C4	0.0378(13)	0.0560(15)	0.0645(19)	-0.0257(14)	-0.0085(12)	-0.0074(11)
C19	0.0400(13)	0.0517(14)	0.0570(17)	-0.0110(13)	0.0047(12)	0.0009(11)
C22	0.0365(13)	0.0568(15)	0.0533(17)	-0.0047(13)	-0.0014(12)	-0.0002(11)
C24	0.0573(18)	0.078(2)	0.0373(15)	-0.0030(14)	-0.0033(13)	0.0018(15)
C18	0.0535(16)	0.0571(16)	0.0536(17)	-0.0214(14)	0.0075(13)	-0.0053(13)
C23	0.0417(14)	0.078(2)	0.0472(17)	0.0027(14)	-0.0091(12)	0.0020(13)
O1	0.0293(8)	0.0509(9)	0.0336(9)	-0.0096(7)	-0.0006(6)	-0.0113(7)

Sr-9F						
Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr1	0.02980(16)	0.02149(17)	0.03408(16)	-	-	0.00187(7)
P1	0.0333(3)	0.0204(3)	0.0249(3)	0.00115(7)	0.00075(7)	0.0001(2)
O3	0.0449(9)	0.0268(8)	0.0322(8)	-0.0003(2)	0.0000(2)	0.0077(7)
O2	0.0379(9)	0.0222(7)	0.0310(8)	0.0004(6)	-0.0035(7)	0.0010(6)
O4	0.0394(9)	0.0321(8)	0.0335(8)	-0.0020(6)	0.0007(7)	-0.0057(7)
O5	0.0409(10)	0.0334(8)	0.0427(10)	0.0036(7)	-0.0001(7)	0.0019(8)
O1	0.0412(10)	0.0375(10)	0.0555(12)	-0.0022(8)	0.0022(8)	0.0052(8)
O6	0.0420(10)	0.0466(11)	0.0579(12)	-0.0004(9)	-0.0004(9)	0.0022(9)
C2	0.0390(13)	0.0353(12)	0.0261(11)	-	-	0.0022(9)
C1	0.0389(12)	0.0266(10)	0.0249(10)	0.0068(10)	-0.0054(9)	0.0002(10)
				-0.0034(8)	-0.0017(9)	-0.0001(9)

C8	0.0473(14)	0.0319(11)	0.0240(10)	-0.0009(9)	0.0014(10)	- 0.0015(10)
C7	0.0467(14)	0.0350(12)	0.0262(10)	-0.0053(9)	0.0044(10)	- 0.0060(11)
C3	0.0386(14)	0.0520(15)	0.0389(14)	- 0.0102(12)	0.0028(11)	0.0057(12)
C13	0.0416(13)	0.0306(12)	0.0258(11)	-0.0009(8)	- 0.0014(10)	0.0001(10)
C9	0.0651(18)	0.0377(13)	0.0325(13)	0.0052(11)	0.0007(12)	0.0047(13)
C12	0.0418(14)	0.0481(15)	0.0370(13)	0.0018(11)	- 0.0032(11)	- 0.0029(12)
C6	0.0575(18)	0.0468(16)	0.0390(14)	- 0.0053(13)	0.0091(12)	- 0.0154(13)
C10	0.0609(19)	0.0578(18)	0.0389(14)	0.0053(13)	- 0.0071(13)	0.0181(15)
C4	0.0360(14)	0.077(2)	0.0500(16)	- 0.0196(16)	0.0062(12)	- 0.0012(14)
C11	0.0430(15)	0.067(2)	0.0473(16)	- 0.0003(15)	- 0.0086(13)	0.0068(14)
C5	0.0514(17)	0.070(2)	0.0509(17)	- 0.0157(16)	0.0158(14)	- 0.0223(16)
O7	0.069(3)	0.076(3)	0.053(3)	0.001(2)	-0.007(3)	-0.020(3)

Ba-9F						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Ba1	0.0354(2)	0.0233(2)	0.0356(2)	0.00002(8)	0.00033(8)	0.00144(8)
P1	0.0381(5)	0.0240(4)	0.0268(4)	0.0003(4)	0.0003(4)	0.0012(4)
O1	0.0434(15)	0.0277(13)	0.0316(13)	0.0035(11)	- 0.0020(11)	0.0038(11)
O3	0.0399(15)	0.0367(15)	0.0392(15)	- 0.0055(12)	0.0009(13)	- 0.0045(13)
O2	0.0451(15)	0.0307(14)	0.0334(14)	- 0.0011(11)	0.0046(12)	0.0073(12)
C1	0.042(2)	0.0301(18)	0.0295(18)	0.0041(15)	0.0020(17)	0.0015(16)
C13	0.049(2)	0.0339(19)	0.0280(19)	- 0.0025(16)	0.0019(19)	- 0.0008(18)
C2	0.044(2)	0.040(2)	0.0265(18)	0.0094(15)	- 0.0017(18)	0.0020(17)
C8	0.053(3)	0.033(2)	0.0277(18)	- 0.0030(16)	- 0.0025(17)	- 0.0001(18)
C3	0.055(3)	0.057(3)	0.037(2)	0.013(2)	-0.003(2)	0.003(2)
C7	0.058(3)	0.039(2)	0.0258(17)	0.0072(17)	- 0.0067(18)	-0.010(2)
C12	0.043(2)	0.051(3)	0.040(2)	- 0.0091(19)	0.004(2)	0.0002(19)

C9	0.082(4)	0.040(2)	0.032(2)	- 0.0059(19)	-0.004(3)	0.004(2)
C10	0.077(4)	0.057(3)	0.038(2)	-0.009(2)	0.006(2)	0.019(3)
C6	0.067(3)	0.059(3)	0.041(3)	0.011(3)	-0.010(2)	-0.020(3)
C11	0.055(3)	0.073(4)	0.043(2)	-0.004(2)	0.006(2)	0.009(3)
C5	0.064(4)	0.088(4)	0.051(3)	0.017(3)	-0.018(3)	-0.031(3)
C4	0.040(2)	0.090(4)	0.054(3)	0.026(3)	-0.005(2)	-0.003(3)
O5	0.0471(19)	0.0498(19)	0.059(2)	0.0063(17)	- 0.0035(16)	- 0.0067(16)
O7	0.0513(19)	0.0367(15)	0.0428(17)	0.0000(13)	- 0.0017(15)	0.0059(14)
O6	0.073(3)	0.101(4)	0.072(3)	0.018(3)	-0.012(3)	-0.028(3)
O4	0.052(2)	0.051(2)	0.066(2)	0.0021(18)	- 0.0006(18)	0.0137(17)

c) Distances interatomiques

Mg-9F					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
P3	Mg2	2.7557(17)	C7	C6	1.386(9)
P3	O8	1.506(3)	C39	C34	1.394(8)
P3	O9	1.532(3)	C39	C38	1.380(8)
P3	O10	1.533(3)	C28	C29	1.390(8)
P3	C27	1.811(5)	C34	C35	1.396(9)
P1	Mg2	3.1711(18)	C26	C14	1.519(8)
P1	Mg1	3.1797(19)	C26	C21	1.413(9)
P1	O1	1.523(3)	C26	C25	1.360(9)
P1	O3	1.495(3)	C14	H14	0.9800
P1	O2	1.552(3)	C14	C15	1.519(8)
P1	C1	1.811(5)	C38	H38	0.9300
P2	O5	1.524(3)	C38	C37	1.381(9)
P2	O6	1.505(3)	C15	C16	1.363(8)
P2	O7	1.520(3)	C15	C20	1.385(8)
P2	C14	1.820(5)	C12	H12	0.9300
Mg2	Mg1	3.620(2)	C12	C11	1.394(9)
Mg2	O8	1.985(3)	C3	H3	0.9300
Mg2	O9	2.210(3)	C3	C4	1.373(9)
Mg2	O1	2.006(3)	C16	H16	0.9300
Mg2	O10	2.151(3)	C16	C17	1.388(9)
Mg2	O6	1.925(3)	C21	C20	1.447(10)
Mg1	O9	2.065(3)	C21	C22	1.387(10)
Mg1	O10	2.075(3)	C20	C19	1.415(10)
Mg1	O5	1.989(3)	C29	H29	0.9300
Mg1	O3	1.959(3)	C29	C30	1.390(9)
Mg1	O4	2.091(4)	C25	H25	0.9300

Mg1	H4B	2.1794	C25	C24	1.394(10)
Mg3	O7	2.012(3)	C9	H9	0.9300
Mg3	O7	2.012(3)	C9	C10	1.365(10)
Mg3	O12	2.078(5)	C32	H32	0.9300
Mg3	H12B	2.0415	C32	C31	1.366(11)
Mg3	O11	2.118(6)	C37	H37	0.9300
Mg3	H11B	2.1058	C37	C36	1.353(11)
C13	C8	1.380(7)	C6	H6	0.9300
C13	C1	1.512(7)	C6	C5	1.356(11)
C13	C12	1.389(8)	C31	H31	0.9300
C8	C7	1.463(8)	C31	C30	1.378(11)
C8	C9	1.370(8)	C35	H35	0.9300
C2	C1	1.515(7)	C35	C36	1.378(10)
C2	C7	1.388(7)	C11	H11	0.9300
C2	C3	1.387(8)	C11	C10	1.376(10)
C1	H1	0.9800	C30	H30	0.9300
C27	H27	0.9800	C4	H4	0.9300
C27	C39	1.515(7)	C4	C5	1.373(11)
C27	C28	1.517(7)	C36	H36	0.9300
C33	C28	1.389(8)	C17	H17	0.9300
C33	C34	1.446(8)	C17	C18	1.358(12)
C33	C32	1.395(9)	C10	H10	0.9300
C23	H23	0.9300	C19	H19	0.9300
O12	H12A	0.9584	C19	C18	1.372(13)
O12	H12B	0.9574	C18	H18	0.9300
O11	H11A	0.9589	C5	H5	0.9300
O11	H11B	0.9587	C24	H24	0.9300
O4	H4A	0.9585	C24	C23	1.394(13)
O4	H4B	0.9584	C22	H22	0.9300
C22	C23	1.356(13)			

Ca-9F					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
Ca1	Ca1	4.2290(8)	C14	H14	0.9800
Ca1	Ca2	3.7877(6)	C14	C26	1.508(3)
Ca1	P1	3.1020(7)	C7	C6	1.393(3)
Ca1	P2	3.0158(7)	C21	C26	1.402(3)
Ca1	O12	2.4678(16)	C21	C20	1.458(4)
Ca1	O9	2.6523(17)	C21	C22	1.385(4)
Ca1	O11	2.3440(15)	C26	C25	1.385(4)
Ca1	O2	2.3972(16)	C12	H12	0.9300
Ca1	O5	2.5207(17)	C12	C11	1.395(4)
Ca1	O3	2.4358(17)	C3	H3	0.9300
Ca1	O1	2.5233(17)	C3	C4	1.392(4)
Ca2	P1	3.1192(7)	C20	C19	1.394(4)

Ca2	P2	3.3169(7)	C9	H9	0.9300
Ca2	O9	2.6005(16)	C9	C10	1.389(4)
Ca2	O11	2.5123(17)	C6	H6	0.9300
Ca2	O5	2.3087(15)	C6	C5	1.380(4)
Ca2	O4	2.3211(17)	C16	H16	0.9300
Ca2	O10	2.5082(18)	C16	C17	1.385(4)
Ca2	O8	2.459(2)	C11	H11	0.9300
Ca2	O7	2.4137(19)	C11	C10	1.383(4)
P1	O12	1.5318(16)	C25	H25	0.9300
P1	O9	1.5260(17)	C25	C24	1.387(4)
P1	O11	1.5212(14)	C10	H10	0.9300
P1	C14	1.836(2)	C17	H17	0.9300
P2	O2	1.5197(17)	C17	C18	1.386(4)
P2	O5	1.5263(15)	C5	H5	0.9300
P2	O4	1.5201(16)	C5	C4	1.375(5)
P2	C1	1.837(2)	C4	H4	0.9300
O3	H3A	0.8789	C19	H19	0.9300
O3	H3B	0.8791	C19	C18	1.379(4)
O10	H10A	0.8765	C22	H22	0.9300
O10	H10B	0.8756	C22	C23	1.372(4)
O8	H8A	0.8840	C24	H24	0.9300
O8	H8B	0.8854	C24	C23	1.393(5)
O6	H6A	0.8498	C18	H18	0.9300
O6	H6B	0.8500	C23	H23	0.9300
O7	H7A	0.9054	O1	H1A	0.9583
O7	H7B	0.9069	O1	H1B	0.9584
C15	C14	1.517(3)	C1	C2	1.523(3)
C15	C20	1.408(3)	C1	C13	1.505(3)
C15	C16	1.388(4)	C2	C7	1.394(3)
C8	C13	1.410(3)	C2	C3	1.389(3)
C8	C7	1.455(3)	C13	C12	1.380(3)
C8	C9	1.383(4)	C1	H1	0.9800

Sr-9F					
Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
Sr1	Sr1	3.9857(4)	C2	C3	1.388(4)
Sr1	Sr1	4.6363(4)	C1	H1	0.9800
Sr1	P1	3.2260(6)	C1	C13	1.512(3)
Sr1	P1	3.2619(6)	C8	C7	1.456(4)
Sr1	O3	2.6567(18)	C8	C13	1.409(4)
Sr1	O3	2.8912(19)	C8	C9	1.396(4)
Sr1	O2	2.6546(17)	C7	C6	1.391(4)
Sr1	O2	2.4627(16)	C3	H3	0.9300
Sr1	O4	2.5520(18)	C3	C4	1.390(5)
Sr1	O5	2.6868(19)	C13	C12	1.385(4)

Sr1	O1	2.621(2)	C9	H9	0.9300
Sr1	O6	2.688(2)	C9	C10	1.371(5)
P1	O3	1.5256(18)	C12	H12	0.9300
P1	O2	1.5202(16)	C12	C11	1.393(4)
P1	O4	1.5258(19)	C6	H6	0.9300
P1	C1	1.841(2)	C6	C5	1.379(5)
O5	H5A	0.8918	C10	H10	0.9300
O5	H5B	0.8906	C10	C11	1.387(5)
O1	H1A	0.8967	C4	H4	0.9300
O1	H1B	0.8971	C4	C5	1.387(6)
O6	H6A	0.8857	C11	H11	0.9300
O6	H6B	0.8849	C5	H5	0.9300
C2	C1	1.513(4)	O7	H7A	0.9583
C2	C7	1.398(4)	O7	H7B	0.9587

Ba-9F					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
Ba1	Ba1	4.2054(5)	C12	H12	0.9300
Ba1	P1	3.4142(10)	C12	C11	1.393(7)
Ba1	P1	3.3838(10)	C9	H9	0.9300
Ba1	O1	2.612(3)	C9	C10	1.373(9)
Ba1	O1	2.782(3)	C10	H10	0.9300
Ba1	O3	2.748(3)	C10	C11	1.397(8)
Ba1	O2	2.971(3)	C6	H6	0.9300
Ba1	O2	2.836(3)	C6	C5	1.376(9)
Ba1	O4	2.800(4)	C11	H11	0.9300
P1	O1	1.518(3)	C5	H5	0.9300
P1	O3	1.522(3)	C5	C4	1.391(9)
P1	O2	1.520(3)	C4	H4	0.9300
P1	C1	1.839(4)	O5	H5A	0.9580
C1	H1	0.9800	O5	H5B	0.9584
C1	C13	1.503(6)	O7	H7A	0.9581
C1	C2	1.519(6)	O7	H7B	0.9584
C13	C8	1.413(6)	O6	H6A	0.9589
C13	C12	1.384(7)	O6	H6B	0.9587
C2	C3	1.381(8)	O4	H4A	0.9586
C2	C7	1.412(6)	O4	H4B	0.9580
C8	C7	1.452(7)	C3	C4	1.399(8)
C8	C9	1.399(7)	C7	C6	1.387(7)
C3	H3	0.9300			

d) Données angulaires

Mg-9F							
--------------	--	--	--	--	--	--	--

Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
O8	P3	Mg2	130.10(13)	C15	C14	H14	108.9
O8	P3	O9	114.09(16)	C39	C38	H38	121.2
O8	P3	O10	113.47(18)	C39	C38	C37	117.7(7)
O8	P3	C27	106.5(2)	C37	C38	H38	121.2
O9	P3	Mg2	53.23(11)	C16	C15	C14	129.7(5)
O9	P3	O10	104.21(16)	C16	C15	C20	120.6(6)
O9	P3	C27	109.2(2)	C20	C15	C14	109.8(6)
O10	P3	Mg2	50.99(11)	C13	C12	H12	120.8
O10	P3	C27	109.3(2)	C13	C12	C11	118.4(6)
C27	P3	Mg2	123.40(16)	C11	C12	H12	120.8
Mg2	P1	Mg1	69.51(4)	C2	C3	H3	120.9
O1	P1	Mg2	30.16(12)	C4	C3	C2	118.3(6)
O1	P1	Mg1	92.35(12)	C4	C3	H3	120.9
O1	P1	O2	107.20(19)	C15	C16	H16	120.6
O1	P1	C1	108.2(2)	C15	C16	C17	118.7(7)
O3	P1	Mg2	95.43(13)	C17	C16	H16	120.6
O3	P1	Mg1	26.52(12)	C26	C21	C20	109.2(5)
O3	P1	O1	114.27(17)	C22	C21	C26	119.3(8)
O3	P1	O2	110.72(19)	C22	C21	C20	131.6(8)
O3	P1	C1	110.5(2)	C15	C20	C21	109.5(6)
O2	P1	Mg2	94.27(14)	C15	C20	C19	120.3(8)
O2	P1	Mg1	106.09(14)	C19	C20	C21	130.2(7)
O2	P1	C1	105.5(2)	C28	C29	H29	121.1
C1	P1	Mg2	138.34(16)	C28	C29	C30	117.8(7)
C1	P1	Mg1	134.73(17)	C30	C29	H29	121.1
O5	P2	C14	106.9(2)	C26	C25	H25	120.6
O6	P2	O5	113.27(18)	C26	C25	C24	118.8(8)
O6	P2	O7	111.72(19)	C24	C25	H25	120.6
O6	P2	C14	106.3(2)	C8	C9	H9	120.4
O7	P2	O5	111.02(18)	C10	C9	C8	119.2(6)
O7	P2	C14	107.2(2)	C10	C9	H9	120.4
P3	Mg2	P1	100.31(5)	C33	C32	H32	121.0
P3	Mg2	Mg1	62.18(4)	C31	C32	C33	118.0(7)
P1	Mg2	Mg1	55.36(4)	C31	C32	H32	121.0
O8	Mg2	P3	120.14(11)	C38	C37	H37	119.0
O8	Mg2	P1	87.12(10)	C36	C37	C38	122.0(7)
O8	Mg2	Mg1	75.83(9)	C36	C37	H37	119.0
O8	Mg2	O9	91.17(12)	C7	C6	H6	119.7
O8	Mg2	O1	106.13(14)	C5	C6	C7	120.6(7)
O8	Mg2	O10	143.86(14)	C5	C6	H6	119.7
O9	Mg2	P3	33.73(8)	C32	C31	H31	118.9
O9	Mg2	P1	82.15(9)	C32	C31	C30	122.1(7)
O9	Mg2	Mg1	30.94(8)	C30	C31	H31	118.9
O1	Mg2	P3	100.10(10)	C34	C35	H35	120.7

O1	Mg2	P1	22.42(9)	C36	C35	C34	118.5(7)
O1	Mg2	Mg1	72.76(10)	C36	C35	H35	120.7
O1	Mg2	O9	93.61(13)	C12	C11	H11	119.8
O1	Mg2	O10	104.01(13)	C10	C11	C12	120.3(7)
O10	Mg2	P3	33.63(8)	C10	C11	H11	119.8
O10	Mg2	P1	116.44(10)	C29	C30	H30	119.7
O10	Mg2	Mg1	94.77(9)	C31	C30	C29	120.6(7)
O10	Mg2	O9	67.35(11)	C31	C30	H30	119.7
O6	Mg2	P3	124.35(11)	C3	C4	H4	118.9
O6	Mg2	P1	124.29(12)	C3	C4	C5	122.1(7)
O6	Mg2	Mg1	171.51(12)	C5	C4	H4	118.9
O6	Mg2	O8	95.73(14)	C37	C36	C35	121.0(7)
O6	Mg2	O9	152.88(14)	C37	C36	H36	119.5
O6	Mg2	O1	109.44(15)	C35	C36	H36	119.5
O6	Mg2	O10	92.62(13)	C16	C17	H17	119.3
P1	Mg1	Mg2	55.13(4)	C18	C17	C16	121.4(9)
P1	Mg1	H4B	87.3	C18	C17	H17	119.3
Mg2	Mg1	H4B	111.9	C9	C10	C11	121.0(6)
O9	Mg1	P1	84.10(9)	C9	C10	H10	119.5
O9	Mg1	Mg2	33.38(8)	C11	C10	H10	119.5
O9	Mg1	O10	89.63(12)	C20	C19	H19	121.2
O9	Mg1	O4	86.75(13)	C18	C19	C20	117.7(8)
O9	Mg1	H4B	100.8	C18	C19	H19	121.2
O10	Mg1	P1	86.63(10)	C17	C18	C19	121.3(8)
O10	Mg1	Mg2	73.33(9)	C17	C18	H18	119.4
O10	Mg1	O4	165.09(17)	C19	C18	H18	119.4
O10	Mg1	H4B	167.3	C6	C5	C4	119.3(6)
O5	Mg1	P1	124.23(11)	C6	C5	H5	120.3
O5	Mg1	Mg2	163.17(11)	C4	C5	H5	120.3
O5	Mg1	O9	151.57(14)	C25	C24	H24	119.9
O5	Mg1	O10	89.88(13)	C23	C24	C25	120.2(8)
O5	Mg1	O4	86.49(14)	C23	C24	H24	119.9
O5	Mg1	H4B	84.3	C21	C22	H22	120.1
O3	Mg1	P1	19.91(10)	C23	C22	C21	119.8(9)
O3	Mg1	Mg2	74.63(10)	C23	C22	H22	120.1
O3	Mg1	O9	101.20(13)	C24	C23	H23	119.6
O3	Mg1	O10	96.85(14)	C22	C23	C24	120.9(8)
O3	Mg1	O5	107.07(14)	C22	C23	H23	119.6
O3	Mg1	O4	98.05(17)	Mg3	O12	H12A	148.1
O3	Mg1	H4B	74.2	Mg3	O12	H12B	74.4
O4	Mg1	P1	107.34(14)	H12A	O12	H12B	104.6
O4	Mg1	Mg2	110.04(11)	Mg3	O11	H11A	124.9
O4	Mg1	H4B	25.8	Mg3	O11	H11B	76.2
O7	Mg3	O7	180.00(13)	H11A	O11	H11B	104.4
O7	Mg3	O12	88.97(16)	Mg1	O4	H4A	120.0
O7	Mg3	O12	91.03(16)	Mg1	O4	H4B	82.3

O7	Mg3	H12B	90.0	H4A	O4	H4B	104.4
O7	Mg3	H12B	90.0	P3	C27	H27	108.8
O7	Mg3	O11	92.30(19)	C39	C27	P3	115.7(3)
O7	Mg3	O11	87.70(18)	C39	C27	H27	108.8
O7	Mg3	H11B	88.5	C39	C27	C28	102.3(4)
O7	Mg3	H11B	91.5	C28	C27	P3	112.2(3)
O12	Mg3	H12B	26.9	C28	C27	H27	108.8
O12	Mg3	O11	89.5(3)	C28	C33	C34	109.1(5)
O12	Mg3	H11B	115.4	C28	C33	C32	120.4(7)
H12B	Mg3	H11B	88.6	C32	C33	C34	130.4(7)
O11	Mg3	H12B	62.7	C2	C7	C8	108.4(4)
O11	Mg3	H11B	26.2	C6	C7	C8	132.1(6)
P3	O8	Mg2	134.74(18)	C6	C7	C2	119.6(6)
P3	O9	Mg2	93.04(14)	C34	C39	C27	109.5(5)
P3	O9	Mg1	138.98(18)	C38	C39	C27	129.2(5)
Mg1	O9	Mg2	115.67(13)	C38	C39	C34	121.2(5)
P1	O1	Mg2	127.42(19)	C33	C28	C27	109.7(5)
P3	O10	Mg2	95.38(15)	C33	C28	C29	121.0(5)
P3	O10	Mg1	134.40(18)	C29	C28	C27	129.2(6)
Mg1	O10	Mg2	126.00(15)	C39	C34	C33	109.3(5)
P2	O5	Mg1	134.00(19)	C39	C34	C35	119.5(6)
P1	O3	Mg1	133.6(2)	C35	C34	C33	131.2(6)
P2	O6	Mg2	139.0(2)	C21	C26	C14	108.7(6)
P2	O7	Mg3	138.74(19)	C25	C26	C14	130.3(6)
C8	C13	C1	111.1(5)	C25	C26	C21	121.0(6)
C8	C13	C12	119.9(5)	P2	C14	H14	108.9
C12	C13	C1	129.0(5)	C26	C14	P2	113.9(4)
C13	C8	C7	108.5(4)	C26	C14	H14	108.9
C9	C8	C13	121.1(6)	C15	C14	P2	113.2(4)
C9	C8	C7	130.4(6)	C15	C14	C26	102.8(5)
C7	C2	C1	110.7(5)	C13	C1	C2	101.2(4)
C3	C2	C1	129.2(5)	C13	C1	H1	109.6
C3	C2	C7	120.1(5)	C2	C1	P1	111.7(4)
P1	C1	H1	109.6	C2	C1	H1	109.6
C13	C1	P1	114.9(3)				

Ca-9F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Ca2	Ca1	Ca1	136.776(17)	C9	C8	C13	120.6(2)
P1	Ca1	Ca1	108.893(19)	C9	C8	C7	130.8(2)
P1	Ca1	Ca2	104.579(16)	P2	C1	H1	108.3
P2	Ca1	Ca1	138.34(2)	C2	C1	P2	115.87(16)
P2	Ca1	Ca2	66.009(15)	C2	C1	H1	108.3
P2	Ca1	P1	90.537(17)	C13	C1	P2	113.48(16)

O12	Ca1	Ca1	79.80(4)	C13	C1	H1	108.3
O12	Ca1	Ca2	130.86(4)	C13	C1	C2	102.15(18)
O12	Ca1	P1	29.19(4)	C7	C2	C1	110.2(2)
O12	Ca1	P2	111.64(4)	C3	C2	C1	130.2(2)
O12	Ca1	O9	58.46(5)	C3	C2	C7	119.6(2)
O12	Ca1	O5	131.37(5)	C8	C13	C1	110.2(2)
O12	Ca1	O1	80.24(6)	C12	C13	C8	119.8(2)
O9	Ca1	Ca1	137.27(4)	C12	C13	C1	130.0(2)
O9	Ca1	Ca2	76.01(4)	P1	C14	H14	108.3
O9	Ca1	P1	29.45(4)	C15	C14	P1	114.44(16)
O9	Ca1	P2	72.42(4)	C15	C14	H14	108.3
O11	Ca1	Ca1	107.75(4)	C26	C14	P1	114.59(17)
O11	Ca1	Ca2	40.37(4)	C26	C14	C15	102.52(18)
O11	Ca1	P1	97.43(4)	C26	C14	H14	108.3
O11	Ca1	P2	105.64(4)	C2	C7	C8	108.8(2)
O11	Ca1	O12	109.17(6)	C6	C7	C8	129.8(2)
O11	Ca1	O9	80.37(5)	C6	C7	C2	121.3(2)
O11	Ca1	O2	134.88(6)	C26	C21	C20	108.9(2)
O11	Ca1	O5	76.73(5)	C22	C21	C26	121.1(3)
O11	Ca1	O3	89.20(6)	C22	C21	C20	130.0(2)
O11	Ca1	O1	140.90(5)	C21	C26	C14	110.2(2)
O2	Ca1	Ca1	115.30(4)	C25	C26	C14	130.1(2)
O2	Ca1	Ca2	95.89(4)	C25	C26	C21	119.7(2)
O2	Ca1	P1	81.35(4)	C13	C12	H12	120.5
O2	Ca1	P2	29.92(4)	C13	C12	C11	119.0(2)
O2	Ca1	O12	91.53(5)	C11	C12	H12	120.5
O2	Ca1	O9	77.30(6)	C2	C3	H3	120.8
O2	Ca1	O5	60.13(5)	C2	C3	C4	118.3(3)
O2	Ca1	O3	94.19(6)	C4	C3	H3	120.8
O2	Ca1	O1	80.55(6)	C15	C20	C21	108.5(2)
O5	Ca1	Ca1	146.35(4)	C19	C20	C15	120.6(3)
O5	Ca1	Ca2	36.39(3)	C19	C20	C21	130.9(2)
O5	Ca1	P1	103.35(4)	C8	C9	H9	120.4
O5	Ca1	P2	30.36(3)	C8	C9	C10	119.1(2)
O5	Ca1	O9	76.18(5)	C10	C9	H9	120.4
O5	Ca1	O1	126.19(6)	C7	C6	H6	120.7
O3	Ca1	Ca1	68.50(4)	C5	C6	C7	118.5(3)
O3	Ca1	Ca2	80.68(4)	C5	C6	H6	120.7
O3	Ca1	P1	173.36(4)	C15	C16	H16	120.5
O3	Ca1	P2	87.94(4)	C17	C16	C15	119.0(3)
O3	Ca1	O12	147.13(6)	C17	C16	H16	120.5
O3	Ca1	O9	154.10(6)	C12	C11	H11	119.5
O3	Ca1	O5	78.38(6)	C10	C11	C12	121.0(2)
O3	Ca1	O1	68.89(6)	C10	C11	H11	119.5
O1	Ca1	Ca1	34.76(4)	C26	C25	H25	120.6
O1	Ca1	Ca2	148.90(4)	C26	C25	C24	118.7(3)

O1	Ca1	P1	105.37(4)	C24	C25	H25	120.6
O1	Ca1	P2	105.47(4)	C9	C10	H10	119.9
O1	Ca1	O9	131.88(5)	C11	C10	C9	120.2(3)
P1	Ca2	Ca1	63.046(14)	C11	C10	H10	119.9
P1	Ca2	P2	84.902(17)	C16	C17	H17	119.3
P2	Ca2	Ca1	100.301(16)	C16	C17	C18	121.5(3)
O9	Ca2	Ca1	90.17(4)	C18	C17	H17	119.3
O9	Ca2	P1	29.18(4)	C6	C5	H5	119.8
O9	Ca2	P2	67.99(4)	C4	C5	C6	120.3(2)
O11	Ca2	Ca1	37.18(3)	C4	C5	H5	119.8
O11	Ca2	P1	28.85(3)	C3	C4	H4	119.1
O11	Ca2	P2	101.79(4)	C5	C4	C3	121.8(3)
O11	Ca2	O9	58.03(5)	C5	C4	H4	119.1
O5	Ca2	Ca1	40.38(4)	C20	C19	H19	120.4
O5	Ca2	P1	102.38(4)	C18	C19	C20	119.2(3)
O5	Ca2	P2	95.85(4)	C18	C19	H19	120.4
O5	Ca2	O9	125.97(6)	C21	C22	H22	120.5
O5	Ca2	O11	77.53(5)	C23	C22	C21	119.0(3)
O5	Ca2	O4	97.58(6)	C23	C22	H22	120.5
O5	Ca2	O10	88.12(6)	C25	C24	H24	119.5
O5	Ca2	O8	156.12(6)	C25	C24	C23	121.1(3)
O5	Ca2	O7	84.26(6)	C23	C24	H24	119.5
O4	Ca2	Ca1	116.78(5)	C17	C18	H18	119.9
O4	Ca2	P1	107.67(4)	C19	C18	C17	120.1(3)
O4	Ca2	P2	23.89(4)	C19	C18	H18	119.9
O4	Ca2	O9	86.34(5)	C22	C23	C24	120.4(3)
O4	Ca2	O11	125.53(6)	C22	C23	H23	119.8
O4	Ca2	O10	162.18(6)	C24	C23	H23	119.8
O4	Ca2	O8	83.33(7)	Ca1	O1	H1A	100.5
O4	Ca2	O7	86.74(7)	Ca1	O1	H1B	127.4
O10	Ca2	Ca1	78.21(4)	H1A	O1	H1B	104.4
O10	Ca2	P1	87.38(5)	C1	P2	Ca2	138.51(7)
O10	Ca2	P2	171.92(5)	P1	O12	Ca1	99.02(8)
O10	Ca2	O9	104.00(6)	Ca2	O9	Ca1	118.84(6)
O10	Ca2	O11	72.15(6)	P1	O9	Ca1	91.83(8)
O8	Ca2	Ca1	156.18(6)	P1	O9	Ca2	94.61(7)
O8	Ca2	P1	100.02(5)	Ca1	O11	Ca2	102.46(6)
O8	Ca2	P2	94.28(5)	P1	O11	Ca1	141.19(9)
O8	Ca2	O9	77.91(6)	P1	O11	Ca2	98.30(8)
O8	Ca2	O11	121.30(6)	P2	O2	Ca1	98.20(8)
O8	Ca2	O10	84.71(7)	Ca2	O5	Ca1	103.23(6)
O7	Ca2	Ca1	119.20(6)	P2	O5	Ca1	93.07(7)
O7	Ca2	P1	162.90(6)	P2	O5	Ca2	157.13(10)
O7	Ca2	P2	110.33(6)	P2	O4	Ca2	117.91(10)
O7	Ca2	O9	149.63(6)	Ca1	O3	H3A	110.9
O7	Ca2	O11	144.43(7)	Ca1	O3	H3B	110.7

O7	Ca2	O10	77.01(7)	H3A	O3	H3B	103.2
O7	Ca2	O8	71.94(7)	Ca2	O10	H10A	110.8
Ca1	P1	Ca2	93.261(18)	Ca2	O10	H10B	110.5
O12	P1	Ca1	51.79(6)	H10A	O10	H10B	103.3
O12	P1	Ca2	130.76(7)	Ca2	O8	H8A	111.0
O12	P1	C14	107.46(10)	Ca2	O8	H8B	111.1
O9	P1	Ca1	58.72(6)	H8A	O8	H8B	103.1
O9	P1	Ca2	56.20(6)	H6A	O6	H6B	104.6
O9	P1	O12	110.05(9)	Ca2	O7	H7A	111.7
O9	P1	C14	108.12(10)	Ca2	O7	H7B	112.0
O11	P1	Ca1	122.96(7)	H7A	O7	H7B	102.0
O11	P1	Ca2	52.84(6)	C20	C15	C14	109.9(2)
O11	P1	O12	113.28(9)	C16	C15	C14	130.5(2)
O11	P1	O9	109.03(9)	C16	C15	C20	119.6(2)
O11	P1	C14	108.77(9)	C13	C8	C7	108.5(2)
C14	P1	Ca1	128.23(7)	O5	P2	Ca1	56.58(6)
C14	P1	Ca2	121.78(8)	O5	P2	Ca2	108.95(7)
Ca1	P2	Ca2	91.018(18)	O5	P2	C1	107.25(10)
O2	P2	Ca1	51.88(6)	O4	P2	Ca1	126.11(7)
O2	P2	Ca2	79.25(7)	O4	P2	Ca2	38.20(7)
O2	P2	O5	108.11(9)	O4	P2	O5	113.21(9)
O2	P2	O4	112.52(10)	O4	P2	C1	107.63(10)
O2	P2	C1	107.88(10)	C1	P2	Ca1	126.19(7)

Sr-9F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Sr1	Sr1	Sr1	79.730(7)	O4	P1	Sr1	49.57(7)
P1	Sr1	Sr1	102.274(13)	O4	P1	Sr1	129.31(7)
P1	Sr1	Sr1	44.081(11)	O4	P1	C1	107.26(11)
P1	Sr1	Sr1	44.702(11)	C1	P1	Sr1	123.38(8)
P1	Sr1	Sr1	61.890(12)	C1	P1	Sr1	130.47(8)
P1	Sr1	P1	88.783(15)	Sr1	O3	Sr1	113.31(6)
O3	Sr1	Sr1	31.75(3)	P1	O3	Sr1	89.70(9)
O3	Sr1	Sr1	34.94(4)	P1	O3	Sr1	97.24(8)
O3	Sr1	Sr1	75.01(3)	Sr1	O2	Sr1	102.25(6)
O3	Sr1	Sr1	88.30(4)	P1	O2	Sr1	97.47(8)
O3	Sr1	P1	27.89(4)	P1	O2	Sr1	140.78(10)
O3	Sr1	P1	73.04(4)	P1	O4	Sr1	103.36(9)
O3	Sr1	P1	27.98(4)	Sr1	O5	H5A	111.1
O3	Sr1	P1	70.84(4)	Sr1	O5	H5B	111.2
O3	Sr1	O3	66.70(6)	H5A	O5	H5B	102.9
O3	Sr1	O5	103.36(6)	Sr1	O1	H1A	111.4
O3	Sr1	O6	158.18(6)	Sr1	O1	H1B	111.4
O2	Sr1	Sr1	64.55(4)	H1A	O1	H1B	102.7

O2	Sr1	Sr1	100.06(4)	Sr1	O6	H6A	111.1
O2	Sr1	Sr1	37.14(3)	Sr1	O6	H6B	110.6
O2	Sr1	Sr1	40.61(4)	H6A	O6	H6B	103.0
O2	Sr1	P1	105.28(4)	C7	C2	C1	109.9(2)
O2	Sr1	P1	27.85(4)	C3	C2	C1	129.9(3)
O2	Sr1	P1	100.98(4)	C3	C2	C7	120.2(3)
O2	Sr1	P1	93.44(4)	P1	C1	H1	108.9
O2	Sr1	O3	123.88(6)	C2	C1	P1	112.74(16)
O2	Sr1	O3	55.83(5)	C2	C1	H1	108.9
O2	Sr1	O3	80.04(5)	C13	C1	P1	114.68(17)
O2	Sr1	O3	76.58(5)	C13	C1	C2	102.5(2)
O2	Sr1	O2	77.75(6)	C13	C1	H1	108.9
O2	Sr1	O4	104.01(6)	C13	C8	C7	108.4(2)
O2	Sr1	O5	71.42(6)	C9	C8	C7	131.0(3)
O2	Sr1	O5	87.67(6)	C9	C8	C13	120.5(3)
O2	Sr1	O1	153.46(6)	C2	C7	C8	109.1(2)
O2	Sr1	O6	132.90(6)	C6	C7	C2	120.9(3)
O2	Sr1	O6	76.99(6)	C6	C7	C8	129.9(3)
O4	Sr1	Sr1	67.55(4)	C2	C3	H3	120.8
O4	Sr1	Sr1	126.23(4)	C2	C3	C4	118.5(3)
O4	Sr1	P1	110.59(4)	C4	C3	H3	120.8
O4	Sr1	P1	27.07(4)	C8	C13	C1	109.9(2)
O4	Sr1	O3	54.57(5)	C12	C13	C1	130.3(2)
O4	Sr1	O3	87.97(6)	C12	C13	C8	119.7(2)
O4	Sr1	O2	131.52(6)	C8	C9	H9	120.5
O4	Sr1	O5	155.63(6)	C10	C9	C8	119.1(3)
O4	Sr1	O1	77.19(6)	C10	C9	H9	120.5
O4	Sr1	O6	93.05(6)	C13	C12	H12	120.5
O5	Sr1	Sr1	76.27(4)	C13	C12	C11	119.0(3)
O5	Sr1	Sr1	132.17(4)	C11	C12	H12	120.5
O5	Sr1	P1	87.47(4)	C7	C6	H6	120.7
O5	Sr1	P1	176.23(4)	C5	C6	C7	118.5(3)
O5	Sr1	O3	149.79(6)	C5	C6	H6	120.7
O5	Sr1	O6	68.47(7)	C9	C10	H10	119.6
O1	Sr1	Sr1	104.66(5)	C9	C10	C11	120.7(3)
O1	Sr1	Sr1	154.64(5)	C11	C10	H10	119.6
O1	Sr1	P1	103.32(5)	C3	C4	H4	119.4
O1	Sr1	P1	97.58(5)	C5	C4	C3	121.1(3)
O1	Sr1	O3	82.53(6)	C5	C4	H4	119.4
O1	Sr1	O3	121.69(6)	C12	C11	H11	119.5
O1	Sr1	O2	121.79(6)	C10	C11	C12	121.0(3)
O1	Sr1	O5	82.90(6)	C10	C11	H11	119.5
O1	Sr1	O6	76.47(6)	C6	C5	C4	120.8(3)
O6	Sr1	Sr1	108.32(5)	C6	C5	H5	119.6
O6	Sr1	Sr1	159.32(5)	C4	C5	H5	119.6
O6	Sr1	P1	115.29(5)	H7A	O7	H7B	104.5

O6	Sr1	P1	155.86(5)	O3	P1	C1	106.99(11)
O6	Sr1	O3	130.33(6)	O2	P1	Sr1	54.67(7)
Sr1	P1	Sr1	91.220(15)	O2	P1	Sr1	120.36(7)
O3	P1	Sr1	54.78(7)	O2	P1	O3	109.44(10)
O3	P1	Sr1	62.42(7)	O2	P1	O4	113.11(10)
O3	P1	O4	110.91(10)	O2	P1	C1	108.90(10)

Ba-9F							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
P1	Ba1	Ba1	102.894(19)	O4	Ba1	O2	84.27(11)
P1	Ba1	Ba1	61.204(18)	Ba1	P1	Ba1	91.18(2)
P1	Ba1	P1	88.82(2)	O1	P1	Ba1	119.21(12)
O1	Ba1	Ba1	40.24(6)	O1	P1	Ba1	54.15(11)
O1	Ba1	Ba1	37.34(6)	O1	P1	O3	112.89(18)
O1	Ba1	P1	100.34(7)	O1	P1	O2	110.37(17)
O1	Ba1	P1	26.26(6)	O1	P1	C1	107.92(18)
O1	Ba1	P1	103.97(6)	O3	P1	Ba1	131.66(12)
O1	Ba1	P1	95.86(7)	O3	P1	Ba1	51.83(12)
O1	Ba1	O1	77.58(9)	O3	P1	C1	107.46(19)
O1	Ba1	O3	105.43(9)	O2	P1	Ba1	56.24(11)
O1	Ba1	O2	79.22(8)	O2	P1	Ba1	60.30(12)
O1	Ba1	O2	80.46(9)	O2	P1	O3	110.63(18)
O1	Ba1	O2	52.71(8)	O2	P1	C1	107.33(18)
O1	Ba1	O2	122.22(10)	C1	P1	Ba1	132.74(14)
O1	Ba1	O4	152.92(11)	C1	P1	Ba1	120.88(14)
O1	Ba1	O4	121.28(10)	Ba1	O1	Ba1	102.42(9)
O3	Ba1	Ba1	125.60(7)	P1	O1	Ba1	99.59(14)
O3	Ba1	P1	25.82(6)	P1	O1	Ba1	142.57(17)
O3	Ba1	P1	110.04(7)	P1	O3	Ba1	102.35(15)
O3	Ba1	O1	129.07(9)	Ba1	O2	Ba1	113.47(9)
O3	Ba1	O2	51.71(9)	P1	O2	Ba1	97.30(13)
O3	Ba1	O2	88.53(9)	P1	O2	Ba1	93.30(15)
O3	Ba1	O4	78.55(11)	P1	C1	H1	109.1
O2	Ba1	Ba1	76.95(6)	C13	C1	P1	115.1(3)
O2	Ba1	Ba1	86.01(6)	C13	C1	H1	109.1
O2	Ba1	P1	72.06(6)	C13	C1	C2	102.3(4)
O2	Ba1	P1	26.39(6)	C2	C1	P1	111.9(3)
O2	Ba1	P1	26.46(6)	C2	C1	H1	109.1
O2	Ba1	P1	73.14(6)	C8	C13	C1	110.6(4)
O2	Ba1	O2	66.53(9)	C12	C13	C1	130.1(4)
O4	Ba1	Ba1	153.70(9)	C12	C13	C8	119.2(4)
O4	Ba1	P1	103.33(9)	C3	C2	C1	129.9(4)
O4	Ba1	P1	97.56(9)	C3	C2	C7	120.4(5)
O4	Ba1	O2	120.61(10)	C7	C2	C1	109.6(4)

C5	C6	C7	118.8(6)	C13	C8	C7	108.2(4)
C5	C6	H6	120.6	C9	C8	C13	120.8(5)
C12	C11	C10	120.6(5)	C9	C8	C7	130.9(5)
C12	C11	H11	119.7	C2	C3	H3	120.8
C10	C11	H11	119.7	C2	C3	C4	118.5(6)
C6	C5	H5	119.4	C4	C3	H3	120.8
C6	C5	C4	121.1(6)	C2	C7	C8	109.0(4)
C4	C5	H5	119.4	C6	C7	C2	120.5(5)
C3	C4	H4	119.7	C6	C7	C8	130.4(5)
C5	C4	C3	120.6(6)	C13	C12	H12	120.2
C5	C4	H4	119.7	C13	C12	C11	119.6(5)
H5A	O5	H5B	104.5	C11	C12	H12	120.2
H7A	O7	H7B	104.4	C8	C9	H9	120.5
H6A	O6	H6B	104.4	C10	C9	C8	119.1(5)
Ba1	O4	H4A	102.8	C10	C9	H9	120.5
Ba1	O4	H4B	113.7	C9	C10	H10	119.7
H4A	O4	H4B	104.5	C9	C10	C11	120.6(5)
C7	C6	H6	120.6	C11	C10	H10	119.7

6. Famille 2FMM

a) Positions atomiques

Sr-2FMM					
Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
Sr1	0.500000	0.500000	0.24476(9)	0.0220(2)	1/2
Sr2	0.000000	0.500000	0.78487(9)	0.0220(2)	1/2
P2	0.78749(17)	0.54574(4)	0.4422(3)	0.0205(4)	1
P1	0.29293(17)	0.54871(4)	0.5985(3)	0.0187(3)	1
O7	0.2257(5)	0.53231(11)	0.7522(7)	0.0256(10)	1
O1	0.9272(5)	0.53369(11)	0.5143(7)	0.0278(11)	1
O8	0.1776(5)	0.55483(11)	0.4474(7)	0.0248(10)	1
H8	0.203783	0.546893	0.354101	0.037	1
O6	0.4189(5)	0.53222(11)	0.5131(7)	0.0253(11)	1
C13	0.8935(7)	0.59269(15)	0.2367(9)	0.0244(13)	1
H13	0.929555	0.577727	0.161987	0.029	1
C18	0.3884(7)	0.63864(14)	0.6198(9)	0.0247(12)	1
C12	0.9195(7)	0.62279(15)	0.2017(8)	0.0264(13)	1
C1	0.8114(6)	0.58506(15)	0.3874(9)	0.0207(13)	1
O3	0.7304(5)	0.52945(11)	0.2798(8)	0.0274(11)	1
C16	0.3594(6)	0.58537(15)	0.6690(10)	0.0231(14)	1
C2	0.7529(8)	0.60773(15)	0.4931(10)	0.0296(14)	1
H2	0.696019	0.602431	0.590001	0.035	1
C4	0.8621(7)	0.64560(14)	0.3112(9)	0.0272(13)	1
C17	0.3283(7)	0.61132(14)	0.5677(9)	0.0247(13)	1

H17	0.268836	0.610214	0.468300	0.030	1
C26	0.4762(6)	0.64013(14)	0.7696(9)	0.0240(12)	1
C5	0.9141(8)	0.67498(15)	0.2493(10)	0.0328(15)	1
C27	0.5064(7)	0.61456(15)	0.8699(9)	0.0271(13)	1
H27	0.564820	0.615743	0.970150	0.033	1
O2	0.6752(5)	0.54458(12)	0.5969(8)	0.0291(11)	1
H2A	0.594149	0.544800	0.554807	0.044	1
C19	0.3727(7)	0.66956(15)	0.5318(10)	0.0308(14)	1
C28	0.4473(7)	0.58702(15)	0.8170(9)	0.0238(13)	1
H28	0.467236	0.569623	0.881958	0.029	1
C25	0.5226(7)	0.67158(15)	0.7920(10)	0.0311(14)	1
C6	0.8901(10)	0.70383(17)	0.3132(12)	0.047(2)	1
H6	0.826080	0.707009	0.406348	0.056	1
C3	0.7771(7)	0.63790(16)	0.4579(10)	0.0340(15)	1
H3	0.737687	0.652803	0.530279	0.041	1
C14	0.9411(10)	0.6310(2)	-0.1300(10)	0.0457(19)	1
H14A	0.941159	0.609740	-0.155875	0.068	1
H14B	0.994212	0.641523	-0.220318	0.068	1
H14C	0.844276	0.638283	-0.128019	0.068	1
C11	1.0115(8)	0.63646(16)	0.0542(9)	0.0329(15)	1
C23	0.6464(10)	0.71496(19)	0.9047(12)	0.052(2)	1
H23	0.707253	0.723899	0.987575	0.062	1
C24	0.6159(8)	0.68451(17)	0.9171(10)	0.0381(16)	1
H24	0.656500	0.672790	1.006817	0.046	1
C30	0.2148(8)	0.67992(18)	0.5258(13)	0.0469(19)	1
H30A	0.160191	0.666057	0.454562	0.070	1
H30B	0.209467	0.699750	0.474276	0.070	1
H30C	0.176711	0.680409	0.644716	0.070	1
C22	0.5867(11)	0.73243(19)	0.7688(14)	0.059(3)	1
H22	0.609801	0.752808	0.759878	0.071	1
C7	0.9615(11)	0.72773(18)	0.2380(15)	0.056(2)	1
H7	0.945716	0.747214	0.280038	0.067	1
C29	0.4334(9)	0.67042(19)	0.3415(11)	0.0430(18)	1
H29A	0.527496	0.661674	0.340705	0.064	1
H29B	0.438726	0.690995	0.301439	0.064	1
H29C	0.371923	0.659148	0.263304	0.064	1
C15	1.1629(8)	0.6235(2)	0.0522(12)	0.0458(19)	1
H15A	1.200498	0.623352	0.171455	0.069	1
H15B	1.222830	0.635844	-0.022322	0.069	1
H15C	1.160643	0.603303	0.006293	0.069	1
C20	0.4635(7)	0.68907(16)	0.6552(10)	0.0334(15)	1
C8	1.0567(13)	0.7229(2)	0.1003(16)	0.068(3)	1
H8A	1.106061	0.739242	0.052081	0.082	1
C9	1.0808(12)	0.6939(2)	0.0314(13)	0.057(2)	1
H9	1.145878	0.690929	-0.060861	0.068	1
C21	0.4924(11)	0.71949(18)	0.6459(13)	0.054(2)	1

H21	0.449438	0.731350	0.558533	0.064	1
C10	1.0060(9)	0.66998(17)	0.1030(10)	0.0409(18)	1
O5	0.521(3)	0.5002(13)	-0.1026(18)	0.034(6)	1
H5A	0.597587	0.492099	-0.172090	0.00(2)	1
H5B	0.502942	0.519720	-0.153385	0.04(5)	1
O10	-0.013(5)	0.4957(9)	1.1361(19)	0.036(7)	1
H10A	0.008665	0.515450	1.090411	0.3(3)	1
H10B	0.038343	0.494530	1.246391	0.03(4)	1
O9	0.1780(6)	0.46188(14)	0.9168(8)	0.0363(13)	1
H9A	0.255469	0.457186	0.837516	0.002(13)	1
H9B	0.217416	0.459198	1.033774	0.28(13)	1
O4	0.6833(7)	0.46195(15)	0.1173(9)	0.0434(14)	1
H4A	0.714353	0.458977	-0.003327	0.006(14)	1
H4B	0.674525	0.441992	0.165069	0.6(3)	1

Ba-2FMM					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ba1	0.98132(2)	0.87079(2)	0.26864(3)	0.04468(10)	1
P1	0.91030(4)	0.57418(7)	0.30687(12)	0.03608(18)	1
O3	0.92858(11)	0.6868(2)	0.3989(4)	0.0439(5)	1
O4	0.92115(12)	0.4805(2)	0.4635(4)	0.0470(6)	1
O5	0.94411(13)	0.5487(3)	0.1173(4)	0.0545(7)	1
C2	0.78632(17)	0.5135(3)	0.3308(6)	0.0443(8)	1
H2	0.799331	0.458751	0.423380	0.053	1
C3	0.72446(16)	0.5280(3)	0.2836(5)	0.0424(7)	1
C1	0.82926(16)	0.5817(3)	0.2385(5)	0.0399(7)	1
C4	0.70453(16)	0.6091(3)	0.1437(5)	0.0425(7)	1
C5	0.74649(17)	0.6751(4)	0.0458(6)	0.0478(8)	1
H5	0.733357	0.727700	-0.050540	0.057	1
C6	0.80862(17)	0.6607(3)	0.0951(6)	0.0451(8)	1
H6	0.837152	0.704767	0.030930	0.054	1
O2	0.8575(3)	0.4178(5)	0.7981(7)	0.1084(16)	1
H2A	0.867447	0.392479	0.684328	0.163	1
H2B	0.858847	0.488999	0.785289	0.163	1
C13	0.63690(18)	0.6101(4)	0.1349(6)	0.0489(9)	1
C7	0.67019(18)	0.4669(4)	0.3717(6)	0.0520(9)	1
C8	0.61678(18)	0.5299(4)	0.2695(6)	0.0523(9)	1
C12	0.5956(2)	0.6788(5)	0.0270(7)	0.0627(11)	1
H12	0.609107	0.732192	-0.063478	0.075	1
C9	0.5541(2)	0.5172(5)	0.2962(7)	0.0694(13)	1
H9	0.540077	0.463263	0.384864	0.083	1
C11	0.5333(2)	0.6654(6)	0.0584(8)	0.0776(15)	1
H11	0.504868	0.711225	-0.010500	0.093	1
C15	0.6712(2)	0.4797(6)	0.6009(7)	0.0775(16)	1
H15A	0.707128	0.443556	0.659243	0.116	1

H15B	0.635159	0.445250	0.651879	0.116	1
H15C	0.671859	0.558303	0.635325	0.116	1
C14	0.6697(3)	0.3425(5)	0.3110(11)	0.0832(16)	1
H14A	0.671498	0.336542	0.167259	0.125	1
H14B	0.632628	0.307772	0.353544	0.125	1
H14C	0.704529	0.305182	0.374116	0.125	1
C10	0.5133(2)	0.5853(6)	0.1900(9)	0.0799(16)	1
H10	0.471427	0.577149	0.207351	0.096	1
O1	0.93244(14)	0.2569(3)	0.9693(5)	0.0610(7)	1
H1A	0.970746	0.296263	0.963411	0.64(19)	1
H1B	0.904627	0.299407	0.883167	0.10(2)	1

b) *Déplacements atomiques anisotropes*

Sr-2FMM						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Sr1	0.0174(4)	0.0272(4)	0.0215(6)	0.000	0.000	-0.0035(3)
Sr2	0.0175(4)	0.0281(4)	0.0204(6)	0.000	0.000	-0.0044(3)
P2	0.0117(7)	0.0277(8)	0.0222(9)	0.0007(7)	0.0002(7)	-0.0025(6)
P1	0.0128(7)	0.0261(7)	0.0172(8)	0.0000(7)	0.0001(7)	-0.0020(6)
O7	0.021(2)	0.035(2)	0.020(2)	0.000(2)	0.002(2)	- 0.0086(18)
O1	0.018(2)	0.036(3)	0.029(3)	0.007(2)	0.000(2)	- 0.0016(19)
O8	0.015(2)	0.040(3)	0.020(2)	0.005(2)	- 0.0014(19)	0.0001(18)
O6	0.013(2)	0.034(3)	0.029(3)	-0.005(2)	-0.001(2)	- 0.0007(18)
C13	0.021(3)	0.032(3)	0.021(3)	-0.005(3)	0.005(3)	0.003(2)
C18	0.023(3)	0.028(3)	0.023(3)	0.000(3)	-0.001(3)	0.001(2)
C12	0.028(3)	0.033(3)	0.018(3)	0.000(3)	0.000(2)	0.001(3)
C1	0.011(3)	0.035(3)	0.017(3)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
O3	0.025(2)	0.036(3)	0.022(2)	-0.008(2)	0.006(2)	- 0.0080(19)
C16	0.015(3)	0.027(3)	0.027(3)	0.001(3)	0.009(3)	0.002(2)
C2	0.027(3)	0.037(3)	0.025(3)	0.001(3)	0.004(3)	0.004(3)
C4	0.027(3)	0.027(3)	0.027(3)	-0.001(3)	-0.004(3)	0.003(3)
C17	0.023(3)	0.030(3)	0.021(3)	0.003(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
C26	0.016(3)	0.032(3)	0.023(3)	-0.002(3)	0.002(2)	0.002(2)
C5	0.036(4)	0.031(3)	0.031(4)	0.003(3)	-0.013(3)	0.002(3)
C27	0.024(3)	0.033(3)	0.023(3)	-0.001(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
O2	0.014(2)	0.049(3)	0.025(2)	0.003(2)	0.002(2)	-0.006(2)
C19	0.026(3)	0.031(3)	0.035(4)	0.004(3)	-0.003(3)	0.000(3)
C28	0.018(3)	0.029(3)	0.025(3)	0.005(3)	0.003(2)	0.005(2)
C25	0.030(3)	0.032(3)	0.032(4)	-0.005(3)	-0.001(3)	-0.004(3)

C6	0.056(5)	0.036(4)	0.048(5)	0.000(4)	-0.014(4)	0.003(4)
C3	0.028(3)	0.037(3)	0.036(4)	-0.011(3)	0.001(3)	0.005(3)
C14	0.055(5)	0.055(5)	0.027(4)	0.001(3)	-0.004(4)	-0.010(4)
C11	0.031(3)	0.042(4)	0.026(3)	0.003(3)	0.004(3)	-0.012(3)
C23	0.059(5)	0.051(5)	0.044(5)	-0.012(4)	-0.012(4)	-0.016(4)
C24	0.042(4)	0.044(4)	0.028(4)	-0.007(3)	-0.006(3)	-0.004(3)
C30	0.040(4)	0.049(4)	0.052(5)	0.006(4)	-0.005(4)	0.009(3)
C22	0.084(7)	0.036(4)	0.058(6)	-0.007(4)	-0.013(6)	-0.021(4)
C7	0.072(6)	0.031(4)	0.065(6)	0.004(4)	-0.025(5)	-0.001(4)
C29	0.044(4)	0.047(4)	0.038(4)	0.007(3)	-0.010(4)	-0.005(4)
C15	0.033(4)	0.066(5)	0.039(4)	0.002(4)	0.011(3)	-0.003(4)
C20	0.032(3)	0.031(3)	0.038(4)	-0.001(3)	0.002(3)	-0.003(3)
C8	0.095(8)	0.041(5)	0.069(7)	0.016(5)	-0.031(7)	-0.028(5)
C9	0.082(7)	0.051(5)	0.037(4)	0.009(4)	0.001(5)	-0.022(5)
C21	0.069(6)	0.033(4)	0.058(5)	0.005(4)	-0.013(5)	-0.003(4)
C10	0.049(4)	0.039(4)	0.035(4)	0.006(3)	-0.019(4)	-0.005(3)
O5	0.012(15)	0.056(7)	0.035(6)	0.007(8)	-0.002(5)	0.005(14)
O10	0.037(16)	0.04(2)	0.029(6)	0.000(7)	-0.012(8)	0.009(12)
O9	0.032(3)	0.054(3)	0.023(3)	0.006(3)	0.000(2)	0.012(3)
O4	0.044(3)	0.056(4)	0.030(3)	-0.007(3)	-0.001(3)	0.010(3)

Ba-2FMM						
Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba1	0.05874(16)	0.04290(14)	0.03277(13)	- 0.00089(8)	0.00629(9)	- 0.01405(9)
P1	0.0376(4)	0.0320(4)	0.0394(4)	0.0037(3)	0.0111(3)	0.0014(3)
O3	0.0447(12)	0.0355(12)	0.0515(14)	0.0011(11)	0.0024(10)	- 0.0014(10)
O4	0.0473(13)	0.0397(13)	0.0549(14)	0.0140(11)	0.0108(11)	0.0034(11)
O5	0.0573(15)	0.0588(16)	0.0492(14)	0.0042(13)	0.0215(12)	0.0156(13)
C2	0.0467(18)	0.0386(18)	0.0481(19)	0.0081(15)	0.0081(14)	- 0.0012(15)
C3	0.0471(18)	0.0406(18)	0.0400(17)	0.0010(14)	0.0085(14)	- 0.0087(15)
C1	0.0433(17)	0.0335(16)	0.0436(17)	0.0011(14)	0.0095(13)	- 0.0031(13)
C4	0.0416(17)	0.0468(19)	0.0395(17)	- 0.0025(14)	0.0069(14)	- 0.0042(15)
C5	0.0495(19)	0.051(2)	0.0431(18)	0.0145(16)	0.0035(15)	- 0.0030(17)
C6	0.0447(18)	0.0450(19)	0.0460(19)	0.0104(15)	0.0070(14)	- 0.0094(15)
O2	0.115(3)	0.140(4)	0.070(3)	0.011(3)	-0.001(2)	0.035(4)

C13	0.0444(18)	0.060(2)	0.0428(19)	- 0.0031(16)	0.0022(15)	- 0.0075(17)
C7	0.0466(19)	0.053(2)	0.057(2)	0.0079(18)	0.0101(16)	- 0.0116(17)
C8	0.0451(19)	0.066(3)	0.0463(19)	- 0.0018(18)	0.0042(15)	- 0.0116(18)
C12	0.054(2)	0.080(3)	0.054(2)	0.006(2)	- 0.0009(18)	-0.002(2)
C9	0.050(2)	0.095(4)	0.064(3)	0.003(3)	0.0149(19)	-0.016(2)
C11	0.049(2)	0.110(4)	0.072(3)	0.003(3)	-0.008(2)	0.007(3)
C15	0.060(3)	0.115(5)	0.058(3)	0.024(3)	0.017(2)	-0.011(3)
C14	0.077(3)	0.057(3)	0.117(5)	0.006(3)	0.016(3)	-0.020(3)
C10	0.042(2)	0.122(5)	0.076(3)	0.003(3)	0.006(2)	-0.007(3)
O1	0.0580(16)	0.074(2)	0.0505(16)	0.0029(14)	- 0.0012(13)	- 0.0013(15)

c) Distances interatomiques

Sr-2FMM					
Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
Sr1	P2	3.6727(18)	C19	C30	1.544(10)
Sr1	P2	3.6726(18)	C19	C29	1.535(11)
Sr1	O6	2.579(5)	C19	C20	1.523(10)
Sr1	O6	2.579(5)	C28	H28	0.9300
Sr1	O3	2.529(5)	C25	C24	1.402(10)
Sr1	O3	2.529(5)	C25	C20	1.398(10)
Sr1	O5	2.610(13)	C6	H6	0.9300
Sr1	O4	2.584(6)	C6	C7	1.371(13)
Sr2	O7	2.558(4)	C3	H3	0.9300
Sr2	O7	2.558(4)	C14	H14A	0.9600
Sr2	O1	2.607(5)	C14	H14B	0.9600
Sr2	O1	2.607(5)	C14	H14C	0.9600
Sr2	O10	2.642(14)	C14	C11	1.548(10)
Sr2	H10A	2.3909	C11	C15	1.524(10)
Sr2	O9	2.566(6)	C11	C10	1.529(10)
P2	O1	1.509(5)	C23	H23	0.9300
P2	C1	1.802(7)	C23	C24	1.381(11)
P2	O3	1.512(5)	C23	C22	1.395(14)
P2	O2	1.563(6)	C24	H24	0.9300
P1	O7	1.499(5)	C30	H30A	0.9600
P1	O8	1.585(5)	C30	H30B	0.9600
P1	O6	1.525(5)	C30	H30C	0.9600
P1	C16	1.816(7)	C22	H22	0.9300
O8	H8	0.8200	C22	C21	1.397(13)
C13	H13	0.9300	C7	H7	0.9300

C13	C12	1.380(9)	C7	C8	1.379(16)
C13	C1	1.406(9)	C29	H29A	0.9600
C18	C17	1.389(9)	C29	H29B	0.9600
C18	C26	1.392(9)	C29	H29C	0.9600
C18	C19	1.526(9)	C15	H15A	0.9600
C12	C4	1.407(9)	C15	H15B	0.9600
C12	C11	1.525(9)	C15	H15C	0.9600
C1	C2	1.390(9)	C20	C21	1.375(10)
C16	C17	1.407(9)	C8	H8A	0.9300
C16	C28	1.381(9)	C8	C9	1.400(14)
C2	H2	0.9300	C9	H9	0.9300
C2	C3	1.380(10)	C9	C10	1.379(11)
C4	C5	1.464(9)	C21	H21	0.9300
C4	C3	1.398(10)	O5	H5A	0.9579
C17	H17	0.9300	O5	H5B	0.9576
C26	C27	1.387(9)	O10	H10A	0.9607
C26	C25	1.467(9)	O10	H10B	0.9582
C5	C6	1.382(10)	O9	H9A	0.9586
C5	C10	1.409(12)	O9	H9B	0.9584
C27	H27	0.9300	O4	H4A	0.9584
C27	C28	1.395(9)	O4	H4B	0.9567
O2	H2A	0.8200			

Sr-2FMM					
Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
Ba1	Ba1	4.8007(4)	C6	H6	0.9300
Ba1	Ba1	4.3861(3)	O2	H2A	0.8500
Ba1	Ba1	4.3861(3)	O2	H2B	0.8498
Ba1	Ba1	4.3912(4)	C13	C8	1.390(6)
Ba1	P1	3.4370(9)	C13	C12	1.390(6)
Ba1	P1	3.4287(8)	C7	C8	1.518(6)
Ba1	O3	2.630(3)	C7	C15	1.529(6)
Ba1	O3	2.752(3)	C7	C14	1.529(7)
Ba1	O4	2.950(3)	C8	C9	1.394(6)
Ba1	O4	2.980(3)	C12	H12	0.9300
Ba1	O5	2.750(3)	C12	C11	1.391(7)
Ba1	O5	2.664(3)	C9	H9	0.9300
P1	O3	1.515(3)	C9	C10	1.374(8)
P1	O4	1.533(3)	C11	H11	0.9300
P1	O5	1.517(3)	C11	C10	1.375(9)
P1	C1	1.807(4)	C15	H15A	0.9600
C2	H2	0.9300	C15	H15B	0.9600
C2	C3	1.382(5)	C15	H15C	0.9600
C2	C1	1.399(5)	C14	H14A	0.9600
C3	C4	1.393(5)	C14	H14B	0.9600

C3	C7	1.526(5)	C14	H14C	0.9600
C1	C6	1.396(5)	C10	H10	0.9300
C4	C5	1.387(5)	O1	H1A	0.9587
C4	C13	1.473(5)	O1	H1B	0.9582
C5	H5	0.9300	C5	C6	1.390(5)

d) *Données angulaires*

Sr-2FMM							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
P2	Sr1	P2	132.49(7)	C2	C3	H3	120.7
O6	Sr1	P2	77.08(11)	C4	C3	H3	120.7
O6	Sr1	P2	66.13(10)	H14A	C14	H14B	109.5
O6	Sr1	P2	77.08(11)	H14A	C14	H14C	109.5
O6	Sr1	P2	66.13(10)	H14B	C14	H14C	109.5
O6	Sr1	O6	77.5(2)	C11	C14	H14A	109.5
O6	Sr1	O5	139.3(11)	C11	C14	H14B	109.5
O6	Sr1	O5	142.9(12)	C11	C14	H14C	109.5
O6	Sr1	O4	74.54(19)	C12	C11	C14	110.2(6)
O6	Sr1	O4	147.46(19)	C12	C11	C10	101.1(6)
O3	Sr1	P2	149.76(14)	C15	C11	C12	112.3(6)
O3	Sr1	P2	149.76(14)	C15	C11	C14	109.0(7)
O3	Sr1	P2	18.66(13)	C15	C11	C10	113.4(6)
O3	Sr1	P2	18.66(13)	C10	C11	C14	110.5(6)
O3	Sr1	O6	83.32(15)	C24	C23	H23	119.7
O3	Sr1	O6	87.40(16)	C24	C23	C22	120.5(8)
O3	Sr1	O6	83.32(15)	C22	C23	H23	119.7
O3	Sr1	O6	87.40(16)	C25	C24	H24	120.6
O3	Sr1	O3	168.1(3)	C23	C24	C25	118.8(8)
O3	Sr1	O5	92.2(8)	C23	C24	H24	120.6
O3	Sr1	O5	99.7(8)	C19	C30	H30A	109.5
O3	Sr1	O4	105.4(2)	C19	C30	H30B	109.5
O3	Sr1	O4	79.1(2)	C19	C30	H30C	109.5
O5	Sr1	P2	117.2(9)	H30A	C30	H30B	109.5
O5	Sr1	P2	110.2(9)	H30A	C30	H30C	109.5
O4	Sr1	P2	91.40(16)	H30B	C30	H30C	109.5
O4	Sr1	P2	105.87(16)	C23	C22	H22	119.8
O4	Sr1	O5	65.5(10)	C23	C22	C21	120.4(8)
O7	Sr2	O7	169.0(3)	C21	C22	H22	119.8
O7	Sr2	O1	91.75(16)	C6	C7	H7	120.0
O7	Sr2	O1	79.65(16)	C6	C7	C8	120.1(8)
O7	Sr2	O1	79.65(16)	C8	C7	H7	120.0
O7	Sr2	O1	91.75(16)	C19	C29	H29A	109.5

O7	Sr2	O10	90.9(8)	C19	C29	H29B	109.5
O7	Sr2	O10	100.0(8)	C19	C29	H29C	109.5
O7	Sr2	H10A	106.2	H29A	C29	H29B	109.5
O7	Sr2	H10A	84.5	H29A	C29	H29C	109.5
O7	Sr2	O9	101.68(18)	H29B	C29	H29C	109.5
O7	Sr2	O9	82.61(18)	C11	C15	H15A	109.5
O1	Sr2	O1	77.9(2)	C11	C15	H15B	109.5
O1	Sr2	O10	143.5(12)	C11	C15	H15C	109.5
O1	Sr2	O10	138.2(11)	H15A	C15	H15B	109.5
O1	Sr2	H10A	154.1	H15A	C15	H15C	109.5
O1	Sr2	H10A	126.2	H15B	C15	H15C	109.5
O10	Sr2	H10A	21.3	C25	C20	C19	110.5(6)
O9	Sr2	O1	75.79(18)	C21	C20	C19	129.3(7)
O9	Sr2	O1	147.62(18)	C21	C20	C25	120.1(7)
O9	Sr2	O10	66.4(13)	C7	C8	H8A	119.3
O9	Sr2	H10A	78.3	C7	C8	C9	121.4(9)
O1	P2	Sr1	125.5(2)	C9	C8	H8A	119.3
O1	P2	C1	108.4(3)	C8	C9	H9	120.7
O1	P2	O3	115.1(3)	C10	C9	C8	118.7(10)
O1	P2	O2	107.6(3)	C10	C9	H9	120.7
C1	P2	Sr1	122.1(2)	C22	C21	H21	120.3
O3	P2	Sr1	32.36(19)	C20	C21	C22	119.5(8)
O3	P2	C1	108.7(3)	C20	C21	H21	120.3
O3	P2	O2	110.2(3)	C5	C10	C11	111.1(6)
O2	P2	Sr1	77.9(2)	C9	C10	C5	119.3(8)
O2	P2	C1	106.5(3)	C9	C10	C11	129.5(8)
O7	P1	O8	110.3(3)	Sr1	O5	H5A	126.6
O7	P1	O6	114.4(3)	Sr1	O5	H5B	112.8
O7	P1	C16	110.6(3)	H5A	O5	H5B	104.5
O8	P1	C16	106.7(3)	Sr2	O10	H10A	64.5
O6	P1	O8	107.8(3)	Sr2	O10	H10B	147.1
O6	P1	C16	106.6(3)	H10A	O10	H10B	104.4
P1	O7	Sr2	133.6(3)	Sr2	O9	H9A	113.1
P2	O1	Sr2	134.9(3)	Sr2	O9	H9B	133.1
P1	O8	H8	109.5	H9A	O9	H9B	104.5
P1	O6	Sr1	144.9(3)	Sr1	O4	H4A	129.7
C12	C13	H13	120.6	Sr1	O4	H4B	114.0
C12	C13	C1	118.7(6)	H4A	O4	H4B	104.6
C1	C13	H13	120.6	C29	C19	C30	108.5(6)
C17	C18	C26	120.4(6)	C20	C19	C18	101.1(6)
C17	C18	C19	128.3(6)	C20	C19	C30	112.3(6)
C26	C18	C19	111.3(6)	C20	C19	C29	110.2(6)
C13	C12	C4	121.0(6)	C16	C28	C27	120.6(6)
C13	C12	C11	128.3(6)	C16	C28	H28	119.7
C4	C12	C11	110.6(6)	C27	C28	H28	119.7
C13	C1	P2	118.8(5)	C24	C25	C26	130.3(7)

C2	C1	P2	121.3(5)	C20	C25	C26	109.0(6)
C2	C1	C13	119.9(6)	C20	C25	C24	120.6(7)
P2	O3	Sr1	129.0(3)	C5	C6	H6	120.3
C17	C16	P1	120.1(5)	C7	C6	C5	119.5(9)
C28	C16	P1	118.9(5)	C7	C6	H6	120.3
C28	C16	C17	120.8(6)	C2	C3	C4	118.6(6)
C1	C2	H2	119.1	C27	C26	C25	130.7(6)
C3	C2	C1	121.7(7)	C6	C5	C4	131.1(8)
C3	C2	H2	119.1	C6	C5	C10	120.9(7)
C12	C4	C5	109.1(6)	C10	C5	C4	108.0(6)
C3	C4	C12	120.0(6)	C26	C27	H27	120.7
C3	C4	C5	130.8(6)	C26	C27	C28	118.6(6)
C18	C17	C16	118.4(6)	C28	C27	H27	120.7
C18	C17	H17	120.8	P2	O2	H2A	109.5
C16	C17	H17	120.8	C18	C19	C30	111.8(6)
C18	C26	C25	108.1(6)	C18	C19	C29	112.9(6)
C27	C26	C18	121.2(6)				

Ba-2FMM							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Ba1	Ba1	Ba1	92.431(7)	Ba1	O3	Ba1	109.15(8)
Ba1	Ba1	Ba1	168.434(6)	P1	O3	Ba1	135.22(15)
Ba1	Ba1	Ba1	86.107(4)	P1	O3	Ba1	103.49(12)
Ba1	Ba1	Ba1	98.433(8)	Ba1	O4	Ba1	108.10(8)
Ba1	Ba1	Ba1	170.234(6)	P1	O4	Ba1	94.80(12)
Ba1	Ba1	Ba1	81.286(3)	P1	O4	Ba1	93.31(11)
P1	Ba1	Ba1	126.386(15)	Ba1	O5	Ba1	108.40(8)
P1	Ba1	Ba1	45.705(15)	P1	O5	Ba1	103.11(13)
P1	Ba1	Ba1	141.698(15)	P1	O5	Ba1	145.88(17)
P1	Ba1	Ba1	123.674(16)	C3	C2	H2	120.2
P1	Ba1	Ba1	45.564(14)	C3	C2	C1	119.6(3)
P1	Ba1	Ba1	109.015(14)	C1	C2	H2	120.2
P1	Ba1	Ba1	57.544(14)	C2	C3	C4	120.7(3)
P1	Ba1	Ba1	60.238(14)	C2	C3	C7	128.2(3)
P1	Ba1	P1	91.27(2)	C4	C3	C7	111.1(3)
O3	Ba1	Ba1	36.35(5)	C2	C1	P1	121.8(3)
O3	Ba1	Ba1	73.85(6)	C6	C1	P1	119.1(3)
O3	Ba1	Ba1	34.50(5)	C6	C1	C2	119.0(3)
O3	Ba1	Ba1	149.88(6)	C3	C4	C13	108.3(3)
O3	Ba1	Ba1	64.72(5)	C5	C4	C3	120.6(3)
O3	Ba1	Ba1	114.77(6)	C5	C4	C13	131.0(4)
O3	Ba1	Ba1	148.80(5)	C4	C5	H5	120.8
O3	Ba1	Ba1	119.98(5)	C4	C5	C6	118.4(3)

O3	Ba1	P1	161.03(6)	C6	C5	H5	120.8
O3	Ba1	P1	25.39(5)	C1	C6	H6	119.2
O3	Ba1	P1	105.35(6)	C5	C6	C1	121.6(3)
O3	Ba1	P1	107.92(6)	C5	C6	H6	119.2
O3	Ba1	O3	85.18(6)	H2A	O2	H2B	104.5
O3	Ba1	O4	85.77(7)	C8	C13	C4	108.2(4)
O3	Ba1	O4	122.29(7)	C12	C13	C4	130.6(4)
O3	Ba1	O4	149.84(8)	C12	C13	C8	121.1(4)
O3	Ba1	O4	51.66(7)	C3	C7	C15	110.9(3)
O3	Ba1	O5	143.86(8)	C3	C7	C14	110.8(4)
O3	Ba1	O5	81.78(8)	C8	C7	C3	100.8(3)
O4	Ba1	Ba1	36.15(5)	C8	C7	C15	111.9(4)
O4	Ba1	Ba1	153.61(5)	C8	C7	C14	111.1(4)
O4	Ba1	Ba1	86.72(5)	C14	C7	C15	111.0(4)
O4	Ba1	Ba1	35.74(5)	C13	C8	C7	111.5(3)
O4	Ba1	Ba1	83.40(5)	C13	C8	C9	119.6(4)
O4	Ba1	Ba1	97.29(5)	C9	C8	C7	128.8(4)
O4	Ba1	Ba1	82.51(5)	C13	C12	H12	121.0
O4	Ba1	Ba1	134.49(5)	C13	C12	C11	118.1(5)
O4	Ba1	P1	26.39(5)	C11	C12	H12	121.0
O4	Ba1	P1	26.51(5)	C8	C9	H9	120.4
O4	Ba1	P1	76.06(5)	C10	C9	C8	119.2(5)
O4	Ba1	P1	76.55(5)	C10	C9	H9	120.4
O4	Ba1	O4	71.90(8)	C12	C11	H11	119.5
O5	Ba1	Ba1	133.65(5)	C10	C11	C12	120.9(5)
O5	Ba1	Ba1	66.26(6)	C10	C11	H11	119.5
O5	Ba1	Ba1	64.26(7)	C7	C15	H15A	109.5
O5	Ba1	Ba1	36.46(6)	C7	C15	H15B	109.5
O5	Ba1	Ba1	154.47(6)	C7	C15	H15C	109.5
O5	Ba1	Ba1	35.14(5)	H15A	C15	H15B	109.5
O5	Ba1	Ba1	119.05(7)	H15A	C15	H15C	109.5
O5	Ba1	Ba1	108.20(6)	H15B	C15	H15C	109.5
O5	Ba1	P1	109.74(6)	C7	C14	H14A	109.5
O5	Ba1	P1	124.42(7)	C7	C14	H14B	109.5
O5	Ba1	P1	25.53(5)	C7	C14	H14C	109.5
O5	Ba1	P1	96.50(6)	H14A	C14	H14B	109.5
O5	Ba1	O3	130.94(8)	H14A	C14	H14C	109.5
O5	Ba1	O3	137.19(8)	H14B	C14	H14C	109.5
O5	Ba1	O4	103.88(8)	C9	C10	C11	121.1(4)
O5	Ba1	O4	88.29(8)	C9	C10	H10	119.5
O5	Ba1	O4	123.01(7)	C11	C10	H10	119.5
O5	Ba1	O4	51.75(7)	H1A	O1	H1B	104.4
O5	Ba1	O5	71.60(9)	O4	P1	Ba1	60.17(10)
Ba1	P1	Ba1	88.73(2)	O4	P1	C1	109.06(15)
O3	P1	Ba1	51.13(10)	O5	P1	Ba1	51.36(11)
O3	P1	Ba1	120.57(10)	O5	P1	Ba1	124.20(12)

O3	P1	O4	109.58(16)	O5	P1	O4	110.66(16)
O3	P1	O5	112.41(16)	O5	P1	C1	107.85(16)
O3	P1	C1	107.14(15)	C1	P1	Ba1	132.10(12)
O4	P1	Ba1	58.81(11)	C1	P1	Ba1	127.74(12)

7. Famille 4DBZ

a) Positions atomiques

Mg-4DBZ					
Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occ
P3	0.39855(11)	0.44544(17)	0.54252(3)	0.0185(3)	1
P1	0.70095(11)	0.84821(16)	0.45606(3)	0.0185(3)	1
P2	0.60165(11)	0.30565(16)	0.45817(3)	0.0181(3)	1
P4	0.29921(11)	0.90370(17)	0.54494(3)	0.0194(3)	1
Mg2	0.38266(15)	0.1605(2)	0.49988(5)	0.0195(4)	1
S4	0.43898(17)	1.0916(2)	0.68743(4)	0.0386(4)	1
S2	0.62120(16)	0.2629(2)	0.30457(4)	0.0389(5)	1
S3	0.37675(17)	0.4845(3)	0.69596(4)	0.0414(5)	1
S1	0.56317(18)	0.6515(2)	0.31444(4)	0.0386(4)	1
Mg1	0.61775(16)	0.5907(2)	0.50098(5)	0.0182(4)	1
O4	0.6368(5)	0.4424(6)	0.46764(13)	0.0259(11)	1
O3	0.6158(4)	0.9463(5)	0.46844(12)	0.0216(10)	1
O1	0.7250(3)	0.7236(5)	0.47663(10)	0.0174(9)	1
O10	0.2720(4)	1.0254(5)	0.52378(12)	0.0216(9)	1
O6	0.6934(4)	0.2051(5)	0.47341(11)	0.0213(9)	1
H6	0.669337	0.128036	0.471907	0.032	1
O8	0.5183(3)	0.4809(5)	0.53237(10)	0.0216(9)	1
O5	0.4827(4)	0.2711(5)	0.46843(12)	0.0236(10)	1
O9	0.3107(5)	0.5482(7)	0.52784(14)	0.0329(12)	1
H9	0.254300	0.507940	0.520779	0.049	1
O12	0.3812(5)	0.8020(6)	0.53203(13)	0.0281(12)	1
O2	0.8171(4)	0.9273(5)	0.45092(13)	0.0261(10)	1
H2	0.870724	0.882303	0.458023	0.039	1
O11	0.1834(4)	0.8265(6)	0.54988(13)	0.0276(10)	1
H11A	0.195913	0.757122	0.560119	0.041	1
O7	0.3590(4)	0.3064(6)	0.53310(12)	0.0232(10)	1
C13	0.6135(5)	0.2874(6)	0.41428(13)	0.0178(12)	1
C1	0.6514(6)	0.7886(6)	0.41593(13)	0.0188(12)	1
C2	0.5856(5)	0.8636(8)	0.39616(16)	0.0246(13)	1
H2A	0.558683	0.946225	0.403133	0.029	1
C15	0.5286(7)	0.3121(9)	0.35960(15)	0.0261(15)	1
C3	0.5558(6)	0.8135(10)	0.36279(18)	0.0290(16)	1
C14	0.5169(5)	0.3222(8)	0.39450(17)	0.0262(13)	1
H14	0.449162	0.350196	0.403590	0.031	1

C8	0.4841(7)	0.8771(10)	0.3385(2)	0.0329(16)	1
C9	0.4239(6)	0.9948(9)	0.33884(19)	0.0321(14)	1
H9A	0.424750	1.047797	0.357513	0.039	1
C20	0.4427(6)	0.3494(8)	0.33444(19)	0.0293(15)	1
C41	0.3299(7)	1.1312(8)	0.62667(17)	0.0307(14)	1
H41	0.303011	1.213243	0.634029	0.037	1
C18	0.7112(5)	0.2367(9)	0.40067(16)	0.0289(15)	1
H18	0.771093	0.207870	0.414233	0.035	1
C36	0.5777(11)	0.3956(13)	0.7241(2)	0.046(2)	1
H36	0.550991	0.417207	0.744560	0.055	1
C31	0.5156(7)	0.4200(8)	0.69668(16)	0.0259(14)	1
C42	0.3027(7)	1.0869(8)	0.59541(18)	0.0321(15)	1
H42	0.257820	1.139906	0.581517	0.039	1
C43	0.5183(6)	0.9371(10)	0.6918(2)	0.0332(18)	1
C48	0.5762(8)	0.9031(12)	0.7189(2)	0.041(2)	1
H48	0.573320	0.953934	0.737831	0.049	1
C29	0.2780(6)	0.5204(9)	0.63386(19)	0.0343(16)	1
H29	0.210783	0.550565	0.642888	0.041	1
C30	0.2896(7)	0.5068(9)	0.5998(2)	0.0351(16)	1
H30	0.227236	0.525626	0.586023	0.042	1
C16	0.6291(7)	0.2692(8)	0.34671(17)	0.0299(14)	1
C40	0.3982(6)	1.0504(9)	0.64694(16)	0.0304(15)	1
C21	0.3337(6)	0.4049(9)	0.33872(19)	0.0338(16)	1
H21	0.305787	0.419420	0.359456	0.041	1
C23	0.3084(8)	0.4133(11)	0.2800(2)	0.045(2)	1
H23	0.261996	0.432397	0.261804	0.054	1
C6	0.7003(6)	0.6686(9)	0.40535(16)	0.0291(15)	1
H6A	0.752446	0.624000	0.418970	0.035	1
C46	0.6409(6)	0.7074(10)	0.68809(18)	0.0363(17)	1
H46	0.681553	0.627383	0.687643	0.044	1
C4	0.6001(6)	0.6905(8)	0.35452(18)	0.0284(13)	1
C28	0.3718(6)	0.4863(10)	0.65287(16)	0.0323(16)	1
C26	0.4802(7)	0.4258(8)	0.60656(16)	0.0293(14)	1
H26	0.546905	0.392413	0.597870	0.035	1
C22	0.2703(7)	0.4368(10)	0.3113(2)	0.0399(17)	1
H22	0.198979	0.475688	0.313733	0.048	1
C19	0.4831(10)	0.3235(13)	0.3045(3)	0.049(3)	1
C11	0.3658(9)	0.9593(11)	0.2831(2)	0.046(2)	1
H11	0.328938	0.991557	0.264292	0.056	1
C45	0.5796(7)	0.7496(9)	0.6606(2)	0.0360(16)	1
H45	0.579527	0.698785	0.641560	0.043	1
C24	0.4163(8)	0.3613(10)	0.27629(18)	0.0343(17)	1
H24	0.445368	0.350846	0.255555	0.041	1
C7	0.4831(7)	0.7950(8)	0.31045(18)	0.0302(16)	1
C17	0.7210(6)	0.2284(9)	0.36733(19)	0.0347(16)	1
H17	0.787677	0.196008	0.358438	0.042	1

C32	0.5562(8)	0.3967(9)	0.66452(17)	0.0342(17)	1
C5	0.6726(7)	0.6153(8)	0.37507(18)	0.0321(15)	1
H5	0.701019	0.532696	0.368591	0.039	1
C37	0.3425(6)	0.9624(10)	0.58460(19)	0.0339(17)	1
C44	0.5173(6)	0.8706(8)	0.66172(15)	0.0247(13)	1
C34	0.7301(9)	0.3134(11)	0.6894(2)	0.048(2)	1
H34	0.802796	0.277383	0.687621	0.058	1
C38	0.4206(6)	0.8856(8)	0.60504(16)	0.0273(14)	1
H38	0.451296	0.805783	0.597476	0.033	1
C27	0.4725(6)	0.4334(8)	0.63844(19)	0.0271(15)	1
C25	0.3939(6)	0.4651(9)	0.58574(18)	0.0302(15)	1
C47	0.6415(7)	0.7868(12)	0.71713(19)	0.044(2)	1
H47	0.686061	0.760510	0.735106	0.053	1
C12	0.4200(9)	0.8424(12)	0.2814(2)	0.041(2)	1
H12	0.417759	0.792047	0.262329	0.049	1
C33	0.6651(8)	0.3453(10)	0.6615(2)	0.0398(18)	1
H33	0.694798	0.332261	0.640913	0.048	1
C10	0.3614(7)	1.0351(10)	0.3112(2)	0.0383(17)	1
H10	0.317096	1.112399	0.311637	0.046	1
C35	0.6842(11)	0.3363(11)	0.7203(2)	0.049(2)	1
H35	0.726284	0.310949	0.738811	0.059	1
C39	0.4483(6)	0.9307(8)	0.63512(16)	0.0231(13)	1
O16	0.5298(4)	0.0821(6)	0.52406(14)	0.0323(11)	1
H16A	0.525820	-0.009633	0.531089	0.003(13)	1
H16B	0.527641	0.132936	0.543953	0.22(16)	1
O15	0.3898(4)	0.0074(6)	0.46439(12)	0.0282(10)	1
H15A	0.330821	-0.049963	0.455678	0.07(5)	1
H15B	0.457030	-0.047081	0.464435	0.05(3)	1
O13	0.4706(4)	0.6694(6)	0.47672(13)	0.0308(11)	1
H13A	0.414365	0.606701	0.468893	0.03(2)	1
H13B	0.434730	0.715609	0.494178	0.07(4)	1
O14	0.6109(4)	0.7448(6)	0.53640(13)	0.0298(10)	1
H14A	0.665744	0.812124	0.542498	0.04(3)	1
H14B	0.538679	0.788671	0.538139	0.06(4)	1

Ca-4DBZ					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ca1	0.80676(14)	1.08678(18)	0.49929(5)	0.0205(4)	1
Ca2	0.59572(14)	0.66206(18)	0.50181(5)	0.0203(4)	1
P2	0.58974(19)	0.9470(2)	0.54833(6)	0.0197(5)	1
P3	0.40848(19)	0.8520(2)	0.45316(6)	0.0202(5)	1
P4	0.49326(19)	0.3983(2)	0.54862(6)	0.0200(5)	1
P1	0.81276(19)	0.8022(2)	0.45337(6)	0.0191(5)	1
S3	0.5819(3)	0.9870(4)	0.69980(8)	0.0476(8)	1
S4	0.6369(3)	0.5962(3)	0.68715(8)	0.0444(8)	1

S2	0.2664(3)	0.6452(3)	0.31509(8)	0.0435(8)	1
S1	0.8184(3)	0.7580(4)	0.30188(8)	0.0441(8)	1
O12	0.4281(6)	0.7331(6)	0.47437(17)	0.0177(14)	1
O11	0.3283(7)	0.9535(7)	0.4654(2)	0.0272(18)	1
O3	0.8939(6)	0.6969(8)	0.4677(2)	0.0266(17)	1
H3	0.862428	0.625412	0.467988	0.040	1
O1	0.8624(7)	0.9354(8)	0.4632(2)	0.0282(19)	1
O2	0.6935(6)	0.7848(7)	0.4641(2)	0.0274(16)	1
O6	0.7080(6)	0.9678(7)	0.53726(19)	0.0269(16)	1
O9	0.5234(6)	0.9277(7)	0.4488(2)	0.0278(17)	1
H9	0.575348	0.880418	0.454673	0.042	1
O15	0.3804(7)	0.3222(8)	0.5536(2)	0.0335(19)	1
H15	0.327519	0.370789	0.549317	0.050	1
O7	0.5108(7)	1.0573(7)	0.5342(2)	0.0302(18)	1
H7	0.537892	1.129590	0.538258	0.045	1
O16	0.5769(6)	0.3020(8)	0.5383(2)	0.0252(18)	1
C48	0.6116(11)	0.8484(14)	0.2757(3)	0.036(3)	1
H48	0.635604	0.828576	0.255092	0.043	1
O8	0.5432(7)	0.8191(7)	0.5398(2)	0.0267(18)	1
O5	0.8080(7)	1.2573(8)	0.5391(3)	0.040(2)	1
H5A	0.776567	1.183593	0.542198	0.061	1
H5B	0.762262	1.318858	0.543063	0.061	1
O14	0.4700(6)	0.5151(8)	0.52677(18)	0.0244(16)	1
C36	0.1203(11)	0.8246(16)	0.2830(4)	0.043(4)	1
H36	0.116712	0.770282	0.264999	0.051	1
C31	0.1838(10)	0.7923(13)	0.3111(3)	0.030(3)	1
C25	0.3658(10)	0.7869(11)	0.4142(3)	0.027(2)	1
C32	0.1897(9)	0.8674(11)	0.3383(3)	0.026(2)	1
C2	0.6774(9)	0.9279(11)	0.6111(2)	0.025(2)	1
H2	0.743822	0.902340	0.601674	0.030	1
C43	0.6786(10)	0.8210(11)	0.3039(3)	0.028(3)	1
C28	0.3063(10)	0.6919(11)	0.3542(3)	0.030(2)	1
C30	0.4065(11)	0.6679(12)	0.4040(3)	0.033(3)	1
H30	0.454216	0.620816	0.417685	0.039	1
C26	0.2890(9)	0.8601(10)	0.3947(3)	0.024(2)	1
H26	0.257537	0.937564	0.402121	0.029	1
C3	0.6698(11)	0.9336(14)	0.6451(3)	0.033(3)	1
C1	0.5830(9)	0.9614(10)	0.5916(3)	0.023(2)	1
C42	0.9133(11)	0.7371(14)	0.3956(3)	0.038(3)	1
H42	0.974997	0.715847	0.408584	0.046	1
C37	0.8147(9)	0.7798(10)	0.4104(3)	0.024(2)	1
C27	0.2622(10)	0.8117(12)	0.3637(3)	0.025(2)	1
C21	0.7695(11)	0.2590(12)	0.6620(3)	0.038(3)	1
H21	0.766646	0.206099	0.643699	0.045	1
C14	0.6071(9)	0.3855(11)	0.6077(3)	0.029(2)	1
H14	0.633599	0.304165	0.601094	0.035	1

C17	0.5250(11)	0.6284(12)	0.6285(3)	0.036(3)	1
H17	0.499301	0.709928	0.635216	0.043	1
C39	0.7304(10)	0.8090(12)	0.3586(3)	0.024(2)	1
C40	0.8287(10)	0.7602(12)	0.3436(3)	0.031(2)	1
C15	0.6365(10)	0.4344(13)	0.6379(3)	0.032(3)	1
C44	0.6470(10)	0.8444(11)	0.3338(3)	0.026(2)	1
C8	0.7572(11)	0.9037(13)	0.6685(3)	0.037(3)	1
C41	0.9220(10)	0.7257(14)	0.3633(3)	0.041(3)	1
H41	0.987753	0.695760	0.354209	0.049	1
C45	0.5395(10)	0.8936(13)	0.3377(3)	0.036(3)	1
H45	0.512617	0.905869	0.358347	0.043	1
C35	0.0672(12)	0.9368(16)	0.2843(3)	0.050(4)	1
H35	0.025403	0.963065	0.266322	0.060	1
C5	0.4801(11)	1.0196(14)	0.6393(3)	0.043(3)	1
H5	0.415730	1.050124	0.649086	0.052	1
C22	0.8354(11)	0.2211(15)	0.6885(3)	0.044(3)	1
H22	0.879006	0.145558	0.687490	0.053	1
C4	0.5746(11)	0.9812(13)	0.6575(3)	0.037(3)	1
C13	0.5387(9)	0.4583(10)	0.5877(3)	0.024(2)	1
C38	0.7245(10)	0.8181(11)	0.3914(3)	0.029(2)	1
H38	0.660062	0.850033	0.400837	0.035	1
C29	0.3794(11)	0.6170(11)	0.3747(3)	0.037(3)	1
H29	0.407393	0.536237	0.368173	0.045	1
C6	0.4876(9)	1.0097(14)	0.6058(3)	0.036(3)	1
H6	0.427385	1.036040	0.592868	0.043	1
C47	0.5143(15)	0.9034(15)	0.2808(4)	0.052(4)	1
H47	0.471512	0.929673	0.263037	0.063	1
C18	0.4938(11)	0.5806(13)	0.5980(3)	0.034(3)	1
H18	0.444676	0.627717	0.584782	0.041	1
C33	0.1309(10)	0.9850(12)	0.3388(3)	0.035(3)	1
H33	0.132685	1.038361	0.357013	0.042	1
C10	0.9279(12)	0.8214(14)	0.6907(4)	0.048(3)	1
H10	0.998708	0.785845	0.687978	0.057	1
C34	0.0698(11)	1.0206(13)	0.3116(4)	0.043(3)	1
H34	0.030401	1.099328	0.311205	0.052	1
C20	0.7082(10)	0.3744(11)	0.6625(3)	0.031(3)	1
C16	0.5927(11)	0.5561(12)	0.6482(3)	0.035(3)	1
C9	0.8598(12)	0.8491(13)	0.6638(3)	0.042(3)	1
H9A	0.883985	0.830760	0.643086	0.051	1
C23	0.8357(12)	0.2965(16)	0.7162(4)	0.046(3)	1
H23	0.885(13)	0.279(16)	0.732(4)	0.068	1
C11	0.8892(14)	0.8473(17)	0.7218(4)	0.057(4)	1
H11	0.934929	0.829910	0.739700	0.069	1
C46	0.4716(11)	0.9245(15)	0.3112(3)	0.046(3)	1
H46	0.400042	0.958234	0.313721	0.055	1
C7	0.7124(14)	0.9316(17)	0.7004(3)	0.049(4)	1

C19	0.7103(13)	0.4559(13)	0.6915(4)	0.045(4)	1
C24	0.7711(13)	0.4143(17)	0.7173(4)	0.046(4)	1
H24	0.770977	0.463465	0.736193	0.055	1
C12	0.7815(17)	0.8995(16)	0.7261(4)	0.060(5)	1
H12	0.756247	0.912771	0.746871	0.072	1
O13	0.7604(7)	0.5711(10)	0.5255(2)	0.044(2)	1
H13A	0.707741	0.518506	0.536852	0.01(2)	1
H13B	0.828976	0.561847	0.537601	0.12(8)	1
O4	0.6408(7)	1.1793(10)	0.4763(3)	0.047(2)	1
H4A	0.612591	1.266759	0.473429	0.19(13)	1
H4B	0.575533	1.124712	0.475492	0.03(3)	1
O10	0.0951(7)	0.9948(8)	0.4628(2)	0.038(2)	1
H10A	0.161857	0.943731	0.460686	0.01(2)	1
H10B	0.035717	0.935124	0.457277	0.00(2)	1

Sr-4DBZ					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Sr01	0.51801(2)	0.50131(2)	0.13171(2)	0.01709(8)	1
Sr02	0.52109(2)	1.00139(2)	0.13587(2)	0.01696(8)	1
P1	0.59056(3)	0.25588(6)	0.34810(3)	0.01648(12)	1
P2	0.59083(3)	0.75394(6)	-0.01527(3)	0.01667(12)	1
S2	0.90941(3)	0.75969(9)	0.03376(6)	0.04257(18)	1
S1	0.91039(4)	0.29086(11)	0.57881(6)	0.0539(2)	1
O6	0.55331(9)	0.75051(17)	-0.11971(11)	0.0211(3)	1
O4	0.57050(8)	0.89972(18)	0.02392(10)	0.0226(3)	1
O3	0.55408(9)	0.25187(16)	0.41942(11)	0.0207(3)	1
O2	0.57599(8)	0.10372(17)	0.29510(10)	0.0228(3)	1
O1	0.56778(8)	0.39976(18)	0.28881(10)	0.0217(3)	1
O5	0.57481(8)	0.60296(18)	0.02473(10)	0.0232(3)	1
C1	0.68233(12)	0.2726(3)	0.41075(15)	0.0219(4)	1
C13	0.68268(12)	0.7640(2)	0.00343(16)	0.0218(4)	1
C15	0.77828(12)	0.6812(3)	-0.04156(15)	0.0250(4)	1
C14	0.70814(11)	0.6771(3)	-0.05357(15)	0.0229(4)	1
H14	0.678126	0.616211	-0.099742	0.028	1
C2	0.71152(12)	0.1861(3)	0.49068(15)	0.0248(4)	1
H2	0.683653	0.121720	0.511224	0.030	1
C18	0.72847(13)	0.8553(3)	0.07272(17)	0.0294(5)	1
H18	0.711242	0.914276	0.110150	0.035	1
C20	0.81498(13)	0.5989(3)	-0.09231(18)	0.0293(5)	1
C17	0.79864(13)	0.8597(3)	0.08683(18)	0.0340(5)	1
H17	0.828602	0.919806	0.133496	0.041	1
C3	0.78223(13)	0.1957(3)	0.53981(16)	0.0291(5)	1
C6	0.72488(13)	0.3692(3)	0.38051(17)	0.0305(5)	1
H6	0.705330	0.427744	0.327526	0.037	1
C21	0.78855(16)	0.4959(3)	-0.1650(2)	0.0351(6)	1

H21	0.741296	0.474781	-0.188334	0.042	1
C16	0.82324(13)	0.7721(3)	0.02953(18)	0.0299(5)	1
C5	0.79522(14)	0.3791(3)	0.4278(2)	0.0379(6)	1
H5	0.823142	0.442349	0.406746	0.045	1
C22	0.83296(18)	0.4252(4)	-0.2024(2)	0.0468(7)	1
H22	0.815501	0.355388	-0.250517	0.056	1
C19	0.88630(13)	0.6299(3)	-0.05889(19)	0.0354(5)	1
C4	0.82343(13)	0.2930(3)	0.5073(2)	0.0357(6)	1
C7	0.82284(14)	0.1142(3)	0.62329(18)	0.0379(6)	1
C12	0.80079(19)	0.0060(3)	0.6731(2)	0.0461(8)	1
H12	0.754336	-0.022364	0.654445	0.055	1
C24	0.93086(16)	0.5601(4)	-0.0973(2)	0.0465(7)	1
H24	0.978035	0.582225	-0.075197	0.056	1
C23	0.90379(18)	0.4577(4)	-0.1685(2)	0.0500(8)	1
H23	0.933055	0.409536	-0.194479	0.060	1
C8	0.89305(16)	0.1561(4)	0.6522(2)	0.0485(8)	1
C11	0.8487(2)	-0.0599(5)	0.7512(2)	0.0631(11)	1
H11	0.834263	-0.133524	0.784478	0.076	1
C10	0.9179(2)	-0.0159(5)	0.7794(3)	0.0748(15)	1
H10	0.949300	-0.060204	0.831980	0.090	1
C9	0.94082(19)	0.0918(5)	0.7312(3)	0.0701(13)	1
H9	0.987197	0.121112	0.750795	0.084	1
O7	0.59075(10)	0.25146(19)	0.60079(11)	0.0268(4)	1
H7A	0.640116	0.253635	0.630442	0.054(12)	1
H7B	0.583991	0.248863	0.536516	0.061(13)	1
O8	0.58971(9)	0.75384(19)	-0.26793(11)	0.0268(4)	1
H8A	0.638753	0.764610	-0.253400	0.082(17)	1
H8B	0.583562	0.753605	-0.209481	0.039(9)	1

Ba-4DBZ					
Atomes	x	y	z	U_{iso}	Occ
Ba1	0.48077(2)	0.74969(2)	0.48933(2)	0.01857(9)	1
P1	0.40756(3)	0.39938(8)	0.71695(7)	0.01889(14)	1
S1	0.08342(5)	0.41775(17)	0.50906(15)	0.0689(4)	1
O3	0.42321(10)	0.4787(2)	0.8695(2)	0.0273(4)	1
O1	0.43687(9)	0.4868(2)	0.5959(2)	0.0256(4)	1
O2	0.43385(12)	0.2271(2)	0.7295(3)	0.0254(4)	1
C1	0.31440(14)	0.4006(3)	0.6619(3)	0.0258(5)	1
C2	0.28479(15)	0.4634(4)	0.5253(3)	0.0285(6)	1
H2	0.312751	0.502829	0.460888	0.034	1
C6	0.27132(17)	0.3434(5)	0.7582(4)	0.0420(8)	1
H6	0.291216	0.302293	0.850232	0.050	1
C3	0.21271(16)	0.4674(4)	0.4844(4)	0.0340(6)	1
C8	0.17169(17)	0.5267(5)	0.3475(4)	0.0422(8)	1
C9	0.1937(2)	0.5944(6)	0.2238(5)	0.0566(10)	1

H9	0.240534	0.607237	0.221441	0.068	1
C5	0.20033(19)	0.3463(5)	0.7202(5)	0.0527(10)	1
H5	0.172376	0.308843	0.785491	0.063	1
C4	0.17159(17)	0.4069(5)	0.5816(5)	0.0446(8)	1
C7	0.10077(18)	0.5085(5)	0.3464(5)	0.0534(10)	1
C10	0.1446(3)	0.6423(7)	0.1045(6)	0.0748(15)	1
H10	0.158913	0.687533	0.021725	0.090	1
C12	0.0520(2)	0.5574(7)	0.2244(6)	0.0744(15)	1
H12	0.004914	0.544506	0.224465	0.089	1
C11	0.0749(3)	0.6242(7)	0.1060(6)	0.0793(16)	1
H11	0.043029	0.658242	0.024708	0.095	1
O5	0.32164(18)	-0.1597(5)	0.4628(4)	0.0690(9)	1
H5A	0.344357	-0.074892	0.420019	0.8(3)	1
H5B	0.274068	-0.128140	0.448749	0.20(5)	1
O4	0.41028(12)	-0.0931(3)	0.7258(2)	0.0342(5)	1
H4A	0.366962	-0.113403	0.662617	0.075(16)	1
H4B	0.413260	0.020479	0.731541	0.044(11)	1

b) Déplacements atomiques anisotropes

Mg-4DBZ						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
P3	0.0141(6)	0.0196(8)	0.0217(6)	-0.0019(5)	0.0000(5)	-0.0008(5)
P1	0.0157(6)	0.0178(8)	0.0221(6)	0.0003(5)	0.0005(5)	0.0018(5)
P2	0.0146(6)	0.0172(8)	0.0224(6)	-0.0019(5)	0.0005(5)	-0.0009(5)
P4	0.0164(6)	0.0187(8)	0.0232(6)	0.0012(5)	-0.0002(5)	0.0019(5)
Mg2	0.0143(8)	0.0204(12)	0.0239(9)	-0.0012(7)	-0.0009(7)	0.0014(7)
S4	0.0482(10)	0.0361(11)	0.0312(8)	-0.0082(7)	-0.0071(7)	0.0008(8)
S2	0.0387(9)	0.0541(13)	0.0244(7)	-0.0035(7)	0.0065(6)	0.0045(8)
S3	0.0450(9)	0.0542(14)	0.0255(8)	-0.0056(7)	0.0082(7)	-0.0025(9)
S1	0.0509(10)	0.0367(11)	0.0278(7)	-0.0087(6)	-0.0088(7)	0.0070(8)
Mg1	0.0152(7)	0.0183(11)	0.0212(8)	-0.0010(7)	0.0012(6)	-0.0010(7)
O4	0.035(3)	0.017(3)	0.026(2)	- 0.0075(18)	0.0058(18)	-0.006(2)
O3	0.016(2)	0.018(3)	0.030(2)	- 0.0031(18)	0.0032(16)	0.0051(17)
O1	0.0153(19)	0.016(2)	0.0214(19)	0.0044(15)	0.0012(15)	0.0053(15)
O10	0.0158(19)	0.018(3)	0.031(2)	0.0020(17)	0.0013(16)	0.0001(17)
O6	0.022(2)	0.018(3)	0.0232(19)	0.0018(16)	- 0.0011(15)	0.0048(18)
O8	0.0142(17)	0.024(3)	0.027(2)	0.0047(16)	0.0017(15)	- 0.0002(16)
O5	0.0172(19)	0.022(3)	0.032(2)	0.0005(17)	- 0.0002(16)	- 0.0009(17)

O9	0.023(2)	0.036(4)	0.039(3)	-0.003(2)	- 0.0035(19)	0.003(2)
O12	0.031(2)	0.024(3)	0.029(2)	- 0.0023(19)	- 0.0020(19)	0.005(2)
O2	0.0176(19)	0.019(3)	0.042(3)	0.0073(18)	0.0014(18)	0.0003(17)
O11	0.023(2)	0.025(3)	0.036(2)	0.0063(19)	0.0019(17)	- 0.0025(19)
O7	0.020(2)	0.025(3)	0.025(2)	- 0.0005(17)	- 0.0019(16)	- 0.0081(18)
C13	0.026(3)	0.014(3)	0.013(2)	- 0.0056(19)	0.000(2)	0.002(2)
C1	0.033(3)	0.010(3)	0.014(2)	- 0.0052(18)	0.011(2)	0.000(2)
C2	0.017(3)	0.027(4)	0.029(3)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
C15	0.035(3)	0.035(4)	0.009(2)	-0.003(2)	-0.006(2)	-0.008(3)
C3	0.021(3)	0.040(5)	0.027(3)	0.002(3)	0.008(2)	0.004(3)
C14	0.012(2)	0.033(4)	0.034(3)	-0.006(3)	0.004(2)	-0.012(2)
C8	0.029(3)	0.035(5)	0.035(3)	0.011(3)	0.005(3)	0.005(3)
C9	0.030(3)	0.028(4)	0.037(3)	0.000(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C20	0.025(3)	0.026(4)	0.036(3)	-0.003(3)	-0.007(3)	-0.005(3)
C41	0.042(4)	0.021(4)	0.030(3)	-0.006(2)	0.002(3)	0.006(3)
C18	0.018(3)	0.047(5)	0.023(3)	-0.010(3)	0.006(2)	0.009(3)
C36	0.058(6)	0.048(6)	0.031(4)	-0.005(4)	0.000(4)	-0.011(5)
C31	0.037(3)	0.020(4)	0.020(3)	0.009(2)	0.005(2)	-0.001(3)
C42	0.044(4)	0.024(4)	0.029(3)	0.009(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
C43	0.021(3)	0.044(5)	0.034(4)	-0.011(3)	-0.003(3)	-0.006(3)
C48	0.039(4)	0.061(7)	0.023(3)	0.007(3)	-0.007(3)	0.000(4)
C29	0.027(3)	0.041(5)	0.036(4)	-0.009(3)	0.006(3)	0.004(3)
C30	0.030(3)	0.032(5)	0.043(4)	0.000(3)	-0.003(3)	-0.002(3)
C16	0.036(3)	0.025(4)	0.029(3)	0.001(3)	0.008(3)	-0.003(3)
C40	0.031(3)	0.039(4)	0.021(3)	-0.009(3)	-0.008(2)	0.005(3)
C21	0.029(3)	0.033(5)	0.040(4)	0.001(3)	0.002(3)	-0.003(3)
C23	0.036(4)	0.062(7)	0.037(4)	0.012(4)	-0.014(3)	-0.010(4)
C6	0.031(3)	0.035(4)	0.022(3)	-0.006(3)	-0.001(2)	0.017(3)
C46	0.031(3)	0.046(5)	0.032(3)	0.006(3)	-0.006(3)	-0.002(3)
C4	0.030(3)	0.019(4)	0.036(3)	0.003(2)	0.004(3)	-0.003(3)
C28	0.025(3)	0.048(5)	0.024(3)	-0.013(3)	0.002(2)	-0.001(3)
C26	0.034(3)	0.034(4)	0.020(3)	-0.002(2)	0.003(2)	0.010(3)
C22	0.035(4)	0.038(5)	0.046(4)	0.004(3)	-0.001(3)	0.004(3)
C19	0.051(5)	0.054(7)	0.040(4)	-0.022(4)	-0.008(4)	-0.006(5)
C11	0.051(5)	0.043(6)	0.044(4)	0.010(4)	-0.016(4)	-0.008(4)
C45	0.032(3)	0.036(5)	0.039(4)	0.002(3)	-0.008(3)	0.006(3)
C24	0.043(4)	0.038(5)	0.021(3)	0.004(3)	-0.008(3)	0.002(3)
C7	0.037(3)	0.023(4)	0.030(3)	0.007(3)	-0.008(3)	-0.006(3)
C17	0.024(3)	0.045(5)	0.035(3)	-0.006(3)	0.007(3)	0.005(3)
C32	0.047(5)	0.035(5)	0.020(3)	0.002(3)	0.003(3)	0.003(3)

C5	0.040(4)	0.023(4)	0.034(3)	0.001(3)	-0.003(3)	0.003(3)
C37	0.024(3)	0.043(5)	0.034(3)	0.014(3)	-0.011(3)	0.003(3)
C44	0.026(3)	0.027(4)	0.020(3)	-0.001(2)	-0.008(2)	-0.001(3)
C34	0.046(4)	0.045(6)	0.052(5)	0.010(4)	-0.024(4)	-0.001(4)
C38	0.036(3)	0.023(4)	0.023(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.013(3)
C27	0.027(3)	0.021(4)	0.034(4)	-0.001(3)	0.013(3)	0.000(3)
C25	0.023(3)	0.034(4)	0.033(3)	0.002(3)	0.003(3)	-0.005(3)
C47	0.033(4)	0.073(7)	0.025(3)	0.016(4)	-0.004(3)	0.012(4)
C12	0.042(4)	0.046(6)	0.035(4)	-0.012(3)	-0.008(3)	-0.001(4)
C33	0.042(4)	0.045(5)	0.032(4)	0.004(3)	-0.001(3)	0.000(4)
C10	0.033(3)	0.034(5)	0.047(4)	0.007(3)	-0.005(3)	0.009(3)
C35	0.078(7)	0.036(5)	0.032(4)	0.008(3)	-0.017(4)	-0.003(5)
C39	0.030(3)	0.020(4)	0.019(3)	-0.003(2)	-0.006(2)	0.000(2)
O16	0.023(2)	0.035(3)	0.039(3)	0.003(2)	- 0.0042(19)	0.003(2)
O15	0.0219(19)	0.026(3)	0.037(2)	- 0.0102(19)	0.0018(18)	0.0001(18)
O13	0.020(2)	0.035(3)	0.037(3)	0.007(2)	- 0.0012(18)	0.0013(19)
O14	0.026(2)	0.026(3)	0.037(2)	- 0.0054(18)	0.0039(19)	- 0.0024(19)

Ca-4DBZ						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Ca1	0.0173(9)	0.0215(9)	0.0228(10)	0.0010(7)	0.0002(7)	-0.0001(7)
Ca2	0.0159(9)	0.0215(9)	0.0236(10)	0.0007(7)	0.0011(7)	0.0009(7)
P2	0.0187(12)	0.0193(11)	0.0211(12)	-0.0029(9)	-0.0002(9)	-0.0014(9)
P3	0.0171(12)	0.0217(11)	0.0218(13)	0.0027(10)	-0.0001(9)	0.0011(9)
P4	0.0195(12)	0.0168(10)	0.0237(13)	0.0011(10)	0.0000(9)	0.0019(9)
P1	0.0178(11)	0.0203(11)	0.0193(12)	-0.0009(9)	0.0005(9)	-0.0036(9)
S3	0.050(2)	0.069(2)	0.0236(15)	- 0.0101(15)	0.0069(13)	- 0.0069(16)
S4	0.058(2)	0.0426(16)	0.0321(16)	- 0.0107(13)	- 0.0067(14)	- 0.0033(14)
S2	0.062(2)	0.0386(15)	0.0294(16)	- 0.0062(13)	- 0.0097(14)	0.0065(14)
S1	0.0445(18)	0.065(2)	0.0230(15)	- 0.0041(14)	0.0091(12)	0.0047(15)
O12	0.022(4)	0.010(3)	0.022(4)	0.003(3)	0.003(3)	0.002(2)
O11	0.037(5)	0.019(3)	0.026(4)	-0.012(3)	0.004(3)	0.006(3)
O3	0.018(4)	0.030(4)	0.031(4)	0.005(3)	-0.005(3)	0.007(3)
O1	0.026(4)	0.026(4)	0.032(4)	-0.001(3)	-0.012(3)	-0.017(3)
O2	0.020(4)	0.027(4)	0.035(4)	0.003(3)	0.003(3)	-0.007(3)
O6	0.017(4)	0.032(4)	0.031(4)	0.002(3)	0.001(3)	0.006(3)
O9	0.021(4)	0.018(3)	0.044(5)	0.009(3)	0.002(3)	-0.001(3)

O15	0.029(4)	0.030(4)	0.040(5)	0.009(4)	-0.005(4)	-0.001(3)
O7	0.029(4)	0.020(3)	0.041(5)	-0.004(3)	-0.007(3)	-0.007(3)
O16	0.018(4)	0.025(4)	0.032(4)	0.002(3)	-0.006(3)	-0.001(3)
C48	0.036(7)	0.053(8)	0.018(6)	0.005(5)	-0.015(5)	-0.006(6)
O8	0.036(5)	0.014(3)	0.030(4)	-0.007(3)	0.013(3)	-0.001(3)
O5	0.032(5)	0.032(4)	0.057(6)	-0.017(4)	0.003(4)	-0.003(3)
O14	0.020(4)	0.034(4)	0.020(4)	0.004(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
C36	0.025(6)	0.061(9)	0.041(8)	0.003(7)	-0.011(5)	-0.011(6)
C31	0.023(5)	0.055(7)	0.013(5)	-0.010(5)	0.007(4)	-0.016(5)
C25	0.027(6)	0.032(5)	0.022(5)	0.008(4)	-0.005(4)	0.015(4)
C32	0.024(6)	0.030(5)	0.023(6)	0.008(4)	-0.004(4)	0.003(4)
C2	0.017(5)	0.038(6)	0.019(5)	-0.008(4)	-0.004(4)	-0.009(4)
C43	0.030(6)	0.024(5)	0.029(6)	-0.005(4)	-0.012(5)	0.001(4)
C28	0.036(6)	0.028(5)	0.025(6)	0.000(5)	-0.001(4)	0.009(5)
C30	0.041(7)	0.032(6)	0.025(6)	0.004(5)	-0.004(5)	0.001(5)
C26	0.029(6)	0.020(5)	0.023(5)	0.002(4)	-0.001(4)	0.008(4)
C3	0.034(7)	0.041(7)	0.025(6)	-0.006(5)	0.000(5)	-0.007(5)
C1	0.023(5)	0.025(5)	0.022(5)	-0.008(4)	-0.002(4)	0.010(4)
C42	0.036(7)	0.048(7)	0.029(7)	-0.004(6)	-0.009(5)	0.016(6)
C37	0.022(5)	0.027(5)	0.024(5)	-0.002(4)	0.006(4)	-0.017(4)
C27	0.033(6)	0.025(5)	0.018(5)	0.002(4)	-0.006(4)	0.005(4)
C21	0.042(7)	0.039(6)	0.031(6)	0.002(5)	-0.015(5)	0.002(5)
C14	0.027(6)	0.026(5)	0.034(6)	-0.001(4)	0.001(5)	-0.004(4)
C17	0.049(7)	0.030(5)	0.028(6)	-0.005(5)	0.005(5)	0.000(5)
C39	0.023(6)	0.031(5)	0.017(5)	0.002(4)	0.002(4)	0.002(4)
C40	0.028(6)	0.041(6)	0.024(6)	-0.007(5)	0.003(4)	0.002(5)
C15	0.026(6)	0.034(6)	0.037(7)	0.004(5)	0.001(5)	-0.003(5)
C44	0.034(6)	0.028(5)	0.018(5)	-0.001(4)	-0.003(4)	0.000(4)
C8	0.036(7)	0.045(7)	0.030(7)	0.002(5)	-0.004(5)	-0.015(6)
C41	0.025(6)	0.063(8)	0.034(7)	-0.002(6)	0.012(5)	0.024(6)
C45	0.032(6)	0.049(7)	0.028(6)	0.002(5)	0.001(5)	0.008(5)
C35	0.041(8)	0.074(10)	0.034(7)	0.018(7)	-0.014(6)	0.004(7)
C5	0.038(7)	0.060(8)	0.033(7)	-0.015(6)	0.006(5)	-0.014(6)
C22	0.039(7)	0.057(8)	0.036(7)	0.006(6)	-0.011(6)	-0.004(6)
C4	0.046(8)	0.038(6)	0.027(6)	-0.007(5)	0.013(5)	-0.006(5)
C13	0.024(5)	0.016(4)	0.031(6)	-0.004(4)	0.011(5)	-0.007(4)
C38	0.035(6)	0.027(5)	0.027(6)	0.000(4)	0.008(5)	0.009(4)
C29	0.051(8)	0.027(5)	0.034(7)	0.002(5)	-0.003(6)	0.011(5)
C6	0.018(5)	0.052(7)	0.036(7)	-0.020(6)	0.004(5)	-0.008(5)
C47	0.074(11)	0.052(8)	0.030(7)	0.017(6)	0.000(7)	-0.004(8)
C18	0.038(7)	0.041(7)	0.025(6)	0.003(5)	-0.004(5)	0.014(5)
C33	0.026(6)	0.037(6)	0.041(7)	0.003(5)	0.004(5)	0.001(5)
C10	0.041(8)	0.053(8)	0.048(9)	0.012(7)	-0.004(6)	0.002(6)
C34	0.036(7)	0.039(6)	0.054(9)	0.016(6)	-0.008(6)	0.013(5)
C20	0.030(6)	0.033(6)	0.030(7)	-0.005(5)	-0.007(5)	-0.005(5)
C16	0.048(8)	0.030(6)	0.027(6)	-0.002(5)	-0.002(5)	-0.009(5)

C9	0.052(8)	0.043(7)	0.031(7)	0.003(5)	-0.004(6)	-0.012(6)
C23	0.038(7)	0.059(9)	0.040(8)	0.013(7)	-0.011(6)	-0.004(6)
C11	0.060(10)	0.073(10)	0.038(8)	0.007(7)	-0.026(7)	-0.007(8)
C46	0.033(7)	0.061(8)	0.042(8)	0.011(7)	-0.010(6)	0.010(6)
C7	0.061(9)	0.073(10)	0.015(6)	0.003(6)	0.022(6)	-0.017(7)
C19	0.044(8)	0.032(6)	0.057(10)	0.009(6)	-0.016(7)	0.008(6)
C24	0.044(8)	0.063(9)	0.029(7)	-0.006(6)	-0.015(6)	0.002(7)
C12	0.094(14)	0.043(8)	0.044(9)	-0.013(7)	0.032(9)	-0.019(8)
O13	0.025(4)	0.057(6)	0.051(6)	0.024(5)	0.000(4)	0.003(4)
O4	0.025(4)	0.060(6)	0.055(6)	0.019(5)	-0.007(4)	0.004(4)
O10	0.023(4)	0.035(4)	0.057(6)	-0.017(4)	0.002(4)	0.000(3)

Sr-4DBZ						
Atoms	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr01	0.02420(12)	0.01499(13)	0.01252(12)	0.00080(5)	0.00689(9)	-0.00005(6)
Sr02	0.02373(12)	0.01487(13)	0.01289(12)	-0.00102(5)	0.00711(9)	-0.00015(6)
P1	0.0203(2)	0.0155(2)	0.0126(2)	0.00003(16)	0.00436(19)	0.00013(17)
P2	0.0207(3)	0.0159(3)	0.0143(2)	0.00017(16)	0.0071(2)	0.00010(17)
S2	0.0222(3)	0.0556(5)	0.0482(4)	-0.0056(3)	0.0100(3)	-0.0045(2)
S1	0.0218(3)	0.0695(5)	0.0591(5)	-0.0123(4)	-0.0004(3)	0.0004(3)
O6	0.0259(8)	0.0206(8)	0.0171(7)	-0.0012(5)	0.0079(6)	-0.0001(5)
O4	0.0281(7)	0.0210(8)	0.0208(7)	-0.0017(5)	0.0111(6)	0.0019(6)
O3	0.0261(8)	0.0210(8)	0.0147(7)	-0.0001(5)	0.0068(6)	-0.0001(5)
O2	0.0290(8)	0.0201(8)	0.0178(7)	-0.0037(5)	0.0060(6)	-0.0007(6)
O1	0.0271(7)	0.0211(8)	0.0163(7)	0.0023(5)	0.0068(6)	0.0005(6)
O5	0.0287(8)	0.0219(8)	0.0212(7)	0.0023(5)	0.0114(6)	-0.0007(6)
C1	0.0239(10)	0.0214(10)	0.0179(10)	-0.0029(7)	0.0041(8)	0.0000(8)
C13	0.0223(10)	0.0209(11)	0.0229(11)	0.0015(7)	0.0087(8)	-0.0006(8)
C15	0.0281(11)	0.0244(11)	0.0234(10)	0.0032(8)	0.0101(8)	0.0025(9)
C14	0.0247(10)	0.0224(11)	0.0212(10)	-0.0009(8)	0.0073(8)	-0.0009(8)
C2	0.0250(10)	0.0246(11)	0.0226(10)	-0.0020(8)	0.0053(8)	0.0014(8)
C18	0.0310(11)	0.0286(12)	0.0306(12)	-0.0067(9)	0.0130(9)	-0.0021(9)
C20	0.0297(11)	0.0280(12)	0.0340(12)	0.0066(9)	0.0161(10)	0.0043(9)
C17	0.0284(12)	0.0374(14)	0.0317(13)	-0.0070(10)	0.0048(10)	-0.0072(10)
C3	0.0290(12)	0.0290(12)	0.0248(11)	-0.0035(9)	0.0036(9)	0.0055(9)
C6	0.0303(11)	0.0299(12)	0.0304(12)	0.0016(9)	0.0092(9)	-0.0013(9)
C21	0.0388(14)	0.0345(15)	0.0376(14)	0.0017(9)	0.0202(12)	0.0005(10)

C16	0.0208(11)	0.0352(13)	0.0321(13)	0.0014(9)	0.0070(9)	-0.0023(9)
C5	0.0300(12)	0.0395(15)	0.0451(15)	-0.0031(11)	0.0143(11)	-0.0083(11)
C22	0.0600(18)	0.0448(17)	0.0472(17)	-0.0052(12)	0.0332(15)	0.0024(14)
C19	0.0299(12)	0.0393(14)	0.0398(14)	0.0092(11)	0.0155(10)	0.0039(10)
C4	0.0219(11)	0.0383(14)	0.0410(14)	-0.0104(11)	0.0034(10)	0.0007(10)
C7	0.0393(14)	0.0369(14)	0.0264(12)	-0.0082(10)	-0.0030(10)	0.0157(11)
C12	0.0607(19)	0.0408(17)	0.0262(13)	-0.0009(10)	0.0015(13)	0.0157(13)
C24	0.0359(14)	0.0556(19)	0.0564(18)	0.0136(14)	0.0266(13)	0.0097(13)
C23	0.0551(18)	0.0508(18)	0.0596(19)	0.0065(15)	0.0395(16)	0.0141(15)
C8	0.0358(14)	0.059(2)	0.0398(15)	-0.0143(13)	-0.0007(12)	0.0176(13)
C11	0.085(3)	0.061(2)	0.0310(15)	0.0071(14)	0.0038(16)	0.030(2)
C10	0.080(3)	0.093(3)	0.0312(16)	0.0035(17)	-0.0070(17)	0.052(2)
C9	0.0443(18)	0.098(3)	0.0459(19)	-0.023(2)	-0.0127(15)	0.033(2)
O7	0.0344(9)	0.0301(9)	0.0182(7)	-0.0007(5)	0.0117(7)	0.0010(6)
O8	0.0352(9)	0.0296(9)	0.0166(8)	0.0006(5)	0.0103(7)	0.0014(6)

Ba-4DBZ						
Atomes	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Ba1	0.02375(12)	0.01471(13)	0.01672(13)	0.00064(4)	0.00191(8)	- 0.00023(4)
P1	0.0192(3)	0.0174(3)	0.0194(3)	0.0010(2)	0.0014(2)	-0.0004(2)
S1	0.0199(4)	0.0978(9)	0.0861(8)	0.0261(7)	0.0004(4)	-0.0015(4)
O3	0.0301(10)	0.0250(9)	0.0253(10)	-0.0054(8)	0.0003(7)	0.0012(8)
O1	0.0227(9)	0.0253(9)	0.0292(10)	0.0057(8)	0.0054(7)	-0.0005(8)
O2	0.0286(11)	0.0213(9)	0.0258(11)	0.0011(7)	0.0033(9)	-0.0028(8)
C1	0.0195(12)	0.0263(13)	0.0307(14)	0.0014(11)	0.0022(10)	- 0.0007(10)
C2	0.0233(13)	0.0318(14)	0.0294(14)	0.0016(12)	0.0012(10)	- 0.0015(11)
C6	0.0293(15)	0.051(2)	0.0455(19)	0.0218(16)	0.0058(13)	- 0.0003(14)
C3	0.0265(14)	0.0336(15)	0.0392(17)	0.0032(13)	- 0.0020(12)	0.0014(12)
C8	0.0314(16)	0.0456(19)	0.0442(19)	0.0028(15)	- 0.0093(13)	0.0035(14)
C9	0.042(2)	0.076(3)	0.047(2)	0.016(2)	- 0.0055(16)	0.0005(19)
C5	0.0296(17)	0.070(3)	0.060(2)	0.027(2)	0.0139(16)	- 0.0039(17)
C4	0.0221(14)	0.051(2)	0.060(2)	0.0120(17)	0.0039(14)	- 0.0010(14)
C7	0.0311(17)	0.061(2)	0.063(3)	0.005(2)	- 0.0077(16)	0.0039(17)
C10	0.061(3)	0.097(4)	0.058(3)	0.028(3)	-0.014(2)	0.001(3)

C12	0.034(2)	0.099(4)	0.081(3)	0.012(3)	-0.018(2)	0.008(2)
C11	0.056(3)	0.100(4)	0.069(3)	0.021(3)	-0.025(2)	0.015(3)
O5	0.062(2)	0.079(2)	0.0621(19)	0.0141(17)	-	-
O4	0.0382(12)	0.0264(10)	0.0348(11)	0.0022(9)	0.0009(15)	0.0219(18)
					-0.0036(9)	0.0003(9)

c) Distances interatomiques

Mg-4DBZ					
Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d _{1,2} (Å)
P3	O8	1.518(4)	C3	C8	1.432(10)
P3	O9	1.562(6)	C3	C4	1.379(12)
P3	O7	1.509(6)	C14	H14	0.9300
P3	C25	1.784(8)	C8	C9	1.370(13)
P1	O3	1.496(5)	C8	C7	1.412(12)
P1	O1	1.523(5)	C9	H9A	0.9300
P1	O2	1.593(5)	C9	C10	1.393(11)
P1	C1	1.829(6)	C20	C21	1.410(11)
P2	O4	1.473(6)	C20	C19	1.353(14)
P2	O6	1.587(5)	C41	H41	0.9300
P2	O5	1.508(5)	C41	C42	1.384(11)
P2	C13	1.817(6)	C41	C40	1.395(10)
P4	O10	1.520(5)	C18	H18	0.9300
P4	O12	1.503(6)	C18	C17	1.377(10)
P4	O11	1.580(5)	C36	H36	0.9300
P4	C37	1.789(8)	C36	C31	1.344(13)
Mg2	Mg1	3.187(2)	C36	C35	1.394(18)
Mg2	O1	2.152(4)	C31	C32	1.433(10)
Mg2	O10	2.128(5)	C42	H42	0.9300
Mg2	O5	2.083(5)	C42	C37	1.402(13)
Mg2	O7	2.017(6)	C43	C48	1.328(12)
Mg2	O16	2.117(5)	C43	C44	1.400(10)
Mg2	O15	2.111(5)	C48	H48	0.9300
S4	C43	1.806(10)	C48	C47	1.392(16)
S4	C40	1.763(6)	C29	H29	0.9300
S2	C16	1.728(7)	C29	C30	1.414(12)
S2	C19	1.729(12)	C29	C28	1.374(11)
S3	C31	1.751(8)	C30	H30	0.9300
S3	C28	1.765(7)	C30	C25	1.428(11)
S1	C4	1.732(7)	C16	C17	1.412(11)
S1	C7	1.717(9)	C40	C39	1.421(11)
Mg1	O4	2.029(6)	C21	H21	0.9300
Mg1	O1	2.098(5)	C21	C22	1.368(12)
Mg1	O10	2.117(5)	C23	H23	0.9300
Mg1	O8	2.072(5)	C23	C22	1.391(14)

Mg1	O13	2.119(5)	C23	C24	1.380(14)
Mg1	O14	2.117(6)	C6	H6A	0.9300
O6	H6	0.8200	C6	C5	1.381(10)
O9	H9	0.8200	C46	H46	0.9300
O2	H2	0.8200	C46	C45	1.386(10)
O11	H11A	0.8200	C46	C47	1.430(14)
C13	C14	1.419(9)	C4	C5	1.398(10)
C13	C18	1.384(8)	C28	C27	1.436(10)
C1	C2	1.334(10)	C26	H26	0.9300
C1	C6	1.401(9)	C26	C27	1.314(11)
C2	H2A	0.9300	C26	C25	1.365(10)
C2	C3	1.489(10)	C22	H22	0.9300
C15	C14	1.444(9)	C19	C24	1.429(13)
C15	C20	1.471(9)	C11	H11	0.9300
C15	C16	1.373(11)	C11	C12	1.330(16)
C10	H10	0.9300	C11	C10	1.380(15)
C35	H35	0.9300	C45	H45	0.9300
O16	H16A	0.9602	C45	C44	1.411(12)
O16	H16B	0.9608	C24	H24	0.9300
O15	H15A	0.9595	C7	C12	1.462(11)
O15	H15B	0.9580	C17	H17	0.9300
O13	H13A	0.9582	C32	C27	1.478(11)
O13	H13B	0.9582	C32	C33	1.385(13)
O14	H14A	0.9582	C5	H5	0.9300
O14	H14B	0.9584	C37	C38	1.445(9)
C38	H38	0.9300	C44	C39	1.469(9)
C38	C39	1.344(10)	C34	H34	0.9300
C47	H47	0.9300	C34	C33	1.394(11)
C12	H12	0.9300	C34	C35	1.407(16)
C33	H33	0.9300			

Ca-4DBZ					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
Ca1	Ca2	3.539(2)	C42	H42	0.9300
Ca1	P3	3.539(3)	C42	C37	1.410(17)
Ca1	P4	3.560(3)	C42	C41	1.353(17)
Ca1	P1	3.470(3)	C37	C38	1.381(16)
Ca1	O12	2.336(7)	C21	H21	0.9300
Ca1	O1	2.259(9)	C21	C22	1.396(16)
Ca1	O6	2.328(8)	C21	C20	1.385(17)
Ca1	O5	2.397(9)	C14	H14	0.9300
Ca1	H5A	2.0737	C14	C15	1.388(18)
Ca1	O14	2.358(7)	C14	C13	1.372(16)
Ca1	O4	2.379(8)	C17	H17	0.9300
Ca2	P2	3.487(3)	C17	C18	1.398(17)

Ca2	P3	3.557(3)	C17	C16	1.358(17)
Ca2	P4	3.547(3)	C39	C40	1.429(16)
Ca2	O12	2.397(7)	C39	C44	1.465(15)
Ca2	O2	2.334(8)	C39	C38	1.368(16)
Ca2	O8	2.340(8)	C40	C41	1.414(16)
Ca2	O14	2.374(8)	C15	C20	1.455(16)
Ca2	O13	2.372(8)	C15	C16	1.414(18)
Ca2	H13A	2.4437	C44	C45	1.393(16)
P2	O6	1.510(8)	C8	C9	1.37(2)
P2	O7	1.572(8)	C8	C7	1.468(18)
P2	O8	1.458(8)	C41	H41	0.9300
P2	C1	1.804(12)	C45	H45	0.9300
P3	O12	1.512(7)	C45	C46	1.391(16)
P3	O11	1.504(8)	C35	H35	0.9300
P3	O9	1.589(7)	C35	C34	1.42(2)
P3	C25	1.811(12)	C5	H5	0.9300
P4	O15	1.574(8)	C5	C4	1.401(19)
P4	O16	1.470(8)	C5	C6	1.400(18)
P4	O14	1.518(8)	C22	H22	0.9300
P4	C13	1.809(12)	C22	C23	1.39(2)
P1	O3	1.557(7)	C13	C18	1.425(15)
P1	O1	1.532(8)	C38	H38	0.9300
P1	O2	1.513(8)	C29	H29	0.9300
P1	C37	1.797(12)	C6	H6	0.9300
S3	C4	1.758(13)	C47	H47	0.9300
S3	C7	1.659(18)	C47	C46	1.39(2)
S4	C16	1.739(12)	C18	H18	0.9300
S4	C19	1.685(13)	C33	H33	0.9300
S2	C31	1.799(14)	C33	C34	1.382(17)
S2	C28	1.751(12)	C10	H10	0.9300
S1	C43	1.794(13)	C10	C9	1.398(18)
S1	C40	1.735(12)	C10	C11	1.41(2)
O3	H3	0.8200	C34	H34	0.9300
O9	H9	0.8200	C20	C19	1.46(2)
O15	H15	0.8200	C9	H9A	0.9300
O7	H7	0.8200	C23	H23	0.87(16)
C48	H48	0.9300	C23	C24	1.43(2)
C48	C43	1.433(14)	C11	H11	0.9300
C48	C47	1.31(2)	C11	C12	1.41(3)
O5	H5A	0.8499	C46	H46	0.9300
O5	H5B	0.8500	C7	C12	1.37(3)
C36	H36	0.9300	C19	C24	1.351(19)
C36	C31	1.417(18)	C24	H24	0.9300
C36	C35	1.31(2)	C12	H12	0.9300
C31	C32	1.366(17)	O13	H13A	0.9584
C25	C30	1.375(16)	O13	H13B	0.9583

C25	C26	1.425(13)	O4	H4A	0.9589
C32	C27	1.465(14)	O4	H4B	0.9589
C32	C33	1.389(16)	O10	H10A	0.9583
C2	H2	0.9300	O10	H10B	0.9583
C2	C3	1.415(16)	C30	C29	1.357(17)
C2	C1	1.419(14)	C26	H26	0.9300
C43	C44	1.325(17)	C26	C27	1.409(16)
C28	C27	1.388(16)	C3	C8	1.445(17)
C28	C29	1.428(15)	C3	C4	1.349(18)
C30	H30	0.9300	C1	C6	1.385(16)

Sr-4DBZ					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
Sr01	Sr01	3.8955(3)	C13	C18	1.401(3)
Sr01	Sr02	4.3178(2)	C15	C14	1.389(3)
Sr01	Sr02	4.3164(2)	C15	C20	1.451(3)
Sr01	Sr02	3.9578(3)	C15	C16	1.408(3)
Sr01	P1	3.2239(5)	C14	H14	0.9300
Sr01	P2	3.2144(5)	C2	H2	0.9300
Sr01	O6	2.5925(15)	C2	C3	1.391(3)
Sr01	O3	2.5869(15)	C18	H18	0.9300
Sr01	O2	2.7063(16)	C18	C17	1.383(4)
Sr01	O1	2.4570(14)	C20	C21	1.392(4)
Sr01	O5	2.6730(16)	C20	C19	1.402(4)
Sr01	O5	2.4961(15)	C17	H17	0.9300
Sr02	Sr02	4.0019(3)	C17	C16	1.389(4)
Sr02	P1	3.1964(5)	C3	C4	1.404(4)
Sr02	P2	3.2066(5)	C3	C7	1.457(3)
Sr02	O6	2.5931(15)	C6	H6	0.9300
Sr02	O4	2.6829(15)	C6	C5	1.380(4)
Sr02	O4	2.4579(15)	C21	H21	0.9300
Sr02	O3	2.6168(15)	C21	C22	1.381(4)
Sr02	O2	2.4968(15)	C5	H5	0.9300
Sr02	O1	2.6364(16)	C5	C4	1.384(4)
P1	O3	1.5371(17)	C22	H22	0.9300
P1	O2	1.5238(15)	C22	C23	1.395(5)
P1	O1	1.5202(15)	C19	C24	1.391(4)
P1	C1	1.805(2)	C7	C12	1.384(5)
P2	O6	1.5362(16)	C7	C8	1.402(4)
P2	O4	1.5179(15)	C12	H12	0.9300
P2	O5	1.5277(16)	C12	C11	1.392(4)
P2	C13	1.811(2)	C24	H24	0.9300
S2	C16	1.753(3)	C24	C23	1.374(5)
S2	C19	1.754(3)	C23	H23	0.9300
S1	C4	1.748(3)	C8	C9	1.393(5)

S1	C8	1.750(4)	C11	H11	0.9300
C1	C2	1.394(3)	C11	C10	1.389(7)
C1	C6	1.402(3)	C10	H10	0.9300
C13	C14	1.393(3)	C10	C9	1.376(7)
O7	H7B	0.9588	C9	H9	0.9300
O8	H8A	0.9585	O7	H7A	0.9588
O8	H8B	0.9583			

Ba-4DBZ					
Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)	Atomes 1	Atomes 2	d_{1,2} (Å)
Ba1	Ba1	4.2679(2)	C5	H5	0.9300
Ba1	Ba1	4.55716(6)	C5	C4	1.390(5)
Ba1	Ba1	4.55725(5)	C7	C12	1.401(6)
Ba1	Ba1	4.2783(2)	C10	H10	0.9300
Ba1	P1	3.4023(6)	C10	C11	1.379(8)
Ba1	P1	3.3616(6)	C12	H12	0.9300
Ba1	O3	2.846(2)	C12	C11	1.358(8)
Ba1	O3	2.6978(19)	C11	H11	0.9300
Ba1	O1	2.7562(19)	O5	H5A	0.9581
Ba1	O1	2.6196(18)	O5	H5B	0.9581
Ba1	O2	2.822(2)	O4	H4A	0.9582
Ba1	O2	2.819(2)	O4	H4B	0.9587
P1	O3	1.526(2)	C2	C3	1.401(4)
P1	O1	1.5178(19)	C6	H6	0.9300
P1	O2	1.536(2)	C6	C5	1.378(5)
P1	C1	1.812(3)	C3	C8	1.454(4)
S1	C4	1.747(3)	C3	C4	1.391(5)
S1	C7	1.751(5)	C8	C9	1.395(6)
C1	C2	1.387(4)	C8	C7	1.398(5)
C1	C6	1.402(4)	C9	H9	0.9300
C2	H2	0.9300	C9	C10	1.385(6)

d) *Données angulaires*

Mg-4DBZ							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
O8	P3	O9	110.4(3)	C29	C30	H30	118.9
O8	P3	C25	107.4(3)	C29	C30	C25	122.1(7)
O9	P3	C25	105.8(4)	C25	C30	H30	118.9
O7	P3	O8	115.1(3)	C15	C16	S2	111.8(6)
O7	P3	O9	107.9(3)	C15	C16	C17	120.6(6)
O7	P3	C25	109.7(3)	C17	C16	S2	127.4(6)

O3	P1	O1	117.4(3)	C41	C40	S4	124.3(6)
O3	P1	O2	107.6(3)	C41	C40	C39	121.2(6)
O3	P1	C1	108.6(3)	C39	C40	S4	114.3(5)
O1	P1	O2	109.3(3)	C20	C21	H21	121.2
O1	P1	C1	106.4(3)	C22	C21	C20	117.7(8)
O2	P1	C1	107.1(3)	C22	C21	H21	121.2
O4	P2	O6	107.4(3)	C22	C23	H23	120.6
O4	P2	O5	113.1(3)	C24	C23	H23	120.6
O4	P2	C13	109.0(3)	C24	C23	C22	118.8(7)
O6	P2	C13	104.9(3)	C1	C6	H6A	119.4
O5	P2	O6	111.7(3)	C5	C6	C1	121.2(6)
O5	P2	C13	110.4(3)	C5	C6	H6A	119.4
O10	P4	O11	107.1(3)	C45	C46	H46	120.0
O10	P4	C37	107.9(4)	C45	C46	C47	120.0(9)
O12	P4	O10	117.6(3)	C47	C46	H46	120.0
O12	P4	O11	106.1(3)	C3	C4	S1	110.3(6)
O12	P4	C37	111.8(4)	C3	C4	C5	123.8(7)
O11	P4	C37	105.5(3)	C5	C4	S1	125.7(6)
O1	Mg2	Mg1	40.79(13)	C29	C28	S3	125.1(5)
O10	Mg2	Mg1	41.22(13)	C29	C28	C27	120.9(6)
O10	Mg2	O1	82.00(18)	C27	C28	S3	113.7(6)
O5	Mg2	Mg1	133.69(15)	C27	C26	H26	118.8
O5	Mg2	O1	93.64(19)	C27	C26	C25	122.4(7)
O5	Mg2	O10	168.9(2)	C25	C26	H26	118.8
O5	Mg2	O16	91.1(2)	C21	C22	C23	122.5(8)
O5	Mg2	O15	85.6(2)	C21	C22	H22	118.7
O7	Mg2	Mg1	89.77(15)	C23	C22	H22	118.7
O7	Mg2	O1	87.4(2)	C20	C19	S2	114.5(8)
O7	Mg2	O10	92.8(2)	C20	C19	C24	119.0(10)
O7	Mg2	O5	97.2(2)	C24	C19	S2	126.0(9)
O7	Mg2	O16	94.3(2)	C12	C11	H11	118.3
O7	Mg2	O15	174.3(2)	C12	C11	C10	123.4(8)
O16	Mg2	Mg1	134.12(18)	C10	C11	H11	118.3
O16	Mg2	O1	174.7(2)	C46	C45	H45	120.3
O16	Mg2	O10	92.9(2)	C46	C45	C44	119.4(8)
O15	Mg2	Mg1	84.74(15)	C44	C45	H45	120.3
O15	Mg2	O1	87.5(2)	C23	C24	C19	119.8(9)
O15	Mg2	O10	84.0(2)	C23	C24	H24	120.1
O15	Mg2	O16	90.5(2)	C19	C24	H24	120.1
C40	S4	C43	91.2(4)	C8	C7	S1	114.4(5)
C16	S2	C19	90.9(4)	C8	C7	C12	118.0(8)
C31	S3	C28	91.5(3)	C12	C7	S1	127.6(7)
C7	S1	C4	91.5(4)	C18	C17	C16	119.6(7)
O4	Mg1	Mg2	91.40(18)	C18	C17	H17	120.2
O4	Mg1	O1	93.5(2)	C16	C17	H17	120.2
O4	Mg1	O10	88.0(2)	C31	C32	C27	113.2(7)

O4	Mg1	O8	96.2(2)	C33	C32	C31	118.2(7)
O4	Mg1	O13	93.3(2)	C33	C32	C27	128.6(7)
O4	Mg1	O14	175.8(2)	C6	C5	C4	117.4(8)
O1	Mg1	Mg2	42.08(12)	C6	C5	H5	121.3
O1	Mg1	O10	83.54(17)	C4	C5	H5	121.3
O1	Mg1	O13	92.0(2)	C42	C37	P4	119.2(5)
O1	Mg1	O14	84.3(2)	C42	C37	C38	119.9(7)
O10	Mg1	Mg2	41.47(14)	C38	C37	P4	120.9(7)
O10	Mg1	O13	175.4(2)	C43	C44	C45	116.2(7)
O8	Mg1	Mg2	133.60(14)	C43	C44	C39	116.9(7)
O8	Mg1	O1	169.6(2)	C45	C44	C39	126.9(7)
O8	Mg1	O10	93.01(19)	C33	C34	H34	120.5
O8	Mg1	O13	91.24(19)	C33	C34	C35	119.1(10)
O8	Mg1	O14	85.7(2)	C35	C34	H34	120.5
O13	Mg1	Mg2	134.03(17)	C37	C38	H38	120.4
O14	Mg1	Mg2	84.59(16)	C39	C38	C37	119.2(7)
O14	Mg1	O10	88.2(2)	C39	C38	H38	120.4
O14	Mg1	O13	90.4(2)	C28	C27	C32	109.4(7)
P2	O4	Mg1	144.7(4)	C26	C27	C28	120.6(7)
P1	O1	Mg2	128.9(3)	C26	C27	C32	130.0(7)
P1	O1	Mg1	132.4(2)	C30	C25	P3	118.7(6)
Mg1	O1	Mg2	97.13(19)	C26	C25	P3	123.2(6)
P4	O10	Mg2	130.3(3)	C26	C25	C30	117.5(7)
P4	O10	Mg1	131.4(3)	C48	C47	C46	120.9(7)
Mg1	O10	Mg2	97.3(2)	C48	C47	H47	119.6
P2	O6	H6	109.5	C46	C47	H47	119.6
P3	O8	Mg1	146.5(3)	C11	C12	C7	118.3(8)
P2	O5	Mg2	146.6(3)	C11	C12	H12	120.8
P3	O9	H9	109.5	C7	C12	H12	120.8
P1	O2	H2	109.5	C32	C33	C34	119.8(8)
P4	O11	H11A	109.5	C32	C33	H33	120.1
P3	O7	Mg2	142.0(3)	C34	C33	H33	120.1
C14	C13	P2	117.4(5)	C9	C10	H10	120.3
C18	C13	P2	121.4(5)	C11	C10	C9	119.4(8)
C18	C13	C14	121.1(6)	C11	C10	H10	120.3
C2	C1	P1	121.9(5)	C36	C35	C34	122.3(8)
C2	C1	C6	121.8(6)	C36	C35	H35	118.8
C6	C1	P1	115.6(5)	C34	C35	H35	118.8
C1	C2	H2A	120.4	C40	C39	C44	108.3(6)
C1	C2	C3	119.2(7)	C38	C39	C40	120.1(6)
C3	C2	H2A	120.4	C38	C39	C44	131.3(7)
C14	C15	C20	126.5(7)	Mg2	O16	H16A	116.5
C16	C15	C14	120.5(7)	Mg2	O16	H16B	99.4
C16	C15	C20	112.9(6)	H16A	O16	H16B	104.2
C8	C3	C2	127.5(8)	Mg2	O15	H15A	130.2
C4	C3	C2	116.3(7)	Mg2	O15	H15B	117.2

C4	C3	C8	116.2(7)	H15A	O15	H15B	104.4
C13	C14	C15	117.0(6)	Mg1	O13	H13A	117.5
C13	C14	H14	121.5	Mg1	O13	H13B	101.4
C15	C14	H14	121.5	H13A	O13	H13B	104.5
C9	C8	C3	131.8(8)	Mg1	O14	H14A	130.5
C9	C8	C7	120.7(7)	Mg1	O14	H14B	115.6
C7	C8	C3	107.5(7)	H14A	O14	H14B	104.5
C8	C9	H9A	120.0	C36	C31	S3	124.4(7)
C8	C9	C10	120.0(8)	C36	C31	C32	123.5(9)
C10	C9	H9A	120.0	C32	C31	S3	112.1(6)
C21	C20	C15	128.3(7)	C41	C42	H42	119.9
C19	C20	C15	109.8(8)	C41	C42	C37	120.3(7)
C19	C20	C21	121.9(8)	C37	C42	H42	119.9
C42	C41	H41	120.6	C48	C43	S4	123.5(8)
C42	C41	C40	118.8(7)	C48	C43	C44	127.3(10)
C40	C41	H41	120.6	C44	C43	S4	108.9(6)
C13	C18	H18	119.5	C43	C48	H48	121.9
C17	C18	C13	120.9(7)	C43	C48	C47	116.1(9)
C17	C18	H18	119.5	C47	C48	H48	121.9
C31	C36	H36	121.6	C30	C29	H29	121.9
C31	C36	C35	116.9(9)	C28	C29	H29	121.9
C35	C36	H36	121.6	C28	C29	C30	116.1(6)

Ca-4DBZ							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Ca2	Ca1	P3	60.34(5)	C31	C32	C33	118.6(11)
Ca2	Ca1	P4	59.96(5)	C33	C32	C27	127.9(12)
Ca2	Ca1	H5A	93.3	C3	C2	H2	120.2
P3	Ca1	P4	120.29(8)	C3	C2	C1	119.6(11)
P3	Ca1	H5A	99.8	C1	C2	H2	120.2
P4	Ca1	H5A	83.1	C48	C43	S1	122.5(11)
P1	Ca1	Ca2	99.58(6)	C44	C43	S1	113.0(9)
P1	Ca1	P3	109.20(8)	C44	C43	C48	124.4(12)
P1	Ca1	P4	81.17(7)	C27	C28	S2	113.7(8)
P1	Ca1	H5A	151.0	C27	C28	C29	122.3(11)
O12	Ca1	Ca2	42.27(17)	C29	C28	S2	124.0(9)
O12	Ca1	P3	18.32(17)	C25	C30	H30	118.9
O12	Ca1	P4	102.17(18)	C29	C30	C25	122.3(11)
O12	Ca1	P1	105.65(18)	C29	C30	H30	118.9
O12	Ca1	O5	81.2(3)	C25	C26	H26	120.9
O12	Ca1	H5A	101.4	C27	C26	C25	118.1(10)
O12	Ca1	O14	84.0(3)	C27	C26	H26	120.9
O12	Ca1	O4	95.2(3)	C2	C3	C8	127.0(12)
O1	Ca1	Ca2	82.36(19)	C4	C3	C2	117.8(12)

O1	Ca1	P3	93.0(2)	C4	C3	C8	115.0(12)
O1	Ca1	P4	79.9(2)	C2	C1	P2	119.9(8)
O1	Ca1	P1	19.3(2)	C6	C1	P2	120.5(9)
O1	Ca1	O12	87.0(3)	C6	C1	C2	119.6(11)
O1	Ca1	O6	104.7(3)	C37	C42	H42	118.6
O1	Ca1	O5	162.5(3)	C41	C42	H42	118.6
O1	Ca1	H5A	162.3	C41	C42	C37	122.7(11)
O1	Ca1	O14	81.8(3)	C42	C37	P1	119.9(9)
O1	Ca1	O4	105.0(4)	C38	C37	P1	120.5(9)
O6	Ca1	Ca2	126.92(19)	C38	C37	C42	119.2(11)
O6	Ca1	P3	161.4(2)	C28	C27	C32	111.1(10)
O6	Ca1	P4	69.54(18)	C28	C27	C26	118.9(10)
O6	Ca1	P1	87.3(2)	C26	C27	C32	130.0(11)
O6	Ca1	O12	163.7(3)	C22	C21	H21	119.6
O6	Ca1	O5	84.6(3)	C20	C21	H21	119.6
O6	Ca1	H5A	64.3	C20	C21	C22	120.9(13)
O6	Ca1	O14	86.4(3)	C15	C14	H14	120.3
O6	Ca1	O4	92.7(3)	C13	C14	H14	120.3
O5	Ca1	Ca2	80.2(2)	C13	C14	C15	119.3(11)
O5	Ca1	P3	79.8(3)	C18	C17	H17	119.9
O5	Ca1	P4	89.9(2)	C16	C17	H17	119.9
O5	Ca1	P1	169.7(3)	C16	C17	C18	120.2(11)
O5	Ca1	H5A	20.3	C40	C39	C44	109.5(10)
O14	Ca1	Ca2	41.77(19)	C38	C39	C40	121.0(11)
O14	Ca1	P3	102.0(2)	C38	C39	C44	129.5(11)
O14	Ca1	P4	18.40(19)	C39	C40	S1	113.4(9)
O14	Ca1	P1	88.9(2)	C41	C40	S1	127.8(9)
O14	Ca1	O5	84.1(3)	C41	C40	C39	118.8(11)
O14	Ca1	H5A	83.6	C14	C15	C20	128.2(12)
O14	Ca1	O4	173.1(4)	C14	C15	C16	119.9(11)
O4	Ca1	Ca2	137.1(3)	C16	C15	C20	111.9(11)
O4	Ca1	P3	76.9(3)	C43	C44	C39	114.3(11)
O4	Ca1	P4	162.2(3)	C43	C44	C45	117.0(11)
O4	Ca1	P1	97.8(3)	C45	C44	C39	128.6(11)
O4	Ca1	O5	89.0(4)	C3	C8	C7	107.2(13)
O4	Ca1	H5A	89.9	C9	C8	C3	129.1(13)
Ca1	Ca2	P3	59.84(5)	C9	C8	C7	123.5(13)
Ca1	Ca2	P4	60.31(5)	C42	C41	C40	118.5(11)
Ca1	Ca2	H13A	114.3	C42	C41	H41	120.8
P2	Ca2	Ca1	99.56(6)	C40	C41	H41	120.8
P2	Ca2	P3	80.95(7)	C44	C45	H45	119.5
P2	Ca2	P4	108.39(8)	C46	C45	C44	121.0(12)
P2	Ca2	H13A	100.7	C46	C45	H45	119.5
P3	Ca2	H13A	174.1	C36	C35	H35	118.1
P4	Ca2	P3	120.14(8)	C36	C35	C34	123.7(12)
P4	Ca2	H13A	54.0	C34	C35	H35	118.1

O12	Ca2	Ca1	40.95(17)	C4	C5	H5	121.7
O12	Ca2	P2	89.20(17)	C6	C5	H5	121.7
O12	Ca2	P3	19.12(16)	C6	C5	C4	116.6(12)
O12	Ca2	P4	101.20(17)	C21	C22	H22	120.2
O12	Ca2	H13A	155.1	C23	C22	C21	119.6(14)
O2	Ca2	Ca1	126.7(2)	C23	C22	H22	120.2
O2	Ca2	P2	86.7(2)	C3	C4	S3	111.6(11)
O2	Ca2	P3	69.3(2)	C3	C4	C5	125.0(13)
O2	Ca2	P4	162.8(2)	C5	C4	S3	123.4(10)
O2	Ca2	O12	86.9(3)	C14	C13	P4	121.7(8)
O2	Ca2	O8	103.3(3)	C14	C13	C18	121.0(11)
O2	Ca2	O14	163.7(3)	C18	C13	P4	117.2(9)
O2	Ca2	O13	93.7(3)	C37	C38	H38	120.1
O2	Ca2	H13A	116.3	C39	C38	C37	119.7(11)
O8	Ca2	Ca1	83.9(2)	C39	C38	H38	120.1
O8	Ca2	P2	18.1(2)	C28	C29	H29	121.2
O8	Ca2	P3	80.6(2)	C30	C29	C28	117.5(11)
O8	Ca2	P4	92.7(2)	C30	C29	H29	121.2
O8	Ca2	O12	83.2(3)	C1	C6	C5	121.3(12)
O8	Ca2	O14	87.5(3)	C1	C6	H6	119.3
O8	Ca2	O13	102.6(4)	C5	C6	H6	119.3
O8	Ca2	H13A	99.1	C48	C47	H47	118.0
O14	Ca2	Ca1	41.40(17)	C48	C47	C46	123.9(14)
O14	Ca2	P2	105.2(2)	C46	C47	H47	118.1
O14	Ca2	P3	101.15(18)	C17	C18	C13	118.7(11)
O14	Ca2	P4	19.10(17)	C17	C18	H18	120.7
O14	Ca2	O12	82.3(2)	C13	C18	H18	120.7
O14	Ca2	H13A	73.0	C32	C33	H33	120.9
O13	Ca2	Ca1	136.9(2)	C34	C33	C32	118.2(12)
O13	Ca2	P2	97.0(3)	C34	C33	H33	120.9
O13	Ca2	P3	162.9(2)	C9	C10	H10	120.0
O13	Ca2	P4	76.7(2)	C9	C10	C11	120.0(14)
O13	Ca2	O12	173.8(3)	C11	C10	H10	120.0
O13	Ca2	O14	95.8(3)	C35	C34	H34	120.1
O13	Ca2	H13A	22.9	C33	C34	C35	119.9(12)
O6	P2	Ca2	85.3(3)	C33	C34	H34	120.1
O6	P2	O7	110.2(4)	C21	C20	C15	130.5(12)
O6	P2	C1	110.6(5)	C21	C20	C19	119.6(11)
O7	P2	Ca2	114.0(3)	C15	C20	C19	109.9(11)
O7	P2	C1	105.9(5)	C17	C16	S4	126.9(10)
O8	P2	Ca2	30.0(3)	C17	C16	C15	120.8(11)
O8	P2	O6	114.0(5)	C15	C16	S4	112.3(9)
O8	P2	O7	108.9(5)	C8	C9	C10	118.6(14)
O8	P2	C1	106.8(5)	C8	C9	H9A	120.7
C1	P2	Ca2	128.3(4)	C10	C9	H9A	120.7
Ca1	P3	Ca2	59.83(5)	C22	C23	H23	119(10)

O12	P3	Ca1	29.0(3)	C22	C23	C24	120.0(12)
O12	P3	Ca2	31.3(3)	C24	C23	H23	120(10)
O12	P3	O9	109.3(4)	C10	C11	H11	119.9
O12	P3	C25	105.3(5)	C10	C11	C12	120.2(13)
O11	P3	Ca1	96.6(4)	C12	C11	H11	119.9
O11	P3	Ca2	125.5(4)	C45	C46	H46	121.2
O11	P3	O12	116.5(5)	C47	C46	C45	117.7(13)
O11	P3	O9	105.3(5)	C47	C46	H46	121.2
O11	P3	C25	112.5(5)	C8	C7	S3	114.3(11)
O9	P3	Ca1	137.7(3)	C12	C7	S3	130.1(12)
O9	P3	Ca2	78.0(3)	C12	C7	C8	115.5(16)
O9	P3	C25	107.7(5)	C20	C19	S4	113.1(10)
C25	P3	Ca1	96.3(4)	C24	C19	S4	128.5(14)
C25	P3	Ca2	118.1(3)	C24	C19	C20	118.4(13)
Ca2	P4	Ca1	59.73(5)	C23	C24	H24	119.3
O15	P4	Ca1	79.2(3)	C19	C24	C23	121.4(15)
O15	P4	Ca2	138.7(3)	C19	C24	H24	119.3
O15	P4	C13	107.0(5)	C11	C12	H12	119.0
O16	P4	Ca1	127.9(4)	C7	C12	C11	122.0(15)
O16	P4	Ca2	95.8(4)	C7	C12	H12	119.0
O16	P4	O15	107.4(5)	Ca2	O13	H13A	82.8
O16	P4	O14	117.8(5)	Ca2	O13	H13B	162.0
O16	P4	C13	107.0(5)	H13A	O13	H13B	104.5
O14	P4	Ca1	29.4(3)	Ca1	O4	H4A	135.0
O14	P4	Ca2	30.8(3)	Ca1	O4	H4B	117.2
O14	P4	O15	108.5(4)	H4A	O4	H4B	104.4
O14	P4	C13	108.7(5)	H10A	O10	H10B	104.4
C13	P4	Ca1	120.5(4)	Ca1	O5	H5B	132.3
C13	P4	Ca2	97.8(3)	H5A	O5	H5B	109.5
O3	P1	Ca1	112.6(3)	Ca1	O14	Ca2	96.8(3)
O3	P1	C37	105.8(5)	P4	O14	Ca1	132.3(4)
O1	P1	Ca1	29.2(4)	P4	O14	Ca2	130.1(4)
O1	P1	O3	105.8(4)	C31	C36	H36	122.5
O1	P1	C37	111.3(5)	C35	C36	H36	122.5
O2	P1	Ca1	84.6(3)	C35	C36	C31	114.9(15)
O2	P1	O3	113.0(4)	C36	C31	S2	123.6(11)
O2	P1	O1	112.8(5)	C32	C31	S2	111.7(9)
O2	P1	C37	107.9(5)	C32	C31	C36	124.6(13)
C37	P1	Ca1	130.6(4)	C30	C25	P3	120.2(8)
C7	S3	C4	91.9(7)	C30	C25	C26	120.8(11)
C19	S4	C16	92.8(7)	C26	C25	P3	119.0(8)
C28	S2	C31	90.0(5)	C31	C32	C27	113.5(11)
C40	S1	C43	89.8(6)	P4	O15	H15	109.5
Ca1	O12	Ca2	96.8(2)	P2	O7	H7	109.5
P3	O12	Ca1	132.6(4)	C43	C48	H48	122.2
P3	O12	Ca2	129.6(4)	C47	C48	H48	122.2

P1	O3	H3	109.5	C47	C48	C43	115.7(13)
P1	O1	Ca1	131.5(5)	P2	O8	Ca2	131.9(5)
P1	O2	Ca2	138.4(5)	Ca1	O5	H5A	57.9
P2	O6	Ca1	140.3(4)	P3	O9	H9	109.5

Sr-4DBZ							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Sr01	Sr01	Sr02	91.030(6)	O4	P2	Sr02	56.39(6)
Sr01	Sr01	Sr02	90.367(6)	O4	P2	O6	109.36(9)
Sr01	Sr01	Sr02	158.734(9)	O4	P2	O5	114.62(9)
Sr02	Sr01	Sr02	178.058(6)	O4	P2	C13	108.18(10)
Sr02	Sr01	Sr02	89.584(4)	O5	P2	Sr01	55.79(6)
Sr02	Sr01	Sr02	89.603(4)	O5	P2	Sr02	125.97(6)
P1	Sr01	Sr01	102.657(11)	O5	P2	O6	108.20(9)
P1	Sr01	Sr02	133.411(11)	O5	P2	C13	109.59(10)
P1	Sr01	Sr02	62.985(10)	C13	P2	Sr01	127.43(7)
P1	Sr01	Sr02	47.468(10)	C13	P2	Sr02	124.05(7)
P2	Sr01	Sr01	64.084(10)	C16	S2	C19	91.41(13)
P2	Sr01	Sr02	134.232(10)	C4	S1	C8	91.52(15)
P2	Sr01	Sr02	101.039(10)	Sr01	O6	Sr02	112.69(6)
P2	Sr01	Sr02	47.684(9)	P2	O6	Sr01	99.04(7)
P2	Sr01	P1	98.699(14)	P2	O6	Sr02	98.65(7)
O6	Sr01	Sr01	91.27(4)	Sr02	O4	Sr02	102.15(5)
O6	Sr01	Sr02	147.62(4)	P2	O4	Sr02	95.50(7)
O6	Sr01	Sr02	33.66(4)	P2	O4	Sr02	144.84(9)
O6	Sr01	Sr02	77.15(4)	Sr01	O3	Sr02	112.14(6)
O6	Sr01	P1	100.68(4)	P1	O3	Sr01	99.69(7)
O6	Sr01	P2	28.16(4)	P1	O3	Sr02	97.18(7)
O6	Sr01	O2	80.56(5)	Sr02	O2	Sr01	98.96(5)
O6	Sr01	O5	56.22(5)	P1	O2	Sr01	95.20(7)
O3	Sr01	Sr01	78.57(4)	P1	O2	Sr02	140.96(9)
O3	Sr01	Sr02	34.15(4)	Sr01	O1	Sr02	101.93(5)
O3	Sr01	Sr02	90.24(4)	P1	O1	Sr01	145.87(9)
O3	Sr01	Sr02	147.62(4)	P1	O1	Sr02	96.84(7)
O3	Sr01	P1	28.03(4)	Sr01	O5	Sr01	97.75(5)
O3	Sr01	P2	100.78(4)	P2	O5	Sr01	96.00(7)
O3	Sr01	O6	115.43(5)	P2	O5	Sr01	141.85(9)
O3	Sr01	O2	55.89(5)	C2	C1	P1	119.01(18)
O3	Sr01	O5	81.34(5)	C2	C1	C6	119.4(2)
O2	Sr01	Sr01	122.56(3)	C6	C1	P1	121.62(18)
O2	Sr01	Sr02	71.09(3)	C14	C13	P2	118.17(17)
O2	Sr01	Sr02	38.55(3)	C14	C13	C18	119.4(2)
O2	Sr01	Sr02	109.22(3)	C18	C13	P2	122.47(18)
O2	Sr01	P1	28.08(3)	C14	C15	C20	128.7(2)

O2	Sr01	P2	90.04(3)	C14	C15	C16	119.3(2)
O1	Sr01	Sr01	154.50(4)	C16	C15	C20	112.0(2)
O1	Sr01	Sr02	68.25(4)	C13	C14	H14	120.0
O1	Sr01	Sr02	40.67(4)	C15	C14	C13	120.1(2)
O1	Sr01	Sr02	110.06(4)	C15	C14	H14	120.0
O1	Sr01	P1	102.22(4)	C1	C2	H2	119.9
O1	Sr01	P2	106.48(4)	C3	C2	C1	120.2(2)
O1	Sr01	O6	78.66(5)	C3	C2	H2	119.9
O1	Sr01	O3	126.92(5)	C13	C18	H18	119.2
O1	Sr01	O2	79.21(5)	C17	C18	C13	121.6(2)
O1	Sr01	O5	130.96(5)	C17	C18	H18	119.2
O1	Sr01	O5	134.68(5)	C21	C20	C15	128.5(2)
O5	Sr01	Sr01	42.84(4)	C21	C20	C19	119.2(3)
O5	Sr01	Sr01	39.42(3)	C19	C20	C15	112.3(2)
O5	Sr01	Sr02	110.71(4)	C18	C17	H17	120.8
O5	Sr01	Sr02	110.64(3)	C18	C17	C16	118.3(2)
O5	Sr01	Sr02	69.55(4)	C16	C17	H17	120.8
O5	Sr01	Sr02	121.47(3)	C2	C3	C4	119.0(2)
O5	Sr01	Sr02	153.55(4)	C2	C3	C7	128.9(3)
O5	Sr01	Sr02	71.28(3)	C4	C3	C7	112.1(2)
O5	Sr01	P1	90.98(4)	C1	C6	H6	119.4
O5	Sr01	P1	108.89(4)	C5	C6	C1	121.3(2)
O5	Sr01	P2	28.21(3)	C5	C6	H6	119.4
O5	Sr01	P2	105.17(4)	C20	C21	H21	120.2
O5	Sr01	O6	129.04(5)	C22	C21	C20	119.6(3)
O5	Sr01	O3	81.49(5)	C22	C21	H21	120.2
O5	Sr01	O2	95.87(5)	C15	C16	S2	112.1(2)
O5	Sr01	O2	136.92(5)	C17	C16	S2	126.6(2)
O5	Sr01	O5	82.26(5)	C17	C16	C15	121.3(2)
Sr01	Sr02	Sr01	90.415(4)	C6	C5	H5	120.6
Sr01	Sr02	Sr01	90.396(4)	C6	C5	C4	118.7(3)
Sr01	Sr02	Sr01	178.059(6)	C4	C5	H5	120.6
Sr01	Sr02	Sr02	157.278(9)	C21	C22	H22	119.7
Sr02	Sr02	Sr01	89.628(5)	C21	C22	C23	120.5(3)
Sr02	Sr02	Sr01	88.943(5)	C23	C22	H22	119.7
P1	Sr02	Sr01	63.347(10)	C20	C19	S2	112.2(2)
P1	Sr02	Sr01	48.009(10)	C24	C19	S2	126.6(2)
P1	Sr02	Sr01	131.066(11)	C24	C19	C20	121.2(3)
P1	Sr02	Sr02	100.266(11)	C3	C4	S1	112.2(2)
P1	Sr02	P2	95.312(14)	C5	C4	S1	126.4(2)
P2	Sr02	Sr01	101.622(10)	C5	C4	C3	121.5(2)
P2	Sr02	Sr01	47.839(9)	C12	C7	C3	128.6(3)
P2	Sr02	Sr01	130.245(10)	C12	C7	C8	119.6(3)
P2	Sr02	Sr02	62.500(10)	C8	C7	C3	111.7(3)
O6	Sr02	Sr01	145.02(4)	C7	C12	H12	120.2
O6	Sr02	Sr01	77.85(4)	C7	C12	C11	119.5(4)

O6	Sr02	Sr01	33.65(4)	C11	C12	H12	120.2
O6	Sr02	Sr02	89.84(4)	C19	C24	H24	120.6
O6	Sr02	P1	98.04(4)	C23	C24	C19	118.7(3)
O6	Sr02	P2	28.27(4)	C23	C24	H24	120.6
O6	Sr02	O4	56.34(5)	C22	C23	H23	119.6
O6	Sr02	O3	112.74(5)	C24	C23	C22	120.8(3)
O6	Sr02	O1	80.90(5)	C24	C23	H23	119.6
O4	Sr02	Sr01	122.95(3)	C7	C8	S1	112.4(2)
O4	Sr02	Sr01	70.49(3)	C9	C8	S1	126.7(3)
O4	Sr02	Sr01	107.60(3)	C9	C8	C7	120.9(4)
O4	Sr02	Sr01	155.24(4)	C12	C11	H11	119.9
O4	Sr02	Sr01	110.73(4)	C10	C11	C12	120.1(4)
O4	Sr02	Sr01	68.89(4)	C10	C11	H11	119.9
O4	Sr02	Sr02	36.90(3)	C11	C10	H10	119.4
O4	Sr02	Sr02	40.95(4)	C9	C10	C11	121.3(3)
O4	Sr02	P1	89.40(4)	C9	C10	H10	119.4
O4	Sr02	P1	107.55(4)	C8	C9	H9	120.7
O4	Sr02	P2	28.11(3)	C10	C9	C8	118.5(4)
O4	Sr02	P2	102.18(4)	C10	C9	H9	120.7
O4	Sr02	O6	126.91(5)	H7A	O7	H7B	104.4
O4	Sr02	O4	77.85(5)	H8A	O8	H8B	104.5
O4	Sr02	O3	79.38(5)	O1	Sr02	O4	98.24(5)
O4	Sr02	O2	132.08(5)	Sr02	P1	Sr01	84.524(14)
O4	Sr02	O1	135.54(5)	O3	P1	Sr01	52.28(6)
O3	Sr02	Sr01	33.71(3)	O3	P1	Sr02	54.32(6)
O3	Sr02	Sr01	144.51(4)	O3	P1	C1	107.04(10)
O3	Sr02	Sr01	90.91(3)	O2	P1	Sr01	56.72(6)
O3	Sr02	Sr02	76.18(3)	O2	P1	Sr02	126.96(7)
O3	Sr02	P1	28.50(4)	O2	P1	O3	108.40(9)
O3	Sr02	P2	97.33(4)	O2	P1	C1	109.49(10)
O3	Sr02	O4	79.19(5)	O1	P1	Sr01	122.48(6)
O3	Sr02	O1	56.65(5)	O1	P1	Sr02	54.98(6)
O2	Sr02	Sr01	42.49(4)	O1	P1	O3	109.24(9)
O2	Sr02	Sr01	70.14(4)	O1	P1	O2	114.56(9)
O2	Sr02	Sr01	111.58(4)	O1	P1	C1	107.86(10)
O2	Sr02	Sr02	154.76(4)	C1	P1	Sr01	129.20(8)
O2	Sr02	P1	104.40(4)	C1	P1	Sr02	123.37(7)
O2	Sr02	P2	109.42(4)	Sr02	P2	Sr01	84.476(13)
O2	Sr02	O6	81.56(5)	O6	P2	Sr01	52.80(6)
O2	Sr02	O4	137.32(5)	O6	P2	Sr02	53.08(6)
O2	Sr02	O3	129.02(5)	O6	P2	C13	106.59(10)
O2	Sr02	O1	79.88(5)	O4	P2	Sr01	124.00(7)
O1	Sr02	Sr01	37.40(3)	O1	Sr02	Sr02	122.31(3)
O1	Sr02	Sr01	70.43(3)	O1	Sr02	P1	28.18(3)
O1	Sr02	Sr01	109.30(3)	O1	Sr02	P2	90.61(3)

Ba-4DBZ							
Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)	Atomes 1	Atomes 2	Atomes 3	Angles (°)
Ba1	Ba1	Ba1	159.867(8)	P1	O2	Ba1	98.30(10)
Ba1	Ba1	Ba1	89.034(5)	P1	O2	Ba1	96.57(10)
Ba1	Ba1	Ba1	179.867(6)	C2	C1	P1	120.1(2)
Ba1	Ba1	Ba1	90.835(5)	C2	C1	C6	119.1(3)
Ba1	Ba1	Ba1	90.968(5)	C6	C1	P1	120.8(2)
Ba1	Ba1	Ba1	89.163(5)	C1	C2	H2	120.0
P1	Ba1	Ba1	62.041(11)	C1	C2	C3	120.0(3)
P1	Ba1	Ba1	48.022(11)	C3	C2	H2	120.0
P1	Ba1	Ba1	60.949(11)	C1	C6	H6	119.1
P1	Ba1	Ba1	104.075(12)	C5	C6	C1	121.8(3)
P1	Ba1	Ba1	132.666(11)	C5	C6	H6	119.1
P1	Ba1	Ba1	47.265(11)	C2	C3	C8	128.6(3)
P1	Ba1	Ba1	105.439(12)	C4	C3	C2	119.3(3)
P1	Ba1	Ba1	132.044(11)	C4	C3	C8	112.0(3)
P1	Ba1	P1	100.611(18)	C9	C8	C3	129.2(3)
O3	Ba1	Ba1	123.19(4)	C9	C8	C7	118.8(3)
O3	Ba1	Ba1	40.77(4)	C7	C8	C3	112.0(3)
O3	Ba1	Ba1	109.47(4)	C8	C9	H9	120.5
O3	Ba1	Ba1	109.86(4)	C10	C9	C8	119.0(4)
O3	Ba1	Ba1	70.41(4)	C10	C9	H9	120.5
O3	Ba1	Ba1	38.25(4)	C6	C5	H5	120.9
O3	Ba1	Ba1	155.70(4)	C6	C5	C4	118.2(3)
O3	Ba1	Ba1	70.04(4)	C4	C5	H5	120.9
O3	Ba1	P1	26.39(4)	C3	C4	S1	112.6(3)
O3	Ba1	P1	110.95(4)	C5	C4	S1	125.9(3)
O3	Ba1	P1	100.08(4)	C5	C4	C3	121.5(3)
O3	Ba1	P1	93.51(4)	C8	C7	S1	112.1(3)
O3	Ba1	O3	79.02(6)	C8	C7	C12	121.3(4)
O3	Ba1	O1	136.29(6)	C12	C7	S1	126.6(4)
O3	Ba1	O2	85.02(6)	C9	C10	H10	119.3
O3	Ba1	O2	124.65(6)	C11	C10	C9	121.3(5)
O1	Ba1	Ba1	67.68(4)	C11	C10	H10	119.3
O1	Ba1	Ba1	115.29(4)	C7	C12	H12	120.7
O1	Ba1	Ba1	38.58(4)	C11	C12	C7	118.6(4)
O1	Ba1	Ba1	151.80(4)	C11	C12	H12	120.7
O1	Ba1	Ba1	36.35(4)	C10	C11	H11	119.5
O1	Ba1	Ba1	128.04(4)	C12	C11	C10	121.0(4)
O1	Ba1	Ba1	112.43(4)	C12	C11	H11	119.5
O1	Ba1	Ba1	64.84(4)	H5A	O5	H5B	104.4
O1	Ba1	P1	26.43(4)	H4A	O4	H4B	104.5
O1	Ba1	P1	99.12(4)	O1	P1	Ba1	53.93(7)
O1	Ba1	P1	103.27(4)	O1	P1	Ba1	118.60(8)

O1	Ba1	P1	100.27(4)	O1	P1	O3	114.08(11)
O1	Ba1	O3	136.42(6)	O1	P1	O2	110.32(12)
O1	Ba1	O3	103.95(6)	O1	P1	C1	106.52(12)
O1	Ba1	O3	129.65(6)	O2	P1	Ba1	55.16(9)
O1	Ba1	O1	74.92(6)	O2	P1	Ba1	56.43(9)
O1	Ba1	O2	77.79(6)	O2	P1	C1	109.65(13)
O1	Ba1	O2	53.41(6)	C1	P1	Ba1	134.87(10)
O1	Ba1	O2	126.33(6)	C1	P1	Ba1	124.73(10)
O1	Ba1	O2	85.46(6)	C4	S1	C7	91.24(18)
O2	Ba1	Ba1	80.95(4)	Ba1	O3	Ba1	100.98(6)
O2	Ba1	Ba1	143.91(5)	P1	O3	Ba1	138.21(12)
O2	Ba1	Ba1	79.58(4)	P1	O3	Ba1	97.60(9)
O2	Ba1	Ba1	36.10(5)	Ba1	O1	Ba1	105.08(6)
O2	Ba1	Ba1	88.78(4)	P1	O1	Ba1	99.64(9)
O2	Ba1	Ba1	36.14(5)	P1	O1	Ba1	150.15(12)
O2	Ba1	Ba1	143.84(5)	Ba1	O2	Ba1	107.77(8)
O2	Ba1	Ba1	87.23(4)	O2	Ba1	O2	108.32(8)
O2	Ba1	P1	27.00(4)	Ba1	P1	Ba1	84.712(15)
O2	Ba1	P1	98.64(5)	O3	P1	Ba1	128.51(8)
O2	Ba1	P1	98.03(5)	O3	P1	Ba1	56.01(8)
O2	Ba1	P1	26.54(4)	O3	P1	O2	109.36(12)
O2	Ba1	O3	81.14(6)	O3	P1	C1	106.75(12)
O2	Ba1	O3	52.30(6)				

B. Pattern matching

1. 2F

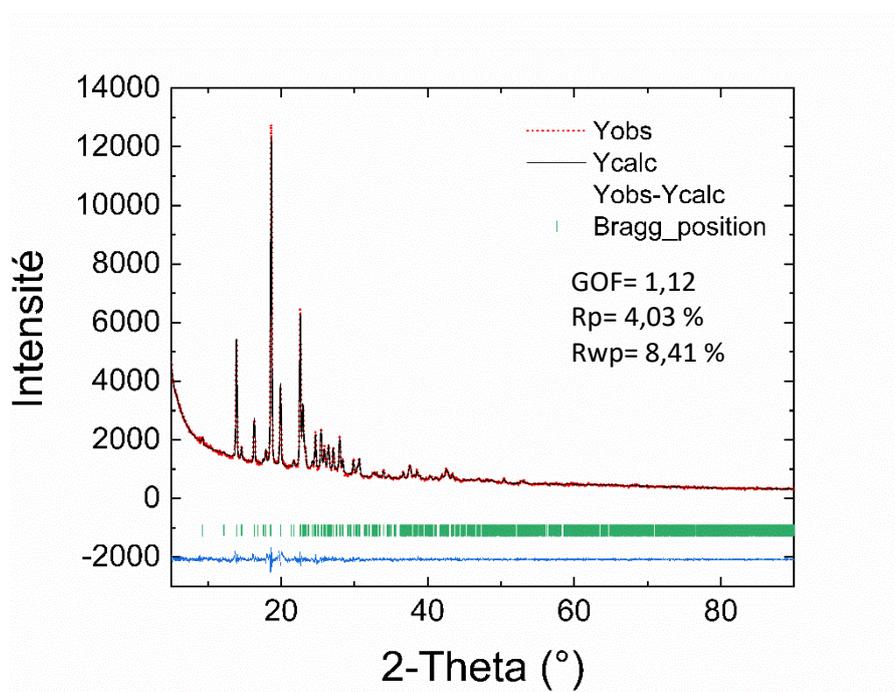


Figure 145°: Diagramme de rayons X poudre du matériau 2F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

2. 2FMM

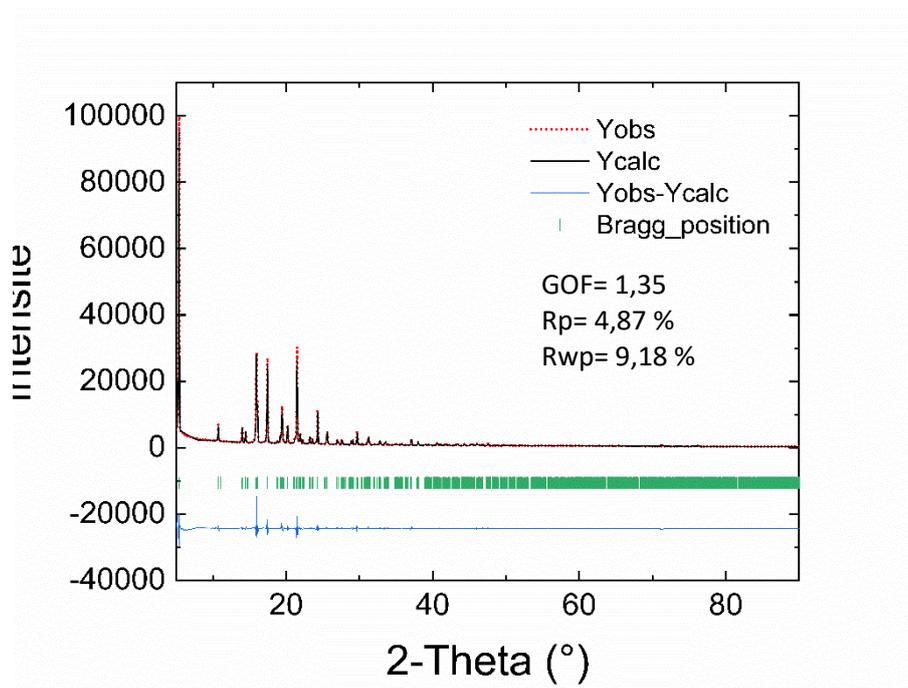


Figure 146°: Diagramme de rayons X poudre du matériau 2FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

3. 4DBZ

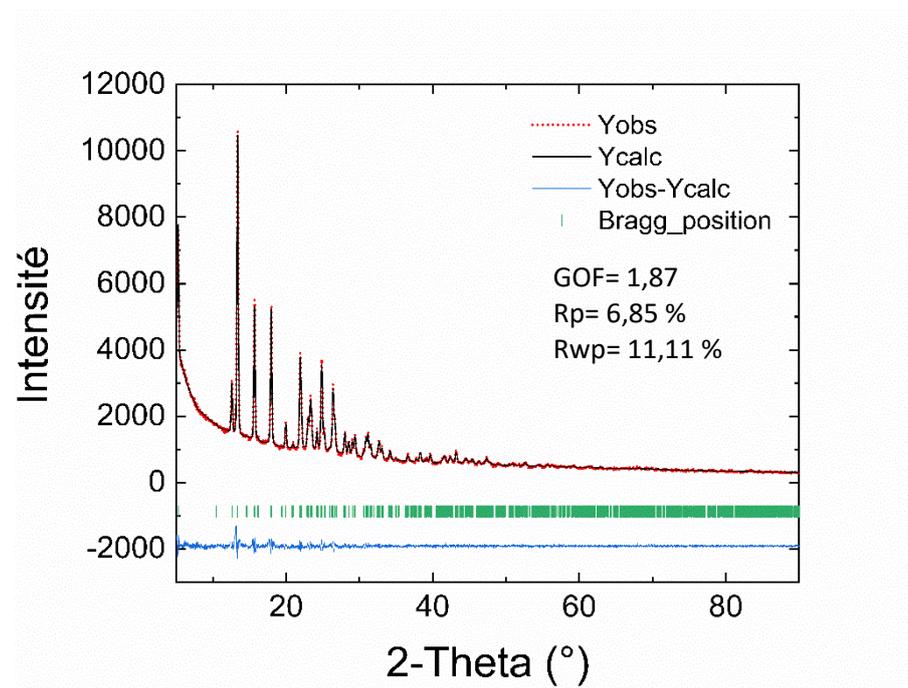


Figure 147°: Diagramme de rayons X poudre du matériau 4DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

4. Mg-2F

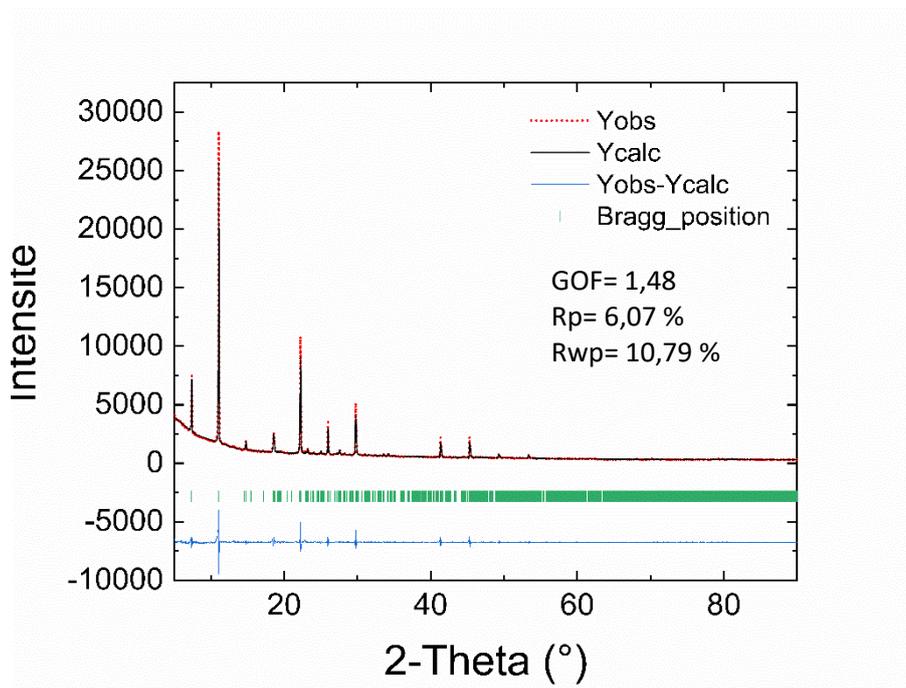


Figure 148°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Mg-2F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

5. Ca-2F

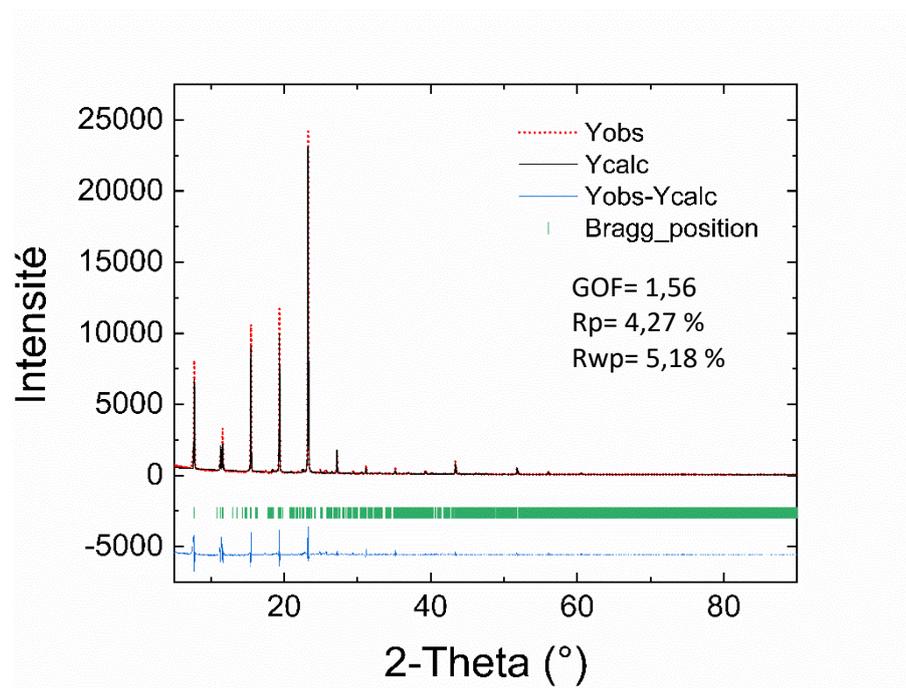


Figure 149°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ca-2F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

6. Sr-2F

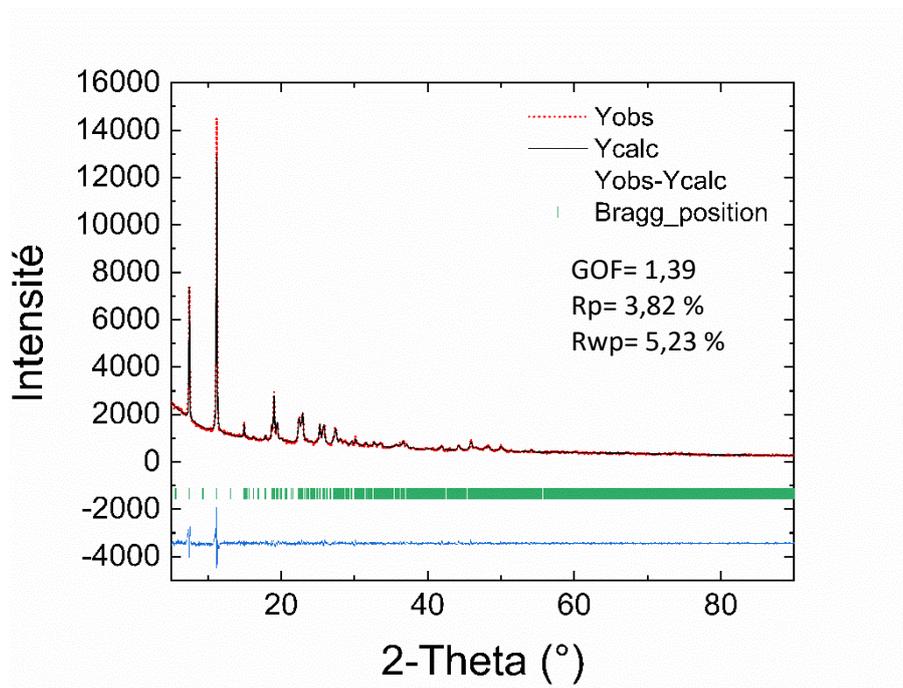


Figure 150°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Sr-2F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

7. Ba-2F

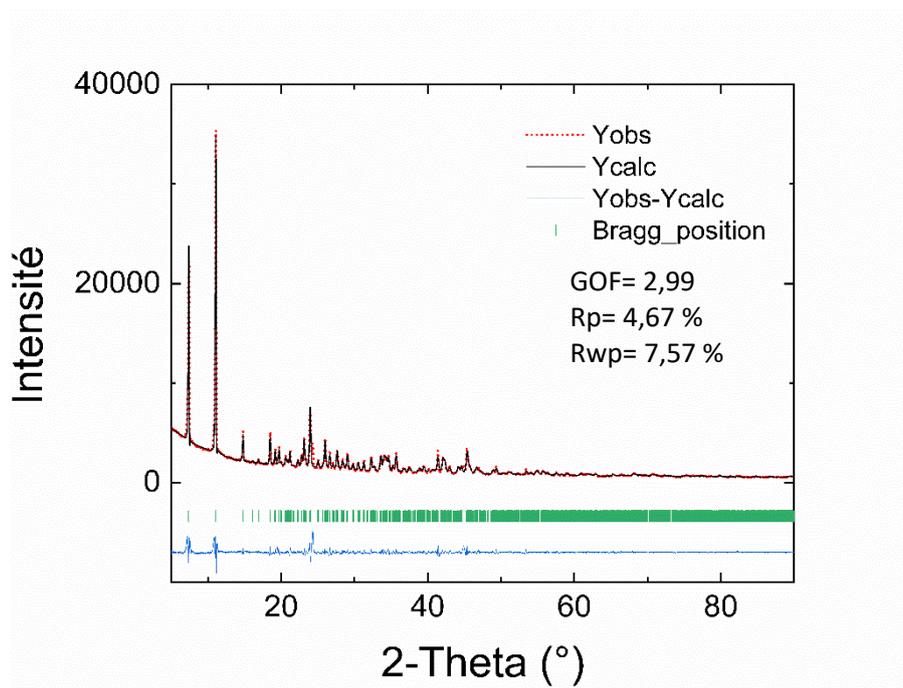


Figure 151°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ba-2F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

8. Mg-9F

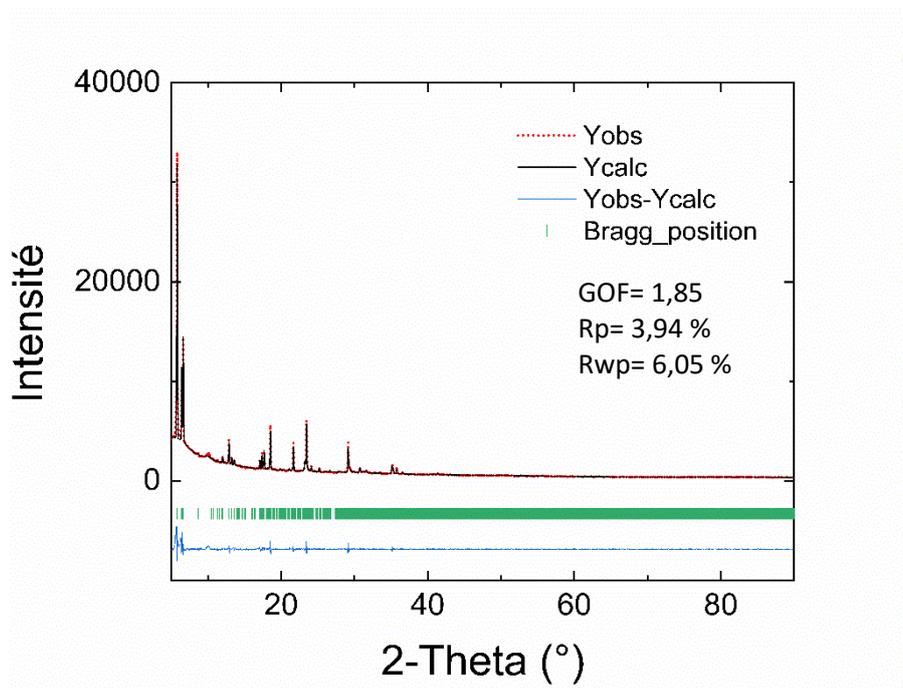


Figure 152°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Mg-9F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

9. Ca-9F

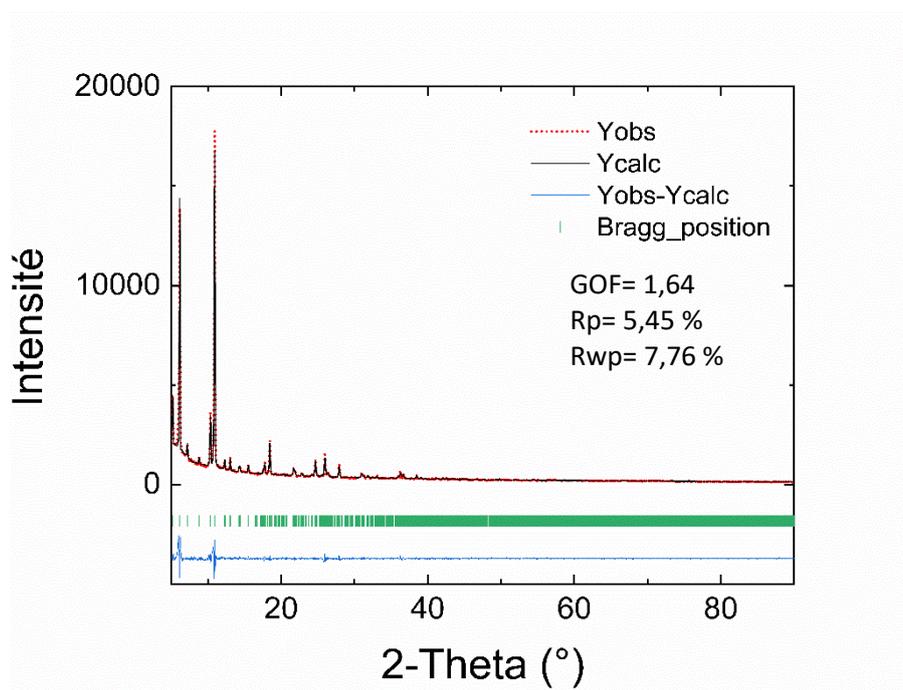


Figure 153°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ca-9F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

10. Sr-9F

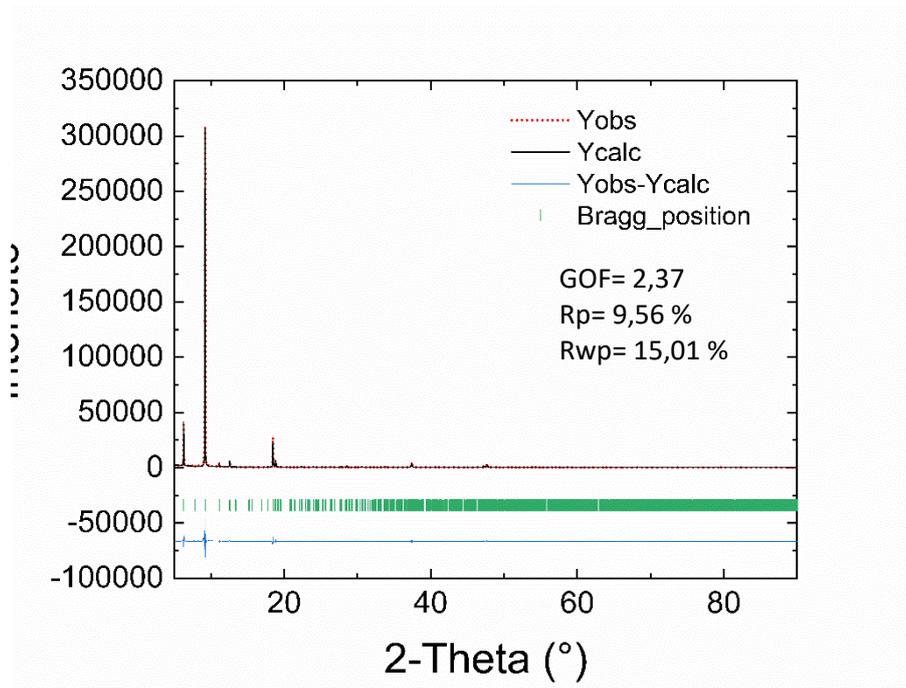


Figure 154°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Sr-9F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

11. Ba-9F

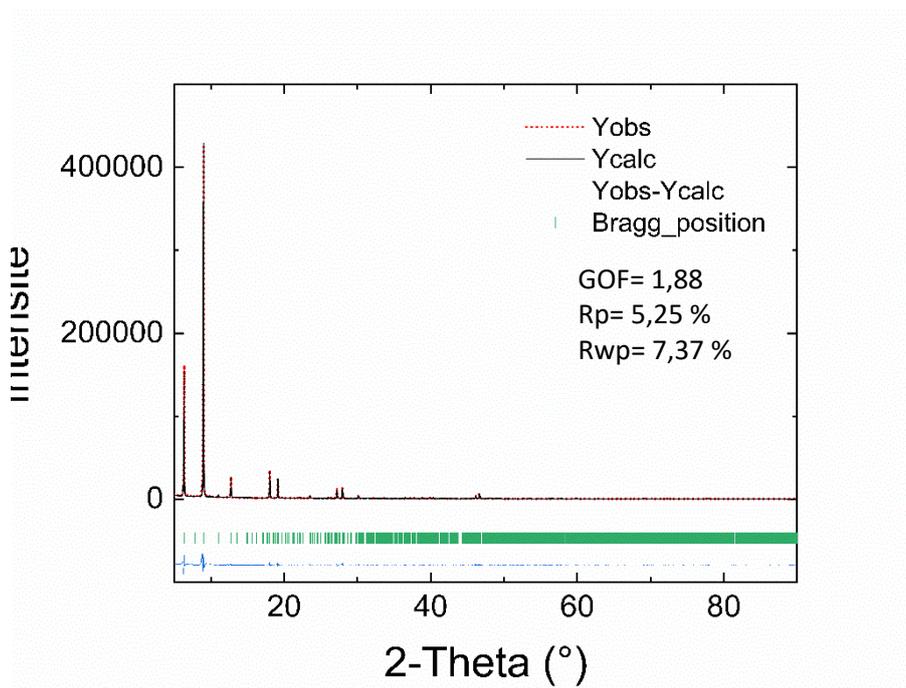


Figure 155°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ba-9F (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

12. Sr-2FMM

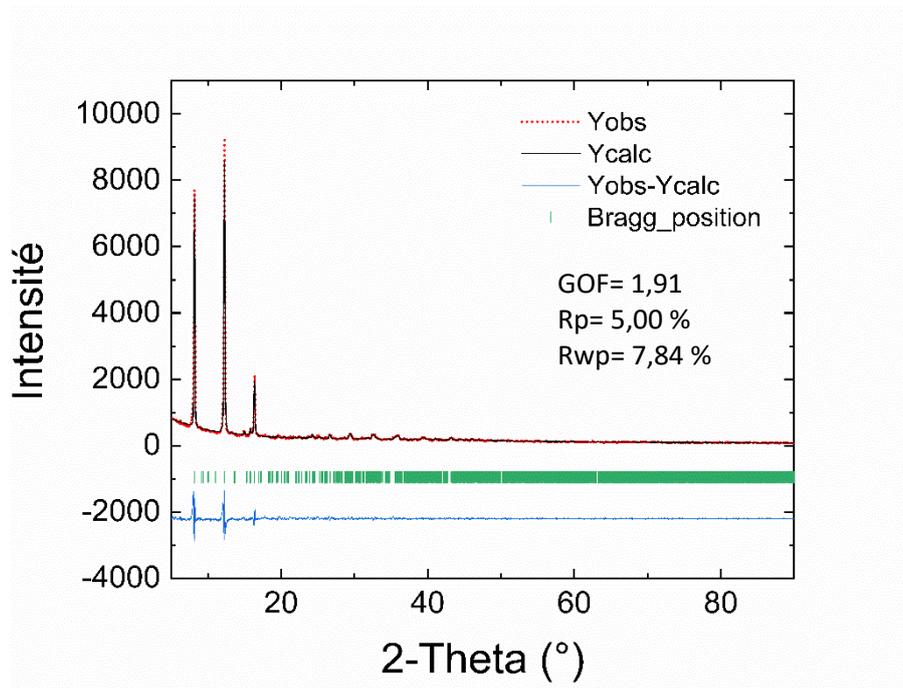


Figure 156°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Sr-2FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

13. Ba-2FMM

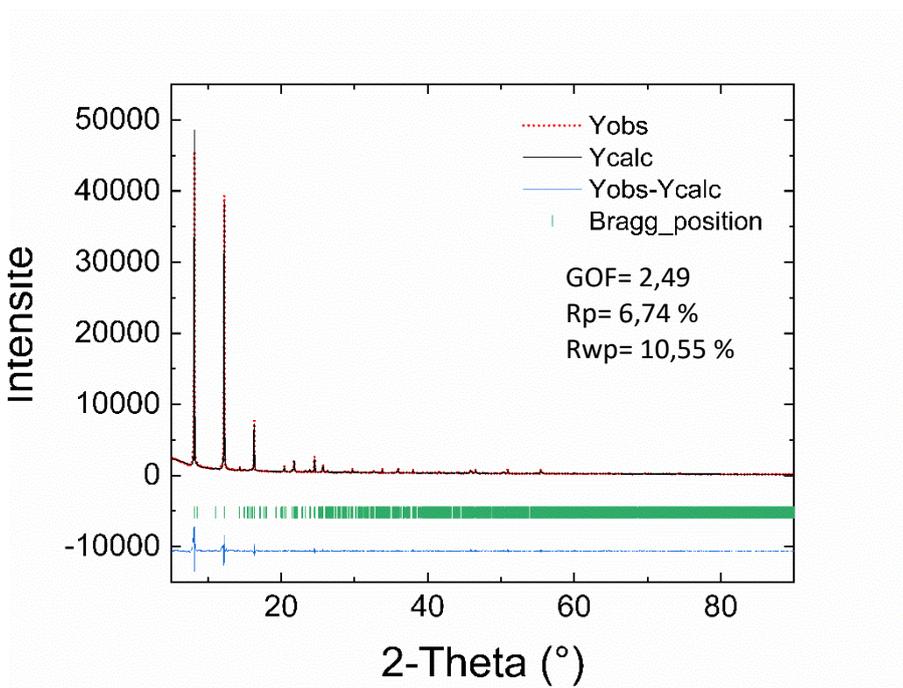


Figure 157°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ba-2FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

14. Mg-4DBZ

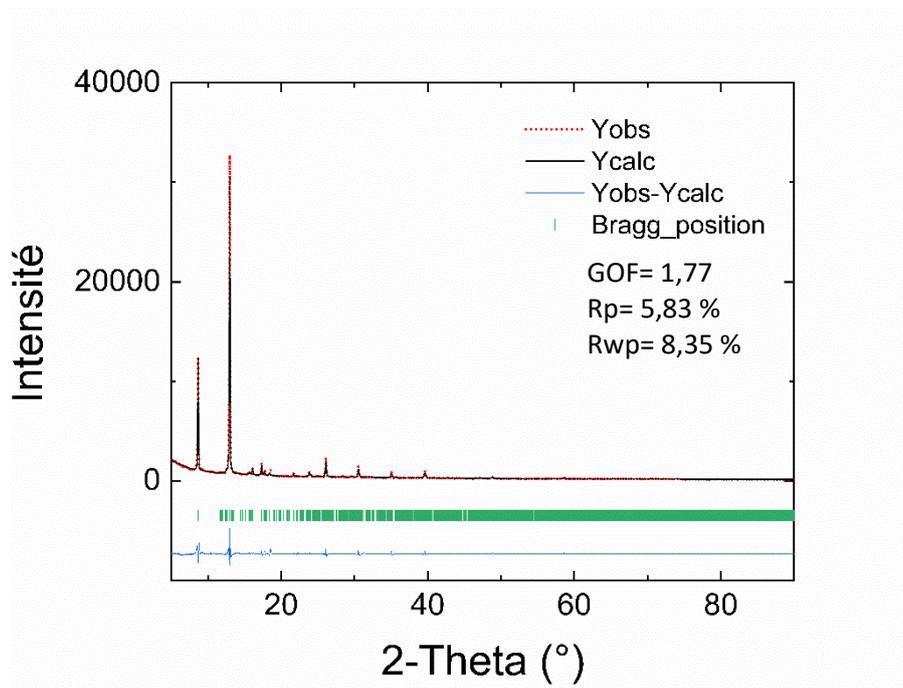


Figure 158°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Mg-4DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

15. Ca-4DBZ

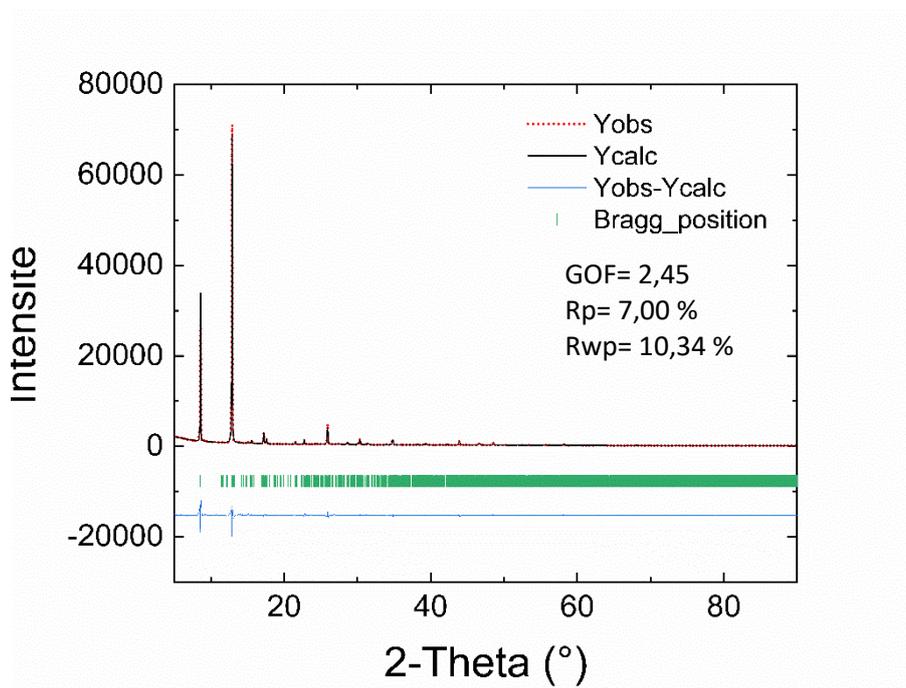


Figure 159°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ca-4DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

16. Sr-4DBZ

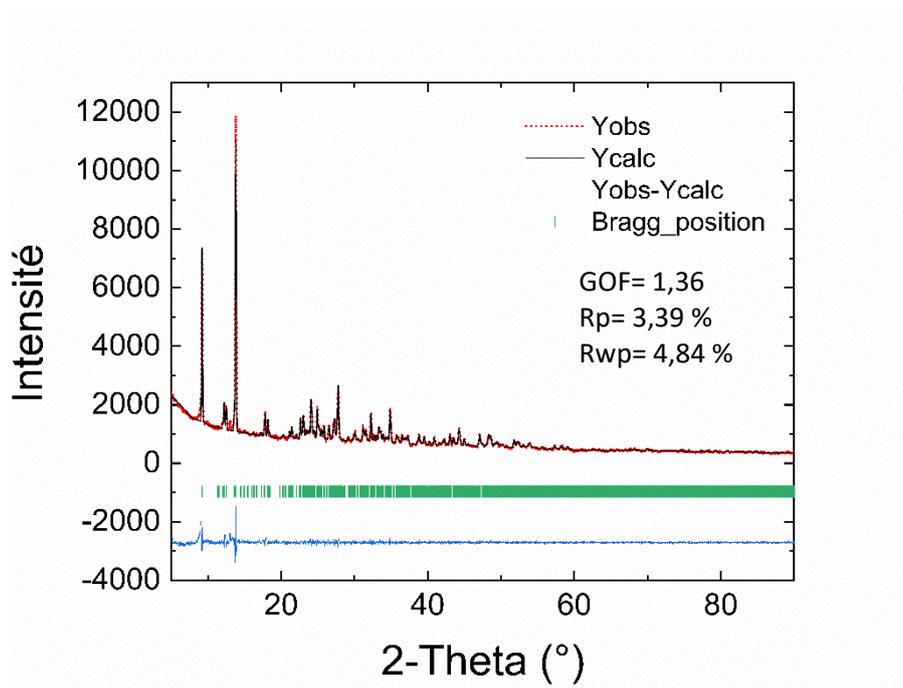


Figure 160°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Sr-4DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

17. Ba-4DBZ

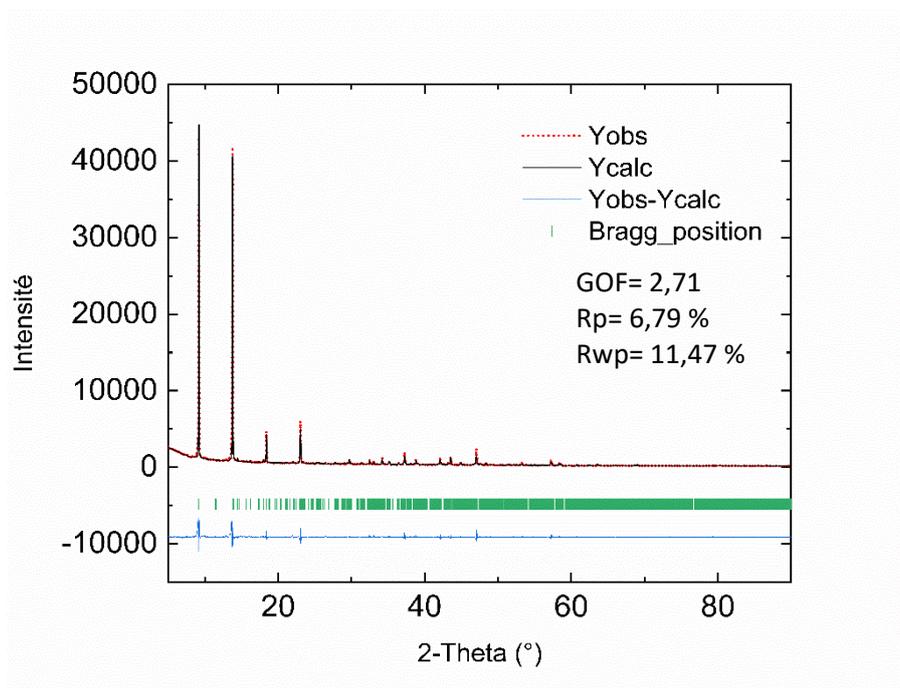


Figure 161°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ba-4DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

C. Analyse par diffraction des rayons X des résidus ATG

1. Mg-2F

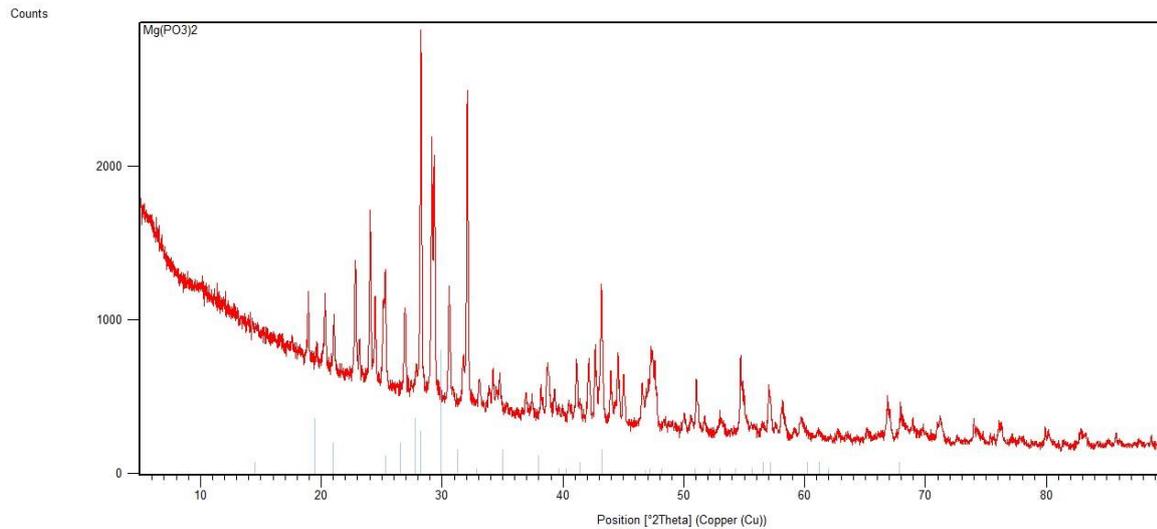


Figure 162°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$

2. Ca-2F

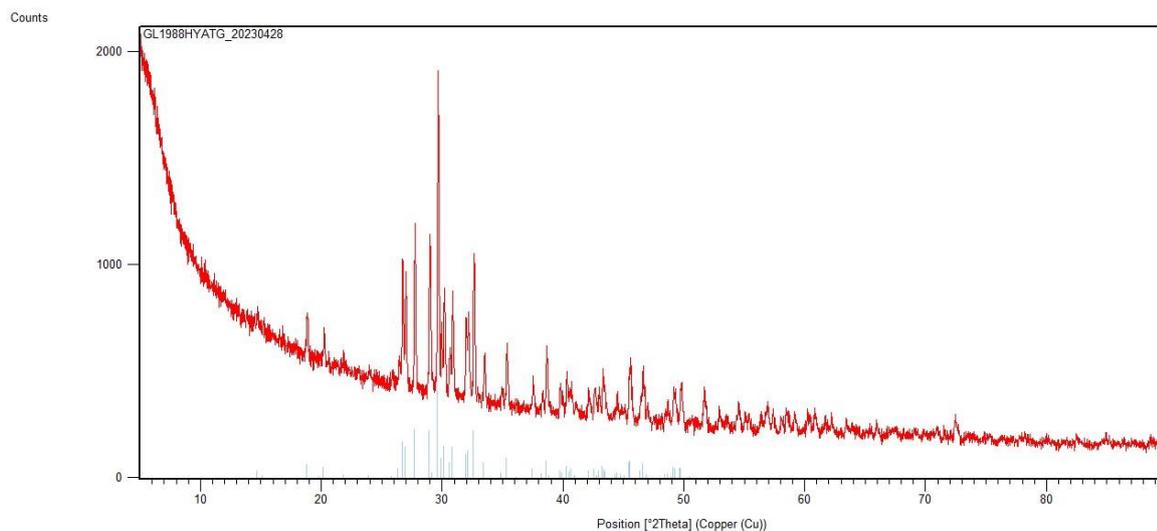


Figure 163°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

3. Sr-2F

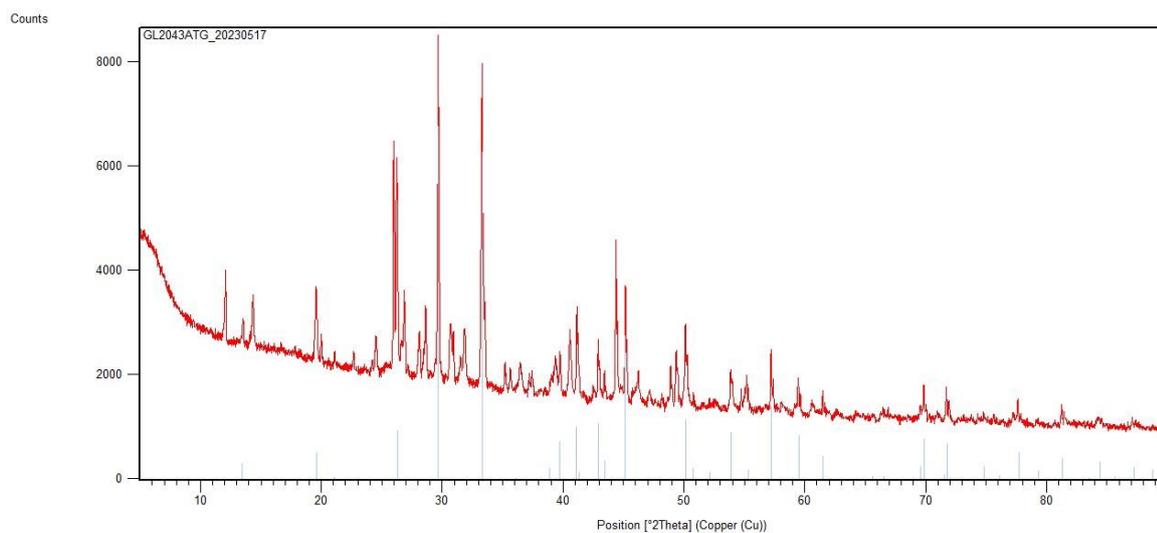


Figure 164°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à Sr₂P₂O₇

4. Ba-2F

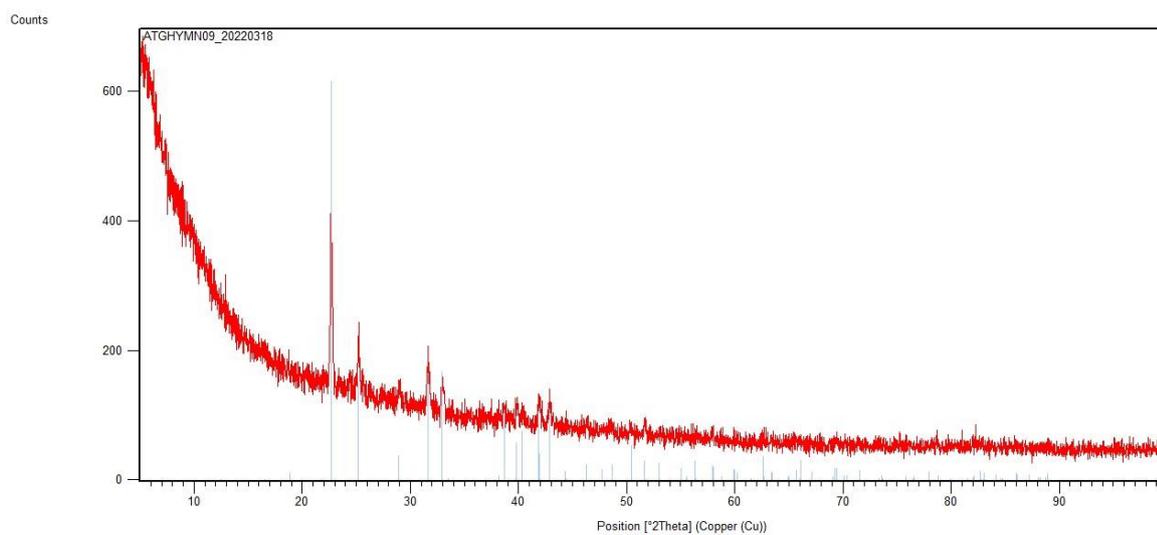


Figure 165°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à Ba₂P₂O₇

5. Mg-9F

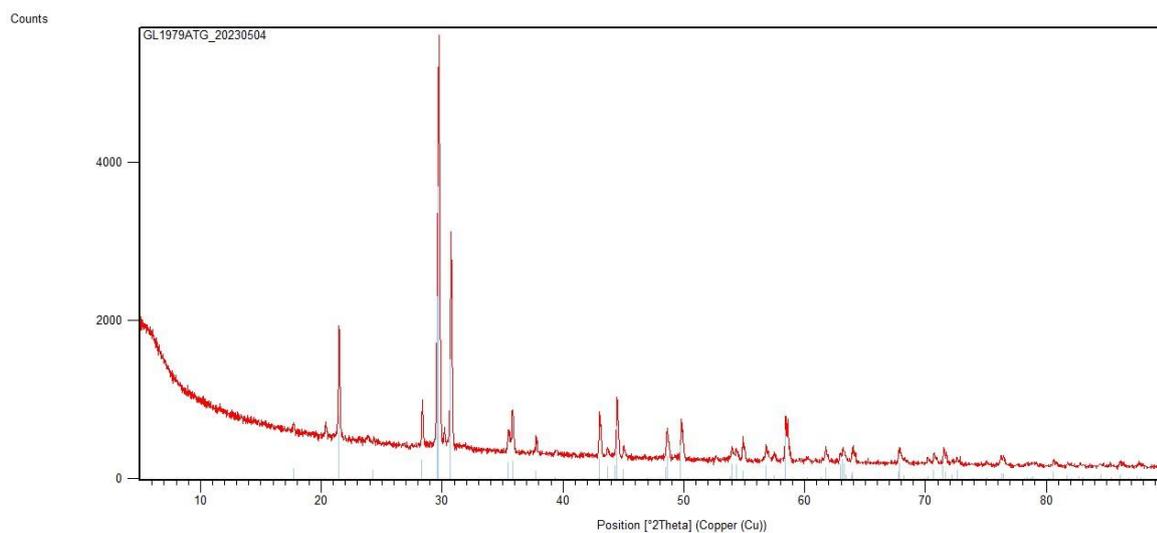


Figure 166°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Mg_2P_2O_7$

6. Ca-9F

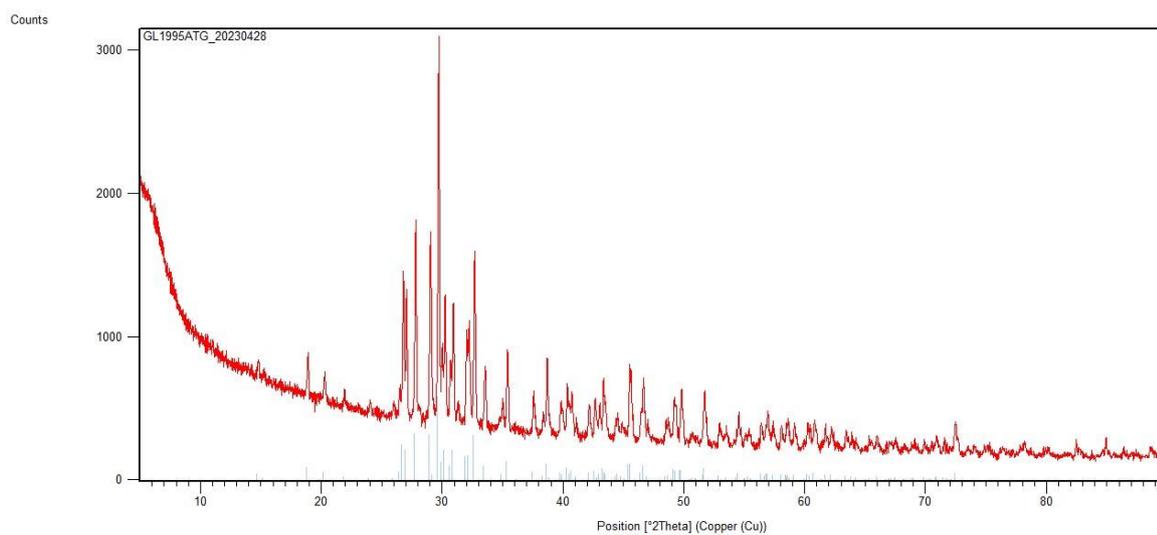


Figure 167°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Ca_2P_2O_7$

7. Sr-9F

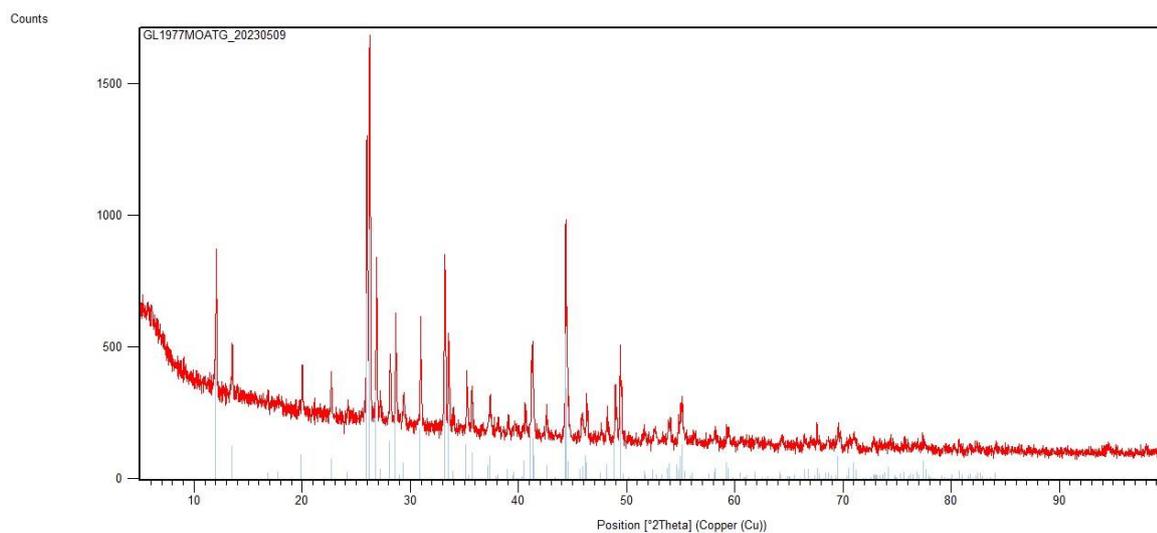


Figure 168°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Sr_2P_2O_7$

8. Ba-9F

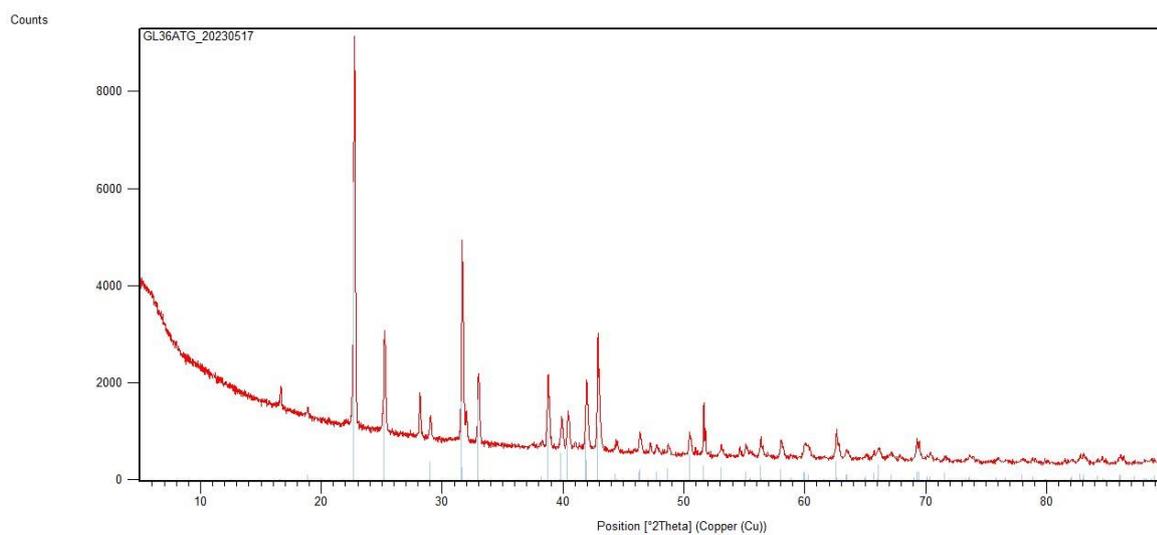


Figure 169°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Ba_2P_2O_7$

9. Sr-2FMM

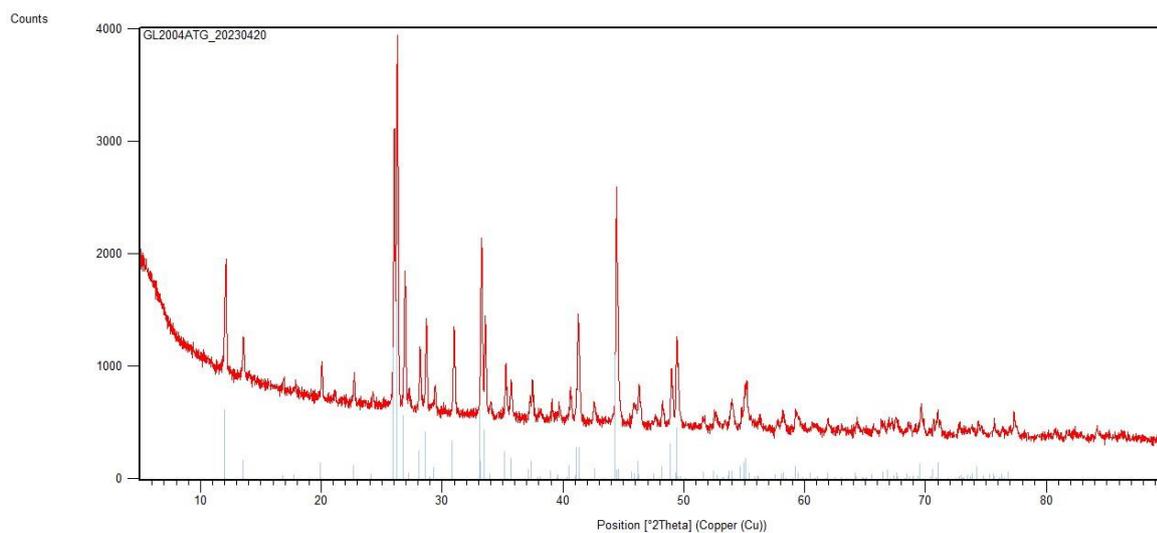


Figure 170°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à Sr₂P₂O₇

10. Ba-2FMM

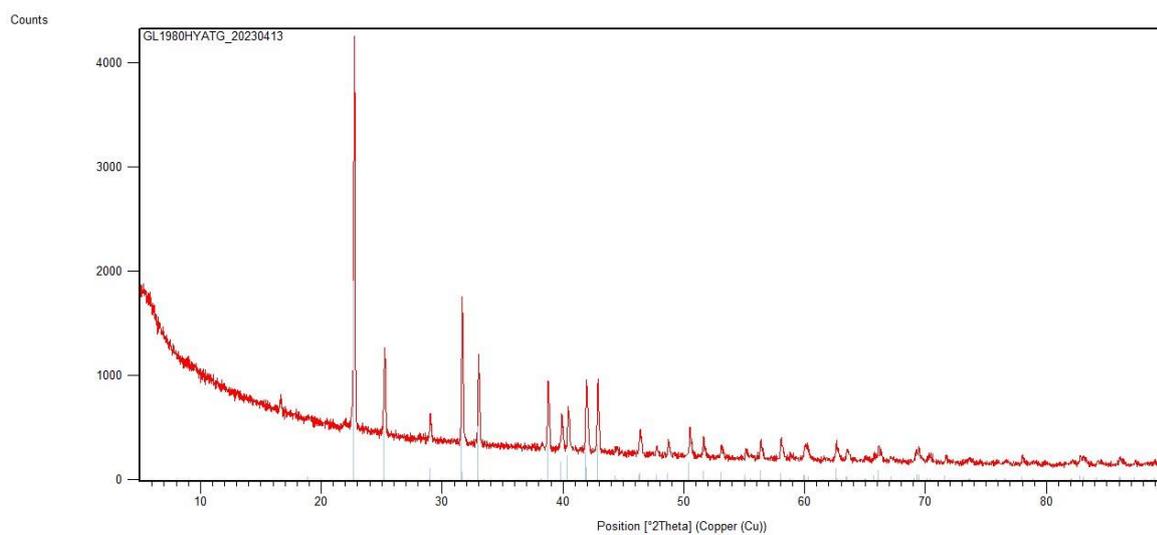


Figure 171°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à Ba₂P₂O₇

11. Mg-4DBZ

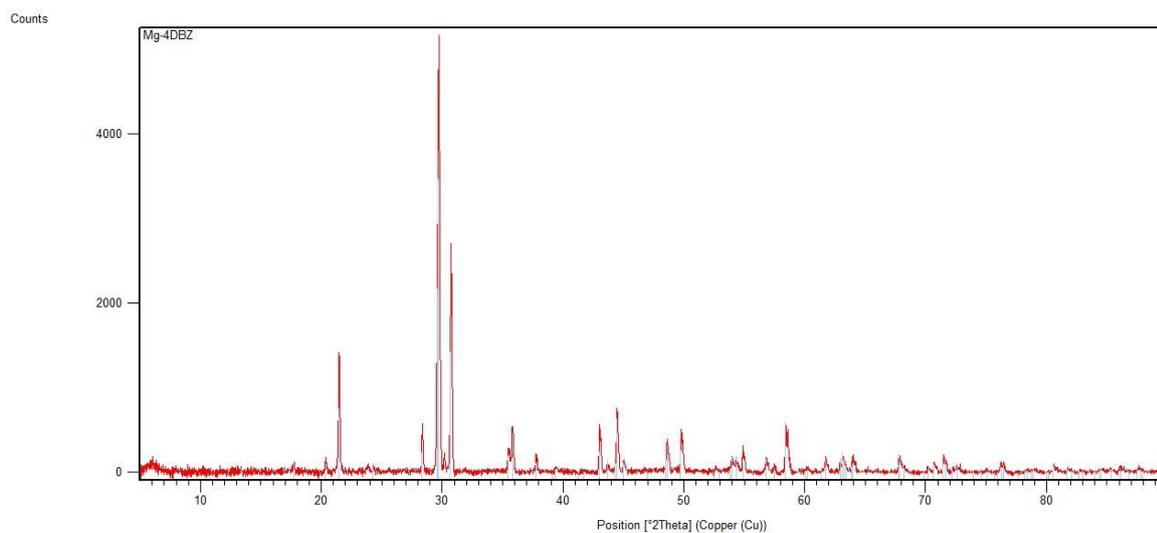


Figure 172°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Mg_2P_2O_7$

12. Ca-4DBZ

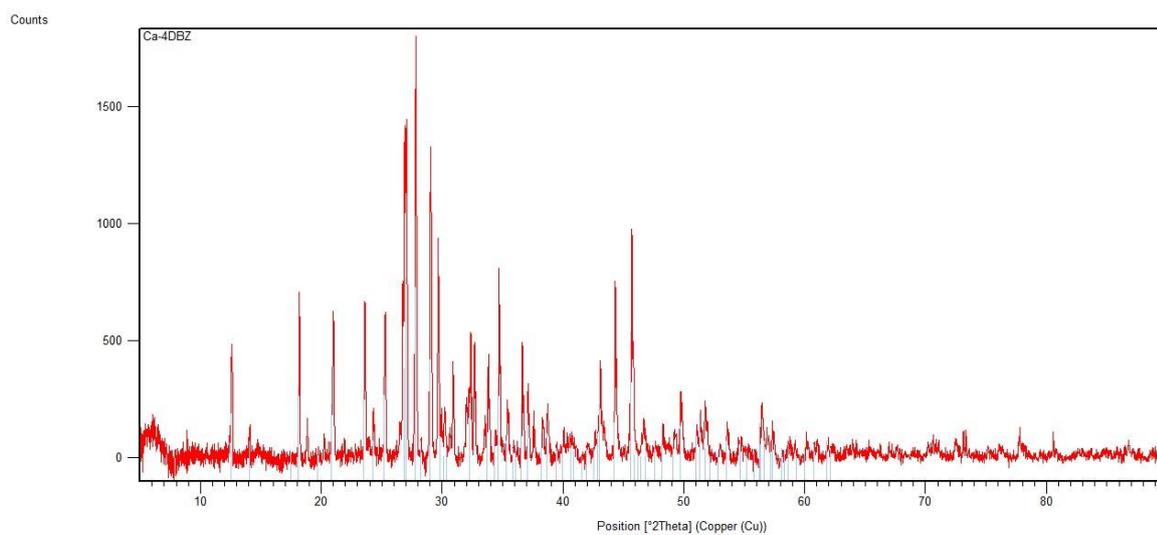


Figure 173°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Ca_2P_2O_7$

13. Sr-4DBZ

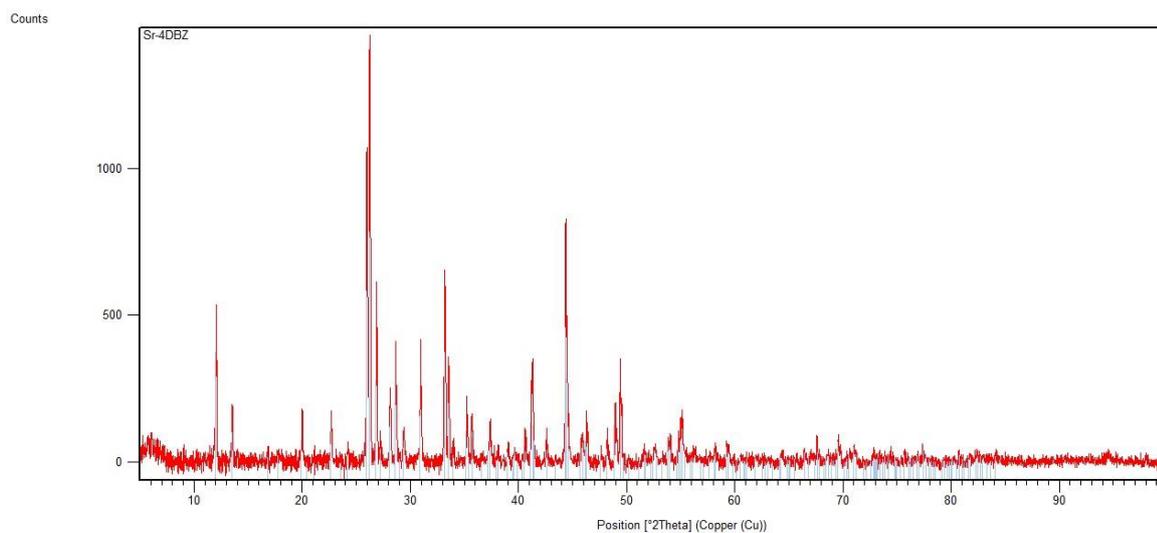


Figure 174: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Sr_2P_2O_7$

14. Ba-4DBZ

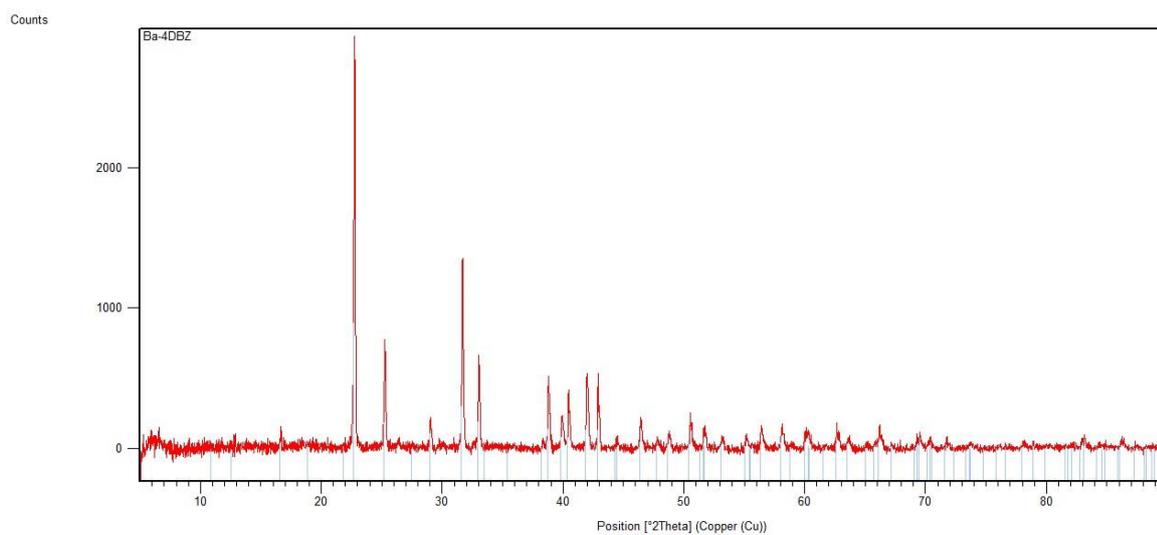


Figure 175: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Ba_2P_2O_7$

Annexe 2

A. Données cristallographiques

1. Coordonnées atomiques des matériaux

a. Mg-2,7FMM

Atomes	Atomes type	x/a	y/b	z/c	Uiso	Occupation
P1	P	0.92551(2)	0.66446(2)	0.52018(4)	0.01706(10)	1
P2	P	0.16523(2)	0.64698(2)	0.17191(4)	0.01757(10)	1
Mg1	Mg	1.01831(3)	0.57371(3)	0.26269(6)	0.01928(12)	1
Mg2	Mg	0.05157(3)	0.73341(3)	-0.15106(6)	0.02053(12)	1
O1	O	0.94139(7)	0.59926(6)	0.42128(13)	0.0215(2)	1
O5	O	0.13206(8)	0.56883(6)	0.13716(13)	0.0227(2)	1
O6	O	0.10188(7)	0.67717(6)	0.27960(14)	0.0222(2)	1
O3	O	0.98336(8)	0.65840(6)	0.70125(13)	0.0243(2)	1
O2	O	0.95007(8)	0.73601(6)	0.45005(15)	0.0263(2)	1
O4	O	0.15620(8)	0.69007(7)	0.01586(15)	0.0302(3)	1
C12	C	0.29188(10)	0.65073(8)	0.28814(19)	0.0216(3)	1
C1	C	0.79696(10)	0.66591(8)	0.51115(18)	0.0210(3)	1
C4	C	0.59789(11)	0.67093(9)	0.4922(2)	0.0249(3)	1
C10	C	0.46021(11)	0.62162(9)	0.3083(2)	0.0246(3)	1
C11	C	0.36166(11)	0.61305(9)	0.2293(2)	0.0252(3)	1
H11	H	0.341885	0.582659	0.138236	0.030	1
C3	C	0.63207(11)	0.62801(8)	0.38240(19)	0.0239(3)	1
C2	C	0.73058(11)	0.62541(8)	0.39022(19)	0.0238(3)	1
H2	H	0.752621	0.597116	0.316089	0.029	1
C7	C	0.54797(11)	0.58799(9)	0.2640(2)	0.0278(3)	1
C6	C	0.76264(11)	0.70739(10)	0.6230(2)	0.0290(3)	1
H6	H	0.807000	0.733553	0.704269	0.035	1
C15	C	0.49041(11)	0.66719(9)	0.44552(19)	0.0244(3)	1
C5	C	0.66364(12)	0.71022(10)	0.6149(2)	0.0314(4)	1
H5	H	0.641542	0.737860	0.690000	0.038	1
C14	C	0.42160(12)	0.70253(10)	0.5085(2)	0.0322(4)	1
H14	H	0.441417	0.731159	0.602563	0.039	1
C13	C	0.32262(11)	0.69427(10)	0.4282(2)	0.0296(4)	1
H13	H	0.276148	0.718161	0.468615	0.036	1
C8	C	0.55516(14)	0.50655(11)	0.3065(3)	0.0426(5)	1
H8A	H	0.562166	0.500380	0.422471	0.064	1
H8B	H	0.611001	0.486175	0.278896	0.064	1
H8C	H	0.496773	0.482447	0.244701	0.064	1
C9	C	0.54478(13)	0.60002(13)	0.0833(2)	0.0428(5)	1
H9A	H	0.487911	0.576672	0.014062	0.064	1
H9B	H	0.602651	0.580003	0.061890	0.064	1
H9C	H	0.541754	0.650966	0.060055	0.064	1
O7	O	0.91848(9)	0.62288(7)	0.06433(15)	0.0317(3)	1
H7A	H	0.863395	0.598809	-0.007568	0.074(9)	1

H7B	H	0.914661	0.671468	0.023294	0.054(7)	1
O8	O	0.95727(9)	0.47675(6)	0.18285(14)	0.0290(3)	1
H8D	H	0.983951	0.431855	0.232268	0.067(9)	1
H8E	H	0.926725	0.464743	0.069895	0.055(7)	1
O9	O	1.12290(9)	0.52669(7)	0.46332(16)	0.0329(3)	1
H9D	H	1.107066	0.483081	0.512187	0.063(8)	1
H9E	H	1.166829	0.551908	0.552811	0.23(3)	1
O11	O	0.76050(14)	0.55628(9)	-0.1442(3)	0.0679(6)	1
H11A	H	0.791553	0.514643	-0.175504	0.109(13)	1
H11B	H	0.733666	0.581670	-0.245667	0.26(4)	1
O10	O	1.2308(4)	0.6165(4)	0.7339(6)	0.089(2)	1
H10A	H	1.188524	0.657893	0.717575	0.033(5)	1
H10B	H	1.238326	0.602925	0.846687	0.57(11)	1

b. Ca-2,7FMM

Atomes	Atomes type	x/a	y/b	z/c	Uiso	Occupation
Ca1	Ca	0.93965(2)	1.07309(4)	0.72137(2)	0.01968(10)	1
P2	P	0.11183(3)	0.54205(5)	0.60832(2)	0.02153(11)	1
P1	P	0.84613(2)	0.56676(5)	0.66820(2)	0.01897(11)	1
O5	O	0.91095(7)	0.40153(15)	0.70679(7)	0.0246(2)	1
O4	O	0.89297(8)	0.75651(16)	0.69657(7)	0.0284(3)	1
O9	O	0.06369(8)	0.35536(17)	0.57362(6)	0.0277(2)	1
O7	O	0.07662(9)	0.71119(17)	0.55154(8)	0.0329(3)	1
O6	O	0.82263(10)	0.5455(2)	0.58424(7)	0.0351(3)	1
O8	O	0.09801(9)	0.6006(2)	0.67626(7)	0.0377(3)	1
C4	C	0.54213(10)	0.4675(2)	0.67193(8)	0.0208(3)	1
C1	C	0.72771(10)	0.5387(2)	0.67361(8)	0.0211(3)	1
C12	C	0.24058(10)	0.5204(2)	0.62707(8)	0.0226(3)	1
C2	C	0.65038(10)	0.6593(2)	0.63314(9)	0.0230(3)	1
H2	H	0.661208	0.762053	0.607035	0.028	1
C3	C	0.55756(10)	0.6234(2)	0.63248(8)	0.0206(3)	1
C9	C	0.43864(10)	0.4633(2)	0.66161(8)	0.0212(3)	1
C10	C	0.38821(11)	0.3391(2)	0.69007(9)	0.0265(3)	1
H10	H	0.420203	0.237615	0.720005	0.032	1
C8	C	0.39099(11)	0.6157(2)	0.61583(8)	0.0216(3)	1
C7	C	0.46232(10)	0.7306(2)	0.59229(9)	0.0226(3)	1
C13	C	0.29166(11)	0.6443(2)	0.59836(8)	0.0231(3)	1
H13	H	0.259563	0.744852	0.567909	0.028	1
C6	C	0.71156(11)	0.3875(2)	0.71428(9)	0.0248(3)	1
H6A	H	0.763528	0.310509	0.742035	0.030	1
C5	C	0.61854(11)	0.3510(2)	0.71369(9)	0.0249(3)	1
H5	H	0.607891	0.250361	0.740785	0.030	1
C11	C	0.28918(11)	0.3691(2)	0.67306(9)	0.0278(3)	1

H11	H	0.254777	0.288140	0.692350	0.033	1
C14	C	0.46849(14)	0.9406(2)	0.61729(12)	0.0351(4)	1
H14A	H	0.484085	0.944616	0.668772	0.053	1
H14B	H	0.406900	1.002807	0.592810	0.053	1
H14C	H	0.518357	1.005985	0.605942	0.053	1
C15	C	0.43495(13)	0.7232(3)	0.50988(10)	0.0361(4)	1
H15A	H	0.486967	0.776844	0.497844	0.054	1
H15B	H	0.376424	0.796084	0.486401	0.054	1
H15C	H	0.424321	0.591924	0.493758	0.054	1
O3	O	0.85789(17)	0.8484(3)	0.51559(12)	0.0632(5)	1
H3A	H	0.898801	0.804206	0.490893	0.8(2)	1
H3B	H	0.793092	0.816033	0.483600	-0.001(3)	1
O1	O	1.01788(12)	1.0389(2)	0.63448(9)	0.0414(3)	1
H1A	H	1.056899	0.931660	0.631209	0.079(11)	1
H1B	H	1.046405	1.147383	0.619968	0.068(9)	1
O2	O	0.80233(13)	1.1082(3)	0.60224(10)	0.0592(5)	1
H2A	H	0.806195	1.021930	0.565643	0.079(11)	1
H2B	H	0.806640	1.233850	0.583700	0.14(2)	1
H6	H	0.832(2)	0.640(4)	0.5617(18)	0.052(8)	1
H7	H	0.038(3)	0.677(5)	0.512(2)	0.060(8)	1

c. Sr-2,7FMM

Atomes	Atomes type	x/a	y/b	z/c	Uiso	Occupation
Sr1	Sr	0.69887(3)	0.51072(2)	0.63247(2)	0.01839(9)	1
P1	P	0.14419(8)	0.56566(2)	0.56718(4)	0.01548(12)	1
O1	O	-0.0317(3)	0.55450(5)	0.47688(13)	0.0239(3)	1
O3	O	0.3692(3)	0.54521(5)	0.53354(13)	0.0228(3)	1
O2	O	0.0661(2)	0.54889(5)	0.68561(12)	0.0205(3)	1
C4	C	0.1048(3)	0.70866(7)	0.52435(17)	0.0181(4)	1
C5	C	0.2656(3)	0.72423(7)	0.60287(17)	0.0182(4)	1
C6	C	0.3883(4)	0.69236(7)	0.66707(19)	0.0230(4)	1
H6	H	0.495623	0.702762	0.718786	0.028	1
C2	C	0.1849(3)	0.62855(7)	0.57672(17)	0.0181(4)	1
C7	C	0.0012(5)	0.750000	0.4613(2)	0.0184(5)	1
C3	C	0.0625(3)	0.66092(7)	0.51178(17)	0.0200(4)	1
H3	H	-0.046110	0.650601	0.460689	0.024	1
C1	C	0.3485(4)	0.64480(8)	0.6530(2)	0.0230(4)	1
H1	H	0.431871	0.623241	0.694886	0.028	1
C8	C	0.0830(6)	0.750000	0.3361(3)	0.0295(7)	1
H8A	H	0.241694	0.753030	0.334933	0.044	0.5
H8B	H	0.017492	0.775883	0.295353	0.044	0.5
H8C	H	0.040986	0.721087	0.299501	0.044	0.5
C9	C	-0.2518(6)	0.750000	0.4675(3)	0.0307(7)	1

H9A	H	-0.307610	0.720675	0.438704	0.046	0.5
H9B	H	-0.309174	0.775272	0.421473	0.046	0.5
H9C	H	-0.297858	0.754053	0.546154	0.046	0.5
O5	O	-0.0292(7)	0.63582(11)	0.1841(3)	0.0884(11)	1
H5A	H	-0.158267	0.654019	0.166115	0.63(17)	1
H5B	H	0.044043	0.631602	0.111367	0.042(9)	1
O4	O	0.1642(3)	0.54439(6)	0.19983(15)	0.0279(3)	1
H4A	H	0.272037	0.545820	0.139108	0.039(9)	1
H4B	H	0.120326	0.576388	0.211443	0.065(12)	1

d. Ba-2,7FMM

Atomes	Atomes type	x/a	y/b	z/c	Uiso	Occupation
Ba1	Ba	0.26971(4)	0.48651(2)	0.12921(2)	0.02833(13)	1
P1	P	0.31950(15)	0.43155(3)	0.42550(7)	0.0207(2)	1
O3	O	0.4787(5)	0.43988(9)	0.5174(2)	0.0292(6)	1
O13	O	0.4060(5)	0.44581(9)	0.3126(2)	0.0298(6)	1
O4	O	0.1220(5)	0.45680(10)	0.4534(3)	0.0367(7)	1
C4	C	0.1820(6)	0.27550(12)	0.3933(3)	0.0211(7)	1
C1	C	0.2625(6)	0.37015(13)	0.4186(3)	0.0232(8)	1
C6	C	0.3639(6)	0.33782(12)	0.4860(3)	0.0273(8)	1
H6	H	0.457321	0.347811	0.539476	0.033	1
C5	C	0.3246(6)	0.29082(12)	0.4728(3)	0.0233(7)	1
C2	C	0.1190(6)	0.35437(12)	0.3410(3)	0.0270(8)	1
H2	H	0.049571	0.375854	0.296934	0.032	1
C3	C	0.0773(6)	0.30734(13)	0.3280(3)	0.0288(8)	1
H3	H	-0.019487	0.297401	0.276321	0.035	1
C7	C	0.4239(9)	0.250000	0.5330(5)	0.0278(11)	1
O2	O	0.8201(8)	0.3900(2)	0.5879(5)	0.0789(14)	1
H2A	H	0.698612	0.398560	0.600648	0.118	1
H2B	H	0.835078	0.393453	0.517454	0.118	1
C9	C	0.6543(11)	0.250000	0.5189(7)	0.0495(18)	1
H9A	H	0.711009	0.223736	0.557594	0.074	0.5
H9B	H	0.709466	0.278124	0.549850	0.074	0.5
H9C	H	0.687671	0.248140	0.440474	0.074	0.5
C8	C	0.3648(16)	0.250000	0.6575(5)	0.053(2)	1
H8A	H	0.394365	0.279856	0.689637	0.079	0.5
H8B	H	0.440919	0.226494	0.696386	0.079	0.5
H8C	H	0.222043	0.243650	0.664655	0.079	0.5
O1	O	0.9803(5)	0.44864(13)	0.7445(3)	0.0448(8)	1
H1A	H	0.919532	0.425421	0.697554	0.10(3)	1
H1B	H	0.994088	0.433909	0.816331	0.28(9)	1

e. Sr-4,9DBZ

Atomes	Atomes type	x/a	y/b	z/c	Uiso	Occupation
Sr2	Sr	0.60242(2)	0.42586(2)	0.99037(6)	0.02986(13)	1
Sr1	Sr	0.92841(2)	0.44763(2)	0.99026(6)	0.03084(13)	1
P3	P	0.50084(3)	0.58225(4)	0.23233(17)	0.0242(2)	1
P2	P	0.59464(3)	0.53571(4)	0.71049(17)	0.0277(2)	1
S2	S	0.59132(4)	0.76154(4)	0.2492(2)	0.0392(3)	1
P1	P	0.82920(3)	0.45905(5)	0.7596(2)	0.0352(3)	1
S1	S	0.75178(4)	0.63792(5)	0.5377(2)	0.0367(3)	1
P4	P	0.41809(6)	0.83628(5)	0.2669(4)	0.0641(6)	1
O8	O	0.60368(10)	0.49081(12)	0.7855(5)	0.0338(7)	1
O13	O	0.45684(9)	0.58929(11)	0.2099(5)	0.0287(6)	1
O11	O	0.50408(9)	0.56104(12)	0.4317(5)	0.0323(7)	1
O12	O	0.51946(10)	0.55316(11)	0.0883(6)	0.0352(8)	1
O2	O	0.87290(10)	0.46582(13)	0.7877(5)	0.0347(8)	1
O9	O	0.56800(10)	0.53130(14)	0.5410(6)	0.0406(9)	1
O4	O	0.82341(11)	0.42750(14)	0.5988(6)	0.0447(9)	1
O16	O	0.41847(14)	0.88246(14)	0.2116(7)	0.0498(10)	1
O3	O	0.80949(13)	0.44216(17)	0.9398(7)	0.0524(11)	1
O10	O	0.57628(13)	0.56761(14)	0.8558(7)	0.0514(11)	1
C17	C	0.52839(14)	0.71133(16)	0.2483(7)	0.0309(9)	1
C13	C	0.52713(13)	0.63277(15)	0.2376(7)	0.0273(8)	1
C20	C	0.54486(15)	0.78605(16)	0.2555(8)	0.0345(10)	1
C6	C	0.76719(13)	0.51575(18)	0.6932(8)	0.0341(10)	1
H6	H	0.750402	0.492741	0.722066	0.041	1
C16	C	0.56977(13)	0.70957(17)	0.2441(7)	0.0324(9)	1
C18	C	0.50670(14)	0.67211(15)	0.2462(8)	0.0323(10)	1
H18	H	0.479218	0.672498	0.250570	0.039	1
C12	C	0.67597(12)	0.54512(16)	0.6660(7)	0.0290(9)	1
H12	H	0.678168	0.516058	0.700836	0.035	1
C14	C	0.56859(14)	0.63214(16)	0.2315(8)	0.0332(10)	1
H14	H	0.581777	0.605607	0.225205	0.040	1
C1	C	0.80776(13)	0.50987(17)	0.7012(7)	0.0324(9)	1
C15	C	0.59013(14)	0.67042(18)	0.2347(8)	0.0369(11)	1
H15	H	0.617616	0.669923	0.230585	0.044	1
C5	C	0.75119(13)	0.55629(16)	0.6419(7)	0.0301(9)	1
C11	C	0.63869(12)	0.56435(16)	0.6508(7)	0.0286(9)	1
C19	C	0.51386(15)	0.75568(16)	0.2527(7)	0.0331(10)	1
C8	C	0.70642(13)	0.61303(17)	0.5774(7)	0.0321(9)	1
C7	C	0.70984(12)	0.56936(16)	0.6291(7)	0.0285(9)	1
C4	C	0.77664(13)	0.59042(17)	0.5961(7)	0.0325(9)	1
C22	C	0.4995(2)	0.84518(18)	0.2646(10)	0.0485(14)	1

H22	H	0.494294	0.874897	0.269300	0.058	1
C2	C	0.83289(13)	0.5451(2)	0.6563(8)	0.0383(11)	1
H2	H	0.860141	0.541250	0.661726	0.046	1
C24	C	0.47546(16)	0.77075(16)	0.2556(9)	0.0404(12)	1
H24	H	0.454677	0.750921	0.254859	0.048	1
C21	C	0.53800(18)	0.83070(17)	0.2625(8)	0.0408(12)	1
H21	H	0.558954	0.850305	0.265693	0.049	1
C10	C	0.63605(14)	0.60848(18)	0.5985(8)	0.0391(11)	1
H10	H	0.611259	0.621373	0.588706	0.047	1
C23	C	0.46735(18)	0.81496(19)	0.2596(11)	0.0486(15)	1
C9	C	0.66938(15)	0.63310(18)	0.5614(9)	0.0402(11)	1
H9	H	0.667250	0.662183	0.526823	0.048	1
O15	O	0.4043(2)	0.8396(2)	0.4822(10)	0.084(2)	1
C3	C	0.81779(14)	0.5853(2)	0.6042(8)	0.0395(11)	1
H3	H	0.834575	0.608349	0.575386	0.047	1
O14	O	0.39094(18)	0.8054(2)	0.1845(16)	0.122(4)	1
O1	O	0.95837(11)	0.46819(12)	0.6635(5)	0.0357(7)	1
H1A	H	0.978664	0.453458	0.594902	0.08(3)	1
H1B	H	0.964811	0.498467	0.651237	0.049(19)	1
O6	O	0.75488(9)	0.31528(10)	0.9638(7)	0.0393(9)	1
H6A	H	0.764995	0.327736	1.076456	0.048(19)	1
H6B	H	0.730686	0.301504	1.000184	0.9(6)	1
O7	O	0.63149(12)	0.40391(15)	0.6648(6)	0.0460(9)	1
H7A	H	0.643200	0.422749	0.755783	0.13(5)	1
H7B	H	0.612279	0.421785	0.603288	0.024(13)	1
O5	O	0.7414(4)	0.4023(4)	0.928(3)	0.115(7)	0.5
H5A	H	0.746689	0.376545	0.856844	0.09(5)	0.5
H5B	H	0.729711	0.422040	0.840328	-0.001(18)	0.5

f. Ba-4,9DBZ

Atomes	Atomes type	x/a	y/b	z/c	Uiso	Occupation
Ba2	Ba	0.52587(4)	1.46817(18)	0.88197(4)	0.0284(3)	1
Ba1	Ba	0.19466(4)	- 0.23542(19)	0.44014(4)	0.0288(3)	1
P1	P	0.91692(18)	-0.1365(8)	0.66917(17)	0.0221(9)	1
P3	P	0.40454(18)	0.8978(8)	0.94379(18)	0.0210(9)	1
P2	P	0.64050(19)	0.8761(8)	0.8134(2)	0.0274(10)	1
S2	S	0.12004(18)	0.3957(9)	0.82583(19)	0.0344(10)	1
S1	S	0.92334(19)	0.4201(10)	0.95251(17)	0.0339(10)	1
P4	P	0.2881(2)	-0.1602(8)	0.62360(18)	0.0309(10)	1
O3	O	0.9342(5)	0.128(2)	0.6295(5)	0.028(2)	1
O9	O	0.3972(5)	1.140(2)	0.9961(4)	0.024(2)	1
O5	O	0.6483(5)	1.099(2)	0.7577(5)	0.036(3)	1

H5	H	0.616443	1.082193	0.727433	0.054	1
O8	O	0.4417(4)	1.007(2)	0.8905(4)	0.026(2)	1
O4	O	0.8497(5)	-0.260(2)	0.6401(4)	0.032(2)	1
O10	O	0.4402(5)	0.639(2)	0.9817(5)	0.030(2)	1
O7	O	0.6019(5)	1.004(2)	0.8634(5)	0.034(3)	1
O11	O	0.3404(6)	-0.386(2)	0.6591(6)	0.039(3)	1
H11	H	0.327899	-0.554289	0.648931	0.058	1
O2	O	0.9745(5)	-0.364(2)	0.6729(5)	0.034(3)	1
H2	H	0.960442	-0.515374	0.653626	0.051	1
O6	O	0.6080(5)	0.602(2)	0.7810(6)	0.040(3)	1
O13	O	0.2435(6)	-0.306(2)	0.5679(5)	0.043(3)	1
O12	O	0.3272(6)	0.098(2)	0.6057(6)	0.043(3)	1
H12	H	0.366811	0.052961	0.609285	0.065	1
C5	C	0.8718(6)	0.301(3)	0.8291(6)	0.021(3)	1
C7	C	0.8254(7)	0.501(3)	0.8527(6)	0.023(3)	1
C20	C	0.2291(7)	0.265(3)	0.7787(6)	0.024(3)	1
C21	C	0.2683(7)	0.136(3)	0.7365(7)	0.026(4)	1
H21	H	0.314392	0.165523	0.743843	0.031	1
C17	C	0.2031(7)	0.751(4)	0.9130(7)	0.027(4)	1
H17	H	0.166358	0.806640	0.932028	0.033	1
C13	C	0.3219(7)	0.773(4)	0.9105(6)	0.023(3)	1
C10	C	0.7486(8)	0.868(3)	0.9178(7)	0.028(4)	1
H10	H	0.722943	0.993024	0.939526	0.034	1
C15	C	0.2494(6)	0.471(3)	0.8329(7)	0.023(3)	1
C18	C	0.2670(7)	0.864(3)	0.9379(7)	0.025(4)	1
H18	H	0.272444	0.999896	0.972500	0.030	1
C3	C	0.9760(7)	0.037(4)	0.8652(7)	0.030(4)	1
H3	H	1.011989	-0.010097	0.898059	0.036	1
C1	C	0.9183(6)	-0.007(3)	0.7537(6)	0.017(3)	1
C4	C	0.9272(7)	0.231(4)	0.8785(7)	0.027(4)	1
C2	C	0.9712(7)	-0.084(3)	0.8044(7)	0.026(4)	1
H2A	H	1.003114	-0.220307	0.795954	0.032	1
C12	C	0.7640(7)	0.599(4)	0.8207(8)	0.030(4)	1
H12A	H	0.749083	0.542142	0.777099	0.036	1
C8	C	0.8481(7)	0.588(3)	0.9182(7)	0.025(4)	1
C11	C	0.7241(7)	0.780(3)	0.8526(7)	0.024(3)	1
C16	C	0.1955(7)	0.563(3)	0.8621(7)	0.021(3)	1
C14	C	0.3133(7)	0.582(3)	0.8587(7)	0.022(3)	1
H14	H	0.350053	0.524224	0.839915	0.026	1
C9	C	0.8098(8)	0.773(4)	0.9502(7)	0.037(4)	1
H9	H	0.825318	0.832507	0.993547	0.045	1
C22	C	0.2393(7)	-0.035(4)	0.6840(7)	0.031(4)	1
C19	C	0.1604(7)	0.209(3)	0.7697(7)	0.028(4)	1
C6	C	0.8686(6)	0.176(3)	0.7669(7)	0.021(3)	1
H6	H	0.832483	0.218135	0.733817	0.025	1
C23	C	0.1704(8)	-0.089(4)	0.6759(7)	0.039(4)	1

H23	H	0.150889	-0.209794	0.641237	0.047	1
C24	C	0.1301(8)	0.031(4)	0.7176(8)	0.039(4)	1
H24	H	0.084329	-0.006395	0.710999	0.047	1
O15	O	0.2851(6)	0.253(3)	0.4702(5)	0.045(3)	1
H15A	H	0.326645	0.161442	0.464856	0.11(10)	1
H15B	H	0.260071	0.099073	0.486951	0.4(4)	1
O14	O	0.1471(6)	-0.738(3)	0.5154(6)	0.043(3)	1
H14A	H	0.099719	-0.766029	0.511978	0.16(13)	1
H14B	H	0.152747	-0.528478	0.513376	0.07(7)	1
O1	O	1.0201(7)	0.101(3)	0.5363(6)	0.051(3)	1
H1A	H	1.001674	0.072020	0.575939	0.07(6)	1
H1B	H	1.015710	-0.087010	0.514347	0.04(5)	1
O16	O	0.2893(10)	-0.247(6)	0.3557(8)	0.109(7)	1
H16A	H	0.333257	-0.287885	0.346642	0.8(9)	1
H16B	H	0.264178	-0.421301	0.341621	0.00(3)	1

2. Déplacement atomiques anisotropes

a. Mg-2,7FMM

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	0.01247(17)	0.01705(18)	0.01982(18)	-	0.00121(13)	0.00019(12)
P2	0.01163(17)	0.01900(19)	0.02078(18)	0.00177(12)	0.00213(13)	0.00031(12)
Mg1	0.0185(2)	0.0178(2)	0.0220(2)	0.00168(13)	0.00613(19)	-
Mg2	0.0187(2)	0.0175(2)	0.0224(2)	0.00067(17)	0.00038(19)	0.00084(17)
O1	0.0197(5)	0.0208(5)	0.0248(5)	0.00199(17)	0.0076(4)	-
O5	0.0206(5)	0.0205(5)	0.0265(5)	-0.0041(4)	0.0057(4)	0.00211(17)
O6	0.0160(5)	0.0207(5)	0.0296(5)	-0.0032(4)	0.0054(4)	-0.0019(4)
O3	0.0221(5)	0.0248(5)	0.0214(5)	-0.0040(4)	-0.0022(4)	0.0002(4)
O2	0.0212(5)	0.0193(5)	0.0385(6)	0.0030(4)	0.0081(5)	0.0027(4)
O4	0.0181(5)	0.0385(6)	0.0326(6)	0.0157(5)	0.0041(4)	-0.0002(4)
C12	0.0143(6)	0.0237(7)	0.0248(7)	0.0010(6)	0.0016(5)	0.0014(4)
C1	0.0144(6)	0.0231(7)	0.0240(7)	0.0010(6)	0.0026(5)	0.0007(5)
C4	0.0155(7)	0.0290(8)	0.0283(7)	-0.0017(5)	0.0027(6)	-0.0002(5)
C10	0.0152(7)	0.0273(8)	0.0298(8)	-0.0064(6)	0.0036(6)	0.0012(6)
C11	0.0166(7)	0.0279(8)	0.0288(7)	-0.0060(6)	0.0021(6)	0.0008(5)
C3	0.0165(7)	0.0267(7)	0.0261(7)	-0.0075(6)	0.0016(6)	-0.0011(6)
C2	0.0166(7)	0.0274(8)	0.0261(7)	-0.0064(6)	0.0035(6)	-0.0002(6)

C7	0.0144(7)	0.0340(8)	0.0329(8)	-0.0141(7)	0.0027(6)	-0.0008(6)
C6	0.0166(7)	0.0363(9)	0.0308(8)	-0.0141(7)	0.0002(6)	-0.0017(6)
C15	0.0147(7)	0.0290(8)	0.0271(7)	-0.0060(6)	0.0017(6)	0.0002(5)
C5	0.0195(7)	0.0402(9)	0.0325(8)	-0.0182(7)	0.0035(6)	0.0014(7)
C14	0.0184(7)	0.0434(10)	0.0326(8)	-0.0165(7)	0.0031(6)	0.0010(6)
C13	0.0165(7)	0.0382(9)	0.0334(8)	-0.0093(7)	0.0054(6)	0.0039(6)
C8	0.0284(9)	0.0339(10)	0.0639(13)	-0.0173(9)	0.0097(9)	-0.0003(7)
C9	0.0268(9)	0.0669(14)	0.0331(9)	-0.0196(9)	0.0051(7)	-0.0023(9)
O7	0.0294(6)	0.0273(6)	0.0322(6)	0.0069(5)	-0.0023(5)	-0.0033(5)
O8	0.0373(6)	0.0183(5)	0.0269(5)	-0.0015(4)	0.0012(5)	-0.0017(4)
O9	0.0282(6)	0.0325(6)	0.0357(6)	0.0109(5)	0.0050(5)	0.0031(5)
O11	0.0514(10)	0.0371(8)	0.0959(14)	-0.0101(9)	-0.0135(9)	0.0045(7)
O10	0.075(3)	0.123(5)	0.077(3)	-0.037(3)	0.037(2)	-0.020(3)

b. Ca-2,7FMM

Atome s	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca1	0.01745(15))	0.01570(16))	0.02610(17))	0.00103(9)	0.00833(12))	0.00070(9)
P2	0.01444(17))	0.0265(2)	0.0238(2)	- 0.00294(14))	0.00724(14))	- 0.00135(13))
P1	0.01342(17))	0.01680(18))	0.0252(2)	0.00083(12))	0.00544(14))	- 0.00074(12))
O5	0.0163(5)	0.0190(5)	0.0371(6)	0.0027(4)	0.0083(4)	0.0011(4)
O4	0.0241(5)	0.0187(5)	0.0416(7)	-0.0017(4)	0.0112(5)	-0.0046(4)
O9	0.0237(5)	0.0280(6)	0.0287(6)	0.0001(4)	0.0064(4)	-0.0042(4)
O7	0.0240(5)	0.0264(6)	0.0387(7)	0.0014(5)	0.0006(5)	-0.0016(4)
O6	0.0349(6)	0.0422(7)	0.0283(6)	-0.0012(5)	0.0117(5)	-0.0064(5)
O8	0.0246(6)	0.0598(8)	0.0325(7)	-0.0135(6)	0.0151(5)	-0.0043(5)
C4	0.0171(6)	0.0208(6)	0.0244(7)	-0.0003(5)	0.0076(5)	-0.0003(5)
C1	0.0150(6)	0.0204(6)	0.0261(7)	-0.0013(5)	0.0056(5)	-0.0008(5)
C12	0.0169(6)	0.0267(7)	0.0242(7)	-0.0012(6)	0.0077(5)	0.0000(5)
C2	0.0179(6)	0.0223(7)	0.0289(7)	0.0039(6)	0.0088(6)	-0.0007(5)
C3	0.0164(6)	0.0212(7)	0.0232(7)	0.0015(5)	0.0063(5)	0.0023(5)
C9	0.0166(6)	0.0230(7)	0.0239(7)	0.0001(5)	0.0072(5)	0.0016(5)
C10	0.0214(7)	0.0262(7)	0.0317(8)	0.0080(6)	0.0097(6)	0.0030(6)
C8	0.0183(6)	0.0229(7)	0.0241(7)	0.0012(6)	0.0087(5)	0.0006(5)
C7	0.0148(6)	0.0244(7)	0.0284(7)	0.0055(6)	0.0078(5)	0.0032(5)
C13	0.0177(6)	0.0260(7)	0.0248(7)	0.0030(6)	0.0070(5)	0.0034(5)
C6	0.0172(6)	0.0245(7)	0.0308(8)	0.0050(6)	0.0067(6)	0.0036(5)
C5	0.0201(7)	0.0243(7)	0.0305(8)	0.0077(6)	0.0097(6)	0.0020(5)
C11	0.0214(7)	0.0299(8)	0.0341(8)	0.0065(6)	0.0127(6)	-0.0008(6)

C14	0.0308(8)	0.0238(8)	0.0505(11)	0.0054(7)	0.0149(8)	0.0035(6)
C15	0.0262(8)	0.0530(11)	0.0289(9)	0.0096(8)	0.0099(7)	0.0071(7)
O3	0.0879(14)	0.0550(10)	0.0636(11)	-0.0053(8)	0.0477(11)	-0.0041(9)
O1	0.0552(8)	0.0332(7)	0.0495(8)	0.0041(6)	0.0352(7)	0.0018(6)
O2	0.0537(9)	0.0446(8)	0.0529(9)	-0.0129(7)	-0.0108(7)	0.0169(7)

c. Sr-2,7FMM

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr1	0.01744(14)	0.02257(13)	0.01515(13)	-0.00198(6)	-0.00050(6)	-0.00177(6)
P1	0.0182(2)	0.0139(2)	0.0144(2)	0.00033(16)	0.00049(18)	0.00005(17)
O1	0.0280(8)	0.0225(7)	0.0212(7)	0.0006(6)	-0.0073(6)	-0.0040(6)
O3	0.0219(7)	0.0222(7)	0.0244(7)	-0.0054(6)	0.0017(6)	0.0021(6)
O2	0.0231(7)	0.0219(7)	0.0165(6)	0.0022(5)	0.0007(6)	-0.0012(6)
C4	0.0200(9)	0.0180(9)	0.0163(9)	0.0008(7)	0.0006(7)	0.0007(7)
C5	0.0201(9)	0.0173(10)	0.0173(9)	-0.0003(8)	0.0008(8)	-0.0009(8)
C6	0.0236(10)	0.0211(10)	0.0242(10)	0.0004(8)	-0.0070(9)	0.0003(8)
C2	0.0213(9)	0.0161(9)	0.0171(9)	-0.0001(7)	0.0016(7)	-0.0007(7)
C7	0.0209(13)	0.0168(12)	0.0176(13)	0.000	-0.0022(10)	0.000
C3	0.0217(9)	0.0187(9)	0.0196(9)	-0.0009(7)	-0.0036(8)	-0.0010(7)
C1	0.0252(10)	0.0193(10)	0.0246(10)	0.0031(8)	-0.0055(9)	0.0006(8)
C8	0.0415(18)	0.0274(15)	0.0196(14)	0.000	-0.0011(14)	0.000
C9	0.0214(14)	0.0289(16)	0.0418(19)	0.000	-0.0042(14)	0.000
O5	0.107(3)	0.0530(15)	0.105(3)	0.0011(17)	-0.042(2)	0.0060(16)
O4	0.0278(8)	0.0300(8)	0.0258(8)	0.0008(6)	0.0049(6)	0.0022(6)

d. Ba-2,7FMM

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba1	0.02520(18)	0.03011(19)	0.02969(18)	0.01034(8)	0.00016(8)	- 0.00185(8)
P1	0.0292(5)	0.0111(4)	0.0219(4)	-0.0015(3)	-0.0030(4)	0.0018(3)
O3	0.0401(16)	0.0214(12)	0.0262(13)	- 0.0019(10)	- 0.0090(12)	0.0003(12)
O13	0.0433(16)	0.0223(13)	0.0238(13)	0.0020(10)	- 0.0016(12)	- 0.0062(12)
O4	0.0339(16)	0.0264(14)	0.0497(17)	- 0.0148(13)	- 0.0032(14)	0.0082(12)
C4	0.0235(18)	0.0159(18)	0.0240(16)	- 0.0011(14)	- 0.0005(14)	- 0.0009(14)

C1	0.034(2)	0.0140(17)	0.0217(18)	- 0.0008(14)	- 0.0002(14)	0.0005(13)
C6	0.036(2)	0.0177(16)	0.0279(18)	- 0.0006(13)	- 0.0067(16)	- 0.0015(15)
C5	0.0300(19)	0.0149(17)	0.0250(17)	0.0005(13)	- 0.0037(15)	0.0012(14)
C2	0.032(2)	0.0175(17)	0.0310(18)	0.0037(14)	- 0.0067(17)	0.0031(15)
C3	0.032(2)	0.0211(17)	0.0339(19)	- 0.0009(15)	- 0.0112(17)	0.0017(15)
C7	0.038(3)	0.015(2)	0.031(3)	0.000	-0.012(2)	0.000
O2	0.062(3)	0.087(4)	0.088(3)	-0.020(3)	-0.012(3)	-0.010(3)
C9	0.039(4)	0.028(3)	0.082(5)	0.000	-0.020(4)	0.000
C8	0.099(7)	0.030(3)	0.029(3)	0.000	-0.013(4)	0.000
O1	0.044(2)	0.0354(18)	0.055(2)	0.0012(14)	- 0.0011(17)	- 0.0066(14)

e. Sr-4,9DBZ

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr2	0.0220(2)	0.0397(2)	0.0278(2)	0.00048(16)	- 0.00168(14)	- 0.00113(15)
Sr1	0.0213(2)	0.0457(3)	0.0255(2)	0.00029(17)	- 0.00195(14)	0.00461(15)
P3	0.0156(4)	0.0277(5)	0.0294(6)	-0.0017(4)	0.0018(4)	-0.0008(4)
P2	0.0182(4)	0.0343(6)	0.0305(6)	0.0000(4)	0.0031(4)	0.0011(4)
S2	0.0303(6)	0.0351(6)	0.0520(8)	-0.0006(5)	0.0004(5)	-0.0083(5)
P1	0.0170(5)	0.0449(7)	0.0435(7)	-0.0031(6)	0.0011(5)	0.0051(4)
S1	0.0271(5)	0.0436(7)	0.0394(7)	0.0069(5)	0.0013(5)	-0.0045(5)
P4	0.0424(8)	0.0296(7)	0.1204(19)	-0.0083(9)	0.0015(10)	0.0050(6)
O8	0.0330(17)	0.0342(17)	0.0342(19)	0.0064(14)	-0.0014(13)	-0.0009(13)
O13	0.0181(12)	0.0375(17)	0.0305(16)	0.0018(13)	-0.0028(11)	-0.0027(11)
O11	0.0197(13)	0.0448(18)	0.0324(17)	0.0064(15)	-0.0007(12)	0.0002(13)
O12	0.0313(16)	0.0337(17)	0.041(2)	-0.0033(15)	0.0078(15)	-0.0041(13)
O2	0.0202(14)	0.049(2)	0.0353(19)	-0.0030(15)	-0.0048(12)	0.0046(13)
O9	0.0222(15)	0.050(2)	0.050(2)	0.0052(18)	-0.0069(15)	0.0029(14)
O4	0.0262(16)	0.056(2)	0.052(2)	-0.0143(19)	-0.0049(16)	-0.0002(15)
O16	0.056(3)	0.036(2)	0.058(3)	-0.0043(18)	0.000(2)	0.0137(18)
O3	0.038(2)	0.070(3)	0.049(2)	0.010(2)	0.0108(19)	0.004(2)
O10	0.051(2)	0.041(2)	0.062(3)	-0.012(2)	0.033(2)	-0.0059(18)
C17	0.0248(19)	0.031(2)	0.037(2)	-0.0012(18)	0.0023(17)	-0.0026(16)
C13	0.0206(17)	0.031(2)	0.031(2)	-0.0021(17)	0.0020(15)	0.0000(15)
C20	0.034(2)	0.029(2)	0.040(3)	-0.0012(19)	0.0020(19)	-0.0026(18)
C6	0.0182(17)	0.046(3)	0.038(3)	-0.004(2)	0.0006(17)	0.0024(17)
C16	0.0222(18)	0.039(2)	0.036(2)	0.000(2)	-0.0049(17)	-0.0052(17)

C18	0.0223(18)	0.028(2)	0.047(3)	-0.0005(19)	0.0010(18)	-0.0006(15)
C12	0.0182(16)	0.036(2)	0.033(2)	0.0010(18)	0.0027(16)	0.0012(15)
C14	0.0232(19)	0.028(2)	0.049(3)	-0.0009(19)	-0.0018(18)	0.0013(15)
C1	0.0194(17)	0.043(3)	0.035(2)	-0.003(2)	-0.0016(16)	0.0019(17)
C15	0.0206(18)	0.038(2)	0.052(3)	-0.003(2)	-0.0055(19)	-0.0037(17)
C5	0.0206(17)	0.039(2)	0.031(2)	-0.0013(18)	-0.0012(16)	0.0003(16)
C11	0.0171(16)	0.039(2)	0.030(2)	0.0009(18)	0.0022(15)	0.0010(15)
C19	0.029(2)	0.028(2)	0.043(3)	-0.0011(19)	0.0019(18)	-0.0017(16)
C8	0.0236(18)	0.042(2)	0.031(2)	0.003(2)	-0.0009(16)	-0.0007(17)
C7	0.0172(16)	0.038(2)	0.030(2)	0.0034(18)	-0.0004(15)	0.0028(15)
C4	0.0228(18)	0.039(2)	0.036(2)	0.001(2)	0.0007(17)	0.0020(16)
C22	0.053(3)	0.025(2)	0.067(4)	0.000(2)	0.008(3)	-0.005(2)
C2	0.0178(17)	0.059(3)	0.038(3)	0.001(2)	-0.0012(17)	0.0003(19)
C24	0.030(2)	0.025(2)	0.067(4)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.0031(17)
C21	0.046(3)	0.029(2)	0.048(3)	-0.005(2)	0.003(2)	-0.012(2)
C10	0.0239(19)	0.045(3)	0.049(3)	0.011(2)	0.000(2)	0.0058(18)
C23	0.038(3)	0.032(3)	0.077(4)	-0.004(3)	0.003(3)	0.005(2)
C9	0.032(2)	0.039(3)	0.050(3)	0.010(2)	0.002(2)	0.0040(19)
O15	0.075(4)	0.054(3)	0.122(6)	0.018(3)	0.045(4)	0.017(3)
C3	0.0214(19)	0.053(3)	0.044(3)	0.004(2)	-0.0002(19)	-0.0063(19)
O14	0.052(3)	0.056(3)	0.258(11)	-0.061(5)	-0.040(5)	0.015(3)
O1	0.0321(17)	0.0384(18)	0.0367(19)	-0.0015(15)	0.0050(14)	-0.0014(14)
O6	0.0173(13)	0.0148(13)	0.086(3)	-0.0014(15)	0.0065(16)	0.0009(10)
O7	0.0354(19)	0.060(3)	0.043(2)	0.002(2)	0.0050(17)	0.0108(18)
O5	0.056(7)	0.068(7)	0.221(17)	-0.057(10)	0.097(10)	-0.027(6)

f. Ba-4,9DBZ

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba2	0.0276(5)	0.0207(5)	0.0395(6)	0.0003(4)	0.0131(4)	0.0008(4)
Ba1	0.0380(6)	0.0229(6)	0.0234(5)	-0.0002(4)	-0.0011(4)	-0.0001(4)
P1	0.029(2)	0.017(2)	0.0203(19)	- 0.0041(16)	0.0043(16)	0.0001(16)
P3	0.0228(19)	0.017(2)	0.024(2)	- 0.0039(17)	0.0051(16)	- 0.0006(16)
P2	0.032(2)	0.017(2)	0.037(2)	0.0032(18)	0.0163(17)	0.0031(17)
S2	0.0233(19)	0.040(2)	0.039(2)	0.0017(19)	0.0012(16)	- 0.0041(18)
S1	0.038(2)	0.043(3)	0.0201(19)	- 0.0060(19)	0.0036(16)	-0.006(2)
P4	0.052(3)	0.017(2)	0.021(2)	- 0.0018(17)	- 0.0017(19)	0.0033(19)
O3	0.034(6)	0.027(6)	0.024(5)	-0.003(5)	0.009(4)	-0.001(5)
O9	0.029(5)	0.020(5)	0.023(5)	0.001(4)	0.002(4)	-0.002(5)
O5	0.045(7)	0.034(6)	0.031(6)	0.000(6)	0.015(5)	0.003(6)

O8	0.030(5)	0.024(6)	0.026(5)	0.004(5)	0.008(4)	-0.011(5)
O4	0.034(6)	0.033(6)	0.026(5)	0.000(5)	-0.001(4)	0.000(5)
O10	0.023(5)	0.020(6)	0.044(6)	0.005(5)	-0.001(5)	-0.004(5)
O7	0.038(6)	0.028(6)	0.039(6)	0.004(5)	0.021(5)	0.015(5)
O11	0.057(7)	0.019(5)	0.036(6)	-0.004(5)	-0.008(5)	-0.005(6)
O2	0.033(6)	0.023(6)	0.045(7)	-0.008(5)	0.005(5)	0.002(5)
O6	0.034(6)	0.023(6)	0.062(8)	-0.001(6)	0.009(5)	0.002(5)
O13	0.070(8)	0.031(7)	0.022(6)	-0.003(5)	-0.009(5)	-0.003(6)
O12	0.064(8)	0.025(6)	0.045(7)	-0.001(6)	0.020(6)	0.003(6)
C5	0.020(7)	0.023(8)	0.018(8)	0.003(7)	0.000(6)	-0.008(7)
C7	0.028(8)	0.024(8)	0.018(8)	-0.009(7)	0.007(7)	-0.001(7)
C20	0.035(9)	0.017(8)	0.017(7)	0.000(7)	-0.006(6)	-0.009(8)
C21	0.030(8)	0.021(8)	0.024(8)	-0.003(7)	-0.002(7)	-0.003(7)
C17	0.024(8)	0.031(9)	0.029(8)	0.009(9)	0.009(6)	0.002(8)
C13	0.032(8)	0.021(8)	0.016(7)	0.005(8)	0.001(6)	0.004(8)
C10	0.038(9)	0.021(9)	0.032(9)	-0.009(7)	0.022(7)	-0.001(7)
C15	0.021(8)	0.025(8)	0.024(8)	0.003(8)	0.008(6)	0.008(8)
C18	0.030(9)	0.024(9)	0.022(8)	-0.005(7)	0.009(7)	-0.001(7)
C3	0.022(8)	0.045(11)	0.021(9)	0.004(8)	-0.004(6)	0.004(8)
C1	0.023(8)	0.010(7)	0.018(8)	0.005(7)	0.005(6)	-0.010(7)
C4	0.025(8)	0.033(9)	0.023(8)	-0.002(8)	0.005(7)	-0.007(8)
C2	0.028(8)	0.025(9)	0.024(9)	-0.004(7)	0.002(7)	0.005(7)
C12	0.036(9)	0.030(9)	0.025(8)	0.004(8)	0.013(7)	0.000(8)
C8	0.038(9)	0.019(8)	0.022(8)	-0.003(7)	0.014(7)	-0.011(7)
C11	0.037(9)	0.004(7)	0.037(9)	0.007(8)	0.021(7)	0.002(7)
C16	0.025(8)	0.019(8)	0.016(8)	0.006(7)	-0.002(6)	0.000(7)
C14	0.021(8)	0.018(8)	0.028(9)	0.003(7)	0.012(7)	-0.002(7)
C9	0.044(10)	0.042(10)	0.027(8)	0.008(9)	0.011(8)	-0.021(10)
C22	0.042(10)	0.023(8)	0.027(9)	0.002(8)	0.003(7)	0.001(8)
C19	0.020(8)	0.027(9)	0.034(8)	0.001(8)	-0.005(6)	0.001(7)
C6	0.017(7)	0.019(8)	0.025(9)	0.004(7)	-0.004(6)	0.003(7)
C23	0.054(11)	0.044(11)	0.017(8)	-0.002(8)	0.002(7)	-0.014(9)
C24	0.036(9)	0.034(11)	0.046(10)	0.000(9)	-0.001(8)	-0.016(8)
O15	0.050(7)	0.045(7)	0.037(6)	0.007(6)	0.001(5)	0.000(7)
O14	0.044(7)	0.042(8)	0.043(7)	0.003(7)	0.009(5)	0.004(7)
O1	0.063(8)	0.047(8)	0.048(8)	0.002(7)	0.029(7)	-0.006(7)
O16	0.111(14)	0.16(2)	0.069(11)	-0.016(14)	0.056(10)	-0.020(16)

3. Données angulaires

a. Mg-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Mg2	P1	Mg2	84.410(12)	P1	O3	Mg2	128.92(7)
O1	P1	Mg2	132.45(4)	P1	O2	Mg2	134.00(7)

O1	P1	Mg2	92.19(4)	P2	O4	Mg2	136.28(7)
O1	P1	O3	111.72(6)	C11	C12	P2	118.93(11)
O1	P1	O2	113.18(6)	C13	C12	P2	121.30(11)
O1	P1	C1	106.66(6)	C13	C12	C11	119.61(14)
O3	P1	Mg2	28.78(4)	C2	C1	P1	119.71(11)
O3	P1	Mg2	106.13(5)	C6	C1	P1	120.70(11)
O3	P1	C1	107.93(7)	C6	C1	C2	119.58(13)
O2	P1	Mg2	25.92(4)	C3	C4	C15	108.40(13)
O2	P1	Mg2	81.58(5)	C5	C4	C3	120.18(14)
O2	P1	O3	109.40(6)	C5	C4	C15	131.36(14)
O2	P1	C1	107.71(7)	C11	C10	C7	128.34(14)
C1	P1	Mg2	111.14(5)	C11	C10	C15	120.62(14)
C1	P1	Mg2	130.81(5)	C15	C10	C7	111.02(13)
Mg1	P2	Mg2	103.651(16)	C12	C11	H11	120.4
O5	P2	Mg1	50.99(4)	C10	C11	C12	119.29(14)
O5	P2	Mg2	104.63(4)	C10	C11	H11	120.4
O5	P2	O6	104.91(6)	C4	C3	C7	110.94(13)
O5	P2	C12	110.62(7)	C2	C3	C4	120.92(14)
O6	P2	Mg1	54.00(4)	C2	C3	C7	128.13(14)
O6	P2	Mg2	94.53(4)	C1	C2	H2	120.4
O6	P2	C12	108.70(7)	C3	C2	C1	119.23(14)
O4	P2	Mg1	127.28(5)	C3	C2	H2	120.4
O4	P2	Mg2	24.60(4)	C10	C7	C8	110.37(14)
O4	P2	O5	112.56(7)	C10	C7	C9	112.18(14)
O4	P2	O6	113.17(7)	C3	C7	C10	100.88(12)
O4	P2	C12	106.87(7)	C3	C7	C8	109.32(14)
C12	P2	Mg1	125.84(5)	C3	C7	C9	112.87(14)
C12	P2	Mg2	130.14(5)	C9	C7	C8	110.82(16)
P2	Mg1	Mg2	60.534(14)	C1	C6	H6	119.4
O1	Mg1	P2	131.21(4)	C5	C6	C1	121.22(14)
O1	Mg1	Mg2	72.53(3)	C5	C6	H6	119.4
O1	Mg1	O5	162.63(5)	C10	C15	C4	108.26(13)
O1	Mg1	O6	97.53(4)	C14	C15	C4	131.22(14)
O1	Mg1	O7	93.26(5)	C14	C15	C10	120.43(14)
O1	Mg1	O8	99.77(5)	C4	C5	H5	120.6
O1	Mg1	O9	87.44(5)	C6	C5	C4	118.83(14)
O5	Mg1	P2	33.31(3)	C6	C5	H5	120.6
O5	Mg1	Mg2	93.72(3)	C15	C14	H14	120.6
O5	Mg1	O6	67.22(4)	C13	C14	C15	118.82(15)
O6	Mg1	P2	33.95(3)	C13	C14	H14	120.6
O6	Mg1	Mg2	27.34(3)	C12	C13	H13	119.4
O7	Mg1	P2	87.97(4)	C14	C13	C12	121.14(15)
O7	Mg1	Mg2	75.89(4)	C14	C13	H13	119.4
O7	Mg1	O5	93.56(5)	C7	C8	H8A	109.5
O7	Mg1	O6	84.93(5)	C7	C8	H8B	109.5
O7	Mg1	O9	178.05(5)	C7	C8	H8C	109.5

O8	Mg1	P2	129.02(4)	H8A	C8	H8B	109.5
O8	Mg1	Mg2	162.38(4)	H8A	C8	H8C	109.5
O8	Mg1	O5	96.30(5)	H8B	C8	H8C	109.5
O8	Mg1	O6	161.97(5)	C7	C9	H9A	109.5
O8	Mg1	O7	89.03(5)	C7	C9	H9B	109.5
O8	Mg1	O9	92.64(5)	C7	C9	H9C	109.5
O9	Mg1	P2	90.20(4)	H9A	C9	H9B	109.5
O9	Mg1	Mg2	102.61(4)	H9A	C9	H9C	109.5
O9	Mg1	O5	85.27(5)	H9B	C9	H9C	109.5
O9	Mg1	O6	93.18(5)	Mg1	O7	H7A	124.4
P1	Mg2	P1	112.532(18)	Mg1	O7	H7B	131.1
P1	Mg2	P2	125.858(18)	H7A	O7	H7B	104.5
P1	Mg2	Mg1	56.906(12)	Mg1	O8	H8D	122.6
P1	Mg2	Mg1	102.118(16)	Mg1	O8	H8E	124.9
P2	Mg2	P1	97.302(15)	H8D	O8	H8E	104.5
P2	Mg2	Mg1	131.939(18)	Mg1	O9	H9D	119.6
O6	Mg2	P1	104.38(4)	Mg1	O9	H9E	126.5
O6	Mg2	P1	85.90(4)	H9D	O9	H9E	104.5
O6	Mg2	P2	122.53(4)	H11A	O11	H11B	104.4
O6	Mg2	Mg1	31.73(3)	H10A	O10	H10B	104.4
O3	Mg2	P1	22.30(3)	O4	Mg2	P1	109.38(4)
O3	Mg2	P1	117.94(4)	O4	Mg2	P1	128.35(5)
O3	Mg2	P2	103.78(4)	O4	Mg2	P2	19.12(3)
O3	Mg2	Mg1	123.85(4)	O4	Mg2	Mg1	125.91(4)
O3	Mg2	O6	125.03(5)	O4	Mg2	O6	107.42(5)
O3	Mg2	O2	100.87(5)	O4	Mg2	O3	108.90(6)
O2	Mg2	P1	101.05(4)	O4	Mg2	O2	108.55(5)
O2	Mg2	P1	20.08(3)	P1	O1	Mg1	138.13(7)
O2	Mg2	P2	92.08(4)	P2	O5	Mg1	95.70(5)
O2	Mg2	Mg1	74.40(4)	P2	O6	Mg1	92.05(5)
O2	Mg2	O6	104.96(5)	P2	O6	Mg2	143.15(7)
Mg2	O6	Mg1	120.93(5)				

b. Ca-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Ca1	Ca1	Ca1	127.293(15)	C8	C9	C4	108.79(13)
P1	Ca1	Ca1	62.877(11)	C9	C10	H10	120.6
P1	Ca1	Ca1	64.500(11)	C11	C10	C9	118.86(14)
O5	Ca1	Ca1	34.48(3)	C11	C10	H10	120.6
O5	Ca1	Ca1	92.82(3)	C9	C8	C7	110.85(12)
O5	Ca1	Ca1	163.94(3)	C13	C8	C9	119.91(14)
O5	Ca1	Ca1	36.65(3)	C13	C8	C7	129.24(14)
O5	Ca1	P1	28.46(3)	C3	C7	C14	111.26(13)

O5	Ca1	P1	101.12(3)	C3	C7	C15	111.55(13)
O5	Ca1	O5	129.47(3)	C8	C7	C3	101.01(12)
O5	Ca1	O4	72.35(4)	C8	C7	C14	111.36(14)
O5	Ca1	O4	57.12(3)	C8	C7	C15	111.70(13)
O5	Ca1	O1	96.97(5)	C15	C7	C14	109.74(15)
O5	Ca1	O2	74.85(5)	C12	C13	H13	120.4
O5	Ca1	O2	147.28(5)	C8	C13	C12	119.27(14)
O4	Ca1	Ca1	35.70(2)	C8	C13	H13	120.4
O4	Ca1	Ca1	91.60(2)	C1	C6	H6A	119.6
O4	Ca1	Ca1	170.74(3)	C5	C6	C1	120.74(14)
O4	Ca1	Ca1	43.55(3)	C5	C6	H6A	119.6
O4	Ca1	P1	106.41(3)	C4	C5	C6	118.69(14)
O4	Ca1	P1	28.82(2)	C4	C5	H5	120.7
O4	Ca1	O5	78.03(4)	C6	C5	H5	120.7
O4	Ca1	O5	152.47(4)	C12	C11	H11	119.7
O4	Ca1	O4	135.15(4)	C10	C11	C12	120.61(15)
O4	Ca1	O1	86.45(5)	C10	C11	H11	119.7
O4	Ca1	O2	79.46(5)	C7	C14	H14A	109.5
O8	Ca1	Ca1	84.40(4)	C7	C14	H14B	109.5
O8	Ca1	Ca1	92.93(4)	C7	C14	H14C	109.5
O8	Ca1	P1	83.99(3)	H14A	C14	H14B	109.5
O8	Ca1	O5	89.28(4)	H14A	C14	H14C	109.5
O8	Ca1	O5	86.31(5)	H14B	C14	H14C	109.5
O8	Ca1	O4	96.69(5)	C7	C15	H15A	109.5
O8	Ca1	O4	84.06(5)	C7	C15	H15B	109.5
O8	Ca1	O1	166.53(5)	C7	C15	H15C	109.5
O8	Ca1	O2	116.78(6)	H15A	C15	H15B	109.5
O1	Ca1	Ca1	90.44(4)	H15A	C15	H15C	109.5
O1	Ca1	Ca1	80.30(4)	H15B	C15	H15C	109.5
O1	Ca1	P1	82.56(4)	H3A	O3	H3B	104.5
O1	Ca1	O5	78.53(5)	Ca1	O1	H1A	125.7
O1	Ca1	O4	84.51(5)	Ca1	O1	H1B	121.1
O1	Ca1	O2	76.66(7)	H1A	O1	H1B	104.4
O2	Ca1	Ca1	108.31(4)	Ca1	O2	H2A	113.6
O2	Ca1	Ca1	119.31(4)	Ca1	O2	H2B	107.8
O2	Ca1	P1	158.06(6)	H2A	O2	H2B	104.4
O2	Ca1	O4	139.58(6)	C13	C12	P2	123.46(12)
O9	P2	O7	109.82(7)	C13	C12	C11	120.26(13)
O9	P2	C12	107.63(7)	C11	C12	P2	116.29(12)
O7	P2	C12	104.65(7)	C1	C2	H2	120.4
O8	P2	O9	116.43(8)	C3	C2	C1	119.28(14)
O8	P2	O7	108.80(8)	C3	C2	H2	120.4
O8	P2	C12	108.87(7)	C4	C3	C7	111.04(12)
O5	P1	Ca1	50.60(4)	C2	C3	C4	119.80(13)
O5	P1	O6	108.30(7)	C2	C3	C7	129.15(14)
O5	P1	C1	109.54(7)	C10	C9	C4	130.10(14)

O4	P1	Ca1	61.04(5)	C10	C9	C8	121.09(14)
O4	P1	O5	111.21(7)	P2	O8	Ca1	158.73(10)
O4	P1	O6	111.66(8)	C3	C4	C9	108.29(13)
O4	P1	C1	113.31(7)	C5	C4	C3	121.31(14)
O6	P1	Ca1	120.88(5)	C5	C4	C9	130.36(14)
O6	P1	C1	102.38(7)	C2	C1	P1	120.20(12)
C1	P1	Ca1	135.71(5)	C6	C1	P1	119.51(11)
Ca1	O5	Ca1	108.87(4)	C6	C1	C2	120.13(14)
P1	O5	Ca1	100.93(5)	P1	O4	Ca1	168.71(8)
P1	O5	Ca1	149.78(7)	P2	O7	H7	113(2)
Ca1	O4	Ca1	100.75(4)	P1	O6	H6	119(2)
P1	O4	Ca1	90.14(5)				

c. Sr-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Sr1	Sr1	Sr1	172.442(5)	Sr1	O3	Sr1	103.32(5)
Sr1	Sr1	Sr1	95.742(7)	P1	O3	Sr1	106.89(8)
Sr1	Sr1	Sr1	94.116(4)	P1	O3	Sr1	137.73(9)
Sr1	Sr1	Sr1	82.437(3)	Sr1	O2	Sr1	107.25(5)
Sr1	Sr1	Sr1	86.631(6)	P1	O2	Sr1	142.59(9)
Sr1	Sr1	Sr1	166.704(7)	P1	O2	Sr1	100.61(7)
P1	Sr1	Sr1	141.374(10)	C5	C4	C7	110.57(17)
P1	Sr1	Sr1	62.382(9)	C3	C4	C5	120.27(18)
P1	Sr1	Sr1	61.823(10)	C3	C4	C7	129.16(19)
P1	Sr1	Sr1	132.845(9)	C4	C5	C5	108.45(11)
P1	Sr1	Sr1	104.882(9)	C6	C5	C4	120.64(18)
P1	Sr1	Sr1	41.659(9)	C6	C5	C5	130.88(12)
P1	Sr1	Sr1	113.666(11)	C5	C6	H6	120.5
P1	Sr1	Sr1	43.555(9)	C1	C6	C5	119.0(2)
P1	Sr1	P1	85.214(13)	C1	C6	H6	120.5
O1	Sr1	Sr1	90.13(3)	C3	C2	P1	123.17(16)
O1	Sr1	Sr1	152.22(3)	C3	C2	C1	119.44(19)
O1	Sr1	Sr1	31.57(3)	C1	C2	P1	117.39(15)
O1	Sr1	Sr1	85.26(3)	C4	C7	C4	101.5(2)
O1	Sr1	Sr1	140.87(3)	C4	C7	C8	108.86(17)
O1	Sr1	Sr1	35.33(3)	C4	C7	C8	108.86(17)
O1	Sr1	Sr1	77.80(3)	C4	C7	C9	112.81(17)
O1	Sr1	Sr1	88.93(3)	C4	C7	C9	112.81(17)
O1	Sr1	P1	27.33(3)	C9	C7	C8	111.5(3)
O1	Sr1	P1	70.65(3)	C4	C3	C2	119.40(19)
O1	Sr1	P1	28.41(3)	C4	C3	H3	120.3
O1	Sr1	P1	69.13(3)	C2	C3	H3	120.3
O1	Sr1	O1	66.91(5)	C6	C1	C2	121.2(2)

O3	Sr1	Sr1	129.04(3)	C6	C1	H1	119.4
O3	Sr1	Sr1	63.60(4)	C2	C1	H1	119.4
O3	Sr1	Sr1	153.98(3)	C7	C8	H8A	109.5
O3	Sr1	Sr1	111.00(4)	C7	C8	H8B	109.5
O3	Sr1	Sr1	112.94(4)	C7	C8	H8C	109.5
O3	Sr1	Sr1	73.61(4)	H8A	C8	H8B	109.5
O3	Sr1	Sr1	38.67(3)	H8A	C8	H8C	109.5
O3	Sr1	Sr1	38.01(3)	H8B	C8	H8C	109.5
O3	Sr1	P1	105.31(4)	C7	C9	H9A	109.5
O3	Sr1	P1	99.48(3)	C7	C9	H9B	109.5
O3	Sr1	P1	26.14(3)	C7	C9	H9C	109.5
O3	Sr1	P1	111.50(4)	H9A	C9	H9B	109.5
O3	Sr1	O1	53.13(4)	H9A	C9	H9C	109.5
O3	Sr1	O1	89.41(5)	H9B	C9	H9C	109.5
O3	Sr1	O1	83.20(5)	H5A	O5	H5B	104.5
O3	Sr1	O1	125.40(5)	H4A	O4	H4B	104.5
O3	Sr1	O3	76.68(5)	O1	P1	Sr1	65.27(6)
O3	Sr1	O2	129.50(5)	O1	P1	O3	111.28(9)
O3	Sr1	O2	126.47(5)	O1	P1	O2	109.76(9)
O3	Sr1	O2	87.81(5)	O1	P1	C2	110.03(9)
O2	Sr1	Sr1	63.30(3)	O3	P1	Sr1	128.25(6)
O2	Sr1	Sr1	146.81(3)	O3	P1	Sr1	46.97(6)
O2	Sr1	Sr1	36.07(3)	O3	P1	O2	112.56(9)
O2	Sr1	Sr1	118.89(3)	O3	P1	C2	105.83(9)
O2	Sr1	Sr1	121.95(3)	O2	P1	Sr1	120.67(6)
O2	Sr1	Sr1	36.69(3)	O2	P1	Sr1	51.38(6)
O2	Sr1	Sr1	141.65(3)	O2	P1	C2	107.22(9)
O2	Sr1	Sr1	70.85(3)	C2	P1	Sr1	125.68(7)
O2	Sr1	P1	104.77(4)	C2	P1	Sr1	130.78(7)
O2	Sr1	P1	164.66(3)	Sr1	O1	Sr1	113.09(5)
O2	Sr1	P1	101.64(3)	P1	O1	Sr1	87.40(7)
O2	Sr1	P1	28.02(3)	P1	O1	Sr1	93.16(7)
O2	Sr1	O1	123.25(5)	O2	Sr1	O3	149.51(5)
O2	Sr1	O1	56.40(4)	O2	Sr1	O2	83.58(4)
O2	Sr1	O1	77.66(4)	Sr1	P1	Sr1	94.785(13)
O2	Sr1	O1	146.58(4)	O1	P1	Sr1	58.44(6)

d. Ba-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Ba1	Ba1	Ba1	91.897(8)	C5	C4	C4	108.3(2)
Ba1	Ba1	Ba1	168.954(7)	C3	C4	C4	131.4(2)
Ba1	Ba1	Ba1	86.634(5)	C3	C4	C5	120.2(3)
Ba1	Ba1	Ba1	82.174(4)	C6	C1	P1	121.7(3)

Ba1	Ba1	Ba1	170.608(6)	C2	C1	P1	119.2(3)
Ba1	Ba1	Ba1	97.693(9)	C2	C1	C6	119.0(4)
P1	Ba1	Ba1	109.633(16)	C1	C6	H6	120.1
P1	Ba1	Ba1	58.217(15)	C5	C6	C1	119.7(4)
P1	Ba1	Ba1	126.402(17)	C5	C6	H6	120.1
P1	Ba1	Ba1	123.129(17)	C4	C5	C7	111.2(3)
P1	Ba1	Ba1	45.905(17)	C6	C5	C4	120.5(3)
P1	Ba1	Ba1	46.121(15)	C6	C5	C7	128.3(3)
P1	Ba1	Ba1	141.010(16)	C1	C2	H2	119.2
P1	Ba1	Ba1	60.090(17)	C3	C2	C1	121.6(3)
P1	Ba1	P1	92.03(2)	C3	C2	H2	119.2
O3	Ba1	Ba1	84.23(5)	C4	C3	C2	119.0(4)
O3	Ba1	Ba1	83.18(5)	C4	C3	H3	120.5
O3	Ba1	Ba1	36.81(5)	C2	C3	H3	120.5
O3	Ba1	Ba1	134.81(5)	C5	C7	C5	101.0(4)
O3	Ba1	Ba1	152.58(5)	C5	C7	C9	112.0(4)
O3	Ba1	Ba1	96.63(5)	C5	C7	C9	112.0(4)
O3	Ba1	Ba1	35.80(5)	C5	C7	C8	110.2(4)
O3	Ba1	Ba1	86.57(5)	C5	C7	C8	110.2(4)
O3	Ba1	P1	26.51(5)	C9	C7	C8	111.0(6)
O3	Ba1	P1	76.68(6)	H2A	O2	H2B	104.5
O3	Ba1	P1	77.39(5)	C7	C9	H9A	109.5
O3	Ba1	P1	26.49(5)	C7	C9	H9B	109.5
O3	Ba1	O3	72.61(8)	C7	C9	H9C	109.5
O13	Ba1	Ba1	115.12(7)	H9A	C9	H9B	109.4
O13	Ba1	Ba1	36.73(6)	H9A	C9	H9C	109.4
O13	Ba1	Ba1	65.41(6)	H9B	C9	H9C	109.4
O13	Ba1	Ba1	34.92(5)	C7	C8	H8A	109.5
O13	Ba1	Ba1	149.50(7)	C7	C8	H8B	109.5
O13	Ba1	Ba1	73.21(7)	C7	C8	H8C	109.5
O13	Ba1	Ba1	119.27(6)	H8A	C8	H8B	109.5
O13	Ba1	Ba1	148.44(5)	H8A	C8	H8C	109.5
O13	Ba1	P1	104.28(6)	H8B	C8	H8C	109.5
O13	Ba1	P1	25.62(5)	H1A	O1	H1B	104.5
O13	Ba1	P1	108.75(6)	O13	P1	Ba1	120.27(11)
O13	Ba1	P1	161.59(6)	O13	P1	Ba1	51.74(11)
O13	Ba1	O3	86.47(8)	O13	P1	O3	109.47(17)
O13	Ba1	O3	150.50(8)	O13	P1	O4	112.58(18)
O13	Ba1	O3	120.94(8)	O13	P1	C1	107.57(17)
O13	Ba1	O3	51.99(7)	O4	P1	Ba1	123.96(12)
O13	Ba1	O13	84.16(6)	O4	P1	Ba1	51.18(11)
O13	Ba1	O4	143.78(10)	O4	P1	O3	110.61(17)
O13	Ba1	O4	82.34(9)	O4	P1	C1	107.40(18)
O4	Ba1	Ba1	65.62(7)	C1	P1	Ba1	128.51(13)
O4	Ba1	Ba1	117.60(7)	C1	P1	Ba1	131.93(13)
O4	Ba1	Ba1	107.81(7)	Ba1	O3	Ba1	107.39(8)

O4	Ba1	Ba1	35.10(6)	P1	O3	Ba1	95.37(12)
O4	Ba1	Ba1	66.70(7)	P1	O3	Ba1	93.14(13)
O4	Ba1	Ba1	36.44(6)	Ba1	O13	Ba1	108.36(9)
O4	Ba1	Ba1	134.14(6)	P1	O13	Ba1	102.64(13)
O4	Ba1	Ba1	154.12(6)	P1	O13	Ba1	136.63(18)
O4	Ba1	P1	110.75(7)	Ba1	O4	Ba1	108.46(9)
O4	Ba1	P1	122.38(7)	P1	O4	Ba1	144.60(18)
O4	Ba1	P1	25.63(6)	P1	O4	Ba1	103.18(15)
O4	Ba1	P1	96.25(6)	O4	Ba1	O13	132.05(9)
O4	Ba1	O3	122.69(8)	O4	Ba1	O4	71.54(9)
O4	Ba1	O3	101.69(9)	Ba1	P1	Ba1	87.97(2)
O4	Ba1	O3	89.32(9)	O3	P1	Ba1	60.38(11)
O4	Ba1	O3	51.80(8)	O3	P1	Ba1	58.12(11)
O4	Ba1	O13	135.54(9)	O3	P1	C1	109.08(17)

e. Sr-4,9DBZ

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Sr1	Sr2	Sr1	141.983(18)	P1	O4	Sr2	96.61(17)
Sr1	Sr2	H7A	155.8	Sr1	O16	Sr2	95.98(14)
Sr1	Sr2	H7A	56.6	P4	O16	Sr2	105.5(3)
Sr1	Sr2	H7B	168.0	P4	O16	Sr1	158.5(3)
Sr1	Sr2	H7B	26.2	C16	C17	C18	119.1(5)
P1	Sr2	Sr1	135.88(3)	C16	C17	C19	112.1(4)
P1	Sr2	Sr1	64.39(3)	C18	C17	C19	128.8(4)
P1	Sr2	P4	95.56(5)	C18	C13	P3	120.4(3)
P1	Sr2	H7A	91.4	C18	C13	C14	120.6(4)
P1	Sr2	H7B	122.1	C14	C13	P3	118.9(3)
P4	Sr2	Sr1	125.71(5)	C19	C20	S2	112.7(4)
P4	Sr2	Sr1	65.96(4)	C21	C20	S2	125.2(4)
P4	Sr2	H7A	120.1	C21	C20	C19	122.1(5)
P4	Sr2	H7B	120.5	C1	C6	H6	119.8
O8	Sr2	Sr1	115.15(9)	C1	C6	C5	120.5(5)
O8	Sr2	Sr1	45.70(9)	C5	C6	H6	119.8
O8	Sr2	P1	95.24(9)	C17	C16	S2	112.3(4)
O8	Sr2	P4	168.26(9)	C15	C16	S2	125.7(4)
O8	Sr2	O13	79.74(12)	C15	C16	C17	122.0(4)
O8	Sr2	O2	95.93(12)	C17	C18	H18	120.6
O8	Sr2	O4	98.31(13)	C13	C18	C17	118.9(4)
O8	Sr2	O16	154.08(14)	C13	C18	H18	120.6
O8	Sr2	O15	147.62(19)	C11	C12	H12	119.9
O8	Sr2	O7	70.76(13)	C7	C12	H12	119.9
O8	Sr2	H7A	64.2	C7	C12	C11	120.1(4)
O8	Sr2	H7B	56.3	C13	C14	H14	119.5

O13	Sr2	Sr1	110.85(8)	C15	C14	C13	120.9(4)
O13	Sr2	Sr1	43.25(8)	C15	C14	H14	119.5
O13	Sr2	P1	171.01(9)	C6	C1	P1	122.0(4)
O13	Sr2	P4	88.94(9)	C6	C1	C2	119.1(5)
O13	Sr2	O2	144.51(11)	C2	C1	P1	118.9(3)
O13	Sr2	O4	159.35(12)	C16	C15	H15	120.8
O13	Sr2	O16	99.19(13)	C14	C15	C16	118.4(4)
O13	Sr2	O15	77.92(19)	C14	C15	H15	120.8
O13	Sr2	O7	74.92(12)	C6	C5	C7	129.0(4)
O13	Sr2	H7A	93.0	C4	C5	C6	119.3(4)
O13	Sr2	H7B	61.2	C4	C5	C7	111.7(4)
O2	Sr2	Sr1	141.41(9)	C12	C11	P2	121.8(4)
O2	Sr2	Sr1	39.49(7)	C12	C11	C10	119.0(4)
O2	Sr2	P1	27.93(8)	C10	C11	P2	119.1(3)
O2	Sr2	P4	91.47(10)	C20	C19	C17	111.8(4)
O2	Sr2	O4	56.01(12)	C24	C19	C17	129.5(5)
O2	Sr2	O16	69.78(13)	C24	C19	C20	118.7(5)
O2	Sr2	O15	115.78(19)	C7	C8	S1	113.1(3)
O2	Sr2	O7	137.15(13)	C7	C8	C9	121.2(4)
O2	Sr2	H7A	117.0	C9	C8	S1	125.6(4)
O2	Sr2	H7B	142.9	C12	C7	C5	129.1(4)
O4	Sr2	Sr1	88.72(10)	C12	C7	C8	119.8(4)
O4	Sr2	Sr1	122.62(10)	C8	C7	C5	111.1(4)
O4	Sr2	P1	28.33(9)	C5	C4	S1	113.0(3)
O4	Sr2	P4	93.39(11)	C5	C4	C3	121.2(5)
O4	Sr2	O15	94.48(19)	C3	C4	S1	125.8(4)
O4	Sr2	O7	84.98(13)	C21	C22	H22	119.7
O4	Sr2	H7A	68.1	C21	C22	C23	120.6(5)
O4	Sr2	H7B	100.5	C23	C22	H22	119.7
O16	Sr2	Sr1	142.06(10)	C1	C2	H2	119.3
O16	Sr2	Sr1	40.74(10)	C3	C2	C1	121.5(4)
O16	Sr2	P1	82.02(10)	C3	C2	H2	119.3
O16	Sr2	P4	25.22(11)	C19	C24	H24	119.5
O16	Sr2	O4	91.40(15)	C19	C24	C23	121.0(5)
O16	Sr2	O15	53.94(18)	C23	C24	H24	119.5
O16	Sr2	O7	134.37(15)	C20	C21	H21	120.8
O16	Sr2	H7A	141.3	C22	C21	C20	118.4(5)
O16	Sr2	H7B	145.1	C22	C21	H21	120.8
O15	Sr2	Sr1	94.68(14)	C11	C10	H10	119.1
O15	Sr2	Sr1	102.79(17)	C9	C10	C11	121.7(4)
O15	Sr2	P1	109.56(18)	C9	C10	H10	119.1
O15	Sr2	P4	28.72(15)	C22	C23	P4	118.0(4)
O15	Sr2	H7A	93.9	C24	C23	P4	122.9(5)
O15	Sr2	H7B	92.2	C24	C23	C22	119.1(5)
O7	Sr2	Sr1	45.97(9)	C8	C9	H9	120.9
O7	Sr2	Sr1	172.01(9)	C10	C9	C8	118.2(5)

O7	Sr2	P1	110.64(10)	C10	C9	H9	120.9
O7	Sr2	P4	109.46(11)	P4	O15	Sr2	99.1(3)
O7	Sr2	O15	80.95(17)	C4	C3	H3	120.8
O7	Sr2	H7A	20.4	C2	C3	C4	118.4(5)
O7	Sr2	H7B	20.0	C2	C3	H3	120.8
H7A	Sr2	H7B	32.4	Sr1	O1	H1A	128.4
Sr2	Sr1	Sr2	141.988(18)	Sr1	O1	H1B	113.7
P3	Sr1	Sr2	65.27(2)	H1A	O1	H1B	104.3
P3	Sr1	Sr2	136.76(3)	H6A	O6	H6B	104.5
P2	Sr1	Sr2	67.51(2)	Sr2	O7	H7A	52.5
P2	Sr1	Sr2	123.00(3)	Sr2	O7	H7B	90.6
P2	Sr1	P3	96.66(3)	H7A	O7	H7B	104.4
O8	Sr1	Sr2	135.41(8)	H5A	O5	H5B	104.5
O8	Sr1	Sr2	40.60(7)	O11	P3	Sr1	52.10(12)
O8	Sr1	P3	87.70(8)	O11	P3	C13	107.7(2)
O8	Sr1	P2	27.80(8)	O12	P3	Sr1	124.27(14)
O13	Sr1	Sr2	41.06(7)	O12	P3	O13	115.0(2)
O13	Sr1	Sr2	143.41(8)	O12	P3	O11	110.6(2)
O13	Sr1	P3	26.70(7)	O12	P3	C13	108.7(2)
O13	Sr1	P2	92.72(8)	C13	P3	Sr1	126.82(15)
O13	Sr1	O8	73.49(10)	O8	P2	Sr1	57.30(15)
O13	Sr1	O11	54.83(10)	O8	P2	O9	108.9(2)
O13	Sr1	O1	134.16(11)	O8	P2	O10	114.5(2)
O11	Sr1	Sr2	116.75(8)	O8	P2	C11	111.5(2)
O11	Sr1	Sr2	92.69(8)	O9	P2	Sr1	52.39(17)
O11	Sr1	P3	28.23(8)	O9	P2	O10	110.9(3)
O11	Sr1	P2	102.40(9)	O9	P2	C11	110.3(2)
O11	Sr1	O8	105.66(11)	O10	P2	Sr1	139.27(17)
O11	Sr1	O1	80.84(12)	O10	P2	C11	100.6(2)
O2	Sr1	Sr2	42.70(9)	C11	P2	Sr1	119.80(17)
O2	Sr1	Sr2	113.20(9)	C20	S2	C16	91.1(2)
O2	Sr1	P3	176.76(10)	O2	P1	Sr2	54.05(15)
O2	Sr1	P2	85.15(9)	O2	P1	O4	108.4(2)
O2	Sr1	O8	92.71(12)	O2	P1	O3	110.9(2)
O2	Sr1	O13	150.79(11)	O2	P1	C1	108.2(2)
O2	Sr1	O11	153.85(12)	O4	P1	Sr2	55.06(15)
O2	Sr1	O9	83.89(13)	O4	P1	O3	111.6(3)
O2	Sr1	O16	74.50(14)	O4	P1	C1	109.2(2)
O2	Sr1	O1	73.06(12)	O3	P1	Sr2	135.66(19)
O9	Sr1	Sr2	93.08(10)	O3	P1	C1	108.5(3)
O9	Sr1	Sr2	108.64(10)	C1	P1	Sr2	115.79(17)
O9	Sr1	P3	98.96(9)	C4	S1	C8	91.0(2)
O9	Sr1	P2	27.64(9)	O16	P4	Sr2	49.31(19)
O9	Sr1	O8	55.15(12)	O16	P4	C23	109.6(3)
O9	Sr1	O13	107.17(13)	O16	P4	O15	101.5(3)
O9	Sr1	O11	91.41(12)	C23	P4	Sr2	120.7(2)

O9	Sr1	O1	82.55(13)	O15	P4	Sr2	52.2(2)
O16	Sr1	Sr2	111.85(11)	O15	P4	C23	108.6(4)
O16	Sr1	Sr2	43.27(10)	O14	P4	Sr2	128.6(3)
O16	Sr1	P3	103.26(10)	O14	P4	O16	121.8(4)
O16	Sr1	P2	157.59(11)	O14	P4	C23	109.8(3)
O16	Sr1	O8	142.10(14)	O14	P4	O15	104.5(5)
O16	Sr1	O13	100.44(13)	Sr2	O8	Sr1	93.70(12)
O16	Sr1	O11	100.01(14)	P2	O8	Sr2	160.4(2)
O16	Sr1	O9	151.80(14)	P2	O8	Sr1	94.90(17)
O16	Sr1	O1	74.05(14)	Sr2	O13	Sr1	95.69(10)
O1	Sr1	Sr2	45.94(8)	P3	O13	Sr2	145.1(2)
O1	Sr1	Sr2	172.06(8)	P3	O13	Sr1	102.20(17)
O1	Sr1	P3	108.74(9)	P3	O11	Sr1	99.67(15)
O1	Sr1	P2	109.22(9)	Sr1	O2	Sr2	97.81(12)
O1	Sr1	O8	136.90(11)	P1	O2	Sr2	98.02(18)
O13	P3	Sr1	51.10(13)	P1	O2	Sr1	143.4(2)
O13	P3	O11	102.96(18)	P2	O9	Sr1	100.0(2)
O13	P3	C13	111.5(2)				

f. Ba-4,9DBZ

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
P3	Ba2	Ba2	95.04(6)	P3	O10	Ba2	96.0(5)
P3	Ba2	Ba2	56.54(6)	Ba2	O7	Ba2	107.8(3)
P3	Ba2	P3	82.91(8)	P2	O7	Ba2	96.4(5)
P2	Ba2	Ba2	57.55(6)	P2	O7	Ba2	141.1(6)
P2	Ba2	P3	114.01(9)	P4	O11	H11	109.5
P2	Ba2	P3	105.63(9)	P1	O2	H2	109.5
O9	Ba2	Ba2	74.0(2)	P2	O6	Ba2	96.8(5)
O9	Ba2	P3	24.1(2)	P4	O13	Ba1	141.3(7)
O9	Ba2	P3	81.2(2)	P4	O12	H12	109.5
O9	Ba2	P2	84.4(2)	C4	C5	C7	112.6(12)
O9	Ba2	O8	87.7(3)	C6	C5	C7	128.9(12)
O9	Ba2	O10	48.5(3)	C6	C5	C4	118.5(13)
O9	Ba2	O10	67.9(3)	C12	C7	C5	129.0(13)
O9	Ba2	O7	70.2(3)	C12	C7	C8	119.4(13)
O9	Ba2	O6	105.8(3)	C8	C7	C5	111.5(12)
O8	Ba2	Ba2	35.54(17)	C21	C20	C15	128.4(12)
O8	Ba2	Ba2	140.2(2)	C19	C20	C21	119.9(13)
O8	Ba2	P3	25.03(18)	C19	C20	C15	111.6(13)
O8	Ba2	P3	98.42(18)	C20	C21	H21	119.8
O8	Ba2	P3	90.9(2)	C22	C21	C20	120.4(13)
O8	Ba2	P3	85.4(2)	C22	C21	H21	119.8
O8	Ba2	P2	155.6(2)	C18	C17	H17	120.2
O8	Ba2	P2	90.90(18)	C16	C17	H17	120.2

O8	Ba2	O9	114.5(3)	C16	C17	C18	119.7(13)
O8	Ba2	O8	104.6(3)	C18	C13	P3	120.9(11)
O8	Ba2	O10	73.4(3)	C14	C13	P3	119.3(11)
O8	Ba2	O10	68.0(3)	C14	C13	C18	119.9(13)
O8	Ba2	O10	112.2(2)	C11	C10	H10	119.4
O8	Ba2	O7	172.8(3)	C9	C10	H10	119.4
O8	Ba2	O6	129.9(3)	C9	C10	C11	121.3(14)
O10	Ba2	Ba2	118.35(19)	C16	C15	C20	112.1(12)
O10	Ba2	Ba2	75.0(2)	C16	C15	C14	118.0(13)
O10	Ba2	P3	90.36(19)	C14	C15	C20	129.9(12)
O10	Ba2	P3	61.8(2)	C17	C18	H18	120.1
O10	Ba2	P3	24.6(2)	C13	C18	C17	119.7(14)
O10	Ba2	P3	25.3(2)	C13	C18	H18	120.1
O10	Ba2	P2	130.2(2)	C4	C3	H3	120.2
O10	Ba2	P2	123.64(19)	C2	C3	H3	120.2
O10	Ba2	O8	49.4(3)	C2	C3	C4	119.6(13)
O10	Ba2	O10	65.4(2)	C2	C1	P1	120.7(10)
O7	Ba2	Ba2	34.12(18)	C6	C1	P1	119.1(10)
O7	Ba2	Ba2	141.9(2)	C6	C1	C2	120.1(12)
O7	Ba2	P3	86.0(2)	C5	C4	S1	111.4(11)
O7	Ba2	P3	90.08(19)	C3	C4	S1	128.0(11)
O7	Ba2	P3	94.2(2)	C3	C4	C5	120.6(13)
O7	Ba2	P3	159.6(2)	C3	C2	C1	120.7(13)
O7	Ba2	P2	25.7(2)	C3	C2	H2A	119.7
O7	Ba2	P2	85.4(2)	C1	C2	H2A	119.7
O7	Ba2	O9	95.5(3)	C7	C12	H12A	119.4
O7	Ba2	O8	69.5(3)	C7	C12	C11	121.2(14)
O7	Ba2	O8	174.9(3)	C11	C12	H12A	119.4
O7	Ba2	O8	77.7(3)	C7	C8	S1	113.0(11)
O7	Ba2	O10	117.8(3)	C9	C8	S1	126.6(11)
O7	Ba2	O10	135.6(3)	C9	C8	C7	120.3(14)
O7	Ba2	O10	72.9(3)	C10	C11	P2	120.9(11)
O7	Ba2	O10	104.5(3)	C12	C11	P2	120.8(11)
O7	Ba2	O7	107.8(3)	C12	C11	C10	118.2(14)
O7	Ba2	O6	69.8(3)	C17	C16	S2	125.8(11)
O6	Ba2	Ba2	78.0(2)	C17	C16	C15	122.0(13)
O6	Ba2	P3	130.6(2)	C15	C16	S2	112.2(11)
O6	Ba2	P3	122.6(2)	C13	C14	C15	120.7(13)
O6	Ba2	P2	25.7(2)	C13	C14	H14	119.6
O6	Ba2	O8	105.5(3)	C15	C14	H14	119.6
O6	Ba2	O10	152.9(3)	C10	C9	C8	119.6(14)
O6	Ba2	O10	131.3(3)	C10	C9	H9	120.2
O6	Ba2	O7	50.5(3)	C8	C9	H9	120.2
Ba1	Ba1	Ba1	180.0	C21	C22	P4	120.1(11)
Ba1	Ba1	H15B	135.3	C21	C22	C23	118.7(14)
Ba1	Ba1	H15B	44.7	C23	C22	P4	121.0(12)

Ba1	Ba1	H14B	125.8	C20	C19	S2	113.1(11)
Ba1	Ba1	H14B	54.2	C24	C19	S2	126.3(12)
Ba1	Ba1	H16B	107.7	C24	C19	C20	120.5(14)
Ba1	Ba1	H16B	72.3	C5	C6	H6	119.8
P1	Ba1	Ba1	122.02(6)	C1	C6	C5	120.3(12)
P1	Ba1	Ba1	57.98(6)	C1	C6	H6	119.8
P1	Ba1	H15B	164.5	C22	C23	H23	118.8
P1	Ba1	H14B	80.9	C24	C23	C22	122.4(15)
P1	Ba1	H16B	74.0	C24	C23	H23	118.8
O3	Ba1	Ba1	102.7(2)	C19	C24	H24	121.0
O3	Ba1	Ba1	77.3(2)	C23	C24	C19	117.9(14)
O3	Ba1	P1	25.9(2)	C23	C24	H24	121.0
O3	Ba1	O4	51.0(3)	Ba1	O15	H15A	100.4
O3	Ba1	O15	141.2(3)	Ba1	O15	H15B	32.8
O3	Ba1	H15B	146.6	H15A	O15	H15B	104.5
O3	Ba1	O14	75.2(3)	Ba1	O14	H14A	117.7
O3	Ba1	H14B	77.8	Ba1	O14	H14B	34.2
O3	Ba1	H16B	96.0	H14A	O14	H14B	104.6
O4	Ba1	Ba1	141.1(2)	H1A	O1	H1B	104.9
O4	Ba1	Ba1	36.12(19)	Ba1	O16	H16A	151.8
O4	Ba1	Ba1	38.9(2)	Ba1	O16	H16B	79.4
O4	Ba1	Ba1	143.87(19)	H16A	O16	H16B	104.2
O4	Ba1	P1	25.9(2)	O8	P3	C13	112.1(6)
O4	Ba1	P1	84.9(2)	O10	P3	Ba2	57.2(4)
O4	Ba1	O3	71.9(3)	O10	P3	Ba2	59.4(4)
O4	Ba1	O4	105.0(3)	O10	P3	O9	106.4(5)
O4	Ba1	O15	70.2(3)	O10	P3	C13	106.7(7)
O4	Ba1	H15B	159.0	C13	P3	Ba2	110.6(5)
O4	Ba1	H15B	80.2	C13	P3	Ba2	126.1(4)
O4	Ba1	O14	142.8(3)	O5	P2	Ba2	143.8(4)
O4	Ba1	O14	65.1(3)	O5	P2	C11	106.4(6)
O4	Ba1	H14B	136.6	O7	P2	Ba2	57.8(4)
O4	Ba1	H14B	77.4	O7	P2	O5	112.1(6)
O4	Ba1	O16	80.5(6)	O7	P2	C11	110.3(6)
O4	Ba1	H16B	87.6	O6	P2	Ba2	57.5(5)
O4	Ba1	H16B	59.6	O6	P2	O5	107.6(6)
O13	Ba1	Ba1	83.1(2)	O6	P2	O7	112.3(6)
O13	Ba1	Ba1	96.9(2)	O6	P2	C11	107.9(7)
O13	Ba1	P1	132.5(3)	C11	P2	Ba2	109.7(5)
O13	Ba1	O3	129.1(3)	C19	S2	C16	91.0(7)
O13	Ba1	O4	118.7(3)	C8	S1	C4	91.5(7)
O13	Ba1	O4	135.2(3)	O11	P4	C22	107.1(7)
O13	Ba1	O15	76.2(3)	O13	P4	O11	110.2(6)
O13	Ba1	H15B	62.7	O13	P4	O12	116.2(7)
O13	Ba1	O14	60.1(3)	O13	P4	C22	109.5(7)
O13	Ba1	H14B	53.0	O12	P4	O11	106.3(7)

O13	Ba1	O16	115.2(5)	O12	P4	C22	107.2(7)
O13	Ba1	H16B	121.8	P1	O3	Ba1	99.6(5)
O15	Ba1	Ba1	140.4(2)	P3	O9	Ba2	108.3(5)
O15	Ba1	Ba1	39.6(2)	P2	O5	H5	109.5
O15	Ba1	P1	151.2(2)	Ba2	O8	Ba2	104.6(3)
O15	Ba1	O4	150.0(3)	P3	O8	Ba2	97.7(5)
O15	Ba1	H15B	14.1	P3	O8	Ba2	133.8(5)
O15	Ba1	O14	136.3(3)	Ba1	O4	Ba1	105.0(3)
O15	Ba1	H14B	127.1	P1	O4	Ba1	95.3(5)
O15	Ba1	H16B	90.4	P1	O4	Ba1	135.3(6)
H15B	Ba1	H14B	113.1	Ba2	O10	Ba2	131.5(3)
H15B	Ba1	H16B	100.9	P3	O10	Ba2	97.6(5)
O14	Ba1	Ba1	139.5(2)	O2	P1	Ba1	142.7(4)
O14	Ba1	Ba1	40.5(2)	O2	P1	C1	105.9(6)
O14	Ba1	P1	72.5(2)	C1	P1	Ba1	110.8(5)
O14	Ba1	H15B	122.5	Ba2	P3	Ba2	102.73(9)
O14	Ba1	H14B	13.8	O9	P3	Ba2	47.7(3)
O14	Ba1	H16B	112.8	O9	P3	Ba2	141.8(4)
H14B	Ba1	H16B	126.4	O9	P3	C13	107.1(6)
O16	Ba1	Ba1	91.1(6)	O8	P3	Ba2	121.5(4)
O16	Ba1	Ba1	88.9(6)	O8	P3	Ba2	57.3(4)
O16	Ba1	P1	91.9(5)	O8	P3	O9	112.5(6)
O16	Ba1	O3	110.9(5)	O8	P3	O10	111.7(6)
O16	Ba1	O4	79.5(6)	O3	P1	C1	106.6(6)
O16	Ba1	O15	70.6(6)	O4	P1	Ba1	58.8(4)
O16	Ba1	H15B	81.4	O4	P1	O3	110.9(6)
O16	Ba1	O14	128.1(6)	O4	P1	O2	113.5(6)
O16	Ba1	H14B	140.3	O4	P1	C1	111.5(6)
O16	Ba1	H16B	19.9	O3	P1	O2	108.1(6)
O3	P1	Ba1	54.5(4)				

4. Distances interatomiques

a. Mg-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
P1	Mg2	3.1303(6)	C6	C5	1.387(2)
P1	Mg2	3.1964(6)	C15	C14	1.392(2)
P1	O1	1.5151(10)	C5	H5	0.9300
P1	O3	1.5268(11)	C14	H14	0.9300
P1	O2	1.5258(11)	C14	C13	1.392(2)
P1	C1	1.8033(15)	C13	H13	0.9300
P2	Mg1	2.7588(6)	C8	H8A	0.9600
P2	Mg2	3.1886(6)	C8	H8B	0.9600
P2	O5	1.5224(11)	C8	H8C	0.9600
P2	O6	1.5417(11)	C9	H9A	0.9600

P2	O4	1.5109(11)	C9	H9B	0.9600
P2	C12	1.7990(15)	C9	H9C	0.9600
Mg1	Mg2	3.6424(7)	O7	H7A	0.9584
Mg1	O1	1.9939(11)	O7	H7B	0.9583
Mg1	O5	2.1543(11)	O8	H8D	0.9588
Mg1	O6	2.2332(11)	O8	H8E	0.9579
Mg1	O7	2.0828(12)	O9	H9D	0.9584
Mg1	O8	2.0240(12)	O9	H9E	0.9585
Mg1	O9	2.1099(13)	O11	H11A	0.9579
Mg2	O6	1.9503(11)	O11	H11B	0.9584
Mg2	O3	1.9369(12)	O10	H10A	0.9585
Mg2	O2	1.9423(12)	O10	H10B	0.9586
Mg2	O4	1.9207(12)	C11	H11	0.9300
C12	C11	1.404(2)	C3	C2	1.381(2)
C12	C13	1.396(2)	C3	C7	1.523(2)
C1	C2	1.401(2)	C2	H2	0.9300
C1	C6	1.399(2)	C7	C8	1.544(3)
C4	C3	1.399(2)	C7	C9	1.525(3)
C4	C15	1.469(2)	C6	H6	0.9300
C4	C5	1.394(2)	C10	C7	1.524(2)
C10	C11	1.385(2)	C10	C15	1.399(2)

b. Ca-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Ca1	Ca1	3.8776(2)	C3	C7	1.5284(19)
Ca1	Ca1	3.8776(2)	C9	C10	1.389(2)
Ca1	P1	3.1081(4)	C9	C8	1.403(2)
Ca1	O5	2.3198(11)	C10	H10	0.9300
Ca1	O5	2.4462(11)	C10	C11	1.389(2)
Ca1	O4	2.3033(11)	C8	C7	1.526(2)
Ca1	O4	2.7194(12)	C8	C13	1.390(2)
Ca1	O8	2.3029(14)	C7	C14	1.533(2)
Ca1	O1	2.4154(14)	C7	C15	1.532(2)
Ca1	O2	2.4895(16)	C13	H13	0.9300
P2	O9	1.5162(12)	C6	H6A	0.9300
P2	O7	1.5765(13)	C6	C5	1.392(2)
P2	O8	1.4920(13)	C5	H5	0.9300
P2	C12	1.8025(15)	C11	H11	0.9300
P1	O5	1.5088(11)	C14	H14A	0.9600
P1	O4	1.4983(11)	C14	H14B	0.9600
P1	O6	1.5766(14)	C14	H14C	0.9600
P1	C1	1.8012(15)	C15	H15A	0.9600
O7	H7	0.81(4)	C15	H15B	0.9600
O6	H6	0.84(3)	C15	H15C	0.9600

C4	C3	1.404(2)	O3	H3A	0.9583
C4	C9	1.464(2)	O3	H3B	0.9582
C4	C5	1.386(2)	O1	H1A	0.9587
C1	C2	1.403(2)	O1	H1B	0.9583
C1	C6	1.398(2)	O2	H2A	0.9590
C12	C13	1.398(2)	O2	H2B	0.9589
C12	C11	1.402(2)	C2	C3	1.388(2)
C2	H2	0.9300			

c. Sr-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Sr1	Sr1	3.9420(4)	C7	C9	1.525(4)
Sr1	Sr1	4.0608(2)	C3	H3	0.9300
Sr1	Sr1	4.7916(4)	C1	H1	0.9300
Sr1	Sr1	4.0608(2)	C8	H8A	0.9600
Sr1	P1	3.1961(5)	C8	H8B	0.9600
Sr1	P1	3.3133(5)	C8	H8C	0.9600
Sr1	O1	3.0126(16)	C9	H9A	0.9600
Sr1	O1	2.7274(16)	C9	H9B	0.9600
Sr1	O3	2.4946(15)	C9	H9C	0.9600
Sr1	O3	2.5312(15)	O5	H5A	0.9573
Sr1	O2	2.5031(14)	O5	H5B	0.9587
Sr1	O2	2.5404(15)	O4	H4A	0.9584
P1	O1	1.5227(15)	O4	H4B	0.9584
P1	O3	1.5255(15)	C5	C6	1.387(3)
P1	O2	1.5274(14)	C6	H6	0.9300
P1	C2	1.811(2)	C6	C1	1.385(3)
C4	C5	1.401(3)	C2	C3	1.400(3)
C4	C7	1.520(3)	C2	C1	1.402(3)
C4	C3	1.391(3)	C7	C8	1.532(4)
C5	C5	1.468(4)			

d. Ba-2,7FMM

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Ba1	Ba1	4.3666(3)	C3	H3	0.9300
Ba1	Ba1	4.3666(3)	C7	C9	1.525(9)
Ba1	Ba1	4.7575(5)	C7	C8	1.532(9)
Ba1	Ba1	4.3846(5)	O2	H2A	0.8493
Ba1	P1	3.4314(9)	O2	H2B	0.8499
Ba1	P1	3.4189(10)	C9	H9A	0.9604
Ba1	O3	2.916(3)	C9	H9B	0.9604
Ba1	O3	2.987(3)	C9	H9C	0.9604

Ba1	O13	2.751(3)	C8	H8A	0.9600
Ba1	O13	2.633(3)	C8	H8B	0.9600
Ba1	O4	2.658(3)	C8	H8C	0.9600
Ba1	O4	2.746(3)	O1	H1A	0.9580
P1	O3	1.533(3)	O1	H1B	0.9582
P1	O13	1.515(3)	C1	C2	1.396(5)
P1	O4	1.525(3)	C6	H6	0.9300
P1	C1	1.808(4)	C6	C5	1.386(5)
C4	C4	1.468(7)	C5	C7	1.522(5)
C4	C5	1.403(5)	C2	H2	0.9300
C4	C3	1.384(5)	C2	C3	1.389(5)
C1	C6	1.397(5)			

e. Sr-4,9DBZ

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Sr2	Sr1	3.8027(6)	C20	C19	1.404(7)
Sr2	Sr1	3.8043(6)	C20	C21	1.392(7)
Sr2	P1	3.1839(14)	C6	H6	0.9300
Sr2	P4	3.331(2)	C6	C1	1.385(6)
Sr2	O8	2.481(4)	C6	C5	1.407(7)
Sr2	O13	2.511(3)	C16	C15	1.387(7)
Sr2	O2	2.603(4)	C18	H18	0.9300
Sr2	O4	2.627(4)	C12	H12	0.9300
Sr2	O16	2.621(5)	C12	C11	1.397(6)
Sr2	O15	2.665(6)	C12	C7	1.392(6)
Sr2	O7	2.628(4)	C14	H14	0.9300
Sr2	H7A	2.1812	C14	C15	1.383(7)
Sr2	H7B	2.8066	C1	C2	1.413(7)
Sr1	P3	3.2899(12)	C15	H15	0.9300
Sr1	P2	3.2305(14)	C5	C7	1.458(6)
Sr1	O8	2.728(4)	C5	C4	1.396(7)
Sr1	O13	2.619(3)	C11	C10	1.409(7)
Sr1	O11	2.633(3)	C19	C24	1.379(7)
Sr1	O2	2.441(3)	C8	C7	1.397(7)
Sr1	O9	2.599(4)	C8	C9	1.401(7)
Sr1	O16	2.495(5)	C4	C3	1.402(6)
Sr1	O1	2.636(4)	C22	H22	0.9300
P3	O13	1.512(3)	C22	C21	1.377(9)
P3	O11	1.579(4)	C22	C23	1.429(9)
P3	O12	1.506(4)	C2	H2	0.9300
P3	C13	1.789(5)	C2	C3	1.389(8)
P2	O8	1.512(4)	C24	H24	0.9300
P2	O9	1.522(4)	C24	C23	1.386(7)
P2	O10	1.561(4)	C21	H21	0.9300

P2	C11	1.783(5)	C10	H10	0.9300
S2	C20	1.743(5)	C10	C9	1.383(7)
S2	C16	1.755(5)	C9	H9	0.9300
P1	O2	1.506(4)	C3	H3	0.9300
P1	O4	1.521(4)	O1	H1A	0.9589
P1	O3	1.547(5)	O1	H1B	0.9592
P1	C1	1.772(5)	O6	H6A	0.9593
S1	C8	1.738(5)	O6	H6B	0.9577
S1	C4	1.735(5)	O7	H7A	0.9593
P4	O16	1.473(5)	O7	H7B	0.9585
P4	C23	1.791(6)	O5	H5A	0.9584
P4	O15	1.621(7)	O5	H5B	0.9586
P4	O14	1.448(6)	C17	C19	1.448(7)
C17	C16	1.401(6)	C13	C18	1.393(6)
C17	C18	1.411(7)	C13	C14	1.403(6)

f. Ba-4,9DBZ

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Ba2	Ba2	4.52889(10)	C20	C19	1.40(2)
Ba2	P3	3.529(4)	C21	H21	0.9300
Ba2	P3	3.624(4)	C21	C22	1.37(2)
Ba2	P2	3.443(4)	C17	H17	0.9300
Ba2	O9	2.822(9)	C17	C18	1.41(2)
Ba2	O8	2.721(9)	C17	C16	1.33(2)
Ba2	O8	2.997(10)	C13	C18	1.39(2)
Ba2	O10	3.136(10)	C13	C14	1.36(2)
Ba2	O10	2.992(10)	C10	H10	0.9300
Ba2	O7	2.933(11)	C10	C11	1.40(2)
Ba2	O7	2.668(10)	C10	C9	1.38(2)
Ba2	O6	2.923(11)	C15	C16	1.392(19)
Ba1	Ba1	4.52889(10)	C15	C14	1.41(2)
Ba1	Ba1	4.52891(10)	C18	H18	0.9300
Ba1	P1	3.426(4)	C3	H3	0.9300
Ba1	O3	2.827(9)	C3	C4	1.38(2)
Ba1	O4	2.944(10)	C3	C2	1.35(2)
Ba1	O4	2.764(10)	C1	C2	1.41(2)
Ba1	O13	2.656(10)	C1	C6	1.37(2)
Ba1	O15	2.874(13)	C2	H2A	0.9300
Ba1	H15B	2.1325	C12	H12A	0.9300
Ba1	O14	2.997(13)	C12	C11	1.39(2)
Ba1	H14B	2.2690	C8	C9	1.38(2)
Ba1	O16	2.785(15)	C14	H14	0.9300
Ba1	H16B	2.7740	C9	H9	0.9300
P1	O3	1.520(11)	C22	C23	1.40(2)

P1	O4	1.502(10)	C19	C24	1.40(2)
P1	O2	1.548(11)	C6	H6	0.9300
P1	C1	1.822(13)	C23	H23	0.9300
P3	O9	1.555(10)	C23	C24	1.38(2)
P3	O8	1.507(10)	C24	H24	0.9300
P3	O10	1.519(11)	O15	H15A	0.9623
P3	C13	1.792(14)	O15	H15B	0.9583
P2	O5	1.548(11)	O14	H14A	0.9587
P2	O7	1.505(10)	O14	H14B	0.9594
P2	O6	1.504(12)	O1	H1A	0.9565
P2	C11	1.802(15)	O1	H1B	0.9592
S2	C16	1.758(14)	O16	H16A	0.9577
S2	C19	1.736(15)	O16	H16B	0.9584
S1	C4	1.753(15)	O12	H12	0.8200
S1	C8	1.743(16)	C5	C7	1.45(2)
P4	O11	1.562(12)	C5	C4	1.415(19)
P4	O13	1.487(11)	C5	C6	1.38(2)
P4	O12	1.493(12)	C7	C12	1.38(2)
P4	C22	1.797(15)	C7	C8	1.40(2)
O5	H5	0.8200	C20	C21	1.40(2)
O11	H11	0.8200	C20	C15	1.46(2)
O2	H2	0.8200			

B. Pattern matching

g. Mg-2,7FMM

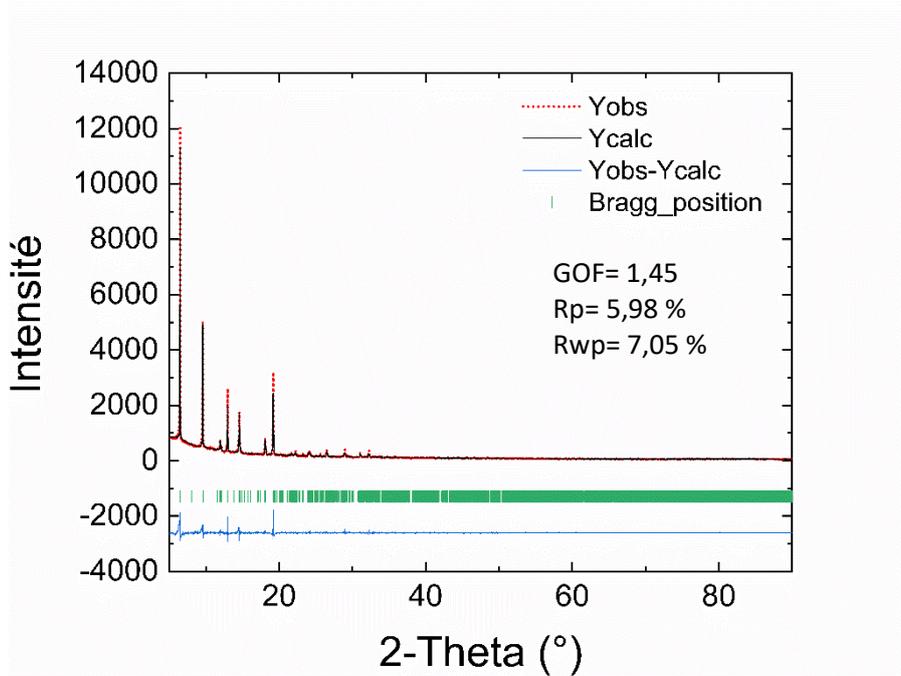


Figure 176: Diagramme de rayons X poudre du matériau Mg-2,7FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

h. Ca-2,7FMM

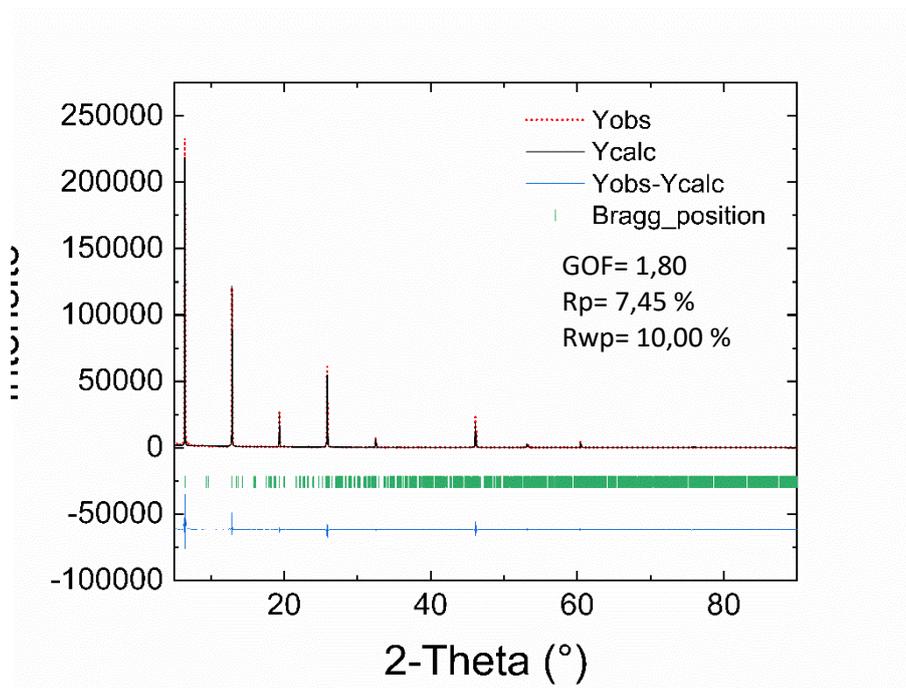


Figure 177°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ca-2,7FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

i. Sr-2,7FMM

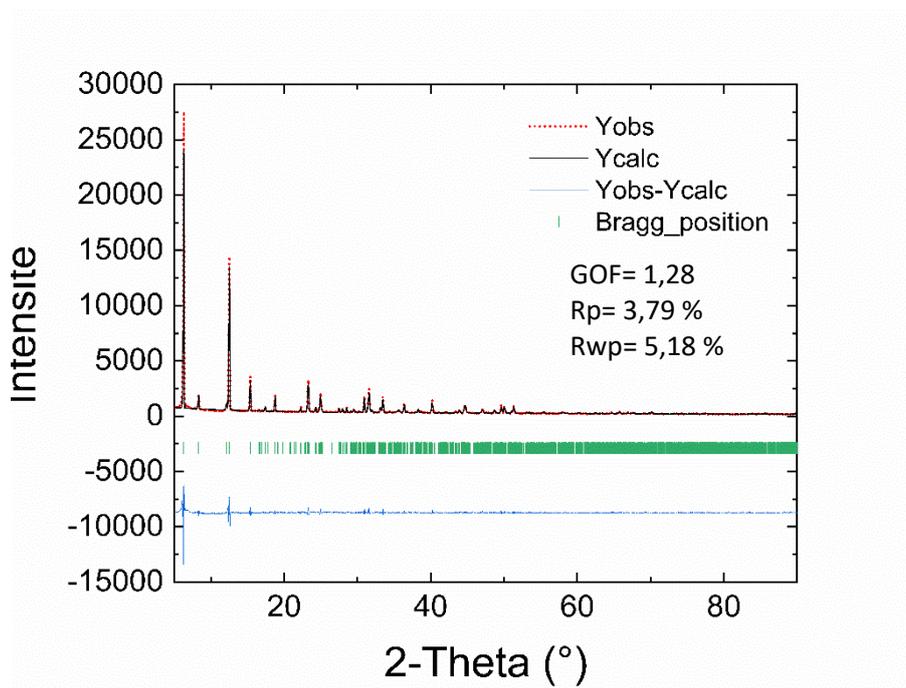


Figure 178°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Sr-2,7FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

j. Ba-2,7FMM

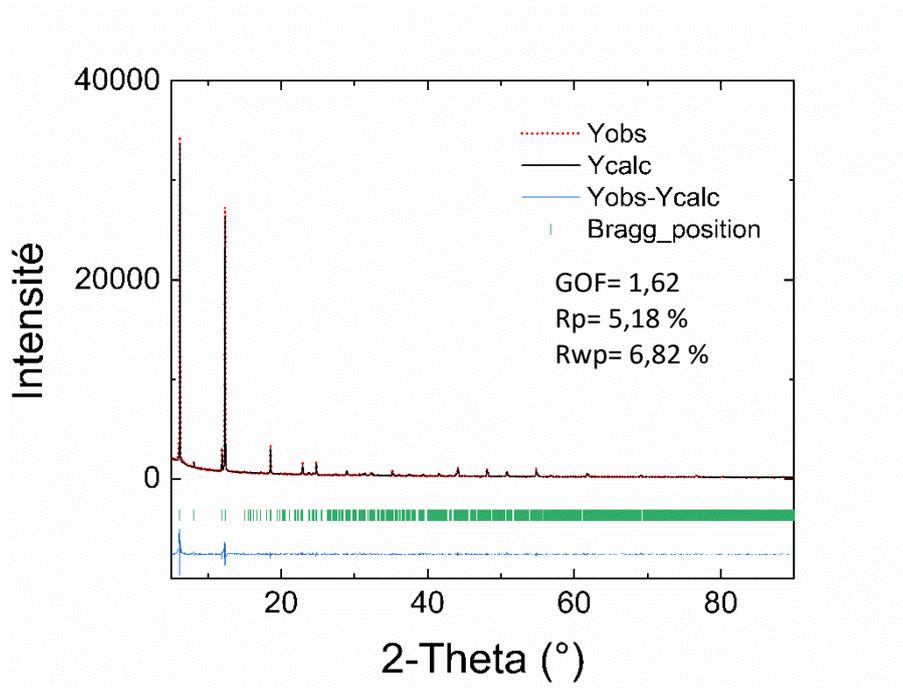


Figure 179°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ba-2,7FMM (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

k. Sr-4,9DBZ

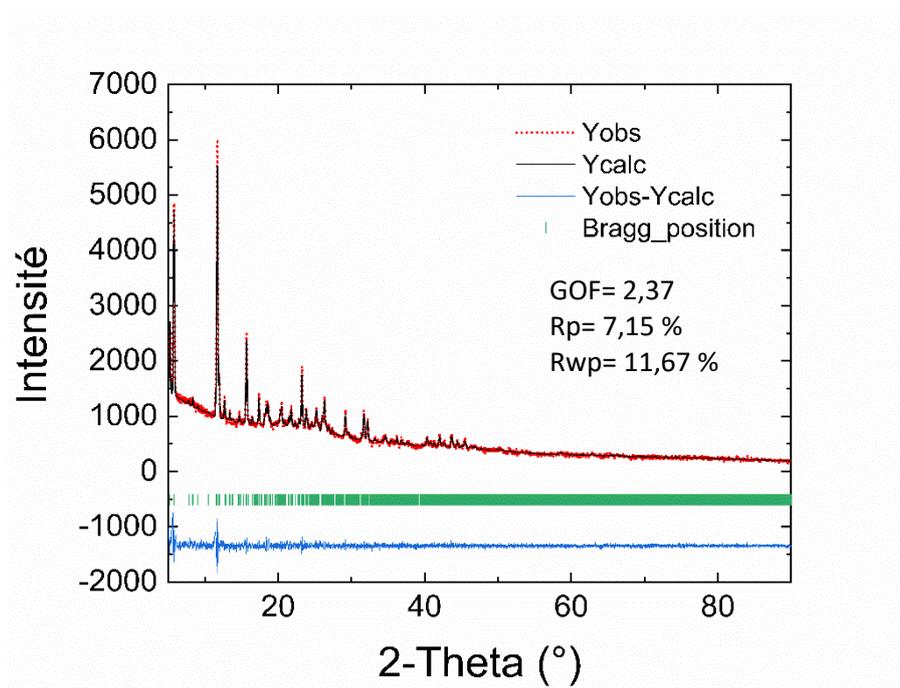


Figure 180°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Sr-4,9DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

1. Ba-4,9DBZ

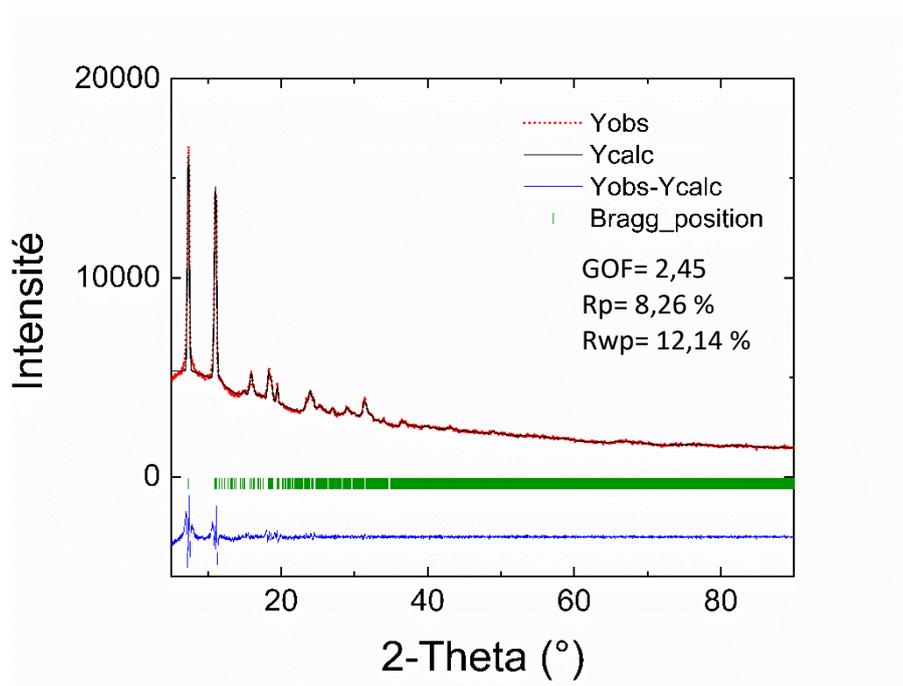


Figure 181°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Ba-4,9DBZ (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

C. Résidu ATG

a. Mg-2,7FMM

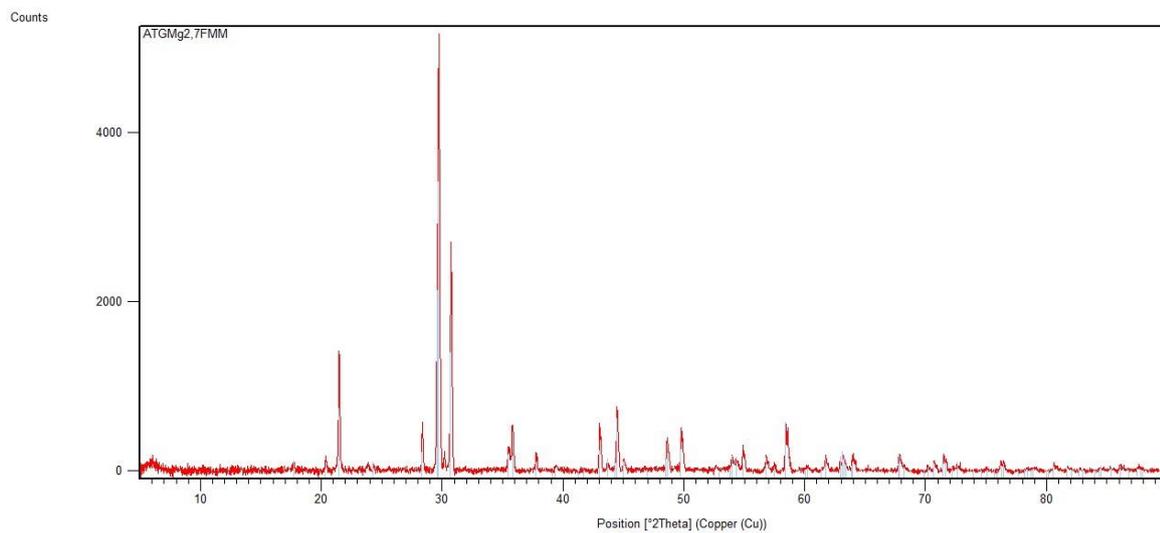


Figure 182°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à Mg₂P₂O₇

b. Ca-2,7FMM

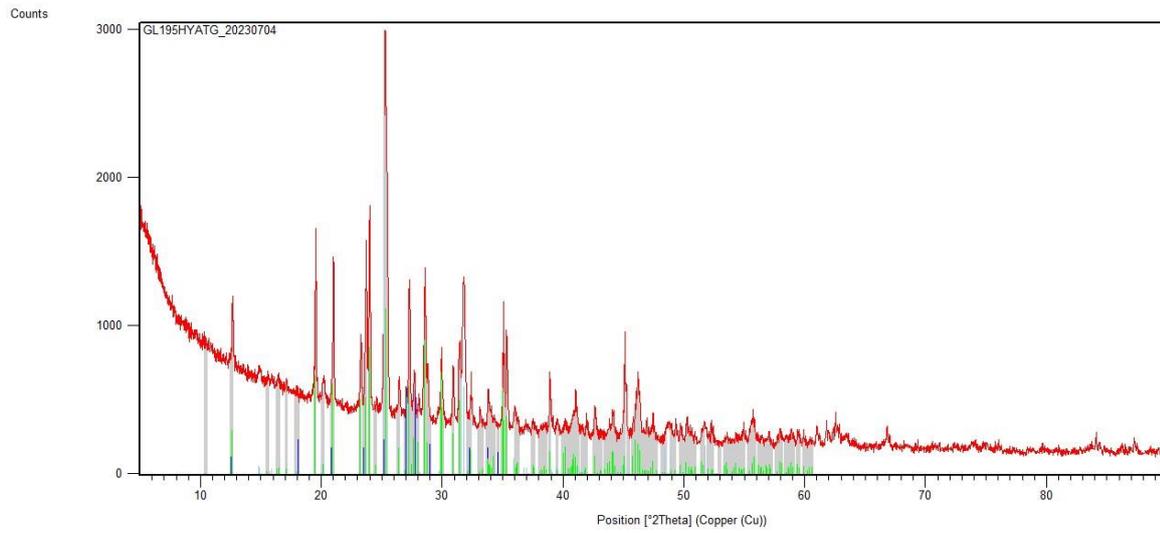


Figure 183°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

c. Sr-2,7FMM

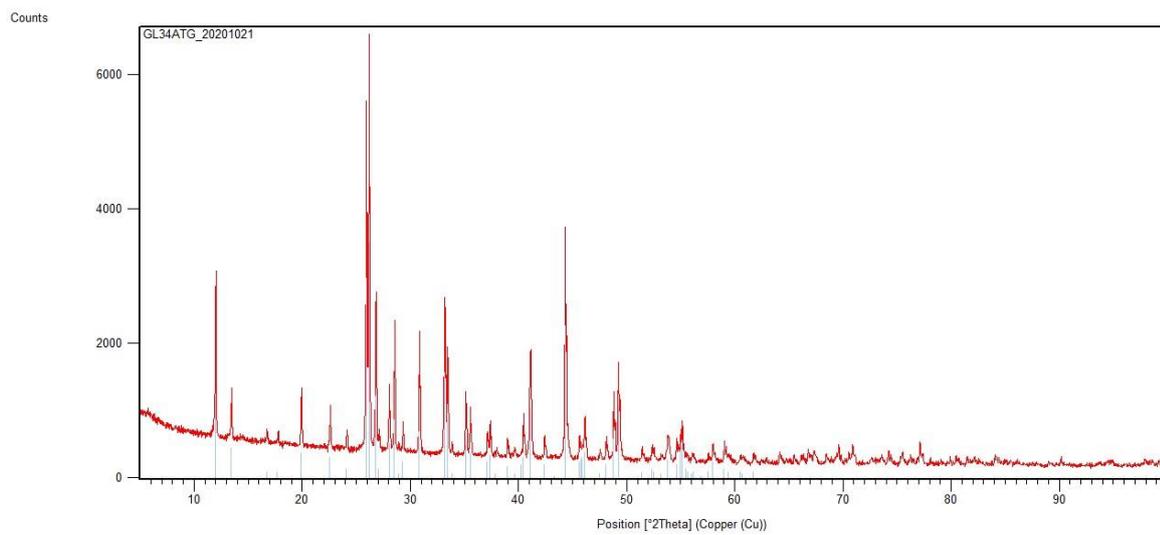


Figure 184°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

d. Ba-2,7FMM

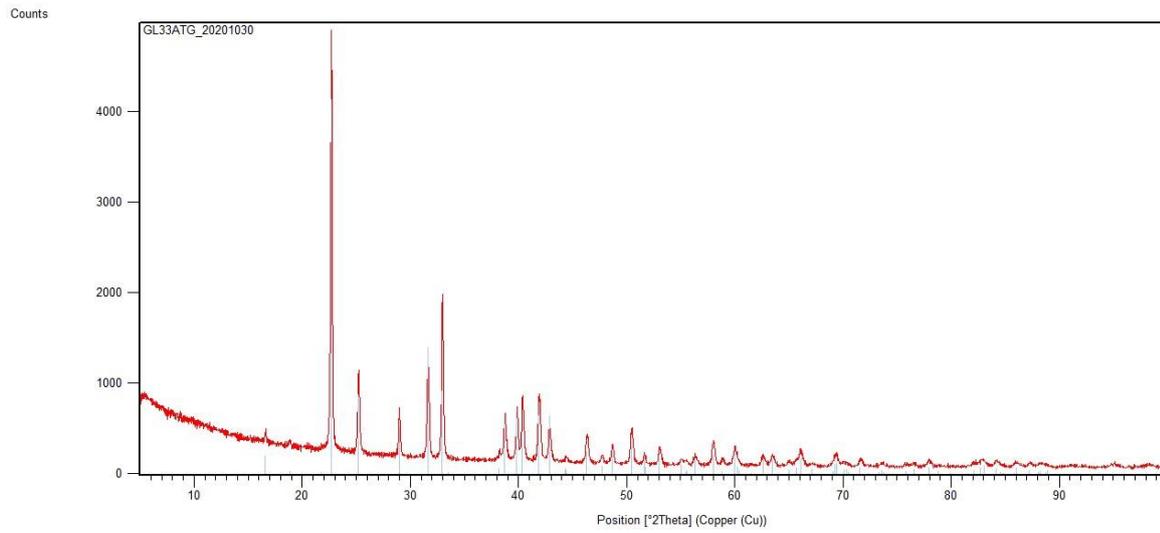


Figure 185°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Ba_2P_2O_7$

e. Sr-4,9DBZ

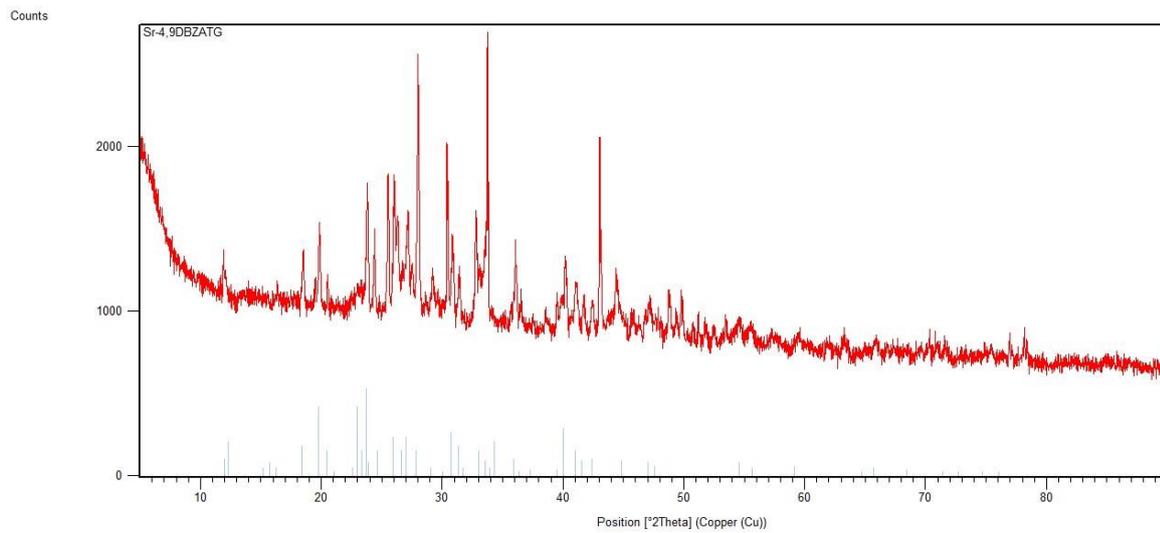


Figure 186°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Sr(PO_3)_2$

f. Ba-4,9DBZ

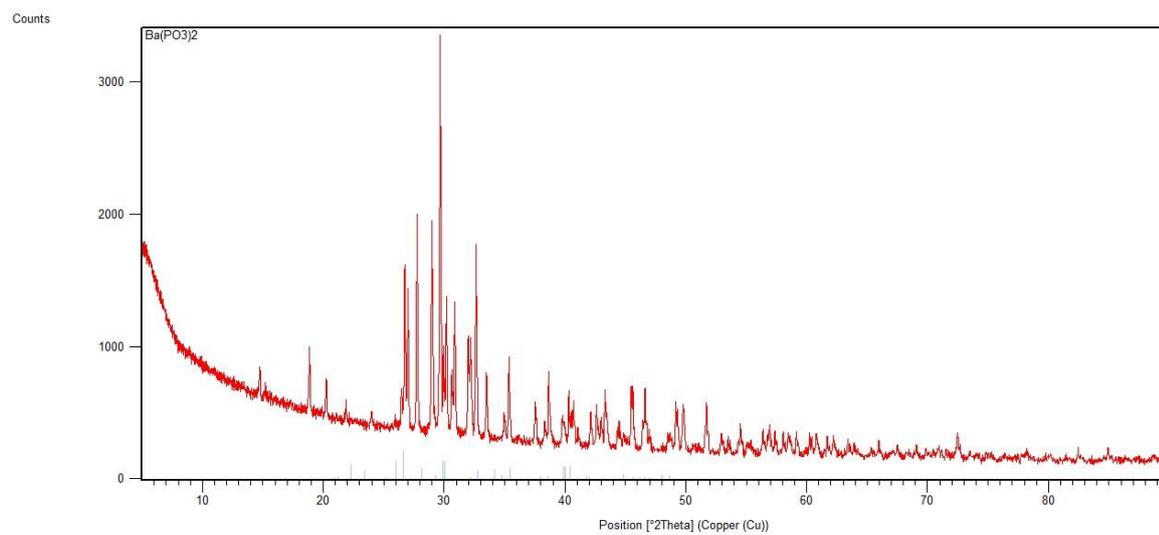


Figure 187°: Diffractogramme du résidu ATG correspondant à $Ba(PO_3)_2$

Annexe 3

A. Données cristallographiques

1. Coordonnées atomiques du matériau Zn-4,9DBZ et Uiso

		x/a	y/b	z/c	Uiso
Zn01	Zn	0.44622(4)	0.47552(4)	-0.1645(2)	0.0549(4)
S1	S	0.32449(5)	0.54305(5)	0.9218(4)	0.0455(5)
P2	P	0.22776(6)	0.38350(6)	1.4578(4)	0.0545(6)
P1	P	0.39276(7)	0.45479(9)	0.3415(4)	0.0639(7)
O2	O	0.4151(2)	0.44605(19)	0.5375(11)	0.0620(17)
O5	O	0.2201(2)	0.35748(17)	1.2370(14)	0.080(2)
O4	O	0.19410(19)	0.3794(2)	1.5973(14)	0.076(2)
C8	C	0.29669(18)	0.50109(19)	1.0973(14)	0.0352(14)
C7	C	0.3036(2)	0.47217(19)	1.0217(13)	0.0365(14)
C4	C	0.3455(2)	0.5218(2)	0.7418(14)	0.0390(15)
C9	C	0.2705(2)	0.4953(2)	1.2920(16)	0.0444(17)
H9	H	0.266631	0.514990	1.344676	0.053
C5	C	0.33202(19)	0.4844(2)	0.8171(13)	0.0359(14)
C11	C	0.2564(2)	0.4307(2)	1.3282(14)	0.0426(17)
C6	C	0.3462(2)	0.4635(2)	0.6911(14)	0.0440(17)
H6	H	0.337584	0.438432	0.738298	0.053
O6	O	0.2541(2)	0.3782(3)	1.6607(17)	0.101(3)
H6A	H	0.240904	0.362449	1.771258	0.151
C1	C	0.3733(2)	0.4806(3)	0.4947(14)	0.050(2)
C12	C	0.2834(2)	0.4370(2)	1.1397(14)	0.0421(17)
H12	H	0.287958	0.417594	1.092171	0.051
O1	O	0.4167(3)	0.4785(3)	0.1123(13)	0.099(3)
C10	C	0.2504(2)	0.4601(2)	1.4060(15)	0.0481(19)
H10	H	0.232665	0.455793	1.535991	0.058
C3	C	0.3725(2)	0.5390(3)	0.5446(16)	0.0497(19)
H3	H	0.381133	0.564041	0.496418	0.060
C2	C	0.3860(2)	0.5183(3)	0.4238(16)	0.057(2)
H2	H	0.404026	0.529447	0.291378	0.068
O3	O	0.3601(3)	0.4198(3)	0.220(2)	0.126(4)
H3A	H	0.359601	0.400807	0.279776	0.189

2. Déplacement atomiques anisotropes

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn01	0.0864(9)	0.0761(9)	0.0333(6)	-0.0069(5)	-0.0008(5)	0.0639(8)
S1	0.0398(10)	0.0360(9)	0.0550(11)	0.0033(8)	0.0003(8)	0.0148(8)
P2	0.0527(12)	0.0411(11)	0.0328(9)	0.0008(8)	-0.0032(8)	-0.0042(9)

P1	0.0642(14)	0.107(2)	0.0362(10)	- 0.0251(12)	- 0.0054(10)	0.0544(15)
O2	0.093(5)	0.074(4)	0.036(3)	-0.005(3)	0.001(3)	0.054(4)
O5	0.093(5)	0.032(3)	0.071(4)	-0.007(3)	0.011(4)	-0.001(3)
O4	0.053(4)	0.070(4)	0.066(4)	0.005(3)	0.016(3)	0.001(3)
C8	0.026(3)	0.032(3)	0.040(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.010(3)
C7	0.037(3)	0.035(3)	0.033(3)	-0.004(3)	0.001(3)	0.014(3)
C4	0.034(3)	0.041(4)	0.035(3)	0.002(3)	-0.001(3)	0.013(3)
C9	0.033(4)	0.044(4)	0.052(4)	-0.018(3)	-0.001(3)	0.015(3)
C5	0.030(3)	0.042(4)	0.032(3)	-0.002(3)	0.000(3)	0.015(3)
C11	0.040(4)	0.036(4)	0.033(3)	-0.007(3)	0.002(3)	0.005(3)
C6	0.049(4)	0.055(4)	0.033(3)	-0.003(3)	0.000(3)	0.030(4)
O6	0.076(5)	0.090(6)	0.080(5)	0.044(4)	-0.019(4)	-0.001(4)
C1	0.038(4)	0.080(6)	0.030(3)	-0.011(4)	-0.003(3)	0.030(4)
C12	0.052(4)	0.030(3)	0.037(4)	-0.004(3)	0.004(3)	0.015(3)
O1	0.135(7)	0.182(9)	0.035(3)	0.016(4)	0.027(4)	0.122(7)
C10	0.034(4)	0.054(5)	0.041(4)	-0.012(3)	0.006(3)	0.011(3)
C3	0.039(4)	0.054(5)	0.045(4)	0.010(4)	0.001(3)	0.014(4)
C2	0.046(5)	0.073(6)	0.036(4)	0.003(4)	0.006(3)	0.019(4)
O3	0.128(9)	0.104(8)	0.149(9)	-0.073(7)	-0.041(7)	0.062(7)

3. Données angulaires

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 (°)
O5	Zn01	O2	98.0(3)	C5	C6	H6	120.4
O5	Zn01	O4	113.0(4)	C1	C6	C5	119.3(8)
O4	Zn01	O2	111.5(3)	C1	C6	H6	120.4
O1	Zn01	O2	112.2(4)	P2	O6	H6A	109.5
O1	Zn01	O5	116.5(3)	C6	C1	P1	119.6(7)
O1	Zn01	O4	105.7(4)	C6	C1	C2	120.0(8)
C4	S1	C8	91.3(3)	C2	C1	P1	120.3(6)
O5	P2	O4	115.9(4)	C7	C12	C11	119.9(7)
O5	P2	C11	106.4(4)	C7	C12	H12	120.1
O5	P2	O6	108.4(6)	C11	C12	H12	120.1
O4	P2	C11	111.5(4)	P1	O1	Zn01	139.2(6)
O4	P2	O6	109.0(5)	C9	C10	C11	120.6(7)
O6	P2	C11	105.2(4)	C9	C10	H10	119.7
O2	P1	C1	110.5(3)	C11	C10	H10	119.7
O2	P1	O1	112.8(4)	C4	C3	H3	120.8
O2	P1	O3	113.4(6)	C2	C3	C4	118.4(8)
O1	P1	C1	107.1(5)	C2	C3	H3	120.8
O3	P1	C1	107.1(5)	C1	C2	H2	119.3
O3	P1	O1	105.6(6)	C3	C2	C1	121.4(8)
P1	O2	Zn01	130.5(4)	C3	C2	H2	119.3

P2	O5	Zn01	138.2(4)	P1	O3	H3A	116.2
P2	O4	Zn01	134.7(5)	C4	C5	C7	112.6(6)
C7	C8	S1	112.3(5)	C4	C5	C6	118.9(7)
C9	C8	S1	126.6(6)	C6	C5	C7	128.5(7)
C9	C8	C7	121.1(7)	C12	C11	P2	118.8(6)
C8	C7	C5	111.8(6)	C12	C11	C10	120.2(7)
C12	C7	C8	119.3(7)	C10	C11	P2	120.9(6)
C12	C7	C5	128.8(7)	C3	C4	C5	122.0(7)
C5	C4	S1	112.0(5)	C8	C9	H9	120.6
C3	C4	S1	126.0(6)	C10	C9	C8	118.9(7)
C10	C9	H9	120.6				

4. Distances interatomiques

Atome 1	Atome 2	d 1,2 (Å)	Atome 1	Atome 2	d 1,2 (Å)
Zn01	O2	1.955(6)	C7	C5	1.448(9)
Zn01	O5	1.920(6)	C7	C12	1.382(10)
Zn01	O4	1.937(8)	C4	C5	1.392(10)
Zn01	O1	1.895(6)	C4	C3	1.390(10)
S1	C8	1.751(7)	C9	H9	0.9300
S1	C4	1.749(8)	C9	C10	1.377(12)
P2	O5	1.467(7)	C5	C6	1.400(10)
P2	O4	1.476(8)	C11	C12	1.382(10)
P2	C11	1.804(8)	C11	C10	1.392(11)
P2	O6	1.577(8)	C6	H6	0.9300
P1	O2	1.507(7)	C6	C1	1.390(11)
P1	C1	1.783(9)	O6	H6A	0.8200
P1	O1	1.516(8)	C1	C2	1.401(13)
P1	O3	1.513(9)	C12	H12	0.9300
C8	C7	1.394(10)	C10	H10	0.9300
C8	C9	1.386(10)	C3	H3	0.9300
C2	H2	0.9300	C3	C2	1.362(13)
O3	H3A	0.8887			

B. Pattern matching

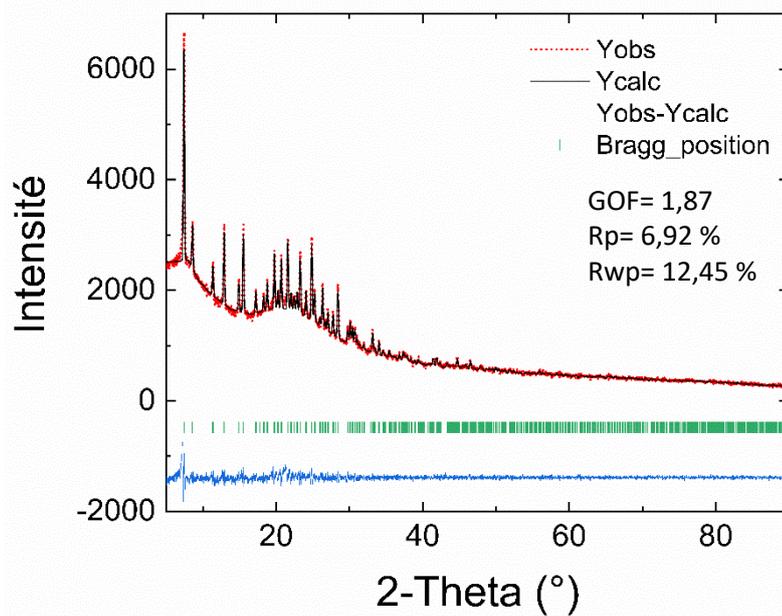


Figure 188°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ par synthèse hydrothermale (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

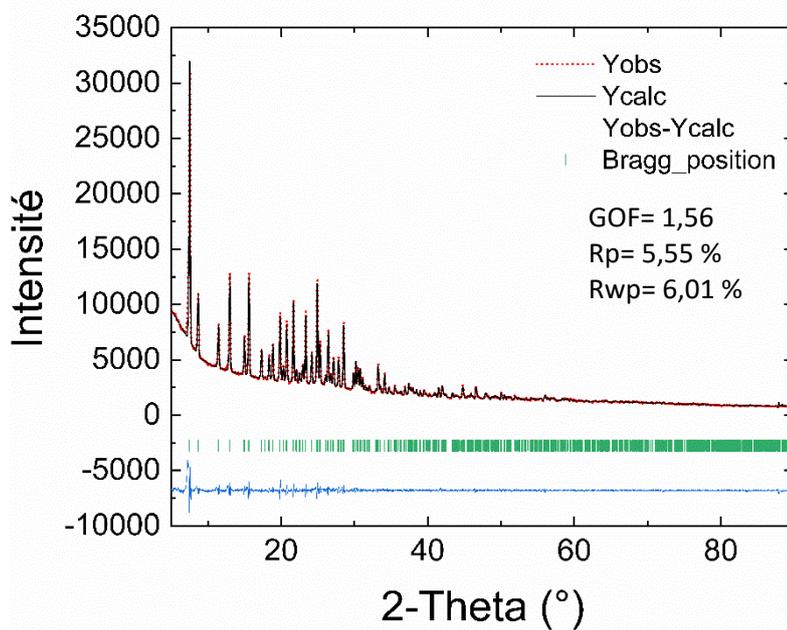


Figure 189°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ par synthèse micro-ondes (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

C. Pattern matching en température

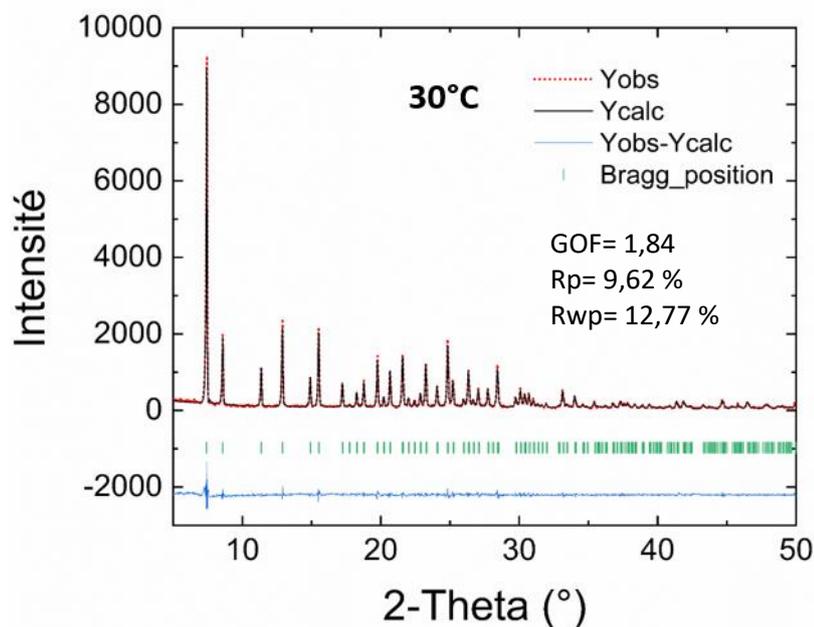


Figure 190°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ à 30°C (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

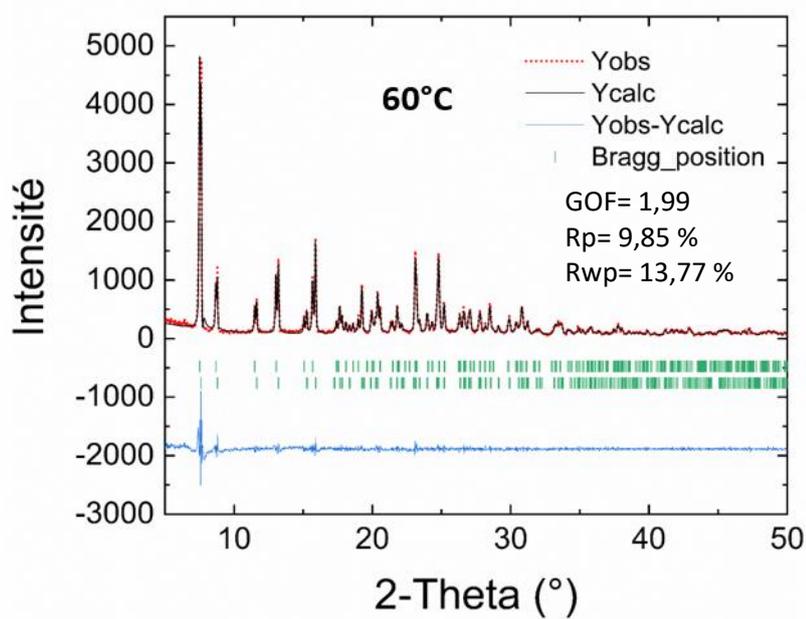


Figure 191°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ à 60°C (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

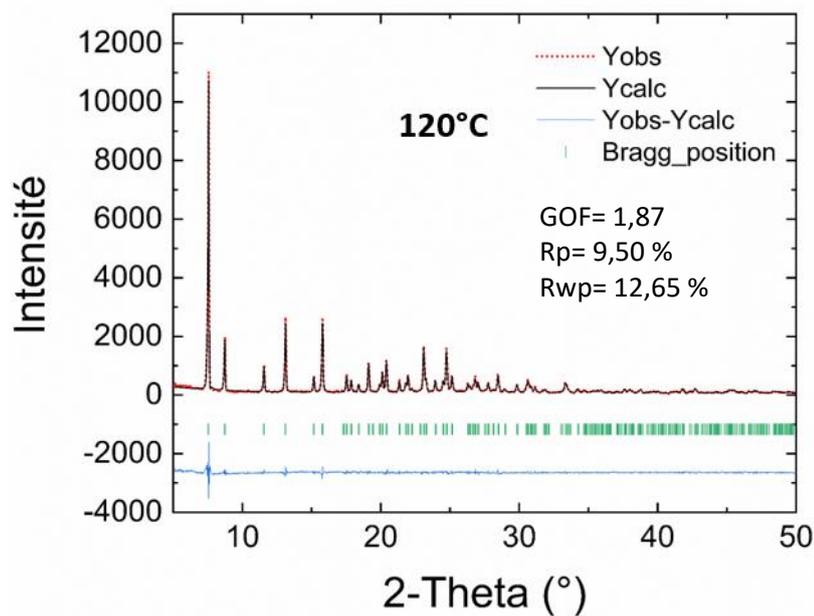


Figure 192°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ à 120°C (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

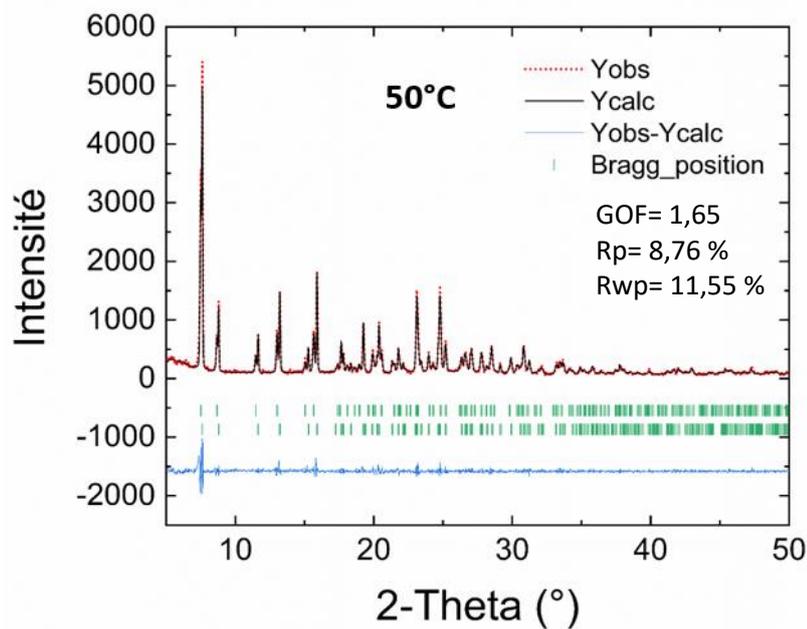


Figure 193°: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ à 50°C (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

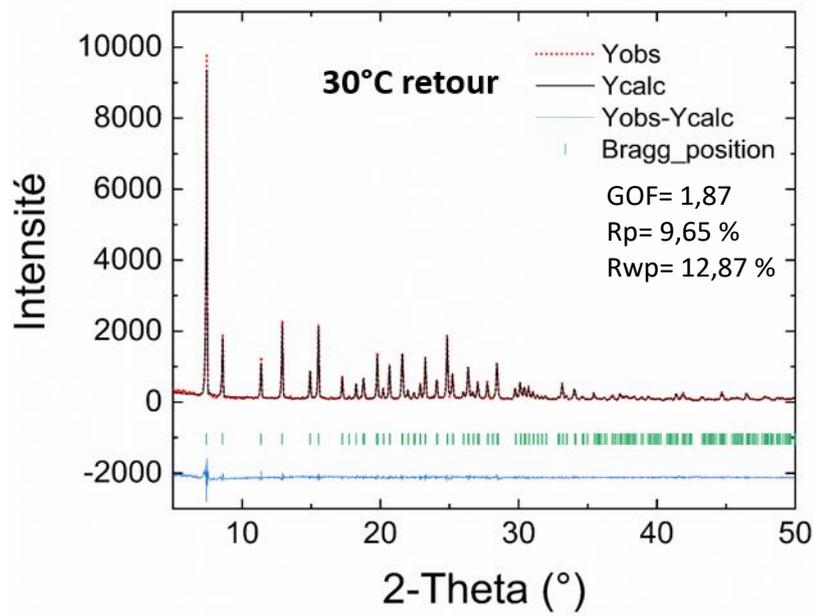


Figure 194: Diagramme de rayons X poudre du matériau Zn-4,9DBZ à 30°C après cycle thermique (Expérimental: pointillé rouge, calculé: noir, différence: bleu, position des raies: vert)

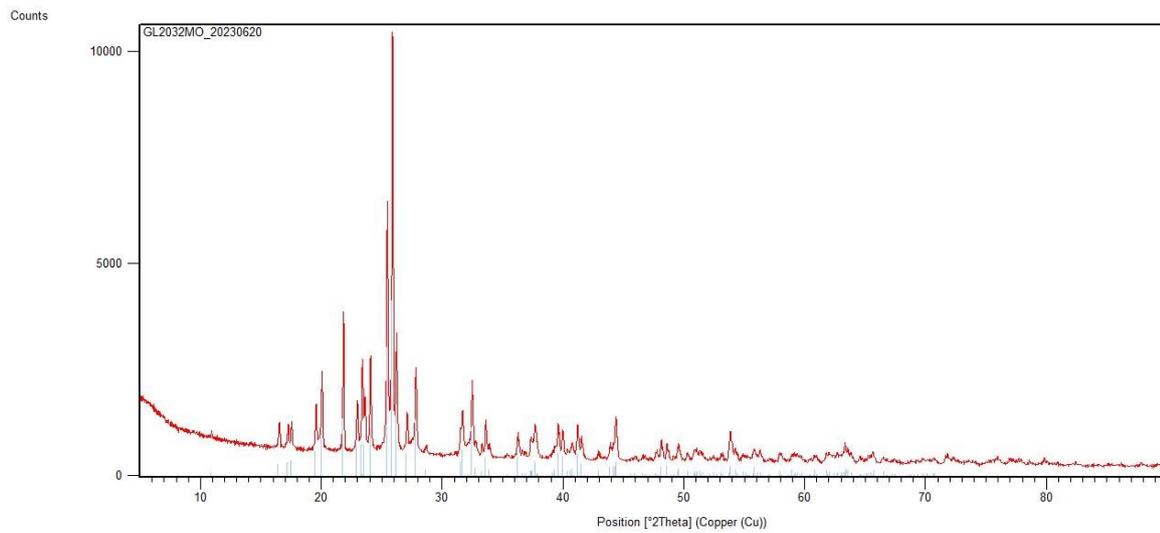


Figure 195: Diffractogramme résidu après ATG confirmé à du $Zn(PO_3)_2$

- (1) Alemán, J. V.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Penczek, S.; Stepto, R. F. T. Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic–Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79* (10), 1801–1829. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.
- (2) Gómez-Romero, P.; Sanchez, C. Hybrid Materials. Functional Properties. From Maya Blue to 21st Century Materials. *New J Chem* **2005**, *29* (1), 57–58. <https://doi.org/10.1039/B416075B>.
- (3) Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (27), 1704158. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704158>.
- (4) Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3559. <https://doi.org/10.1039/b509097k>.
- (5) Menu, M. L'analyse de l'art préhistorique. *L'Anthropologie* **2009**, *113* (3–4), 547–558. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2009.09.011>.
- (6) Yang, F.; Zhang, B.; Ma, Q. Study of Sticky Rice–Lime Mortar Technology for the Restoration of Historical Masonry Construction. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (6), 936–944. <https://doi.org/10.1021/ar9001944>.
- (7) Corriu, R. J. P. Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (8), 1376–1398. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000417\)39:8<1376::AID-ANIE1376>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1376::AID-ANIE1376>3.0.CO;2-S).
- (8) Yano, S.; Iwata, K.; Kurita, K. Physical Properties and Structure of Organic–Inorganic Hybrid Materials Produced by Sol–Gel Process. *Mater. Sci. Eng. C* **1998**, *6* (2–3), 75–90. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(98\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(98)00043-5).
- (9) Pyun, J.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/“Living” Radical Polymerization. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3436–3448. <https://doi.org/10.1021/cm011065j>.
- (10) Nicole, L.; Rozes, L.; Sanchez, C. Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (29), 3208–3214. <https://doi.org/10.1002/adma.201000231>.
- (11) Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. Photochromic Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 672. <https://doi.org/10.1039/c0cs00065e>.
- (12) Innocenzi, P.; Lebeau, B. Organic–Inorganic Hybrid Materials for Non-Linear Optics. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3821. <https://doi.org/10.1039/b506028a>.
- (13) Lebeau, B.; Innocenzi, P. Hybrid Materials for Optics and Photonics. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 886. <https://doi.org/10.1039/c0cs00106f>.
- (14) Sun, J.; Lee, H.-W.; Pasta, M.; Yuan, H.; Zheng, G.; Sun, Y.; Li, Y.; Cui, Y. A Phosphorene–Graphene Hybrid Material as a High-Capacity Anode for Sodium-Ion Batteries. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (11), 980–985. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.194>.
- (15) Lee, J. M.; Singh, G.; Cha, W.; Kim, S.; Yi, J.; Hwang, S.-J.; Vinu, A. Recent Advances in Developing Hybrid Materials for Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (6), 1939–1966. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00973>.
- (16) Wang, H.; Dai, H. Strongly Coupled Inorganic–Nano-Carbon Hybrid Materials for Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 3088. <https://doi.org/10.1039/c2cs35307e>.

- (17) Fan, Q.; Liu, W.; Weng, Z.; Sun, Y.; Wang, H. Ternary Hybrid Material for High-Performance Lithium–Sulfur Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (40), 12946–12953. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07071>.
- (18) Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; John Wiley & Sons, 2007.
- (19) Gu, J.; Wen, M.; Cai, Y.; Shi, Z.; Nesterov, D. S.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M. Cobalt(II) Coordination Polymers Assembled from Unexplored Pyridine-Carboxylic Acids: Structural Diversity and Catalytic Oxidation of Alcohols. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (9), 5875–5885. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00242>.
- (20) Bhadra, B. N.; Ahmed, I.; Lee, H. J.; Jhung, S. H. Metal-Organic Frameworks Bearing Free Carboxylic Acids: Preparation, Modification, and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *450*, 214237. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214237>.
- (21) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. Metal Carboxylates with Open Architectures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (12), 1466–1496. <https://doi.org/10.1002/anie.200300588>.
- (22) Kato, T.; Sugawara, A.; Hosoda, N. Calcium Carbonate–Organic Hybrid Materials. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (12), 869–877. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020618\)14:12<869::AID-ADMA869>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020618)14:12<869::AID-ADMA869>3.0.CO;2-E).
- (23) Li, J.; Chong, L.; Sun, Y.-Q.; Mao, J.-G. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of Two Lead(II) Phosphonate–Sulfonate Hybrid Materials. *J. Solid State Chem.* - *J SOLID STATE CHEM* **2004**, *177*, 2557–2564. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.037>.
- (24) Kurc, T.; Janczak, J.; Hoffmann, J.; Videnova-Adrabinska, V. New Heterometallic Hybrid Polymers Constructed with Aromatic Sulfonate-Carboxylate Ligands: Synthesis, Layered Structures, and Properties. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (5), 2613–2624. <https://doi.org/10.1021/cg300199j>.
- (25) Hoffart, D. J.; Dalrymple, S. A.; Shimizu, G. K. H. Structural Constraints in the Design of Silver Sulfonate Coordination Networks: Three New Polysulfonate Open Frameworks. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (24), 8868–8875. <https://doi.org/10.1021/ic0513888>.
- (26) Song, J.-L.; Lei, C.; Mao, J.-G. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Novel Layered Lanthanide Sulfonate–Phosphonates. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (18), 5630–5634. <https://doi.org/10.1021/ic049376u>.
- (27) Chausson, S.; Caignaert, V.; Retoux, R.; Rueff, J.-M.; Le Pluart, L.; Madec, P.-J.; Jaffrès, P.-A. Polyethylene Nanocomposites Based on Intercalation of N-Alkyl Amines within KTiNbO₅ Structure. *Polymer* **2008**, *49* (2), 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.050>.
- (28) Rueff, J.-M.; Hix, G. B.; Jaffrès, P.-A. Rigid Phosphonic Acids as Building Blocks for Crystalline Hybrid Materials. *Tailored Organic-Inorganic Mater.* **2015**, 341–393.
- (29) Lv, X.-W.; Weng, C.-C.; Zhu, Y.-P.; Yuan, Z.-Y. Nanoporous Metal Phosphonate Hybrid Materials as a Novel Platform for Emerging Applications: A Critical Review. *Small* **2021**, *17* (22), 2005304. <https://doi.org/10.1002/smll.202005304>.
- (30) Zhu, Y.-P.; Ma, T.-Y.; Liu, Y.-L.; Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y. Metal Phosphonate Hybrid Materials: From Densely Layered to Hierarchically Nanoporous Structures. *Inorg Chem Front* **2014**, *1* (5), 360–383. <https://doi.org/10.1039/C4QI00011K>.
- (31) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Organic–Inorganic Hybrid Materials Based on Organophosphorus Coupling Molecules: From Metal Phosphonates to Surface

- Modification of Oxides. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6* (8–10), 1153–1164. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.006>.
- (32) Hugot, N.; Roger, M.; Rueff, J.-M.; Cardin, J.; Perez, O.; Caignaert, V.; Raveau, B.; Rogez, G.; Jaffrès, P.-A. Copper–Fluorenephosphonate Cu-(PO₃-C₁₃H₉)-H₂O: A Layered Antiferromagnetic Hybrid. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (2), 266–271. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501041>.
- (33) Basu, T.; Bloyet, C.; Beaubras, F.; Caignaert, V.; Perez, O.; Rueff, J.-M.; Pautrat, A.; Raveau, B.; Lohier, J.-F.; Jaffrès, P.-A.; Couthon, H.; Rogez, G.; Taupier, G.; Dorkenoo, H. Designing of a Magnetodielectric System in Hybrid Organic–Inorganic Framework, a Perovskite Layered Phosphonate MnO₃PC₆H₄-m-Br·H₂O. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (33), 1901878. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901878>.
- (34) Bao, S.-S.; Zheng, L.-M. Magnetic Materials Based on 3d Metal Phosphonates. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *319*, 63–85. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.05.002>.
- (35) Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. Crystalline Zr(R-PO₃)₂ and Zr(R-OPO₃)₂ Compounds (R = Organic Radical). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40* (6), 1113–1117. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80520-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80520-X).
- (36) Byrd, H.; Clearfield, A.; Poojary, D.; Reis, K. P.; Thompson, M. E. Crystal Structure of a Porous Zirconium Phosphate/Phosphonate Compound and Photocatalytic Hydrogen Production from Related Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (9), 2239–2246. <https://doi.org/10.1021/cm960030u>.
- (37) Poojary, M. D.; Hu, H.-L.; Campbell III, F. L.; Clearfield, A. Determination of Crystal Structures from Limited Powder Data Sets: Crystal Structure of Zirconium Phenylphosphonate. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49* (6), 996–1001. <https://doi.org/10.1107/S0108768193006937>.
- (38) Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Vivani, R. Layered and Pillared Metal(IV) Phosphates and Phosphonates. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (4), 291–303. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080405>.
- (39) Cao, G.; Hong, H. G.; Mallouk, T. E. Layered Metal Phosphates and Phosphonates: From Crystals to Monolayers. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25* (9), 420–427. <https://doi.org/10.1021/ar00021a007>.
- (40) Cao, G.; Mallouk, T. E. Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (7), 1434–1438. <https://doi.org/10.1021/ic00007a003>.
- (41) Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. Synthesis and Structural Characterization of a Homologous Series of Divalent-Metal Phosphonates, MII(O₃PR)-H₂O and Mn(HO₃PR)₂.
- (42) Rueff, J.-M.; Caignaert, V.; Leclaire, A.; Simon, C.; Haelters, J.-P.; Jaffrès, P.-A. M-Phosphonobenzoic Acid and Copper(II) as Precursors of Helical Chain and Lamellar Hybrid Materials. *CrystEngComm* **2009**, *11* (4), 556. <https://doi.org/10.1039/b816132c>.
- (43) Basu, T.; Bloyet, C.; Rueff, J.-M.; Caignaert, V.; Pautrat, A.; Raveau, B.; Rogez, G.; Jaffrès, P.-A. Incipient Spin–Dipole Coupling in a 1D Helical-Chain Metal–Organic Hybrid. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (38), 10207–10210. <https://doi.org/10.1039/C8TC04328K>.
- (44) Rueff, J.-M.; Perez, O.; Pautrat, A.; Barrier, N.; Hix, G. B.; Hernot, S.; Couthon-Gourvès, H.; Jaffrès, P.-A. Structural Study of Hydrated/Dehydrated Manganese Thiophene-2,5-Diphosphonate Metal Organic Frameworks, Mn₂(O₃P-C₄H₂S-PO₃)·2H₂O. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (19), 10251–10261. <https://doi.org/10.1021/ic301187y>.
- (45) Rueff, J.-M.; Perez, O.; Simon, C.; Lorilleux, C.; Couthon-Gourvès, H.; Jaffrès, P.-A. 3,5-Diphosphonobenzoic Acid, a New Rigid Heterotrifunctional Building Block to Design

- Metal Organic Frameworks. Illustration with the Characterization of $\text{Cu}_5[(\text{O}_3\text{P})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_6$. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (10), 4262–4268. <https://doi.org/10.1021/cg900811k>.
- (46) Woodland, J.; Chibale, K. Quinine Fever. *Nat. Chem.* **2022**, *14*. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00872-2>.
- (47) XXX. On the Change of Refrangibility of Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1852**, *142*, 463–562. <https://doi.org/10.1098/rstl.1852.0022>.
- (48) Jabłoński, A. Über Den Mechanismus Der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Z. Für Phys.* **1935**, *94* (1–2), 38–46.
- (49) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Tang, B. Z.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-Pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* **2001**, No. 18, 1740–1741. <https://doi.org/10.1039/b105159h>.
- (50) Werts, M. H. V. Making Sense of Lanthanide Luminescence. *Sci. Prog.* **2005**, *88* (2), 101–131. <https://doi.org/10.3184/003685005783238435>.
- (51) Tanner, P. Synthesis and Luminescence of Nano-Insulators Doped with Lanthanide Ions. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1455–1464. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.311>.
- (52) Bünzly, H.; Decker, H. Ueber Xanthonium- Und Thioxanthonium-Verbindungen. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37* (3), 2931–2938. <https://doi.org/10.1002/cber.19040370371>.
- (53) Radautsan, S. I.; Tiginyanu, I. M.; Fulga, V. N.; Derid, Yu. O. Quasi-Continuously Distributed Traps and Photoluminescence in ZnGa₂Se₄ Single Crystals. *Phys. Status Solidi A* **1989**, *114* (1), 259–263. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211140125>.
- (54) Kerimova, T. G.; Sultanova, A. G. Preparation, Optical Absorption, Photoconductivity, and Thermally Stimulated Conductivity of ZnGa₂Se₄. *Inorg. Mater.* **2002**, *38* (10), 992–994.
- (55) Turowski, M.; Kisiel, A.; Gariat, W. Reflectivity Spectra of CdIn₂S₄, ZnIn₂S₄, ZnGa₂Se₄ and CdGa₂S₄. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1984**, *17* (25), L661.
- (56) Georgobiani, A. N.; Tagiev, B. G.; Guseinov, G. G.; Kerimova, T. G.; Tagiev, O. B.; Asadullaeva, S. G. Structure and Photoluminescence of ZnGa₂Se₄: Eu²⁺. *Inorg. Mater.* **2010**, *46*, 456–459.
- (57) Leng, M.; Yang, Y.; Zeng, K.; Chen, Z.; Tan, Z.; Li, S.; Li, J.; Xu, B.; Li, D.; Hautzinger, M. P.; Fu, Y.; Zhai, T.; Xu, L.; Niu, G.; Jin, S.; Tang, J. All-Inorganic Bismuth-Based Perovskite Quantum Dots with Bright Blue Photoluminescence and Excellent Stability. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (1), 1704446. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704446>.
- (58) Zeng, J.-Y.; Wang, X.-S.; Zhang, X.-Z. Research Progress in Covalent Organic Frameworks for Photoluminescent Materials. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26* (70), 16568–16581. <https://doi.org/10.1002/chem.202001105>.
- (59) Shimizu, M.; Hiyama, T. Organic Fluorophores Exhibiting Highly Efficient Photoluminescence in the Solid State. *Chem. – Asian J.* **2010**, *5* (7), 1516–1531. <https://doi.org/10.1002/asia.200900727>.
- (60) Sennappan, M.; Murali Krishna, P.; Hari Krishna, R. Facile Synthesis, Characterization, Nucleic Acid Interaction and Photoluminescent Properties of (E)-Furan-2-yl(2-(2-Hydroxybenzylidene)hydrazinyl) Methaniminium and Its Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1178*, 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.037>.

- (61) Bloyet, C.; Rueff, J.-M.; Cardin, J.; Caignaert, V.; Doualan, J.-L.; Lohier, J.-F.; Jaffrès, P.-A.; Raveau, B. Excimer and Red Luminescence Due to Aggregation-Induced Emission in Naphthalene Based Zinc Phosphonate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (26), 3095–3103. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800369>.
- (62) Ma, L.; Evans, O. R.; Foxman, B. M.; Lin, W. Luminescent Lanthanide Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (25), 5837–5840. <https://doi.org/10.1021/ic990429v>.
- (63) Hasegawa, Y.; Nakanishi, T. Luminescent Lanthanide Coordination Polymers for Photonic Applications. *RSC Adv.* **2015**, *5* (1), 338–353. <https://doi.org/10.1039/C4RA09255D>.
- (64) Zangana, K. H.; Pineda, E. M.; Winpenny, R. E. P. Tetrametallic Lanthanide(III) Phosphonate Cages: Synthetic, Structural and Magnetic Studies. *Dalton Trans* **2014**, *43* (45), 17101–17107. <https://doi.org/10.1039/C4DT02630F>.
- (65) Li, Q.; Yan, B. Multi-Component Assembly of Luminescent Rare Earth Hybrid Materials. *J. Rare Earths* **2019**, *37* (2), 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.001>.
- (66) Balendra; Ramanan, A. Structural Diversity of Alkaline-Earth 2,5-Thiophenedicarboxylates. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1131*, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.029>.
- (67) Alcalinos Terreux.
- (68) Gagné, O. C.; Hawthorne, F. C. Bond-Length Distributions for Ions Bonded to Oxygen: Alkali and Alkaline-Earth Metals. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72* (4), 602–625. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008507>.
- (69) Morey, G. W. Hydrothermal Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* **1953**, *36* (9), 279–285. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12883.x>.
- (70) Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24* (12), 1026–1040. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>.
- (71) Bayati, B.; Babaluo, A. A.; Karimi, R. Hydrothermal Synthesis of Nanostructure NaA Zeolite: The Effect of Synthesis Parameters on Zeolite Seed Size and Crystallinity. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28* (14), 2653–2657. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.033>.
- (72) de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, Á.; Moreno, A. Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-Thermal Microwave Effects. *Chem Soc Rev* **2005**, *34* (2), 164–178. <https://doi.org/10.1039/B411438H>.
- (73) Ponzoni, C.; Rosa, R.; Cannio, M.; Buscaglia, V.; Finocchio, E.; Nanni, P.; Leonelli, C. Optimization of BFO Microwave-Hydrothermal Synthesis: Influence of Process Parameters. *J. Alloys Compd.* **2013**, *558*, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.039>.
- (74) Roberts, B. A.; Strauss, C. R. Toward Rapid, “Green”, Predictable Microwave-Assisted Synthesis. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (8), 653–661. <https://doi.org/10.1021/ar040278m>.
- (75) Bail; Le Bail, A. Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection. *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- (76) Skarzynski, T.; Meyer, M.; Stec, P. New Version of CrysAlisPro Optimized for Automatic Macromolecular Data Collection and Processing. In *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA A-FOUNDATION AND ADVANCES*; INT UNION CRYSTALLOGRAPHY 2 ABBEY SQ, CHESTER, CH1 2HU, ENGLAND, 2011; Vol. 67, pp C660–C661.
- (77) Woolfson, M. M. Direct Methods in Crystallography.

- (78) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (79) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64* (1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- (80) Sheldrick, G. M. *SHELXT* – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (81) Kuriyan, J.; Petsko, G. A.; Levy, R. M.; Karplus, M. Effect of Anisotropy and Anharmonicity on Protein Crystallographic Refinement: An Evaluation by Molecular Dynamics. *J. Mol. Biol.* **1986**, *190* (2), 227–254.
- (82) Brown, I. D.; McMahon, B. CIF: The Computer Language of Crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58* (3–1), 317–324. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003464>.
- (83) Hall, S. R.; Allen, F. H.; Brown, I. D. The Crystallographic Information File (CIF): A New Standard Archive File for Crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1991**, *47* (6), 655–685. <https://doi.org/10.1107/S010876739101067X>.
- (84) Impact, C. Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization. *Version* **2014**, *3*, e2.
- (85) Ravel, B. ATOMS: Crystallography for the X-Ray Absorption Spectroscopist. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8* (2), 314–316. <https://doi.org/10.1107/S090904950001493X>.
- (86) Broido, A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **1969**, *7* (10), 1761–1773. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071012>.
- (87) Saadatkhah, N.; Carillo Garcia, A.; Ackermann, S.; Leclerc, P.; Latifi, M.; Samih, S.; Patience, G. S.; Chaouki, J. Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA. *Can. J. Chem. Eng.* **2020**, *98* (1), 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- (88) Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*; Springer, 2003; Vol. 2.
- (89) Khankari, R. K.; Law, D.; Grant, D. J. W. Determination of Water Content in Pharmaceutical Hydrates by Differential Scanning Calorimetry. *Int. J. Pharm.* **1992**, *82* (1–2), 117–127. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(92\)90080-L](https://doi.org/10.1016/0378-5173(92)90080-L).
- (90) Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; McKinnon, J. J.; Turner, M. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer (Version 3.1). *Univ. West. Aust.* **2012**.
- (91) McKinnon, J. J.; Mitchell, A. S.; Spackman, M. A. Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and Exploring Molecular Crystals. *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4* (11), 2136–2141. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19981102\)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G).
- (92) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19–32. <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- (93) McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, No. 37, 3814. <https://doi.org/10.1039/b704980c>.
- (94) Spackman, M. A.; McKinnon, J. J. Fingerprinting Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4* (66), 378–392.
- (95) Wang, P. W.; Haglund, R. F.; Kinser, D. L.; Mendenhall, M. H.; Tolk, N. H.; Weeks, R. A. Luminescence Induced by Low Energy Electron Deposition in Suprasil® and Spectrosil®

- Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *102* (1–3), 288–294. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90145-7).
- (96) Picollo, M.; Aceto, M.; Vitorino, T. UV-Vis Spectroscopy. *Phys. Sci. Rev.* **2019**, *4* (4), 20180008. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.
- (97) Gerkin, R. E.; Lundstedt, A. P.; Reppart, W. J. Structure of Fluorene, C₁₃H₁₀, at 159 K. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40* (11), 1892–1894. <https://doi.org/10.1107/S0108270184009963>.
- (98) Fang, X.; Yan, D. White-Light Emission and Tunable Room Temperature Phosphorescence of Dibenzothiophene. *Sci. China Chem.* **2018**, *61* (4), 397–401. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9183-9>.
- (99) Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. *Chem. Int.* **2005**.
- (100) *The recrystallization process in some polycrystalline metals.* <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0080>.
- (101) Popov, G.; Greenblatt, M.; Croft, M. Large Effects of A -Site Average Cation Size on the Properties of the Double Perovskites Ba_{2-x}Sr_xMnReO₆: A d₅-d₁ System. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (2), 024406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024406>.
- (102) Wang, C.; Dong, H.; Li, H.; Zhao, H.; Meng, Q.; Hu, W. Dibenzothiophene Derivatives: From Herringbone to Lamellar Packing Motif. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (9), 4155–4160. <https://doi.org/10.1021/cg100863q>.
- (103) Fredoueil, F.; Penicaud, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. Syntheses and Crystal Structures of the New Zinc Phosphonates Zn(O₃PCH₂P(O)(R)(C₆H₅))·xH₂O, Based on Mixed Phosphonic Acid–Phosphine Oxide Building Blocks. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (21), 4702–4706. <https://doi.org/10.1021/ic970392j>.
- (104) DeBurgomaster, P.; Liu, H.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. Metal-Organophosphonates: Hydrothermal Synthesis and Structures of [Cu(O₃PC₁₀H₆CO₂H)] and [Cu(Bpy)(HO₃PC₁₀H₆CO₂)] (H₂O₃PC₁₀H₆CO₂H=2,6-Carboxynaphthalene Phosphonic Acid). *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (8), 1654–1658. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.01.005>.
- (105) Isaev, A. C-H···O, O-H···C, and C-H···C Interactions in Complexes of Carbocations and Carboanions. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, *58*. <https://doi.org/10.1134/S0036023613070115>.
- (106) Chandra, A. K.; Zeegers-Huyskens, T. Theoretical Study of (CH···C)⁻ Hydrogen Bonds in CH_{4-n}X_n (X = F, Cl; n = 0, 1, 2) Systems Complexed with Their Homoconjugate and Heteroconjugate Carbanions. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (51), 12006–12013. <https://doi.org/10.1021/jp054123n>.
- (107) Hudhomme, P.; Le Moustarder, S.; Durand, C.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Gorgues, A.; Riou, A. S-Position Isomers of BEDT-TTF and EDT-TTF: Synthesis and Influence of Outer Sulfur Atoms on the Electrochemical Properties and Crystallographic Network of Related Organic Metals. *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7* (23), 5070–5083. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011203\)7:23<5070::AID-CHEM5070>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011203)7:23<5070::AID-CHEM5070>3.0.CO;2-6).
- (108) Evrard, Q.; Chaker, Z.; Roger, M.; Sevrain, C. M.; Delahaye, E.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Leuvrey, C.; Rueff, J.-M.; Rabu, P.; Massobrio, C.; Boero, M.; Pautrat, A.; Jaffrès, P.-A.; Ori, G.; Rogez, G. Layered Simple Hydroxides Functionalized by Fluorene-Phosphonic Acids: Synthesis, Interface Theoretical Insights, and Magnetoelectric Effect. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (41), 1703576. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703576>.

- (109) Rueff, J.-M.; Pillet, S.; Claiser, N.; Bonaventure, G.; Souhassou, M.; Rabu, P. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of the Helical-Chain Compounds $[M_2(O_2CC_{12}H_8CO_2)_2(H_2O)_8]$ [M = Cobalt(II), Nickel(II)]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (4), 895–900. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200203\)2002:4<895::AID-EJIC895>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200203)2002:4<895::AID-EJIC895>3.0.CO;2-Z).
- (110) Bloyet, C.; Rueff, J.-M.; Caignaert, V.; Lohier, J.-F.; Cardin, J.; Jaffrès, P.-A.; Raveau, B. Fluorenyl Zinc Phosphonate $Zn(H_2O)PO_3-C_{13}H_9-H_2O$: Hybrid Columnar Structure with Strong C–H $\cdots\pi$ Interactions. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643* (3), 250–255. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600362>.
- (111) Katz, A. K.; Glusker, J. P.; Markham, G. D.; Bock, C. W. Deprotonation of Water in the Presence of Carboxylate and Magnesium Ions. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (33), 6342–6350. <https://doi.org/10.1021/jp9815412>.
- (112) Bock, C. W.; Kaufman, A.; Glusker, J. P. Coordination of Water to Magnesium Cations. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (3), 419–427. <https://doi.org/10.1021/ic00081a007>.
- (113) Demadis, K. D.; Katarachia, S. D. METAL-PHOSPHONATE CHEMISTRY: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE OF CALCIUM-AMINO TRIS -(METHYLENE PHOSPHONATE) AND INHIBITION OF $CaCO_3$ CRYSTAL GROWTH. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179* (3), 627–648. <https://doi.org/10.1080/10426500490441514>.
- (114) Bonyhady, S. J.; Jones, C.; Nembenna, S.; Stasch, A.; Edwards, A. J.; McIntyre, G. J. β -Diketimate-Stabilized Magnesium(I) Dimers and Magnesium(II) Hydride Complexes: Synthesis, Characterization, Adduct Formation, and Reactivity Studies. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (3), 938–955. <https://doi.org/10.1002/chem.200902425>.
- (115) Lo Presti, L.; Soave, R.; Destro, R. On the Interplay between CH \cdots O and OH \cdots O Interactions in Determining Crystal Packing and Molecular Conformation: An Experimental and Theoretical Charge Density Study of the Fungal Secondary Metabolite Austdiol ($C_{12}H_{12}O_5$). *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (12), 6405–6414. <https://doi.org/10.1021/jp056823y>.
- (116) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (1), 48–76.
- (117) Laniel, D.; Binck, J.; Winkler, B.; Vogel, S.; Fedotenko, T.; Chariton, S.; Prakapenka, V.; Milman, V.; Schnick, W.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N. Synthesis, Crystal Structure and Structure–Property Relations of Strontium Orthocarbonate, Sr_2CO_4 . *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2021**, *77* (1), 131–137. <https://doi.org/10.1107/S2052520620016650>.
- (118) Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Przhonska, O. V.; Schafer, K. J. One- and Two-Photon Photostability of 9,9-Didecyl-2,7-Bis(N,N-Diphenylamino)Fluorene. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3* (1), 138–141. <https://doi.org/10.1039/b307426a>.
- (119) Xu, J.; Takai, A.; Kobayashi, Y.; Takeuchi, M. Phosphorescence from a Pure Organic Fluorene Derivative in Solution at Room Temperature. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (76), 8447. <https://doi.org/10.1039/c3cc44809f>.
- (120) Dong, S.-C.; Zhang, L.; Liang, J.; Cui, L.-S.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. Rational Design of Dibenzothiophene-Based Host Materials for PHOLEDs. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (5), 2375–2384.
- (121) Sprick, R.; Hoyos, M.; Morrison, J.; Grace, I.; Lambert, C.; Navarro, O.; Turner, Michael. Triarylamine Polymers of Bridged Phenyls by (N-Heterocyclic Carbene)-Palladium Catalysed C–N Coupling. *J. Mater. Chem. C* **2013**. <https://doi.org/10.1039/c3tc30368c>.

- (122) Na, Y.-J.; Song, W.; Lee, J. Y.; Hwang, S.-H. Synthesis of Dibenzothiophene-Based Host Materials with a Dimesitylborane Substituent and Their Green PHOLED Performances. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8360–8363. <https://doi.org/10.1039/C4DT03700F>.
- (123) Yin, P.; Gao, S.; Zheng, L.-M.; Xin. Magnetic Properties of Metal Diphosphonate Compounds with One-Dimensional Chain Structures. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (16), 3233–3236. <https://doi.org/10.1021/cm034206l>.
- (124) Armatas, N. G.; Allis, D. G.; Prosvirin, A.; Carnutu, G.; O'Connor, C. J.; Dunbar, K.; Zubieta, J. Molybdophosphonate Clusters as Building Blocks in the Oxomolybdate-Organodiphosphonate/Cobalt(II)-Organoimine System: Structural Influences of Secondary Metal Coordination Preferences and Diphosphonate Tether Lengths. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), 832–854. <https://doi.org/10.1021/ic701573r>.
- (125) Ding, D.-G.; Wu, B.-L.; Fan, Y.-T.; Hou, H.-W. Four Novel Metal Diphosphonate Compounds Based on 2-(1-Triazole)-1-Hydroxyl-1,1'-Ethylidenediphosphonic Acid: Syntheses, Topological Structures, and Magnetic Properties. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (1), 508–516. <https://doi.org/10.1021/cg8007624>.
- (126) Burkholder, E.; Golub, V.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. Solid-State Coordination Chemistry of the Oxomolybdate-Organodiphosphonate/Nickel-Organoimine System: Structural Influences of the Secondary Metal Coordination Cation and Diphosphonate Tether Lengths. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (22), 7014–7029. <https://doi.org/10.1021/ic049201k>.
- (127) Pålsson, L.-O.; Wang, C.; Russell, D. L.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R.; Rumbles, G.; Samuel, I. D. W. Photophysics of a Fluorene Co-Polymer in Solution and Films. *Chem. Phys.* **2002**, *279* (2–3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00407-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00407-X).
- (128) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. Two New Zinc Phosphonates with Triazine-Based Phosphonic Acids. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (10), 5021–5027. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00983>.
- (129) Wang, P.-F.; Duan, Y.; Cao, D.-K.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M. Metal Carboxylate-Phosphonates Containing Flexible N-Donor Co-Ligands. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (19), 4559. <https://doi.org/10.1039/b927100g>.
- (130) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. Syntheses, Crystal Structures, Thermal Stabilities and Luminescence of Two New Zinc Phosphonates. *Dalton Trans.* **2009**, No. 43, 9440. <https://doi.org/10.1039/b909015k>.
- (131) Singleton, R.; Bye, J.; Dyson, J.; Baker, G.; Ranson, R. M.; Hix, G. B. Tailoring the Photoluminescence Properties of Transition Metal Phosphonates. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (26), 6024. <https://doi.org/10.1039/c000531b>.
- (132) Kaur, M.; Kaur, H.; Kumar, M.; Bhalla, V. 'Light-Up' AIE-Active Materials: Self-Assembly, Molecular Recognition and Catalytic Applications. *Chem. Rec.* **2021**, *21* (2), 240–256. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000117>.
- (133) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5361. <https://doi.org/10.1039/c1cs15113d>.
- (134) Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. V. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. **2011**, *111* (5).
- (135) Gilman, H.; Jacoby, A. L. DIBENZOTHIOPHENE: ORIENTATION AND DERIVATIVES. *J. Org. Chem.* **1938**, *03* (2), 108–119. <https://doi.org/10.1021/jo01219a003>.
- (136) Gadirov, R. M.; Valiev, R. R.; Samsonova, L. G.; Degtyarenko, K. M.; Izmailova, N. V.; Odod, A. V.; Krasnikova, S. S.; Yakushchenko, I. K.; Kopylova, T. N. Thermally Activated Delayed Fluorescence in Dibenzothiophene Sulfone Derivatives: Theory and

- Experiment. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *717*, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.01.014>.
- (137) King, S. M.; Perepichka, I. I.; Perepichka, I. F.; Dias, F. B.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. Exploiting a Dual-Fluorescence Process in Fluorene–Dibenzothiophene-S,S-dioxide Co-Polymers to Give Efficient Single Polymer LEDs with Broadened Emission. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (4), 586–591. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801237>.
- (138) Fan, C.; Duan, C.; Wei, Y.; Ding, D.; Xu, H.; Huang, W. Dibenzothiophene-Based Phosphine Oxide Host and Electron-Transporting Materials for Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes through Compatibility Optimization. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (14), 5131–5140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02012>.
- (139) Ma, T.-Y.; Yuan, Z.-Y. Metal Phosphonate Hybrid Mesosstructures: Environmentally Friendly Multifunctional Materials for Clean Energy and Other Applications. *ChemSusChem* **2011**, *4* (10), 1407–1419. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100050>.
- (140) Hix, G. B.; Turner, A.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M.; MacLean, E. J. Strategies for the Synthesis of Porous Metal Phosphonate Materials. *J Mater Chem* **2002**, *12* (11), 3220–3227. <https://doi.org/10.1039/B204131F>.
- (141) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (142) Newcomer, M. E.; Miller, D. M.; Quijoco, F. A. Location of the Sugar-Binding Site of L-Arabinose-Binding Protein. Sugar Derivative Syntheses, Sugar Binding Specificity, and Difference Fourier Analyses. *J. Biol. Chem.* **1979**, *254* (16), 7529–7533. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)35976-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)35976-3).
- (143) Ben Jomaa, M.; Chebbi, H.; Fakhur Bourguiba, N.; Zid, M. F. Structure Cristalline, Caractérisation Spectroscopique, Calcul DFT et Analyse de Surface Hirshfeld Du Perchlorate de p-Toluidinium. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2018**, *74* (Pt 2), 91–97. <https://doi.org/10.1107/S2056989017018096>.
- (144) Petroff, J. T.; Omlid, S. M.; Chintala, S. M.; McCulla, R. D. Wavelength Dependent Photochemistry of Expanded Chromophore and Asymmetric Dibenzothiophene S-Oxide Derivatives. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2018**, *358*, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.001>.
- (145) Mujahid, A.; Maryam, A.; Afzal, A.; Zafar Bajwa, S.; Hussain, T.; Imran Din, M.; Latif, U.; Irshad, M. Molecularly Imprinted Poly(Methyl Methacrylate)-Nickel Sulfide Hybrid Membranes for Adsorptive Desulfurization of Dibenzothiophene. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *237*, 116453. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116453>.

Cette thèse concerne la synthèse et la caractérisation de nouveaux métallophosphonates luminescents sans terre rares obtenus par voie hydrothermale. Ce travail vise à contrôler la structure du matériau hybrides en jouant sur la taille et l'environnement du cation divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+}) et sur une sélection d'acides phosphoniques rigides luminescents. Les ligands sont des dérivées du fluorène et du dibenzothiophène qui sont composés d'une plateforme aromatique sur laquelle des acides phosphoniques différents en nombre et positions peuvent être greffés. Selon la nature du cation, la géométrie de la plateforme aromatique et la position et le nombre de fonctions réactives, des architectures lamellaires ou en canaux ont été obtenues. La structure cristalline, la stabilité thermique et des études préliminaires de la luminescence sont proposés pour l'ensemble des matériaux synthétisés.

Mots-clés : Synthèse hydrothermale, matériau hybride, phosphonate, métallophosphonate, diffraction des rayons X, structure, luminescence, alcalinos-terreux, zinc.

This thesis concerns the synthesis and characterisation of new luminescent rare-earth-free metallophosphonates obtained by hydrothermal route. This work aims to control the structure of the hybrid material by playing on the size and environment of the divalent cation (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Zn^{2+}) and on a selection of luminescent rigid phosphonic acids. The ligands are fluorene and dibenzothiophene derivatives consisting of an aromatic platform on which phosphonic acids differing in number and position can be grafted. Depending on the nature of the cation, the geometry of the aromatic platform and the position and number of reactive functions, lamellar or channel architectures have been obtained. The crystal structure, thermal stability and preliminary luminescence studies are proposed for all the materials synthesised.

Keywords: Hydrothermal synthesis, hybrid material, phosphonate, metallophosphonate, X-ray diffraction, structure, luminescence, alkaline-earth, zinc.