

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

Université Frères Mentouri Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre
Série

Thèse

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

Par

Mme Asma LEHLEH Ép. HADJI

Intitulée

**« Synthèse, Étude Structurale et Propriétés Magnétiques
de Nouveaux Matériaux Moléculaires Inorganiques »**

Soutenue le : 09 Octobre 2016

Devant le jury composé de :

Président	Pr. Hocine MERAZIG	Université Frères Mentouri Constantine
Examinatrice	Pr. Fatima SETIFI	Université de Sétif
Examineur	Pr. Abderahim BENABAS	Université de Bouira
Examineur	Dr. Pierre RABU	Université de Strasbourg
Rapporteur	Pr. Adel BEGHIDJA	Université Frères Mentouri Constantine

À mes très chers parents,

*Devant tous les sacrifices que vous avez consentis pour moi,
aucune dédicace ne saurait exprimer la grandeur des sentiments*

Que j'ai pour vous.

À mon petit ange Nihel

À Imed

À mes sœurs : Rofia, Sabrina, Amina,

À toute ma famille.

À tous mes amis.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'unité de recherche CHEMS à l'université frères Mentouri Constantine.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Adel BEGHIDJA, Professeur à l'université frères Mentouri Constantine, qui a encadré mes travaux. Je le remercie non seulement pour la qualité scientifique de son encadrement, mais aussi pour la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Hocine MERAZIG, Professeur à l'université frères Mentouri Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mademoiselle Fatima SETIFI, Professeur à l'université de Sétif qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Abderahim BENABAS professeur à l'université de Bouira, pour sa participation à ce jury.

J'exprime ma vive gratitude pour Monsieur Pierre RABU, Directeur de Recherche à l'université de Strasbourg, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être examinateur de ma thèse.

Que Mehdi BOUTEBDJA trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'aide qu'il m'a apportée dans le développement de mes travaux.

Je tiens à saluer la disponibilité de Ahlem Linda BOULKADID pour l'écoute qu'elle a su m'offrir, ma CHIMISTA je vous remercie infiniment pour avoir toujours été présente dans les moments les plus difficiles de ma vie.

Je tiens à remercier madame Aouatef CHEROUANA et monsieur Mohamed Abdelatif BENSEGUENI pour leur aide et leur conseil.

Je tiens également à remercier toutes mes amies de l'open lab: Leila, Sakina, Nesrine, Soumia et Fatiha, mes amis de la promo de magistère de l'année 2007-2008 et tout les membres de l'UR-CHEMS.

Un grand merci à : Chahra, Ahlem Boussadia, Hasna, Souheila, Issam, Sofiane. Merci à Sabrina et Amina pour leur soutien et leur réconfort dans mes moments de doute, de découragement comme de joie.

Un grand merci à mes parents, à qui je dois beaucoup, pour leur soutien sans faille depuis toutes ces années, leurs encouragements perpétuels, leur confiance et toutes leurs marques d'affection.

Ces remerciements ne pourraient se terminer sans que j'exprime mes plus profonds remerciements à Imed qui m'a supporté et soutenu durant ces dernières années.

Sommaire

Introduction générale	1
Références	6

Chapitre I : Généralités

I. Le magnétisme moléculaire:	10
I.1. Introduction:	10
I. 2. Approche classique du magnétisme:	11
I.3. Les origines électroniques du magnétisme:	11
I.3.a. Le moment orbital:	12
I.3.b. Le moment de spin:	12
I.3.c. Le moment magnétique total:	12
I. 4. Les différentes classes de matériaux:	13
I.4.a. Le diamagnétisme:	14
I.4.b. Le paramagnétisme:	14
I.4.b.1. Le paramagnétisme de Curie:	14
I.4.b.2. Le paramagnétisme de Curie-Weiss:	16
I.4.c. Le ferromagnétisme:	18
I.4.c.1. Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis:	20
I.4.c.1.1. Domaines magnétiques :	20
I.4.c.2.2. Cycle d'hystérésis:	21
I.4.d. L'antiferromagnétisme:	23
I.4.e. Le ferrimagnétisme:	24
I.5. La magnétochimie de l'acétate de cuivre:	24
II. La chimie de coordination des carboxylate:	28
II.1. Introduction.:	28
II.2. les différents modes de coordination des carboxylates:	29
II.3. Mode de coordination de l'acide cinnamique:	31
III. Références:	32

Chapitre II : Synthèse, Caractérisations structurale et magnétique de trois nouveaux trimères à base de cobalt divalent ponté par l'acide cinnamique et deux de ces dérivés et chélaté par le 1 ;10' phénantroline

I. Introduction:	36
II. Procédure generale de synthese :	38
III. Etude structurale par diffraction des rayons x sur monocristal des trois complexes	39
III.1. Description structurale du complexe $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ (1) :	41
III.2. Description structurale du complexe $[\text{Co}_3(2\text{-meO-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (2) :	49
III.3. Description structurale du complexe $[\text{Co}_3(3\text{-meO-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (3) :	54
IV. Analyse par spectroscopie infrarouge :	60
V. Propriétés magnetiques :	63
V.1. Propriétés magnétique du complexe 1 :	63
V.2. Propriétés magnétique du complexe 2 :	66

V.3. Propriétés magnétique du complexe 3 :	68
VI. Conclusion:	70
VI. Références:	72

Chapitre III : Synthèse, Caractérisations structurale et magnétique de trois nouveaux dimères à base de cuivre divalent ponté par l'acide cinnamique et deux de ces dérivés et chélaté par le 1 ;10' phénantroline

I. Introduction :	75
II. Procédure générale de synthèse :	76
III. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des trois complexes	77
III.1. Description structurale du complexe (1) :	79
III.2. Description structurale du complexe (2):	85
III.3. Description structurale du complexe (3) :	91
IV. Analyse par spectroscopie Infrarouge :	96
V. Propriétés magnétiques :	98
V.1. Propriétés magnétique du complexe 1 :	98
V.2. Propriétés magnétique du complexe 2 :	100
V.3. Propriétés magnétique du complexe 3 :	102
V.4. Comparaison des paramètres structurales avec l'interaction d'échange dans les dimères de cuivre doublement ponté	103
VI. Conclusion:	104
VI. Références:	106

Chapitre IV : Synthèse et Caractérisation structurale de deux nouveaux complexes à base de cobalt et de cuivre divalents et de ligands polypyridine

I. Introduction :	109
II. Synthèse des complexes	111
II. 1. Synthèse du complexe $\{[Co^{II}(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2] \cdot (NO_3)_2 \cdot 4H_2O\}_n$ (1) :	111
II. 2. Synthèse du complexe $[Cu_2^{II}(phen)_2Cl_2(NO_3)_2]$ (2) :	111
III. Étude structurale et spectroscopique des complexes	111
III. 1. Collecte des données obtenues par la diffraction des rayons x sur monocristal des complexes :	111
III.2. Description structurale des complexes :	114
III.2.1. Description structurale du complexe $Co^{II}(4,4'bpy)_2(H_2O)_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot 4H_2O\}_n$:	114
III.2.2. Description structurale du complexe $[Cu_2^{II}(phen)_2Cl_2(NO_3)_2]$ (2) :	119
III.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge des complexes :	124
IV. Conclusion:	126
V. Références:	127
Conclusion générale & perspectives	129
Annexes	A1
Publications	

Introduction générale

Historiquement, le magnétisme est un phénomène reconnu depuis des millénaires avant notre ère. En attribue à Thalès de Milet au 6^{ème} siècle avant J-C, en Grèce antique, l'observation des phénomènes magnétiques liés aux pierres aimants trouvées en région de Thessalie (Magnésie) et donc la première description de la magnétite (Fe_3O_4).^[1,2] C'est au 11^{ème} siècle en Chine, qu'apparaît la première application du magnétisme où le polymathe chinois Shen Kua a inventé la boussole.^[3]

Les premiers occidentaux qui ont publié autre chose que des fables dans le domaine du magnétisme furent Pierre de Maricourt qui exposa ses connaissances dans une lettre célèbre intitulée « **De Magnete** », où il introduisait la notion de pôle en réalisant ainsi en 1269 les premiers compas magnétiques, suivi bien plus tard en 1600 par le savant et médecin anglais William Gilbert, qui écrivit un ouvrage également intitulé « **De Magnete** » et dans lequel il détaille les règles d'attraction des aimants.^[4]

Au 19^{ème} siècle, les principaux développements supplémentaires ont eu lieu et la compréhension du phénomène du magnétisme a été grandement influencée par les contributions des pivots. En 1820, le physicien danois Hans Oersted soupçonne un lien entre l'électricité et le magnétisme ; Faraday décrit ensuite le diamagnétisme en 1845.^[1,3]

Il aura fallu attendre la fin du 19^{ème} siècle et le début du 20^{ème} siècle pour que soit abordée avec succès l'étude théorique des matériaux magnétiques.^[4] Les scientifiques de l'époque, P. Curie, P. Weiss et P. Langevin, ébauchent les bases de la théorie du magnétisme que l'on connaît aujourd'hui.^[2]

Le magnétisme moléculaire, est un domaine scientifique qui concerne à la fois les chimistes (qui se sont placés pour comprendre les théories et les techniques expérimentales difficiles nécessaires pour caractériser les propriétés magnétiques complexes d'une nouvelle molécule magnétique) et les physiciens (qui avaient besoin d'aide pour démêler les structures moléculaires complexes que l'ingéniosité chimique a pu produire).^[5] Il est difficile de dater précisément le début du magnétisme moléculaire.^[1] Une date possible est le début des années 1950, en 1951, B. Guha,^[6] puis en 1952, B. Bleaney et K. Bowers ont discuté pour la première fois des propriétés magnétiques dites "anormales" de l'acétate de cuivre (II) en

donnant une interprétation simple basée sur la présence de deux états quantiques (un état singulet fondamental et un état triplet excité) résultant du couplage entre deux spins $\frac{1}{2}$.^[7]

La structure de l'acétate de cuivre (II) sera publiée un peu plus tard par J. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoening,^[8] et confirmera l'intuition géniale de B. Bleaney et K. Bowers, à savoir que ce sont les ions cuivre (II) qui interagissent pour former une paire dans une même molécule.^[3]

De faite, l'école d'été de 1983 organisée en Italie par l'ASI NATO, et le livre intitulé « *Magneto-structural correlation in exchange coupled systems* » qui a été écrit à cette occasion ont souligné la nécessité d'élaborer des règles simples pour comprendre comment concevoir des molécules capables d'interagir avec d'autres molécules ferromagnétique. Ce fut au moins l'objectif des organisateurs, Olivier Kahn, Roger Willett et l'un des auteurs de ce livre Dante Gatteschi. D'autre part, les physiciens qui ont pris part à l'événement étaient intéressés par des aimants de faibles dimensions et des objets obscurs tels que les solitons ou l'écart Haldane. Les chimistes étaient ils capables de synthétiser des composés qui pourraient leur montrer ? L'ASI était un bon catalyseur pour l'action conjointe, et le *magnétisme moléculaire* comme ont le connais aujourd'hui a décollé.^[5]

En 1986 par R. Carlin à publié un livre intitulé "**Magnetochimistry**" qui traite les propriétés magnétiques de la matière, depuis de l'ion isolé jusqu'aux matériaux magnétiques.^[9] En 1993, O. Kahn dans son livre "**Molecular magnetism**" donne aux molécules une place de choix dans le magnétisme.^[10]

Aujourd'hui, les chercheurs s'intéressent à l'organisation des molécules dans un solide pour construire des systèmes aux propriétés magnétiques préméditées et originales.^[1]

Ainsi, le magnétisme moléculaire a connu plusieurs phases de développement. Après la phase pionnière d'exploration dédiée à l'interprétation phénoménologique des résultats à l'aide d'Hamiltoniens de spin qui permettent de calculer les propriétés thermodynamiques (susceptibilité magnétique, chaleur spécifique,...), la compréhension des phénomènes d'échange est devenue une priorité pour les scientifiques dans ce domaine. En quelque sorte, il s'agit d'une phase de traduction, avec des termes et des concepts accessibles aux chimistes. C'est ainsi que la théorie d'Anderson en physique du solide,^[11] a été adaptée au travers des modèles d'Hoffman^[12] et de Kahn.^[13]

Malgré la jeunesse du magnétisme moléculaire, son champ d'action interdisciplinaire et l'engouement qu'il suscite rendent impossible un résumé complet de l'ensemble de ses découvertes et de ses applications.^[14]

Chronologiquement on notera plusieurs faits marquants telles que les découvertes du premier aimant moléculaire, « $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{Cl}$ » possédant une température de Curie, T_C , de 2.46 K obtenu en 1967 par H. Wickman ; ^[15] des systèmes binucléaires de cuivre (II) avec un seul électron par centre ^[16] en interaction antiferromagnétique ; des systèmes binucléaires avec des couplages ferro ou antiferromagnétiques ^[17] ; du premier composé ferromagnétique purement organique en 1991 par M. Tamura ^[18] ; des chaînes de spins (quantiques et classiques) ^[19] ; des complexes monométalliques à conversion de spin qui présentent un changement en fonction de la température entre des configurations haut spin et bas spin ^[20] ; du premier composé organo-métallique $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{TCNE}]$ ($(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$ étant le cation décaméthyl ferrocénium, et TCNE, le radical anion tétra-cyano-éthénide) présentant une phase magnétique ordonnée à 4.8 K par J. S. Miller ^[21] et aussi les premiers aimants à précurseurs moléculaires à température ambiante en 1991, $\text{V}(\text{TCNE})_2$ par J. M. Manriquez ^[22].

Ainsi, assez rapidement, des stratégies de synthèse ont été proposées afin de construire un composé avec des propriétés magnétiques imaginées à l'avance.^[23] Enfin, afin d'obtenir des aimants à plus haute température, les chercheurs se sont orientés vers des composés formant des réseaux tridimensionnels, construits à partir de précurseurs moléculaires capables de développer des liaisons dans les trois directions de l'espace, par exemple à partir de complexes type $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$. Ainsi, la famille des composés de structure cubique analogues du bleu de Prusse de formule $\text{M}_x[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont permis d'étudier des systèmes bimétalliques tridimensionnels (3D) avec des températures de Curie autour de la température ambiante.^[24]

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaires à base de ligands carboxylates associés à des ligand poly-pyridines et de métaux de transition divalent présentant des propriétés magnétiques intéressantes, cette famille de ligands est fréquemment utilisés comme briques moléculaires dans la construction de complexes polynucléaires (des dimères ou des trimères) et peut conduire aussi à des réseaux polymériques de dimensionnalités variés (1D à 3D), d'où le grand nombre de structures polynucléaires publiés jusqu'à ce jour.^[25]

Les clusters trinucléaires à base des carboxylates comprenant des ligands chélate tels que les ligands N-donneurs (bpy, phén...) ont attiré une attention considérable, en raison de la variété de géométrie dans leurs formes triangulaires, linéaires discrètes et polymère étendue.^[26] Cependant, il n'y a que quelques complexes trinucléaires comportant un

arrangement linéaire : six à base de Mn(II), deux à base de Co(II), deux à base de Zn(II), deux à base de Ni(II) et un à base Fe(II).^[26, 27]

De leur part, les carboxylates de cuivre (II) ont fait l'objet de plusieurs études, donnant lieu à la caractérisation de nombreux complexes mono et dinucléaire de type *paddle-wheel* avec la formule : $[Cu_2(RCOO)_4L_2]$, ces derniers représentent la majorité de ces structures obtenus.^[28] Cependant, seulement très peu de complexes dinucléaire avec deux voie d'échanges ayant la formule : $[Cu_2(RCOO)_2L_2]$ sont connues à ce jour.^[29]

Le manuscrit comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons des notions sur magnétisme moléculaire, nous introduirons ensuite les outils du magnétisme nécessaires à la compréhension de ces systèmes, puis nous verrons plus en détail la magnétochimie des dimères de cuivre à pont carboxylates, tous en présentent quelques notions sur la chimie de coordination des carboxylates.

Le second chapitre sera consacré à l'étude structurale par la diffraction des R.X. sur monocristal, l'étude spectroscopique IR, complétée par une étude des propriétés magnétiques de trois nouveaux trimères à base de cobalt (II) avec l'acide cinnamique et deux de ces dérivés : l'acide 2-méthoxy et l'acide 3-méthoxy cinnamique, en présence d'un co-ligand chélatant : le 1,10-phénantroline.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale par diffraction des R.X. et par spectroscopie infrarouge ainsi que l'étude des propriétés magnétiques de trois nouveaux dimères à base de cuivre (II) avec l'acide cinnamique et deux de ces dérivés : l'acide 2-méthoxy et l'acide 3-méthoxy cinnamique avec un co-ligand chélatant le 1,10-phénantroline.

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse, l'étude structurale, et spectroscopique de deux nouveaux complexes à base de cobalt (II) et de cuivre (II) coordinés par le 4,4' bipyridine dans le premier complexe et par le 1,10-phénantroline dans le deuxième complexe.

En conclusion, nous ferons le bilan des résultats obtenus et tenterons de dégager des perspectives pour la suite de ce travail.

Références :

- [1] R. Gutium Ababei, *Thèse de doctorat*, université de Bordeaux 1, (2011).
- [2] P. Grondin, *Thèse de doctorat*, université de Bordeaux 1, (2007).
- [3] J. Feuersenger, *Thèse de doctorat*, université de Bordeaux 1, (2010).
- [4] É d T. De Lacheisserie & al, *Magnétisme -I- Fondements*, EDP Sciences, (2000).
- [5] C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism from transition metals to lanthanides*, WILEY-VCH, (2015).
- [6] B. C. Guha, *Proc. R. Soc. London*, A206: 353, (1951).
- [7] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser.*, A214, 451, (1952).
- [8] J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Crys*, 227, 6, (1953).
- [9] [a] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds* ; Springer–Verlag : New York, (1977);
[b] R. L. Carlin, *Magnetochemistry* ; Springer – Verlag : West Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1986) ;
[c] R. L. Carlin, K. Kopinga, O. Kahn, M. Verdaguer, *Inorg. Chem*, 25, 1787, (1986).
- [10] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, (1993).
- [11] [a] P. W. Anderson, dans *Magnetism*, G. T. Rado, H. Suhl, *Academic Press*, New York, Vol 1, 25, (1963);
[b] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience : New York, (1963).
- [12] P. J. Haÿ, J. C. Thibault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc*, 97, 4884, (1975).
- [13] J. J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett*, 82, 534, (1988).
- [14] T. Cauchy, *Thèse de doctorat*, Université d'Angers, Angers, (2007).
- [15] H. H. Wickman, A. M. Trozzlo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt, *Phys. Rev. B*, 155, 563, (1967).
- [16] M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem*, 22, 368, (1983).
- [17] [a] M. F. Charlot, O. Kahn, *Nouv. J. Chim.*, 4, 567, (1980);
[b] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc*, 104, 2165, (1982).
- [18] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 401, 186, (1991).

-
- [19] [a] D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio (eds.) *Molecular magnetic materials*, NATOASI Series, Series E, Vol. Kluwer, Dordrecht, , (1991);
[b] L. J. de Jongh, A. R. Miedema, *Adv. Phys*, 23, 1, , (1974).
- [20] [a] L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 13, 809, (1931);
[b] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem*, 3, 1184, (1964);
[c] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*, 33, 2024,(1994).
- [21] [a] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W.M. Reiff, A. J.Epstein, *J. Am. Chem. Soc*, 109, 769, (1987);
[b] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science*, 240, 40, (1988);
[c] B. B. Kaul, G.T. Yee, *Polyhedron*, 20, 1757, (2001).
- [22] J. M. Manriquez, G. T. Yee, S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, 252, 1415, (1991).
- [23] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc*, 108, 7428, (1986).
- [24] [a] T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. Hélarly, F. L’Hermite, R. Ouahès, J. Vaissermann, M. Verdaguer, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 273, 141, (1995);
[b] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc*, 114, 9213, (1992);
[c] T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, 262, 1554, (1993);
[d] E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, C. Cartier dit Moulin, P. Saintavit, F. Baudet, E. Dartyge, P. Veille, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc*, 120, 11347, (1998);
[e] S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc*, 121, 5593, (1999).
- [25] Melnik, *Coord.Chem. Rev*, 36, 1, (1981).
- [26] X-W. Wang, Y. Chen, J-Z. Chen, J-H. Liu, L.Han, *Z.Naturforsch*, 63b, 129, (2008);
- [27] [a] S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J.-J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem*, 30, 2666, (1991);
[b] B.-H. Ye, X.-M. Chen, F. Xue, L.-N. Ji, T. C.W. Mak, *Inorg. Chim. Acta*, 299, 1, (2000);
[c] G. Fernandez, M. Corbella, J. Mahia, M.A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2502, (2002);
[d] S. G. Baca, Y. Sevryugina, R. Clerac, I. Malaestean, N. Gerbelevu, M.A. Petrukhina, *Inorg. Chem. Commun*, 8, 474, (2005);
[e] S. Bhaduri, M. Pink, G. Christou, *Chem. Commun*, 2352, (2002);
-

- [f] Y. Chen, X.-W. Wang, B. Hu, L. Chen, J.-Z. Chen, *J. Coord. Chem*, 60, 2401, (2007);
- [g] X.-W. Wang, F.-P. Chen, L. Chen, J.-Z. Chen, W.-J. Jiang, T.-J. Cai, Q. Deng, *J. Mol. Struct*, 842, 75, (2007);
- [h] S. Giri , R. Biswas , A. Ghosh , S. K. Saha, *Polyhedron* 30, 2717, (2011);
- [i] P. Mukherjee, M G B. Drew, V. Tangoulis, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh, *Inorg. Chem. Comm*, 12, 929, (2009);
- [j] R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed*, 29, 812, (1990).
- [28] [a] A. Motreff, R. Correa da Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonière, C. Duboc, J.M.Vincent, *Journal of Fluorine Chemistry*, 134, 49, (2012).
- [b] L. Rigamonti, S. Carlino, Y. Halibi, F. Demartin, C. Castellano, A. Ponti, R. Pievo, A. Pasini, *Polyhedron*, 53, 157, (2013).
- [c] M. Kato and Y. Muto, *Coordination Chemistry Reviews*, 92, 45, (1988)
- [d] H. Uekusa, S. Ohba, Y. Saito, M. Kato, T. Tokii and Y. Muto, *Acta Crystallographica Section C*, 45, 377, (1989)
- [29] [a] D.-H. Hu, W. Huang, S.-H. Gou, J.-L. Fang, H.-K. Fun, *Polyhedron*, 22, 2661, (2003).
- [b] V. Shivaiah, T. Chatterjee, K. Srinivasu, S. K. Das, *Eur. J. Inorg. Chem*, 231, (2007).
- [c] P. Gómez-Saiz, R. Gil-García, M A. Maestro, F J. Arnaiz, L. Lezama, J L. Pizarro, M I. Arriortúa, M. González-Álvarez, J. Borrás, V. Díez-Gómez, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem*, , 373, (2009).
- [d] G.-H. Cui, J.-R. Li, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Journal of Molecular Structure*, 738, 183, (2005).
- [e] N. Wannarit, C. Pakawatchai, S. Youngme, *Acta Cryst*, E69, m591, (2013). [f] M. T. H. Tarafder, M. Y. Reza, K. A. Crouse, S. Chantrapromma, H.-K. Fun, *Acta Cryst*, E64, m872, (2008).
- [g] T. Tokii, N. Watanabe, M. Nakashima, Y. Muto, M. Morooka, S. Ohba, I. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63, 364, (1990).

Chapitre I : Généralités

Dans ce chapitre, nous présenterons des notions sur le magnétisme moléculaire, nous introduirons ensuite les outils du magnétisme nécessaires à la compréhension de ces systèmes, puis nous verrons plus en détail la magnétochimie des dimères de cuivre à pont acétates, tous en présentant quelques notions sur la chimie de coordination des carboxylates.

I. Le magnétisme moléculaire:

I.1. Introduction:

Le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche scientifique qui a mûri à partir de contributions de plusieurs disciplines. En partant de la chimie des radicaux organiques et de la chimie de coordination, il a apporté à la communauté scientifique les systèmes commutables à transition de spin, les aimants à température ambiante, les molécules-aimants et chaînes-aimants. Chimistes, physiciens, théoriciens travaillent main dans la main pour concevoir, réaliser et utiliser de nouveaux systèmes.^[1]

Les matériaux magnétiques moléculaires sont « construits » par les chimistes à partir des molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leur structure un ou plusieurs électrons non appariés, notant qu'un matériau magnétique est composé d'un ensemble de cristaux. Chaque cristal est une structure spatiale périodique d'ions d'éléments simples. Chacun de ces ions étant formé d'un noyau et d'un nuage d'électrons. Les propriétés qui nous intéressent découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre ces électrons. Dès lors, la compréhension du comportement magnétique d'un composé, moléculaire ou non, repose sur l'étude de ces interactions. Nous allons présenter les grands types d'interactions qui peuvent exister au sein de tels matériaux.^[2]

I. 2. Approche classique du magnétisme:

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique H , il acquiert une aimantation M qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température. Dans une certaine approximation (H faible), cette aimantation acquise est proportionnelle au champ appliqué, la susceptibilité χ étant le facteur de proportionnalité magnétique telle que $M = \chi H$ où χ est la grandeur qui résume les propriétés magnétique du matériau et pour un système isotrope s'exprime par:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Où M et H sont des grandeurs scalaires, H étant l'amplitude du champ appliqué et M l'aimantation mesurée.^[2]

Le système légal d'unités est le système international, mais dans le domaine du magnétisme le système d'unités cgs-emu est fréquemment utilisé.^[2] Les différentes grandeurs s'expriment ainsi:

χ : $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

H : Gauss (G)

M : $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}$

I.3. Les origines électroniques du magnétisme:

On considère, à l'intérieur d'un atome, un électron qui tourne autour du noyau (figure 1).

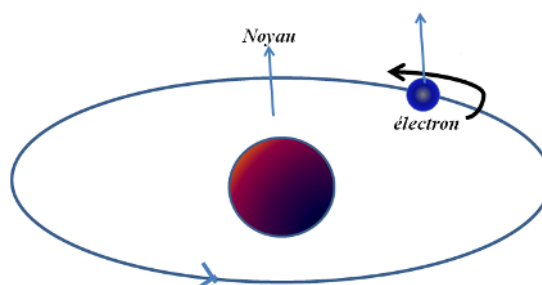


Figure.1. Mouvement de l'électron.

À partir de là on peut définir deux notions élémentaires qui sont : **le moment orbital** et **le moment de spin**.^[3-5]

I.3.a. Le moment orbital:

L'électron (charge e) décrit une orbite circulaire à raison de f rotations par seconde. Il est donc équivalent à un courant qui peut s'écrire sous la forme:

$$i = -e \cdot f$$

Ce courant, circulant dans une spire confondue avec l'orbite, crée, d'après la loi d'Ampère, un moment magnétique:

$$\mu_L = \pi r^2 \times i \times \mathbf{n}$$

où : $\mathbf{n}$ normale orientée à la surface de la spire,
 $\mathbf{r}$: rayon de l'orbite.

Le moment μ_L est appelé le moment orbital.^[3-5] Ce moment est quantifié : il doit être un multiple du magnéton de Bohr défini par :

$$\mu_B = [e/2m] [\hbar/2] = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

où : e : charge de l'électron ($-1.607 \cdot 10^{-19} \text{ C}$),
 m : masse de l'électron ($9.107 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$),
 $\hbar$: constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

I.3.b. Le moment de spin:

De plus, nous savons que l'électron tourne aussi sur lui-même (spin) et présente donc un moment magnétique dit moment de spin (μ_S). Ce dernier est une propriété purement quantique des électrons et n'est autre que le magnéton de Bohr défini précédemment.^[3-5]

I.3.c. Le moment magnétique total:

Enfin, le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin de ses électrons périphériques. La norme de ce moment peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\mu = j_q \cdot g \cdot \mu_B$$

où : J_q est un nombre quantique et g un facteur dit facteur de Landé. Pour les ferrites ce facteur g est très légèrement supérieur à deux.

En réalité, la théorie est beaucoup plus complexe que cela puisqu'elle fait intervenir les quatre nombres quantiques que sont les indices de la fonction d'onde attachée à l'électron (n, l, m et s), mais dans ce travail, il n'est pas nécessaire d'entrer dans le détail de la mécanique quantique, les relations précédentes sont suffisantes.^[3-5]

I. 4. Les différentes classes de matériaux:

Tout d'abord, il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (H). L'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique (H), à l'aimantation (M) et à l'intensité d'aimantation (J) de la façon suivante :

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) = \mu_0 \cdot H + J$$

où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide.

Les grandeurs J et M représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière. De plus, par définition, milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation M tel que :

$$M = \chi H$$

où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 +$$

À partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques.^[3]

I.4.a. Le diamagnétisme:

Caractérisé par $\chi < 0$ et de faible amplitude ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6}), le diamagnétisme définit en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. Il s'explique comme une réaction de la matière aux variations du champ magnétique extérieur (*loi de Lenz*). L'expression de la susceptibilité diamagnétique est la suivante :

$$\chi_d = \frac{M}{\mu_0 H} = -\mu_0 \frac{NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle$$

Il s'agit de l'expression de Langevin corrigée par Pauli. Z représente le numéro atomique, $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau, N le nombre d'atomes par unité de volume, e la charge de l'électron et m la masse de l'électron. Nous constatons bien que χ_d est négatif à cause du signe du courant dû au sens de rotation des électrons. Les gaz rares, quelques métaux (Zn, Au, Ag, ...), la plupart des métalloïdes (Al_2O_3 , ...) et certains composés organiques sont diamagnétiques.^[6]

I.4.b. Le paramagnétisme:

Défini par $\chi > 0$ et inférieur à 10^{-3} , le paramagnétisme se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent mais non couplé. L'agitation thermique disperse l'orientation des moments et sans l'action d'un champ extérieur, les moments sont dirigés au hasard et leur résultante est nulle (**figure 3**). Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu, il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cependant, l'aimantation qui en résulte est très faible car l'effet de l'agitation thermique reste prépondérant. Le moment résultant de N atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T .^[6]

I.4.b.1. Le paramagnétisme de Curie:

En 1895, Pierre Curie énonça une loi physique qui porte son nom: la loi de Curie. Elle fut établie expérimentalement alors que la mécanique quantique n'avait pas encore vu le jour; son origine reste néanmoins quantique.

Soit un moment cinétique de spin $\vec{S}$ soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{H}$. Nous supposons que le facteur Zeeman est isotrope. Le champ magnétique lève la

dégénérescence des états M_S et induit une aimantation proportionnelle à la population thermique des états M_S (**figure 2**).^[7]

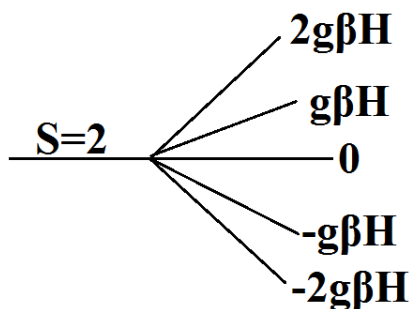


Figure.2. Eclatement des niveaux d'énergie d'un spin $S=2$ sous l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$.

L'aimantation tend vers zéro lorsque $T \rightarrow \infty$ car tous les états M_S sont peuplés identiquement et se compensent mutuellement. Après un traitement statistique, on peut écrire:

$$M = Ng\beta S B_S(\eta)$$

$B_S(\eta)$ est la fonction de Brillouin avec $\eta = g\beta H/KT$. Dans la limite $\eta \ll 1$, l'aimantation est linéaire en champ :

$$M = \chi_M H$$

On obtient la loi de Curie après quelques simplifications mathématiques :

$$\chi_p = \frac{C}{T} \text{ avec } C = \frac{N\beta^2}{3K} g^2 s(s+1)$$

Dans le système d'unités c.g.s, $2N\beta^2/3k \approx 1/8$ uem K mol⁻¹. La constante de Curie C est caractéristique de la substance étudiée.

Cette loi n'est valable que si l'état fondamental $^{2S+1}\Gamma$ n'est pas perturbé par le couplage spin-orbite ou toute autre forme d'anisotropie. On parle plus généralement de limite de Curie à haute température. L'énergie thermique est alors supérieure aux énergies mises en jeu par les facteurs d'anisotropie et nivèle leurs effets. Nous avons aussi négligé les interactions entre les spins du système.^[7]

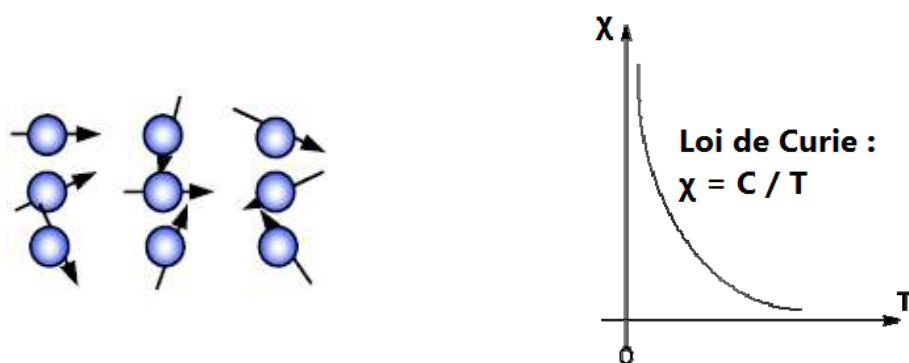


Figure.3. Réseau de spins et comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau paramagnétique.

I.4.b.2. Le paramagnétisme de Curie-Weiss:

Elle fut introduite au début du siècle pour tenir compte des interactions entre les centres paramagnétiques dans les solides.^[7]

L'idée est d'introduire un champ magnétique interne effectif (le champ moléculaire) qui se superpose au champ appliqué. Il est créé par l'interaction entre un spin $\vec{S}$ et l'ensemble des spins du solide, est proportionnel à l'état d'aimantation du matériau. La susceptibilité magnétique peut alors être décrite par la loi de Curie corrigée d'un facteur θ , qui a la dimension d'une température. On écrit:

$$\chi_p = \frac{C}{T - \theta}$$

Cela correspond à la loi de Curie-Weiss sous sa forme originelle. Ce modèle considère que le spin $\vec{S}$ ressent l'effet de l'ensemble des spins du solide, ce qui est en désaccord avec la forme donnée à l'hamiltonien d'échange. La formulation locale du champ moléculaire améliore le modèle, on tient alors compte des interactions entre centres magnétiques les plus proches en utilisant l'hamiltonien d'Heisenberg. Ce modèle s'adapte à différentes topologies, il prend en compte le nombre de voisins ainsi que la valeur du spin de ceux-ci. Tous les livres traitant du magnétisme contiennent un

chapitre consacré à la théorie du champ moléculaire. Nous présentons uniquement les résultats qui nous semblent essentiels.

Dans la limite des hautes températures la loi de Curie-Weiss reste inchangée. Dans la limite des basses températures on représente schématiquement trois types de comportements caractéristiques (figure 4).^[7]

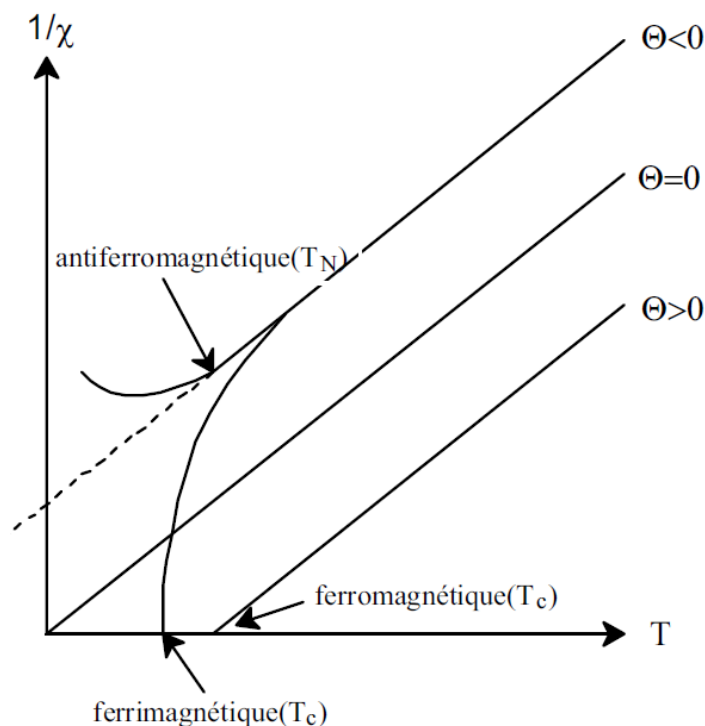


Figure.4. $1/\chi = f(T)$ d'après la théorie du champ moléculaire.

- θ est positif, les interactions sont ferromagnétiques et tous les spins tendent à s'aligner parallèlement. En dessous de T_C (température de Curie) il y a apparition d'une aimantation spontanée en champ nul et le composé est ferromagnétique.
- θ est négatif, les interactions sont antiferromagnétiques et tendent à aligner les spins antiparallèlement. On décompose le système en deux sous-réseaux à l'intérieur desquels les spins sont parallèles, qui interagissent de façon antiferromagnétique. Si les deux sous-réseaux sont identiques, en dessous de T_N (température de Néel) l'aimantation résultante est nulle et le composé est antiferromagnétique.

Si les deux sous-réseaux sont différents, les aimantations ne se compensent pas. Il y a une aimantation résultante et les résultats sont comparables à ceux d'un ferromagnétique dans la partie basses températures. Le composé est ferrimagnétique.^[7]

La théorie du champ moléculaire permet d'expliquer une grande partie des propriétés magnétiques des solides et d'extraire des informations quantitatives sur la nature et la force des interactions. La loi de Curie-Weiss est une des expressions mathématiques la plus utilisée dans la littérature scientifique. C'est également la première théorie qui a permis d'expliquer le comportement des ferro (ferri) magnétiques, introduisant la notion d'ordre magnétique à longue distance.

La grande faiblesse de cette théorie est qu'elle ne prend pas en compte la nature quantique des spins, l'anisotropie locale et la dimensionnalité du système. Les interprétations quantitatives basées sur cette théorie sont limitées.^[7]

I.4.c. Le ferromagnétisme:

Avec le ferromagnétisme, l'aimantation spontanée ou rémanente est très élevée et χ est très grand et varie avec H . Dans une substance ferromagnétique, les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux (figure 5). Cet alignement des moments est associé au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique ($\vec{B}_E$). Son intensité peut atteindre 10^4 kG. Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation :^[6]

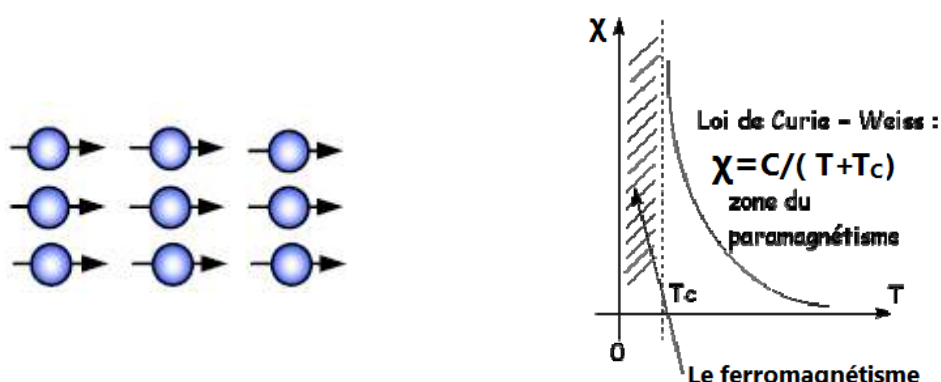


Figure.5. Réseau de spins et comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau ferromagnétique.

$\vec{B}_E = K\vec{M}$ où k est une constante indépendante de la température et où l'aimantation M est, comme défini précédemment, le moment magnétique par unité de volume. Donc, chaque spin subit l'influence de ses proches voisins. La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-Weiss :^[4]

$$\chi_F = \frac{C}{T - T_C}$$

Au-delà d'une certaine température critique (T_C), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se comportent comme des paramagnétiques (**figure 6**). Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsque la température augmente, l'agitation thermique des atomes augmente. Ces derniers deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques, au-delà de la température de Curie sont telles, que le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique.^[4]

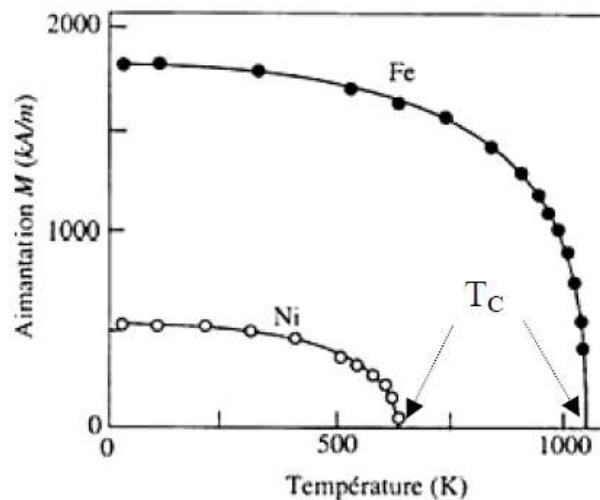


Figure.6. Aimantation à saturation (M) en fonction de la température pour quelques substances ferromagnétiques : Ni et Fe. La température de Curie (T_C) pour chacun des matériaux est repérée.

Il existe neuf éléments ferromagnétiques à l'état pur dans la nature : trois éléments de transition fer, cobalt et nickel, ainsi que six terres rares (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).^[6]

I.4.c.1. Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis:

I.4.c.1.1. Domaines magnétiques :

Un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : il peut présenter un moment magnétique nul. En effet, le matériau est divisé en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss qui sont spontanément aimantés (figure 7).^[3]

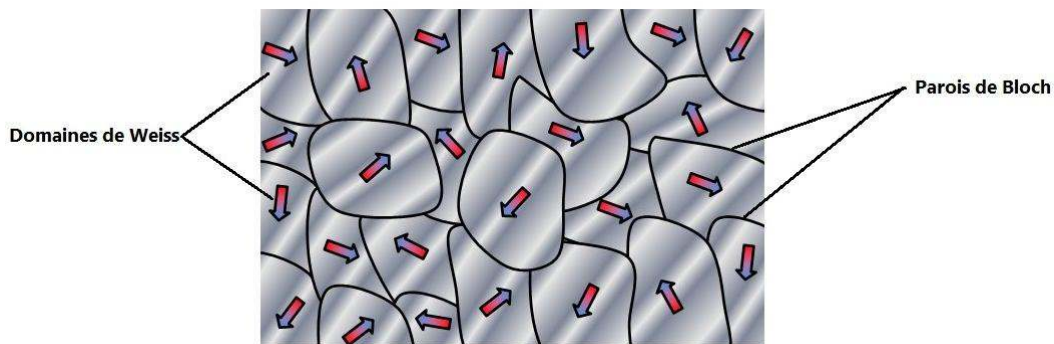


Figure.7. Aspect de la répartition des domaines dans un cristal

C'est la condition rendant l'énergie magnétique minimale qui est responsable de la décomposition du cristal en domaines dont l'orientation des moments est liée aux directions de facile aimantation. D'un domaine à l'autre la direction de l'aimantation spontanée locale varie donc de telle sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Ces domaines sont séparés par des parois appelées parois de Bloch.

La répartition de l'aimantation dans les couches minces peut différer de celle dans le massif, par suite :

- d'effets dimensionnels : les champs démagnétisants, dont nous donnerons la définition ultérieurement, varient fortement avec la géométrie,
- d'effets de structure : différentes anisotropies sont spécifiques aux couches minces.

En effet, lorsque la couche est suffisamment mince (épaisseur inférieure à 400 Å), les champs démagnétisant dans le plan de la couche sont très faibles et la répartition en domaines, rencontrée dans les matériaux ferromagnétiques massifs, n'est plus énergétiquement favorable. La couche est alors mono domaine et sous l'action d'un champ extérieur, le renversement de l'aimantation se fait par rotation cohérente des

spins. Par contre, lorsque l'épaisseur augmente, la configuration en domaines est la plus favorable d'un point de vue énergétique. Une paroi de Bloch présente toujours une épaisseur très petite devant ses deux autres dimensions. L'aimantation est dans ce cas parallèle à la paroi et l'énergie de champ démagnétisant dans la paroi reste très faible. La figure ci-dessous montre la répartition des spins pour une paroi de Bloch (**figure 8**).^[3]



Figure.8. Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Bloch

Pour une couche mince, l'une des dimensions de la paroi peut devenir de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche. Dans ce cas l'énergie de champ démagnétisant de paroi devient très grande et l'état d'énergie libre minimum correspond à une répartition de l'aimantation dans la paroi différente de celle dans les parois de Bloch. La rotation de l'aimantation se fait dans le plan. Cette répartition est caractérisée par les parois de Néel (figure 9).^[3]

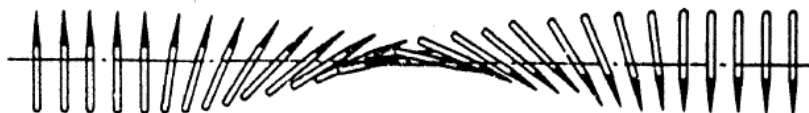


Figure.9. Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Néel

I.4.c.2.2. Cycle d'hystérésis:

La courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis sont deux propriétés importantes des substances ferromagnétiques. En effet, la plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle. Par définition, le cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique est le tracé de l'induction en fonction du champ H extérieur appliqué :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu H$$

Souvent on se contente de représenter M en fonction de H . Pour un matériau polycristallin non orienté, le cycle a la même forme quelle que soit la direction du champ H appliqué. Par contre, si le matériau est orienté, le cycle dépend de la direction de ce champ. La figure 10 ci-après donne un exemple de cycle d'hystérésis pour un matériau aimanté.^[3]

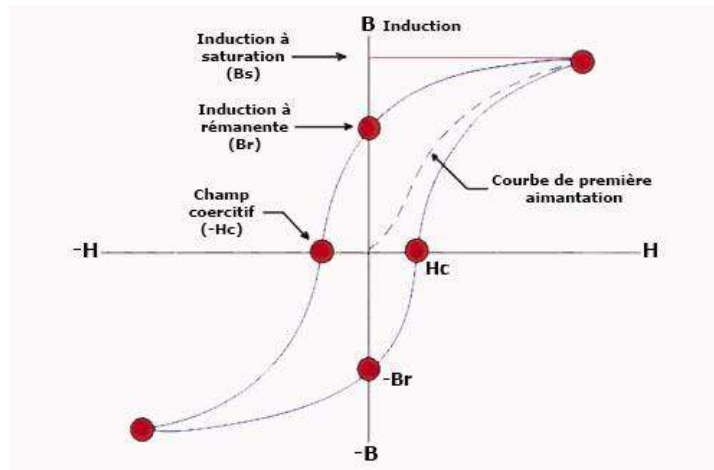


Figure.10. Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté.

Si on applique un champ à un matériau, on modifie la répartition des domaines par déplacement des parois et il en résulte une variation de l'aimantation. Celle-ci est représentée en pointillés sur la **figure 10** et est appelée courbe de première aimantation. Cette courbe présente une décroissance de sa pente qui finit par s'annuler. La valeur de l'aimantation à saturation (M_s) est obtenue lorsque tous les spins sont parallèles. La pente à l'origine de cette courbe s'appelle la perméabilité initiale du matériau. Cette perméabilité initiale μ_i représente la valeur $\frac{\Delta M}{\Delta H}$ dans l'état démagnétisé. En fait, la courbe d'aimantation dépend beaucoup de la pureté de l'échantillon.^[3]

Si le champ varie entre deux valeurs extrêmes ($-H_m$, $+H_m$), la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis.

Le champ coercitif représente la valeur du champ à partir de laquelle le retournement des moments devient possible. Grâce à celui-ci on peut définir deux catégories de matériaux :

- les matériaux à grand champ coercitif (plusieurs centaines de kA/m) s'appellent des matériaux durs. Ils sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents ou d'éléments de mémoire,
- par opposition, les matériaux possédant une faible valeur du champ coercitif (quelques A/m) sont dits doux. Ils constituent des circuits magnétiques pour transformateurs ou des pièces de blindage magnétique.^[3]

I.4.d. L'antiferromagnétisme:

Dans le cas de l'antiferromagnétisme, les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par un arrangement antiparallèle (**figure 11**). L'expression de la susceptibilité magnétique de composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel :

$$\chi_{AF} = \frac{C}{T - T_N}$$

Lorsque la température augmente, l'arrangement antiparallèle se dégrade et la diminution de l'effet des forces d'alignement rend plus sensible l'action d'un champ extérieur. Cela explique la diminution de χ jusqu'à T_N , appelée température de Néel, à laquelle le couplage antiferromagnétique disparaît. Pour $T > T_N$, le composé devient paramagnétique. Un grand nombre d'oxydes, certains métaux de transition sont antiferromagnétiques (FeO, CoO, Mn, NiO, NiMn, FeMn, IrMn...).^[6]

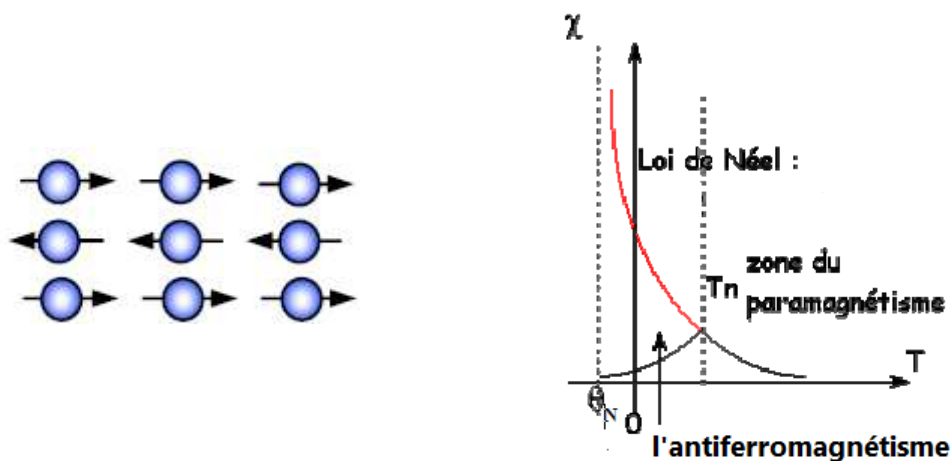


Figure.11. Réseau de spins et comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau antiferromagnétique.

I.4.e. Le ferrimagnétisme:

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique T_C . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss avec θ négatif (**Figure 12**).^[2]

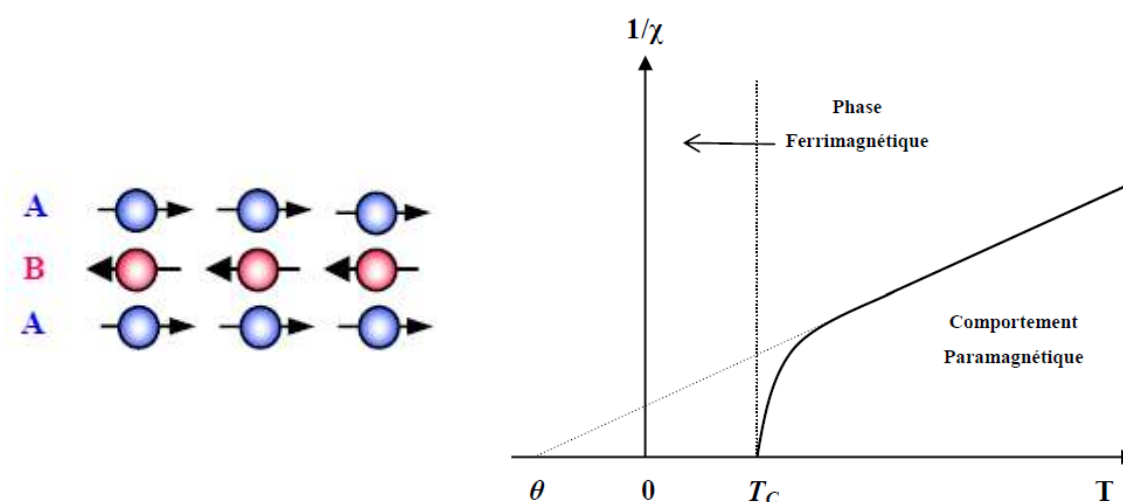


Figure.12. Réseau de spins et Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique.

I.5. La magnétochimie de l'acétate de cuivre:

À la fin des années 1940, on pensait le magnétisme de tous les composés compris. Jusqu'au jour où Bhagawati Guha de l'Université de Calcutta, publia le comportement magnétique inhabituel de l'acétate de cuivre.^[8] Ce composé marque le début d'un magnétisme à base moléculaire grâce au concept d'interactions magnétiques intramoléculaires. Et cette transition fut accompagnée de nombreux progrès techniques dans la caractérisation des complexes inorganiques.

La susceptibilité magnétique de l'acétate de cuivre, reproduite dans la **figure 13**, présente un maximum entre 250 et 300 K puis tombe à zéro à basse température.

Néanmoins, la courbe ne présente pas de transition brusque vers un ordre à longue distance antiferromagnétique et la température de Néel supérieure à 250 K serait de loin la plus élevée des composés de cuivre connus. De plus, Brebis Bleaney et Klaus Bowers observèrent, l'année suivante, que le spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) de ce composé, correspond à un état excité triplet et à un état fondamental singulet, non magnétique et de près de 300 cm^{-1} plus stable.^[8] Bowers était vice-président des laboratoires Bell aux Etats-Unis, ce qui lui permit de fabriquer des monocristaux de qualité afin que Bleaney, à l'Université d'Oxford, puisse réaliser l'étude RPE. Les résultats de leur étude sont en contradiction avec un état doublet théoriquement prévu pour des ions Cu^{II} isolés.

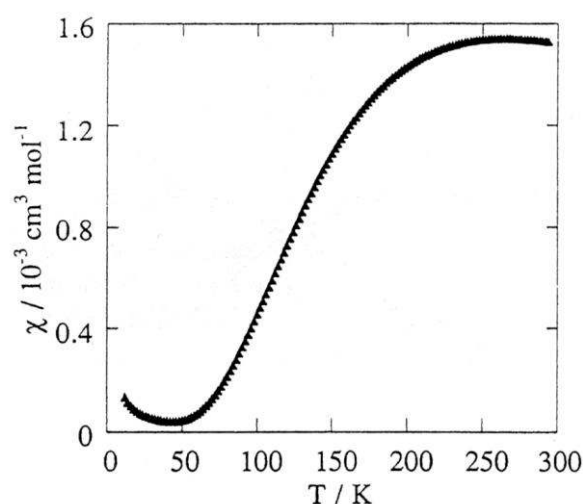


Figure.13. Mesure à basse température, postérieure au travail original de Guha, de la dépendance de la susceptibilité magnétique du composé acétate de cuivre.

Ils proposèrent alors l'existence de paires de cuivre avec une interaction antiferromagnétique entre les deux centres paramagnétiques. Ce modèle implique ainsi la formation d'un état singulet et d'un état triplet excité. Ces auteurs ont alors adapté l'équation de Van Vleck avec comme origine des énergies l'état triplet, l'état singulet est séparé de celui-ci par la constante d'échange J et les coefficients de Zeeman du second ordre sont considérés nuls. L'équation finale est depuis connue sous le nom de Bleaney- Bowers.

$$\begin{aligned} E_{S=1}^{(0)} &= 0 & E_{S=1}^{(1)} &= \pm g\beta \\ E_{S=0}^{(0)} &= J & E_{S=0}^{(1)} &= 0 \end{aligned}$$

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \left[3 + \exp\left(-\frac{J}{KT}\right) \right]^{-1}$$

La structure cristalline, obtenue peu après en 1953, par diffraction des rayons X, confirma cette hypothèse, avec l'existence de dimères isolés $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[8] Chacun des cuivres est alors dans une géométrie de pyramide à base carrée avec la molécule d'eau en position apicale, voir la structure (**figure 14**). La formule de Bleaney-Bowers permet de simuler correctement le magnétisme de l'acétate de cuivre. Après un ajustement raffiné par la prise en compte d'impuretés et du paramagnétisme indépendant de la température, on aboutit à une constante d'échange $J = -296 \text{ cm}^{-1}$ pour un $g = 2,09$.^[8] Cette constante d'échange négative stabilise effectivement l'état singulet ce qui concorde avec la chute de la susceptibilité magnétique à basse température.

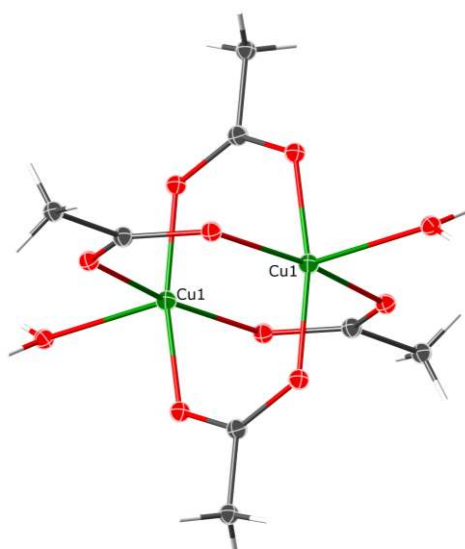


Figure.14. Représentation de la structure du composé $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Le travail de Bleaney-Bowers eut un impact retentissant sur la communauté scientifique du magnétisme. Car à la suite de ce composé, l'attention se porta sur d'autres systèmes présentant potentiellement des interactions intramoléculaires. Avec l'équation de Bleaney-Bowers, il fut possible d'ajuster le comportement magnétique de plusieurs dimères de cuivre, de nickel, de chrome, de manganèse et de fer. Cette équation sera d'ailleurs utile pour l'étude magnétique des dimères de cuivre du Chapitre III. De plus, la comparaison des différences structurales entre dimères semblables et

leurs propriétés magnétiques mesurées « sonne » le départ des études de corrélation entre la constante de couplage J et la structure du composé. Car depuis cette étude séminale, il apparaît crucial de posséder une caractérisation claire, notamment de la structure cristalline dans le but d'obtenir un schéma cohérent des interactions intramoléculaires.^[8]

L'étude de ce dimère vit aussi naître un débat concernant la nature directe ou non de l'interaction magnétique. Comme Heisenberg a montré que l'effet d'échange est lié au recouvrement entre les fonctions d'ondes des deux électrons, une interaction directe dépend directement de la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Cette distance est de l'ordre de 2,4Å dans l'acétate de cuivre et laisse penser à un mécanisme d'échange direct faible. Toutefois, les données recueillies pour les autres dimères de cuivre confirment l'existence d'interactions antiferromagnétiques malgré des distances longues entre les cations. Avec l'acétate de cuivre, le mécanisme d'interaction indirecte, c'est-à-dire au travers des ponts liants, se confirma. Il fut proposé dès 1934, dans un article en français par Hendrik Kramers.^[8] Ce dernier était d'ailleurs nommé cette même année à Leyde à la place du Professeur Ehrenfest. Avant l'étude sur l'acétate de cuivre, le modèle d'échange indirecte avait été utilisé pour la première fois par Néel en 1948.^[8] Cependant, le premier à développer une théorie de l'échange au travers des ligands est Philip Anderson, ancien étudiant de Van Vleck, travaillant en 1950 aux laboratoires Bell dans le New Jersey.^[8] Afin de distinguer ce phénomène du mécanisme d'échange direct, il le désigne à l'époque sous le terme de *superéchange*. Mais dans le magnétisme moléculaire, nous rencontrerons principalement des interactions de superéchange. Pour cette raison, dans cette thèse, le terme d'interaction d'échange désigne généralement un mécanisme d'échange indirect.^[8]

L'acétate de cuivre représente donc un jalon important dans l'histoire de la chimie du magnétisme, de par la prise de conscience du rôle primordial de la structure au niveau moléculaire et par conséquent, de celui des ligands. Des années 1950 au milieu des années 1980, se définit le domaine de recherche de la magnétochimie avec une période intense de collecte de données expérimentales concernant les propriétés magnétiques des composés de métaux de transition. Pour la plupart, il s'agit de composés mononucléaires ou dinucléaires (on utilise ici le mot *nucléaire* en référence aux seuls cations de métaux de transition) et les livres de cette époque décrivent la

corrélation entre la structure électronique du cation, sa géométrie et les propriétés magnétiques du composé.

Comme les systèmes sont simples, ils permettent d'établir de nombreuses règles concernant par exemple, le couplage spin-orbite en fonction de la configuration électronique ou l'impact de la déformation de Jahn-Teller sur le magnétisme. De fait, ces livres se présentent comme des catalogues descriptifs des propriétés magnétiques observées, élément après élément, pour la première série des métaux de transition comme des séries suivantes et des terres rares. Sans vouloir renier l'importance de ce travail, on peut considérer que la magnétochimie est principalement l'utilisation de mesures physiques du magnétisme dans le but d'obtenir des informations sur la structure d'un composé.^[8] Au contraire, le magnétisme moléculaire qui se développe à partir des années 1980, est l'utilisation des outils de la chimie dans le but d'obtenir certaines propriétés magnétiques.

II. La chimie de coordination des carboxylate:

II.1. Introduction:

Ces dernières années, le domaine des matériaux inorganique *open-framework* est devenu l'un des activités de recherche intense. Alors que l'un des objectifs de la recherche des *open-framework* solides est d'élaborer des matériaux de haute dimensionnalité et qui peuvent avoir des propriétés magnétiques, catalytique,...etc.

Avant ce domaine était dominé par les phosphates et les aluminosilicates, les carboxylates des métaux ont émergé en tant que famille très importante. Cette famille inclut non seulement les mono et les dicarboxylates des métaux de transition, des terres rares mais aussi une grande variété de structures hybrides.^[9]

Les carboxylates, associés à ces ligands, sont des groupements intéressants de par leur aptitude à adopter une large palette de modes de coordination. Ils sont fréquemment utilisés comme fonctions terminales de briques dans la construction de complexes polynucléaires ou à des réseaux supramoléculaires 1D à 3D.^[9-10] Bien que les ligands à fonctions COO^- soient largement utilisés dans la chimie de coordination et supramoléculaire depuis plusieurs décennies leur mode de coordination ne cesse de révéler des surprises. Il a été montré par exemple dans un cluster de cobalt que les

acétates présentaient six différents modes de coordination. Bien que le couplage d'échange magnétique à travers les ponts carboxylates soit faible, il est très sensible à leur mode de coordination ainsi qu'à leur symétrie.^[10]

II.2. les différents modes de coordination des carboxylates:

Les fonctions carboxylates, de par la flexibilité de l'angle Oxygène-Carbone-Oxygène et de leur charge distribuée sur les atomes OCO peuvent être monodentate ou polydentate, chélate et/ou pontant vis-à-vis des métaux (*Schéma 1*).^[10]

La nomenclature prend compte de ce large éventail de modes de coordination des carboxylates.^[8] Elle considère le nombre de métaux liés à un carboxylate par exemple : pour un métal, il est monodentate, pour deux métaux, il est bidentate (avec le symbole μ_2), pour trois métaux, il est tridentate (avec le symbole μ_3), etc. Dans le cas d'un carboxylate polydentate, il peut être pontant et/ou chélatant, le symbole utilisé est alors η .

η^a : l'oxygène 1 coordine métal a (aux)

η^b : l'oxygène 2 coordine métal b (aux)

μ^c : c, le nombre total de métaux coordonnés à la fonction carboxylate.

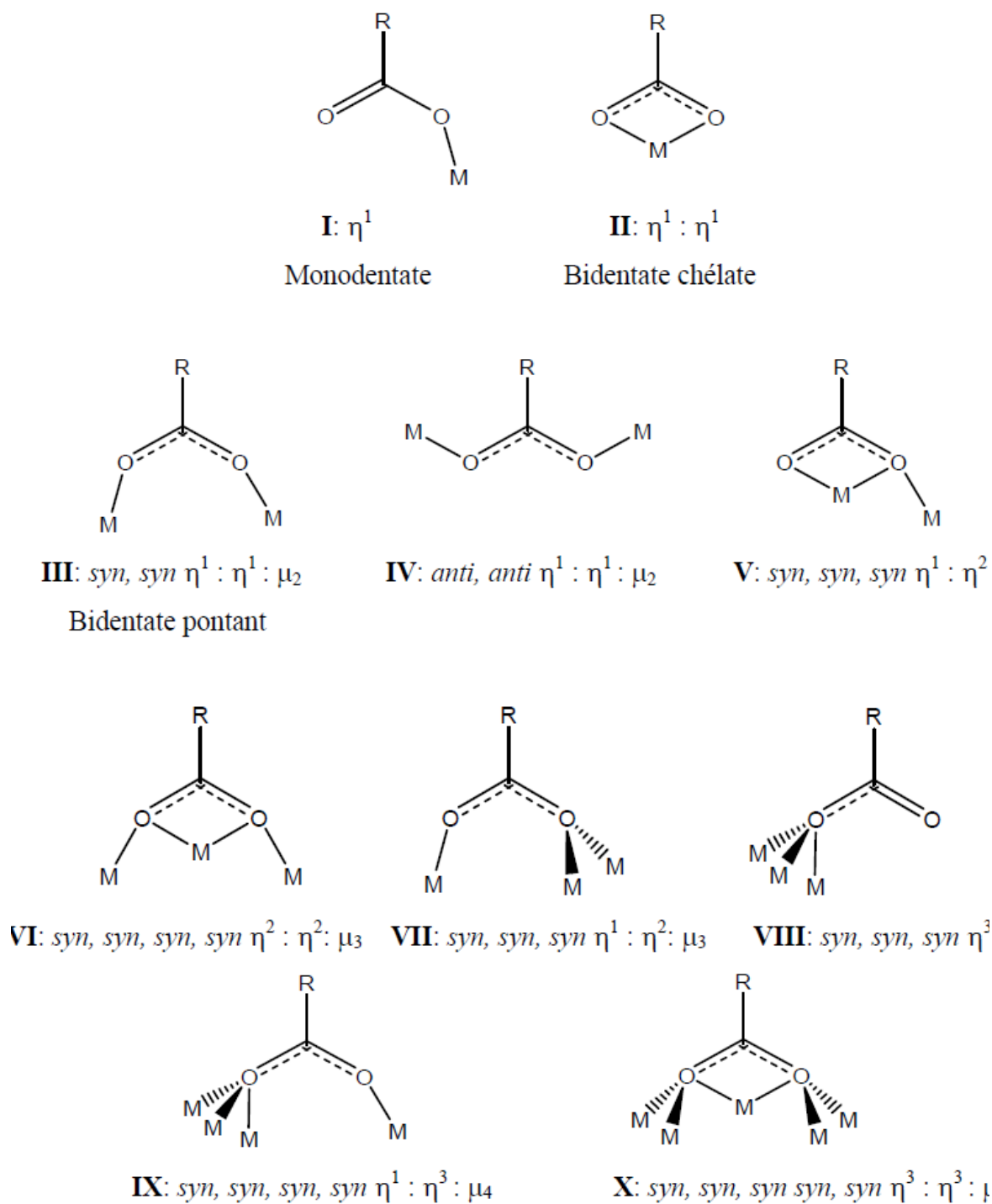


Schéma 1: Quelques exemples des modes de coordination des fonctions carboxylates.

II.3. Mode de coordination de l'acide cinnamique:

Plusieurs complexes à base de l'acide cinnamique ont été reportés dans la littérature. La fonction carboxylate de cet acide peut adopter cinq modes de coordination : monodentate,^[11-14] monodentate pontant,^[13-17] bidentate chélatant,^[13, 16, 18] bidentate pontant^[12, 16, 17, 19, 20] et bidentate pontant et chélatant^[20] comme le montre le schéma suivant :

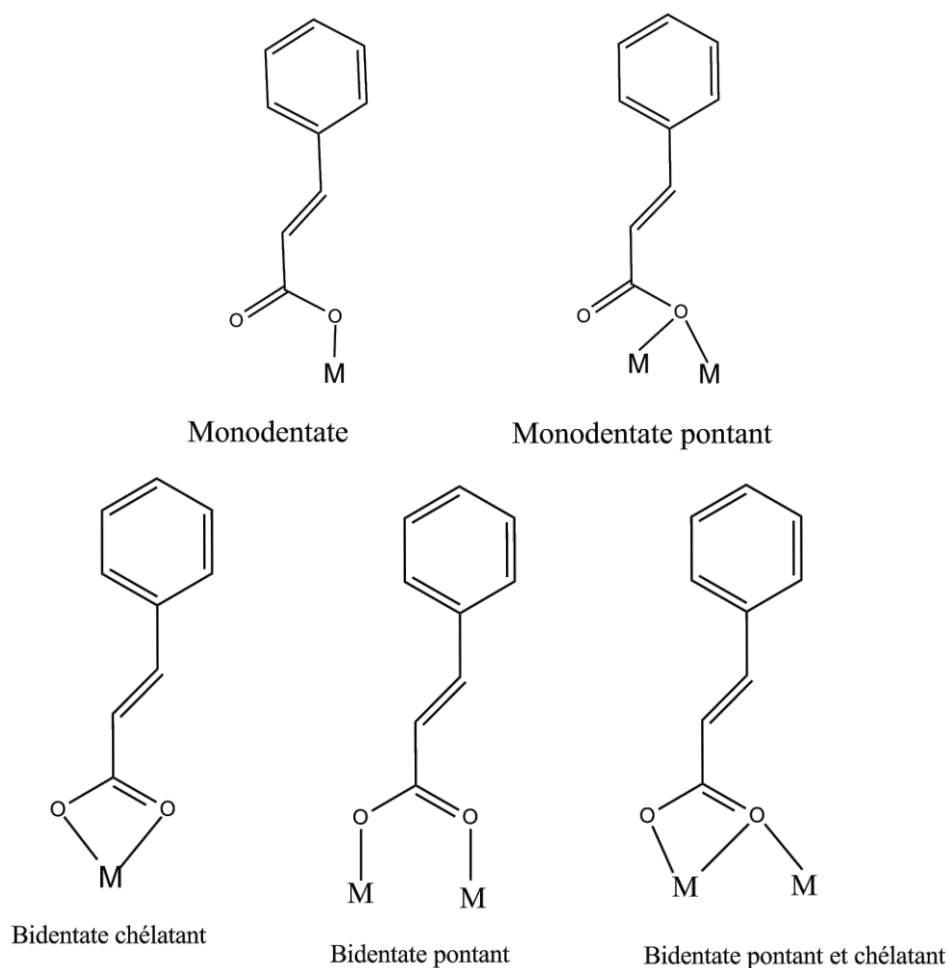


Schéma 2. Les différents modes de coordination de l'acide cinnamique

III. Références:

- [1] M. Verdaguer, D. Gatteschi, *C. R. Chimie*, 11, 1083, (2008).
- [2] [a] S. Petit, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, (2007) ;
[b] O.Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, New York, (1993);
[c] C.J.O'Connor, *Prog.Inorg.Chem*, 30, 203, (1982);
[d] P.W.Atkins, *chimie physique*, Université de Boeck, (2000).
- [3] M. Verite, *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, Limoges, (2002).
- [4] L. Thourel, *Dispositifs à ferrites pour micro-ondes*, éditions Masson & cie, Paris, (1969).
- [5] G. Pircher, *Introduction à l'étude du magnétisme*, école supérieure d'électricité, université de Paris, (1966).
- [6] S. Couderc, *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, Limoges, (2006).
- [7] O.Cador, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, (1998).
- [8] [a] T.Cauchy, *Thèse de doctorat*, Université d'Angers, Angers, (2007).
[b] L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 137, (1948) ;
[c] B. C. Guha, *Proc. R. Soc. London, A*, 206, 353, (1951);
[d] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, A*, 214, 451, (1952);
[e] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, (1993);
[f] J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Crystallogr*, 6, 227, (1953);
[g] H. A. Kramers, *Physica*, 1, 182, (1934);
[h] P. W. Anderson, *Phys. Rev*, 79, 350, (1950);
[i] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, (1973);
[j] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, John Wiley & Sons, (1976);
[k] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, (1986);
[l] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, (2006).
- [9] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1466
- [10] [a] A. Demessence, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2006) ;
[b] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M.

- Yaghi, *Science*, 295, 469, (2002) ;
- [c] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed*, 43, 1466, (2004);
- [d] S. K. Chawla, M. Arora, K. Nattinen, K. Rissanen, J. V. Yakhmi, *Polyhedron*, 23, 3007, (2004);
- [e] A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, J.-P. Tuchagues, A. Terzis, *Angew. Chem. Int. Ed*, 45, 432, (2006).
- [f] S. Durot, C. Policar, G. Pelosi, F. Bisceglie, T. Mallah, J.-P. Mahy, *Inorg. Chem*, 42, 8072, (2003).
- [11] [a] H. Wu, Y. Bai, X. Wang, Y. Zhang, F. Shi, Y. Bai, G. Pan , J. Kong, *Transition. Met. Chem*, 38, 553, (2013);
- [b] H. Jiang, J. F. Ma, W. L. Zhang, Y.Y. Liu, J. Yang, G.J. Ping, Zhong-Min Su, *Eur. J. Inorg. Chem*, 745, (2008);
- [c] M. G. B. Drew, A. P. Mijlins, D. A. Rice, *Polyhedron*, 13, 1631, (1994);
- [d] H. I. Wu, Y. C. Gao, K. b. Yu, *Transition. Met. Chem*, 29, 175, (2004);
- [e] V.K.Belsky, *Private Communication*, (1996);
- [f] Z.Y. Liu, X. G. Wang, E. C. Yang, X. J. Zhao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* , 634, 1807, (2008);
- [g] G. H. Wei, J. Yang, J. F. Ma, Y. Y. Liu, S. L. Li, L. P. Zhang, *Dalton Trans*, 3080, (2008);
- [h] A.A.Tahir, M.Hamid, M.Mazhar, K.C.Molloy, *Acta Crystallogr, Sect.E : Struct.Rep.Online* , 63, m1243, (2007);
- [i] O.K.Sharutina, V.V.Sharutin, V.A.Senchurin, G.K.Fujin, L.N.Zakharov, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR,Ser.Khim.(Russ.)(Russ. Chem. Bull.)*, 194, (1996);
- [j] H. Wu, T. Sun, K. Lei, Y. Xu, R. Yun, Q. Sun, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 635, 146, (2009).
- [12] V. Zeleňák, I. Císařová, P. Llewellyn, *Inorg. Chem. Commun*, 10, 27, (2007).
- [13] R.P.Sharma, A.Saini, P.Venugopalan, J.Jezierska, V.Ferretti, *Inorg. Chem. Commun*, 20, 209, (2012).
- [14] H. L. Zhu, S. C. Shao, X. Y. Qiu, L. Sun, S. Yang, J. L. Ma, *Z.Kristallogr-New Cryst. Struct.* ,218, 513, (2003).
- [15] H. L. Zhu, F. J. Meng, Q.X. Liu, H. K. Fun, *Z. Kristallogr. New Cryst.Struct.* , 26, 218, (2003).

- [16] L. Liu, Z. Li, B. Wang, G. Li, L. Wang, X. Meng, Z. He, *Cryst. Growth. Des*, 9, 5244, (2009).
- [17] X. Wang, F. Chen, L. Chen, J. Chen, W. Jiang, T. Cai, Q. Deng, *J. Mol. Struct*, 842, 75, (2007).
- [18] [a] M. Hong, H. Yin, D. Wang, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* , 61, m746, (2005).
[b] B. S. Buyuktas, *Transition. Metal. Chemistry*, 31, 786, (2006).
- [19] [a] V. Zeleňák, I. Císařová, P. Llewellyn, *Inorg. Chem. Commun*, 10, 27, (2007) ;
[b] H. Kumagai, Y. Oka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 3442, (2002) ;
[c] S. L. Foong, S.W.Ng, M.Gielen, V.G.K. Das, *Malays. J. Sci. Ser.B*, 15, 13, (1994).
- [20] [a] P. Mukherjee, M.G.B. Drew, V. Tangoulis, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh, *Inorg. Chem. Commun*, 12, 929, (2009) ;
[b] S. Giri, R. Biswas, A. Ghosh , S. K. Saha, *Polyhedron*, 30, 2717, (2011);
[c] Y. Chen, X. W. Wang, B. Hu, L. Chen, J.-Z. Chen, *J. Coord. Chem*, 60, 2401, (2007);
[d] X. Wang, Y. Chen, J. Chen, J. Liu, L. Han, *Z. Naturforsch*, 63b, 129, (2008).

Chapitre II :
Synthèse, Caractérisations
structurale et magnétique de trois
nouveaux trimères à base de cobalt
divalent ponté par l'acide
cinnamique et deux de ces dérivés et
chélaté par le 1, 10 phénantroline.

I. Introduction :

Au cours des trente dernières années, la chimie de coordination a joué un rôle majeur dans le domaine des matériaux magnétiques, en fournissant de nombreux exemples de complexes métalliques polynucléaires qui sert à étudier les interactions d'échange entre les sites métalliques.^[1] Jusqu'à présent la majorité des systèmes magnétique sont ceux qui contiennent des centres métalliques paramagnétique et en particulier la première série des métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu). Ces métaux peuvent exister dans différents états d'oxydation permettent la variation des deux paramètres importants, le moment de spin et l'anisotropie magnétique.^[1]

Cobalt, traduit de l'allemand "*Kobold*" choisit par son découvreur, signifiant le malicieux ou le mauvais esprit, est de l'or absolu pour le scientifique intéressé par la chimie structurale et le magnétisme. Un des aspects structuraux intéressants de travailler avec du cobalt en contraste avec le nickel, le fer et le manganèse est la variété de la géométrie et la stabilité notée pour cette gamme, octaédrique, tétraédrique, pyramidal à base carré, bipyramide trigonale est plan carré (**figure 1**).^[2]

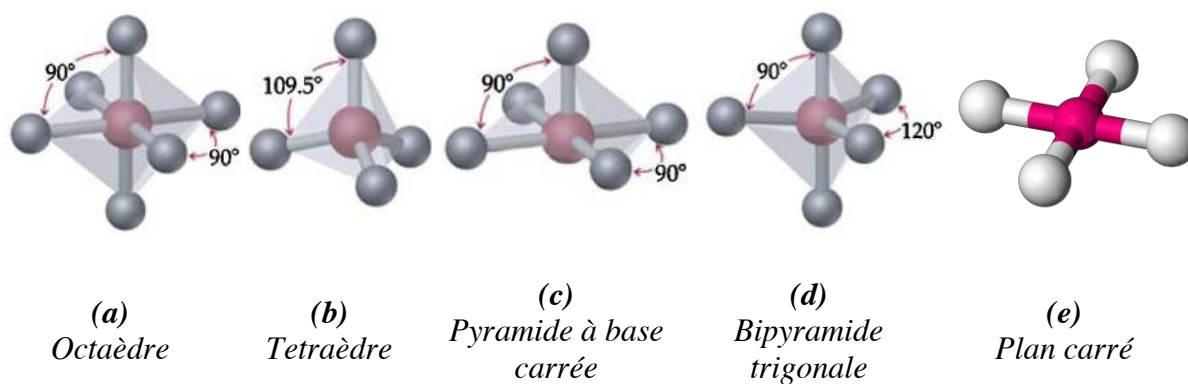


Figure 1 : Les différentes géométries observés pour le Cobalt.

Quant au magnétisme, le cobalt a une température de Curie la plus élevée entre les trois éléments ferromagnétiques de la première rangée des métaux de transition et également il fournit l'anisotropie magnéto-cristalline la plus élevée qui se traduit par une dureté magnétique record.^[2]

Les ligands couramment utilisés avec le cobalt pour le développement des systèmes magnétiques^[1] sont ceux ayant :

- De l'azote tel que : les amines, la pyridine, l'azoture et les azoles.
- De l'oxygène tel que : l'eau, les alcools, les oxydes (rarement utiliser avec le cobalt) et les carboxylates.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X et par spectroscopie IR ainsi que l'étude des propriétés magnétiques de trois nouveaux trimères linéaire à base de cobalt (II) avec l'acide cinnamique et deux de ces dérivés : l'acide 2-méthoxy et le 3-méthoxy cinnamique, en présence d'un co-ligand chélatant à savoir le 1,10-phénantroline. Tous les produits ont été synthétisés par voie solvothermale.

II. Procédure générale de synthèse

Les trois complexes ont été synthétisés par voie solvothermale. Ils ont été obtenus à partir du nitrate de cobalt : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.240 g, 1 mmole) et le 1,10-phenantroline (0.180 g, 1mmole) avec l'acide *trans*-cinnamique (0.148 g, 1 mmole) et NaOH (0.04 g, 1 mmole) dans le méthanol pour le complexe **1**, et avec l'acide 2-méthoxy-cinnamique (0.178 g, 1 mmole) et NaOH (0.04 g, 1 mmole) dans le complexe **2**, et avec l'acide 3-méthoxy-cinnamique (0.178 g, 1 mmole) et NaOH (0.04 g, 1 mmole) dans le complexe **3**. Le tous est maintenus sous agitation pendant une demi-heure, puis le mélange est placé dans un autoclave de 23 mL scellé et chauffé à 120°C pendant 24h sous air. L'autoclave est sortie de l'étuve et refroidie dans un bain d'eau pendant une heure. Les composés sont obtenus sous forme de monocristaux, ils sont ensuite filtrés, lavés, à l'eau distillée (20 mL), à l'éthanol (20 mL) et enfin à l'acétone (20 mL) pour éliminer le ligand n'ayant pas réagi et pour sécher le produit. Les produits obtenus sont : $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ (**1**), $[\text{Co}_3(2\text{-MeO-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**2**), $[\text{Co}_3(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**3**).

Les formules brutes données dans le tableau 1 ont été établies à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal pour les trois composés (décrite dans le paragraphe suivant). L'analyse élémentaire vient confirmer l'homogénéité des produits obtenus. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Analyse élémentaire des produits.

Complexes	Couleur	C%		N%		H%	
		Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu
(1)	Marron	65,96	65,49	3,95	3,86	4,12	4,25
(2)	Rose	63,04	63,12	3,50	3,44	4,41	4,47
(3)	Aubergine	63,04	62,98	3,50	3,54	4,41	4,50

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

Les cristaux du composé **1** ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles du type Nonius Kappa-CCD (Mo K α_1 λ = 0,71073 Å) de l'université de Strasbourg 1, en utilisant des scans de ω - 2 θ à une température de 173 K, alors que les composés **2** et **3** ont été mesurés sur un diffractomètre Agilent Super Nova CCD (Mo K α_1 λ = 0,71073 Å) du laboratoire **CRM**² de l'université de Lorraine de Nancy en utilisant des scans de ω - 2 θ à une température de 100 K.

Pour le composé **1** mesuré sur le Nonius Kappa-CCD, les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[3] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de 1,0° en rotation Phi) exposées 20 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (Sir92),^[4] puis affinées sur la base de F² à l'aide du programme SHELXL-2013^[5] intégré dans la suite de programme WinGx.^[6]

Les composés **2** et **3** mesurés sur un diffractomètre Agilent Super Nova CCDA Ultra (Mo K α radiation graphite- monochromatique, λ = 0.71073 Å), équipé d'une caméra CCD et contrôlé par le logiciel CrysAlisPro.^[7] Les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le programme SIR92, puis affinées par la méthode des moindres carrés sur F² en utilisant le programme SHELXL-2013.

Les atomes autres que les hydrogènes dans les trois structures, ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope compris entre 1.2 et 1.5 fois celui de l'atome auquel il est lié. L'absorption n'a pas été corrigée.

Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON.^[8] Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportées dans le tableau **2**.

Tableau 2 : Données Cristallographiques des composés **1**, **2**, **3**.

Données cristallographiques			
Les Complexes	1	2	3
Formule chimique	C ₁₅₆ H ₁₁₆ N ₈ O ₂₄ Co ₆	C ₈₄ H ₇₀ N ₄ O ₁₈ Co ₃	C ₈₄ H ₇₀ N ₄ O ₁₈ Co ₃
Masse moléculaire	1420,1 g/mole	800,11 g/mole	1600,3 g/mole
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1 (2)	P2 ₁ /c(14)	P2 ₁ /c(14)
Paramètres de maille	a = 12,9410(4) Å b = 14,8210(5) Å c = 18,7280(5) Å α = 106,950(2) ° β = 104,190(5) ° γ = 93,690(1) °	15,687 (5) Å 14,983 (5) Å 15,843 (5) Å β = 95,007(5)°	a = 16,1222(6) Å b = 14,8381(6) Å c = 31,3247(14) Å β = 94,894(4) °
Volume	3295,20(17) Å ³	3710,40(2) Å ³	7466,26(26) Å ³
Z	1	2	4
d _c	1,43 g,cm ⁻¹	1,44 g,cm ⁻¹	1,42 g,cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	μ = 0,815 mm	μ = 0,744 mm	μ = 0,734 mm
F(000)	1416,7	1649,7	3307,5
Condition d'enregistrement			
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD	AgilentSuperNova CCD	AgilentSuperNova CCD
Température (K)	173(2)	100(1)	100(1)
Réflexions mesurées	31948	16724	130081
Réflexions indépendantes	15021	6508	13167
réflexions I>2σ(I) ; R _{int}	11516 ; 0,080	5637 ; 0,023	8857 ; 0,148
θ _{min} - θ _{max}	1,6 – 27,5°	2,2 – 30°	2,9 – 25°
h ; k ; l	-16/15 ; -18/19 ; -23/24	-8/18 ; -17/17 ; -18/18	-19/19 ; -16/17 ; -37/37
Affinement			
R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data)	0,077 ; 0,130	0,0419 ; 0,0784	0,121 ; 0,186
R ₁ (obs data) ; wR ₂ (obs)	0,054 ; 0,119	0,0329 ; 0,0742	0,076 ; 0,164
S (GooF)	1,029	1,063	1,075

Réflexions	15021	16724	13167
Paramètres	877	520	982
Min, max. resd. dens. [$e/\text{\AA}^3$]	1,151, - 0,708	0,79, - 0,33	1,928, - 1,085

III.1. Description structurale du complexe $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ (**1**) :

L'analyse cristallographique du complexe : $[\text{bis}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o')\text{-tetrakis-}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o)\text{-bis}(1,10\text{-phenantroline-}N,N')\text{-tris-cobalt(II)})] \cdot [\text{bis}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o')\text{-tetrakis-}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o,o')\text{-bis}(1,10\text{-phenantroline-}N,N')\text{-tris-cobalt(II)}]$ (**1**) a révélé que le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace P-1 (tableau 2). L'unité asymétrique de ce composé contient deux isomères géométriquement indépendants, il cristallise sous la forme d'un trimère avec la formule : $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]$. Les deux molécules sont situées sur un centre de symétrie où l'atome de cobalt central est en position spéciale. L'unité asymétrique de chaque trimère comprend deux atomes de cobalt avec des multiplicités de 50 et 100% pour l'atome centrale et l'atome terminale respectivement, les trois atomes de cobalt sont dans une disposition linéaire, pontés par six ponts carboxylate fournie par l'acide trans-cinnamique et chélatés par deux molécules de phénanthroline terminales comme le montre la **figure 2 a et b**. Les deux isomères nommées molécules **A** et molécule **B**, se diffèrent par le mode de coordination adopté par certains ligands carboxylate et par le nombre de coordination des atomes de cobalt terminaux. La géométrie autour des ions de cobalt terminaux est bipyramidal trigonale déformé dans la molécule **A** et octaédrique dans la molécule **B**, alors que la phénanthroline dans les deux molécules **A** et **B** joue le rôle d'un ligand chélatant, liées aux deux cobalt terminaux dans les deux trimères, ce qui empêche le développement en chaînes de la structure. Les carboxylates dans les ligands cinnamate pontent les atomes de cobalt et leurs groupements phényle sont perpendiculaires à l'épine des trimères, et les centres magnétiques de chaque trimère sont isolés les uns et les autres.

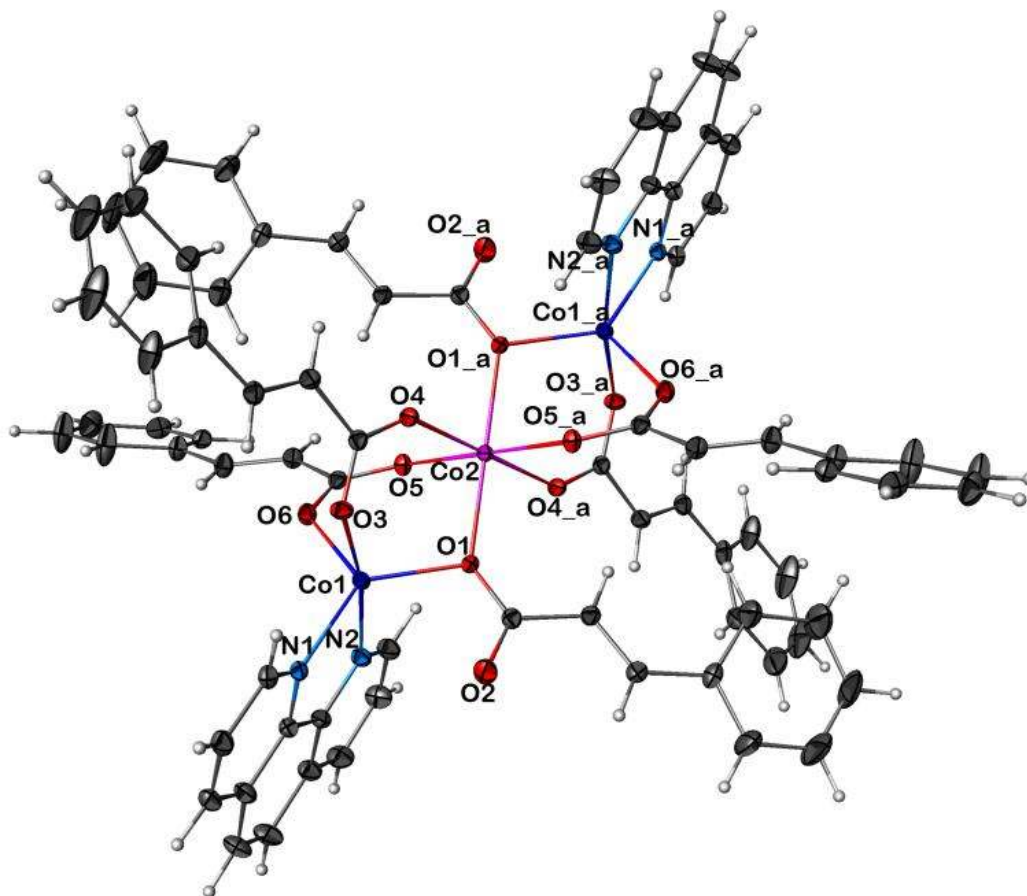


Figure 2a : Représentation ORTEP du complexe $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$; molécule

A. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

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

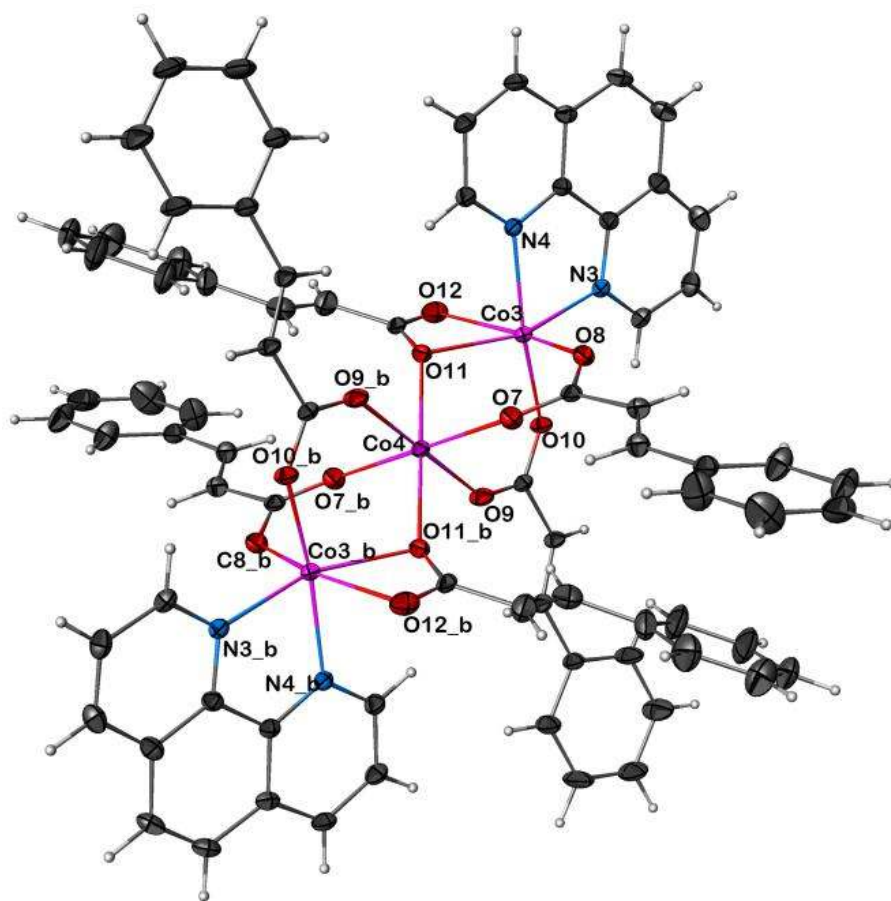
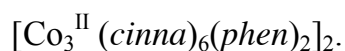


Figure 2b : Représentation ORTEP du complexe $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ molécule **B**. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Code de symétrie : $b = 2-x, -y, 1-z$.

Les atomes centraux Co2 et Co4 situés sur un centre d'inversion adoptent une géométrie octaédrique dans les deux molécules et les distances directes Co...Co dans les molécules **A** et **B** sont de 3,327(2) Å et 3,487(2) Å respectivement. Une sélection des distances et angles de la structure du composé **1** est reportés dans le tableau **3**.

Tableau 3 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Co1—O1	2,009(2)	O1—Co2—O4	91,22(8)
Co1—O3	2,007(2)	O1—Co2—O5	89,70(8)
Co1—O6	2,019(2)	O1—Co2—O4a	88,78(8)
Co1—N1	2,076(2)	O4—Co2—O5	91,20(8)
Co1—N2	2,180(3)	O4—Co2—O5a	88,80(8)
Co2—O1	2,105(2)	O1a—Co2—O5	90,30(8)
Co2—O4	2,0682(18)	O1a—Co2—O4a	91,22(8)
Co2—O5	2,117(2)	O11—Co3—N3	159,45(9)
Co3—O8	2,016(2)	O11—Co3—N4	88,97(8)
Co3—O10	2,011(2)	O8—Co3—O10	92,91(9)
Co3—O11	2,140(2)	O8—Co3—O11	101,12(9)
Co3—O12	2,221(3)	O8—Co3—O12	160,87(9)
Co3—N3	2,106(2)	O8—Co3—N3	94,95(9)
Co3—N4	2,160(2)	O8—Co3—N4	91,21(9)
Co4—O7	2,101(2)	N3—Co3—N4	77,88(9)
Co4—O9	2,0541(19)	O7b—Co4—O11	88,33(9)
Co4—O11	2,133(2)	O9—Co4—O11	92,39(8)
		O7—Co4—O9	91,71(9)
		O1—Co1—O3	100,41(8)
		O1—Co1—N1	132,51(9)
		O1—Co1—N2	89,55(9)
		O3—Co1—O6	92,21(9)

Code de symétrie: a : 1-x, 1-y, -z ; b : 2-x, -y, 1-z.

La molécule **A** : $[\text{bis}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o)\text{-tetrakis-}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o')\text{-bis}(1,10\text{ phenantroline-N,N'})\text{-tris-Cobalt(II)}]$ comprend deux géométries de coordination différentes, dans laquelle les trois atomes de cobalt linéaires sont pontés par six groupement carboxylate, quatre en mode bidentate pontant avec la configuration $:\text{syn-syn}\eta^1:\eta^1:\mu_2$, et deux monodentate pontant selon le mode *syn-anti* avec la configuration $:\eta^2:\mu_2$, liant l'atome central Co2 aux atomes terminaux Co1 et Co1a (**figure 3**). L'atome central Co2 adopte une géométrie octaédrique entouré par six atomes d'oxygène (O5, O5a, O1, O1a, O4, O4a) fourni par six ligands cinnamates avec des angles de liaison O-Co-O de 180° et des distances Co-O qui varient entre 2,0682(18) Å et 2,117(2) Å, alors que l'atome terminal Co1 adopte une géométrie pyramidale trigonale distordue, entouré par trois atomes d'oxygène (O1, O3, O6) fourni par trois ligands cinnamates avec une distance qui varie de 2,007(2) Å à 2,019(2) Å, et par deux atomes d'azote (N1, N2) fourni par les cycles pyridinique de la phénantroline, avec des distances de 2,076(2) Å et 2,180(2) Å. L'atome d'oxygène O3 et l'atome d'azote N2 sont en position apicale (**figure 3**).

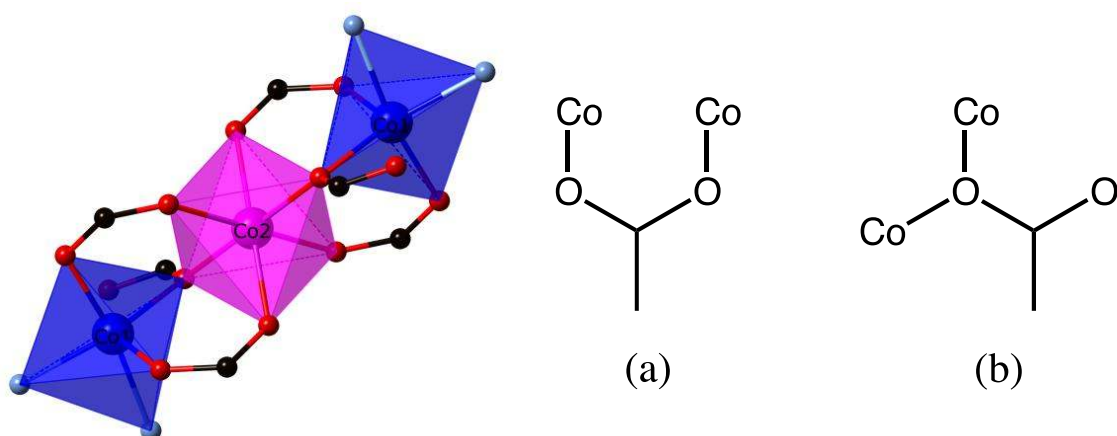


Figure 3 : Représentation ATOMS des polyèdres de coordination formant le trimère de la molécule **A** ainsi que le mode de coordination adopté par les groupements carboxylate du : $[\text{bis}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o)\text{-tetrakis-}(\mu_2\text{-cinnamato-}o,o')\text{-bis}(1,10\text{ phenantroline-N,N'})\text{-tris-Cobalt(II)}]$.

La molécule **B** : [*bis*(μ_2 -cinnamato-o,o,o')-*tetrakis*-(μ_2 -cinnamato-o,o')-*bis*(1,10-phenantroline-N,N')-*tris*-Cobalt(II)] implique les trois atomes de cobalt dans une géométrie octaédrique, dans laquelle les trois cobalt linéaires sont pontés par six groupement carboxylate, dont quatre sont du mode bidentate pontant selon le mode *syn-syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$, et deux bidentate pontant et chélatant selon le mode *syn, syn, anti* $\eta^1:\eta^2:\mu_2$, liant l'atome central Co4 aux atomes terminaux Co3 et Co3a (figure 6). L'atome central Co4 est dans un environnement octaédrique coordonné par six atomes d'oxygène (O7, O7a, O9, O9a, O11, O11a) des ligands cinnamate, avec des angles de liaison de 180° et des distances Co-O varient entre 2,054(19) Å et 2,133(2) Å.

L'atome terminal Co3 à une géométrie octaédrique déformée, entouré par quatre groupements carboxylate *via* les atomes d'oxygène (O8, O10, O11, O12) à une distance qui varie de 2,011(2) à 2,221(2) Å, et deux atomes d'azote fournis par les cycles pyridiniques de la phénantroline (N3, N4) avec les distances : 2,106(2) Å et 2,160(2) Å. Les positions apicales sont occupées par les atomes N4 et O10 avec des angles de liaison de $170,05(9)^\circ$ (figure 4).

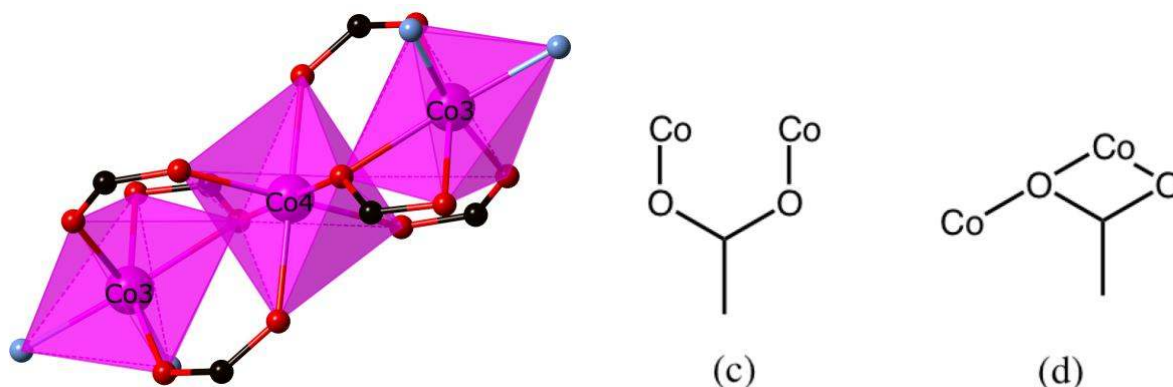


Figure 4 : Représentation ATOMS des polyèdres de coordination formant le trimère de la molécule **B** ainsi que le mode de coordination adopté par les groupements carboxylate du : [*bis*(μ_2 -cinnamato-o,o,o')-*tetrakis*-(μ_2 -cinnamato-o,o')-*bis*(1,10-phenantroline-N,N')-*tris*-cobalt(II)].

Du point de vue supramoléculaire, les trimères forment des couches alternées parallèles au plan (*ab*), où celles de la molécule **A** sont à $c = 1/2$ et celles de la molécule **B** sont à $c = 0$ (figure 5) et la figure 6 montre la disposition des trimères A et B dans la maille.

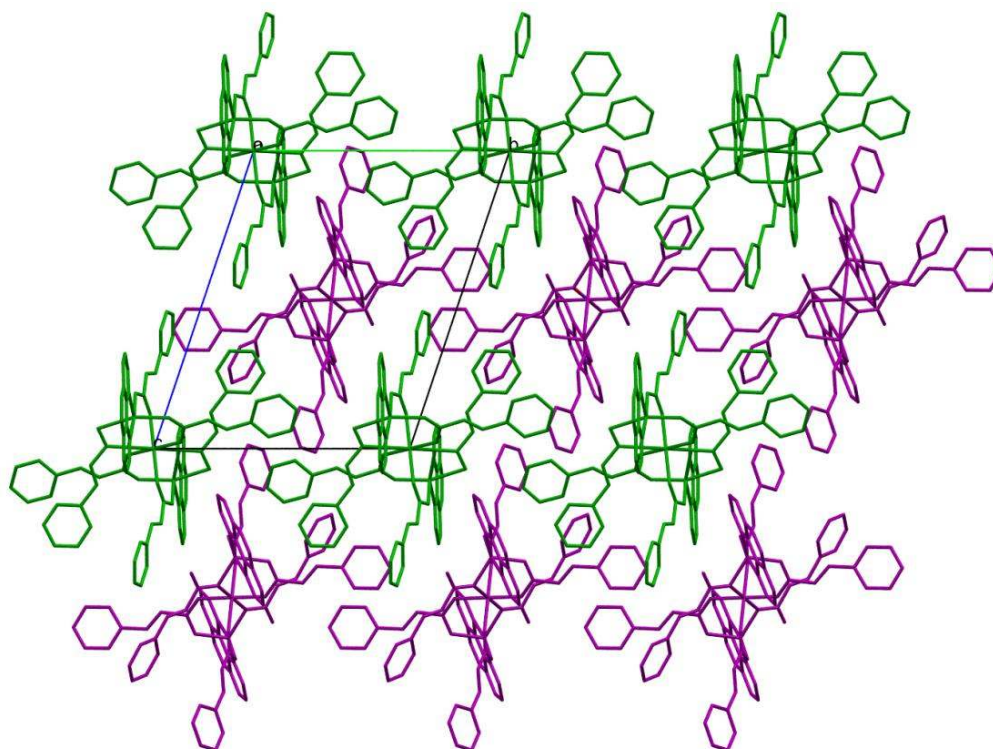


Figure 5 : Représentation des couches du composé $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$
(Les molécules **A** sont en violet et les molécules **B** sont en vert).

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C-H...O, elles sont observés entre les atomes de carbone du ligand cinnamate et de la phénantroline et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate, formant ainsi des couches par les molécules **A** (**couche A**) d'un côté et par les molécules **B** (**couche B**) dans l'autre côté, ensembles forment un réseau tridimensionnel. Au sein de la couche **A**, la connexion entre les molécules est assurée par l'interaction entre l'atome de carbone C2 du ligand cinnamate et l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate du cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H2 [$d(\text{C2} \cdots \text{O4}_{\#1}) = 3.154(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{C2} - \text{H2} \cdots \text{O4}_{\#1} = 135^\circ$, code de symétrie #1 : 1-x, 1-y, -z]. Pour la couche **B**, la jonction entre les molécules est assurée par l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C74 et l'atome d'oxygène O8 du ligand cinnamate d'une molécule adjacente *via* l'hydrogène H74 [$d(\text{C74} \cdots \text{O8}_{\#2}) = 3,323(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{C74} - \text{H74} \cdots \text{O8}_{\#2} = 149^\circ$, code de symétrie #2 : 1-x, -y, 1-z]. Les couches **A** et **B** sont interconnectées à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C68 d'une molécule **B** et l'atome d'oxygène O5 du

groupement carboxylate d'un ligand cinnamate d'une molécule **A** *via* l'hydrogène H68 [d(C68...O5_{#1}) = 3,365(4) Å, ∠ C68-H68...O5_{#1} = 161°, code de symétrie #1 : 1-x, -y, -z].

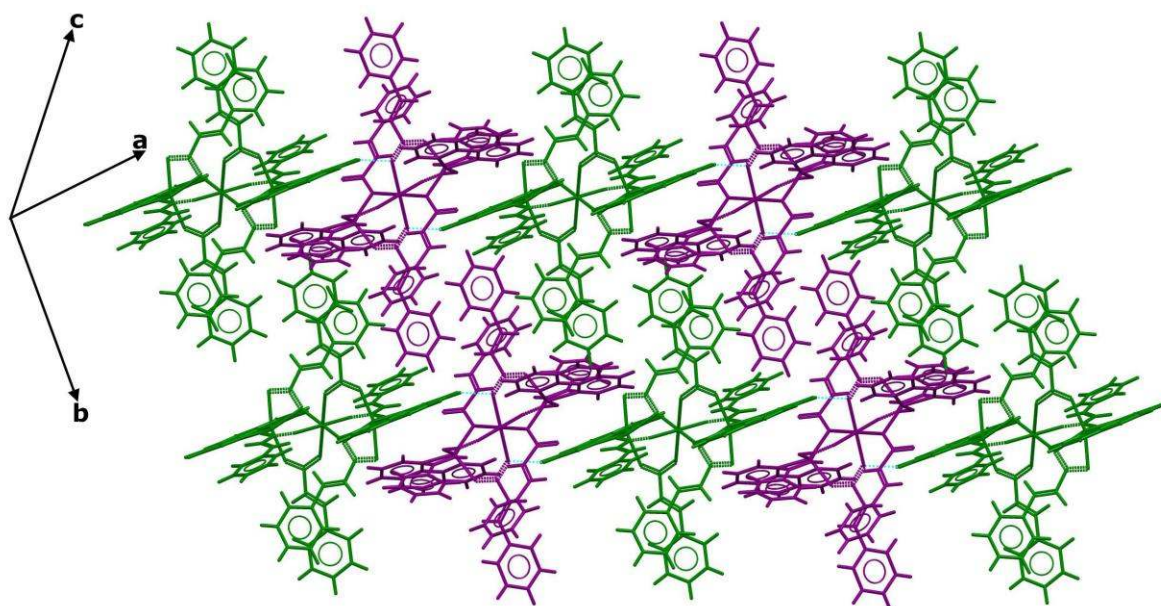


Figure 6 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ *via* les liaisons hydrogène.

L'ensemble des liaisons hydrogènes observés dans ce complexe on été généré par le programme PLATON et sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4. Les liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
C2—H2....O4 _{#1}	0,95	2,41	3,154(4)	135
C68—H68....O5 _{#1}	0,95	2,45	3,365(4)	161
C74—H74....O8 _{#2}	0,95	2,47	3,323(4)	149

Codes de symétrie : #1 : 1-x, 1-y, -z ; #2 : 1-x, -y, -z ; #3 : 1-x, -y, 1-z

III.2. Description structurale du complexe $[Co_3(2\text{-meO-cinna})_6(phen)_2](2)$:

En remplaçons l'acide trans cinnamique par le 2-meo-cinnamique, on obtient un autre trimère qui a la même structure que celui obtenu avec l'acide trans-cinnamique (molécule **A**), il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 2. Ce composé se présente aussi sous la forme d'un trimère avec la formule $[Co_3(2\text{-meO-cinna})_6(phen)_2]$, l'unité asymétrique contient deux ions de cobalt(II), où le cobalt central occupe une position spéciale (sur un centre de symétrie) avec une multiplicité de 50%, il est situé sur les sommets et sur le centre de la face «A», alors que le deuxième atome de cobalt, est en position général avec une multiplicité de 100%, les deux cobalt sont coordonnés par trois ligands et une molécule de la phénantroline (**Figure 7**).

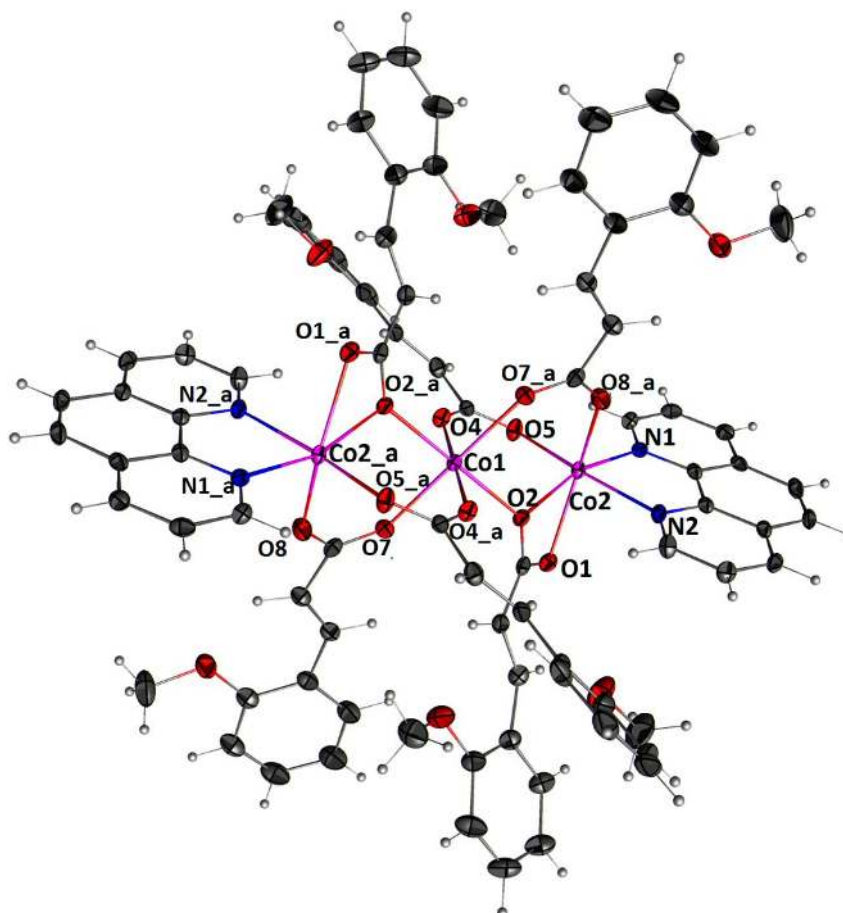


Figure 7 : Représentation ORTEP du complexe $[Co_3^{II}(2\text{-meO-cinna})_6(phen)_2]$.

Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Code de symétrie : $a = -x, 2-y, -z$.

Les trois atomes de cobalt dans le $[\text{bis}(\mu_2\text{-2-methoxy-cinnamato-o,o,o'})\text{-tetrakis}(\mu_2\text{-2-methoxy-cinnamato-o,o'})\text{-bis}(1,10\text{-phenantroline-N,N'})\text{-tris-Cobalt(II)}]$, sont dans une géométrie octaédrique, dans laquelle les trois atomes sont dans une disposition linéaires, pontés par six groupement carboxylate, quatre avec le mode bidentate pontant selon la conformation : $\text{syn-syn} \eta^1:\eta^1:\mu_2$, et deux dans le mode bidentate pontant chélate selon la conformation : $\text{syn, syn, anti } \eta^1:\eta^2:\mu_2$, liant ainsi l'atome central Co1 aux atomes terminaux Co2 et Co2a (**figure 8**).

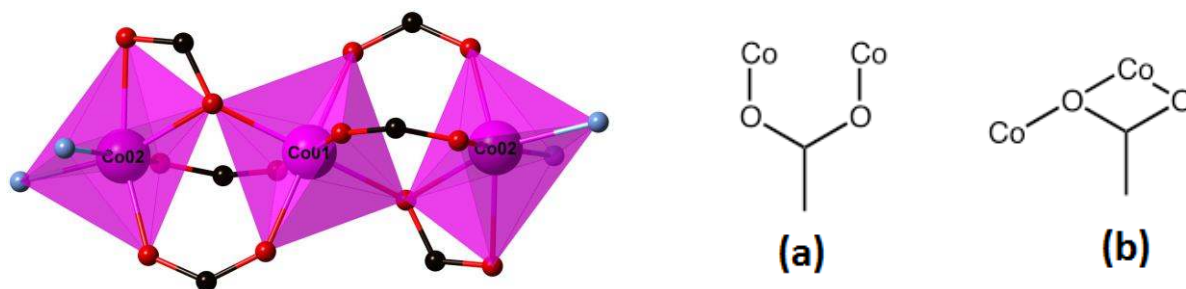
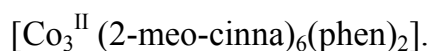


Figure 8 : Représentation ATOMS des polyèdres de coordination formant le trimère du composé **2**, ainsi que le mode de coordination adopté par les groupements carboxylate: $[\text{bis}(\mu_2\text{-2-methoxy-cinnamato-o,o,o'})\text{-tetrakis}(\mu_2\text{-2-methoxy-cinnamato-o,o'})\text{-bis}(1,10\text{-phenantroline-N,N'})\text{-tris-Cobalt(II)}]$

L'octaèdre formé autour du Co1 et entouré par six atomes d'oxygène : O2, O2a, O4, O4a, O7, O7a) fournie par le 2-meO-cinnamate, forment des angles de liaison de 180° et des distances Co1-O varient entre 2,0744(16) et 2,1302(17) Å. Pour l'atome Co2 terminal adopte aussi une géométrie octaédrique déformée, entouré par quatre groupements carboxylate fournie par les atomes d'oxygènes (O1, O2, O5, O8a) avec des distances qui varient entre 1,9984(18) et 2,2390(19) Å, et deux cycles pyridiniques de la phénantroline *via* les atomes d'azote (N1, N2) avec des distances de 2,1056(19) et de 2,142(2) Å. Les positions apicales sont occupées par les atomes O1 et O8a avec des angles de liaison de $141,93(15)^\circ$. Une sélection des distances et angles est reportée dans le tableau **5**.

Tableau 3 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Co1—O1	2,0947 (15)	O1—Co2—O2	59,98 (6)
Co1—O4	2,1303 (15)	O7—Co1—O1	90,01 (7)
Co1—O7	2,0744 (18)	O7—Co1—O4 _a	88,30 (6)
Co2—O1	2,1287 (16)	O1—Co1—O4 _a	90,59 (6)
Co2—O2	2,2389 (17)	O7—Co1—O4	91,70 (6)
Co2—O5	2,0183 (15)	O4 _a —Co1—O4	180,0
Co2—O8	1,9984 (19)	O8—Co2—O5	96,99 (8)
Co2—N1	2,1057 (19)	O8—Co2—N1	91,44 (8)
Co2—N2	2,142 (2)	O5—Co2—N1	95,16 (7)
		O8—Co2—O1	97,27 (7)
		O5—Co2—O1	97,74 (6)
		N1—Co2—O1	163,42 (7)
		O8—Co2—N2	169,14 (7)
		O5—Co2—N2	86,79 (8)
		N1—Co2—N2	78,05 (8)
		O5—Co2—O2	155,61 (7)
		N1—Co2—O2	105,22 (6)
		N2—Co2—O2	84,52 (7)

Code de symétrie : a : x, 2-y, -z.

Du point de vue supramoléculaire, les trimères se déploient en chaînes parallèles à l'axe «*b*» situées à l'origine et à *C/2*, ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (*b,c*) (**figure 9**).

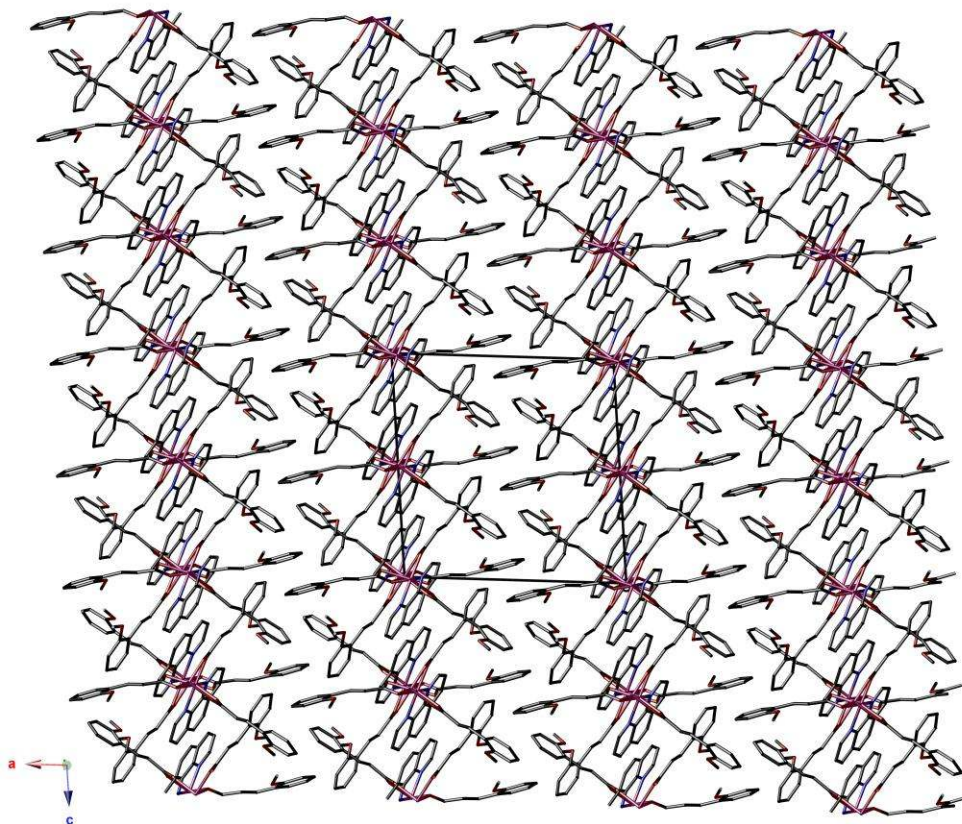


Figure 9 : Représentation des couches du composé $[\text{Co}_3^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$

La cohésion dans le cristal est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C-H...O entre les atomes de carbone de la phénantroline et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate.

Dans les chaînes, la connexion entre les molécules est assurée par l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C36 et l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate du cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H36A [$d(\text{C36A} \cdots \text{O4}_{\#1}) = 3.226(3) \text{ \AA}$, $\angle \text{C36} - \text{H36A} \cdots \text{O4}_{\#1} = 159^\circ$, code de symétrie #1 : $1-x, 1/2+y, 1/2-z$] (**figure 10**).

Les chaînes interconnectées forment des couches à l'aide d'interactions entre l'atome de carbone de la phénantroline C31 et l'atome d'oxygène O2 du groupement carboxylate d'un ligand cinnamate *via* l'hydrogène H31A [$d(\text{C31} \cdots \text{O2}_{\#2}) = 3.204(3) \text{ \AA}$, $\angle \text{C31} - \text{H31A} \cdots \text{O2}_{\#2} = 142^\circ$, code de symétrie #2 : $-x, 1-y, -z$].

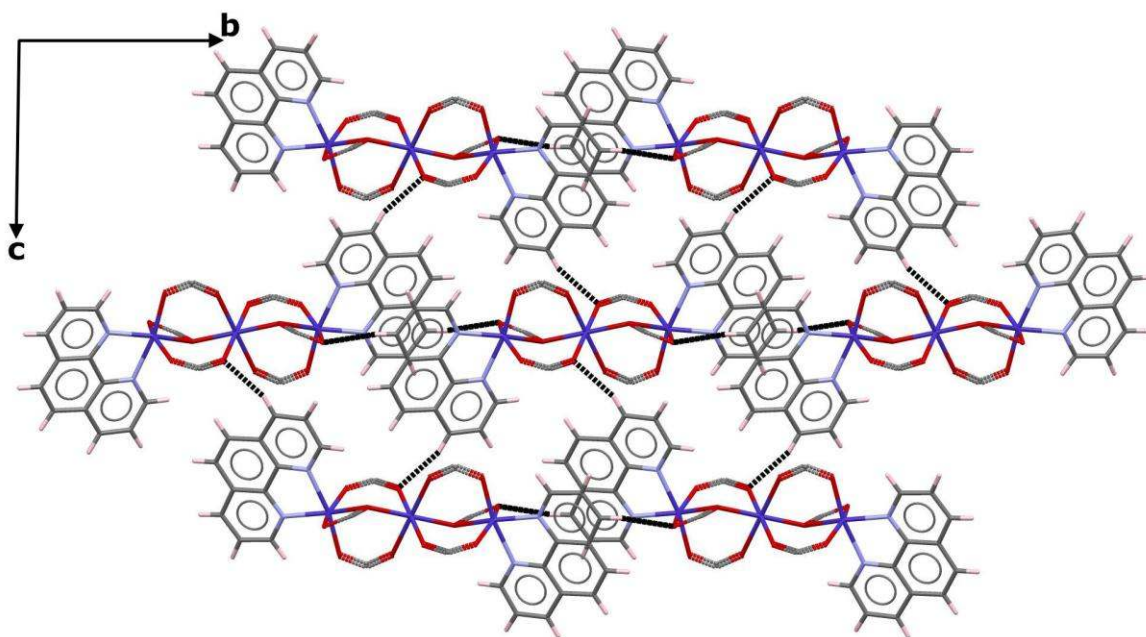


Figure 10 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé $[\text{Co}_3^{\text{II}} (\text{2-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ via les liaisons hydrogène. La partie aromatique du ligand a été volontairement omise par soucis de clarté

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observé dans ce complexe sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6. Les liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Co}_3^{\text{II}} (\text{2-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]_2$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
C36—H36A....O4 _{#1}	0,95	2,40	3,226(3)	159
C31—H31A....O2 _{#2}	0,95	2,32	3,204(3)	142

Code de symétrie : #1 : -x, 1/2+y, 1/2- z ; #2 : 1-x, 1-y, -z.

III.3. Description structurale du complexe $[Co_3(3\text{-meO-cinna})_6(\text{phen})_2](3)$:

Le complexe **3** est obtenu de la même façon que les deux premiers, et ce par le changement du ligand trans-cinnamique par un autre dérivé : le 3-méthoxy-cinnamique acide, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 2.

Ce complexe comme les deux précédent est à structure trimérique de formule $[Co_3(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ dont l'unité asymétrique est constituée par trois ions de cobalt (II), six ligands 3-meO-cinnamate et deux molécules de la 1,10'-phénantroline. Dans ce complexe, les atomes de cobalt et contrairement au deux précédent, sont dans une position générale, ils sont liés *via* des ponts carboxylate de six ligands cinnamate où la phénantroline chélate toujours les atomes en position terminales (**Figure 12**).

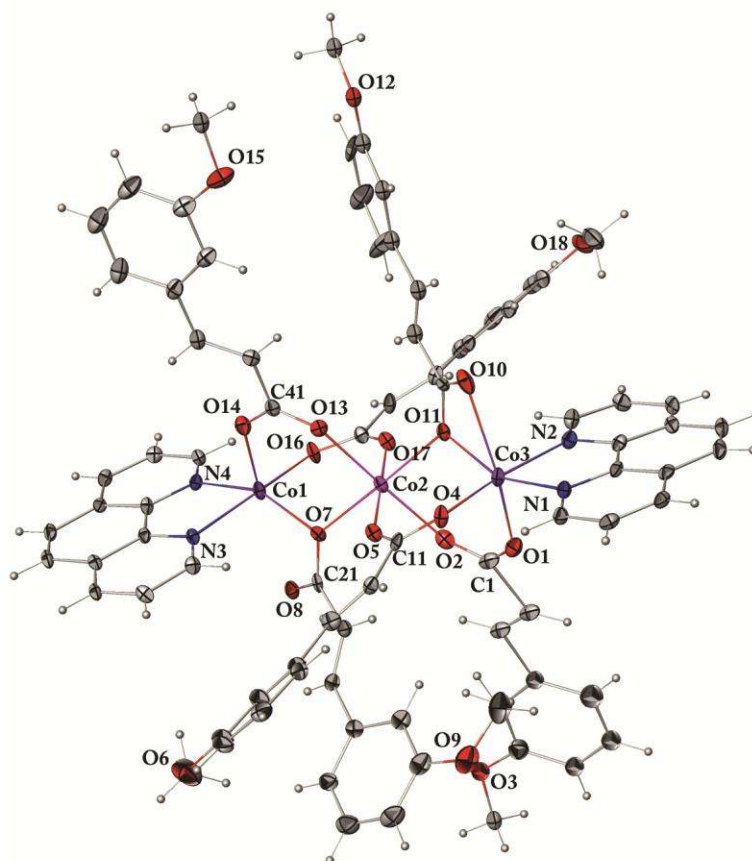


Figure 11 : Représentation ORTEP du complexe $[Co_3^{II}(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$.

Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique

Les atomes de cobalt adopte deux géométries différentes (octaédrique pour les atome de cobalt Co2 et Co3, et pyramide à base carré pour l'atome de cobalt Co1), l'ensemble des trois atome de cobalt forme une fois encore un trimère linéaire, les centres magnétiques sont pontés *via* six ligands de 3-*meo-cinnamate* dont quatre groupements carboxylate en modes bidentate pontant :*syn-syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$, un monodentate pontant :*syn-anti*, $\eta^2:\mu_2$ et un bidentate pontant et chélatant :*syn, syn, anti* $\eta^1:\eta^2:\mu_2$, liant l'atome central Co2 aux atomes terminaux Co1 et Co3 (**figure 12**).

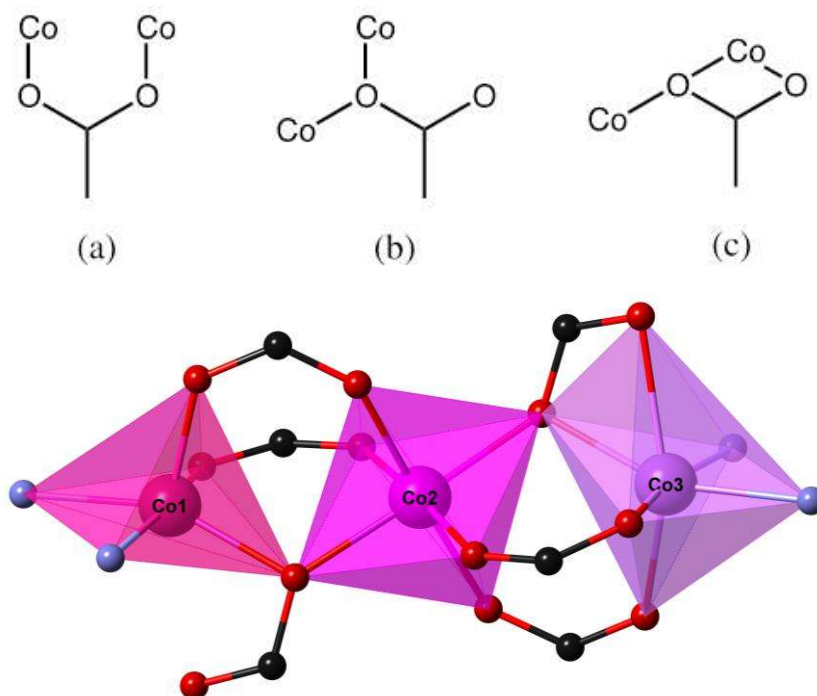


Figure 12 : Représentation des polyèdres de coordination formant le trimère de la molécule $[Co_3(3-MeO-cinna)_6(phen)_2]$

L'atome centrale Co2 est dans une géométrie octaédrique légèrement déformée, coordonné à six atome d'oxygène (O2, O5, O7, O11, O13, O17) fournie par six ligands 3-*meo-cinnamate* où les atomes O2 et O13 sont en positions apicales, avec des angles de liaisons varient entre 176,74 (16)° et 177,82(16)° et des distances Co-O qui varie de 2,072(4) à 2,092 (4) Å. L'atome terminal Co1 est dans un environnement pyramidal à base carrée, entouré par trois ligands 3-*meo-cinnamate* *via* les trois atomes d'oxygène (O7, O14, O16) à une distance Co-O de l'ordre 2,004 (4)- 2,081 (4) Å et une molécule de la 1,10

phenantroline *via* les atomes d'azote (N3, N4) avec une distance Co-N de 2,081 (4) et 2,144 (4) Å. Le deuxième atome terminal Co2 adopte une géométrie octaédrique distordue, entouré par quatre groupements carboxylate *via* les atomes d'oxygène (O1, O4, O10, O11) à une distance qui varie de 2,006(4) à 2,390(5)Å, et deux cycles pyridinique de la phénantroline *via* les atomes d'azote (N1, N2) avec les distance de 2,094 (5) et 2,137 (5) Å respectivement. Les positions apicales sont occupées par les atomes O1 et O10 avec des angles de liaison de 157,39(17) °- 168,96 (17) ° (**figure 12**).

Une sélection des distances et angles est reportée dans le tableau 7.

Tableau 7 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe
 $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{3-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$.

<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles(°)</i>
Co1—O16	2,004 (4)	O16—Co1—O14	98,90 (17)
Co1—O14	2,034 (4)	O14—Co1—O7	100,66 (16)
Co1—O7	2,045 (4)	O14—Co1—N4	101,77 (17)
Co1—N4	2,081 (4)	O16—Co1—N3	168,75 (17)
Co1—N3	2,144 (4)	O7—Co1—N3	91,00 (16)
Co2—O13	2,072 (4)	N4—Co1—N3	78,45 (17)
Co2—O17	2,080 (4)	O13—Co2—O17	90,28 (15)
Co2—O5	2,081 (4)	O17—Co2—O5	176,74 (16)
Co2—O7	2,089 (4)	O5—Co2—O7	89,13 (15)
Co2—O11	2,091 (4)	O13—Co2—O11	89,63 (15)
Co2—O2	2,092 (4)	O5—Co2—O11	92,85 (15)
Co3—O4	2,006 (4)	O7—Co2—O11	177,82 (16)
Co3—O1	2,040 (4)	O13—Co2—O2	177,60 (16)
Co3—O11	2,089 (4)	O17—Co2—O2	90,82 (16)
Co3—N1	2,094 (5)	O5—Co2—O2	87,39 (15)
Co3—N2	2,137 (5)	O7—Co2—O2	92,77 (16)
Co3—O10	2,390 (5)	O11—Co2—O2	88,24 (15)
		O4—Co3—O11	101,17 (15)
		O1—Co3—O11	100,75 (16)
		O4—Co3—N1	90,67 (17)
		O11—Co3—N1	157,39 (17)
		O4—Co3—N2	168,96 (17)
		O1—Co3—N2	85,88 (18)
		O11—Co3—N2	89,50 (16)
		N1—Co3—N2	78,32 (18)
		O4—Co3—O10	95,27 (16)
		O1—Co3—O10	157,40 (16)
		O11—Co3—O10	57,40 (15)
		N1—Co3—O10	102,73 (17)
		N2—Co3—O10	88,06 (17)

Les trimères se déploient en chaînes parallèles à «*b*» situées à 1/4 et 3/4 de *C*, et forment des couches parallèles au plan (*ac*) (**figure 14**).

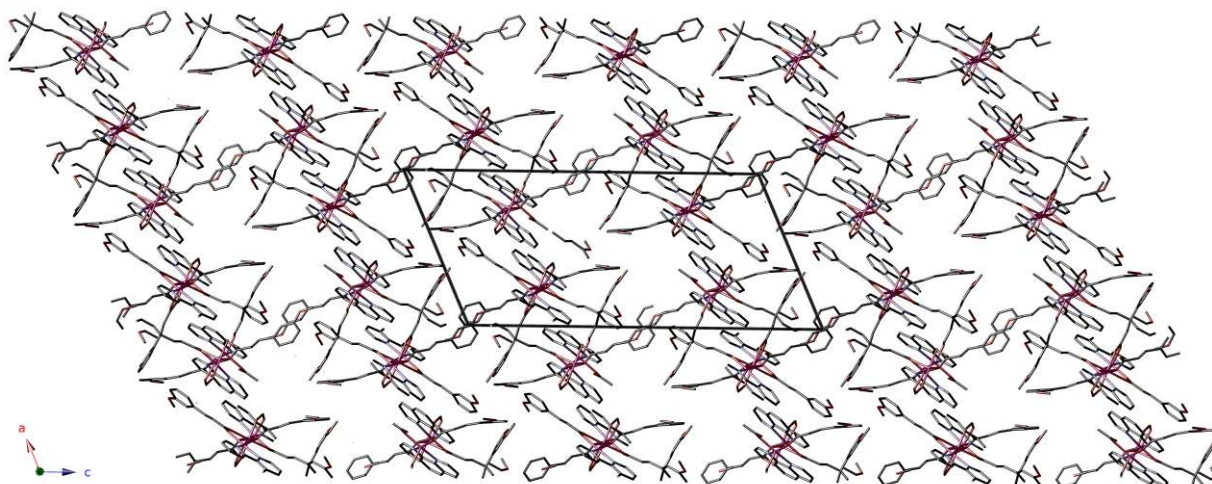


Figure 13 : Représentation des couches du composé $[Co_3^{II}(3\text{-meo-cinna})_6(phen)_2]$

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C-H...O entre les atomes de carbone du 3-meo-cinnamate et de la phénantroline et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate et du groupement méthoxy, en formant des chaînes le long de l'axe **b** (figure 14).

La connexion entre les molécules le long de l'axe **a** est assurée par l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C63 et l'atome d'oxygène O2 du groupement carboxylate du cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H63 [$d(C63 \cdots O2_{\#2}) = 3.249(7) \text{ \AA}$, $\angle C63-H63 \cdots O2_{\#2} = 158^\circ$, code de symétrie #2 : $-1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$] et le long de l'axe **b** par l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C68 et l'atome d'oxygène O8 du groupement carboxylate du cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H68 [$d(C68 \cdots O8_{\#3}) = 3.202(7) \text{ \AA}$, $\angle C68-H68 \cdots O8_{\#3} = 144^\circ$, code de symétrie #3 : $x, y-1, z$] et l'interaction entre l'atome de carbone du cycle benzénique du ligand 3-meo-cinnamate C35 et l'atome d'oxygène O6 du groupement méthoxy du 3-meo-cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H35 [$d(C35 \cdots O6_{\#1}) = 3.323(13) \text{ \AA}$, $\angle C35-H35 \cdots O6_{\#1} = 172^\circ$, code de symétrie #1 : $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$].

Les chaînes sont interconnectées *via* l'interaction observée entre l'atome de carbone de la phénantroline C75 et l'atome d'oxygène O13 du groupement carboxylate du cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H75 [$d(C75 \cdots O13_{\#4}) = 3.253(7) \text{ \AA}$, $\angle C75-H75 \cdots O13_{\#4} = 157^\circ$, code de symétrie #4 : $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$] et par l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C80 et l'atome d'oxygène O16

du groupement carboxylate du cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H80 [$d(C80 \cdots O16_{\#5}) = 3,168(7) \text{ \AA}$, $\angle C80-H80 \cdots O16_{\#5} = 149^\circ$, code de symétrie #5 : $x, 1+y, -z$].

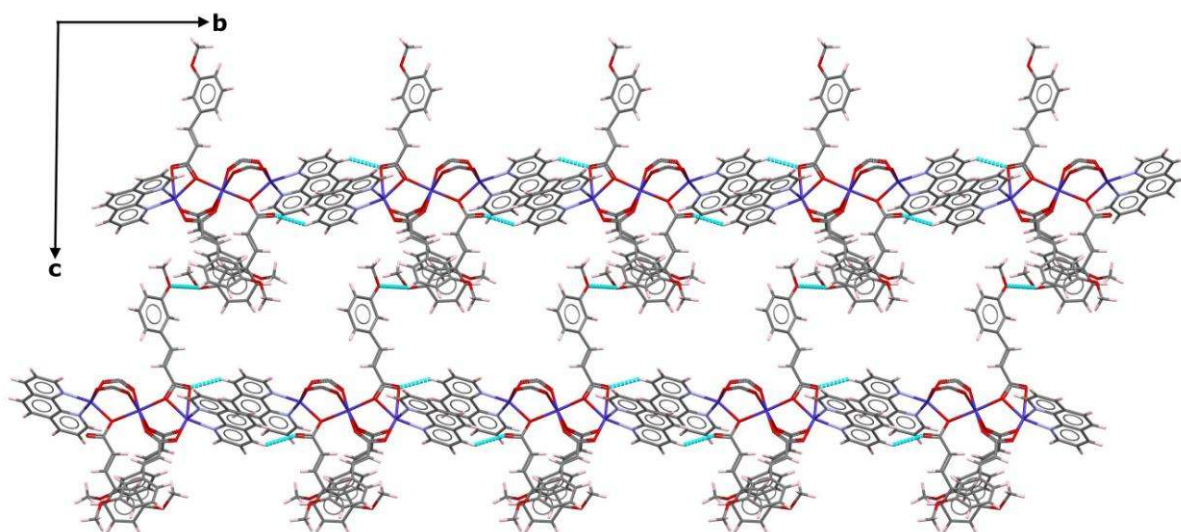


Figure 14 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé $[Co_3^{II}(3\text{-meo-cinna})_6(phen)_2]$ via les liaisons hydrogène.

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observé dans le complexe **3** sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8. Les liaisons hydrogène dans le composé $[Co_3^{II}(3\text{-meo-cinna})_6(phen)_2]_2$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
C35—H35....O6 _{#1}	0,95	2,38	3,323(13)	172
C63—H63....O2 _{#2}	0,95	2,35	3,249(7)	158
C68—H68....O8 _{#3}	0,95	2,39	3,202(7)	144
C75—H75....O13 _{#4}	0,95	2,36	3,253(7)	157
C80—H80....O10 _{#5}	0,95	3,32	3,168(7)	149

Code de symétrie : #1 : $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; #2 : $-1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; #3 : $x, y-1, z$; #4 : $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; #5 : $x, 1+y, -z$.

IV. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouges des trois complexes ont été enregistrés en mode réflexion totale atténuée (**ATR**), l'échantillon est directement mis en contact avec un élément de détection (cristal). Le faisceau infrarouge se réfléchit sur la surface interne du cristal et crée une onde évanescente. Une partie de l'énergie de cette onde est alors absorbée, le rayonnement réfléchi étant renvoyé vers le détecteur.^[9] L'un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité d'analyser des échantillons sans préparation particulière.

IV.1. Spectroscopie Infrarouge des complexes :

Le spectre du composé (**1**) présenté dans la **figure 15** montre des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{C-H})$ vers 3060 et 3025 cm^{-1} , la bande située à 2924 cm^{-1} et attribuée à $\nu_{as}(\text{C-H})$. Les vibrations des groupements carboxylate se différencient de ceux des cycles benzéniques par leurs intensités et leurs largeurs. Ainsi, pour (**1**) les bandes à 1568 et 1512 cm^{-1} sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et ceux à 1394 et 1348 cm^{-1} aux $\nu_s(\text{COO})$. Le doublement des bandes pour $\nu_s(\text{COO})$ est due à la présence de différents modes de coordination des carboxylate dans le complexe, bidentate pontant, bidentate pontant/chélatant et monodentate pontant. Les bandes aigues situées avant 1300 cm^{-1} sont principalement ceux des cycles benzéniques des ligands, parmi eux certaines bandes $\delta(\text{COO})$ des groupements carboxylate seront également présentes. Les bandes caractéristiques de la phénantroline apparaissent dans la région : 1504 , 771 , 721 et 682 cm^{-1} .

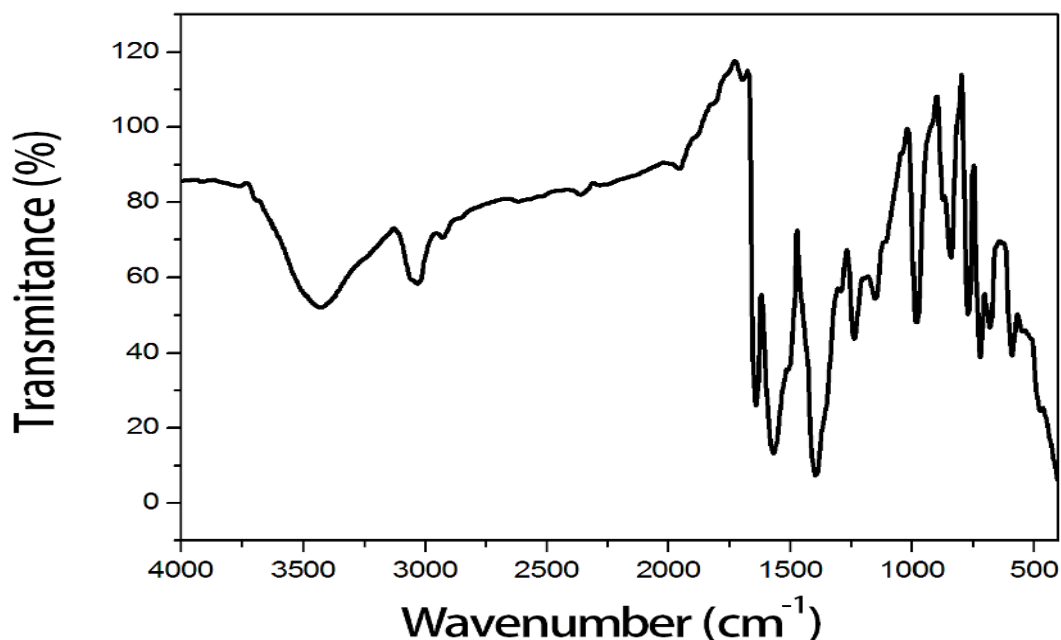


Figure 15 : Spectre infrarouge du complexe (1)

Le spectre infrarouge du composé (2) présenté dans la figure 16, montre des vibrations d'élongation asymétrique $\nu_{as}(\text{C-H})$ vers 2833 cm^{-1} . Les bandes à 1633 et 1574 cm^{-1} sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et ceux à 1386 et 1281 cm^{-1} aux $\nu_s(\text{COO})$. Le doublement des bandes pour $\nu_s(\text{COO})$ est due à la présence de deux modes de coordination des carboxylate dans le complexe, bidentate pontant et bidentate pontant/chélatant. Des bandes caractéristiques de la phénantroline apparaissent dans la région : 1513 , 1026 , 983 et 845 cm^{-1} . La bande vers 727 cm^{-1} signifie la disubstitution « **ortho** » du cycle aromatique du ligand acide (2-méthoxy cinnamique).

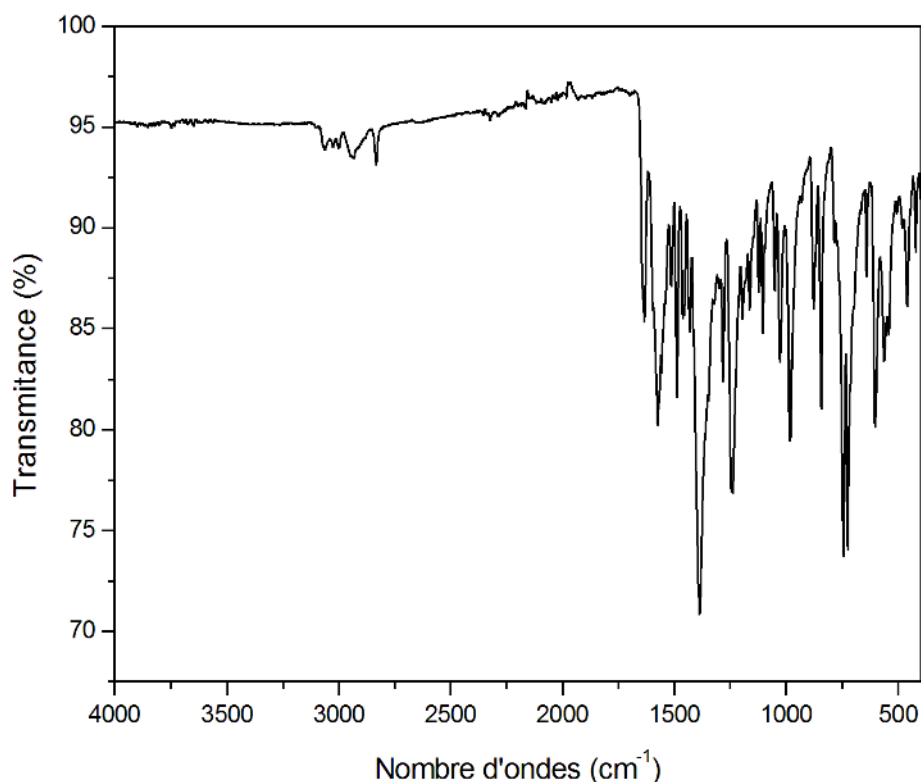


Figure 16 : Spectre infrarouge du complexe (1)

Le spectre infrarouge du composé (3) montré dans la figure 17, présente des vibrations d'élongation asymétrique $\nu_{as}(\text{C-H})$ vers 2835 cm^{-1} . Les bandes à 1643 et 1574 cm^{-1} sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et ceux à 1390 et 1287 cm^{-1} aux $\nu_s(\text{COO})$. Le doublement des bandes pour $\nu_s(\text{COO})$ est due à la présence de différents modes de coordination des carboxylate dans le complexe, bidentate pontant, bidentate pontant/chélatant et monodentate pontant. Des bandes caractéristiques de la phénantroline apparaissent dans la région : 1514 , 1037 , 845 cm^{-1} . La bande vers 705 cm^{-1} signifie la disubstitution « **méta** » du cycle aromatique du ligand acide (3-méthoxy cinnamique).

Les vibrations métal-ligand sont attendues dans la région inférieure à 500 cm^{-1} .^[10]

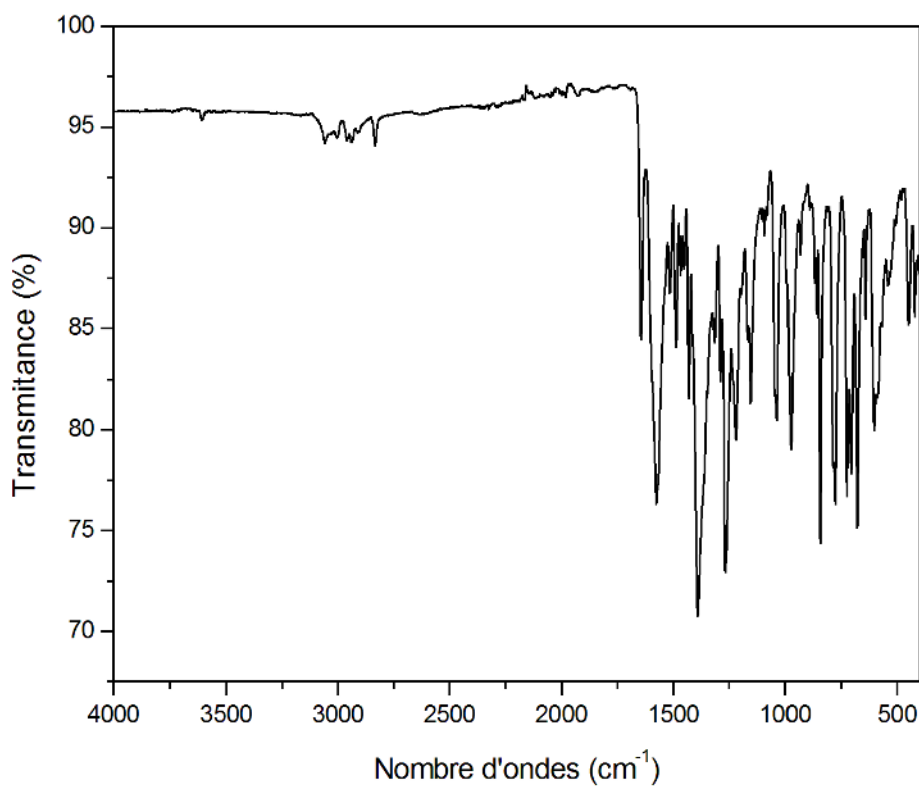


Figure 17 : Spectre infrarouge du complexe (**1**)

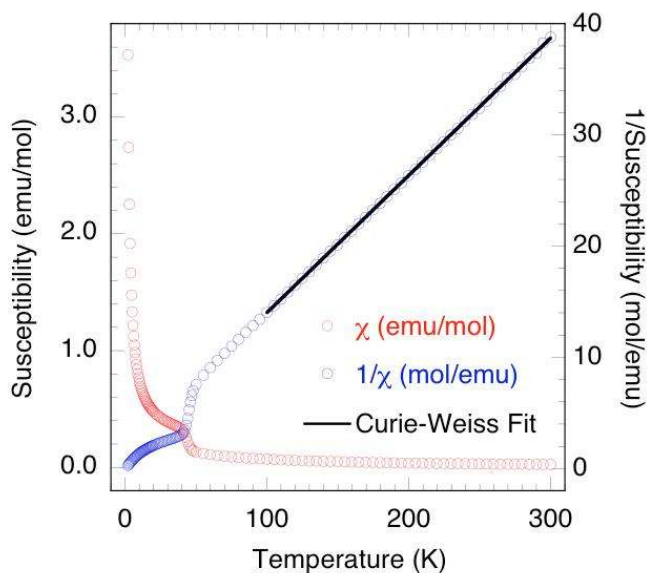
V. Propriétés magnétiques :

V.1. Propriétés magnétique du complexe **1** :

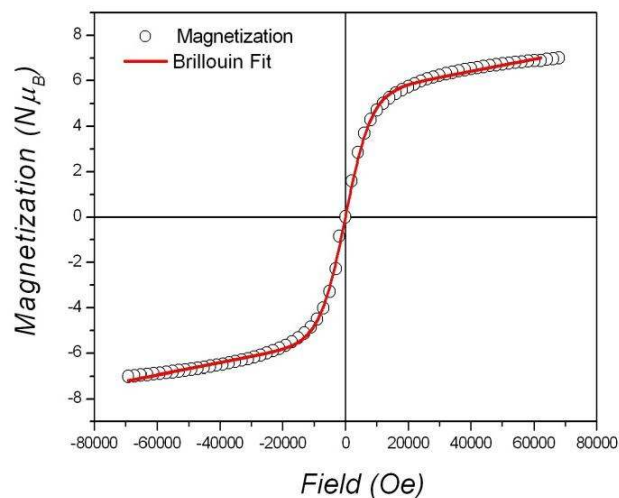
Les propriétés magnétiques des trois complexes ont été mesurées sur des échantillons polycristallins orientés aléatoirement et la variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 à 300 K et sous un champ appliqué de 0,01 Tesla pour le composé **1** et de 1,8 à 300 K sous un champ appliqué de 0,5 Tesla pour les composés **2** et **3**. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

La **figure 18** montre la susceptibilité magnétique et sont inverse en fonction de la température sous un champ appliqué de 100 Oe, au-dessus de 100 K l'ajustement de $1/\chi$

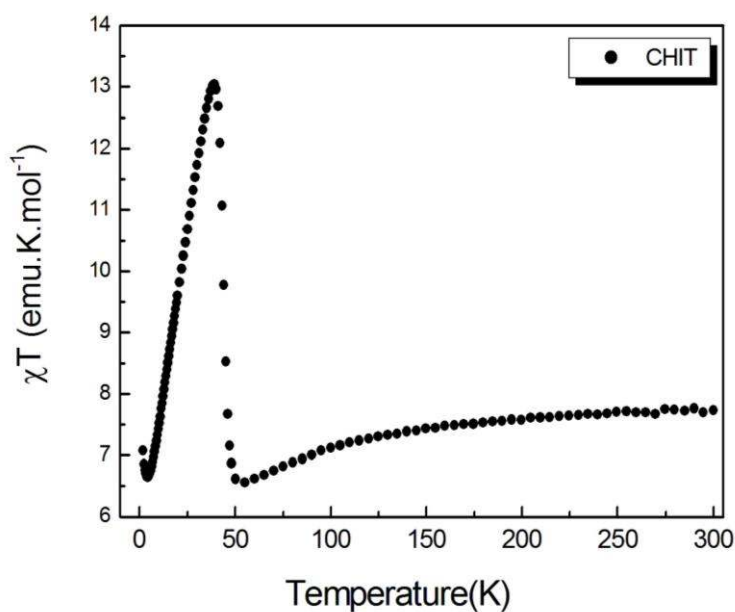
suit la loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie de 8,098(12) emu.K/mole (c'est-à-dire 2,696 emu.K/mole par cobalt (lors du calcul de la constante de Curie trois cobalt ont été pris en considération)) et une température de Weiss de -13,5 K, cette valeur négative est liée au couplage spin orbite souvent observé pour le cobalt.^[11] Il est donc difficile de déterminer le type d'interactions pour cette molécule. Un pic fort est observé à environ 50 K, est probablement due à une impureté ferromagnétique non identifiée, vu la température élevée de la transition, et selon la littérature, cette transition peut être attribuée à un hydroxyde lamellaire de cobalt mal cristallisé.^[12] Les données d'analyses chimiques, ainsi que le petit moment observé lors de la transition, nous mènent à penser que cette impureté est présente en très petite quantité (trace). La courbe d'aimantation à 2K (**figure 18**) suit la fonction de Brillouin avec une aimantation à saturation de $7 \mu_B$ à 70 KOe (7 Tesla). Cette valeur à saturation correspond à trois Co(II) haut spin. L'absence d'hystérésis indique que la quantité de l'impureté ferromagnétique est alors très faible.



(a)



(b)



(c)

Figure 18 : (a) La susceptibilité magnétique (cercles rouges) et son inverse (cercles bleus) en fonction de la température mesurée dans un champ de 100 Oe. En trait plain l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température. (b) Aimantation isotherme du complexe **1** à 2 K superposées par l'ajustement de la fonction de Brillouin (ligne rouge). (c) Le produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température

V.2. Propriétés magnétique du complexe 2 :

La **figure 19** montre la susceptibilité magnétique et son inverse en fonction de la température sous un champ appliqué de 5000 Oe. L'ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ dans le domaine de 150 – 300 K conduit à une constante de Curie de 4,26(5) emu. K / mole (c'est-à-dire 2,84 emu. K/ mole par cobalt (lors du calcul de la constante de Curie un cobalt et demi a été pris en considération)) et une température de Weiss de -15,36 K, La valeur de la constante de Curie est comprise entre les valeurs expérimentales attendues pour un Co(II) à haut spin.

Lorsqu'on refroidit, le produit χT du composé **2** montre une diminution régulière de 3,894(12) emu. K / mole à 300 K jusqu'à 1,8 emu. K / mole à 1,8 K. La diminution du produit χT est due au couplage spin-orbite pour des ions Co(II) en sites octaédriques avec une configuration haut-spin. En effet, les ions Co(II) en sites octaédriques sont dans l'état fondamental $^4T_{1g}$ et par conséquent, le moment orbital n'est pas bloqué (dégénérescence orbitale $L = 1$) le couplage spin-orbite domine et stabilise un doublet fondamental ($J = \pm 1/2$). On peut noter que, pour les ions octaédriques isolés de Co(II), une valeur d'un minimum en $\chi T \approx 1,8 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ est prévue à très basse température pour un pseudo spin $S=1/2$ (spin effectif) et $g \approx 4,4$. De plus, la courbe d'aimantation en fonction du champ à $T=1,8 \text{ K}$ (**figure 19**) est conforme à un comportement paramagnétique, indiquant qu'aucun couplage significatif n'a lieu. Le moment à saturation est : $M_s = 3,10\mu_B$ par mol, en accord avec la valeur prévue pour des ions Co(II) octaédriques à haut spin qui est entre 2 et 3 μ_B par cobalt.^[13-14]

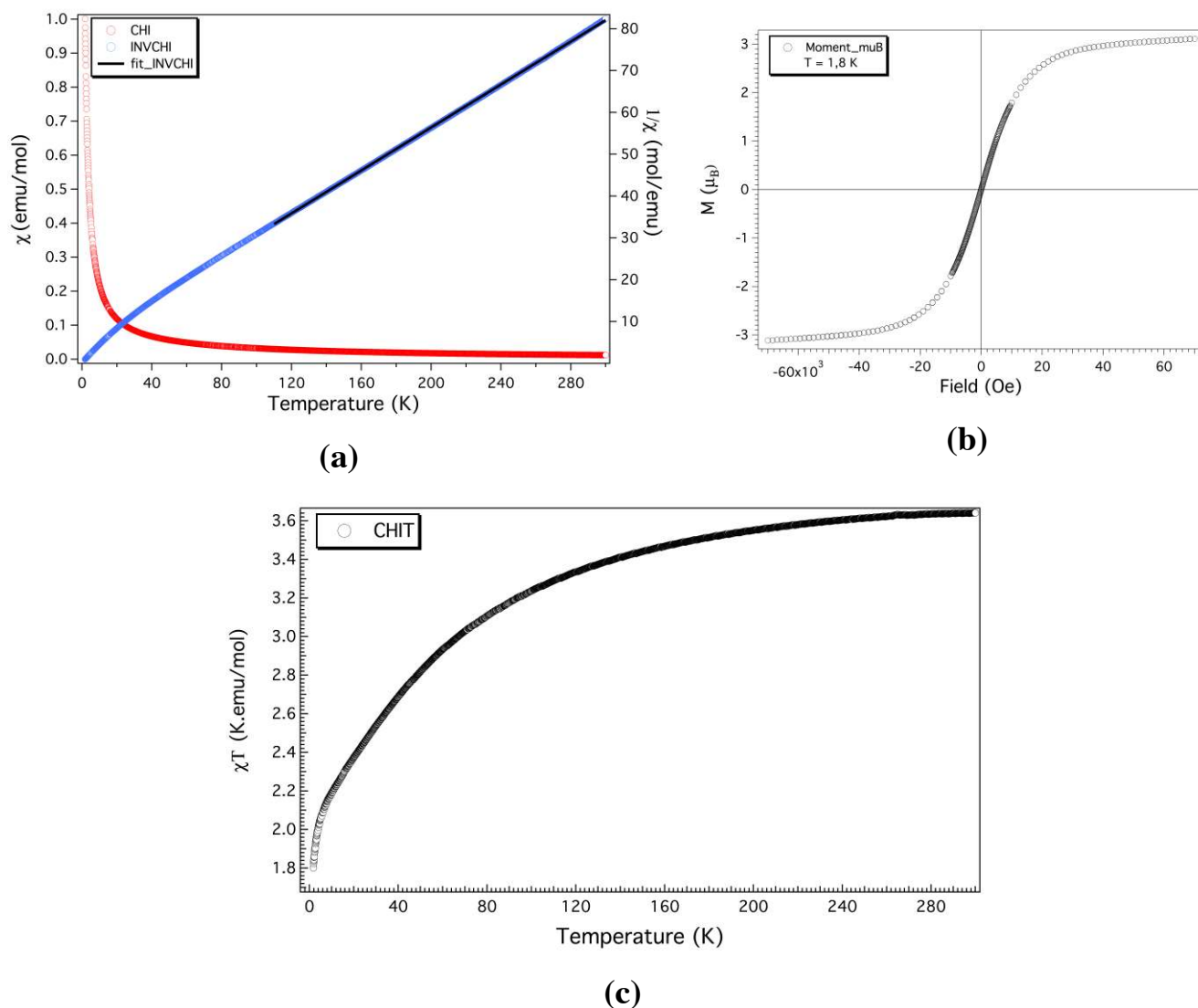


Figure 19 : (a) La susceptibilité magnétique (cercles noire) et son inverse (cercles bleus) en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000Oe. En trait plain l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température. (b) Aimantation isotherme du complexe **2** à **1,8 K**
(c) Variation thermique du produit χT du complexe **2**

V.3. Propriétés magnétique du complexe 3 :

La **figure 20** montre la susceptibilité magnétique et sont inverse en fonction de la température sous un champ appliqué de 5000 Oe. L'ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ dans le domaine de 150 – 300 K conduit à une constante de Curie de 10,60(5) emu. K / mole (c'est-à-dire 3,53 emu. K/ mole par cobalt (lors du calcul de la constante de Curie trois cobalt ont été pris en considération)) et une température de Weiss de -0,25 K, la valeur négative de la température de Weiss et la diminution du produit de la susceptibilité sont liés au couplage spin-orbite souvent observé pour le cobalt (II) à haut spin.^[14] (voir molécule précédente). Nous signalons que sur le composé 3 aussi, nous observons un pic fort à environ 50 K, qui est probablement attribué à une impureté ferromagnétique non identifiée. L'absence d'ouverture du cycle d'aimantation à 1,8K (**figure 20**) et la mesure d'aimantation à température ambiante, confirme que l'impureté est présente en très petite quantité, et l'allure de cette courbe à 1,8K suit la fonction de Brillouin avec une aimantation à saturation de $6\mu_B$ à 70KOe. Cette valeur à saturation correspond à trois Co(II) à haut spin.

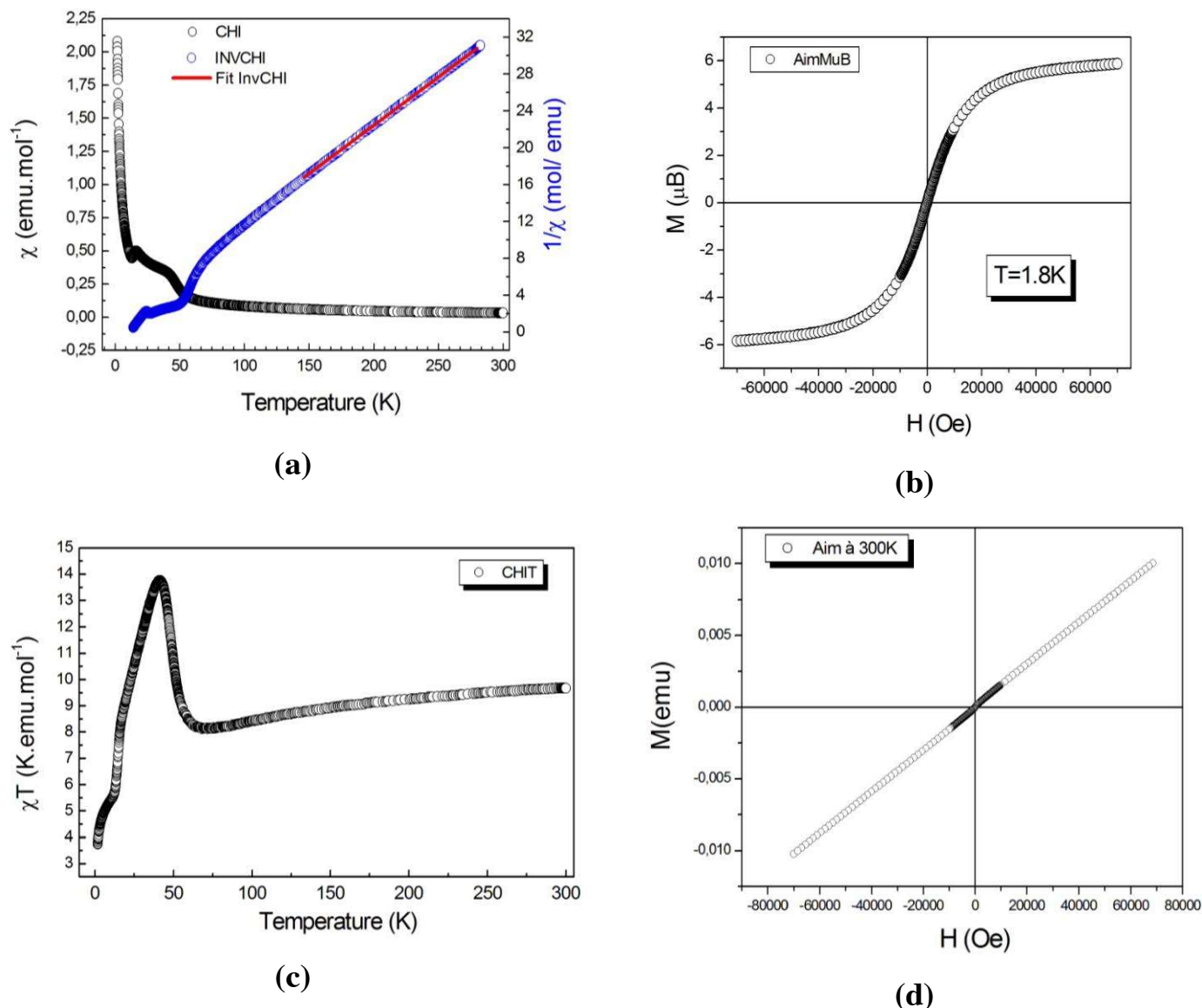


Figure 20 : (a) La susceptibilité magnétique (cercles rouges) et son inverse (cercles bleus) en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000 Oe. En trait plein l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température.

(b) Aimantation isotherme du complexe **3** à **1,8 K**, (c) Le produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température, (d) Aimantation isotherme du complexe **3** à **300 K**

VI. Conclusion:

Trois nouveaux complexes tri nucléaires à base de cobalt divalent et de dérivés de l'acide cinnamique ont été synthétisée par voie solvothermale en présence d'un co-ligand chélatant : le 1,10-phénantroline ont caractérisées structuralement et magnétiquement.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des trois composés a montré que le complexe $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, alors que les deux autres composés $[\text{Co}_3^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**2**) et $[\text{Co}_3^{\text{II}}(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**3**) cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$.

Dans la structure du complexe (**1**), l'unité asymétrique contient deux isomères géométriquement indépendants, nommés molécule **A** et **B** où les atomes de cobalt centraux occupent une position spéciale avec une multiplicité de 50%, les trimères sont dans une disposition linéaire et se diffèrent par le nombre de coordination des atomes de cobalt terminaux, et les modes de coordination dans deux ligands sur les six cinnamates coordonnés: quatre ligands avec une coordination bidentate pontant et deux ligands avec une coordination monodentate pontant dans la molécule **A**, et quatre bidentate pontant et deux bidentates pontants et chélatants dans la molécule **B**. La géométrie des ions du cobalt est octaédrique pour les atomes centraux des deux molécules **A** et **B**, alors que pour les atomes terminaux elle est bipyramidale trigonale déformée dans la molécule **A** et octaédrique dans la molécule **B**.

Contrairement au premier complexe, le deuxième complexe cristallise avec une seule molécule dans l'unité asymétrique, et la géométrie de coordination autour des atomes de cobalt ainsi que le mode de coordination des ponts carboxylate dans le complexe (**2**) est similaire à la molécule **B** du premier complexe.

Pour le complexe (**3**), les trois atomes de cobalt occupent des positions générales où les ponts carboxylate adoptent trois modes de coordination : bidentate pontant, bidentate pontant et chélatant et monodentate pontant, alors que les atomes de cobalt adoptent deux géométries de coordination différentes : octaédrique pour l'atome central et un des deux atomes terminaux, et pyramidale à base carrée pour le deuxième.

La stabilité des édifices cristallins des trois trimères est assurée par des faibles liaisons hydrogène du type C-H...O.

Du point de vue magnétique, les trois complexes ont un comportement similaire, ils sont tous les trois paramagnétique avec un couplage spin orbite observé pour les trois complexes, avec l'existence d'impuretés ferromagnétique dans les complexes **1** et **3**.

VI. Références:

- [1] [a] E. Coronado, J R. Galan-Mascaros, C J. Gomez-Garcia, A. Murcia-Martinez, *Chem.Eur.J*, 12, 3484, (2006).
- [2] [a] M. Kurmoo, *Chem.Soc.Rev*, 38,1353, (2009).
[b] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed*, 43, 1466, (2004).
[c] S. Durot, C. Policar, G. Pelosi, F. Bisceglie, T. Mallah, J.-P. Mahy, *Inorg. Chem.* 42, 8072, (2003).
- [3] *Kappa CCD OperationManual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst*, 26, 343, (1993).
- [5] G.M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, *Acta Cryst*, A64, 112, (2008).
- [6] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*, 45, 849, (2012).
- [7] Oxford Diffraction, « CrysAlis software package », rap. tech., Oxfordshire, UK, (2006).
- [8] A. L. Spek, « Platon », rap. tech., University of Utrecht, The Netherlands, (2006).
- [9] Griffiths P.R., Haseth J.A.. *Fourier Transformed Infrared Spectrometry, Second edition. John Wiley & Sons, Inc.* 321, (2007).
- [10] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4thed, New-York, (1986).
- [11] [a] M. Ohba, H. O kawa, *Coord. Chem. Rev.* 198, 313 ; (2000)
[b] Z.-M.Wang, K.-L.Hu, S.Gao, H. Kobayashi, *Adv. Mater.* 22, 1526, (2010).
- [12] [a] M. Kurmoo, H. Kumagai, S.M. Hughes, C.J. Kepert, *Inorg. Chem.* 42 6709, (2003);
[b] M. Kurmoo, *Chem. Mater.* 11, 3370, (1999)
[c] M. Kurmoo, P. Day, A. Derory, C. Estournes, R. Poinso, M.J. Stead, C.J. Kepert, *J. Solid State Chem.* 145, 452, (1999)
[d] M. Kurmoo, *Philos. Trans. A* 357, 3041, (1999)
[e] M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* 9, 2595, (1999)

- [13] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, eds. (Springer-Verlag), Berlin, (1986).
- [14] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, eds. (Wiley-VCH), Weinheim, (1993).

Chapitre III :

Synthèse, Caractérisations
structurale et magnétique de trois
nouveaux dimères à base de cuivre
divalent ponté par l'acide
cinnamique et deux de ces dérivés et
chélaté par le 1, 10 phénantroline

I. Introduction :

Au cours des dernières décennies, la chimie des carboxylates de cuivre divalent a eu un intérêt de recherche continue.^[1] Du point de vue fondamental, leur riche chimie de coordination fournit par les groupements carboxylates connus par leurs diverse modes de coordination, a conduit à l'élaboration et la caractérisation de nombreux complexes des carboxylates de cuivre (II) présentant une variété de structure monomériques et dimérique.^[2] Dans la plupart des cas, les carboxylates de cuivre(II) sont des dimères ayant la formule chimique $[Cu_2(RCOO)_4L_2]$ avec une structure neutre type *paddle-wheel*, où les quatre groupements carboxylates pontes les deux cuivre selon le mode *syn-syn*.^[3] De tels complexes, avec leur structure dimère rigide bien définie, ont fait l'objet d'études intenses, particulièrement liées à la médecine, blocs de constitution dans les *MOF*, la catalyse et les propriétés magnétiques.^[4]

Du point de vue magnétique, les carboxylates de cuivre(II) occupent une place particulière dans l'étude de l'échange magnétique intramoléculaire pour un certain nombre de raisons, où les problèmes potentiel tel que les contributions orbitales, multiplication des niveaux d'énergie accessible et la dégénérescence de l'état fondamental, ont tendance à être réduite au minimum permettant ainsi la concentration sur les aspects les plus fondamentaux du processus d'échange.^[5] Les mesures de la susceptibilité magnétique ont montré un grand nombre d'exemples où les ions paramagnétiques de cuivre ont un couplage antiferromagnétique.^[5]

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X et par spectroscopie IR ainsi que l'étude des propriétés magnétiques de trois nouveaux dimères à base de cuivre (II) avec l'acide cinnamique et deux de ces dérivés : l'acide 2-méthoxy et l'acide 3-méthoxy cinnamique, en présence d'un co-ligand chélatant à savoir le 1,10-phénantroline.

II. Procédure générale de synthèse :

Les trois complexes ont été synthétisés par voie douce. Ils ont été obtenus à partir du nitrate de cuivre : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1208 g, 0.5 mM) et le 1,10-phénantroline (0.1 g, 0.5mM) dans un mélange méthanol/eau (3:2) avec l'acide *trans*-cinnamique (0.074 g, 1 mM) et NaOH (0.02 g, 0.5 mM) pour le complexe **1**, avec l'acide 2-méthoxy-cinnamique (0.089 g, 0.5 mM) et NaOH (0.02 g, 0.5 mM) dans le complexe **2**, et avec l'acide 3-méthoxy-cinnamique (0.089 g, 0.5 mM) et NaOH (0.02 g, 0.5 mM) dans le complexe **3**. Le mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante. Le produit final a été filtré pour éliminer le précipité bleu obtenu. Après une évaporation lente de quelques jours de la solution, des monocristaux de couleur bleu ont été obtenus. Les produits obtenus sont :

- $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**),
- $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-MeO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**),
- $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(3\text{-MeO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Les formules brutes données dans le tableau 1 ont été établies à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal pour les trois composés (décrite dans le paragraphe suivant). L'analyse élémentaire vient confirmer l'homogénéité des produits obtenus. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Analyse élémentaire des produits.

Complexes	Couleur	C%		N%		H%	
		Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu
(1)	bleu	54.03	53.45	8.79	8.40	3.80	3.84
(2)	bleu	52.12	51.92	8.29	8.13	3.78	3.82
(3)	bleu	51.71	52.92	8.22	8.31	4.14	4.21

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

Les cristaux des composés **1** et **3** ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles du type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073$ Å) de l'université de Strasbourg 1, en utilisant des scans de $\omega - 2\theta$ à une température de 173 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[6] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de $1,0^\circ$ en rotation Φ) exposées 20 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (Sir92),^[7] puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2013^[8] intégré dans la suite de programme WinGx.^[9]

Les cristaux du composé **2** ont été mesurés sur un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073$ Å), en utilisant des scans de $\omega-2\theta$ à 150K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT.^[10] Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de $0,5^\circ$ en rotation ω) exposées 10 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme (SHELXS-2013), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2013.^[8]

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec le programme SHELXL-2013. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON.^[11] L'absorption n'a pas été corrigée.

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportées dans le tableau **2**.

Tableau 2 : Données Cristallographiques des composés **1**, **2**, **3**.

Données cristallographiques			
Les Complexes	1	2	3
Formule chimique	C ₄₃ H ₃₆ N ₆ O ₁₂ Cu ₂	C ₄₄ H ₃₈ N ₇ O ₁₇ Cu ₂	C ₄₄ H ₄₂ N ₆ O ₁₆ Cu ₂
Masse moléculaire	955.9g/mole	1063.9 g/mole	1037.9g/mole
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	<i>Pbn</i> 2 ₁ (33)	<i>P</i> 2 ₁ /c (14)	<i>P</i> 2 ₁ /c (14)
Paramètres de maille	a = 10.588(1) Å b = 15.3883(4) Å c = 25.0987(6) Å	a = 14.5604(21) Å b = 12.1085(17) Å c = 24.4192(37) Å β = 92.731(4)°	a = 14.8226(6) Å b = 11.8569(3) Å c = 25.0867(9) Å β = 93.796(10)°
Volume	4089.36(15) Å ³	4300.33(14) Å ³	4399.32(39) Å ³
Z	4	4	4
d _c	1,55 g.cm ⁻¹	1,64 g.cm ⁻¹	1,54 g.cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	μ = 1.114 mm	μ = 1.077 mm	μ = 1.045 mm
F(000)	1959.6	2179.5	2103.6
Condition d'enregistrement			
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD	Bruker APEXII-CCD	Bruker APEXII-CCD
Température (K)	173(2)	150(1)	150(1)
Réflexions mesurées	274481	27592	29423
Réflexions indépendantes	10192	8777	8345
réflexions I>2σ(I) ; R _{int}	7791 ; 0,051	6353 ; 0,051	5266 ; 0,109
θ _{min} - θ _{max}	2.1 – 30°	2,7 – 26.4°	2.8 – 25.7°
h ; k ; l	-10/21; -10/14 ; -35/33	-18/18 ; -13/15 ; -30/24	-18/17 ; -14/14 ; -30/25
Affinement			
R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data)	0,064 ; 0,099	0,082 ; 0,144	0,132 ; 0,145
R ₁ (obs data) ; wR ₂ (obs)	0,040 ; 0,084	0,053 ; 0,128	0,072 ; 0,127
S (GooF)	1,01	1,022	1,023
Réflexions, Paramètres	7791, 581	8777, 632	8345, 640
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	0.46, - 0.59	1.711, - 0,891	0.824, - 0.754

III.1. Description structurale du complexe (1) :

Le composé $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}(\mathbf{1})$ cristallise dans le groupe d'espace $Pbn2_1$, avec les paramètres du maille cités dans le tableau 1. Ce complexe est à structure dimérique dont l'unité asymétrique est représentée sur la **figure 1**.

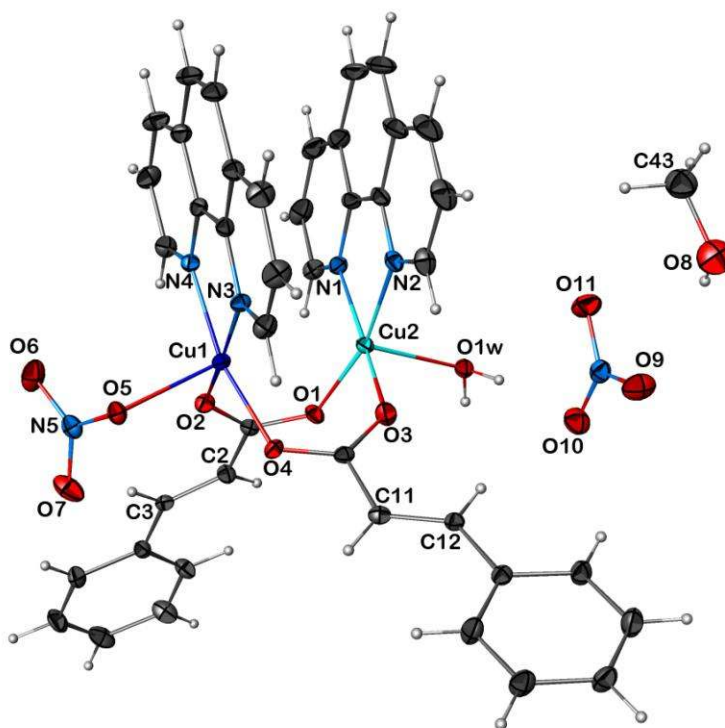


Figure 1 : Représentation ORTEP du complexe (**1**).

Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique

La structure cristalline du composé (**1**) est constituée d'une entité cationique $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, un contre-anion l'anion nitrate et une molécule de méthanol de solvation. Le dimère est formé par deux ions de cuivre (II) (occupent une position générale) pontés par deux groupements carboxylates en mode bidentate pontant avec la configuration : $\text{syn-syn}\eta^1:\eta^1:\mu_2$, de deux ligands cinnamate et chélatés par deux molécule de 1,10'-phénantroline.

Les deux atomes de cuivre (Cu1, Cu2) adoptent une géométrie pyramidale à base carrée. Le polyèdre de coordination du Cu1 de type $[\text{CuO}_3\text{N}_2]$ est généré à partir d'un plan équatorial (CuN_2O_2), comprenant deux atomes d'azote (N3, N4) appartenant aux deux ligands chélates 1,10'-phénantroline, deux atomes d'oxygène (O2, O4) fourni par deux

ligands de l'acide trans-cinnamique. La sphère de coordination est complétée par un anion nitrate monodente *via* l'atome d'oxygène O5 en position apicale. La charge globale de la sphère de coordination du Cu1 et donc nulle (**figure 2**).

Le polyèdre de coordination du Cu2 de type $[\text{CuO}_3\text{N}_2]$ est généré à partir d'un plan équatorial (CuN_2O_2), comprenant deux atomes d'azote (N1, N2) appartenant aux deux ligands chélates 1,10'-phénantroline, deux atomes d'oxygène (O1, O3) fourni par deux ligands de l'acide trans-cinnamique (figure 2). La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau *via* l'atome d'oxygène O1W en position apicale. La charge globale de la sphère de coordination du Cu1 et donc +1. L'observation de deux sphères de coordination au sein d'un complexe ayant des charges différentes, qui ne sont pas à valence mixte, est plutôt rare.

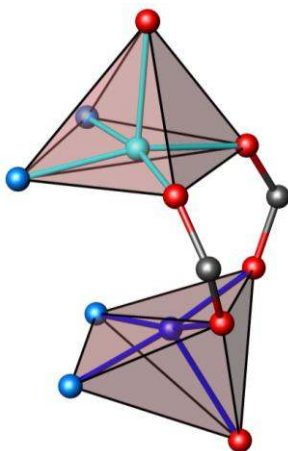


Figure 2 : Représentation ATOMS des polyèdres de coordination formant le dimère du complexe (**1**).

Dans le plan équatorial : les distances Cu-O varient entre de 1.936 (2) et 1.948 (2) Å, la distance Cu-N varie entre 2.011 (3) et 2.027(2) Å.

Les liaisons axiales : Cu1-O5 et Cu2-O1W égale à 2.197 (2) et 2.154 (2) Å respectivement; sont nettement plus longues que les distances équatoriales. Les angles de liaison varient entre 165 et 172° (**figure 3**). La distance Cu...Cu intra dimère et de 3.0555 (5) Å.

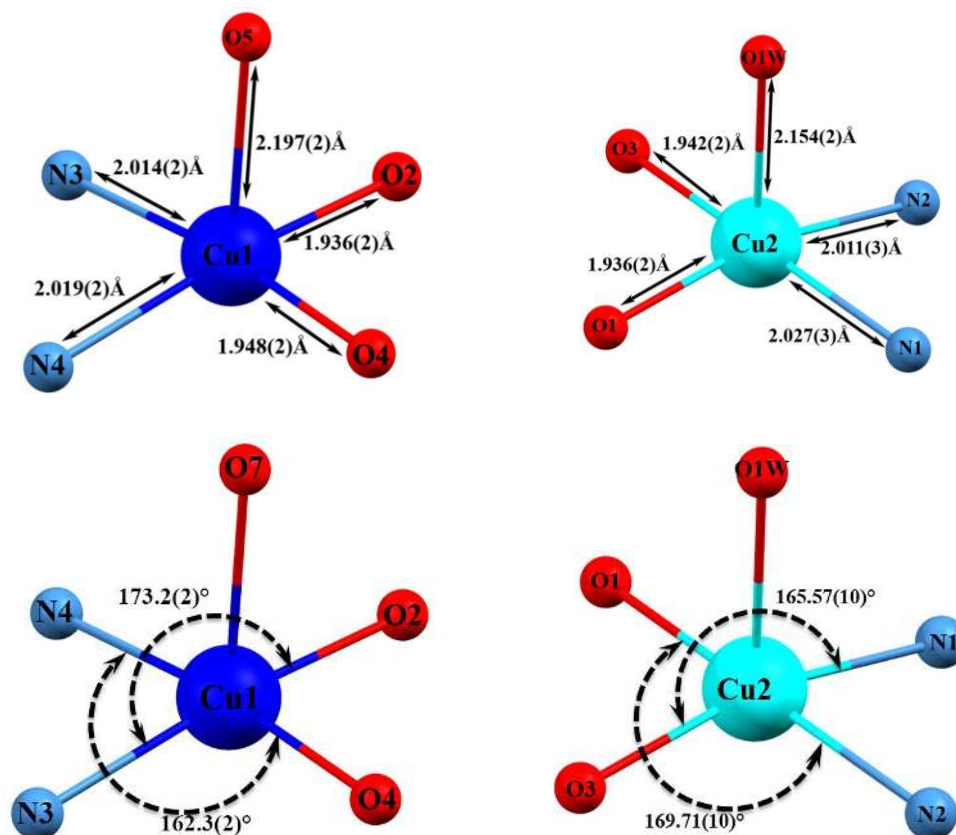


Figure 3 : Représentation des distances et angles des sphères de coordination du complexe (1).

Une sélection des distances et angles de la structure du composé **1** est reportés dans le tableau **3**.

Tableau 3 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe (**1**).

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Cu1—O2	1.936(2)	O2—Cu1—O4	94.04(9)
Cu1—O4	1.948(2)	O2—Cu1—O5	89.77(8)
Cu1—O5	2.197(2)	O2—Cu1—N3	91.14(10)
Cu1—N3	2.014(2)	O2—Cu1—N4	172.96(9)
Cu1—N4	2.019(2)	O4—Cu1—O5	87.64(8)
Cu2—O1	1.936(2)	O4—Cu1—N3	167.11(9)
Cu2—O1W	2.154(2)	N4—Cu1—N4	91.90(9)
Cu2—O3	1.942(2)	O1—Cu2—O1W	93.65(9)
Cu2—N1	2.027(2)	O1—Cu2—O3	93.21(9)
Cu2—N2	2.011(3)	O1—Cu2—N1	93.40(10)
		O1—Cu2—N2	165.57(10)
		O1W—Cu2—O3	90.77(9)
		O1W—Cu2—N1	96.67(9)
		O1W—Cu2—N2	100.40(10)
		O3—Cu2—N1	169.71(10)
		O3—Cu2—N2	89.91(10)
		N3—Cu2—N17	81.68(10)

La structure cristalline peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes connectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes et faibles du type O-H....O et C-H....O, respectivement. L'interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O1W et l'atome d'oxygène O5 de l'anion nitrate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H1W [$d(\text{O1W} \cdots \text{O5}_{\#1}) = 2.828(3) \text{ Å}$, $\angle \text{O1W—H1W} \cdots \text{O5}_{\#1} = 168(3)^\circ$, code de symétrie #1 : $3/2-x, -1/2+y, z$], et l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C40 et l'atome d'oxygène O10 du nitrate *via* l'hydrogène H40 [$d(\text{C40} \cdots \text{O10}_{\#6}) = 3.328(4) \text{ Å}$, $\angle \text{C40—H40} \cdots \text{O10}_{\#6} = 147^\circ$, code de symétrie #6 : $3/2-x, 1/2+y, z$]; sert à connecter les dimères pour former des chaînes le long de l'axe *a*.

Les chaînes sont interconnectées en formant des couches dans le plan (*ab*) à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone du ligand cinnamate C2 et l'atome d'oxygène O6 du nitrate *via* l'hydrogène H2 [$d(C2\cdots O6_{\#1}) = 3.375(4) \text{ \AA}$, $\angle C2-H2\cdots O6_{\#1} = 162^\circ$, code de symétrie #1 : $3/2-x, -1/2+y, z$] et à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C19 et l'atome d'oxygène O7 du nitrate *via* l'hydrogène H19 [$d(C19\cdots O7_{\#1}) = 3.178(4) \text{ \AA}$, $\angle C19-H19\cdots O7_{\#1} = 131^\circ$, code de symétrie #1 : $3/2-x, -1/2+y, z$].

Ces couches sont interconnectées selon l'axe *c*, à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone du ligand cinnamate C8 et l'atome d'oxygène O9 du nitrate *via* l'hydrogène H8 [$d(C8\cdots O9_{\#2}) = 3.370(5) \text{ \AA}$, $\angle C8-H8\cdots O9_{\#2} = 142^\circ$, code de symétrie #2 : $2-x, 1-y$] et l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone du ligand cinnamate C15 et l'atome d'oxygène O6 du nitrate *via* l'hydrogène H15 [$d(C15\cdots O6_{\#3}) = 3.174(5) \text{ \AA}$, $\angle C15-H15\cdots O6_{\#3} = 142^\circ$, code de symétrie #3 : $1/2+x, 3/2-y$] (**figure 4**).

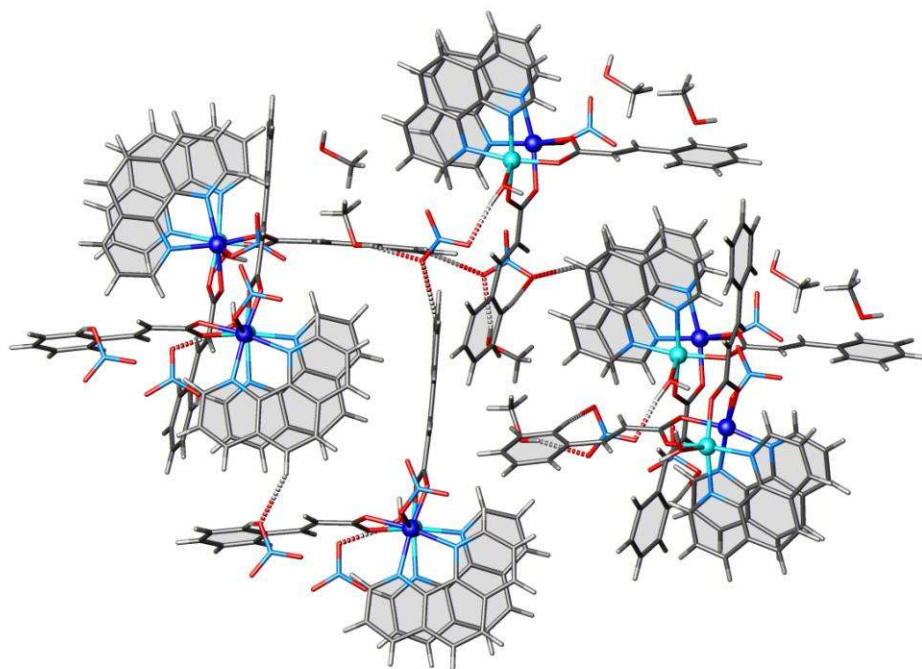
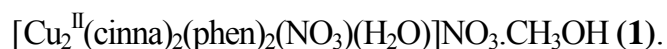


Figure 4 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du complexe (**1**) *via* les liaisons hydrogène.

L'ensemble des liaisons hydrogènes observés dans ce complexe ont été générées par le programme PLATON et sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4. Les liaisons hydrogène dans le composé

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
O1W—H1W....O5 _{#1}	0.87(3)	1.97(3)	2.828(3)	168(3)
C2—H2....O6 _{#1}	0,93	2,48	3.375(4)	162
C19—H19....O7 _{#1}	0,93	2,49	3.178(4)	131
C8—H8....O9 _{#2}	0,93	2.59	3.370(4)	142
C15—H15....O6 _{#3}	0,93	2.51	3.174(5)	128
C23—H23....O5 _{#4}	0,93	2.56	3.328(4)	141
C36—H36....O11 _{#5}	0,93	2.44	3.308(5)	155
C40—H40....O10 _{#6}	0,93	2.51	3.328(4)	147

Codes de symétrie :#1 : 3/2-x, -1/2+y, z ; #2 : 2-x, 1-y, 1/2+z ; #3 : 1/2+x, 3/2-y, -1/2+z ;
 #4 : 1/2-x, -1/2+y, z ; #5 : 1/2-x, 1/2+y, z ; #6 : 3/2-x, 1/2+y,z.

L'interaction de type π - π stacking est observée au sein de la même molécule, entre les centroïdes (*cg1*) et (*cg2*) des cycles pyridinique portant l'azote N1et N2 et les centroïdes (*cg3*) et (*cg4*) des cycles pyridinique portant l'azote N3et N4 respectivement, avec des distances: *cg1*...*cg3* de 3.800 Å et *cg2*...*cg4* de 3.841 Å (**figure 5**).

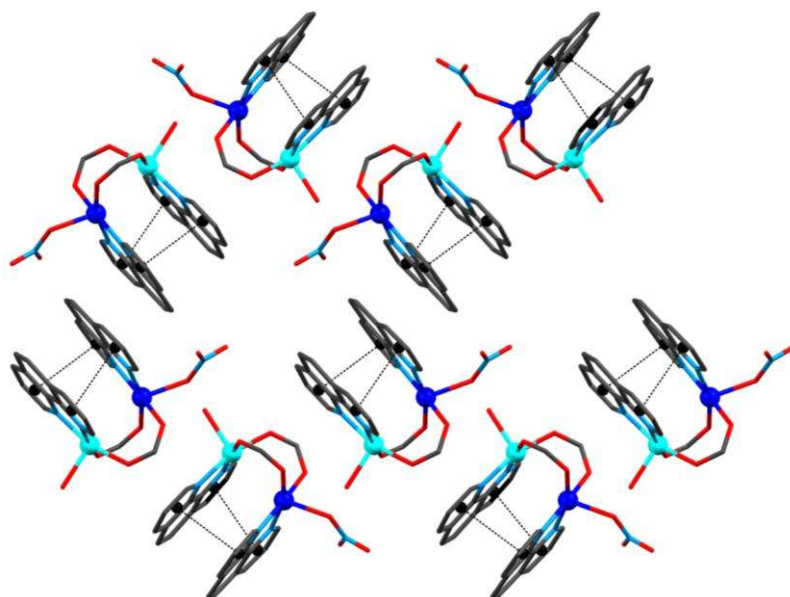


Figure 5 : Représentation des interactions π - π stacking présentent dans le complexe (1). Les atomes de carbone et les molécules de solvation ont été omit par soucis de clarté

III.2. Description structurale du complexe (2):

En remplaçons l'acide trans cinnamique par le 2-meo-cinnamique, on obtient un autre dimère qui a la même structure que celui obtenu avec l'acide trans-cinnamique, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 1.

Tout d'abord, on signale que la résolution structurale de cette molécule s'est heurtée à une difficulté portant sur un désordre de position de l'anion nitrate coordonné, où les atomes de ce dernier occupent deux sites. La seule possibilité pour résoudre ce problème est d'utiliser l'instruction «*PART1 ; PART2 ; PART0* » dans le fichier *ins*.^[12]

Ce composé se présente aussi sous forme d'un dimère avec la formule $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$ (2), où les sites métalliques sont pontés par deux groupements carboxylates en mode bidentate pontant avec la configuration : *syn-syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$, l'unité asymétrique de ce dernier est représentée dans la **figure 6**.

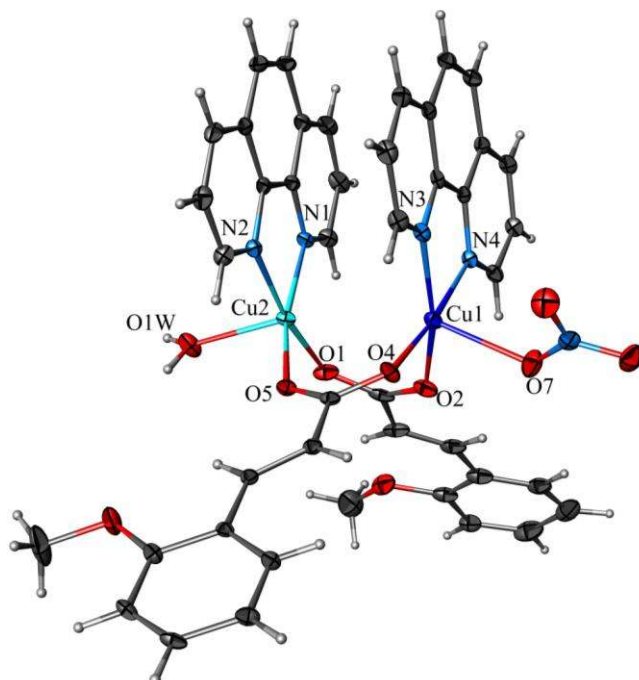


Figure 6 : Représentation ORTEP du complexe (2). Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique (les molécules de solvation ont été omit par soucis de clarté).

Les deux atomes de cuivre (Cu1, Cu2) adoptent une géométrie pyramidale à base carrée légèrement déformée. L'atome du Cu1 est entouré par deux atomes d'azote (N3, N4) appartenant aux deux ligands chélates 1,10'-phénantroline et deux atomes d'oxygène (O2, O4) appartient à deux ligands de l'acide 2-meo-cinnamique. La sphère de coordination est complétée par un anion nitrate monodente *via* l'atome d'oxygène O7 en position apicale. L'atome du Cu2 est coordonné à deux atomes d'azote (N1, N2) appartenant aux deux ligands chélates 1,10'-phénantroline, deux atomes d'oxygène (O1, O5) de deux ligands de l'acide 2-meo-cinnamique. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau *via* l'atome d'oxygène O1W en position apicale. Le phénomène observé dans la structure du composé (1) se présente aussi dans ce composé, où les deux sphères possèdent deux charges différentes. Les distances de liaisons Cu-O et Cu-N varient entre de 1.936 (2) et 1.958 (2) Å et entre 2.010 (3) et 2.017(2) Å, respectivement dans le plan équatorial. Les liaisons axiales : Cu1-O7 et Cu2-O1W égale à 2.204 (3) et 2.154 (2) Å respectivement. Les

angles de liaison varient entre 162 et 172° (**figure 7**). Ces distances sont très comparables aux celles du composé (**1**). La distance Cu...Cu intra dimère et de 3.109(5) Å.

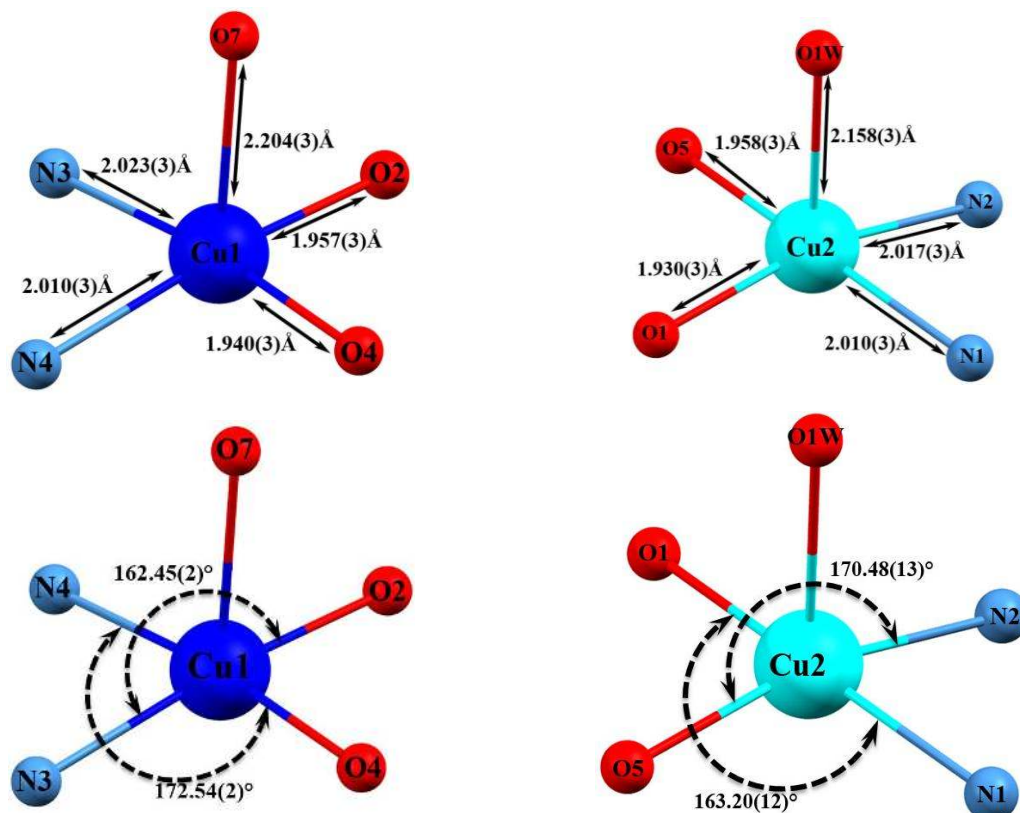


Figure 7 : Représentation des distances et angles des sphères de coordination du $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-meocinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Une sélection des distances et angles est reportée dans le tableau **5**.

Tableau 5 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe (**2**).

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Cu1—O4	1.940(3)	O4—Cu1—O2	95.77 (12)
Cu1—O2	1.957(3)	O4—Cu1—N4	91.59 (13)
Cu1—N4	2.010(3)	O2—Cu1—N4	162.45 (14)
Cu1—N3	2.023(3)	O4—Cu1—N3	172.54 (13)
Cu1—O7	2.204(3)	O2—Cu1—N3	89.97 (13)

Cu2—O1	1.930(3)	N4—Cu1—N3	81.60 (13)
Cu2—O5	1.958(3)	O4—Cu1—O7	89.61 (13)
Cu2—N1	2.010(3)	O2—Cu1—O7	88.49 (13)
Cu2—N2	2.017(3)	N4—Cu1—O7	107.52 (13)
Cu2—O1W	2.158(3)	N3—Cu1—O7	95.32 (13)
		O1—Cu2—O5	94.51 (12)
		O1—Cu2—N1	170.48 (13)
		O5—Cu2—N1	91.38 (12)
		O1—Cu2—N2	90.76 (12)
		O5—Cu2—N2	163.20 (12)
		N1—Cu2—N2	81.55 (13)
		O1—Cu2—O1W	92.38 (13)
		O5—Cu2—O1W	92.61 (11)
		N1—Cu2—O1W	94.82 (13)
		N2—Cu2—O1W	103.12 (12)

La structure cristalline peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes connectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes et faibles du type O-H...O et C-H...O, respectivement.

Les chaînes sont connectées selon l'axe *a* *via* l'interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O2W et l'atome d'oxygène O7 de l'anion nitrate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H21W [$d(\text{O2W} \cdots \text{O7}_{\#2}) = 2.901(7) \text{ \AA}$, $\angle \text{O2W} - \text{H21W} \cdots \text{O7}_{\#2} = 146^\circ$, code de symétrie #2 : $x, 1/2 - y, 1/2 + z$], et les interactions entre l'atome de carbone C3 et C10 du ligand cinnamate et les atomes d'oxygène : O1W de la molécule d'eau *via* l'hydrogène H3 [$d(\text{C3} \cdots \text{O1W}_{\#3}) = 3.449(6) \text{ \AA}$, $\angle \text{C3} - \text{H3} \cdots \text{O1W}_{\#3} = 155^\circ$, code de symétrie #3 : $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$] et O8 d'un anion nitrate *via* H10C respectivement [$d(\text{C10} \cdots \text{O8}_{\#4}) = 3.435(9) \text{ \AA}$, $\angle \text{C10} - \text{H10C} \cdots \text{O8}_{\#4} = 150^\circ$, code de symétrie #4 : $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$].

Les chaînes sont interconnectées en formant des couches dans le plan (*ab*) à l'aide de l'interaction entre l'atomes d'oxygène de la molécule d'eau coordonnée O1W et l'atome d'oxygène O2W de la molécule d'eau de solvation de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H12W [$d(\text{O1W} \cdots \text{O2W}_{\#1}) = 2.669(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1W} - \text{H1W} \cdots \text{O2W}_{\#1} = 171^\circ$, code

de symétrie #1 : $x, 1+y, z$], et les interactions entre l'atome de carbone C20 du ligand cinnamate et C41 de la phénantroline et les atomes d'oxygène du nitrate: O11 de la *via* l'hydrogène H20A [$d(C20 \cdots O11_{\#1}) = 3.465(8) \text{ \AA}$, $\angle C20-H20A \cdots O11_{\#1} = 166^\circ$, code de symétrie #1 : $x, 1+y, z$] et O12 *via* H41 [$d(C41 \cdots O12_{\#6}) = 3.217(6) \text{ \AA}$, $\angle C41-H41 \cdots O12_{\#6} = 147^\circ$, code de symétrie #6 : $-x, 1/2+y, 1/2-z$] respectivement.

Ces couches sont interconnectées selon l'axe c , à l'aide des interactions entre les atomes de carbone de la phénantroline C29 ; C35 et C37 et les atomes d'oxygène du nitrate : O9 *via* l'hydrogène H29 [$d(C29 \cdots O9_{\#1}) = 3.187(8) \text{ \AA}$, $\angle C29-H29 \cdots O9_{\#1} = 137^\circ$, code de symétrie #1 : $x, 1+y, z$] ; O8 *via* l'hydrogène H35 [$d(C35 \cdots O8_{\#5}) = 3.468(8) \text{ \AA}$, $\angle C35-H35 \cdots O8_{\#5} = 166^\circ$, code de symétrie #5 : $1-x, 2-y, -z$] et O9 *via* l'hydrogène H37 [$d(C37 \cdots O9_{\#5}) = 3.438(9) \text{ \AA}$, $\angle C37-H37 \cdots O9_{\#5} = 154^\circ$, code de symétrie #5 : $1-x, 2-y, -z$] (**figure 8**).

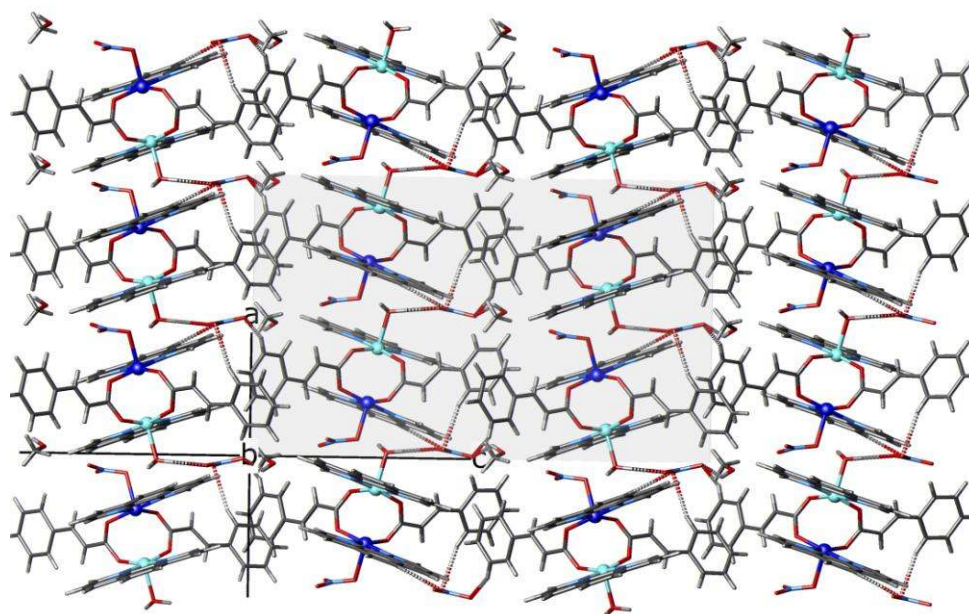


Figure 8 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé $[Cu_2^{II}(2\text{-meo-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) *via* les liaisons hydrogène.

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observé dans ce complexe sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6. Les liaisons hydrogène dans le complexe (2)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
O1W—H12W....O2W _{#1}	0.8500	1.8300	2.669(5)	171.00
C20—H20A....O11 _{#1}	0.9600	2.5300	3.465(8)	166.00
C29—H29....O9 _{#1}	0.9300	2.4500	3.187(8)	137.00
O2W—H21W....O7 _{#2}	0.8500	2.1600	2.901(7)	146.00
C3—H3....O1W _{#3}	0.9300	2.5800	3.449(6)	155.00
C10—H10C....O8 _{#4}	0.9600	2.5700	3.435(9)	150.00
C35—H35....O8 _{#5}	0.9300	2.5600	3.468(8)	166.00
C37—H37....O9 _{#5}	0.9300	2.5800	3.438(9)	154.00
C41—H41....O12 _{#6}	0.9300	2.4000	3.217(6)	147.00

Code de symétrie : #1 : $x, 1+y, z$; #2 : $x, 1/2-y, 1/2+z$; #3 : $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; #4 : $1-x, 1/2+y, 1/2-z$; #5 : $1-x, 2-y, -z$; #6 : $-x, 1/2+y, 1/2-z$.

L'interaction de type π - π stacking est aussi observée dans ce complexe au sein de la même molécule, entre les centroïdes (**cg1**) et (**cg2**) des cycles pyridinique portant l'azote N1 et N2 et les centroïdes (**cg4**) et (**cg3**) des cycles pyridinique portant l'azote N4 et N3 respectivement, avec des distances: **cg1**...**cg3** de 3.699 Å et **cg2**...**cg4** de 3.531 Å.

III.3. Description structurale du complexe (3) :

Le complexe **3** est obtenu de la même façon que les deux premiers, et ce par le changement du ligand trans-cinnamique par un autre dérivé : l'acide 3-méthoxy-cinnamique, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille donnés dans le **tableau 1**.

Ce complexe comme les deux précédent est à structure dimérique de formule $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{3-meo-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) dont l'unité asymétrique est constituée par deux ions de cuivre (II) (dans une position générale), deux ligands 3-meo-cinnamate, deux molécules de la 1,10'-phénantroline, un anion nitrate et une molécule d'eau coordonnés, un anion nitrate non coordonné et trois molécules d'eau de solvation. Dans ce complexe aussi, les atomes de cuivre sont liés *via* des ponts carboxylate des ligands cinnamate en mode bidentate pontant: $\text{syn-syn} \eta^1:\eta^1:\mu_2$, l'unité asymétrique du complexe (**3**) est représentée sur la **figure 9**.

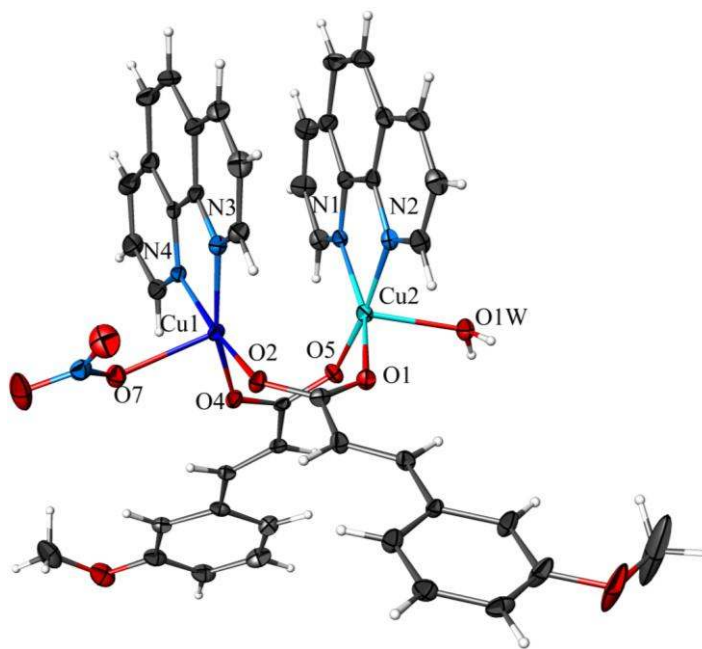


Figure 9 : Représentation ORTEP du complexe (**3**). Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique
(les molécules de solvation ont été omit par soucis de clarté)

Dans ce complexe aussi, les deux atomes de cuivre (II) adoptent une géométrie pyramidale à base carrée légèrement déformée. Les plans équatoriaux sont formés par deux atomes d'azote du ligand chélatant 1,10'-phénantroline (N3, N4) pour le Cu1 et (N1, N2) pour le Cu2 et par deux atomes d'oxygène du ligand cinnamate (O2, O4) pour le Cu1 et (O1, O5) pour le Cu2.

Les sphères de coordination sont complétées par un atome d'oxygène d'un anion nitrate O7 pour le Cu1 et par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau pour le Cu2.

Dans le plan équatorial, les distances de liaisons Cu-O et Cu-N varient entre de 1.929 (4) et 1.940 (4) Å et entre 2.002 (6) et 2.034(5) Å, respectivement. Les liaisons axiales : Cu1-O7 et Cu2-O1W égale à 2.205 (5) et 2.172 (5) Å respectivement. Les angles de liaison varient entre 162 et 173°. Ces distances et angles sont très comparables aux ceux des composés (1) et (2). La distance Cu...Cu intra dimère est de 3.117(5) Å. Comme les deux premiers complexes (1) et (2) les sphères de coordination du complexe (3) possèdent aussi deux charges différentes (**figure 10**).

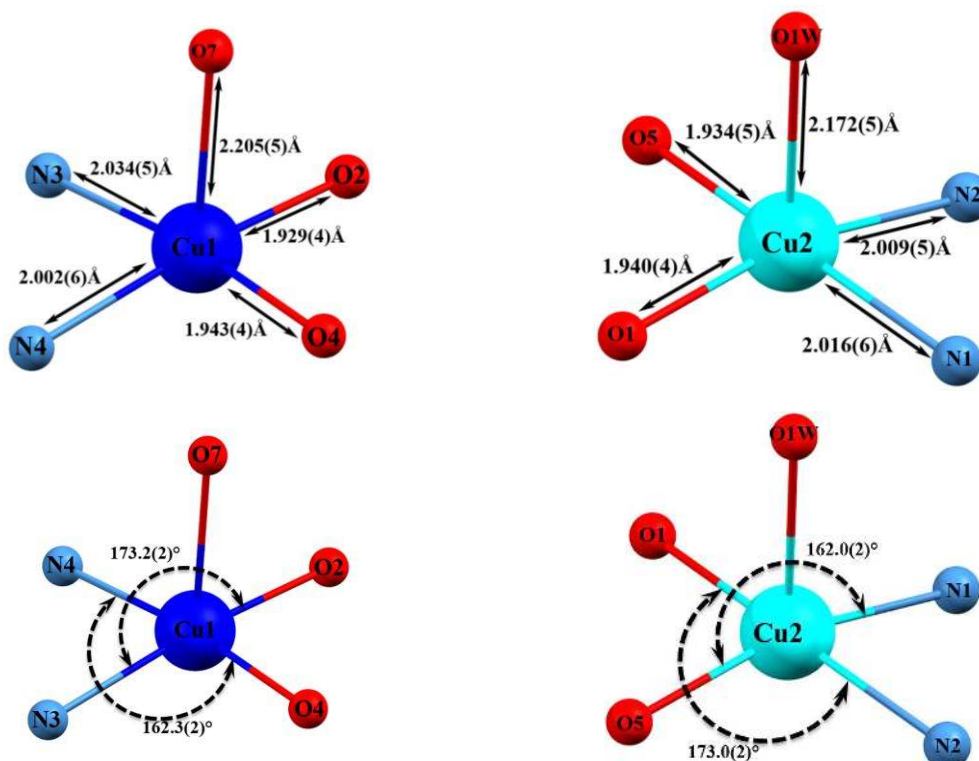


Figure 10 : Représentation des distances et angles des sphères de coordination du $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{3-meo-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3)

Une sélection des distances et angles est reportée dans le tableau 7.

Tableau 7 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe



Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Cu1—N3	2.034 (5)	O2—Cu1—O4	94.32 (19)
Cu1—N4	2.002 (6)	O2—Cu1—N4	92.2 (2)
Cu1—O2	1.929 (4)	O4—Cu1—N4	162.3 (2)
Cu1—O4	1.943 (4)	O2—Cu1—N3	173.2 (2)
Cu1—O7	2.205 (5)	O4—Cu1—N3	91.3 (2)
Cu2—N1	2.016 (6)	N2—Cu1—N3	81.3 (2)
Cu2—N2	2.009 (5)	O2—Cu1—O7	95.13 (19)
Cu2—O1	1.940 (4)	O4—Cu1—O7	88.73 (19)
Cu2—O1W	2.172 (5)	N4—Cu1—O7	107.0 (2)
Cu2—O5	1.934 (5)	N4—Cu1—O7	88.66 (19)
		O5—Cu2—O1	93.6 (2)
		O5—Cu2—N2	92.1 (2)
		O1—Cu2—N2	162.0 (2)
		O5—Cu2—N1	173.0 (2)
		O1—Cu2—N1	91.4 (2)
		N4—Cu2—N1	81.7 (2)
		O5—Cu2—O1W	93.2 (2)
		O1—Cu2—O1W	92.57 (19)
		N2—Cu2—O1W	104.10 (19)
		N1—Cu2—O1W	91.5 (2)

La structure cristalline peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes connectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes et faibles du type O-H...O et C-H...O, respectivement.

Les chaînes sont connectées selon l'axe **a** *via* l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C41 et l'atome d'oxygène O2W de la molécule d'eau de solvatation de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H41 [$d(\text{C41} \cdots \text{O2W}_{\#5}) = 3.258(9) \text{ Å}$, $\angle \text{C41} - \text{H41} \cdots \text{O2W}_{\#5} = 154^\circ$, code de symétrie #5 : $1-x, 1/2+y, 1/2-z$].

Les chaînes sont interconnectées en formant des couches dans le plan (**ab**) à l'aide de l'interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau coordonnée O1W et l'atome d'oxygène O7 de l'anion nitrate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H12W

$[d(O1W \cdots O7_{\#1}) = 2.823(8) \text{ \AA}, \angle O1W-H12W \cdots O7_{\#1} = 137(3)^\circ$, code de symétrie #1 : $2-x, -1/2+y, 1/2-z$], et à l'aide de l'interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau de solvation O4W et l'atome d'oxygène O8 de l'anion nitrate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H42W [$d(O4W \cdots O8_{\#3}) = 2.829(17) \text{ \AA}, \angle O4W-H42W \cdots O8_{\#3} = 157(6)^\circ$, code de symétrie #3 : $x, 1/2-y, 1/2+z$].

Ces couches sont interconnectées selon l'axe *c*, à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C40 et l'atome d'oxygène O2W de la molécule d'eau de solvation de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H40 [$d(C40 \cdots O2W_{\#4}) = 3.412(10) \text{ \AA}, \angle C40-H40 \cdots O2W_{\#4} = 173^\circ$, code de symétrie #4 : $x, -1/2-y, -1/2+z$], et à l'aide de l'interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau de solvation O2W et l'atome d'oxygène O3 du ligand cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H22W [$d(O2W \cdots O3_{\#2}) = 2.838(10) \text{ \AA}, \angle O2W-H22W \cdots O3_{\#2} = 165(5)^\circ$, code de symétrie #2 : $1-x, -y, 1-z$] (**figure 11**).

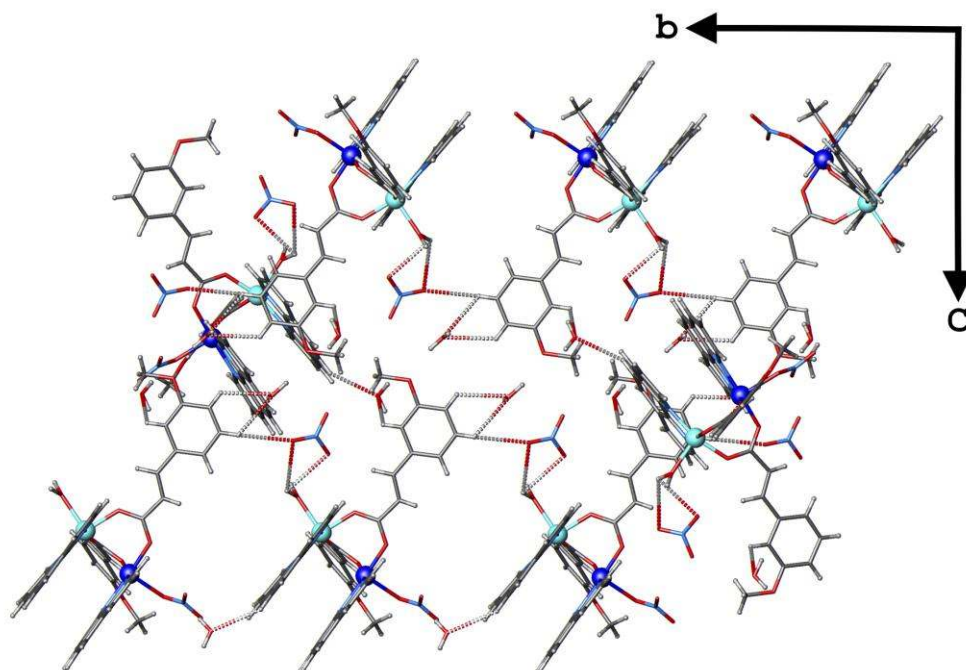


Figure 11 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du complexe (3) *via* les liaisons hydrogène selon le plan (*bc*).

L'ensemble des liaisons hydrogènes observé dans le complexe **3** sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8. Les liaisons hydrogène dans le complexe (3)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
O1W—H12W....O7 _{#1}	0,93(4)	2.07(4)	2.823(8)	137(3)
O2W—H22W....O3 _{#2}	0.85(5)	2.01(5)	2.838(10)	165(5)
O4W—H42W....O8 _{#3}	0.85(5)	2.03(5)	2.829(17)	157(6)
C40—H40.... O2W _{#4}	0.93	2.49	3.412(10)	173
C41—H41.... O2W _{#5}	0.93	2.40	3.258(9)	154

Code de symétrie : #1 : 2-x,-1/2+y,1/2-z; #2 : 1-x,-y,1-z ; #3 : x,1/2-y,1/2+z ; #4 : x,-1/2-y,-1/2+z ; #5 : 1-x,1/2+y,1/2-z.

L'interaction de type π - π stacking observée dans ce complexe au sein de la même molécule, entre les centroïdes (*cg1*) et (*cg2*) des cycles pyridinique portant l'azote N1 et N2 et les centroïdes (*cg4*) et (*cg3*) des cycles pyridinique portant l'azote N4 et N3 respectivement, avec des distances : *cg1*...*cg3* de 3.659 Å et *cg2*...*cg4* de 3.441 Å.

IV. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés en mode réflexion totale atténuée (ATR), cette méthode d'analyse a été décrite en détail dans le chapitre II.

IV.1. Spectroscopie Infrarouge des complexes :

Le spectre du composé (**1**) présenté dans la **figure 12**, montre des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{C-H})$ vers 3060, la bande située à 2922 cm^{-1} et attribuée à $\nu_{as}(\text{C-H})$. Ainsi, pour (**1**) les bandes à 1558 et 1404 cm^{-1} sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et $\nu_s(\text{COO})$, respectivement. Les bandes caractéristiques de la phénantroline apparaissent dans la région : 1504, 771 et 682 cm^{-1} .

La bande vers 840 cm^{-1} correspond aux anions nitrate non coordonné, tandis que les bandes vers 1590 et 1380 cm^{-1} correspondent aux anions nitrate non coordonné. ^[13]

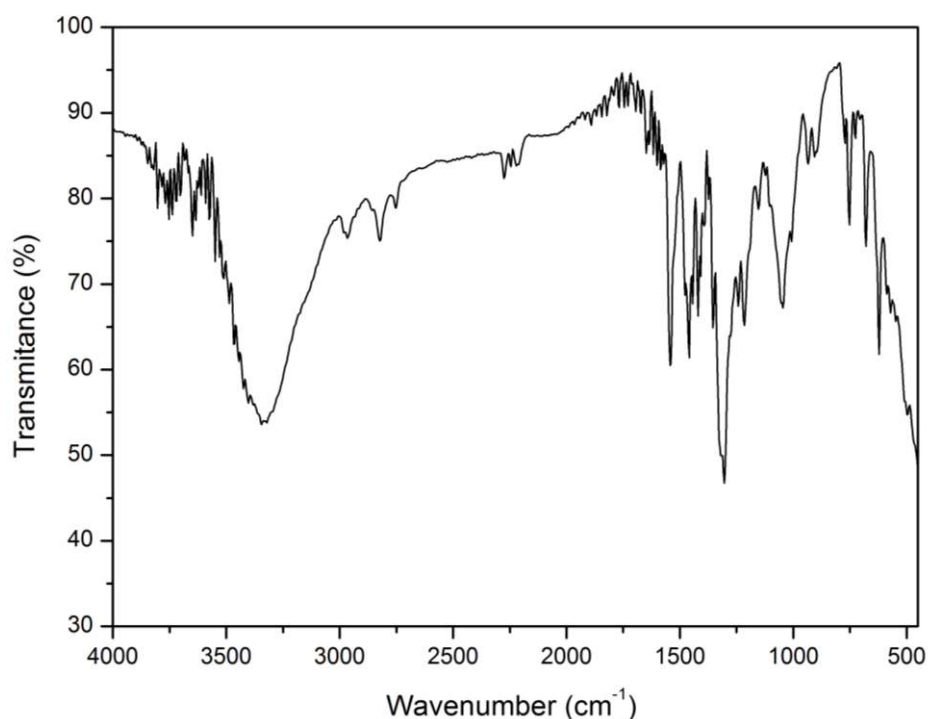


Figure 12 : Spectre infrarouge du complexe (**1**)

Le spectre du composé (**2**) présenté dans la **figure 13**, montre des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{C-H})$ vers 3062, la bande située à 2920 cm^{-1} et attribuée à $\nu_{as}(\text{C-H})$. Les bandes à 1557 et 1430 cm^{-1} sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et $\nu_s(\text{COO})$,

respectivement. Les bandes caractéristiques de la phénantroline apparaissent dans la région : 1520, 773 et 640 cm^{-1} .

La bande vers 842 cm^{-1} correspond aux anions nitrate non coordonné, tandis que les bandes vers 1598 et 1395 cm^{-1} correspondent aux anions nitrate non coordonné.

La bande vers 718 cm^{-1} signifie la di-substitution « **ortho** » du cycle aromatique du ligand acide (2-méthoxy cinnamique).^[13]

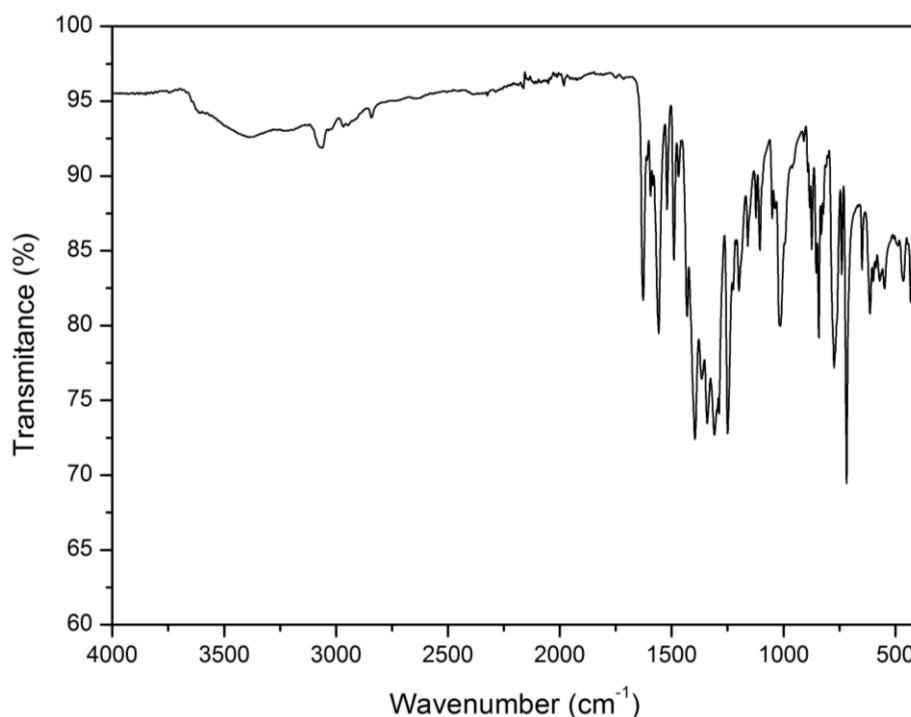


Figure 13 : Spectre infrarouge du complexe (2)

Le spectre du composé (3) montré dans la figure 14, présente des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{C-H})$ vers 3070, la bande située à 2926 cm^{-1} et attribuée à $\nu_{as}(\text{C-H})$. Les bandes à 1559 et 1401 cm^{-1} sont attribuées aux $\nu_{as}(\text{COO})$ et $\nu_s(\text{COO})$, respectivement. Les bandes caractéristiques de la phénantroline apparaissent dans la région : 1520, 773 et 648 cm^{-1} .

La bande vers 846 cm^{-1} correspond aux anions nitrate non coordonné, tandis que les bandes vers 1580 et 1388 cm^{-1} correspondent aux anions nitrate non coordonné.

La bande vers 706 cm^{-1} signifie la di-substitution « **méta** » du cycle aromatique du ligand acide (3-méthoxy cinnamique).^[13]

Les vibrations métal-ligand sont attendues dans la région inférieure à 500 cm^{-1} .^[13]

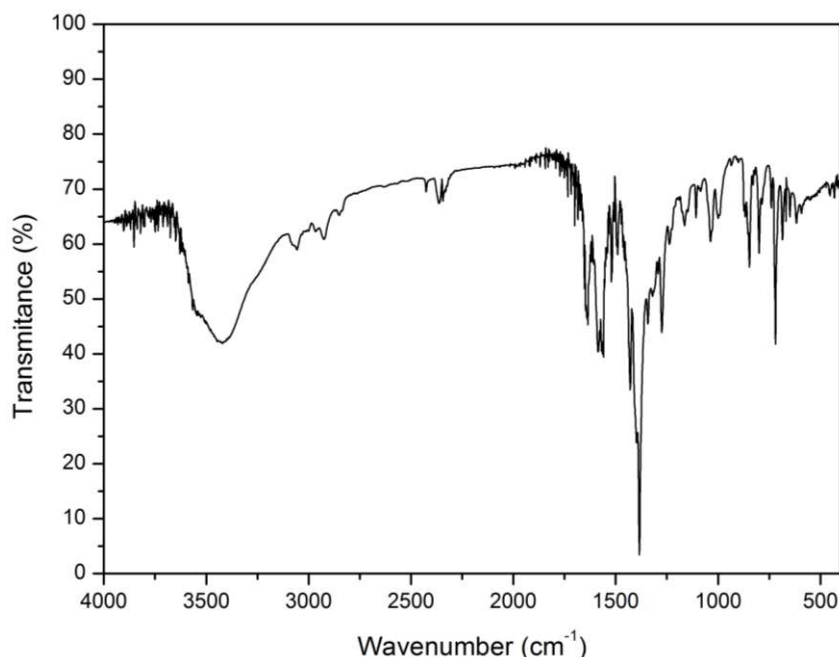


Figure 14 : Spectre infrarouge du complexe (3)

V. Propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques des trois complexes ont été mesurées sur des échantillons polycristallins orientés aléatoirement et la variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée sous un champ appliqué de 5000 Gauss et dans une gamme de température de 2 à 300 K, les courbes correspondantes, ont été tracées par mole de cuivre. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

V.1. Propriétés magnétique du complexe 1 :

La variation de la susceptibilité magnétique du composé **1** sous un champ magnétique de 5000 gauss est présentée sur la figure 15a, et la courbe d'aimantation à 2K sur la figure 15b. La courbe de susceptibilité magnétique montre une augmentation de 300 K à un pic à 100 K ainsi que La décroissance de χT de 300 jusqu'à 2 K et le pic minimum observé à 15 K sont en accord avec la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein du composé, cependant l'augmentation de χ à basse température est due à la présence d'une composante paramagnétique.

Nous avons négligé le couplage Cu-Cu entre les dimères devant le couplage au sein d'un dimère. Ceci revient à considérer des dimères de cuivre isolés de type acétate de cuivre. L'expression théorique de la susceptibilité magnétique utilisée est donnée par l'équation de Bleaney-Bowers ci-dessous :

$$= (1 - \frac{2Ng^2 \mu_B^2}{kT(3 + e^{J/kT})}) + \frac{Ng^2 \mu_B^2}{4kT} \quad (\text{Équation 1})$$

Où le premier terme est le modèle d'un dimère,^[14] le second terme correspond à une contribution paramagnétique de spin $s = 1/2$ présent avec une proportion ρ . Avec ce modèle, les données expérimentales sont bien reproduites par la loi théorique en utilisant les paramètres suivants:

- la constante de couplage $J = -153(1) \text{ K}$

- le facteur de Landé $g = 2.164(5)$

et en considérant 0,3 % d'impureté paramagnétique de spin $1/2$ et de même masse molaire que le composé.

La courbe d'aimantation montrée sur la **figure 15** confirme un large gap singulet triplet dans la dimère.^[14]

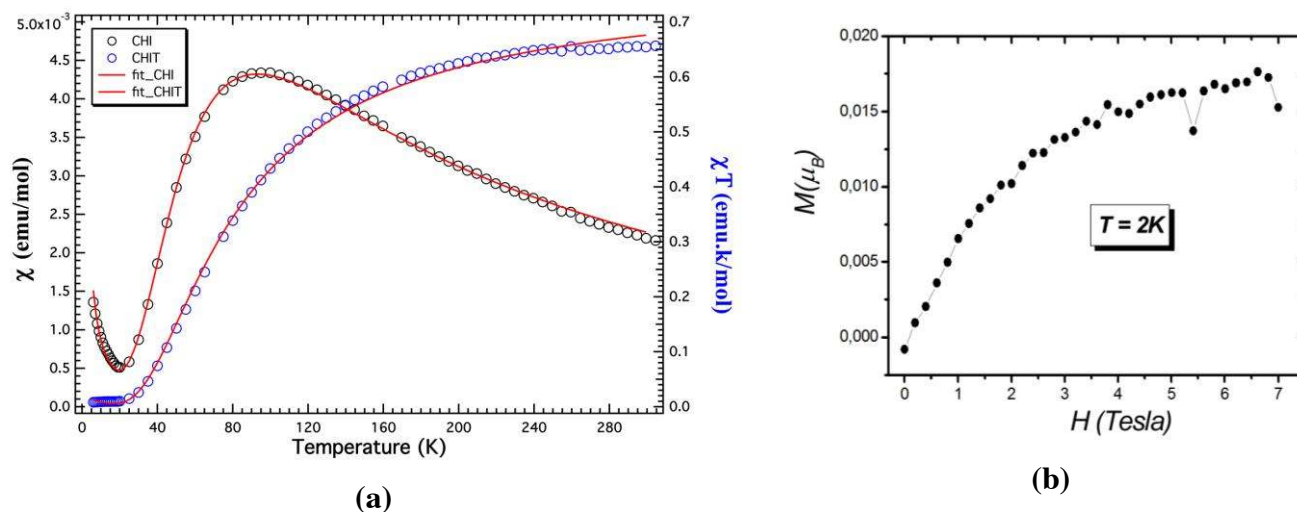


Figure 15 : (a) La susceptibilité magnétique (cercles noirs) et son produit par la température (cercles bleus) en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000 Oe. En trait plein (rouge) l'ajustement de la susceptibilité selon le modèle d'un dimère de $S=1/2$ (trait plein rouge), (b) Courbe d'aimantation isotherme de 1 à 2 K

Le comportement paramagnétique du composé à haute température (de 150 à 300 K) (**figure 16**) nous permet de déduire la valeur de la constante de Curie, par atome de cuivre, égale à $0.74 \text{ emu K mol}^{-1}$, cette valeur est légèrement inférieure à la valeur attendue pour deux Cu^{II} . D'autre part, la température de Weiss égale à 38.4 K est négative, ce qui suggère des interactions antiferromagnétiques importantes.

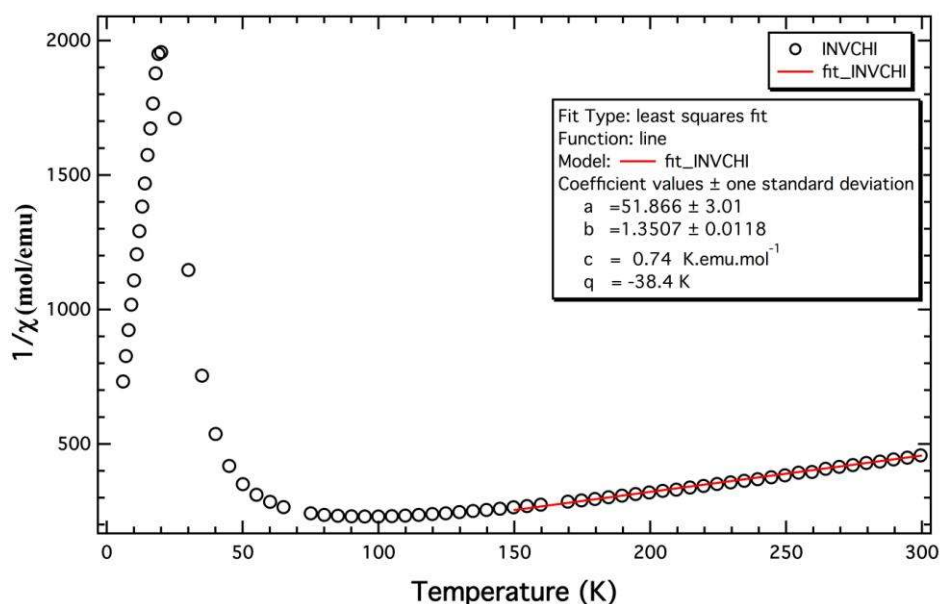


Figure 16 : L'inverse de la susceptibilité magnétique (cercles noirs) en fonction de la température. En trait plein l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température

V.2. Propriétés magnétique du complexe 2 :

La variation de la susceptibilité magnétique du composé **2** sous un champ magnétique de 5000 Gauss est présentée sur la figure 17a. La courbe de susceptibilité magnétique montre un comportement similaire à celui du premier composé : une augmentation de la courbe de la susceptibilité magnétique de 300 K à un pic à 80 K puis un minimum à 15 K. Le meilleur ajustement utilisant l'équation 1 conduit aux valeurs suivantes : $J = -133(1) \text{ K}$, $g = 2.182(5)$, $\rho = 0.02$.

Au-dessus de 150 K, la courbe $1/\chi = f(T)$ (figure 17b) peut être ajustée par une loi de Curie-Weiss, ce qui nous permet de déduire les paramètres suivants :

- la constante de Curie C égale à $0.96 \text{ emu K mol}^{-1}$, ce qui correspond bien à deux Cu^{II}
- la température de Weiss θ négative, égale à -59.4K , qui suggère des interactions antiferromagnétiques dans le composé.

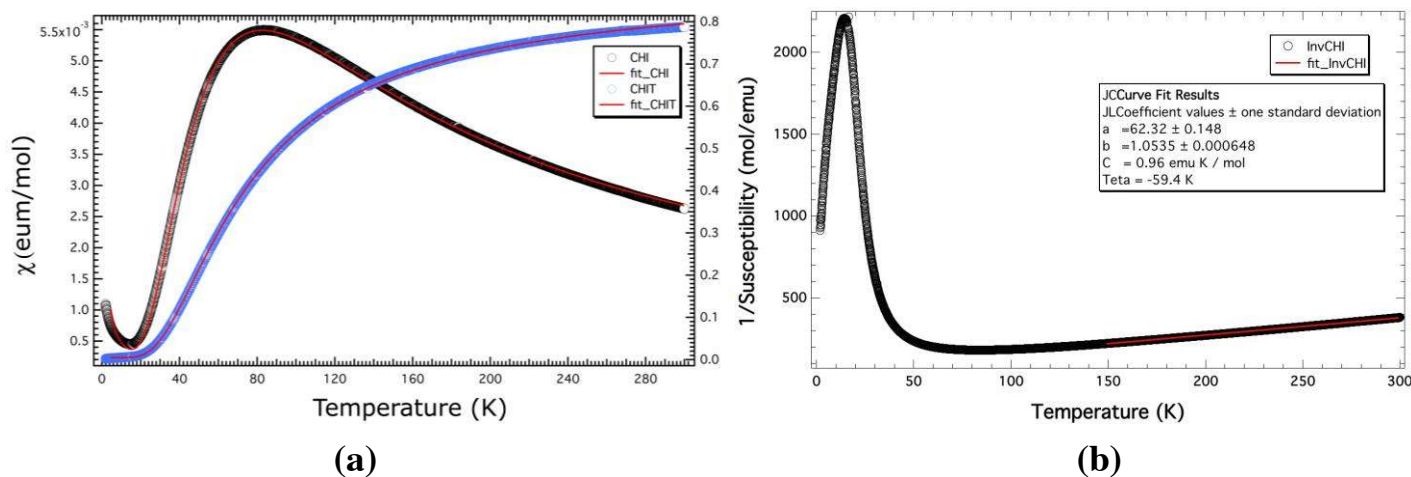


Figure 17 : (a) La susceptibilité magnétique (cercles noirs) et son produit de la susceptibilité magnétique par la température (cercles bleus) en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000 Oe. En trait plein (rouge) l'ajustement de la susceptibilité selon le modèle d'un dimère de $S=1/2$ (trait plein rouge),
 (b) L'inverse de la susceptibilité magnétique (cercles noirs) en fonction de la température.
 En trait plein l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température

V.3. Propriétés magnétique du complexe 3 :

La variation de la susceptibilité magnétique du composé 3 sous un champ magnétique de 5000 Gauss est présentée sur la figure 18a. La courbe de susceptibilité magnétique montre un comportement similaire aux deux premiers composés : une augmentation de 300 K à un pic maximum à 85 K puis un minimum à 10 K.

Le meilleur ajustement utilisant l'équation 1 conduit aux valeurs suivantes : $J = -136(1)$ K, $g = 2.133(3)$, $\rho = 0.02$. L'ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique conduit à une constante de curie de $C = 0.86 \text{ emu K mol}^{-1}$ ce qui est conforme à la valeur attendue pour deux Cu^{II} et à la température de Weiss $\theta = -45.34$ (2) K (figure 18b).

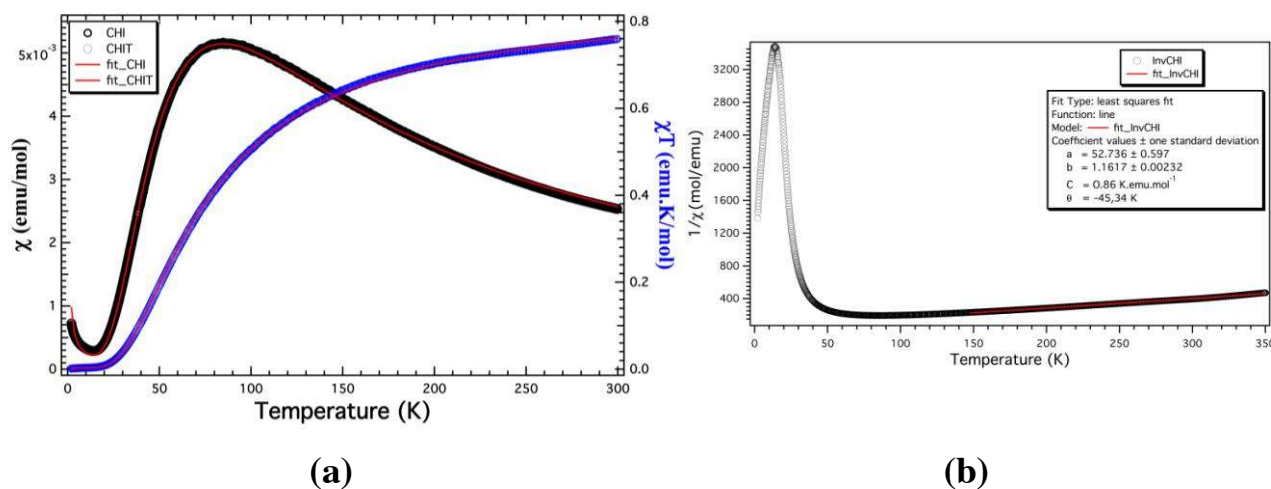


Figure 18 : (a) La susceptibilité magnétique (cercles noirs) et son produit de la susceptibilité magnétique par la température (cercles bleus) en fonction de la température mesurée dans un champ de 5000 Oe. En trait plein (rouge) l'ajustement de la susceptibilité selon le modèle d'un dimère de $S=1/2$ (trait plein rouge),
 (b) L'inverse de la susceptibilité magnétique (cercles noirs) en fonction de la température. En trait plein l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss, adapté pour les données à haute température.

V.4. Comparaison des paramètres structurales avec l'interaction d'échange dans les dimères de cuivre doublement ponté

Dans cette comparaison, nous présentons l'évolution de la constante de couplages « j » en fonction des distances Cu...Cu et des angles des liaisons O-Cu-O des ponts carboxylates dans les complexes (**1-3**) étudiés dans ce chapitre avec les complexes cités en littérature^[15-17] et le dimère cuivre acétate comme références.^[14]

À ce jour, seulement quatre dimères de Cu^{II} à base de ponts carboxylates en mode *syn-syn* ayants deux voies d'échange ont été trouvés dans la Cambridge data base (CSD) où les propriétés magnétiques ont été étudiés, les autres dimères trouvés avec les mêmes modes de coordination et avec deux voies d'échange n'ont pas été mesurés.

Le tableau 9 montre que la constante d'échange j qui est proportionnelle au gap des états singulet – triplet, varie inversement avec la distance Cu...Cu et l'angle de liaison O-Cu-O. Les valeurs de j obtenus au cours de ce travail sont d'environ la moitié de celle obtenu pour le dimère de cuivre acétate quadruplement ponté, ce qui suggère que la force de couplage d'échange magnétique est proportionnel au nombre de voies comme le stipule la théorie du champ moyen.^[15]

Tableau 9. Comparaison des paramètres structurales (distances [Å] et angles [°]) et la constante d'échange (J [K]) dans les dimères de cuivre doublement ponté

Composé	Cu...Cu (Å)	∠ O—Cu—O	J (K)
Complexe (1)	3.056	93.38° / 94.10°	-153
Complexe (2)	3.109	95.73° / 94.49°	-133
Complexe (3)	3.117	93.6° / 94.29°	-136
[Cu(2,2'-bpy)(HL)(L)] ₂ (NO ₃) ₂ · 1.5(H ₂ O) ^[16]	3.030	90.8° / 90.63°	-234
Cu ₂ (OAc) ₄ (H ₂ O) ₂ ^[14]	2.744	87.35°/88.97°/ 90.17°/91.14°	-296
[Cu(HCOO)(phen)(H ₂ O)] ₂ (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O ^[17-18]	3.103	91.63°/91.63°	-178
[Cu(CH ₃ COO)(phen)(H ₂ O)] ₂ (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O ^[18]	3.063	92.83°/92.83°	-122
[Cu(((CH ₃) ₃ C)COO)(phen)(H ₂ O)] ₂ (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O ^[18]	-	-	-141

VI. Conclusion:

Trois nouveaux complexes dinucléaire à base de cuivre divalent et l'acide cinnamique et deux de ces dérivés ont été synthétisées par voie douce en présence d'un co-ligand chélatant le 1,10-phénantroline sont caractérisées structuralement et magnétiquement. La résolution structurale par diffraction des rayons x sur monocristal des trois composés a mis en évidence que les trois complexes obtenus cristallisent sous la forme de dimère avec la formule $[\text{Cu}_2^{\text{II}} (\text{L})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+ \text{NO}_3^-$. Solvant (L= cinna et le solvant = MeOH pour le complexe **1**, L= 2-MeO-cinna et le solvant = H₂O pour le complexe **2** et L= 3-MeO-cinna et le solvant = 3H₂O pour le complexe **3**) où le complexe **1** cristallise dans le groupe d'espace *Pbn*2₁ alors que les complexes **2** et **3** cristallisent dans le groupe d'espace *P*2₁/c. La structure de chaque complexe se présente sous forme d'un dimère de cuivre chargé positivement où les deux ions métalliques sont pontés par deux groupements carboxylate en mode *syn-syn* : $\eta^1:\eta^1:\mu_2$, les deux molécules de phénantroline quasi parallèles viennent chélater les deux ions de cuivre.

La géométrie des ions métalliques est pyramidale à base carrée où les structures des trois dimères possèdent deux sphères de coordination ayant des charges différentes. Le Cu1 est chélaté par une molécule de 1,10'-phénantroline et coordonné à deux atomes d'oxygène des ligands cinnamate, la sphère de coordination de ce dernier est complétée par un atome d'oxygène provenant d'un anion nitrate monodente en position apicale. Le Cu2 est aussi est chélaté par une molécule de 1,10'-phénantroline et coordonné à deux atomes d'oxygène des ligands cinnamate mais sa sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau en position axiale.

Les structures tridimensionnelles des trois dimères peuvent être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes connectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes et faibles du type O-H...O et C-H...O, respectivement. Des interactions du type π - π stacking sont également observées entre les cycles aromatiques de la phénantroline.

Du point de vue propriétés magnétiques, les trois complexes ont un comportement magnétique similaire à celui observé dans le dimère de cuivre acétate de Bleaney-Bowers.

L'interaction d'échange entre les atomes de cuivre doublement pontés observé au sein du même dimère est antiferromagnétique et les valeurs des constantes d'échanges sont d'environ la moitié du Cu_2 quadruplement ponté « $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ », ce qui suggère que la force de couplage d'échange magnétique est proportionnel au nombre de voies comme le stipule la théorie du champ moyen.

VI. Références:

- [1] [a] Q.Zhang, L.M. Yu, C.H. Ni, X. Li, X.Li .*Bull. KoreanChem. Soc*,36, 2190, (2015).
[b] D.L. Reger, J.J. Horger, M.D. Smith, *Chem. Commun*, 47, 2805, (2011).
[c]M. Kato, Y.Muto, *Coord. Chem. Rev*, 92, 45, (1988).
[d]M. Melnk, *Coord. Chem. Rev*. 42, 259, (1982).
- [2] [a] G. Psomas, C.P. Raptopoulou, L. Iordanidis, C. Dendrinou-Samara, V.Tangoulis, D. Kessissoglou, *Inorg. Chem*, 39, 3042, (2000).
[b] J.C. Stephens, A.M. Khan, R.P. Houser, *Inorg. Chem*, 40, 5064, (2001).
- [3] A. Motreff, R. Correa da Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonière, C. Duboc, J.M.Vincent, *Journal of Fluorine Chemistry*, 134, 49, (2012).
- [4] [a] R.D. Harcourt, F.I. Skrezenek, R.G.A.R. MacLagan , *J. Am. Chem. Soc*, 108, 5403, (1986).
[b] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem*, 14, 2713, (2004).
[c] S.V. Ley, A.W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed*, 42, 5400, (2003).
[d] S. Chiba, L. Zhang, J.-Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc*, 132, 7266, (2010).
[e] R.P. Sharma, A. Saini, P. Venugopalan, J. Jezierska, V. Ferretti, *Inorganic Chemistry Communications*, 20, 209, (2012).
- [5] M. Melnik, *Coord.Chem. Rev*, 36, 1, (1981).
- [6] *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [7] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst*, 26, 343, (1993).
- [8] G.M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, *ActaCryst*, A64, 112, (2008).
- [9] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*, 45, 849, (2012).
- [10] Bruker, *APEX2 and SAINT*. Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin,USA, (2006).
- [11] A. L. Spek, « *Platon* », rap. tech., University of Utrecht, The Netherlands, (2006).
- [12] P. Muller, R. Herbst-Irmer &al, *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, P 62, (2006).

- [13] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [14] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, A*, 214, 451, (1952)
- [15] [a] M. Kato and Y. Muto, *Coordination Chemistry Reviews*, 92, 45, (1988)
[b] H. Uekusa, S. Ohba, Y. Saito, M. Kato, T. Tokii and Y. Muto, *Acta Crystallographica Section C*, 45, 377, (1989)
- [16] D.-H. Hu, W. Huang, S.-H. Gou, J.-L. Fang, H.-K. Fun, *Polyhedron*, 22, 2661, (2003)
- [17] T. Tokii, N. Watanabe, M. Nakashima, Y. Muto, M. Morooka, S. Ohba and Y. Saito, *Chemistry Letters*, 18, 1671, (1989)
- [18] T. Tokii, N. Watanabe, M. Nakashima, Y. Muto, M. Morooka, S. Ohba, Y. Saito *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 364, (1990)

Chapitre IV :
Synthèse et Caractérisation
structurale de deux nouveaux
complexes à base de Cobalt et de
Cuivre divalents et de ligands
Polypyridine

I. Introduction :

Les ligands N-donneurs tels que la bipyridine et la phénantroline sont couramment utilisés dans l'élaboration de nouveaux complexes des métaux de transition.^[1] Ces ligands ont été beaucoup étudiés, due à leur aspect structural ainsi qu'à leurs propriétés magnéto-chimique et aussi pour leur utilisation dans les complexes des métaux de transition à base de polypyridine, comme des photo-sensibilisateurs et d'espèces de relais électronique dans les systèmes photochimiques, dirigés vers la conversion et le stockage d'énergie solaire.^[2] Les ligands polypyridine sont souvent utilisés car l'azote de la pyridine aide parfois les réseaux polymériques à être solubles dans les solvants organiques qui est aussi important pour obtenir des monocristaux.^[2]

En générale ce genre de ligands joue le rôle de ligand chélatant comme dans le cas du 1,10'-phénantroline, mais si les atomes d'azote sont placés à chaque extrémité d'une molécule, le ligand pourra jouer le rôle d'un ligand pontant et permettre ainsi la formation de structures étendues, comme observé dans le cas du 4,4'-bipyridine, qui est un ligand type dans le rôle d'un espaceur pontant (Figure 1).^[1]

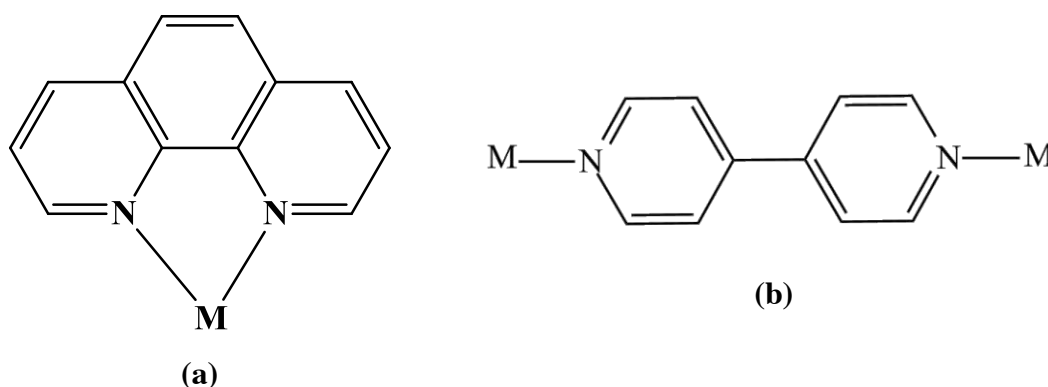


Figure 1 : Modes de coordination de : (a) la 1,10' phénantroline et (b) la 4,4' bipyridine.

C'est au début des années 1990 que Fujita^[3] et Robson^[4] publient les premiers réseaux bidimensionnels construits à partir des métaux de transition et du 4,4'-bipyridine.

Les ligands azotés sont neutres dans la plupart des cas. Les associations des métaux avec les ligands N-donneurs donnent donc souvent lieu à des réseaux chargés. Les contre-ions seront soit localisés dans la sphère de coordination du métal soit insérés à l'intérieur des canaux. Dans certains cas, l'anion sert également en tant que ligand pontant et contribue à la cohésion du réseau.^[1] C'est le cas des complexes $\text{Cu}(\text{NN})\text{X}_2$ [NN = dérivé de la pyridine, X = Cl^- , Br^-], où les anions halogénures jouent le rôle d'un ligand pontant entre les ions $\text{Cu}(\text{II})$, ces complexes sont connus pour donner des différentes géométries autour du métal, on peut avoir une coordination de quatre, cinq et six, ils existent dans la littérature sous forme de monomères, de dimères et de polymères.^[5]

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale et spectroscopique de deux nouveaux complexes à base de cobalt (II) et de cuivre (II) coordonnés par le 4,4' bipyridine dans le premier complexe et par le 1,10-phénantroline dans le deuxième complexe.

II. Synthèse des complexes

II. 1. Synthèse du complexe $\{[Co^{II}(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O\}_n$ (1) :

Le complexe (1) a été synthétisé par voie solvothermale à partir de l'acide *Trans*-cinnamique (0.148 g, 1 mM) et du NaOH (0.04 g, 1 mM) qui ont été dissous dans un mélange méthanol/eau (3:2). Après une heure d'agitation le $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.240 g, 1 mM) et la 4,4'-bipyridine (0.156 g, 1mM) sont ajoutés à la solution, le mélange est ensuite placé dans un autoclave scellé et chauffé à 120 °C pendant 24 h. En suite l'autoclave est laissé refroidir à température ambiante pendant 3h. Le mélange réactionnel est ensuite filtré, le filtrat de couleur orange a été laissé à température ambiante pour une évaporation lente. Des cristaux de couleur orange sont alors obtenus après six jours d'évaporation.

II. 2. Synthèse du complexe $[Cu_2^{II}(phen)_2Cl_2(NO_3)_2]$ (2) :

Le complexe (2) a été synthétisé par voie douce, par la réaction de l'acide 2-méthoxy-cinnamique (0.089 g, 0.5 mM) et le NaOH (0.02 g, 0.5 mM) dans un mélange méthanol/eau (3:2). Après quelques minutes d'agitation le sel de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.1208 g, 0.5 mM) et le 1,10-phénantroline (0.1 g, 0.5mM) sont ajoutés à la solution, le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante. Le produit final est filtré pour éliminer le précipité bleu obtenu. Après une évaporation lente de quelques jours de la solution, des monocristaux de couleur verte sont obtenus.

III. Étude structurale et spectroscopique des complexes

III. 1. Collecte des données obtenues par la diffraction des rayons x sur monocristal des complexes :

Les cristaux des deux composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073$ Å), en utilisant des scans de ω -2 θ à 173 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT.^[6] Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de 0,5° en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme (SHELXS-2013), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2013.^[7] L'absorption n'a pas été corrigée.

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec le programme SHELXL-2013. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON.^[8]

Les données cristallographiques, ainsi que les conditions d'enregistrement et de l'affinement sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Données Cristallographiques des complexes

Données cristallographiques		
	Composé 1	Composé 2
Formule chimique	C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₂	C ₂₄ H ₁₆ N ₆ O ₆ Cl ₂ Cu ₂
Masse moléculaire	603.41 g/mole	682.4 g/mole
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace (N°)	C2/c (15)	P2 ₁ /c (14)
Paramètres de maille	a = 18.6093(19) Å b = 11.5447(13) Å c = 12.1216(13) Å β = 95.625(4) °	a = 10.2753(2) Å b = 17.5574(3) Å c = 7.3553(2) Å β = 110.130(1) °
Volume	2591.7(5) Å ³	1245.89(5) Å ³
Z	4	2
d _c	1.546 g.cm ⁻¹	1.82 g.cm ⁻¹
Coefficient d'absorption (μ)	0.74 mm ⁻¹	μ = 1.977 mm ⁻¹
F(000)	1251.7	683.8
Condition d'enregistrement		
Diffractomètre	Bruker APEXII-CCD	Bruker APEXII-CCD
Réflexions mesurées	18421	14097
Réflexions indépendantes	3942	3673
réflexions I>2σ(I) ; R _{int}	3660 ; 0.016	2907 ; 0.023
θ _{min} - θ _{max}	3.7– 30.5°	3.1 – 30.2°
h ; k ; l	-26/26 ; -16/12 ; -15/17	-14/14 ; -24/23 ; -10/10
Affinement		
R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data)	0.033 ; 0.083	0.044 ; 0.074
R ₁ (obs data)	0.03	0.030
wR ₂ (obs data)	0.08	0.069
S (GooF)	1.05	1.022
Réflexions	3942	3673
Paramètres	198	181
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	- 0.49, 0.41	0.373, - 0.238

III.2. Description structurale des complexes :

III.2.1. Description structurale du complexe $\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Le composé $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ cristallise dans le groupe d'espace C2/c , avec les paramètres du maille cités dans le tableau 1. L'unité asymétrique du composé **(1)** contient un atome de cobalt (II) en position spéciale (sur un axe de symétrie d'ordre 2), deux molécule du 4,4'-bipyridine : une située sur un axe 2 (nommé A) l'autre sur un centre d'inversion (nommé B), quatre molécules d'eaux de coordination et deux de solvation et un anion nitrate (**Figure 2 et 3**).

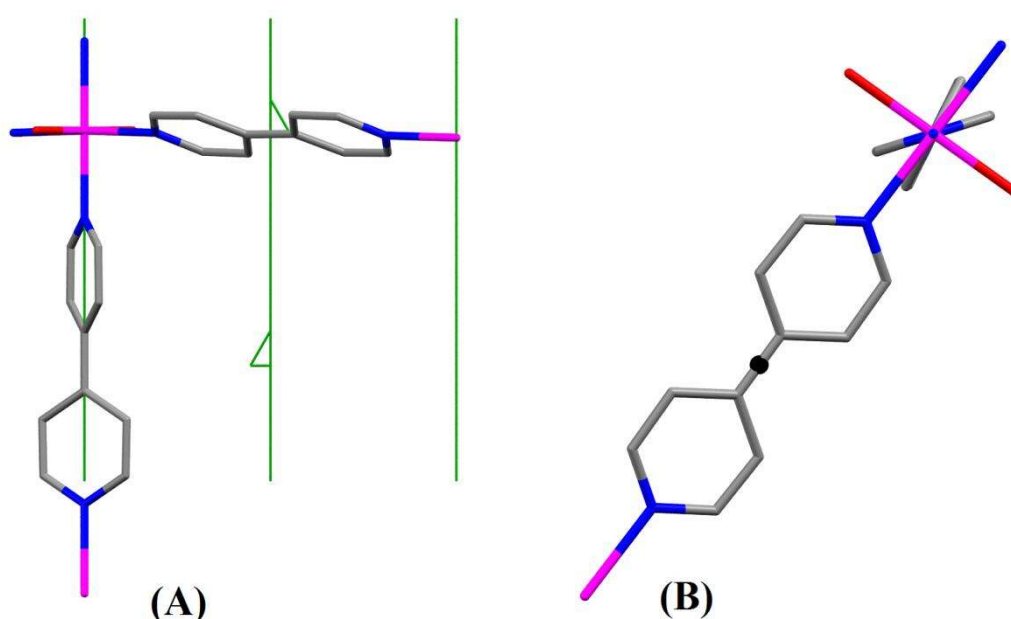


Figure 2 : Représentation des éléments de symétrie où l'axe 2 est représenté en vert et le centre d'inversion en noir.

L'ion $\text{Co}(\text{II})$ présente une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée, coordonné par quatre molécules de la 4,4'-bipyridine, *via* les atomes d'azotes (N1 ; N1_{iv} ; N2 ; N3_{i}) avec une distance Co-N qui varie entre 2.1898 (13) et 2.2306 (14) Å et des angles de liaisons dans l'octaèdre sont de 177.27° (4) et 180° , ces valeurs sont très proche à celle citer dans des complexes à base de $\text{Co}(\text{II})$ et la 4,4'-bipyridine (**Figure 3**).^[9]

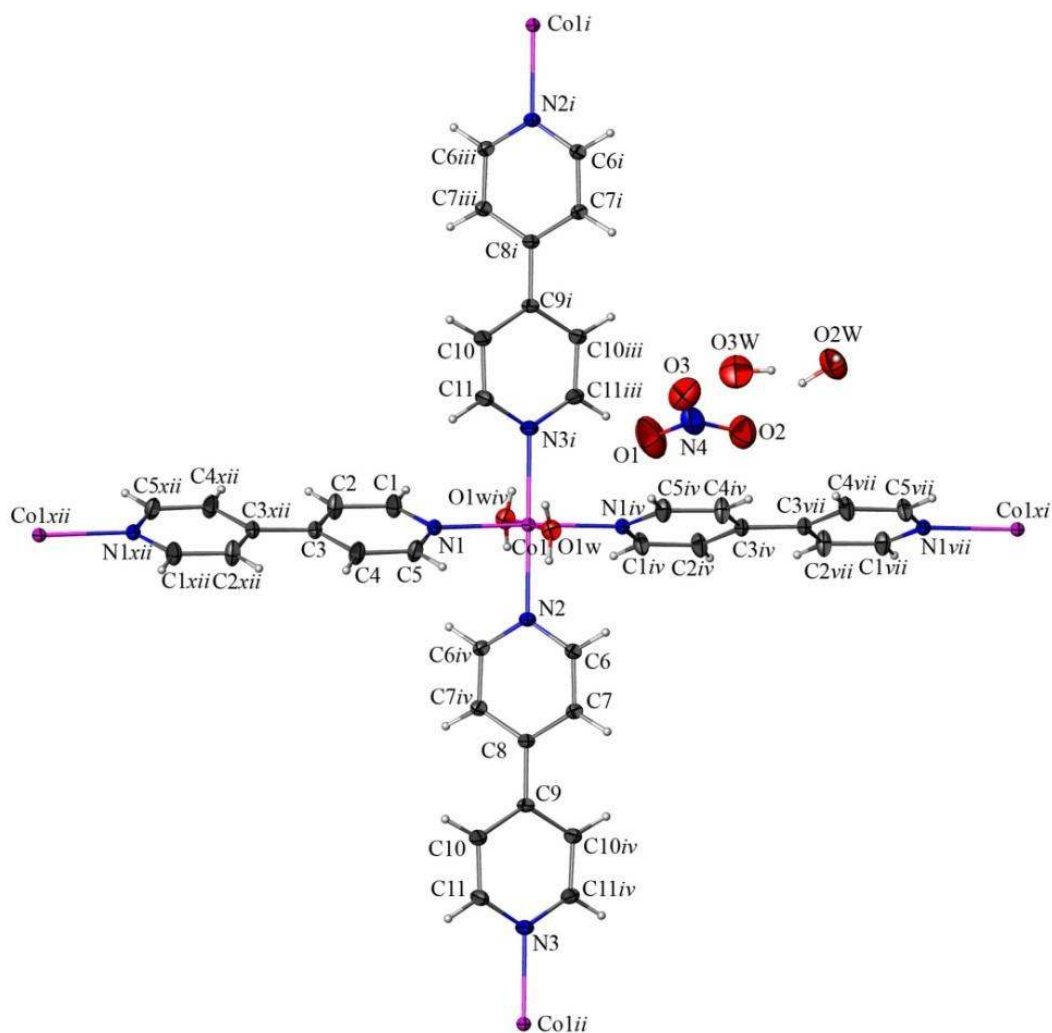
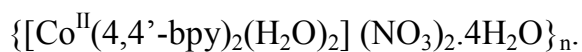


Figure 3 : Représentation Atoms de l'unité asymétrique du complexe

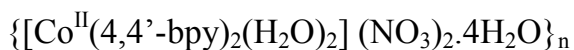


Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de
la densité électronique.

Code de symétrie : i = x, -1 + y, z; ii = x, 1 + y, z; iii = 1 - x, -1 + y, 1/2 - z; iv =
1 - x, y, 1/2 - z; vi = 3/2 - x, 1/2 - y, -z; vii = 1/2 + x, -1/2 - y, -1/2 + z;
xii = 3/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z.

Une sélection des distances et angles est reportée dans le tableau 2.

Tableau 2 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe



<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles (°)</i>
Co1—O1W	2.0741(10)	N1 _b —Co1—N1	177.27(4)
Co1—N1	2.2235(10)	N2—Co1—N3 _i	180
Co1—N2	2.1898(13)		
Co1—N3 _i	2.2306(14)		

Code de symétrie : i = x, -1+y, z ; iv = 1-x, y, 1/2-z.

Nous constatons que les deux hétérocycles de la molécule **B** de la 4,4'bpy sont inclinés l'un par rapport à l'autre avec un angle de 45.60°, tandis que la molécule **A** est plane (avec un angle de 0° entre les cycles pyridine), le même cas a été cité en littérature dans le complexe $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[10] (**figure 4**).

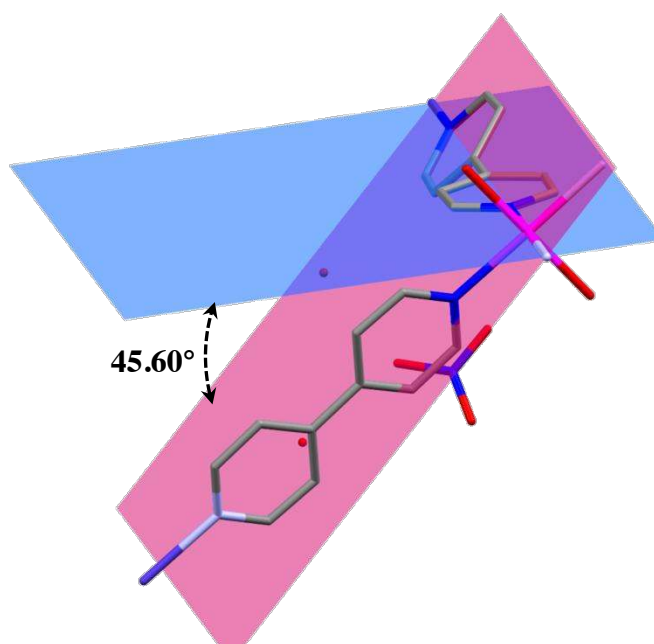


Figure 4 : Les deux plans inclinés de la 4,4'-bpyridine.

La structure polymérique de ce composé peut être décrite comme des couches cationiques bidimensionnelles, sans interpénétration des molécules organiques. Les contre-ions qui compensent la charge du réseau (les anions nitrate) et les molécules d'eau de solvation sont placés dans les canaux.

Dans ce composé les molécules de la 4,4'-bipyridine jouent le rôle d'un ligand pontant entre les sites métalliques, donnant lieu à la formation des grilles carrées 2D de topologie (4,4) dans le plan (101) (**figure 5**).

Chaque couche représente un carré parfaitement plane, bien que légèrement déformé, formé par un atome de cobalt (II) et la 4,4'-bipyridine à chaque côté et coin avec un angle *cis* N—Co—N de 88.64 (2)° et 91.37 (2)° respectivement.

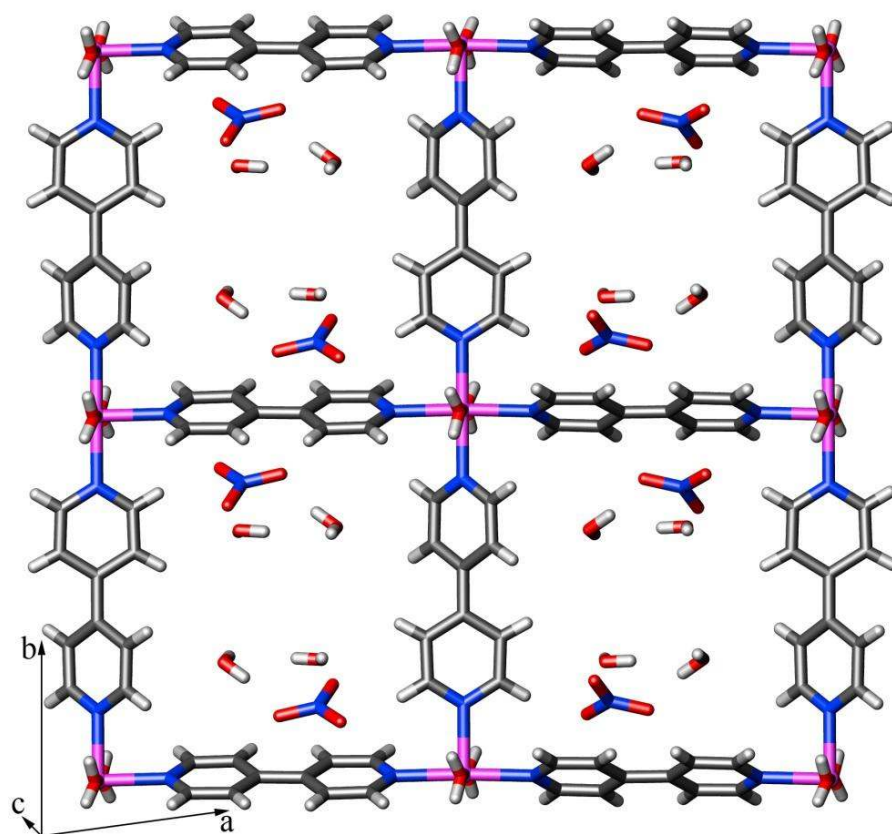
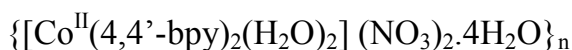


Figure 5 : Représentation ATOMS des grilles carrées du complexe



Les dimensions de chaque cavité carrée sont de 11.54×11.59 Å, qui sont comparable à ceux du complexe $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, ce dernier a une structure très similaire à celle du composé étudié (**figure 6**).^[11]

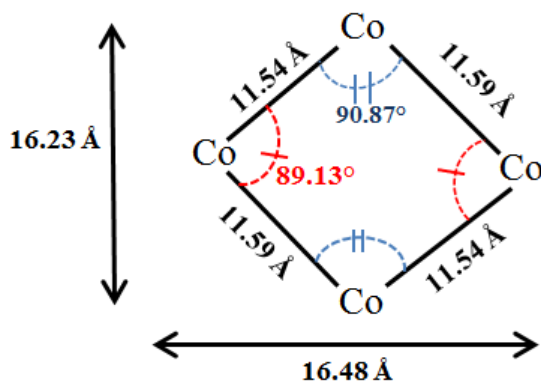


Figure 6 : les dimensions [Les arrête, les diagonales et les angles] de chaque cavité carrée du complexe $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$

Du point de vue supramoléculaire, la cohésion dans le cristal est assurée *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type O-H...O et C-H...O, impliquant les anions nitrate, les molécules d'eau de coordination et de solvation et les molécules de la 4,4'-bipyridine, produisant un réseau moléculaire tridimensionnelle (figure 7).

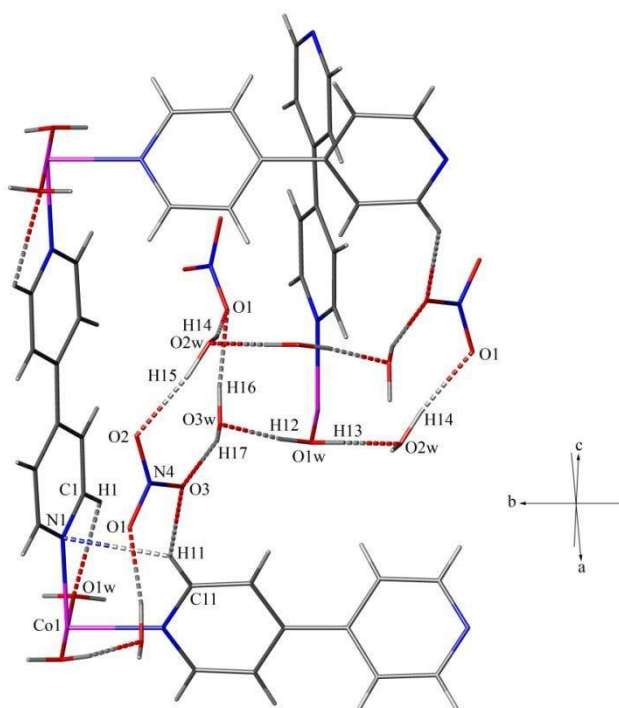
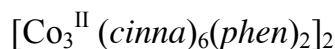


Figure 7 : Vue partielle des liaisons hydrogène présentent dans le composé $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observées dans ce complexe sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3. Les liaisons hydrogène présentent dans le composé



<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
O1W—H12....O3W _{#1}	0.877(12)	1.801(12)	2.675(2)	174.2(14)
O1W—H13....O2W _{#2}	0.884(12)	1.790(12)	2.6744(18)	178.7(16)
O2W—H14....O1	0.878(13)	1.959(12)	2.827(2)	170.1(13)
O2W—H15....O2 _{#3}	0.882(14)	1.906(14)	2.765(2)	164.2(14)
O3W—H16....O1	0.873(13)	1.908(13)	2.769(3)	168.9(14)
O3W—H17....O3 _{#3}	0.887(11)	2.109(11)	2.958(2)	159.9(15)
C1—H1....O1W _{#4}	0.93	2.54	3.0860(15)	117
C11—H11....N1 _{#5}	0.93	2.58	3.1974(15)	124
C11—H11....O3 _{#6}	0.93	2.46	3.209(2)	137

Code de symétrie :

#1 : 3/2-x,-1/2+y,1/2-z; #2 : x,1-y,1/2+z; #3 : x,1-y,-1/2+z; #4 : 1-x,y,1/2-z ; #5 : x,1+y,z ; #6 : 3/2-x,1/2+y,1/2-z.

III.2.2. Description structurale du complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) :

Le complexe cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/C$, avec les paramètres du maille : $a = 10.2753$ (2) Å, $b = 17.5574$ (3) Å, $c = 7.3553$ (2) Å, $\beta = 110.130$ (1)°. Ce complexe est à structure dimérique dont l'unité asymétrique est constituée d'un atome de Cu (II), une molécule de la 1,10'-phénantroline, un anion nitrate et un anion de chlore, tous les atomes occupent une position générale.

Le complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ est formé de deux ions de cuivre (II) pontés *via* deux anions chlorure, ce complexe est centro-symétrique et son centre de symétrie est situé au centre du parallélogramme formé par les atomes Cu1; Cl1_a ; Cu1_a et Cl, ceci a été observé dans un dimère de Cu(II) à base de pont chlorure à savoir le $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{tri Chloro-acétate})_2]$ (**figure 8**).^[13]

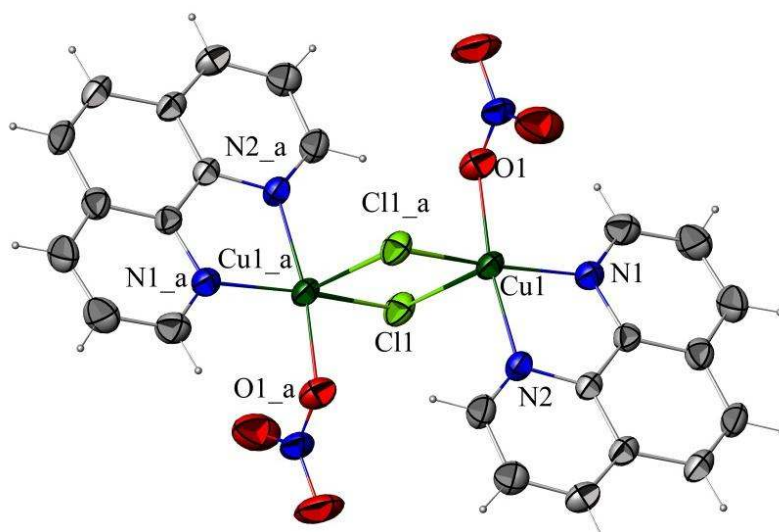


Figure 8 : Représentation Atoms de l'ORTEP du complexe $[Cu_2^{II}(phen)_2Cl_2(NO_3)_2]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Code de symétrie : a = -x, -y, 2-z.

Chaque centre métallique Cu(II) a une coordination de cinq, entouré par deux atomes d'azote, deux anions chlorure et un atome d'oxygène, dans ce cas deux géométries sont possibles : pyramidale à base carrée ou bipyramidale trigonale. Dans ce type de complexe, le paramètre τ , appelé indice de trigonalité,^[14] permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique : $\tau = (\beta - \alpha)/60$, où α et β sont les angles croisés formés à partir de Cu(II) et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal; $\tau = 0$ pour une pyramide à base carrée parfaite et $\tau = 1$ pour une bipyramide trigonale parfaite.

Pour ce composé, les valeurs des angles (α) = $\angle N1Cu1Cl1$ et (β) = $\angle O1Cu1N1$ pour le Cu1 et (α) = $\angle N1Cu1_a Cl1_a$ et (β) = $\angle O1Cu1_a N1$ pour le Cu1_a sont 165.38° et 170.39° respectivement. La valeur de τ est de **0.0835** indiquant que la géométrie des centres Cu(II) est du type pyramide à base carrée légèrement déformée (**figure 9**).

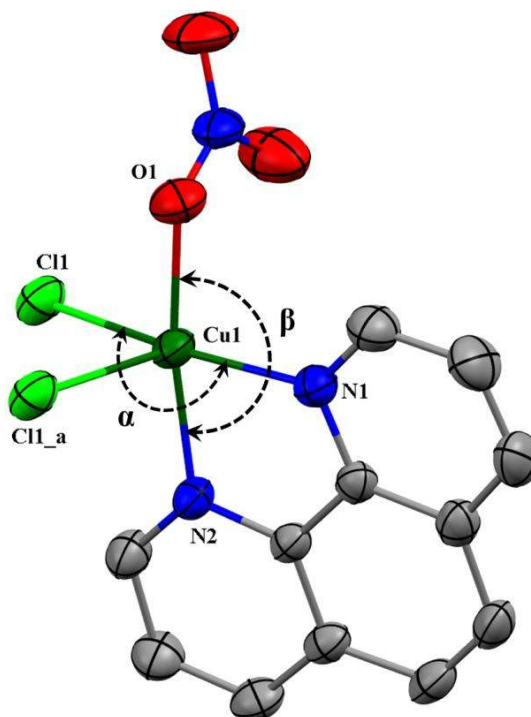


Figure 9 : Représentation de la relation angulaire définissant τ .

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Cu (II), de type $[\text{CuN}_2\text{Cl}_2\text{O}]$ est généré à partir d'un plan équatorial (CuN_2ClO), comprenant deux atomes d'azote (N1, N2) appartenant aux deux ligands chélates 1,10'-phénantroline, un anion chlorure (Cl1) et un atome d'oxygène (O1) provenant d'un anion nitrate, la sphère de coordination est complétée par un anion chlorure (Cl_a) en position apicale. Les deux pyramides partagent une arête (base-sommet) comme le montre la **figure 10**.

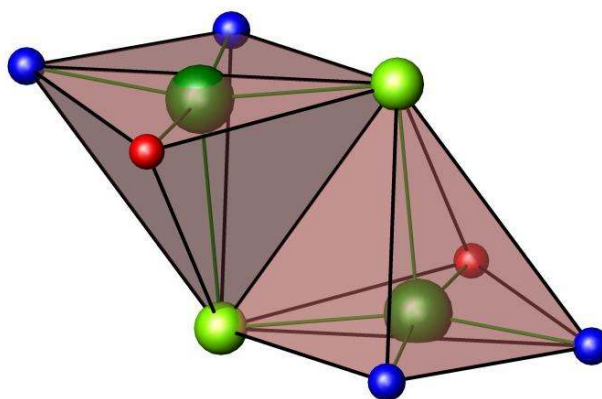


Figure 10 : Représentation ATOMS des polyèdres de coordination

Dans le plan équatorial : la distance Cu1-O1 est de 1.9748 (3) Å, la distance Cu1-N varie entre 2.0184 (14) et 2.0202 (14) Å et la distance Cu1-Cl1 égale à 2.2838 (5) Å.

La liaison axiale Cu1-Cl1_a égale à 2.5996 (5) Å ; est nettement plus longue que les quatre distances équatoriales. La distance Cu...Cu intra dimère et de 3.375 (2). Ces distances et angles sont comparables à celles observées dans les complexes de Cu(II) à base de ponts halogénure.^[13, 15]

Une sélection des distances et angles est reportée dans le tableau 4.

Tableau 4 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe $[Cu_2^{II}(phen)_2Cl_2(NO_3)_2]$.

<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles(°)</i>
Cu1—O1	1.9748 (13)	O1—Cu1—N1	171.39 (6)
Cu1—N1	2.0184 (14)	N2—Cu1—Cl1	165.38 (4)
Cu1—N2	2.0202 (14)	N2—Cu1—Cl1 _a	101.65 (4)
Cu1—Cl1	2.2838 (5)	N1—Cu1—Cl1 _a	98.64 (4)
Cu1—Cl1 _a	2.5996 (5)	O1—Cu1—Cl1 _a	86.67 (5)

Code de symétrie : a : -x, -y, 2-z.

La cohésion dans le cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C-H...O entre les atomes de carbone de la phénantroline et les atomes d'oxygène des anions nitrate.

L'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C6 et l'atome d'oxygène O2 de l'anion nitrate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H6 [$d(C6\cdots O2_{\#2}) = 3.371$ (3) Å, $\angle C6-H6\cdots O2_{\#2} = 144^\circ$, code de symétrie #2 : 1-x, 1/2+y, 1/2-z] ; sert à connecter les dimères pour former des chaînes le long de l'axe *a*.

Les chaînes sont interconnectées en formant des couches dans le plan (*a b*) à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C8 et l'atome d'oxygène O2 du nitrate *via* l'hydrogène H8 [$d(C8\cdots O2_{\#2}) = 3.253$ (3) Å, $\angle C8-H8\cdots O2_{\#2} = 149^\circ$, code de symétrie #2 : 1-x, 1/2+y, 1/2-z] .

Ces couches sont interconnectées selon l'axe *c*, à l'aide de l'interaction entre l'atome de carbone de la phénantroline C5 et l'atome d'oxygène O3 du nitrate *via* l'hydrogène H5 [$d(C5\cdots O3_{\#1}) = 3.198$ (3) Å, $\angle C5-H5\cdots O3_{\#1} = 126^\circ$, code de symétrie #1 : -x, 1/2-y, 1/2+z] (**figure 11**).

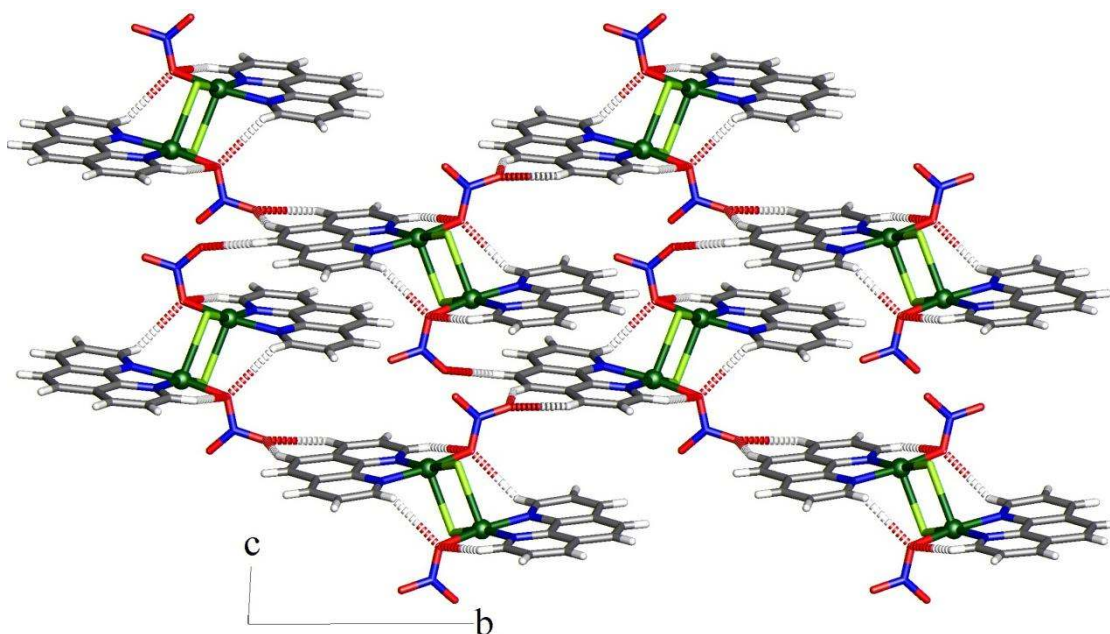


Figure 11 : Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ via les liaisons hydrogène.

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observées dans ce complexe sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5. Les liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
C5—H5....O3 _{#1}	0.93	2.56	3.198 (3)	126
C6—H6....O2 _{#2}	0.93	2.58	3.371 (3)	144
C8—H8....O2 _{#2}	0.93	2.42	3.253 (3)	149

Code de symétrie : #1 : -x, 1/2-y, 1/2+z ; #2 : 1-x, 1/2+y, 1/2-z.

III.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge des complexes :

Le spectre infrarouge du complexe (1) a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe (1) sont présentées sur la **figure 12**.

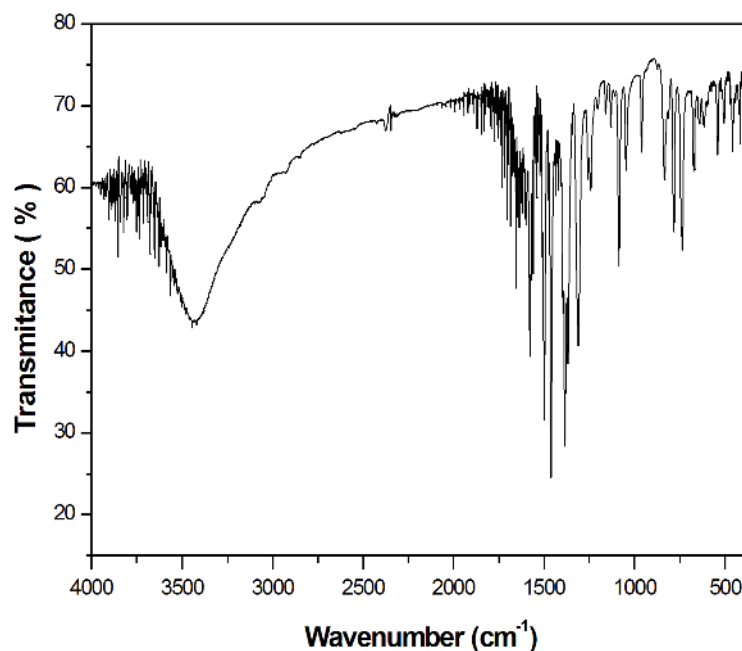


Figure 12 : Spectre IR du $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques de la 4,4'-bipyridine où les bandes vers 1570 et 1065 cm^{-1} correspondent à $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}-\text{N})$ respectivement, les bandes situées à 1456 et 1601 cm^{-1} peuvent être attribuées à $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aromatique}}$. Le spectre IR présente aussi une large bande vers 3400 cm^{-1} correspond aux molécules d'eau de solvation ; la bande vers 830 cm^{-1} correspond aux anions nitrate non coordonné.

Nous constatons aussi deux autres bandes qui concernent les atomes liés au cobalt, la première vers 528 cm^{-1} qui correspond à la bande d'absorption $\text{Co}-\text{N}_{\text{bipy}}$, la deuxième à 420.86 cm^{-1} correspond à $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$.^[12]

Pour le complexe (2), Le spectre infrarouge a été enregistré en mode réflexion totale atténuée (**ATR**), cette méthode d'analyse a été décrite en détail dans le chapitre II représenté sur la **figure 13**.

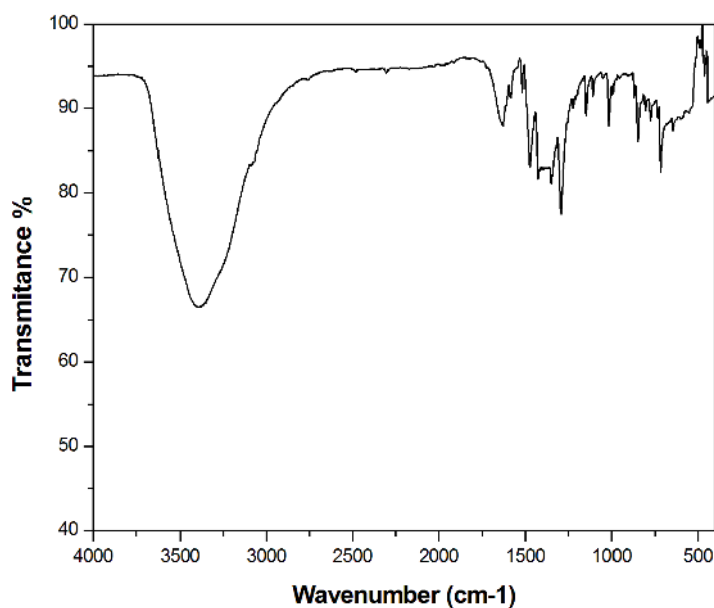


Figure 13 : Spectres infrarouge du composé $[Cu_2^{II}(phen)_2Cl_2(NO_3)_2]$.

Les bandes caractéristiques de la 1,10'-phénantroline situées vers : 1041.6, 1550, 1690, 1410, 918.1 et 833.1 cm^{-1} . Nous constatons aussi trois bandes qui concerne les groupements liés au cuivre, la première vers 510 cm^{-1} qui correspond à la bande d'absorption Cu-N_{phen}, les deux autres vers 1588 et 1380 cm^{-1} correspondent aux anions nitrate coordonnés. La bande d'absorption M-Cl située entre 200 et 300 cm^{-1} pour un chlore pontant ne peut pas apparaître sur ce spectre (4000-400 cm^{-1}). ^[12]

IV. Conclusion:

Deux nouveaux complexes à base de cobalt et de cuivre divalent ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons x et par spectroscopie IR. Le premier complexe se présente sous forme d'un polymère de coordination bidimensionnel, alors que le deuxième complexe forme un dimère. La résolution structurale par diffraction des rayons x sur monocristal des deux composés a montré que le complexe $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace C2/c, alors que le deuxième complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) cristallise dans le groupe d'espace P2₁/C.

L'unité asymétrique du composé (**1**) contient un atome de cobalt (II) en position spéciale (sur un axe de symétrie d'ordre 2) et deux fractions de la 4,4'-bipyridine : une située sur un axe 2 et l'autre sur un centre d'inversion, deux molécules d'eau de coordination et six molécules de solvatation : deux nitrate et quatre molécules d'eau. L'ion Co(II) présente une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée, entouré par quatre molécules de la 4,4'-bipyridine.

L'unité asymétrique du composé (**2**) contient un atome de Cu (II), une molécule de la 1,10'-phénantroline, un anion de nitrate et un anion chlorure, tous les atomes sont en position générale. Le complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ est Centro-symétrique ; formé de deux ions de cuivre (II) pontés *via* deux anions chlorure. La géométrie autour des atomes de Cu (II) est pyramidale à base carrée où les atomes de chlore sont en positions axiales.

La stabilité de l'édifice cristallin dans les deux complexes est assurée par de faibles liaisons hydrogène du type O-H...O et C-H...O entre les molécules de la 4,4'-bipyridine, les anions nitrate et les molécules d'eau de solvatations pour le composé (**1**) et seulement du type C-H...O entre les molécules du 1,10'-phénantroline et les anions nitrates pour le composé (**2**).

V. Références:

- [1]. I.Inhaz, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, (2005).
- [2]. [a] A. Lehleh, *Mémoire de magistère*, Université Mentouri Constantine, (2010).
[b] S.K.Padhi, D.Saha & al, *Polyhedron*, 27, 1714, (2008).
[c] X.Huang, Y.Xia & al, *Inorg. Chem. Commu.*, 11, 450, (2008).
[d] V.Amani, N.Safari & al, *Polyhedron*, 26, 4257, (2007).
[e] K.C.Mondal, O.Sengupta & al, *R. Soc. Chem*, 767, (2008).
- [3]. [a] M.Fujita, J.Yazaki, K.Ogura, *J. Am.Chem. Soc*, 5645, (1990).
[b] M.Fujita, J.Yazaki, K.Ogura, *Chem. Lett*, 1031, (1991).
- [4]. [a] R.W.Gable, B.F.Hoskins, R.Robson, *Chem. Comm*, 1677, (1990).
[b] R.Robson, B.F.Abrahams, S.R.Batten, R.W.Gable, B.F.Hoskins, J.Liu, *American Chemical Society*, Vol.19 (Ed : T.Bein, Ed), Wachington, DC, (1992).
- [5]. A. M. Atria, R. Baggio, M.T. Garland, O.González, J. Manzur, O. Peña, E. Spodine, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, Vol. 23, No. 12, (1993).
- [6]. Bruker, *APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc*, Madison, Wisconsin,USA, (2006).
- [7]. G.M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, *Acta Cryst*, A64, 112, (2008).
- [8]. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7, (2003).
- [9]. [a] M.Felloni, A.J.Blake, N.R.Champness, P.Hubbertey, C.Wilson, M.Schröder, *J. Supramol. Chem*, 2, 163–174, (2002).
[b] J.Jin, S.Y.Niu, G.D.Yang, L.Ye, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 632, 2350–2354, (2006).
- [10]. M.Aoyagi, K.Biradha, M.Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 73, 1369–1373, (2000).
- [11]. M.-L Tong, S.-L.Zheng, X.-M.Chen, *Polyhedron*, 19, 1809–1814, (2000).
- [12]. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [13]. G.H.Shahverdizadeh, S.W.Ng, E.R.T.Tiekink, B.Mirtamizdoust, *Acta Cryst*, E68, m242–m243, (2012).
- [14]. [a] F-Z. Fellah Chiboub, *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier de Toulouse et l'université de Tlemcen, (2008).

- [b] A.W.Addison, T.N.Rao, J.Reedijk, J.V.Rijn, G.C.Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton trans*, 1349, **(1984)**.
- [c] A.L.Spek, , *Acta Cryst*, D65, 148–155, **(2009)**.
- [15].** D.Žilić, B.Rakvin, D.Milić, D.Pajić, I.Đilović, M.Cametti, Z.Džolić, *Dalton Trans*, 43, 11877, **(2014)**.

Conclusions générales et perspectives

En guise de conclusion, nous allons essayer de dégager les éléments essentiels de ce travail de thèse et également essayer de présenter les perspectives pour de prochaines études.

Lors de cette thèse à caractère fondamental, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation de complexes de coordination ayant des propriétés magnétiques à partir de ligand simple au vu de leurs application future dans le domaine de la microélectronique, pour y parvenir nous avons utilisé des ligands à fonction carboxylate à savoir l'acide *trans*-cinnamique et deux de ces dérivés : l'acide 2-*meo*-cinnamique et l'acide 3-*meo*-cinnamique, et l'association de co-ligands polypyridine à savoir la 1,10'-phénantroline et la 4,4'-bipyridine.

Le travail a abouti aux résultats suivants :

- ❖ Une série de trois trimères de cobalt (II) avec l'acide cinnamique et ces deux dérivés :
 - $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$, (**1**)
 - $[\text{Co}_3^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$, (**2**)
 - $[\text{Co}_3^{\text{II}}(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**3**)
- ❖ Une deuxième série de trois dimères de cuivre (II) avec l'acide cinnamique et ces deux dérivés :
 - $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.\text{CH}_3\text{OH}$, (**1**)
 - $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].2\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$, (**2**)
 - $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(3\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.3\text{H}_2\text{O}$ (**3**)
- ❖ Deux autres complexes ont été obtenus mais seulement avec les ligands polyamine :
 - ∠ Un polymère de Co^{II} et la 4,4'-bipyridine qui a la formule
 - $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}\}_n$,
 - ∠ Un dimère de Cu^{II} et la 1,10'-phénantroline avec la formule
 - $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$.

Tous les composés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie IR, seul les composés à base des ligands carboxylate on été mesurés sur un magnétomètre à SQUID pour déterminé leurs comportements magnétiques.

- ❖ Les trimères de Co^{II} ont été synthétisés par voie solvothermale, leurs caractérisation par DRX a montré que le complexe $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ alors que les deux autres composés $[\text{Co}_3^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**2**) et $[\text{Co}_3^{\text{II}}(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**3**) cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Les trois trimères sont linéaires.
- ✓ Le composé **1** cristallise avec deux complexes cristallographiquement différents dans l'unité asymétrique nommés respectivement **A** et **B**, ces molécules se diffèrent seulement par les modes de coordination des groupements carboxylates où quatre ligands sont bidentates pontant et deux sont monodentates pontant dans la molécule **A**, alors que pour la molécule **B** quatre sont bidentates pontant et deux sont bidentates pontant et chélatants.
- ✓ Contrairement au premier complexe, les complexes **2** et **3** cristallisent avec une seule molécule dans l'unité asymétrique, le mode de coordination des carboxylates dans le complexe **2** est similaire à celui observé dans la molécule **B** du complexe **1**, par contre les carboxylates du complexe **3** possèdent trois modes de coordination différents, quatre sont bidentates pontant, un est monodente pontant et un bidentate pontant et chélatant.
- ✓ Dans le composé **1**, les atomes de cobalt dans le complexe **A** adoptent une géométrie octaédrique pour l'atome centrale et une géométrie bipyramide trigonale pour les cobalts périphériques, alors que les trois cobalt du complexe **B** adopte seulement une géométrie octaédrique, pour le composé **2**, tous les atomes de cobalt adoptent une géométrie octaédrique. Dans le composé **3**, l'atome central et un des deux atomes périphériques adoptent une géométrie octaédrique alors que le deuxième cobalt périphérique a une coordinence de cinq mais avec une géométrie pyramidale à base carrée.
- ✓ Les trois complexes ont un comportement paramagnétique à haute température, mais à base température les interactions entre les atomes de cobalt sont antiferromagnétiques, en plus du couplage spin orbite souvent observé pour les complexes à base de cobalt divalent à haut spin.

- ❖ Les dimères de cuivre (II) ont été synthétisés par voie aqueuse, et caractérisés par la diffraction des rayons x ainsi que par spectroscopie infrarouge, le complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $Pbn2_1$ par contre les deux autres dimères $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].2\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$ (**2**) et $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(3\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.3 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique notant que les trois trimères sont linéaires.
- ✓ La structure cristalline des trois complexes est constituée d'une entité cationique $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, d'un contre-ion nitrate et du Solvant (L= cinna et le solvant = MeOH pour le complexe **1**, L= 2-MeOcinna et le solvant = H₂O pour le complexe **2** et L= 3-Meocinna et le solvant = 3H₂O pour le complexe **3**).
- ✓ Les mesures magnétiques des trois complexes à montré que les interactions magnétiques dominantes dans les trois complexes est antiferromagnétique, cette interaction est similaire à celle observé dans le dimère de cuivre acétate type Bleaney-Bowers, avec des constantes de couplage : $j = -153 \text{ K}$ pour le complexe (**1**), $j = -133 \text{ K}$ pour le complexe (**2**) et $j = -136 \text{ K}$ pour le complexe (**3**).
- ✓ L'étude magnétique a montré que la force d'échange entre les atomes de cuivre doublement pontés au sein du même dimère est environ la moitié du Cu₂ quadruplement ponté « $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ », ce qui suggère que la force de couplage d'échange magnétique est proportionnel au nombre de voies.
- ❖ Le polymère de Co^{II} a été synthétisé par voie solvothermale. La résolution structurale a montré que le complexe $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$.
- ✓ La structure polymérique de ce composé peut être décrite comme des couches bidimensionnelles cationiques, sans interpénétration des molécules organiques. Les contre-ions qui compensent la charge du réseau (les anions nitrate) et les molécules d'eau de solvation sont placés dans les canaux.
- ✓ Dans ce composé les molécules de la 4,4'-bipyridine jouent le rôle d'un ligand pontant entre les sites métalliques, donnant lieu à la formation des grilles carrées 2D de topologie (4,4) dans le plan (101).
- ❖ Le dimère de Cu^{II} a été synthétisé par voie aqueuse. La résolution structurale a montré que le complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$.

- ✓ L'unité asymétrique du complexe **(2)** contient un atome de Cu(II), une molécule de la 1,10'-phénantroline, un anion de nitrate et un anion de chlorure ; tous les atomes occupent une position générale. Le complexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ est Centrosymétrique ; formé de deux ions de cuivre (II) pontés *via* deux anions chlorure.

Vu l'intérêt des ligands carboxylates dans le domaine de la chimie de coordination avec des modes de coordination très variés, aussi dans le domaine du magnétisme moléculaire, il est envisageable d'élaborer d'autres complexes avec ses ligands mais à partir de métaux mixtes (3d-4f) et essayer d'étudier leurs propriétés magnétiques.

Annexe : Données Cristallographiques

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Co₃^{II} (cinna)₆(phen)₂]₂ (1)

Crystal Data				
Formula	C78	H58	Co3	N4 O12
Formula Weight	1420.07			
Crystal System	Triclinic			
Space group	P-1 (No. 2)			
a, b, c [Angstrom]	12.9410(4)	14.8210(5)	18.7280(5)	
alpha, beta, gamma [deg]	106.950(2)	104.190(2)	93.690(1)	
V [Ang**3]	3295.21(18)			
Z	2			
D(calc) [g/cm**3]	1.431			
Mu(MoKa) [/mm]	0.815			
F(000)	1462			
Crystal Size [mm]	0.10 x	0.12 x	0.15	
Data Collection				
Temperature (K)	173			
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070			
Theta Min-Max [Deg]	1.6, 27.5			
Dataset	-16: 15 ; -18: 19 ; -23: 24			
Tot., Uniq. Data, R(int)	31948,	15021,	0.080	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	11516			
Refinement				
Nref, Npar	15021, 877			
R, wR2, S	0.0545, 0.1303, 1.03			
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0435P)^2^+3.4130P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3				
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00			
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Anq^3]	-0.71, 1.15			

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Co₃^{II} (cinna)₆(phen)₂]₂ (1)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	----	----	----	-----
Co1	0.73382(3)	0.53889(3)	0.13517(2)	0.0226(1)
Co2	1/2	1/2	0	0.0213(1)
O1	0.65952(15)	0.57084(14)	0.03998(11)	0.0276(6)
O2	0.79283(19)	0.69057(16)	0.08200(13)	0.0444(8)
O3	0.64365(15)	0.59368(14)	0.20593(11)	0.0278(6)
O4	0.48835(15)	0.53033(14)	0.11252(10)	0.0266(6)
O5	0.55824(16)	0.37069(14)	0.00360(11)	0.0286(6)
O6	0.67416(16)	0.40389(14)	0.12172(11)	0.0291(6)
N1	0.88024(18)	0.59440(16)	0.21867(12)	0.0235(7)
N2	0.84900(19)	0.47421(17)	0.07582(13)	0.0284(7)
C1	0.7118(2)	0.6443(2)	0.03244(16)	0.0269(8)
C2	0.6707(2)	0.6638(2)	-0.04206(16)	0.0282(8)
C3	0.7245(2)	0.7259(2)	-0.06297(17)	0.0320(9)
C4	0.6938(3)	0.7452(2)	-0.13738(18)	0.0355(10)
C5	0.7692(4)	0.7949(4)	-0.1581(3)	0.0783(19)
C6	0.7460(5)	0.8112(5)	-0.2289(3)	0.099(3)
C7	0.6473(5)	0.7805(4)	-0.2786(3)	0.0819(19)
C8	0.5687(4)	0.7334(4)	-0.2592(3)	0.087(2)

C9	0.5918 (3)	0.7147 (3)	-0.1889 (2)	0.0594 (14)
C10	0.5436 (2)	0.5611 (2)	0.18231 (15)	0.0253 (8)
C11	0.4859 (2)	0.5555 (2)	0.24080 (16)	0.0314 (9)
C12	0.5301 (2)	0.5913 (2)	0.31690 (16)	0.0309 (9)
C13	0.4794 (3)	0.5831 (2)	0.37717 (18)	0.0388 (11)
C14	0.3890 (3)	0.5172 (3)	0.3618 (2)	0.0504 (14)
C15	0.3430 (4)	0.5116 (4)	0.4204 (3)	0.0720 (19)
C16	0.3884 (5)	0.5715 (4)	0.4956 (3)	0.082 (2)
C17	0.4771 (5)	0.6359 (3)	0.5114 (2)	0.081 (2)
C18	0.5252 (4)	0.6425 (3)	0.4535 (2)	0.0565 (13)
C19	0.6132 (2)	0.3463 (2)	0.05868 (15)	0.0257 (8)
C20	0.6068 (2)	0.2426 (2)	0.04898 (16)	0.0294 (8)
C21	0.6531 (3)	0.2091 (2)	0.10528 (18)	0.0349 (10)
C22	0.6551 (3)	0.1086 (2)	0.10156 (18)	0.0373 (10)
C23	0.6866 (4)	0.0855 (3)	0.1697 (2)	0.0685 (16)
C24	0.6950 (4)	-0.0075 (3)	0.1688 (2)	0.0703 (16)
C25	0.6715 (3)	-0.0798 (3)	0.0996 (2)	0.0521 (14)
C26	0.6402 (3)	-0.0585 (2)	0.0313 (2)	0.0411 (11)
C27	0.6314 (2)	0.0346 (2)	0.03235 (18)	0.0327 (9)
C28	0.8930 (2)	0.6559 (2)	0.28846 (16)	0.0283 (8)
C29	0.9947 (3)	0.6891 (2)	0.34296 (17)	0.0349 (9)
C30	1.0833 (2)	0.6555 (2)	0.32383 (17)	0.0359 (9)
C31	1.0729 (2)	0.5917 (2)	0.24914 (18)	0.0345 (9)
C32	1.1608 (3)	0.5539 (3)	0.2229 (2)	0.0442 (11)
C33	1.1453 (3)	0.4907 (3)	0.1516 (2)	0.0463 (11)
C34	1.0391 (2)	0.4587 (2)	0.09844 (18)	0.0357 (10)
C35	1.0170 (3)	0.3926 (3)	0.0233 (2)	0.0438 (11)
C36	0.9123 (3)	0.3694 (3)	-0.02270 (19)	0.0423 (11)
C37	0.8314 (3)	0.4121 (2)	0.00521 (17)	0.0361 (10)
C38	0.9525 (2)	0.4972 (2)	0.12216 (16)	0.0288 (8)
C39	0.9685 (2)	0.5632 (2)	0.19837 (16)	0.0275 (8)
Co3	0.74145 (3)	-0.11827 (3)	0.39425 (2)	0.0245 (1)
Co4	1	0	1/2	0.0254 (2)
O7	0.89422 (17)	0.09670 (15)	0.47826 (13)	0.0366 (7)
O8	0.73599 (16)	0.01810 (15)	0.39638 (13)	0.0345 (7)
O9	0.98600 (17)	-0.05931 (16)	0.38370 (11)	0.0372 (7)
O10	0.82417 (16)	-0.14434 (15)	0.31420 (11)	0.0319 (6)
O11	0.87110 (15)	-0.10047 (15)	0.49561 (11)	0.0309 (6)
O12	0.7802 (2)	-0.24376 (16)	0.43218 (15)	0.0433 (8)
N3	0.59227 (19)	-0.17233 (16)	0.30982 (13)	0.0267 (7)
N4	0.63047 (19)	-0.10796 (16)	0.46470 (13)	0.0266 (7)
C40	0.8070 (2)	0.0908 (2)	0.42921 (17)	0.0298 (9)
C41	0.7778 (3)	0.1753 (2)	0.40419 (19)	0.0358 (10)
C42	0.8370 (3)	0.2595 (2)	0.43500 (18)	0.0367 (10)
C43	0.8163 (3)	0.3452 (2)	0.4113 (2)	0.0389 (11)
C44	0.8687 (4)	0.4324 (3)	0.4598 (3)	0.0699 (16)
C45	0.8499 (4)	0.5130 (3)	0.4385 (4)	0.086 (2)
C46	0.7788 (4)	0.5076 (3)	0.3699 (3)	0.0676 (19)
C47	0.7260 (4)	0.4222 (3)	0.3208 (3)	0.0626 (17)
C48	0.7439 (4)	0.3403 (3)	0.3412 (2)	0.0550 (14)
C49	0.9190 (2)	-0.1086 (2)	0.32159 (15)	0.0266 (8)
C50	0.9515 (2)	-0.1270 (2)	0.24810 (16)	0.0297 (8)
C51	1.0474 (2)	-0.0920 (2)	0.24698 (16)	0.0320 (9)
C52	1.0850 (2)	-0.0977 (2)	0.17825 (17)	0.0341 (9)
C53	1.1918 (3)	-0.0712 (4)	0.1859 (2)	0.0618 (16)
C54	1.2294 (3)	-0.0728 (4)	0.1221 (2)	0.0795 (19)
C55	1.1603 (3)	-0.1008 (4)	0.0499 (2)	0.0665 (18)
C56	1.0533 (3)	-0.1286 (4)	0.0405 (2)	0.0705 (18)

C57	1.0161 (3)	-0.1277 (3)	0.10374 (19)	0.0557 (13)
C58	0.8469 (3)	-0.1881 (3)	0.4916 (2)	0.0372 (11)
C59	0.8861 (3)	-0.2246 (3)	0.5566 (2)	0.0583 (16)
C60	0.9466 (3)	-0.1754 (3)	0.6213 (2)	0.0563 (16)
C61	0.9838 (3)	-0.2103 (4)	0.6910 (2)	0.0618 (16)
C62	1.0282 (4)	-0.1444 (4)	0.7612 (2)	0.0730 (19)
C63	1.0638 (4)	-0.1689 (4)	0.8277 (3)	0.079 (2)
C64	1.0568 (4)	-0.2602 (4)	0.8257 (3)	0.0727 (19)
C65	1.0141 (5)	-0.3304 (4)	0.7552 (3)	0.085 (2)
C66	0.9762 (4)	-0.3035 (4)	0.6876 (3)	0.081 (2)
C67	0.5754 (3)	-0.2056 (2)	0.23340 (17)	0.0329 (9)
C68	0.4721 (3)	-0.2367 (2)	0.18138 (18)	0.0400 (10)
C69	0.3849 (3)	-0.2326 (2)	0.21080 (19)	0.0437 (11)
C70	0.3995 (2)	-0.1980 (2)	0.29171 (19)	0.0360 (10)
C71	0.3128 (3)	-0.1926 (3)	0.3282 (2)	0.0436 (11)
C72	0.3320 (3)	-0.1624 (2)	0.4062 (2)	0.0419 (11)
C73	0.4401 (2)	-0.1344 (2)	0.45612 (18)	0.0315 (9)
C74	0.4663 (3)	-0.1023 (2)	0.53770 (19)	0.0357 (10)
C75	0.5717 (3)	-0.0752 (2)	0.58003 (18)	0.0350 (10)
C76	0.6521 (3)	-0.0787 (2)	0.54132 (17)	0.0325 (9)
C77	0.5258 (2)	-0.1364 (2)	0.42197 (17)	0.0272 (8)
C78	0.5055 (2)	-0.1696 (2)	0.33902 (17)	0.0287 (9)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Co₃^{II} (cinna)₆(phen)₂]₂ (1)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H2	0.60320	0.63030	-0.07600	0.0340
H3	0.78930	0.76150	-0.02630	0.0380
H5	0.83880	0.81840	-0.12290	0.0940
H6	0.79990	0.84420	-0.24230	0.1190
H7	0.63160	0.79140	-0.32750	0.0980
H8	0.49840	0.71370	-0.29390	0.1040
H9	0.53780	0.68100	-0.17610	0.0710
H11	0.41350	0.52470	0.22270	0.0380
H12	0.60100	0.62530	0.33390	0.0370
H14	0.35810	0.47530	0.31040	0.0600
H15	0.28060	0.46680	0.40890	0.0870
H16	0.35770	0.56750	0.53590	0.0990
H17	0.50730	0.67740	0.56300	0.0970
H18	0.58830	0.68700	0.46600	0.0680
H20	0.56780	0.19850	0.00010	0.0350
H21	0.68930	0.25530	0.15380	0.0420
H23	0.70290	0.13480	0.21820	0.0820
H24	0.71720	-0.02110	0.21630	0.0840
H25	0.67660	-0.14380	0.09870	0.0620
H26	0.62450	-0.10810	-0.01700	0.0490
H27	0.60860	0.04770	-0.01540	0.0390
H28	0.83140	0.67860	0.30230	0.0340
H29	1.00150	0.73420	0.39240	0.0420
H30	1.15200	0.67520	0.36080	0.0430
H32	1.23180	0.57390	0.25660	0.0530
H33	1.20550	0.46670	0.13620	0.0560
H35	1.07330	0.36450	0.00480	0.0520

H36	0.89530	0.32440	-0.07330	0.0510
H37	0.75990	0.39590	-0.02790	0.0430
H41	0.71340	0.16750	0.36410	0.0430
H42	0.89920	0.26620	0.47660	0.0440
H44	0.91800	0.43780	0.50810	0.0840
H45	0.88750	0.57340	0.47250	0.1040
H46	0.76640	0.56390	0.35670	0.0810
H47	0.67680	0.41790	0.27270	0.0750
H48	0.70620	0.28020	0.30680	0.0660
H50	0.90170	-0.16500	0.20070	0.0360
H51	1.09740	-0.05960	0.29600	0.0380
H53	1.24140	-0.05130	0.23620	0.0740
H54	1.30380	-0.05410	0.12920	0.0950
H55	1.18560	-0.10120	0.00620	0.0800
H56	1.00440	-0.14860	-0.01000	0.0840
H57	0.94190	-0.14800	0.09600	0.0670
H59	0.86410	-0.29000	0.54900	0.0700
H60	0.97130	-0.11100	0.62760	0.0680
H62	1.03510	-0.07890	0.76490	0.0880
H63	1.09380	-0.12000	0.87590	0.0950
H64	1.08090	-0.27620	0.87200	0.0870
H65	1.01010	-0.39580	0.75180	0.1020
H66	0.94480	-0.35160	0.63910	0.0970
H67	0.63590	-0.20840	0.21300	0.0390
H68	0.46290	-0.26010	0.12700	0.0480
H69	0.31420	-0.25320	0.17660	0.0520
H71	0.24050	-0.21070	0.29660	0.0530
H72	0.27320	-0.15960	0.42830	0.0500
H74	0.41100	-0.09950	0.56320	0.0430
H75	0.59030	-0.05400	0.63520	0.0420
H76	0.72510	-0.05940	0.57140	0.0390

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi} ** 2) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda}) ** 2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Co^{II} (cinna)₆(phen)₂]₂ (1)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{33}	U^{13}	U^{23}
C45	0.081 (4)	0.036 (2)	0.137 (5)	0.137 (5)	0.021 (3)	0.028 (3)
C63	0.095 (4)	0.095 (4)	0.049 (2)	0.049 (2)	0.002 (2)	0.042 (3)
C64	0.074 (3)	0.103 (4)	0.055 (3)	0.055 (3)	0.009 (2)	0.053 (3)
C65	0.106 (4)	0.077 (3)	0.087 (4)	0.087 (4)	0.026 (3)	0.047 (3)
C1	0.0276 (15)	0.0291 (15)	0.0244 (13)	0.0244 (13)	0.0078 (11)	0.0082 (12)
C2	0.0279 (15)	0.0307 (15)	0.0254 (14)	0.0254 (14)	0.0061 (11)	0.0098 (12)
C3	0.0307 (16)	0.0344 (16)	0.0333 (15)	0.0333 (15)	0.0101 (12)	0.0136 (13)
C4	0.0462 (19)	0.0329 (17)	0.0336 (16)	0.0336 (16)	0.0154 (14)	0.0161 (14)
C5	0.059 (3)	0.112 (4)	0.078 (3)	0.078 (3)	0.010 (2)	0.065 (3)
C6	0.097 (4)	0.137 (5)	0.088 (4)	0.088 (4)	0.027 (3)	0.079 (4)
C7	0.114 (4)	0.087 (3)	0.052 (3)	0.052 (3)	0.010 (3)	0.049 (3)
C8	0.090 (4)	0.118 (4)	0.050 (3)	0.050 (3)	-0.005 (2)	0.049 (3)
C9	0.057 (2)	0.081 (3)	0.047 (2)	0.047 (2)	0.0091 (18)	0.037 (2)
C10	0.0269 (14)	0.0290 (15)	0.0223 (13)	0.0223 (13)	0.0088 (11)	0.0092 (11)
C11	0.0261 (15)	0.0438 (18)	0.0281 (14)	0.0281 (14)	0.0101 (12)	0.0146 (13)
C12	0.0331 (16)	0.0357 (16)	0.0268 (14)	0.0268 (14)	0.0087 (12)	0.0129 (13)
C13	0.051 (2)	0.048 (2)	0.0292 (15)	0.0292 (15)	0.0167 (14)	0.0217 (15)
C14	0.041 (2)	0.083 (3)	0.0418 (19)	0.0418 (19)	0.0182 (16)	0.035 (2)
C15	0.065 (3)	0.117 (4)	0.075 (3)	0.075 (3)	0.045 (2)	0.065 (3)
C16	0.128 (5)	0.101 (4)	0.070 (3)	0.070 (3)	0.074 (3)	0.056 (3)
C17	0.163 (6)	0.062 (3)	0.038 (2)	0.038 (2)	0.051 (3)	0.022 (2)
C18	0.102 (3)	0.044 (2)	0.0297 (17)	0.0297 (17)	0.0235 (19)	0.0150 (16)
C19	0.0267 (14)	0.0282 (15)	0.0236 (13)	0.0236 (13)	0.0090 (11)	0.0086 (12)
C20	0.0326 (16)	0.0242 (14)	0.0274 (14)	0.0274 (14)	0.0050 (12)	0.0058 (12)
C21	0.0457 (19)	0.0275 (16)	0.0296 (15)	0.0296 (15)	0.0067 (13)	0.0097 (13)
C22	0.0475 (19)	0.0333 (17)	0.0344 (16)	0.0344 (16)	0.0102 (14)	0.0161 (14)
C23	0.134 (4)	0.035 (2)	0.0358 (19)	0.0358 (19)	0.016 (2)	0.0152 (16)
C24	0.123 (4)	0.047 (2)	0.047 (2)	0.047 (2)	0.017 (2)	0.028 (2)
C25	0.068 (3)	0.0334 (19)	0.064 (2)	0.064 (2)	0.023 (2)	0.0241 (18)
C26	0.0428 (19)	0.0307 (17)	0.050 (2)	0.050 (2)	0.0181 (15)	0.0089 (15)
C27	0.0315 (16)	0.0351 (17)	0.0367 (16)	0.0367 (16)	0.0129 (13)	0.0155 (13)

C28	0.0324 (15)	0.0270 (15)	0.0259 (14)	0.0259 (14)	0.0058 (12)	0.0105 (12)
C29	0.0386 (17)	0.0331 (17)	0.0269 (15)	0.0269 (15)	0.0020 (13)	0.0076 (13)
C30	0.0295 (16)	0.0396 (18)	0.0303 (15)	0.0303 (15)	-0.0030 (12)	0.0101 (14)
C31	0.0250 (15)	0.0383 (17)	0.0360 (16)	0.0360 (16)	0.0007 (12)	0.0123 (14)
C32	0.0228 (16)	0.053 (2)	0.048 (2)	0.048 (2)	0.0012 (14)	0.0101 (17)
C33	0.0244 (16)	0.057 (2)	0.055 (2)	0.055 (2)	0.0123 (15)	0.0115 (18)
C34	0.0290 (16)	0.0412 (18)	0.0372 (16)	0.0372 (16)	0.0119 (13)	0.0100 (14)
C35	0.0374 (18)	0.053 (2)	0.0440 (19)	0.0440 (19)	0.0217 (15)	0.0099 (16)
C36	0.0414 (19)	0.045 (2)	0.0330 (16)	0.0330 (16)	0.0126 (14)	-0.0001 (15)
C37	0.0307 (16)	0.0459 (19)	0.0262 (15)	0.0262 (15)	0.0062 (12)	0.0055 (14)
C39	0.0244 (14)	0.0295 (15)	0.0293 (14)	0.0293 (14)	0.0049 (11)	0.0125 (12)
C38	0.0226 (14)	0.0349 (16)	0.0292 (14)	0.0292 (14)	0.0062 (11)	0.0115 (13)
C40	0.0307 (16)	0.0328 (16)	0.0350 (15)	0.0350 (15)	0.0187 (13)	0.0151 (13)
C41	0.0336 (17)	0.0375 (18)	0.0391 (17)	0.0391 (17)	0.0119 (13)	0.0149 (14)
C42	0.0369 (17)	0.0372 (18)	0.0349 (16)	0.0349 (16)	0.0093 (13)	0.0106 (14)
C43	0.0397 (18)	0.0376 (18)	0.0474 (19)	0.0474 (19)	0.0196 (15)	0.0183 (15)
C44	0.075 (3)	0.042 (2)	0.082 (3)	0.082 (3)	0.005 (2)	0.019 (2)
C46	0.068 (3)	0.051 (3)	0.121 (4)	0.121 (4)	0.054 (3)	0.056 (3)
C47	0.091 (3)	0.058 (3)	0.061 (3)	0.061 (3)	0.033 (2)	0.038 (2)
C48	0.085 (3)	0.038 (2)	0.047 (2)	0.047 (2)	0.021 (2)	0.0172 (17)
C49	0.0325 (15)	0.0274 (15)	0.0235 (13)	0.0235 (13)	0.0131 (11)	0.0086 (12)
C50	0.0315 (15)	0.0328 (16)	0.0226 (13)	0.0226 (13)	0.0106 (12)	0.0043 (12)
C51	0.0337 (16)	0.0376 (17)	0.0227 (14)	0.0227 (14)	0.0089 (12)	0.0066 (12)
C52	0.0323 (16)	0.0423 (18)	0.0296 (15)	0.0296 (15)	0.0136 (13)	0.0109 (14)
C53	0.035 (2)	0.116 (4)	0.0379 (19)	0.0379 (19)	0.0114 (15)	0.032 (2)
C54	0.038 (2)	0.152 (5)	0.052 (2)	0.052 (2)	0.0183 (19)	0.039 (3)
C55	0.056 (3)	0.108 (4)	0.044 (2)	0.044 (2)	0.0283 (19)	0.028 (2)
C56	0.055 (3)	0.118 (4)	0.0276 (18)	0.0276 (18)	0.0136 (17)	0.011 (2)
C57	0.042 (2)	0.089 (3)	0.0301 (17)	0.0301 (17)	0.0153 (15)	0.0109 (19)
C58	0.0363 (17)	0.052 (2)	0.0467 (19)	0.0467 (19)	0.0261 (15)	0.0347 (17)
C59	0.059 (3)	0.077 (3)	0.057 (2)	0.057 (2)	0.024 (2)	0.038 (2)
C60	0.048 (2)	0.064 (3)	0.062 (3)	0.062 (3)	0.024 (2)	0.020 (2)
C61	0.059 (3)	0.090 (3)	0.052 (2)	0.052 (2)	0.017 (2)	0.040 (2)
C62	0.090 (3)	0.090 (4)	0.051 (3)	0.051 (3)	0.012 (2)	0.045 (3)
C66	0.084 (4)	0.097 (4)	0.056 (3)	0.056 (3)	0.006 (2)	0.029 (3)

C67	0.0412 (18)	0.0321 (16)	0.0271 (14)	0.0271 (14)	0.0114 (13)	0.0105 (13)
C68	0.049 (2)	0.0368 (18)	0.0282 (15)	0.0282 (15)	0.0027 (14)	0.0081 (14)
C69	0.0355 (18)	0.045 (2)	0.0373 (17)	0.0373 (17)	-0.0023 (14)	0.0046 (15)
C70	0.0291 (16)	0.0334 (17)	0.0397 (17)	0.0397 (17)	0.0050 (13)	0.0076 (14)
C71	0.0243 (16)	0.047 (2)	0.053 (2)	0.053 (2)	0.0090 (14)	0.0092 (17)
C72	0.0293 (17)	0.045 (2)	0.055 (2)	0.055 (2)	0.0203 (15)	0.0150 (17)
C73	0.0314 (16)	0.0270 (15)	0.0416 (17)	0.0416 (17)	0.0176 (13)	0.0128 (13)
C74	0.0375 (18)	0.0372 (17)	0.0431 (17)	0.0431 (17)	0.0246 (14)	0.0166 (15)
C75	0.0441 (19)	0.0368 (17)	0.0303 (15)	0.0303 (15)	0.0189 (13)	0.0118 (13)
C76	0.0344 (16)	0.0362 (17)	0.0303 (15)	0.0303 (15)	0.0119 (12)	0.0124 (13)
C78	0.0274 (15)	0.0258 (15)	0.0318 (15)	0.0318 (15)	0.0077 (12)	0.0087 (12)
C77	0.0288 (15)	0.0231 (14)	0.0326 (15)	0.0326 (15)	0.0116 (12)	0.0104 (12)
O1	0.0224 (10)	0.0364 (11)	0.0272 (10)	0.0272 (10)	0.0049 (8)	0.0173 (9)
O2	0.0429 (14)	0.0420 (13)	0.0359 (12)	0.0359 (12)	-0.0081 (10)	0.0137 (11)
O3	0.0228 (10)	0.0352 (11)	0.0237 (9)	0.0237 (9)	0.0091 (8)	0.0053 (8)
O4	0.0244 (10)	0.0355 (11)	0.0203 (9)	0.0203 (9)	0.0066 (8)	0.0094 (8)
O5	0.0329 (11)	0.0301 (11)	0.0233 (9)	0.0233 (9)	0.0059 (8)	0.0104 (8)
O6	0.0324 (11)	0.0270 (10)	0.0250 (10)	0.0250 (10)	0.0025 (8)	0.0093 (8)
O7	0.0347 (12)	0.0316 (12)	0.0430 (12)	0.0430 (12)	0.0097 (10)	0.0120 (10)
O8	0.0305 (11)	0.0299 (11)	0.0460 (12)	0.0460 (12)	0.0114 (9)	0.0155 (10)
O9	0.0353 (12)	0.0489 (14)	0.0229 (10)	0.0229 (10)	0.0121 (9)	0.0037 (10)
O10	0.0316 (11)	0.0369 (12)	0.0272 (10)	0.0272 (10)	0.0137 (8)	0.0066 (9)
O11	0.0251 (10)	0.0391 (12)	0.0278 (10)	0.0278 (10)	0.0073 (8)	0.0102 (9)
O12	0.0476 (14)	0.0298 (12)	0.0574 (15)	0.0574 (15)	0.0231 (12)	0.0142 (11)
N1	0.0239 (12)	0.0248 (12)	0.0211 (11)	0.0211 (11)	0.0039 (9)	0.0084 (9)
N2	0.0243 (12)	0.0334 (13)	0.0248 (12)	0.0248 (12)	0.0048 (9)	0.0072 (10)

N3	0.0293 (13)	0.0264 (12)	0.0245 (11)	0.0245 (11)	0.0077 (10)	0.0084 (10)
N4	0.0287 (13)	0.0273 (12)	0.0265 (12)	0.0265 (12)	0.0097 (10)	0.0104 (10)
Co1	0.02002 (18)	0.0266 (2)	0.01931 (17)	0.01931 (17)	0.00321 (14)	0.00668 (15)
Co2	0.0193 (2)	0.0272 (3)	0.0180 (2)	0.0180 (2)	0.00414 (19)	0.0093 (2)
Co3	0.0244 (2)	0.0277 (2)	0.02405 (19)	0.02405 (19)	0.00950 (15)	0.00984 (16)
Co4	0.0248 (3)	0.0318 (3)	0.0196 (2)	0.0196 (2)	0.0078 (2)	0.0074 (2)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\pi^2) * U * (\sin(\theta) / \lambda)^2$ for Isotropic Atoms $T = 2 * (\pi^2) * \sum_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * A^*(i) * A^*(j))$, for Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

=====

Table S5 Geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$) for :

$[\text{Co}_3^{\text{II}} (\text{cinna})_6 (\text{phen})_2]_2$ (1)

C45-C46	1.362 (7)	C40-C41	1.499 (4)
C45-C44	1.382 (6)	C41-C42	1.309 (4)
C45-H45	0.9500	C41-H41	0.9500
C63-C64	1.340 (7)	C42-C43	1.483 (4)
C63-C62	1.377 (5)	C42-H42	0.9500
C63-H63	0.9500	C43-C44	1.362 (5)
C64-C65	1.379 (7)	C43-C48	1.392 (5)
C64-H64	0.9500	C44-H44	0.9500
C65-C66	1.419 (6)	C46-C47	1.348 (6)
C65-H65	0.9500	C46-H46	0.9500
C1-O2	1.221 (3)	C47-C48	1.391 (5)
C1-O1	1.305 (3)	C47-H47	0.9500
C1-C2	1.485 (4)	C48-H48	0.9500
C2-C3	1.322 (4)	C49-O9	1.252 (3)
C2-H2	0.9500	C49-O10	1.264 (3)
C3-C4	1.468 (4)	C49-C50	1.491 (4)
C3-H3	0.9500	C50-C51	1.322 (4)
C4-C5	1.381 (5)	C50-H50	0.9500
C4-C9	1.386 (5)	C51-C52	1.466 (4)
C5-C6	1.380 (6)	C51-H51	0.9500
C5-H5	0.9500	C52-C53	1.373 (5)
C6-C7	1.342 (7)	C52-C57	1.385 (5)
C6-H6	0.9500	C53-C54	1.392 (5)
C7-C8	1.375 (7)	C53-H53	0.9500
C7-H7	0.9500	C54-C55	1.354 (6)
C8-C9	1.389 (5)	C54-H54	0.9500
C8-H8	0.9500	C55-C56	1.372 (6)
C9-H9	0.9500	C55-H55	0.9500
C10-O4	1.257 (3)	C56-C57	1.380 (5)
C10-O3	1.273 (3)	C56-H56	0.9500
C10-C11	1.486 (4)	C57-H57	0.9500
C11-C12	1.327 (4)	C58-O12	1.251 (4)
C11-H11	0.9500	C58-O11	1.292 (4)

C12-C13	1.467	(4)	C58-C59	1.466	(5)
C12-H12	0.9500		C58-Co3	2.514	(3)
C13-C14	1.389	(5)	C59-C60	1.250	(6)
C13-C18	1.398	(5)	C59-H59	0.9500	
C14-C15	1.391	(5)	C60-C61	1.523	(5)
C14-H14	0.9500		C60-H60	0.9500	
C15-C16	1.383	(7)	C61-C62	1.350	(6)
C15-H15	0.9500		C61-C66	1.361	(7)
C16-C17	1.358	(8)	C62-H62	0.9500	
C16-H16	0.9500		C66-H66	0.9500	
C17-C18	1.399	(6)	C67-N3	1.327	(4)
C17-H17	0.9500		C67-C68	1.402	(4)
C18-H18	0.9500		C67-H67	0.9500	
C19-O5	1.261	(3)	C68-C69	1.370	(5)
C19-O6	1.270	(3)	C68-H68	0.9500	
C19-C20	1.488	(4)	C69-C70	1.410	(5)
C20-C21	1.323	(4)	C69-H69	0.9500	
C20-H20	0.9500		C70-C78	1.398	(4)
C21-C22	1.472	(4)	C70-C71	1.445	(5)
C21-H21	0.9500		C71-C72	1.349	(5)
C22-C27	1.382	(4)	C71-H71	0.9500	
C22-C23	1.388	(5)	C72-C73	1.435	(4)
C23-C24	1.385	(5)	C72-H72	0.9500	
C23-H23	0.9500		C73-C74	1.406	(4)
C24-C25	1.370	(6)	C73-C77	1.407	(4)
C24-H24	0.9500		C74-C75	1.365	(5)
C25-C26	1.377	(5)	C74-H74	0.9500	
C25-H25	0.9500		C75-C76	1.402	(4)
C26-C27	1.387	(4)	C75-H75	0.9500	
C26-H26	0.9500		C76-N4	1.323	(4)
C27-H27	0.9500		C76-H76	0.9500	
C28-N1	1.322	(4)	C78-N3	1.363	(4)
C28-C29	1.407	(4)	C78-C77	1.436	(4)
C28-H28	0.9500		C77-N4	1.361	(4)
C29-C30	1.364	(5)	O1-Co1	2.0092	(18)
C29-H29	0.9500		O1-Co2	2.1046	(18)
C30-C31	1.411	(4)	O3-Co1	2.0075	(19)
C30-H30	0.9500		O4-Co2	2.0683	(18)
C31-C39	1.403	(4)	O5-Co2	2.1170	(19)
C31-C32	1.430	(5)	O6-Co1	2.0186	(19)
C32-C33	1.348	(5)	O7-Co4	2.101	(2)
C32-H32	0.9500		O8-Co3	2.016	(2)
C33-C34	1.441	(4)	O9-Co4	2.0541	(19)
C33-H33	0.9500		O10-Co3	2.011	(2)
C34-C38	1.399	(4)	O11-Co4	2.133	(2)
C34-C35	1.409	(5)	O11-Co3	2.1395	(19)
C35-C36	1.375	(5)	O12-Co3	2.221	(2)
C35-H35	0.9500		N1-Co1	2.076	(2)
C36-C37	1.389	(5)	N2-Co1	2.180	(2)
C36-H36	0.9500		N3-Co3	2.106	(2)
C37-N2	1.328	(4)	N4-Co3	2.160	(2)
C37-H37	0.9500		Co2-O4 ⁱ	2.0683	(18)
C39-N1	1.357	(4)	Co2-O1 ⁱ	2.1046	(18)
C39-C38	1.432	(4)	Co2-O5 ⁱ	2.1170	(19)
C38-N2	1.364	(3)	Co4-O9 ⁱⁱ	2.0541	(19)
C40-O7	1.248	(4)	Co4-O7 ⁱⁱ	2.101	(2)
C40-O8	1.262	(4)	Co4-O11 ⁱⁱ	2.133	(2)
C46-C45-C44	121.4	(5)	C53-C52-C51	120.4	(3)
C46-C45-H45	119.3		C57-C52-C51	122.6	(3)
C44-C45-H45	119.3		C52-C53-C54	121.8	(3)
C64-C63-C62	121.3	(5)	C52-C53-H53	119.1	

C64-C63-H63	119.3		C54-C53-H53	119.1	
C62-C63-H63	119.3		C55-C54-C53	120.3	(4)
C63-C64-C65	118.7	(4)	C55-C54-H54	119.9	
C63-C64-H64	120.6		C53-C54-H54	119.9	
C65-C64-H64	120.6		C54-C55-C56	119.1	(3)
C64-C65-C66	119.0	(5)	C54-C55-H55	120.5	
C64-C65-H65	120.5		C56-C55-H55	120.5	
C66-C65-H65	120.5		C55-C56-C57	120.7	(4)
O2-C1-O1	121.7	(2)	C55-C56-H56	119.6	
O2-C1-C2	122.3	(3)	C57-C56-H56	119.6	
O1-C1-C2	115.8	(2)	C56-C57-C52	121.1	(3)
C3-C2-C1	122.6	(3)	C56-C57-H57	119.4	
C3-C2-H2	118.7		C52-C57-H57	119.4	
C1-C2-H2	118.7		O12-C58-O11	119.5	(3)
C2-C3-C4	126.3	(3)	O12-C58-C59	117.1	(3)
C2-C3-H3	116.8		O11-C58-C59	123.1	(3)
C4-C3-H3	116.8		O12-C58-Co3	62.00	(16)
C5-C4-C9	117.8	(3)	O11-C58-Co3	58.33	(14)
C5-C4-C3	119.3	(3)	C59-C58-Co3	165.9	(2)
C9-C4-C3	122.9	(3)	C60-C59-C58	124.2	(4)
C6-C5-C4	121.7	(4)	C60-C59-H59	117.9	
C6-C5-H5	119.2		C58-C59-H59	117.9	
C4-C5-H5	119.2		C59-C60-C61	125.2	(4)
C7-C6-C5	120.0	(4)	C59-C60-H60	117.4	
C7-C6-H6	120.0		C61-C60-H60	117.4	
C5-C6-H6	120.0		C62-C61-C66	117.3	(4)
C6-C7-C8	120.2	(4)	C62-C61-C60	118.0	(4)
C6-C7-H7	119.9		C66-C61-C60	124.7	(4)
C8-C7-H7	119.9		C61-C62-C63	122.3	(5)
C7-C8-C9	120.3	(4)	C61-C62-H62	118.8	
C7-C8-H8	119.9		C63-C62-H62	118.8	
C9-C8-H8	119.9		C61-C66-C65	121.3	(5)
C4-C9-C8	120.0	(4)	C61-C66-H66	119.3	
C4-C9-H9	120.0		C65-C66-H66	119.3	
C8-C9-H9	120.0		N3-C67-C68	122.9	(3)
O4-C10-O3	125.5	(2)	N3-C67-H67	118.5	
O4-C10-C11	116.0	(2)	C68-C67-H67	118.5	
O3-C10-C11	118.5	(2)	C69-C68-C67	118.5	(3)
C12-C11-C10	123.7	(3)	C69-C68-H68	120.7	
C12-C11-H11	118.2		C67-C68-H68	120.7	
C10-C11-H11	118.2		C68-C69-C70	120.2	(3)
C11-C12-C13	126.0	(3)	C68-C69-H69	119.9	
C11-C12-H12	117.0		C70-C69-H69	119.9	
C13-C12-H12	117.0		C78-C70-C69	117.1	(3)
C14-C13-C18	118.6	(3)	C78-C70-C71	118.5	(3)
C14-C13-C12	122.6	(3)	C69-C70-C71	124.3	(3)
C18-C13-C12	118.8	(3)	C72-C71-C70	121.7	(3)
C13-C14-C15	121.0	(4)	C72-C71-H71	119.2	
C13-C14-H14	119.5		C70-C71-H71	119.2	
C15-C14-H14	119.5		C71-C72-C73	120.9	(3)
C16-C15-C14	119.8	(5)	C71-C72-H72	119.5	
C16-C15-H15	120.1		C73-C72-H72	119.5	
C14-C15-H15	120.1		C74-C73-C77	117.3	(3)
C17-C16-C15	119.7	(4)	C74-C73-C72	124.2	(3)
C17-C16-H16	120.2		C77-C73-C72	118.5	(3)
C15-C16-H16	120.2		C75-C74-C73	119.7	(3)
C16-C17-C18	121.6	(4)	C75-C74-H74	120.2	
C16-C17-H17	119.2		C73-C74-H74	120.2	
C18-C17-H17	119.2		C74-C75-C76	119.3	(3)
C13-C18-C17	119.3	(4)	C74-C75-H75	120.3	
C13-C18-H18	120.4		C76-C75-H75	120.3	
C17-C18-H18	120.4		N4-C76-C75	122.7	(3)

O5-C19-O6	124.7	(3)	N4-C76-H76	118.6
O5-C19-C20	117.7	(2)	C75-C76-H76	118.6
O6-C19-C20	117.6	(2)	N3-C78-C70	122.7 (3)
C21-C20-C19	123.0	(3)	N3-C78-C77	117.5 (2)
C21-C20-H20	118.5		C70-C78-C77	119.8 (3)
C19-C20-H20	118.5		N4-C77-C73	122.6 (3)
C20-C21-C22	127.7	(3)	N4-C77-C78	116.9 (3)
C20-C21-H21	116.1		C73-C77-C78	120.6 (3)
C22-C21-H21	116.1		C1-O1-Co1	112.67 (16)
C27-C22-C23	117.2	(3)	C1-O1-Co2	136.60 (17)
C27-C22-C21	122.9	(3)	Co1-O1-Co2	107.90 (8)
C23-C22-C21	119.8	(3)	C10-O3-Co1	116.75 (17)
C24-C23-C22	121.8	(4)	C10-O4-Co2	142.53 (18)
C24-C23-H23	119.1		C19-O5-Co2	131.93 (18)
C22-C23-H23	119.1		C19-O6-Co1	124.34 (17)
C25-C24-C23	120.2	(4)	C40-O7-Co4	134.7 (2)
C25-C24-H24	119.9		C40-O8-Co3	130.44 (19)
C23-C24-H24	119.9		C49-O9-Co4	141.03 (19)
C24-C25-C26	119.0	(3)	C49-O10-Co3	127.81 (18)
C24-C25-H25	120.5		C58-O11-Co4	142.70 (19)
C26-C25-H25	120.5		C58-O11-Co3	90.74 (18)
C25-C26-C27	120.7	(3)	Co4-O11-Co3	109.43 (8)
C25-C26-H26	119.7		C58-O12-Co3	88.17 (17)
C27-C26-H26	119.7		C28-N1-C39	118.8 (2)
C22-C27-C26	121.2	(3)	C28-N1-Co1	125.4 (2)
C22-C27-H27	119.4		C39-N1-Co1	115.80 (18)
C26-C27-H27	119.4		C37-N2-C38	117.5 (3)
N1-C28-C29	122.4	(3)	C37-N2-Co1	129.5 (2)
N1-C28-H28	118.8		C38-N2-Co1	112.85 (19)
C29-C28-H28	118.8		C67-N3-C78	118.4 (3)
C30-C29-C28	119.1	(3)	C67-N3-Co3	127.1 (2)
C30-C29-H29	120.5		C78-N3-Co3	114.47 (18)
C28-C29-H29	120.5		C76-N4-C77	118.4 (3)
C29-C30-C31	120.0	(3)	C76-N4-Co3	128.5 (2)
C29-C30-H30	120.0		C77-N4-Co3	113.12 (18)
C31-C30-H30	120.0		O3-Co1-O1	100.41 (8)
C39-C31-C30	116.9	(3)	O3-Co1-O6	92.21 (8)
C39-C31-C32	118.7	(3)	O1-Co1-O6	108.07 (8)
C30-C31-C32	124.3	(3)	O3-Co1-N1	95.01 (8)
C33-C32-C31	121.6	(3)	O1-Co1-N1	132.52 (8)
C33-C32-H32	119.2		O6-Co1-N1	115.93 (8)
C31-C32-H32	119.2		O3-Co1-N2	170.00 (8)
C32-C33-C34	121.1	(3)	O1-Co1-N2	89.56 (8)
C32-C33-H33	119.4		O6-Co1-N2	85.38 (9)
C34-C33-H33	119.4		N1-Co1-N2	77.44 (9)
C38-C34-C35	117.8	(3)	O4 [±] -Co2-O4	180.0
C38-C34-C33	118.0	(3)	O4 [±] -Co2-O1	88.78 (7)
C35-C34-C33	124.2	(3)	O4-Co2-O1	91.22 (7)
C36-C35-C34	118.7	(3)	O4 [±] -Co2-O1 [±]	91.22 (7)
C36-C35-H35	120.7		O4-Co2-O1 [±]	88.78 (7)
C34-C35-H35	120.7		O1-Co2-O1 [±]	180.00 (5)
C35-C36-C37	119.7	(3)	O4 [±] -Co2-O5 [±]	91.20 (7)
C35-C36-H36	120.1		O4-Co2-O5 [±]	88.80 (7)
C37-C36-H36	120.1		O1-Co2-O5 [±]	90.30 (7)
N2-C37-C36	123.4	(3)	O1 [±] -Co2-O5 [±]	89.70 (8)
N2-C37-H37	118.3		O4 [±] -Co2-O5	88.80 (7)
C36-C37-H37	118.3		O4-Co2-O5	91.20 (7)
N1-C39-C31	122.7	(3)	O1-Co2-O5	89.70 (8)
N1-C39-C38	117.7	(2)	O1 [±] -Co2-O5	90.30 (7)
C31-C39-C38	119.6	(3)	O5 [±] -Co2-O5	180.00 (11)

N2-C38-C34	123.0 (3)	O10-Co3-O8	92.91 (9)
N2-C38-C39	116.1 (3)	O10-Co3-N3	92.74 (9)
C34-C38-C39	120.9 (3)	O8-Co3-N3	94.95 (9)
O7-C40-O8	126.2 (3)	O10-Co3-O11	99.10 (8)
O7-C40-C41	120.3 (3)	O8-Co3-O11	101.12 (8)
O8-C40-C41	113.5 (3)	N3-Co3-O11	159.45 (8)
C42-C41-C40	123.1 (3)	O10-Co3-N4	170.05 (9)
C42-C41-H41	118.4	O8-Co3-N4	91.21 (9)
C40-C41-H41	118.4	N3-Co3-N4	77.88 (9)
C41-C42-C43	126.4 (3)	O11-Co3-N4	88.97 (8)
C41-C42-H42	116.8	O10-Co3-O12	95.18 (9)
C43-C42-H42	116.8	O8-Co3-O12	160.86 (9)
C44-C43-C48	118.3 (3)	N3-Co3-O12	101.94 (9)
C44-C43-C42	119.3 (3)	O11-Co3-O12	60.48 (8)
C48-C43-C42	122.4 (3)	N4-Co3-O12	83.69 (9)
C43-C44-C45	119.9 (4)	O10-Co3-C58	101.30 (9)
C43-C44-H44	120.0	O8-Co3-C58	131.26 (11)
C45-C44-H44	120.0	N3-Co3-C58	130.03 (10)
C47-C46-C45	119.9 (4)	O11-Co3-C58	30.93 (10)
C47-C46-H46	120.0	N4-Co3-C58	82.64 (9)
C45-C46-H46	120.0	O12-Co3-C58	29.83 (10)
C46-C47-C48	119.5 (4)	O9-Co4-O9 ⁱⁱ	180.0
C46-C47-H47	120.3	O9-Co4-O7	91.71 (9)
C48-C47-H47	120.3	O9 ⁱⁱ -Co4-O7	88.29 (9)
C47-C48-C43	121.0 (4)	O9-Co4-O7 ⁱⁱ	88.29 (9)
C47-C48-H48	119.5	O9 ⁱⁱ -Co4-O7 ⁱⁱ	91.71 (9)
C43-C48-H48	119.5	O7-Co4-O7 ⁱⁱ	180.000 (1)
O9-C49-O10	126.3 (3)	O9-Co4-O11 ⁱⁱ	87.61 (8)
O9-C49-C50	118.2 (3)	O9 ⁱⁱ -Co4-O11 ⁱⁱ	92.39 (8)
O10-C49-C50	115.5 (2)	O7-Co4-O11 ⁱⁱ	88.33 (8)
C51-C50-C49	122.0 (3)	O7 ⁱⁱ -Co4-O11 ⁱⁱ	91.67 (8)
C51-C50-H50	119.0	O9-Co4-O11	92.39 (8)
C49-C50-H50	119.0	O9 ⁱⁱ -Co4-O11	87.61 (8)
C50-C51-C52	127.0 (3)	O7-Co4-O11	91.67 (8)
C50-C51-H51	116.5	O7 ⁱⁱ -Co4-O11	88.33 (8)
C52-C51-H51	116.5	O11 ⁱⁱ -Co4-O11	180.00 (9)
C53-C52-C57	117.0 (3)		
C62-C63-C64-C65	0.7 (8)	C31-C39-N1-Co1	-178.0 (2)
C63-C64-C65-C66	-1.8 (8)	C38-C39-N1-Co1	0.9 (3)
O2-C1-C2-C3	6.8 (5)	C36-C37-N2-C38	0.7 (5)
O1-C1-C2-C3	-169.3 (3)	C36-C37-N2-Co1	-173.5 (2)
C1-C2-C3-C4	175.7 (3)	C34-C38-N2-C37	0.2 (4)
C2-C3-C4-C5	-164.9 (4)	C39-C38-N2-C37	-179.0 (3)
C2-C3-C4-C9	14.4 (6)	C34-C38-N2-Co1	175.4 (2)
C9-C4-C5-C6	-2.2 (8)	C39-C38-N2-Co1	-3.8 (3)
C3-C4-C5-C6	177.1 (5)	C68-C67-N3-C78	0.9 (4)
C4-C5-C6-C7	1.6 (10)	C68-C67-N3-Co3	-177.4 (2)
C5-C6-C7-C8	0.5 (10)	C70-C78-N3-C67	-1.7 (4)
C6-C7-C8-C9	-2.0 (10)	C77-C78-N3-C67	177.9 (3)
C5-C4-C9-C8	0.8 (7)	C70-C78-N3-Co3	176.8 (2)
C3-C4-C9-C8	-178.5 (4)	C77-C78-N3-Co3	-3.6 (3)
C7-C8-C9-C4	1.3 (8)	C75-C76-N4-C77	-0.6 (4)
O4-C10-C11-C12	-174.8 (3)	C75-C76-N4-Co3	179.7 (2)
O3-C10-C11-C12	7.0 (4)	C73-C77-N4-C76	1.1 (4)
C10-C11-C12-C13	-176.2 (3)	C78-C77-N4-C76	-178.7 (2)
C11-C12-C13-C14	16.2 (5)	C73-C77-N4-Co3	-179.2 (2)
C11-C12-C13-C18	-165.2 (3)	C78-C77-N4-Co3	1.0 (3)
C18-C13-C14-C15	1.6 (5)	C10-O3-Co1-O1	58.8 (2)
C12-C13-C14-C15	-179.9 (3)	C10-O3-Co1-O6	-50.03 (19)
C13-C14-C15-C16	-0.9 (6)	C10-O3-Co1-N1	-166.30 (19)

C14-C15-C16-C17	0.6 (7)	C10-O3-Co1-N2	-125.8 (5)
C15-C16-C17-C18	-0.9 (7)	C1-O1-Co1-O3	102.40 (19)
C14-C13-C18-C17	-1.8 (5)	Co2-O1-Co1-O3	-61.83 (10)
C12-C13-C18-C17	179.5 (3)	C1-O1-Co1-O6	-161.79 (18)
C16-C17-C18-C13	1.6 (7)	Co2-O1-Co1-O6	33.98 (11)
O5-C19-C20-C21	-173.8 (3)	C1-O1-Co1-N1	-4.4 (2)
O6-C19-C20-C21	6.6 (4)	Co2-O1-Co1-N1	-168.62 (9)
C19-C20-C21-C22	-177.9 (3)	C1-O1-Co1-N2	-76.80 (19)
C20-C21-C22-C27	17.0 (6)	Co2-O1-Co1-N2	118.97 (10)
C20-C21-C22-C23	-166.0 (4)	C19-O6-Co1-O3	111.6 (2)
C27-C22-C23-C24	0.6 (7)	C19-O6-Co1-O1	9.9 (2)
C21-C22-C23-C24	-176.6 (4)	C19-O6-Co1-N1	-151.7 (2)
C22-C23-C24-C25	-0.3 (8)	C19-O6-Co1-N2	-78.1 (2)
C23-C24-C25-C26	0.4 (7)	C28-N1-Co1-O3	-8.5 (2)
C24-C25-C26-C27	-0.7 (6)	C39-N1-Co1-O3	171.19 (18)
C23-C22-C27-C26	-0.9 (5)	C28-N1-Co1-O1	100.6 (2)
C21-C22-C27-C26	176.2 (3)	C39-N1-Co1-O1	-79.8 (2)
C25-C26-C27-C22	1.0 (5)	C28-N1-Co1-O6	-103.4 (2)
N1-C28-C29-C30	-1.1 (4)	C39-N1-Co1-O6	76.3 (2)
C28-C29-C30-C31	2.7 (5)	C28-N1-Co1-N2	178.2 (2)
C29-C30-C31-C39	-2.0 (5)	C39-N1-Co1-N2	-2.18 (18)
C29-C30-C31-C32	178.8 (3)	C37-N2-Co1-O3	136.2 (5)
C39-C31-C32-C33	-1.3 (5)	C38-N2-Co1-O3	-38.3 (6)
C30-C31-C32-C33	177.8 (3)	C37-N2-Co1-O1	-48.3 (3)
C31-C32-C33-C34	0.3 (6)	C38-N2-Co1-O1	137.2 (2)
C32-C33-C34-C38	1.7 (5)	C37-N2-Co1-O6	59.8 (3)
C32-C33-C34-C35	-179.7 (4)	C38-N2-Co1-O6	-114.6 (2)
C38-C34-C35-C36	0.1 (5)	C37-N2-Co1-N1	177.7 (3)
C33-C34-C35-C36	-178.5 (3)	C38-N2-Co1-N1	3.24 (19)
C34-C35-C36-C37	0.7 (5)	C10-O4-Co2-O4 [±]	152 (100)
C35-C36-C37-N2	-1.2 (5)	C10-O4-Co2-O1	-11.5 (3)
C30-C31-C39-N1	-0.2 (4)	C10-O4-Co2-O1 [±]	168.5 (3)
C32-C31-C39-N1	179.1 (3)	C10-O4-Co2-O5 [±]	-101.7 (3)
C30-C31-C39-C38	-179.0 (3)	C10-O4-Co2-O5	78.3 (3)
C32-C31-C39-C38	0.3 (4)	C1-O1-Co2-O4 [±]	61.6 (3)
C35-C34-C38-N2	-0.6 (5)	Co1-O1-Co2-O4 [±]	-139.81 (10)
C33-C34-C38-N2	178.2 (3)	C1-O1-Co2-O4	-118.4 (3)
C35-C34-C38-C39	178.6 (3)	Co1-O1-Co2-O4	40.19 (10)
C33-C34-C38-C39	-2.7 (5)	C1-O1-Co2-O1 [±]	-112 (100)
N1-C39-C38-N2	2.1 (4)	Co1-O1-Co2-O1 [±]	46 (100)
C31-C39-C38-N2	-179.0 (3)	C1-O1-Co2-O5 [±]	-29.6 (3)
N1-C39-C38-C34	-177.1 (3)	Co1-O1-Co2-O5 [±]	129.00 (10)
C31-C39-C38-C34	1.8 (4)	C1-O1-Co2-O5	150.4 (3)
O7-C40-C41-C42	-4.5 (5)	Co1-O1-Co2-O5	-51.00 (10)
O8-C40-C41-C42	175.3 (3)	C19-O5-Co2-O4 [±]	149.6 (2)
C40-C41-C42-C43	177.2 (3)	C19-O5-Co2-O4	-30.4 (2)
C41-C42-C43-C44	164.1 (4)	C19-O5-Co2-O1	60.9 (2)
C41-C42-C43-C48	-15.1 (6)	C19-O5-Co2-O1 [±]	-119.1 (2)
C48-C43-C44-C45	-0.6 (7)	C19-O5-Co2-O5 [±]	-70 (100)
C42-C43-C44-C45	-179.8 (4)	C49-O10-Co3-O8	66.1 (2)
C46-C45-C44-C43	0.7 (8)	C49-O10-Co3-N3	161.2 (2)
C44-C45-C46-C47	-0.8 (8)	C49-O10-Co3-O11	-35.6 (2)
C45-C46-C47-C48	0.7 (7)	C49-O10-Co3-N4	-179.5 (4)
C46-C47-C48-C43	-0.5 (7)	C49-O10-Co3-O12	-96.5 (2)
C44-C43-C48-C47	0.5 (6)	C49-O10-Co3-C58	-67.0 (3)
C42-C43-C48-C47	179.7 (4)	C40-O8-Co3-O10	-78.2 (3)
O9-C49-C50-C51	-0.8 (4)	C40-O8-Co3-N3	-171.2 (3)
O10-C49-C50-C51	178.3 (3)	C40-O8-Co3-O11	21.6 (3)
C49-C50-C51-C52	-174.1 (3)	C40-O8-Co3-N4	110.8 (3)
C50-C51-C52-C53	-169.8 (4)	C40-O8-Co3-O12	36.8 (4)

C50-C51-C52-C57	11.5 (6)	C40-O8-Co3-C58	29.6 (3)
C57-C52-C53-C54	1.0 (7)	C67-N3-Co3-O10	-1.9 (2)
C51-C52-C53-C54	-177.8 (4)	C78-N3-Co3-O10	179.72 (19)
C52-C53-C54-C55	0.1 (8)	C67-N3-Co3-O8	91.2 (2)
C53-C54-C55-C56	-0.7 (9)	C78-N3-Co3-O8	-87.1 (2)
C54-C55-C56-C57	0.3 (8)	C67-N3-Co3-O11	-127.3 (3)
C55-C56-C57-C52	0.8 (8)	C78-N3-Co3-O11	54.4 (3)
C53-C52-C57-C56	-1.5 (7)	C67-N3-Co3-N4	-178.6 (3)
C51-C52-C57-C56	177.3 (4)	C78-N3-Co3-N4	3.06 (19)
O12-C58-C59-C60	-174.7 (4)	C67-N3-Co3-O12	-97.8 (2)
O11-C58-C59-C60	-0.5 (6)	C78-N3-Co3-O12	83.8 (2)
Co3-C58-C59-C60	-92.0 (13)	C67-N3-Co3-C58	-109.2 (2)
C58-C59-C60-C61	176.7 (4)	C78-N3-Co3-C58	72.5 (2)
C59-C60-C61-C62	-165.2 (5)	C58-O11-Co3-O10	-96.82 (17)
C59-C60-C61-C66	15.1 (7)	Co4-O11-Co3-O10	51.19 (11)
C66-C61-C62-C63	-0.6 (8)	C58-O11-Co3-O8	168.37 (17)
C60-C61-C62-C63	179.7 (5)	Co4-O11-Co3-O8	-43.62 (11)
C64-C63-C62-C61	0.6 (9)	C58-O11-Co3-N3	27.6 (3)
C62-C61-C66-C65	-0.5 (8)	Co4-O11-Co3-N3	175.6 (2)
C60-C61-C66-C65	179.2 (5)	C58-O11-Co3-N4	77.34 (17)
C64-C65-C66-C61	1.7 (8)	Co4-O11-Co3-N4	-134.65 (10)
N3-C67-C68-C69	0.0 (5)	C58-O11-Co3-O12	-5.99 (17)
C67-C68-C69-C70	-0.2 (5)	Co4-O11-Co3-O12	142.02 (13)
C68-C69-C70-C78	-0.5 (5)	Co4-O11-Co3-C58	148.0 (2)
C68-C69-C70-C71	-178.8 (3)	C76-N4-Co3-O10	157.9 (4)
C78-C70-C71-C72	-1.0 (5)	C77-N4-Co3-O10	-21.8 (6)
C69-C70-C71-C72	177.2 (3)	C76-N4-Co3-O8	-87.7 (2)
C70-C71-C72-C73	-0.1 (5)	C77-N4-Co3-O8	92.65 (19)
C71-C72-C73-C74	-180.0 (3)	C76-N4-Co3-N3	177.5 (3)
C71-C72-C73-C77	1.9 (5)	C77-N4-Co3-N3	-2.15 (18)
C77-C73-C74-C75	-0.2 (4)	C76-N4-Co3-O11	13.4 (2)
C72-C73-C74-C75	-178.4 (3)	C77-N4-Co3-O11	-166.25 (19)
C73-C74-C75-C76	0.7 (5)	C76-N4-Co3-O12	73.8 (2)
C74-C75-C76-N4	-0.3 (5)	C77-N4-Co3-O12	-105.84 (19)
C69-C70-C78-N3	1.5 (5)	C76-N4-Co3-C58	43.8 (3)
C71-C70-C78-N3	179.9 (3)	C77-N4-Co3-C58	-135.9 (2)
C69-C70-C78-C77	-178.1 (3)	C58-O12-Co3-O10	103.72 (19)
C71-C70-C78-C77	0.3 (4)	C58-O12-Co3-O8	-10.9 (4)
C74-C73-C77-N4	-0.7 (4)	C58-O12-Co3-N3	-162.37 (18)
C72-C73-C77-N4	177.6 (3)	C58-O12-Co3-O11	6.19 (17)
C74-C73-C77-C78	179.1 (3)	C58-O12-Co3-N4	-86.21 (19)
C72-C73-C77-C78	-2.6 (4)	O12-C58-Co3-O10	-80.61 (19)
N3-C78-C77-N4	1.7 (4)	O11-C58-Co3-O10	88.88 (17)
C70-C78-C77-N4	-178.6 (3)	C59-C58-Co3-O10	-170.7 (12)
N3-C78-C77-C73	-178.1 (3)	O12-C58-Co3-O8	175.26 (16)
C70-C78-C77-C73	1.5 (4)	O11-C58-Co3-O8	-15.3 (2)
O2-C1-O1-Co1	-4.7 (4)	C59-C58-Co3-O8	85.2 (13)
C2-C1-O1-Co1	171.46 (19)	O12-C58-Co3-N3	22.8 (2)
O2-C1-O1-Co2	153.2 (2)	O11-C58-Co3-N3	-167.74 (15)
C2-C1-O1-Co2	-30.7 (4)	C59-C58-Co3-N3	-67.3 (13)
O4-C10-O3-Co1	-30.5 (4)	O12-C58-Co3-O11	-169.5 (3)
C11-C10-O3-Co1	147.5 (2)	C59-C58-Co3-O11	100.4 (13)
O3-C10-O4-Co2	5.2 (5)	O12-C58-Co3-N4	90.13 (19)
C11-C10-O4-Co2	-172.8 (2)	O11-C58-Co3-N4	-100.38 (17)
O6-C19-O5-Co2	-22.8 (4)	C59-C58-Co3-N4	0.0 (12)
C20-C19-O5-Co2	157.68 (19)	O11-C58-Co3-O12	169.5 (3)
O5-C19-O6-Co1	-20.4 (4)	C59-C58-Co3-O12	-90.1 (13)
C20-C19-O6-Co1	159.11 (19)	C49-O9-Co4-O9 ⁱⁱ	77 (100)
O8-C40-O7-Co4	30.0 (5)	C49-O9-Co4-O7	-68.3 (3)
C41-C40-O7-Co4	-150.3 (2)	C49-O9-Co4-O7 ⁱⁱ	111.7 (3)

O7-C40-O8-Co3	-11.2 (5)	C49-O9-Co4-O11 ⁱⁱ	-156.5 (3)
C41-C40-O8-Co3	169.00 (19)	C49-O9-Co4-O11	23.5 (3)
O10-C49-O9-Co4	-3.3 (5)	C40-O7-Co4-O9	42.8 (3)
C50-C49-O9-Co4	175.8 (2)	C40-O7-Co4-O9 ⁱⁱ	-137.2 (3)
O9-C49-O10-Co3	10.4 (4)	C40-O7-Co4-O7 ⁱⁱ	-91 (100)
C50-C49-O10-Co3	-168.62 (19)	C40-O7-Co4-O11 ⁱⁱ	130.4 (3)
O12-C58-O11-Co4	-113.8 (3)	C40-O7-Co4-O11	-49.6 (3)
C59-C58-O11-Co4	72.2 (5)	C58-O11-Co4-O9	75.5 (3)
Co3-C58-O11-Co4	-124.5 (3)	Co3-O11-Co4-O9	-43.59 (10)
O12-C58-O11-Co3	10.7 (3)	C58-O11-Co4-O9 ⁱⁱ	-104.5 (3)
C59-C58-O11-Co3	-163.4 (3)	Co3-O11-Co4-O9 ⁱⁱ	136.41 (10)
O11-C58-O12-Co3	-10.3 (3)	C58-O11-Co4-O7	167.2 (3)
C59-C58-O12-Co3	164.1 (3)	Co3-O11-Co4-O7	48.20 (10)
C29-C28-N1-C39	-1.1 (4)	C58-O11-Co4-O7 ⁱⁱ	-12.8 (3)
C29-C28-N1-Co1	178.6 (2)	Co3-O11-Co4-O7 ⁱⁱ	-131.80 (10)
C31-C39-N1-C28	1.7 (4)	C58-O11-Co4-O11 ⁱⁱ	-67 (100)
C38-C39-N1-C28	-179.5 (2)	Co3-O11-Co4-O11 ⁱⁱ	174 (100)

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

Table S5 Hydrogen bond (Å, °) for : [Co₃^{II} (cinna)₆(phen)₂]₂ (1)

<i>D-H</i> ··· <i>A</i>	<i>D-H</i>	<i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D-H</i> ··· <i>A</i>
C2-H2···O4 ⁱ	0.95	2.41	3.154 (4)	135
C3-H3···O2	0.95	2.53	2.853 (4)	100
C12-H12···O3	0.95	2.51	2.831 (3)	100
C21-H21···O6	0.95	2.45	2.801 (4)	101
C28-H28···O10 ⁱⁱⁱ	0.95	2.58	3.084 (4)	114
C42-H42···O7	0.95	2.52	2.846 (4)	100
C51-H51···O9	0.95	2.44	2.783 (3)	101
C60-H60···O11	0.95	2.55	2.875 (4)	100
C68-H68···O5 ^{iv}	0.95	2.45	3.365 (4)	161
C74-H74···O8 ^v	0.95	2.47	3.323 (4)	149

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

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Co₃^{II} (2-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (2)

Crystal Data

Formula	C84 H70 Co3 N4 O18
Formula Weight	1600.23
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	15.6410(4) 14.9698(4) 15.7921(4)
alpha, beta, gamma [deg]	90 95.023(1) 90
V [Ang**3]	3683(17)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.443
Mu(MoKa) [/mm]	0.744
F(000)	1654
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.2, 25.7
Dataset	-19: 19 ; -18: 18 ; -19: 19
Tot., Uniq. Data, R(int)	59037, 5113, 0.070
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3885

Refinement

Nref, Npar	5113, 493
R, wR2, S	0.0410, 0.1046, 1.04
w = ^2^(FO^2^)+(0.0610P)^2^+0.5771P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	0.30, 0.43

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Co₃^{II} (2-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (2)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Co1	0	1	0	0.0121(2)
Co2	-0.02830(3)	1.23522(2)	0.00985(3)	0.0143(1)
O1	0.10586(14)	1.24786(12)	-0.02772(14)	0.0191(6)
O2	0.05740(13)	1.12476(11)	0.02491(13)	0.0158(6)
O3	0.34687(15)	1.01750(14)	0.05343(17)	0.0312(8)
O4	0.07284(13)	0.94644(12)	0.10386(12)	0.0172(6)
O5	-0.08138(14)	1.20384(12)	-0.10609(13)	0.0209(6)
O6	0.28603(19)	1.10602(15)	0.25760(18)	0.0409(9)
O7	-0.10008(13)	1.03638(12)	0.07664(13)	0.0170(6)
O8	-0.12258(14)	1.18523(12)	0.07563(15)	0.0239(7)
O9	-0.32146(15)	1.14870(14)	0.27664(16)	0.0309(8)
N1	-0.07973(16)	1.36524(15)	-0.00005(16)	0.0147(7)
N2	0.02299(16)	1.29434(14)	0.12696(16)	0.0157(7)
C1	0.12036(19)	1.17046(17)	0.00088(18)	0.0156(8)
C2	0.2072(2)	1.13351(18)	0.0157(2)	0.0186(9)
C3	0.2748(2)	1.18842(18)	0.0163(2)	0.0205(9)
C4	0.3657(2)	1.1721(2)	0.0405(2)	0.0227(9)
C5	0.4011(2)	1.0882(2)	0.0615(2)	0.0247(10)

C6	0.4882 (2)	1.0806 (2)	0.0890 (3)	0.0332 (11)
C7	0.5401 (2)	1.1552 (3)	0.0945 (2)	0.0367 (11)
C8	0.5062 (2)	1.2388 (2)	0.0738 (3)	0.0338 (11)
C9	0.4207 (2)	1.2457 (2)	0.0471 (2)	0.0258 (10)
C10	0.3728 (3)	0.9354 (2)	0.0937 (3)	0.0376 (11)
C11	0.09995 (19)	0.87338 (17)	0.13453 (19)	0.0157 (8)
C12	0.1612 (2)	0.87651 (18)	0.2128 (2)	0.0201 (9)
C13	0.1997 (2)	0.95099 (19)	0.23720 (19)	0.0198 (9)
C14	0.2596 (2)	0.9650 (2)	0.3122 (2)	0.0224 (9)
C15	0.3027 (2)	1.0471 (2)	0.3221 (2)	0.0297 (11)
C16	0.3579 (2)	1.0644 (3)	0.3950 (3)	0.0382 (11)
C17	0.3692 (2)	1.0001 (3)	0.4569 (3)	0.0415 (14)
C18	0.3281 (2)	0.9196 (3)	0.4488 (2)	0.0380 (11)
C19	0.2733 (2)	0.9006 (2)	0.3764 (2)	0.0299 (10)
C20	0.3290 (3)	1.1896 (3)	0.2636 (3)	0.0534 (16)
C21	-0.1374 (2)	1.10596 (18)	0.09766 (19)	0.0183 (9)
C22	-0.2078 (2)	1.09832 (19)	0.1558 (2)	0.0206 (9)
C23	-0.2495 (2)	1.02377 (19)	0.16595 (19)	0.0198 (9)
C24	-0.3224 (2)	1.00456 (18)	0.2170 (2)	0.0221 (9)
C25	-0.3586 (2)	1.0666 (2)	0.2703 (2)	0.0236 (9)
C26	-0.4295 (2)	1.0433 (2)	0.3129 (2)	0.0301 (11)
C27	-0.4638 (2)	0.9591 (2)	0.3041 (2)	0.0360 (12)
C28	-0.4292 (3)	0.8965 (2)	0.2525 (3)	0.0375 (13)
C29	-0.3591 (2)	0.9208 (2)	0.2095 (2)	0.0300 (11)
C30	-0.3646 (3)	1.2189 (2)	0.3160 (3)	0.0496 (15)
C31	-0.1298 (2)	1.39938 (18)	-0.0636 (2)	0.0180 (8)
C32	-0.1599 (2)	1.48758 (18)	-0.0639 (2)	0.0198 (9)
C33	-0.1366 (2)	1.54164 (17)	0.0044 (2)	0.0199 (9)
C34	-0.08367 (19)	1.50763 (17)	0.0732 (2)	0.0163 (8)
C35	-0.0558 (2)	1.55835 (18)	0.1475 (2)	0.0206 (9)
C36	-0.0062 (2)	1.52184 (18)	0.21251 (19)	0.0192 (9)
C37	0.02217 (19)	1.43086 (18)	0.20882 (19)	0.0166 (8)
C38	0.0737 (2)	1.38899 (18)	0.27428 (19)	0.0187 (8)
C39	0.0989 (2)	1.30191 (19)	0.26448 (19)	0.0202 (9)
C40	0.0725 (2)	1.25683 (18)	0.1894 (2)	0.0196 (9)
C41	-0.05696 (19)	1.41787 (17)	0.06839 (19)	0.0148 (8)
C42	-0.00274 (19)	1.37982 (16)	0.13618 (19)	0.0142 (8)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Co3^{II} (2-meO-cinna)₆(phen)₂]₂(2)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
H2	0.21540	1.07130	0.02480	0.0220
H3	0.26150	1.24760	-0.00210	0.0250
H6	0.51180	1.02360	0.10410	0.0400
H7	0.59940	1.14930	0.11260	0.0440
H8	0.54170	1.29040	0.07800	0.0400
H9	0.39790	1.30300	0.03240	0.0310
H10A	0.32720	0.89090	0.08270	0.0560
H10B	0.38350	0.94500	0.15510	0.0560
H10C	0.42540	0.91400	0.07100	0.0560
H12	0.17230	0.82370	0.24520	0.0240
H13	0.18720	1.00170	0.20210	0.0240
H16	0.38710	1.12000	0.40150	0.0460
H17	0.40640	1.01180	0.50650	0.0500
H18	0.33680	0.87640	0.49270	0.0460
H19	0.24550	0.84420	0.37060	0.0360
H20A	0.31150	1.22560	0.21310	0.0800
H20B	0.39110	1.17980	0.26720	0.0800
H20C	0.31390	1.22120	0.31460	0.0800
H22	-0.22280	1.14970	0.18650	0.0250
H23	-0.22980	0.97400	0.13570	0.0240
H26	-0.45430	1.08580	0.34820	0.0360
H27	-0.51190	0.94350	0.33390	0.0430
H28	-0.45300	0.83820	0.24650	0.0450
H29	-0.33540	0.87810	0.17360	0.0360
H30A	-0.33060	1.27380	0.31510	0.0750
H30B	-0.37220	1.20270	3/8	0.0750
H30C	-0.42090	1.22880	0.28510	0.0750
H31	-0.14620	1.36250	-0.11120	0.0220
H32	-0.19590	1.50960	-0.11080	0.0240
H33	-0.15610	1.60170	0.00500	0.0240
H35	-0.07260	1.61910	0.15090	0.0250
H36	0.01010	1.55680	0.26150	0.0230
H38	0.09100	1.42060	0.32510	0.0220
H39	0.13390	1.27280	0.30830	0.0240
H40	0.09080	1.19690	0.18270	0.0240

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi} ** 2) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda}) ** 2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Co^{II}₃ (2-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0145 (3)	0.0099 (2)	0.0116 (3)	-0.0002 (2)	-0.0004 (2)	0.0011 (2)
Co2	0.0182 (2)	0.01023 (19)	0.0145 (2)	-0.00047 (15)	0.00091 (17)	-0.00120 (15)
O2	0.0162 (11)	0.0127 (9)	0.0184 (11)	-0.0020 (8)	0.0003 (9)	-0.0012 (8)
N1	0.0144 (12)	0.0161 (11)	0.0136 (12)	-0.0007 (10)	0.0015 (11)	0.0005 (9)
O1	0.0211 (11)	0.0169 (10)	0.0192 (12)	-0.0037 (8)	0.0012 (10)	-0.0003 (8)
O7	0.0184 (11)	0.0165 (10)	0.0166 (10)	0.0001 (8)	0.0037 (9)	0.0027 (8)
N2	0.0200 (13)	0.0122 (10)	0.0153 (12)	-0.0026 (10)	0.0039 (11)	-0.0014 (10)
C42	0.0157 (15)	0.0132 (13)	0.0146 (14)	-0.0027 (11)	0.0063 (13)	0.0003 (11)
O4	0.0208 (11)	0.0159 (10)	0.0140 (10)	0.0012 (8)	-0.0040 (9)	0.0016 (8)
O8	0.0268 (12)	0.0147 (10)	0.0321 (13)	-0.0024 (9)	0.0126 (11)	-0.0003 (9)
O5	0.0289 (12)	0.0141 (10)	0.0187 (11)	0.0026 (9)	-0.0033 (10)	-0.0017 (9)
C37	0.0180 (16)	0.0159 (13)	0.0172 (14)	-0.0044 (12)	0.0082 (13)	-0.0034 (12)
O9	0.0320 (14)	0.0278 (11)	0.0347 (14)	-0.0013 (10)	0.0131 (12)	-0.0047 (11)
C41	0.0172 (15)	0.0118 (12)	0.0165 (14)	-0.0020 (11)	0.0077 (13)	0.0002 (11)
C38	0.0212 (16)	0.0229 (14)	0.0122 (14)	-0.0059 (12)	0.0032 (13)	-0.0041 (11)
C1	0.0200 (16)	0.0142 (13)	0.0120 (14)	0.0000 (12)	-0.0018 (12)	-0.0027 (11)
C32	0.0151 (15)	0.0207 (14)	0.0232 (16)	0.0011 (12)	-0.0003 (13)	0.0058 (13)
C2	0.0201 (16)	0.0179 (14)	0.0177 (15)	0.0015 (12)	0.0004 (13)	-0.0021 (12)
C36	0.0240 (16)	0.0180 (14)	0.0166 (15)	-0.0037 (12)	0.0071 (14)	-0.0061 (12)
C33	0.0184 (16)	0.0131 (13)	0.0289 (17)	-0.0018 (12)	0.0058 (14)	0.0008 (12)
C13	0.0182 (16)	0.0244 (15)	0.0170 (15)	0.0028 (13)	0.0020 (13)	-0.0054 (12)
C31	0.0197 (16)	0.0165 (13)	0.0177 (15)	-0.0019 (12)	0.0006 (13)	-0.0012 (12)
C35	0.0257 (17)	0.0118 (13)	0.0260 (16)	-0.0010 (12)	0.0112 (15)	-0.0033 (12)
C34	0.0153 (15)	0.0132 (13)	0.0215 (16)	-0.0006 (11)	0.0083 (13)	0.0014 (11)

C4	0.0223 (17)	0.0237 (15)	0.0216 (16)	-0.0011 (13)	-0.0002 (14)	0.0021 (13)
C23	0.0186 (16)	0.0242 (14)	0.0164 (15)	0.0030 (12)	0.0005 (13)	0.0009 (13)
C40	0.0285 (18)	0.0146 (14)	0.0156 (15)	0.0022 (12)	0.0018 (14)	0.0009 (11)
C25	0.0234 (17)	0.0247 (15)	0.0226 (16)	0.0047 (13)	0.0016 (14)	0.0054 (13)
C21	0.0208 (16)	0.0189 (14)	0.0148 (15)	-0.0044 (12)	-0.0011 (13)	-0.0014 (11)
C12	0.0236 (17)	0.0209 (15)	0.0160 (15)	0.0038 (12)	0.0026 (14)	0.0003 (12)
C11	0.0152 (15)	0.0188 (15)	0.0135 (14)	-0.0004 (11)	0.0035 (13)	-0.0021 (11)
C39	0.0236 (17)	0.0216 (14)	0.0151 (15)	0.0006 (13)	0.0004 (13)	0.0018 (12)
C24	0.0200 (16)	0.0236 (15)	0.0229 (17)	0.0031 (13)	0.0034 (14)	0.0041 (13)
C22	0.0201 (16)	0.0233 (15)	0.0190 (16)	0.0026 (13)	0.0045 (14)	0.0016 (12)
C14	0.0174 (16)	0.0303 (16)	0.0190 (16)	0.0045 (13)	-0.0012 (13)	-0.0106 (13)
O3	0.0254 (13)	0.0219 (11)	0.0451 (15)	-0.0011 (10)	-0.0040 (12)	0.0061 (11)
C26	0.0273 (19)	0.0369 (18)	0.0275 (18)	0.0068 (15)	0.0097 (16)	0.0057 (15)
C3	0.0232 (17)	0.0190 (14)	0.0187 (15)	-0.0005 (12)	-0.0008 (13)	0.0028 (12)
C8	0.0247 (19)	0.0382 (19)	0.038 (2)	-0.0100 (15)	0.0005 (18)	0.0073 (16)
O6	0.0506 (17)	0.0356 (13)	0.0361 (16)	-0.0215 (12)	0.0021 (14)	-0.0055 (11)
C9	0.0254 (18)	0.0259 (16)	0.0252 (18)	-0.0047 (14)	-0.0022 (16)	0.0082 (13)
C15	0.0208 (18)	0.044 (2)	0.0242 (17)	0.0005 (15)	0.0011 (15)	-0.0119 (15)
C5	0.0227 (17)	0.0243 (15)	0.0271 (18)	-0.0021 (13)	0.0020 (15)	0.0048 (14)
C19	0.0257 (18)	0.0449 (19)	0.0186 (17)	0.0177 (16)	-0.0016 (15)	-0.0073 (15)
C29	0.0278 (19)	0.0245 (16)	0.039 (2)	0.0021 (14)	0.0101 (17)	0.0032 (15)
C7	0.0202 (18)	0.052 (2)	0.037 (2)	-0.0036 (16)	-0.0018 (17)	0.0114 (18)
C18	0.032 (2)	0.057 (2)	0.0234 (18)	0.0243 (19)	-0.0067 (16)	-0.0090 (18)
C27	0.028 (2)	0.042 (2)	0.040 (2)	0.0020 (16)	0.0147 (18)	0.0123 (17)
C28	0.033 (2)	0.0280 (18)	0.053 (3)	-0.0018 (15)	0.013 (2)	0.0102 (17)
C6	0.0235 (19)	0.0368 (18)	0.039 (2)	0.0062 (15)	0.0010 (17)	0.0153 (17)

C17	0.0223 (19)	0.072 (3)	0.029 (2)	0.0120 (19)	-0.0040 (16)	-0.0180 (19)
C16	0.0246 (19)	0.054 (2)	0.036 (2)	-0.0056 (17)	0.0030 (17)	-0.0243 (19)
C10	0.038 (2)	0.0234 (16)	0.052 (2)	0.0034 (15)	0.008 (2)	0.0093 (16)
C30	0.069 (3)	0.0279 (19)	0.056 (3)	-0.0011 (19)	0.028 (3)	-0.0121 (18)
C20	0.065 (3)	0.042 (2)	0.054 (3)	-0.027 (2)	0.010 (3)	-0.013 (2)

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

=====

Table S5 Geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$) for :

$[\text{Co}_3^{\text{II}} (2\text{-meO-cinna})_6(\text{phen})_2]_2 (2)$

Co1-O4	2.075 (2)	C23-H23	0.9500
Co1-O4 ⁱ	2.075 (2)	C40-C39	1.395 (5)
Co1-O2 ⁱ	2.0944 (18)	C40-H40	0.9500
Co1-O2	2.0945 (18)	C25-C26	1.391 (4)
Co1-O7	2.1316 (17)	C25-C24	1.407 (4)
Co1-O7 ⁱ	2.1316 (17)	C21-C22	1.498 (4)
Co2-O5	1.999 (2)	C12-C11	1.496 (5)
Co2-O8	2.0206 (18)	C12-H12	0.9500
Co2-N1	2.107 (2)	C11-O5 ⁱ	1.265 (3)
Co2-O2	2.1288 (19)	C39-H39	0.9500
Co2-N2	2.142 (3)	C24-C29	1.380 (4)
Co2-O1	2.238 (2)	C22-H22	0.9500
O2-C1	1.284 (3)	C14-C19	1.401 (5)
N1-C31	1.320 (4)	C14-C15	1.404 (5)
N1-C41	1.359 (4)	O3-C5	1.355 (4)
O1-C1	1.257 (3)	O3-C10	1.426 (4)
O7-C21	1.253 (3)	C26-C27	1.373 (5)
N2-C40	1.324 (4)	C26-H26	0.9500
N2-C42	1.353 (3)	C3-H3	0.9500
C42-C37	1.405 (4)	C8-C9	1.370 (5)
C42-C41	1.425 (5)	C8-C7	1.387 (5)
O4-C11	1.255 (3)	C8-H8	0.9500
O8-C21	1.264 (3)	O6-C15	1.356 (5)
O5-C11 ⁱ	1.265 (3)	O6-C20	1.420 (4)
C37-C38	1.402 (5)	C9-H9	0.9500
C37-C36	1.435 (4)	C15-C16	1.400 (5)
O9-C25	1.359 (4)	C5-C6	1.399 (5)
O9-C30	1.422 (4)	C19-C18	1.398 (5)
C41-C34	1.411 (4)	C19-H19	0.9500
C38-C39	1.375 (4)	C29-C28	1.388 (5)
C38-H38	0.9500	C29-H29	0.9500
C1-C2	1.466 (4)	C7-C6	1.379 (5)
C32-C33	1.371 (5)	C7-H7	0.9500
C32-C31	1.401 (4)	C18-C17	1.365 (6)
C32-H32	0.9500	C18-H18	0.9500

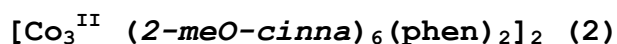
C2-C3	1.338 (4)	C27-C28	1.383 (5)
C2-H2	0.9500	C27-H27	0.9500
C36-C35	1.347 (5)	C28-H28	0.9500
C36-H36	0.9500	C6-H6	0.9500
C33-C34	1.403 (5)	C17-C16	1.374 (6)
C33-H33	0.9500	C17-H17	0.9500
C13-C12	1.309 (4)	C16-H16	0.9500
C13-C14	1.461 (5)	C10-H10A	0.9800
C13-H13	0.9500	C10-H10B	0.9800
C31-H31	0.9500	C10-H10C	0.9800
C35-C34	1.433 (5)	C30-H30A	0.9800
C35-H35	0.9500	C30-H30B	0.9800
C4-C9	1.397 (4)	C30-H30C	0.9800
C4-C5	1.400 (4)	C20-H20A	0.9800
C4-C3	1.460 (5)	C20-H20B	0.9800
C23-C22	1.310 (4)	C20-H20C	0.9800
C23-C24	1.480 (4)		
O4-Co1-O4 ⁱ	180.0	N2-C40-H40	118.7
O4-Co1-O2 ⁱ	90.03 (8)	C39-C40-H40	118.7
O4 ⁱ -Co1-O2 ⁱ	89.97 (8)	O9-C25-C26	123.1 (3)
O4-Co1-O2	89.97 (8)	O9-C25-C24	116.7 (2)
O4 ⁱ -Co1-O2	90.03 (8)	C26-C25-C24	120.3 (3)
O2 ⁱ -Co1-O2	180.0	O7-C21-O8	127.4 (3)
O4-Co1-O7	91.70 (8)	O7-C21-C22	118.9 (2)
O4 ⁱ -Co1-O7	88.31 (8)	O8-C21-C22	113.7 (2)
O2 ⁱ -Co1-O7	90.60 (7)	C13-C12-C11	121.0 (3)
O2-Co1-O7	89.40 (7)	C13-C12-H12	119.5
O4-Co1-O7 ⁱ	88.30 (8)	C11-C12-H12	119.5
O4 ⁱ -Co1-O7 ⁱ	91.70 (8)	O4-C11-O5 ⁱ	126.9 (3)
O2 ⁱ -Co1-O7 ⁱ	89.40 (7)	O4-C11-C12	117.5 (2)
O2-Co1-O7 ⁱ	90.60 (7)	O5 ⁱ -C11-C12	115.6 (3)
O7-Co1-O7 ⁱ	180.0	C38-C39-C40	119.2 (3)
O5-Co2-O8	96.93 (9)	C38-C39-H39	120.4
O5-Co2-N1	91.37 (9)	C40-C39-H39	120.4
O8-Co2-N1	95.12 (8)	C29-C24-C25	117.7 (3)
O5-Co2-O2	97.28 (8)	C29-C24-C23	117.6 (3)
O8-Co2-O2	97.79 (8)	C25-C24-C23	124.6 (3)
N1-Co2-O2	163.45 (9)	C23-C22-C21	122.8 (2)
O5-Co2-N2	169.14 (8)	C23-C22-H22	118.6
O8-Co2-N2	86.79 (9)	C21-C22-H22	118.6
N1-Co2-N2	78.11 (10)	C19-C14-C15	118.7 (3)
O2-Co2-N2	92.29 (9)	C19-C14-C13	122.3 (3)
O5-Co2-O1	95.79 (8)	C15-C14-C13	118.9 (3)
O8-Co2-O1	155.65 (9)	C5-O3-C10	118.7 (3)
N1-Co2-O1	105.25 (8)	C27-C26-C25	120.1 (3)
O2-Co2-O1	59.97 (7)	C27-C26-H26	119.9
N2-Co2-O1	84.55 (8)	C25-C26-H26	119.9
C1-O2-Co1	138.34 (17)	C2-C3-C4	130.5 (3)
C1-O2-Co2	92.57 (15)	C2-C3-H3	114.8
Co1-O2-Co2	114.60 (10)	C4-C3-H3	114.8
C31-N1-C41	118.4 (2)	C9-C8-C7	118.9 (3)
C31-N1-Co2	127.7 (2)	C9-C8-H8	120.6
C41-N1-Co2	113.9 (2)	C7-C8-H8	120.6
C1-O1-Co2	88.33 (16)	C15-O6-C20	117.7 (3)
C21-O7-Co1	138.17 (17)	C8-C9-C4	122.8 (3)
C40-N2-C42	118.8 (3)	C8-C9-H9	118.6
C40-N2-Co2	128.16 (19)	C4-C9-H9	118.6
C42-N2-Co2	113.0 (2)	O6-C15-C16	124.1 (3)
N2-C42-C37	122.6 (3)	O6-C15-C14	115.3 (3)
N2-C42-C41	117.4 (3)	C16-C15-C14	120.6 (4)
C37-C42-C41	120.0 (2)	O3-C5-C6	123.3 (3)
C11-O4-Co1	141.78 (19)	O3-C5-C4	116.6 (3)
C21-O8-Co2	130.45 (18)	C6-C5-C4	120.1 (3)

C11 ⁱ -O5-Co2	127.17 (19)	C18-C19-C14	119.7 (3)
C38-C37-C42	117.3 (2)	C18-C19-H19	120.2
C38-C37-C36	123.7 (3)	C14-C19-H19	120.2
C42-C37-C36	119.0 (3)	C24-C29-C28	122.4 (3)
C25-O9-C30	118.9 (2)	C24-C29-H29	118.8
N1-C41-C34	122.5 (3)	C28-C29-H29	118.8
N1-C41-C42	117.6 (2)	C6-C7-C8	120.4 (3)
C34-C41-C42	120.0 (3)	C6-C7-H7	119.8
C39-C38-C37	119.5 (3)	C8-C7-H7	119.8
C39-C38-H38	120.2	C17-C18-C19	120.5 (4)
C37-C38-H38	120.2	C17-C18-H18	119.8
O1-C1-O2	118.6 (3)	C19-C18-H18	119.8
O1-C1-C2	122.7 (3)	C26-C27-C28	120.9 (3)
O2-C1-C2	118.4 (2)	C26-C27-H27	119.6
C33-C32-C31	119.2 (3)	C28-C27-H27	119.6
C33-C32-H32	120.4	C27-C28-C29	118.6 (3)
C31-C32-H32	120.4	C27-C28-H28	120.7
C3-C2-C1	119.3 (3)	C29-C28-H28	120.7
C3-C2-H2	120.3	C7-C6-C5	120.3 (3)
C1-C2-H2	120.3	C7-C6-H6	119.8
C35-C36-C37	120.9 (3)	C5-C6-H6	119.8
C35-C36-H36	119.5	C18-C17-C16	121.4 (4)
C37-C36-H36	119.5	C18-C17-H17	119.3
C32-C33-C34	119.5 (2)	C16-C17-H17	119.3
C32-C33-H33	120.2	C17-C16-C15	119.1 (4)
C34-C33-H33	120.2	C17-C16-H16	120.4
C12-C13-C14	127.4 (3)	C15-C16-H16	120.4
C12-C13-H13	116.3	O3-C10-H10A	109.5
C14-C13-H13	116.3	O3-C10-H10B	109.5
N1-C31-C32	122.9 (3)	H10A-C10-H10B	109.5
N1-C31-H31	118.5	O3-C10-H10C	109.5
C32-C31-H31	118.5	H10A-C10-H10C	109.5
C36-C35-C34	121.5 (2)	H10B-C10-H10C	109.5
C36-C35-H35	119.2	O9-C30-H30A	109.5
C34-C35-H35	119.2	O9-C30-H30B	109.5
C33-C34-C41	117.4 (3)	H30A-C30-H30B	109.5
C33-C34-C35	124.0 (2)	O9-C30-H30C	109.5
C41-C34-C35	118.6 (3)	H30A-C30-H30C	109.5
C9-C4-C5	117.5 (3)	H30B-C30-H30C	109.5
C9-C4-C3	117.8 (3)	O6-C20-H20A	109.5
C5-C4-C3	124.6 (3)	O6-C20-H20B	109.5
C22-C23-C24	130.4 (3)	H20A-C20-H20B	109.5
C22-C23-H23	114.8	O6-C20-H20C	109.5
C24-C23-H23	114.8	H20A-C20-H20C	109.5
N2-C40-C39	122.5 (3)	H20B-C20-H20C	109.5
C40-N2-C42-C37	1.0 (4)	C13-C12-C11-O4	-14.9 (4)
Co2-N2-C42-C37	178.98 (19)	C13-C12-C11-O5 ⁱ	164.8 (3)
C40-N2-C42-C41	-179.2 (2)	C37-C38-C39-C40	-0.1 (4)
Co2-N2-C42-C41	-1.2 (3)	N2-C40-C39-C38	-0.8 (4)
N2-C42-C37-C38	-1.9 (4)	O9-C25-C24-C29	-180.0 (3)
C41-C42-C37-C38	178.4 (2)	C26-C25-C24-C29	-0.6 (5)
N2-C42-C37-C36	178.4 (2)	O9-C25-C24-C23	-2.1 (5)
C41-C42-C37-C36	-1.4 (4)	C26-C25-C24-C23	177.2 (3)
C31-N1-C41-C34	-1.1 (4)	C22-C23-C24-C29	174.0 (4)
Co2-N1-C41-C34	178.88 (19)	C22-C23-C24-C25	-3.8 (6)
C31-N1-C41-C42	-179.9 (2)	C24-C23-C22-C21	-177.1 (3)
Co2-N1-C41-C42	0.1 (3)	O7-C21-C22-C23	-20.7 (5)
N2-C42-C41-N1	0.8 (3)	O8-C21-C22-C23	159.6 (3)
C37-C42-C41-N1	-179.4 (2)	C12-C13-C14-C19	-10.4 (5)
N2-C42-C41-C34	-178.0 (2)	C12-C13-C14-C15	172.0 (3)
C37-C42-C41-C34	1.8 (4)	O9-C25-C26-C27	-179.7 (3)
C42-C37-C38-C39	1.3 (4)	C24-C25-C26-C27	1.0 (6)
C36-C37-C38-C39	-179.0 (3)	C1-C2-C3-C4	170.5 (3)

Co2-O1-C1-O2	7.1 (3)	C9-C4-C3-C2	-170.4 (3)
Co2-O1-C1-C2	-166.7 (3)	C5-C4-C3-C2	6.6 (6)
Co1-O2-C1-O1	125.2 (3)	C7-C8-C9-C4	0.6 (6)
Co2-O2-C1-O1	-7.5 (3)	C5-C4-C9-C8	-0.8 (5)
Co1-O2-C1-C2	-60.7 (4)	C3-C4-C9-C8	176.4 (3)
Co2-O2-C1-C2	166.6 (2)	C20-O6-C15-C16	1.6 (5)
O1-C1-C2-C3	14.4 (5)	C20-O6-C15-C14	-178.9 (3)
O2-C1-C2-C3	-159.5 (3)	C19-C14-C15-O6	-179.8 (3)
C38-C37-C36-C35	-180.0 (3)	C13-C14-C15-O6	-2.2 (4)
C42-C37-C36-C35	-0.3 (4)	C19-C14-C15-C16	-0.4 (4)
C31-C32-C33-C34	-0.3 (4)	C13-C14-C15-C16	177.2 (3)
C41-N1-C31-C32	0.6 (4)	C10-O3-C5-C6	15.9 (5)
Co2-N1-C31-C32	-179.36 (19)	C10-O3-C5-C4	-164.0 (3)
C33-C32-C31-N1	0.1 (4)	C9-C4-C5-O3	-179.0 (3)
C37-C36-C35-C34	1.5 (4)	C3-C4-C5-O3	4.0 (5)
C32-C33-C34-C41	-0.1 (4)	C9-C4-C5-C6	1.0 (5)
C32-C33-C34-C35	-179.9 (3)	C3-C4-C5-C6	-176.0 (3)
N1-C41-C34-C33	0.8 (4)	C15-C14-C19-C18	0.9 (4)
C42-C41-C34-C33	179.6 (2)	C13-C14-C19-C18	-176.6 (3)
N1-C41-C34-C35	-179.3 (2)	C25-C24-C29-C28	-0.1 (6)
C42-C41-C34-C35	-0.5 (4)	C23-C24-C29-C28	-178.1 (4)
C36-C35-C34-C33	178.7 (3)	C9-C8-C7-C6	-0.6 (6)
C36-C35-C34-C41	-1.1 (4)	C14-C19-C18-C17	-0.9 (5)
C42-N2-C40-C39	0.3 (4)	C25-C26-C27-C28	-0.6 (6)
Co2-N2-C40-C39	-177.2 (2)	C26-C27-C28-C29	-0.1 (6)
C30-O9-C25-C26	-11.3 (5)	C24-C29-C28-C27	0.5 (6)
C30-O9-C25-C24	168.0 (4)	C8-C7-C6-C5	0.8 (6)
Co1-O7-C21-O8	-0.5 (6)	O3-C5-C6-C7	179.0 (3)
Co1-O7-C21-C22	179.8 (2)	C4-C5-C6-C7	-1.0 (5)
Co2-O8-C21-O7	-7.1 (6)	C19-C18-C17-C16	0.3 (5)
Co2-O8-C21-C22	172.6 (2)	C18-C17-C16-C15	0.2 (5)
C14-C13-C12-C11	179.0 (3)	O6-C15-C16-C17	179.2 (3)
Co1-O4-C11-O5 ⁱ	-5.9 (5)	C14-C15-C16-C17	-0.2 (5)
Co1-O4-C11-C12	173.75 (19)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y+2, -z$

Table S5 Hydrogen bond (Å, °) for :



D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C2-H2...O3	0.9500	2.2200	2.813 (4)	120.00
C3-H3...O1	0.9500	2.4300	2.817 (4)	104.00
C13-H13...O4	0.9500	2.4100	2.765 (4)	102.00
C13-H13...O6	0.9500	2.3100	2.690 (4)	103.00
C22-H22...O9	0.9500	2.1900	2.822 (4)	123.00
C23-H23...O7	0.9500	2.4900	2.840 (4)	102.00
C31-H31...O5	0.9500	2.5800	3.112 (3)	116.00
C33-H33...O1 ⁱⁱ	0.9500	2.4000	3.204 (3)	142.00
C38-H38...O7 ⁱⁱⁱ	0.9500	2.3200	3.227 (3)	159.00

Symmetry codes: (ii) $-x, -y+3, -z$; (iii) $-x, y+1/2, -z+1/2$

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Co₃^{II} (3-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (3)

Crystal Data				
Formula	C84	H70	Co3	N4 O18
Formula Weight	1600.23			
Crystal System	Monoclinic			
Space group	P21/c (No. 14)			
a, b, c [Angstrom]	16.1222(6)	14.8381(6)	31.3247(14)	
alpha, beta, gamma [deg]	90	94.894(4)	90	
V [Ang**3]	7466.3(5)			
Z	4			
D(calc) [g/cm**3]	1.424			
Mu(MoKa) [/mm]	0.734			
F(000)	3308			
Crystal Size [mm]	0.10 x	0.10 x	0.10	
Data Collection				
Temperature (K)	100			
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073			
Theta Min-Max [Deg]	2.9, 25.0			
Dataset	-19: 19 ; -16: 17 ; -37: 37			
Tot., Uniq. Data, R(int)	130081, 13167, 0.148			
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	8857			
Refinement				
Nref, Npar	13167, 982			
R, wR2, S	0.0764, 0.1858, 1.08			
w == P = 0.33333FO^2^ + 0.66667FC^2^				
Max. and Av. Shift/Error	0.43, 0.01			
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Anq^3]	1.09, 1.93			

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Co₃^{II} (3-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (3)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Co1	0.01758(4)	0.67993(5)	0.22276(3)	0.0224(3)
Co2	-0.00167(4)	0.44948(5)	0.24245(3)	0.0202(2)
Co3	-0.00539(4)	0.22027(5)	0.26128(3)	0.0233(3)
O1	-0.0678(2)	0.2722(3)	0.30968(13)	0.0315(16)
O2	-0.0830(2)	0.4162(3)	0.28862(14)	0.0306(14)
O3	-0.2950(4)	0.6293(7)	0.4513(2)	0.097(4)
O4	0.1080(2)	0.2523(3)	0.28847(14)	0.0297(14)
O5	0.0947(2)	0.4023(3)	0.28508(13)	0.0249(12)
O6	0.3714(3)	0.6357(4)	0.44319(16)	0.0500(19)
O7	0.0189(2)	0.5790(3)	0.26730(12)	0.0261(12)
O8	-0.0267(2)	0.6978(2)	0.29893(13)	0.0255(12)

O9	0.0757 (3)	0.3351 (3)	0.46488 (18)	0.0556 (19)
O10	0.0372 (3)	0.2060 (3)	0.19035 (16)	0.0390 (16)
O11	-0.0242 (2)	0.3221 (2)	0.21541 (12)	0.0222 (11)
O12	0.0328 (4)	0.3028 (5)	-0.0403 (3)	0.088 (3)
O13	0.0800 (2)	0.4767 (3)	0.19648 (12)	0.0254 (12)
O14	0.0864 (2)	0.6227 (3)	0.17850 (13)	0.0294 (14)
O15	0.3111 (3)	0.3587 (4)	0.02194 (15)	0.0499 (17)
O16	-0.0963 (2)	0.6527 (3)	0.19513 (14)	0.0301 (14)
O17	-0.0997 (2)	0.5017 (3)	0.20253 (13)	0.0251 (12)
O18	-0.4404 (3)	0.3042 (4)	0.06420 (16)	0.0547 (19)
N1	0.0074 (3)	0.0887 (3)	0.28507 (15)	0.0239 (16)
N2	-0.1219 (3)	0.1618 (3)	0.23838 (16)	0.0263 (17)
N3	0.1302 (3)	0.7354 (3)	0.25332 (15)	0.0213 (16)
N4	0.0100 (3)	0.8132 (3)	0.20199 (15)	0.0204 (14)
C1	-0.0967 (3)	0.3497 (5)	0.3126 (2)	0.030 (2)
C2	-0.1556 (6)	0.3540 (8)	0.3479 (3)	0.085 (4)
C3	-0.1785 (6)	0.4286 (7)	0.3631 (3)	0.094 (5)
C4	-0.2367 (6)	0.4279 (10)	0.3971 (3)	0.131 (7)
C5	-0.2471 (5)	0.5156 (11)	0.4094 (3)	0.114 (7)
C6	-0.2943 (5)	0.5406 (10)	0.4421 (3)	0.091 (6)
C7	-0.3378 (4)	0.4734 (7)	0.4625 (2)	0.069 (4)
C8	-0.3326 (5)	0.3840 (8)	0.4501 (3)	0.081 (4)
C9	-0.2811 (5)	0.3621 (9)	0.4174 (3)	0.102 (5)
C10	-0.3321 (6)	0.6556 (8)	0.4885 (3)	0.084 (4)
C11	0.1289 (3)	0.3322 (4)	0.29930 (18)	0.0215 (17)
C12	0.2012 (3)	0.3385 (4)	0.33160 (19)	0.0251 (19)
C13	0.2202 (4)	0.4150 (5)	0.3509 (2)	0.032 (2)
C14	0.2921 (3)	0.4379 (4)	0.38157 (19)	0.0291 (19)
C15	0.2948 (4)	0.5234 (5)	0.3987 (2)	0.036 (2)
C16	0.3637 (4)	0.5520 (5)	0.4252 (2)	0.039 (2)
C17	0.4297 (4)	0.4932 (5)	0.4342 (2)	0.039 (2)
C18	0.4262 (4)	0.4071 (5)	0.4184 (2)	0.037 (2)
C19	0.3570 (4)	0.3782 (5)	0.3918 (2)	0.032 (2)
C20	0.3008 (5)	0.6939 (6)	0.4380 (3)	0.060 (3)
C21	-0.0008 (3)	0.6200 (4)	0.30123 (19)	0.0209 (19)
C22	0.0163 (3)	0.5708 (4)	0.34173 (18)	0.0228 (17)
C23	0.0271 (3)	0.6104 (4)	0.37964 (18)	0.0244 (17)
C24	0.0523 (3)	0.5641 (4)	0.41987 (19)	0.0269 (19)
C25	0.0493 (4)	0.4698 (4)	0.4221 (2)	0.033 (2)
C26	0.0779 (4)	0.4262 (5)	0.4595 (2)	0.042 (3)
C27	0.1103 (4)	0.4760 (5)	0.4945 (2)	0.046 (3)
C28	0.1121 (4)	0.5674 (5)	0.4926 (2)	0.045 (3)
C29	0.0827 (4)	0.6128 (5)	0.4556 (2)	0.033 (2)
C30	0.0343 (5)	0.2845 (5)	0.4309 (3)	0.060 (3)
C31	0.0029 (4)	0.2800 (4)	0.18346 (18)	0.0253 (19)
C32	-0.0183 (5)	0.3280 (7)	0.1410 (2)	0.079 (4)
C33	-0.0081 (6)	0.2935 (7)	0.1037 (3)	0.088 (5)
C34	-0.0329 (6)	0.3456 (9)	0.0647 (4)	0.098 (5)
C35	0.0048 (6)	0.3098 (9)	0.0308 (4)	0.102 (5)
C36	-0.0107 (5)	0.3415 (7)	-0.0104 (3)	0.071 (4)
C37	-0.0674 (5)	0.4137 (6)	-0.0165 (3)	0.055 (3)
C38	-0.1075 (5)	0.4491 (7)	0.0162 (3)	0.063 (3)
C39	-0.0907 (5)	0.4156 (8)	0.0580 (3)	0.084 (4)

C40	0.0155 (7)	0.3338 (7)	-0.0826 (3)	0.084 (4)
C41	0.1030 (3)	0.5405 (4)	0.17395 (18)	0.0223 (17)
C42	0.1543 (3)	0.5151 (4)	0.13865 (18)	0.0235 (17)
C43	0.2013 (3)	0.5725 (4)	0.11880 (19)	0.0266 (19)
C44	0.2513 (4)	0.5515 (4)	0.0829 (2)	0.032 (2)
C45	0.2626 (4)	0.4640 (5)	0.0689 (2)	0.034 (2)
C46	0.3047 (4)	0.4480 (5)	0.0331 (2)	0.037 (2)
C47	0.3378 (4)	0.5179 (5)	0.0107 (2)	0.046 (3)
C48	0.3281 (4)	0.6041 (6)	0.0252 (2)	0.049 (3)
C49	0.2862 (4)	0.6226 (5)	0.0610 (2)	0.042 (3)
C50	0.3505 (5)	0.3373 (6)	-0.0163 (2)	0.061 (3)
C51	-0.1290 (3)	0.5760 (4)	0.18927 (19)	0.0235 (17)
C52	-0.2109 (3)	0.5746 (4)	0.16380 (19)	0.0257 (19)
C53	-0.2464 (3)	0.4992 (4)	0.14949 (19)	0.0253 (19)
C54	-0.3273 (3)	0.4867 (4)	0.12484 (19)	0.0278 (19)
C55	-0.3436 (4)	0.4024 (5)	0.10654 (19)	0.031 (2)
C56	-0.4199 (4)	0.3850 (5)	0.0832 (2)	0.042 (3)
C57	-0.4794 (4)	0.4520 (6)	0.0787 (2)	0.048 (3)
C58	-0.4638 (4)	0.5352 (6)	0.0969 (2)	0.044 (3)
C59	-0.3877 (3)	0.5543 (5)	0.1205 (2)	0.033 (2)
C60	-0.3808 (5)	0.2338 (6)	0.0694 (3)	0.064 (3)
C61	-0.1873 (3)	0.2008 (4)	0.21739 (19)	0.0260 (19)
C62	-0.2633 (4)	0.1572 (4)	0.2087 (2)	0.030 (2)
C63	-0.2716 (3)	0.0682 (4)	0.22063 (19)	0.027 (2)
C64	-0.2029 (3)	0.0236 (4)	0.24115 (19)	0.0249 (17)
C65	-0.2034 (4)	-0.0690 (4)	0.2535 (2)	0.0279 (19)
C66	-0.1366 (4)	-0.1075 (4)	0.2748 (2)	0.030 (2)
C67	-0.0630 (4)	-0.0561 (4)	0.28679 (18)	0.0250 (17)
C68	0.0072 (4)	-0.0909 (4)	0.31185 (18)	0.0253 (17)
C69	0.0727 (4)	-0.0358 (4)	0.32254 (18)	0.0265 (17)
C70	0.0717 (3)	0.0541 (4)	0.30886 (18)	0.0245 (17)
C71	-0.1304 (3)	0.0742 (4)	0.25017 (18)	0.0227 (17)
C72	-0.0599 (3)	0.0347 (4)	0.27483 (18)	0.0221 (17)
C73	0.1879 (3)	0.6958 (4)	0.27977 (19)	0.0234 (17)
C74	0.2590 (3)	0.7408 (4)	0.29719 (19)	0.0246 (19)
C75	0.2717 (3)	0.8291 (4)	0.28640 (18)	0.0222 (17)
C76	0.2114 (3)	0.8730 (4)	0.25902 (18)	0.0198 (17)
C77	0.2169 (3)	0.9656 (4)	0.2470 (2)	0.0262 (19)
C78	0.1557 (3)	1.0053 (4)	0.22172 (19)	0.0245 (19)
C79	0.0835 (3)	0.9568 (3)	0.20529 (18)	0.0200 (17)
C80	0.0173 (3)	0.9947 (4)	0.17917 (18)	0.0233 (17)
C81	-0.0502 (4)	0.9419 (4)	0.16566 (19)	0.0256 (17)
C82	-0.0515 (3)	0.8517 (4)	0.17786 (18)	0.0228 (17)
C83	0.0760 (3)	0.8655 (3)	0.21567 (19)	0.0201 (17)
C84	0.1418 (3)	0.8233 (4)	0.24325 (18)	0.0202 (17)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Co₃^{II} (3-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (3)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
H2	-0.17600	0.29940	0.35890	0.1020
H3	-0.15840	0.48390	0.35280	0.1120
H5	-0.22030	0.56160	0.39450	0.1370
H7	-0.37110	0.48930	0.48490	0.0820
H8	-0.36300	0.33850	0.46340	0.0970
H9	-0.27660	0.30090	0.40890	0.1230
H10A	-0.32700	0.72100	0.49210	0.1270
H10B	-0.30390	0.62520	0.51350	0.1270
H10C	-0.39110	0.63870	0.48570	0.1270
H12	0.23410	0.28650	0.33840	0.0300
H13	0.18220	0.46290	0.34420	0.0380
H17	0.47780	0.51280	0.45130	0.0460
H18	0.47090	0.36670	0.42560	0.0450
H19	0.35460	0.31840	0.38080	0.0380
H20A	0.31450	0.75180	0.45190	0.0900
H20B	0.25400	0.66610	0.45120	0.0900
H20C	0.28540	0.70360	0.40740	0.0900
H22	0.01990	0.50690	0.34060	0.0270
H23	0.01770	0.67360	0.38080	0.0290
H25	0.02760	0.43600	0.39790	0.0400
H27	0.13140	0.44600	0.52000	0.0550
H28	0.13380	0.60080	0.51690	0.0530
H29	0.08340	0.67680	0.45490	0.0400
H30A	0.03660	0.22020	0.43810	0.0900
H30B	0.06170	0.29460	0.40450	0.0900
H30C	-0.02400	0.30370	0.42650	0.0900
H32	-0.04060	0.38720	0.14180	0.0950
H32A	0.24940	0.56330	0.39240	0.0440
H33	0.01530	0.23500	0.10160	0.1060
H35	0.04300	0.26150	0.03600	0.1220
H37	-0.07800	0.43850	-0.04440	0.0660
H38	-0.14670	0.49640	0.01080	0.0760
H39	-0.11790	0.43980	0.08110	0.1010
H40A	0.05030	0.30120	-0.10160	0.1250
H40B	0.02750	0.39840	-0.08380	0.1250
H40C	-0.04330	0.32330	-0.09180	0.1250
H42	0.15360	0.45390	0.12970	0.0280
H43	0.20270	0.63300	0.12870	0.0320
H45	0.24120	0.41490	0.08400	0.0400
H47	0.36650	0.50650	-0.01400	0.0550
H48	0.35080	0.65270	0.01020	0.0590
H49	0.28110	0.68290	0.07070	0.0500
H50A	0.35010	0.27190	-0.02060	0.0910
H50B	0.40820	0.35900	-0.01340	0.0910
H50C	0.32020	0.36650	-0.04100	0.0910
H52	-0.23890	0.63000	0.15760	0.0310
H53	-0.21550	0.44570	0.15600	0.0300
H55	-0.30260	0.35640	0.10990	0.0370
H57	-0.53130	0.44060	0.06300	0.0570

H58	-0.50520	0.58080	0.09340	0.0530
H59	-0.37770	0.61180	0.13330	0.0400
H60A	-0.40290	0.17970	0.05450	0.0950
H60B	-0.36910	0.22050	0.10000	0.0950
H60C	-0.32940	0.25250	0.05740	0.0950
H61	-0.18200	0.26120	0.20790	0.0310
H62	-0.30930	0.18840	0.19460	0.0360
H63	-0.32320	0.03780	0.21500	0.0330
H65	-0.25200	-0.10420	0.24650	0.0330
H66	-0.13820	-0.16960	0.28200	0.0350
H68	0.00830	-0.15200	0.32100	0.0300
H69	0.11980	-0.05840	0.33950	0.0320
H70	0.11840	0.09130	0.31680	0.0290
H73	0.18050	0.63430	0.28710	0.0280
H74	0.29840	0.71050	0.31640	0.0290
H75	0.32070	0.86000	0.29730	0.0270
H77	0.26450	0.99970	0.25690	0.0310
H78	0.16070	1.06720	0.21470	0.0290
H80	0.01910	1.05630	0.17090	0.0280
H81	-0.09550	0.96680	0.14810	0.0310
H82	-0.09860	0.81620	0.16850	0.0270

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms

Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Co₃^{II} (3-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (3)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0185 (4)	0.0138 (4)	0.0341 (5)	-0.0008 (3)	-0.0022 (3)	0.0011 (3)
Co2	0.0154 (4)	0.0168 (4)	0.0273 (4)	0.0016 (3)	-0.0043 (3)	-0.0012 (3)
Co3	0.0179 (4)	0.0203 (4)	0.0311 (5)	-0.0021 (3)	-0.0009 (3)	0.0078 (3)
O11	0.0190 (19)	0.016 (2)	0.031 (2)	-0.0004 (15)	-0.0009 (17)	0.0013 (17)
O10	0.025 (2)	0.027 (3)	0.066 (3)	-0.0009 (19)	0.009 (2)	-0.019 (2)
O4	0.017 (2)	0.026 (2)	0.045 (3)	-0.0008 (17)	-0.0030 (18)	0.013 (2)
O1	0.025 (2)	0.036 (3)	0.034 (3)	-0.0005 (19)	0.0062 (18)	0.006 (2)
O16	0.026 (2)	0.017 (2)	0.045 (3)	-0.0050 (17)	-0.0098 (19)	0.0018 (19)
O7	0.029 (2)	0.023 (2)	0.026 (2)	-0.0042 (17)	0.0013 (18)	-0.0058 (18)
O14	0.032 (2)	0.017 (2)	0.039 (3)	0.0004 (17)	0.0028 (19)	-0.0018 (18)
O2	0.023 (2)	0.029 (2)	0.039 (3)	0.0064 (18)	-0.0012 (19)	-0.007 (2)
O13	0.025 (2)	0.025 (2)	0.026 (2)	0.0043 (17)	0.0008 (17)	0.0004 (18)
O17	0.019 (2)	0.020 (2)	0.035 (2)	0.0040 (16)	-0.0051 (17)	-0.0026 (18)
O5	0.019 (2)	0.024 (2)	0.031 (2)	0.0026 (17)	-0.0025 (17)	-0.0013 (18)
O8	0.025 (2)	0.017 (2)	0.033 (2)	-0.0009 (17)	-0.0055 (17)	0.0042 (17)
O15	0.057 (3)	0.058 (3)	0.037 (3)	0.018 (3)	0.018 (2)	0.010 (2)
O3	0.047 (4)	0.193 (9)	0.053 (4)	-0.002 (5)	0.016 (3)	0.019 (5)
O9	0.063 (3)	0.042 (3)	0.061 (4)	0.009 (3)	0.000 (3)	0.024 (3)
O6	0.030 (3)	0.066 (4)	0.053 (3)	0.001 (2)	-0.003 (2)	-0.026 (3)
O12	0.061 (4)	0.093 (5)	0.110 (6)	0.016 (4)	0.004 (4)	0.037 (5)
O18	0.035 (3)	0.086 (4)	0.043 (3)	-0.029 (3)	0.003 (2)	-0.027 (3)
N1	0.018 (2)	0.025 (3)	0.029 (3)	-0.002 (2)	0.003 (2)	0.002 (2)
N2	0.022 (3)	0.027 (3)	0.030 (3)	0.000 (2)	0.003 (2)	0.005 (2)
N3	0.020 (2)	0.018 (3)	0.026 (3)	-0.0006 (19)	0.003 (2)	-0.002 (2)
N4	0.018 (2)	0.018 (2)	0.025 (3)	-0.0005 (19)	0.0015 (19)	0.003 (2)

C35	0.049 (6)	0.136 (11)	0.115 (10)	-0.028 (6)	-0.022 (6)	0.094 (9)
C8	0.035 (4)	0.164 (11)	0.041 (5)	0.040 (6)	-0.012 (4)	-0.033 (6)
C34	0.041 (5)	0.154 (11)	0.091 (8)	-0.050 (6)	-0.048 (6)	0.095 (8)
C3	0.111 (9)	0.072 (7)	0.085 (8)	-0.037 (7)	-0.066 (7)	0.042 (6)
C38	0.037 (4)	0.106 (7)	0.043 (5)	-0.018 (4)	-0.012 (4)	0.031 (5)
C9	0.046 (6)	0.209 (14)	0.046 (6)	0.071 (7)	-0.027 (5)	-0.052 (7)
C36	0.041 (5)	0.091 (7)	0.075 (7)	-0.022 (5)	-0.028 (5)	0.060 (6)
C48	0.036 (4)	0.056 (5)	0.058 (5)	-0.001 (3)	0.014 (4)	0.017 (4)
C6	0.015 (4)	0.232 (16)	0.027 (5)	0.021 (7)	0.003 (3)	-0.004 (7)
C7	0.020 (4)	0.158 (10)	0.028 (4)	0.021 (5)	0.000 (3)	-0.019 (5)
C39	0.042 (5)	0.172 (11)	0.037 (5)	-0.042 (6)	-0.009 (4)	0.043 (6)
C33	0.059 (6)	0.068 (7)	0.142 (11)	-0.011 (5)	0.033 (7)	-0.012 (7)
C37	0.042 (4)	0.078 (6)	0.043 (5)	-0.017 (4)	-0.009 (4)	0.034 (4)
C5	0.025 (5)	0.294 (19)	0.024 (5)	0.031 (8)	0.006 (4)	0.001 (8)
C18	0.022 (3)	0.060 (5)	0.030 (4)	0.001 (3)	0.002 (3)	0.005 (3)
C49	0.031 (4)	0.041 (4)	0.054 (5)	-0.003 (3)	0.006 (3)	0.012 (3)
C47	0.030 (4)	0.065 (5)	0.043 (4)	0.009 (3)	0.012 (3)	0.017 (4)
C27	0.034 (4)	0.064 (5)	0.039 (4)	0.007 (4)	-0.004 (3)	0.016 (4)
C57	0.020 (3)	0.094 (7)	0.028 (4)	-0.016 (4)	-0.002 (3)	0.009 (4)
C1	0.015 (3)	0.052 (5)	0.024 (3)	0.001 (3)	0.002 (2)	0.001 (3)
C10	0.052 (5)	0.147 (10)	0.056 (6)	-0.011 (6)	0.020 (5)	0.007 (6)
C25	0.031 (3)	0.034 (4)	0.035 (4)	0.005 (3)	0.002 (3)	0.004 (3)
C2	0.086 (7)	0.084 (8)	0.074 (7)	0.050 (6)	-0.051 (6)	-0.013 (6)
C4	0.023 (5)	0.35 (2)	0.019 (5)	0.050 (9)	0.005 (4)	-0.007 (8)
C26	0.034 (4)	0.049 (5)	0.041 (4)	0.006 (3)	0.001 (3)	0.015 (3)
C32	0.070 (6)	0.110 (8)	0.059 (6)	-0.083 (6)	0.026 (5)	-0.047 (6)
C45	0.025 (3)	0.043 (4)	0.033 (4)	0.004 (3)	0.004 (3)	0.010 (3)
C29	0.029 (3)	0.041 (4)	0.029 (4)	-0.001 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
C59	0.019 (3)	0.048 (4)	0.032 (4)	-0.004 (3)	-0.002 (3)	0.010 (3)
C11	0.011 (3)	0.026 (3)	0.028 (3)	-0.003 (2)	0.004 (2)	0.008 (3)
C55	0.019 (3)	0.045 (4)	0.029 (4)	-0.010 (3)	0.004 (3)	0.001 (3)
C15	0.023 (3)	0.049 (4)	0.036 (4)	0.000 (3)	0.000 (3)	-0.008 (3)
C46	0.029 (4)	0.046 (4)	0.037 (4)	0.012 (3)	0.006 (3)	0.006 (3)
C82	0.022 (3)	0.019 (3)	0.027 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C56	0.028 (4)	0.068 (5)	0.031 (4)	-0.025 (4)	0.001 (3)	-0.002 (4)
C44	0.019 (3)	0.040 (4)	0.035 (4)	-0.001 (3)	0.000 (3)	0.008 (3)
C58	0.020 (3)	0.071 (6)	0.040 (4)	0.002 (3)	0.001 (3)	0.025 (4)
C71	0.020 (3)	0.023 (3)	0.026 (3)	0.003 (2)	0.008 (2)	0.003 (2)
C24	0.022 (3)	0.029 (3)	0.029 (4)	0.004 (2)	-0.001 (2)	0.002 (3)
C14	0.020 (3)	0.045 (4)	0.022 (3)	-0.003 (3)	0.001 (2)	0.000 (3)
C68	0.037 (3)	0.015 (3)	0.025 (3)	0.003 (3)	0.010 (3)	0.003 (2)
C67	0.027 (3)	0.027 (3)	0.023 (3)	0.001 (2)	0.014 (2)	-0.001 (3)
C17	0.020 (3)	0.064 (5)	0.031 (4)	-0.008 (3)	-0.001 (3)	-0.011 (3)
C65	0.024 (3)	0.022 (3)	0.039 (4)	-0.007 (2)	0.011 (3)	-0.005 (3)
C16	0.021 (3)	0.061 (5)	0.034 (4)	-0.004 (3)	0.003 (3)	-0.009 (3)
C30	0.069 (6)	0.031 (4)	0.079 (6)	0.005 (4)	0.006 (5)	0.018 (4)
C60	0.056 (5)	0.077 (6)	0.059 (6)	-0.031 (5)	0.013 (4)	-0.030 (5)
C20	0.037 (4)	0.064 (6)	0.078 (6)	0.007 (4)	0.002 (4)	-0.028 (5)
C61	0.020 (3)	0.023 (3)	0.035 (4)	0.002 (2)	0.002 (3)	0.006 (3)
C23	0.025 (3)	0.020 (3)	0.028 (3)	0.002 (2)	0.002 (2)	0.005 (3)
C70	0.023 (3)	0.023 (3)	0.027 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)	0.005 (3)
C54	0.018 (3)	0.038 (4)	0.027 (3)	-0.007 (3)	0.000 (2)	0.006 (3)
C64	0.019 (3)	0.026 (3)	0.031 (3)	-0.003 (2)	0.010 (2)	-0.007 (3)

C53	0.016 (3)	0.026 (3)	0.034 (4)	0.002 (2)	0.003 (2)	0.010 (3)
C76	0.016 (3)	0.017 (3)	0.027 (3)	0.001 (2)	0.006 (2)	-0.009 (2)
C13	0.020 (3)	0.042 (4)	0.033 (4)	0.005 (3)	0.000 (3)	0.002 (3)
C19	0.029 (3)	0.039 (4)	0.027 (4)	-0.008 (3)	0.002 (3)	0.000 (3)
C62	0.021 (3)	0.035 (4)	0.032 (4)	0.000 (3)	-0.002 (3)	-0.003 (3)
C43	0.021 (3)	0.025 (3)	0.033 (4)	0.002 (2)	-0.002 (3)	0.005 (3)
C22	0.024 (3)	0.017 (3)	0.027 (3)	0.001 (2)	0.000 (2)	0.002 (2)
C63	0.012 (3)	0.036 (4)	0.035 (4)	-0.006 (2)	0.006 (2)	-0.007 (3)
C52	0.020 (3)	0.020 (3)	0.036 (4)	-0.003 (2)	-0.004 (3)	0.013 (3)
C51	0.018 (3)	0.022 (3)	0.030 (3)	0.000 (2)	0.000 (2)	0.000 (3)
C80	0.026 (3)	0.016 (3)	0.029 (3)	0.004 (2)	0.008 (3)	0.003 (2)
C81	0.023 (3)	0.024 (3)	0.030 (3)	0.003 (2)	0.004 (2)	-0.001 (3)
C77	0.021 (3)	0.021 (3)	0.037 (4)	-0.007 (2)	0.005 (3)	-0.006 (3)
C50	0.076 (6)	0.075 (6)	0.035 (4)	0.022 (5)	0.027 (4)	0.000 (4)
C66	0.037 (4)	0.014 (3)	0.039 (4)	-0.003 (3)	0.012 (3)	-0.002 (3)
C73	0.022 (3)	0.017 (3)	0.031 (3)	0.004 (2)	0.002 (2)	0.000 (2)
C31	0.027 (3)	0.031 (4)	0.018 (3)	-0.015 (3)	0.002 (2)	-0.006 (3)
C42	0.024 (3)	0.021 (3)	0.025 (3)	0.006 (2)	0.000 (2)	0.000 (2)
C78	0.027 (3)	0.015 (3)	0.032 (4)	-0.004 (2)	0.006 (3)	-0.003 (3)
C69	0.030 (3)	0.029 (3)	0.021 (3)	0.011 (3)	0.006 (2)	0.006 (3)
C74	0.014 (3)	0.025 (3)	0.034 (4)	0.007 (2)	-0.002 (2)	-0.006 (3)
C41	0.016 (3)	0.024 (3)	0.026 (3)	0.001 (2)	-0.003 (2)	0.000 (3)
C72	0.027 (3)	0.017 (3)	0.024 (3)	-0.001 (2)	0.012 (2)	0.001 (2)
C12	0.019 (3)	0.030 (4)	0.026 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)	0.007 (3)
C75	0.016 (3)	0.020 (3)	0.031 (3)	-0.006 (2)	0.004 (2)	-0.006 (2)
C79	0.025 (3)	0.012 (3)	0.024 (3)	0.000 (2)	0.008 (2)	-0.003 (2)
C84	0.017 (3)	0.019 (3)	0.025 (3)	-0.001 (2)	0.005 (2)	-0.004 (2)
C21	0.014 (3)	0.013 (3)	0.035 (4)	-0.003 (2)	-0.002 (2)	0.003 (2)
C83	0.019 (3)	0.009 (3)	0.033 (3)	0.002 (2)	0.007 (2)	-0.002 (2)
C28	0.036 (4)	0.062 (5)	0.034 (4)	-0.001 (3)	-0.007 (3)	0.003 (4)
C40	0.092 (8)	0.072 (7)	0.084 (8)	0.011 (6)	-0.007 (6)	0.017 (6)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta) / \lambda)^2$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot A^*(i) \cdot A^*(j))$, for
Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

=====

Table S5 Geometric parameters (Å, °) for: [Co₃^{II} (3-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (3)

Co1–O7	2.046 (4)	O6–C20	1.427 (10)
Co1–O14	2.034 (4)	O7–C21	1.288 (7)
Co1–O16	2.003 (4)	O8–C21	1.228 (7)
Co1–N3	2.143 (5)	O9–C26	1.363 (9)
Co1–N4	2.082 (5)	O9–C30	1.422 (10)
Co1–C21	2.654 (6)	O10–C31	1.240 (8)
Co2–O2	2.093 (4)	O11–C31	1.287 (7)
Co2–O5	2.082 (4)	O12–C36	1.346 (12)
Co2–O7	2.089 (4)	O12–C40	1.408 (13)
Co2–O11	2.090 (3)	O13–C41	1.256 (7)
Co2–O13	2.072 (4)	O14–C41	1.259 (7)
Co2–O17	2.080 (4)	O15–C46	1.377 (9)
Co3–O1	2.041 (4)	O15–C50	1.438 (8)
Co3–O4	2.007 (4)	O16–C51	1.261 (7)
Co3–O11	2.089 (3)	O17–C51	1.256 (7)
Co3–N1	2.094 (5)	O18–C56	1.367 (9)
Co3–N2	2.137 (5)	O18–C60	1.419 (10)
Co3–C31	2.608 (6)	N1–C70	1.327 (7)
O1–C1	1.247 (8)	N1–C72	1.365 (7)
O2–C1	1.271 (8)	N2–C61	1.327 (7)
O3–C6	1.348 (18)	N2–C71	1.361 (7)
O3–C10	1.410 (12)	N3–C73	1.329 (7)
O4–C11	1.271 (7)	N3–C84	1.359 (7)
O5–C11	1.242 (7)	N4–C82	1.324 (7)
O6–C16	1.365 (9)	N4–C83	1.357 (7)
O7–Co1–O14	100.64 (17)	Co2–O17–C51	140.4 (4)
O7–Co1–O16	95.90 (16)	C56–O18–C60	117.4 (6)
O7–Co1–N3	91.00 (16)	Co3–N1–C70	127.5 (4)
O7–Co1–N4	154.87 (18)	Co3–N1–C72	114.3 (4)
O7–Co1–C21	28.19 (17)	C70–N1–C72	118.2 (5)
O14–Co1–O16	98.89 (16)	Co3–N2–C61	128.9 (4)
O14–Co1–N3	88.52 (16)	Co3–N2–C71	113.7 (4)
O14–Co1–N4	101.80 (18)	C61–N2–C71	117.2 (5)
O14–Co1–C21	127.01 (17)	Co1–N3–C73	129.1 (4)
O16–Co1–N3	168.75 (18)	Co1–N3–C84	113.2 (4)
O16–Co1–N4	91.68 (19)	C73–N3–C84	117.8 (5)
O16–Co1–C21	99.32 (17)	Co1–N4–C82	127.5 (4)
N3–Co1–N4	78.45 (18)	Co1–N4–C83	114.9 (3)
N3–Co1–C21	82.66 (17)	C82–N4–C83	117.6 (5)
N4–Co1–C21	126.83 (18)	O1–C1–O2	126.0 (5)
O2–Co2–O5	87.40 (15)	O1–C1–C2	110.7 (7)
O2–Co2–O7	92.78 (16)	O2–C1–C2	123.3 (7)
O2–Co2–O11	88.24 (16)	O3–C6–C5	115.9 (11)
O2–Co2–O13	177.58 (18)	O3–C6–C7	125.6 (8)
O2–Co2–O17	90.84 (15)	O4–C11–O5	125.9 (5)
O5–Co2–O7	89.10 (16)	O4–C11–C12	114.6 (5)
O5–Co2–O11	92.88 (16)	O5–C11–C12	119.5 (5)
O5–Co2–O13	91.58 (14)	O6–C16–C15	124.2 (6)
O5–Co2–O17	176.75 (17)	O6–C16–C17	116.6 (6)
O7–Co2–O11	177.82 (15)	Co1–C21–O7	48.6 (3)
O7–Co2–O13	89.40 (16)	Co1–C21–O8	72.2 (3)
O7–Co2–O17	88.26 (16)	Co1–C21–C22	159.8 (4)
O11–Co2–O13	89.62 (16)	O7–C21–O8	120.2 (5)
O11–Co2–O17	89.79 (16)	O7–C21–C22	115.9 (5)
O13–Co2–O17	90.28 (15)	O8–C21–C22	123.8 (5)
O1–Co3–O4	94.84 (16)	O9–C26–C25	124.0 (6)
O1–Co3–O11	100.72 (16)	O9–C26–C27	116.3 (6)
O1–Co3–N1	97.32 (18)	Co3–C31–O10	66.1 (3)

O1-Co3-N2	85.85 (17)	Co3-C31-O11	52.4 (3)
O1-Co3-C31	129.34 (18)	Co3-C31-C32	161.9 (5)
O4-Co3-O11	101.19 (16)	O10-C31-O11	118.1 (5)
O4-Co3-N1	90.65 (19)	O10-C31-C32	129.1 (6)
O4-Co3-N2	168.96 (18)	O11-C31-C32	112.7 (6)
O4-Co3-C31	101.46 (19)	O12-C36-C35	116.3 (9)
O11-Co3-N1	157.41 (16)	O12-C36-C37	126.9 (9)
O11-Co3-N2	89.48 (16)	O13-C41-O14	126.2 (5)
O11-Co3-C31	29.24 (16)	O13-C41-C42	115.9 (5)
N1-Co3-N2	78.34 (18)	O14-C41-C42	117.9 (5)
N1-Co3-C31	129.66 (19)	O15-C46-C45	115.1 (6)
N2-Co3-C31	86.44 (19)	O15-C46-C47	123.5 (6)
Co3-O1-C1	127.9 (4)	O16-C51-O17	127.1 (5)
Co2-O2-C1	138.0 (4)	O16-C51-C52	115.6 (5)
C6-O3-C10	117.3 (9)	O17-C51-C52	117.3 (5)
Co3-O4-C11	123.1 (3)	O18-C56-C55	123.9 (6)
Co2-O5-C11	142.8 (4)	O18-C56-C57	116.6 (6)
C16-O6-C20	117.4 (6)	N2-C61-C62	122.9 (5)
Co1-O7-Co2	115.29 (18)	N1-C70-C69	121.9 (5)
Co1-O7-C21	103.2 (4)	N2-C71-C64	124.1 (5)
Co2-O7-C21	134.4 (4)	N2-C71-C72	116.1 (5)
C26-O9-C30	116.5 (6)	N1-C72-C67	123.2 (5)
Co2-O11-Co3	111.42 (17)	N1-C72-C71	117.5 (5)
Co2-O11-C31	134.0 (3)	N3-C73-C74	122.7 (5)
Co3-O11-C31	98.3 (3)	N4-C82-C81	122.9 (5)
C36-O12-C40	116.3 (8)	N4-C83-C79	124.1 (5)
Co2-O13-C41	140.6 (4)	N4-C83-C84	117.1 (4)
Co1-O14-C41	128.0 (4)	N3-C84-C76	123.2 (5)
C46-O15-C50	118.2 (6)	N3-C84-C83	116.4 (5)
Co1-O16-C51	127.0 (4)		

Table S5 Hydrogen bond (Å, °) for : [Co₃^{II} (3-meO-cinna)₆(phen)₂]₂ (3)

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
C13-H13···O5	0.95	2.40	2.769 (7)	102
C22-H22···O2	0.95	2.60	3.184 (7)	120
C35-H35···O6 ⁱ	0.95	2.38	3.323 (13)	172
C53-H53···O17	0.95	2.42	2.772 (6)	102
C63-H63···O2 ⁱⁱ	0.95	2.35	3.248 (7)	157
C68-H68···O8 ⁱⁱⁱ	0.95	2.39	3.202 (7)	144
C70-H70···O4	0.95	2.55	3.076 (7)	115
C75-H75···O13 ^{iv}	0.95	2.36	3.253 (7)	157
C80-H80···O10 ^v	0.95	2.32	3.168 (7)	149
C82-H82···O16	0.95	2.56	3.098 (7)	116

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

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Cu₂^{II}(cinna)₂(phen)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃.CH₃OH(1)

Crystal Data

Formula	C42 C43 H36 N6 O12 Cu2
Formula Weight	955.88
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pbn21 (No. 33)
a, b, c [Angstrom]	10.5880(1) 15.3883(4) 25.0987(6)
V [Ang ³]	4089.36(15)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.553
Mu(MoKa) [/mm]	1.114
F(000)	1960
Crystal Size [mm]	0.11 x 0.17 x 0.22

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.7, 30.0
Dataset	-10: 14 ; -10: 21 ; -33: 35
Tot., Uniq. Data, R(int)	27448, 10192, 0.051
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	7791

Refinement

Nref, Npar	10192, 581
R, wR2, S	0.0396, 0.0934, 1.01
w = 1/[s ² (Fo ²) + (0.0480P) ²] where P = (Fo ² + 2Fc ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Flack x	0.023(8)
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang ³]	0.59, 0.46

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Cu₂^{II}(cinna)₂(phen)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃.CH₃OH(1)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
Cu1	0.58449(3)	0.80504(2)	0.27471(1)	0.0218(1)
Cu2	0.57874(3)	0.60952(2)	0.25362(1)	0.0227(1)
O1	0.70603(18)	0.61975(13)	0.30862(9)	0.0282(7)
O1W	0.63557(19)	0.48000(14)	0.23162(10)	0.0285(7)
O2	0.66934(17)	0.75610(13)	0.33609(9)	0.0267(6)
O3	0.6878(2)	0.65860(15)	0.19920(9)	0.0352(8)
O4	0.73085(18)	0.79306(12)	0.22824(9)	0.0281(7)
O5	0.65607(18)	0.93431(13)	0.29629(8)	0.0282(6)
O6	0.5964(2)	0.95866(17)	0.37731(11)	0.0485(9)

O7	0.7939 (2)	0.93623 (17)	0.36015 (12)	0.0511 (10)
N1	0.4419 (2)	0.57407 (16)	0.30574 (11)	0.0269 (8)
N2	0.4288 (2)	0.62565 (17)	0.20544 (12)	0.0289 (8)
N3	0.4162 (2)	0.79728 (15)	0.31178 (11)	0.0236 (8)
N4	0.4764 (2)	0.84946 (15)	0.21428 (10)	0.0232 (7)
N5	0.6839 (2)	0.94292 (16)	0.34544 (11)	0.0309 (9)
C1	0.7241 (3)	0.68362 (19)	0.33954 (12)	0.0238 (9)
C2	0.8173 (3)	0.6696 (2)	0.38247 (13)	0.0271 (9)
C3	0.8642 (3)	0.73372 (19)	0.41178 (12)	0.0241 (9)
C4	0.9609 (3)	0.72339 (19)	0.45307 (12)	0.0252 (9)
C5	1.0043 (3)	0.7963 (2)	0.48080 (14)	0.0352 (11)
C6	1.0983 (3)	0.7871 (2)	0.51953 (16)	0.0433 (12)
C7	1.1508 (3)	0.7074 (2)	0.52960 (15)	0.0437 (14)
C8	1.1100 (3)	0.6350 (2)	0.50146 (15)	0.0406 (11)
C9	1.0159 (3)	0.6430 (2)	0.46426 (14)	0.0325 (10)
C10	0.7466 (2)	0.7296 (2)	0.19698 (12)	0.0242 (9)
C11	0.8395 (2)	0.7411 (2)	0.15335 (12)	0.0253 (9)
C12	0.8557 (2)	0.67973 (19)	0.11703 (12)	0.0239 (9)
C13	0.9346 (2)	0.68233 (19)	0.06939 (13)	0.0256 (9)
C14	0.9386 (3)	0.6099 (2)	0.03670 (15)	0.0356 (11)
C15	1.0102 (3)	0.6081 (2)	-0.00871 (15)	0.0457 (12)
C16	1.0815 (3)	0.6787 (2)	-0.02301 (15)	0.0397 (12)
C17	1.0787 (3)	0.7527 (2)	0.00891 (16)	0.0403 (12)
C18	1.0061 (3)	0.7550 (2)	0.05389 (14)	0.0369 (11)
C19	0.4527 (3)	0.5466 (2)	0.35550 (14)	0.0336 (10)
C20	0.3470 (3)	0.5211 (2)	0.38596 (16)	0.0447 (12)
C21	0.2294 (3)	0.5254 (2)	0.36334 (18)	0.0480 (14)
C22	0.2141 (3)	0.5551 (2)	0.31152 (17)	0.0401 (13)
C23	0.0957 (3)	0.5622 (2)	0.2841 (2)	0.0509 (16)
C24	0.0889 (3)	0.5918 (3)	0.2333 (2)	0.0574 (16)
C25	0.2000 (3)	0.6153 (2)	0.20437 (18)	0.0445 (13)
C26	0.2032 (4)	0.6426 (3)	0.15114 (19)	0.0563 (14)
C27	0.3144 (4)	0.6602 (2)	0.12601 (17)	0.0497 (14)
C28	0.4268 (3)	0.6510 (2)	0.15493 (14)	0.0368 (11)
C29	0.3179 (3)	0.60729 (18)	0.23002 (15)	0.0310 (10)
C30	0.3251 (2)	0.57854 (19)	0.28357 (14)	0.0300 (9)
C31	0.3901 (3)	0.7726 (2)	0.36061 (13)	0.0306 (10)
C32	0.2663 (3)	0.7688 (2)	0.38053 (14)	0.0388 (11)
C33	0.1683 (3)	0.7929 (2)	0.34796 (15)	0.0388 (11)
C34	0.1925 (3)	0.82024 (19)	0.29611 (13)	0.0288 (9)
C35	0.0976 (3)	0.8495 (2)	0.25924 (16)	0.0365 (10)
C36	0.1281 (3)	0.8778 (2)	0.21011 (15)	0.0359 (11)
C37	0.2566 (3)	0.8788 (2)	0.19210 (13)	0.0298 (10)
C38	0.2957 (3)	0.9078 (2)	0.14147 (14)	0.0394 (11)
C39	0.4220 (3)	0.9073 (2)	0.12895 (15)	0.0387 (11)
C40	0.5102 (3)	0.8779 (2)	0.16668 (13)	0.0328 (10)
C41	0.3512 (3)	0.85018 (18)	0.22710 (12)	0.0242 (9)
C42	0.3187 (2)	0.82133 (17)	0.27905 (14)	0.0233 (8)
O8	0.4335 (3)	0.4757 (2)	-0.02318 (14)	0.0680 (12)
C43	0.3130 (4)	0.4928 (3)	-0.00401 (18)	0.0570 (16)
O9	0.6505 (2)	0.4914 (2)	0.04407 (11)	0.0533 (10)
O10	0.7211 (2)	0.46453 (16)	0.12300 (11)	0.0475 (9)
O11	0.5196 (2)	0.46624 (18)	0.10742 (12)	0.0536 (10)
N6	0.6308 (2)	0.47421 (16)	0.09154 (12)	0.0328 (9)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (1)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
H1W	0.696(3)	0.458(2)	0.2509(13)	0.054(11)
H2	0.84440	0.61320	0.38930	0.0330
H2W	0.653(3)	0.475(2)	0.2003(12)	0.037(11)
H3	0.83340	0.78940	0.40560	0.0290
H5	0.97080	0.85080	0.47350	0.0420
H6	1.12540	0.83550	0.53860	0.0520
H7	1.21360	0.70180	0.55530	0.0520
H8	1.14660	0.58100	0.50780	0.0490
H9	0.98810	0.59390	0.44610	0.0390
H11	0.88700	0.79190	0.15150	0.0300
H12	0.81100	0.62850	0.12260	0.0290
H14	0.89140	0.56120	0.04580	0.0430
H15	1.01040	0.55870	-0.03000	0.0550
H16	1.13110	0.67720	-0.05360	0.0470
H17	1.12660	0.80100	-0.00050	0.0490
H18	1.00390	0.80530	0.07450	0.0440
H19	0.53250	0.54400	0.37090	0.0400
H20	0.35700	0.50180	0.42080	0.0540
H21	0.15910	0.50820	0.38290	0.0580
H23	0.02180	0.54630	0.30160	0.0610
H24	0.01040	0.59680	0.21700	0.0690
H26	0.12780	0.64870	0.13250	0.0680
H27	0.31570	0.67800	0.09060	0.0600
H28	0.50300	0.66310	0.13810	0.0440
H31	0.45640	0.75700	0.38290	0.0370
H32	0.25090	0.75020	0.41520	0.0460
H33	0.08570	0.79100	0.36050	0.0470
H35	0.01330	0.84890	0.26960	0.0440
H36	0.06460	0.89700	0.18740	0.0430
H38	0.23660	0.92720	0.11680	0.0470
H39	0.44900	0.92630	0.09570	0.0470
H40	0.59540	0.87840	0.15780	0.0390
H8A	0.489(3)	0.464(2)	0.0049(12)	0.0550
H43A	0.28170	0.44270	0.01460	0.0860
H43B	0.25790	0.50600	-0.03330	0.0860
H43C	0.31600	0.54140	0.01990	0.0860

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi} ** 2) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda}) ** 2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Cu₂^{II}(cinna)₂(phen)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃.CH₃OH(1)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0202 (14)	0.0259 (15)	0.0253 (16)	-0.0016 (11)	-0.0010 (11)	0.0007 (12)
C2	0.0265 (15)	0.0255 (15)	0.0293 (17)	0.0031 (11)	-0.0082 (12)	-0.0004 (13)
C3	0.0193 (14)	0.0263 (15)	0.0266 (16)	-0.0003 (11)	0.0025 (11)	0.0011 (12)
C4	0.0266 (15)	0.0264 (15)	0.0227 (16)	-0.0034 (12)	0.0007 (12)	-0.0009 (12)
C5	0.0369 (19)	0.0353 (18)	0.0334 (19)	-0.0018 (13)	-0.0033 (14)	-0.0098 (14)
C6	0.045 (2)	0.047 (2)	0.038 (2)	-0.0133 (15)	-0.0086 (16)	-0.0127 (17)
C7	0.039 (2)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.0121 (15)	-0.0170 (15)	0.0067 (17)
C8	0.0428 (19)	0.038 (2)	0.041 (2)	-0.0055 (14)	-0.0145 (16)	0.0142 (16)
C9	0.0317 (17)	0.0266 (16)	0.0392 (19)	-0.0037 (12)	-0.0116 (14)	0.0030 (14)
C10	0.0186 (14)	0.0291 (16)	0.0250 (16)	0.0020 (11)	-0.0024 (11)	0.0020 (12)
C11	0.0219 (15)	0.0278 (15)	0.0263 (17)	-0.0007 (11)	-0.0008 (11)	0.0051 (12)
C12	0.0205 (14)	0.0255 (15)	0.0258 (16)	0.0007 (11)	-0.0010 (11)	0.0000 (12)
C13	0.0233 (15)	0.0281 (15)	0.0254 (16)	0.0037 (11)	-0.0014 (11)	0.0013 (12)
C14	0.0404 (19)	0.0314 (18)	0.035 (2)	-0.0066 (13)	0.0116 (14)	-0.0056 (14)
C15	0.055 (2)	0.040 (2)	0.042 (2)	-0.0057 (16)	0.0131 (18)	-0.0120 (17)
C16	0.039 (2)	0.044 (2)	0.036 (2)	0.0024 (14)	0.0136 (14)	-0.0018 (15)
C17	0.046 (2)	0.035 (2)	0.040 (2)	-0.0055 (14)	0.0172 (15)	0.0020 (16)
C18	0.0438 (19)	0.0290 (17)	0.038 (2)	0.0009 (13)	0.0114 (15)	-0.0024 (14)
C19	0.0320 (16)	0.0327 (17)	0.036 (2)	0.0028 (12)	0.0035 (14)	0.0023 (14)
C20	0.054 (2)	0.041 (2)	0.039 (2)	0.0024 (16)	0.0171 (17)	0.0072 (16)
C21	0.038 (2)	0.039 (2)	0.067 (3)	-0.0035 (15)	0.0223 (18)	-0.0032 (19)
C22	0.0325 (17)	0.0278 (17)	0.060 (3)	-0.0017 (12)	0.0115 (16)	-0.0030 (16)
C23	0.0196 (16)	0.037 (2)	0.096 (4)	-0.0051 (13)	0.0056 (18)	-0.006 (2)
C24	0.0232 (18)	0.045 (2)	0.104 (4)	-0.0002 (13)	-0.0133 (19)	-0.007 (2)
C25	0.0317 (18)	0.0309 (18)	0.071 (3)	0.0015 (13)	-0.0217 (18)	-0.0067 (18)
C26	0.050 (2)	0.046 (2)	0.073 (3)	0.0067 (17)	-0.037 (2)	-0.004 (2)
C27	0.061 (3)	0.046 (2)	0.042 (2)	0.0065 (18)	-0.0255 (19)	-0.0020 (18)
C28	0.050 (2)	0.0324 (18)	0.0281 (18)	0.0024 (14)	-0.0075 (14)	0.0007 (14)
C29	0.0264 (16)	0.0196 (15)	0.047 (2)	-0.0005 (11)	-0.0115 (14)	-0.0051 (14)
C30	0.0213 (14)	0.0197 (14)	0.049 (2)	-0.0022 (10)	-0.0001 (13)	-0.0036 (14)
C31	0.0328 (17)	0.0341 (17)	0.0250 (17)	-0.0008 (12)	0.0005 (13)	0.0027 (14)
C32	0.0384 (19)	0.047 (2)	0.0311 (19)	0.0019 (15)	0.0102 (15)	0.0029 (16)
C33	0.0253 (17)	0.043 (2)	0.048 (2)	0.0006 (13)	0.0112 (14)	0.0070 (16)
C34	0.0250 (16)	0.0281 (15)	0.0333 (18)	-0.0006 (11)	0.0021 (12)	0.0000 (13)
C35	0.0216 (15)	0.0369 (17)	0.051 (2)	0.0023 (11)	0.0009 (14)	0.0044 (17)
C36	0.0248 (16)	0.0378 (19)	0.045 (2)	0.0063 (13)	-0.0093 (14)	0.0001 (16)
C37	0.0293 (16)	0.0284 (17)	0.0316 (18)	0.0027 (12)	-0.0062 (13)	0.0002 (13)
C38	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0303 (19)	0.0060 (15)	-0.0062 (15)	0.0068 (16)
C39	0.045 (2)	0.046 (2)	0.0251 (18)	0.0055 (14)	0.0010 (14)	0.0114 (15)
C40	0.0375 (18)	0.0341 (18)	0.0268 (18)	0.0006 (13)	0.0070 (13)	0.0042 (13)
C41	0.0258 (15)	0.0211 (15)	0.0258 (16)	-0.0001 (10)	-0.0016 (12)	-0.0018 (12)
C42	0.0227 (14)	0.0199 (13)	0.0274 (15)	0.0025 (10)	0.0002 (13)	-0.0001 (13)
C43	0.052 (2)	0.055 (3)	0.064 (3)	0.0022 (19)	-0.006 (2)	0.002 (2)
N1	0.0250 (13)	0.0257 (13)	0.0301 (15)	0.0012 (9)	0.0017 (10)	-0.0006 (11)

N2	0.0308 (14)	0.0266 (13)	0.0292 (16)	0.0002 (10)	-0.0090 (11)	-0.0026 (12)
N3	0.0228 (13)	0.0243 (13)	0.0236 (14)	0.0018 (9)	-0.0019 (10)	-0.0004 (10)
N4	0.0212 (12)	0.0280 (13)	0.0205 (13)	0.0013 (9)	0.0016 (9)	0.0016 (10)
N5	0.0386 (16)	0.0229 (13)	0.0311 (16)	-0.0058 (10)	-0.0017 (12)	0.0038 (11)
N6	0.0359 (15)	0.0261 (14)	0.0365 (17)	-0.0002 (10)	0.0039 (13)	-0.0004 (11)
O1	0.0261 (11)	0.0272 (11)	0.0314 (13)	-0.0014 (8)	-0.0100 (9)	-0.0017 (9)
O2	0.0265 (11)	0.0291 (11)	0.0245 (11)	0.0056 (8)	-0.0041 (8)	0.0016 (9)
O1W	0.0271 (11)	0.0286 (12)	0.0298 (13)	0.0018 (8)	-0.0042 (10)	-0.0029 (10)
O3	0.0410 (13)	0.0354 (13)	0.0292 (13)	-0.0115 (10)	0.0086 (10)	-0.0024 (10)
O4	0.0256 (11)	0.0294 (12)	0.0294 (12)	0.0013 (8)	0.0078 (9)	-0.0050 (9)
O5	0.0350 (11)	0.0268 (11)	0.0228 (11)	-0.0028 (8)	-0.0025 (9)	0.0000 (9)
O6	0.0708 (17)	0.0431 (15)	0.0317 (15)	-0.0026 (11)	0.0209 (12)	-0.0012 (11)
O7	0.0466 (15)	0.0447 (15)	0.062 (2)	-0.0109 (11)	-0.0251 (13)	0.0120 (13)
O8	0.069 (2)	0.081 (2)	0.054 (2)	0.0077 (16)	-0.0092 (15)	0.0104 (18)
O9	0.0448 (15)	0.078 (2)	0.0371 (16)	0.0015 (13)	0.0049 (12)	0.0158 (14)
O10	0.0471 (14)	0.0519 (15)	0.0436 (17)	0.0034 (11)	-0.0133 (12)	-0.0018 (13)
O11	0.0381 (14)	0.0695 (19)	0.0532 (18)	-0.0049 (12)	0.0155 (12)	0.0003 (14)
Cu1	0.01875 (16)	0.02491 (18)	0.02172 (17)	0.00209 (12)	0.00045 (16)	0.00043 (15)
Cu2	0.02058 (17)	0.02565 (18)	0.02181 (17)	-0.00247 (12)	-0.00144 (15)	-0.00063 (15)

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

=====

Table S5 Geometric parameters (Å, °) for :
[Cu₂^{II}(cinna)₂(phen)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃.CH₃OH(1)

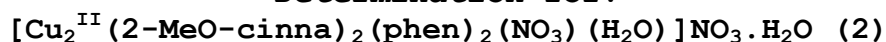
Cu1-O2	1.936 (2)	O6-N5	1.248 (3)
Cu1-O4	1.948 (2)	O7-N5	1.226 (3)
Cu1-O5	2.197 (2)	O8-C43	1.389 (5)
Cu1-N3	2.014 (2)	O9-N6	1.238 (4)
Cu1-N4	2.019 (2)	O10-N6	1.249 (3)
Cu2-O1	1.936 (2)	O11-N6	1.249 (3)
Cu2-O1W	2.154 (2)	N1-C19	1.324 (4)
Cu2-O3	1.942 (2)	N1-C30	1.358 (3)
Cu2-N1	2.027 (2)	N2-C28	1.327 (5)
Cu2-N2	2.011 (3)	N2-C29	1.356 (4)
O1-C1	1.267 (4)	N3-C31	1.313 (4)
O2-C1	1.260 (4)	N3-C42	1.370 (4)
O3-C10	1.259 (4)	N4-C41	1.364 (4)
O4-C10	1.264 (4)	N4-C40	1.322 (4)
O5-N5	1.275 (3)		
O2-Cu1-O4	94.04 (9)	Cu1-N3-C42	111.9 (2)
O2-Cu1-O5	89.77 (8)	C31-N3-C42	118.6 (2)
O2-Cu1-N3	91.14 (9)	Cu1-N3-C31	129.4 (2)
O2-Cu1-N4	172.96 (9)	Cu1-N4-C40	129.6 (2)
O4-Cu1-O5	87.64 (8)	Cu1-N4-C41	112.11 (19)

O4–Cu1–N3	167.11 (9)	C40–N4–C41	118.3 (3)
O4–Cu1–N4	91.90 (9)	O5–N5–O6	118.0 (2)
O5–Cu1–N3	104.19 (9)	O6–N5–O7	121.9 (3)
O5–Cu1–N4	94.26 (8)	O5–N5–O7	120.1 (3)
N3–Cu1–N4	82.28 (10)	O9–N6–O10	120.3 (2)
O1–Cu2–O1W	93.65 (9)	O9–N6–O11	119.1 (3)
O1–Cu2–O3	93.21 (9)	O10–N6–O11	120.5 (3)
O1–Cu2–N1	93.40 (10)	O1–C1–O2	125.1 (3)
O1–Cu2–N2	165.57 (10)	O1–C1–C2	115.8 (3)
O1W–Cu2–O3	90.77 (9)	O2–C1–C2	119.1 (3)
O1W–Cu2–N1	96.67 (9)	O4–C10–C11	117.0 (3)
O1W–Cu2–N2	100.40 (10)	O3–C10–O4	125.3 (3)
O3–Cu2–N1	169.71 (10)	O3–C10–C11	117.7 (3)
O3–Cu2–N2	89.91 (10)	N1–C19–C20	122.1 (3)
N1–Cu2–N2	81.78 (10)	N2–C28–C27	122.6 (3)
Cu2–O1–C1	127.24 (19)	N2–C29–C30	116.7 (3)
Cu1–O2–C1	127.8 (2)	N2–C29–C25	122.7 (3)
Cu2–O3–C10	131.5 (2)	N1–C30–C29	117.0 (3)
Cu1–O4–C10	123.35 (17)	N1–C30–C22	122.7 (3)
Cu1–O5–N5	114.35 (16)	N3–C31–C32	122.8 (3)
Cu2–N1–C19	129.3 (2)	N4–C40–C39	122.4 (3)
Cu2–N1–C30	111.9 (2)	N4–C41–C42	116.7 (3)
C19–N1–C30	118.8 (3)	N4–C41–C37	123.3 (3)
C28–N2–C29	118.8 (3)	N3–C42–C41	116.9 (2)
Cu2–N2–C28	128.6 (2)	N3–C42–C34	122.1 (3)
Cu2–N2–C29	112.6 (2)		

Table S5 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Cu₂^{II}(cinna)₂(phen)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃.CH₃OH(1)

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1W–H1W···O5 ⁱ	0.87 (3)	1.97 (3)	2.828 (3)	168 (3)
O1W–H2W···O10	0.81 (3)	2.08 (3)	2.883 (4)	173 (3)
O8–H8A···O9	0.94 (3)	2.02 (3)	2.861 (4)	149 (3)
O8–H8A···O11	0.94 (3)	2.59 (3)	3.405 (5)	146 (2)
C2–H2···O6 ⁱ	0.93	2.48	3.375 (4)	162
C3–H3···O2	0.93	2.51	2.826 (4)	100
C3–H3···O7	0.93	2.57	3.456 (4)	161
C8–H8···O9 ⁱⁱ	0.93	2.59	3.370 (4)	142
C12–H12···O3	0.93	2.37	2.742 (3)	104
C15–H15···O6 ⁱⁱⁱ	0.93	2.51	3.174 (5)	128
C19–H19···O7 ⁱ	0.93	2.49	3.178 (4)	131
C23–H23···O5 ^{iv}	0.93	2.56	3.328 (4)	141
C28–H28···O3	0.93	2.49	2.981 (4)	113
C31–H31···O2	0.93	2.54	3.031 (4)	113
C36–H36···O11 ^v	0.93	2.44	3.308 (5)	155
C40–H40···O10 ^{vi}	0.93	2.51	3.328 (4)	147

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

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure**Determination for:****Crystal Data**

Formula	C44 H38 N7 O17 Cu2
Formula Weight	1013.90
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	14.560(2) 12.1085(17) 24.419(4)
alpha, beta, gamma [deg]	90 92.731(4) 90
V [Ang**3]	4300.2(11)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.543
Mu(MoKa) [/mm]	1.065
F(000)	2080
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10

Data Collection

Temperature (K)	423
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.7, 26.4
Dataset	-18: 18 ; -13: 15 ; -30: 24
Tot., Uniq. Data, R(int)	27592, 8777, 0.051
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	6353

Refinement

Nref, Npar	8777, 632
R, wR2, S	0.0531, 0.1439, 1.02
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0640P)^2 + 8.2172P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	0.89, 1.71

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Cu₂^{II}(2-MeO-cinna)₂(phen)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃·H₂O (2)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
Cu1	0.42196(3)	0.91922(4)	0.16014(2)	0.0249(2)
Cu2	0.37395(3)	1.10230(4)	0.24336(2)	0.0222(2)
O1	0.50212(19)	1.0755(3)	0.26251(13)	0.0350(10)
O1W	0.3562(2)	1.1977(3)	0.31672(12)	0.0394(10)
O2	0.5278(2)	0.9225(3)	0.21257(13)	0.0383(10)
O3	0.8113(2)	1.0701(3)	0.32581(16)	0.0488(11)
O4	0.34006(19)	0.8443(2)	0.20834(11)	0.0309(9)
O5	0.33128(18)	0.9663(2)	0.27732(11)	0.0255(8)
O6	0.1541(2)	0.8832(3)	0.42824(14)	0.0460(11)
O7	0.4702(2)	0.7577(3)	0.13135(15)	0.0463(11)
*O7A	0.3817(4)	0.5219(4)	-0.0224(2)	0.0622(19)
*O8	0.3434(4)	0.7211(5)	0.0833(3)	0.055(2)
*O9	0.4643(6)	0.6240(6)	0.0727(3)	0.054(3)
N1	0.2474(2)	1.1338(3)	0.21069(13)	0.0230(10)
N2	0.4079(2)	1.2175(2)	0.18822(13)	0.0217(9)
N3	0.4930(2)	1.0094(3)	0.10672(13)	0.0228(10)
N4	0.3160(2)	0.9659(3)	0.10965(13)	0.0237(10)
*N5	0.4261(4)	0.7029(4)	0.0951(2)	0.0335(19)
C1	0.5530(3)	0.9997(4)	0.24611(18)	0.0338(14)
C2	0.6513(3)	1.0056(4)	0.2669(2)	0.0397(16)
C3	0.7123(3)	0.9412(4)	0.2461(2)	0.0417(17)
C4	0.8141(3)	0.9333(4)	0.2562(2)	0.0442(17)
C5	0.8648(3)	0.8638(4)	0.2278(2)	0.0425(17)
C6	0.9540(4)	0.8461(5)	0.2316(3)	0.0560(19)
C7	1.0016(4)	0.9088(5)	0.2754(3)	0.062(2)
C8	0.9578(3)	0.9819(4)	0.3062(2)	0.0370(16)
C9	0.8613(3)	0.9948(4)	0.2956(2)	0.0425(17)
C10	0.8602(5)	1.1324(5)	0.3664(3)	0.070(3)
C11	0.3153(2)	0.8743(3)	0.25525(16)	0.0229(11)
C12	0.2633(2)	0.7921(3)	0.28555(16)	0.0232(11)
C13	0.2303(2)	0.8133(3)	0.33452(15)	0.0209(11)
C14	0.1795(2)	0.7367(3)	0.36824(15)	0.0206(11)
C15	0.1665(3)	0.6257(3)	0.35452(16)	0.0250(12)
C16	0.1218(3)	0.5533(3)	0.38770(17)	0.0281(12)
C17	0.0878(3)	0.5921(4)	0.43609(17)	0.0297(12)
C18	0.0997(3)	0.7009(4)	0.45168(17)	0.0306(14)
C19	0.1439(3)	0.7742(3)	0.41720(17)	0.0272(12)
C20	0.1219(5)	0.9237(5)	0.4790(3)	0.078(3)
C21	0.1669(3)	1.0918(3)	0.22459(18)	0.0297(12)
C22	0.0841(3)	1.1212(4)	0.19761(19)	0.0350(16)
C23	0.0840(3)	1.1953(4)	0.15572(18)	0.0320(12)
C24	0.1671(3)	1.2424(3)	0.14008(16)	0.0268(12)
C25	0.1751(3)	1.3206(4)	0.09685(18)	0.0339(14)
C26	0.2578(3)	1.3633(3)	0.08489(18)	0.0351(14)
C27	0.3404(3)	1.3319(3)	0.11502(17)	0.0277(12)
C28	0.4287(3)	1.3738(3)	0.10619(18)	0.0349(14)
C29	0.5028(3)	1.3391(4)	0.13843(18)	0.0352(16)
C30	0.4902(3)	1.2604(3)	0.17938(17)	0.0285(12)
C31	0.3346(3)	1.2529(3)	0.15695(15)	0.0222(11)
C32	0.2470(3)	1.2081(3)	0.16933(15)	0.0215(11)
C33	0.5839(3)	1.0255(3)	0.10511(16)	0.0273(12)
C34	0.6211(3)	1.0935(3)	0.06565(17)	0.0274(11)
C9	0.8613(3)	0.9948(4)	0.2956(2)	0.0425(17)
C10	0.8602(5)	1.1324(5)	0.3664(3)	0.070(3)
C11	0.3153(2)	0.8743(3)	0.25525(16)	0.0229(11)
C12	0.2633(2)	0.7921(3)	0.28555(16)	0.0232(11)
C13	0.2303(2)	0.8133(3)	0.33452(15)	0.0209(11)

C14	0.1795 (2)	0.7367 (3)	0.36824 (15)	0.0206 (11)
C15	0.1665 (3)	0.6257 (3)	0.35452 (16)	0.0250 (12)
C16	0.1218 (3)	0.5533 (3)	0.38770 (17)	0.0281 (12)
C17	0.0878 (3)	0.5921 (4)	0.43609 (17)	0.0297 (12)
C18	0.0997 (3)	0.7009 (4)	0.45168 (17)	0.0306 (14)
C19	0.1439 (3)	0.7742 (3)	0.41720 (17)	0.0272 (12)
C20	0.1219 (5)	0.9237 (5)	0.4790 (3)	0.078 (3)
C21	0.1669 (3)	1.0918 (3)	0.22459 (18)	0.0297 (12)
C22	0.0841 (3)	1.1212 (4)	0.19761 (19)	0.0350 (16)
C23	0.0840 (3)	1.1953 (4)	0.15572 (18)	0.0320 (12)
C24	0.1671 (3)	1.2424 (3)	0.14008 (16)	0.0268 (12)
C25	0.1751 (3)	1.3206 (4)	0.09685 (18)	0.0339 (14)
C26	0.2578 (3)	1.3633 (3)	0.08489 (18)	0.0351 (14)
C27	0.3404 (3)	1.3319 (3)	0.11502 (17)	0.0277 (12)
C28	0.4287 (3)	1.3738 (3)	0.10619 (18)	0.0349 (14)
C29	0.5028 (3)	1.3391 (4)	0.13843 (18)	0.0352 (16)
C30	0.4902 (3)	1.2604 (3)	0.17938 (17)	0.0285 (12)
C31	0.3346 (3)	1.2529 (3)	0.15695 (15)	0.0222 (11)
C32	0.2470 (3)	1.2081 (3)	0.16933 (15)	0.0215 (11)
C33	0.5839 (3)	1.0255 (3)	0.10511 (16)	0.0273 (12)
C34	0.6211 (3)	1.0935 (3)	0.06565 (17)	0.0274 (11)

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

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement
Parameters for:**
[[Cu^{II} (2-MeO-cinna)₂ (phen)₂ (NO₃) (H₂O)] NO₃ .H₂O (2)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	----	----	----	-----
H3	0.68810	0.89120	0.22040	0.0500
H7	1.06430	0.89780	0.28220	0.0750
H5	0.83230	0.82180	0.20160	0.0510
H6	0.98390	0.79820	0.20860	0.0670
H2	0.66870	1.05510	0.29460	0.0470
H10C	0.81850	1.18060	0.38410	0.1040
H11W	0.37250	1.26040	0.32950	0.0590
H12	0.25310	0.72270	0.27000	0.0280
H12W	0.32350	1.16660	0.34020	0.0590
H13	0.24050	0.88380	0.34860	0.0250
H15	0.18870	0.59970	0.32180	0.0300
H16	0.11460	0.47950	0.37780	0.0340
H17	0.05650	0.54420	0.45840	0.0360
H18	0.07840	0.72540	0.48490	0.0370
H20A	0.12620	1.00280	0.47970	0.1170
H20B	0.15900	0.89350	0.50890	0.1170
H20C	0.05910	0.90190	0.48240	0.1170
H21	0.16620	1.04120	0.25320	0.0350
H22	0.02920	1.09040	0.20820	0.0420
H23	0.02890	1.21490	0.13740	0.0380
H25	0.12260	1.34260	0.07650	0.0410
H26	0.26100	1.41420	0.05650	0.0420
H28	0.43680	1.42510	0.07850	0.0420
H29	0.56100	1.36770	0.13310	0.0430
H30	0.54080	1.23740	0.20110	0.0340
H33	0.62310	0.99050	0.13080	0.0330
H34	0.68450	1.10200	0.06500	0.0330
H35	0.59040	1.19420	0.00230	0.0340
H37	0.42330	1.23440	-0.03450	0.0360
H38	0.27010	1.20010	-0.03030	0.0340
H40	0.13910	1.09380	0.01490	0.0350

H41	0.09940	0.96370	0.07800	0.0380
H42	0.21050	0.88640	0.13690	0.0350
H8	0.98920	1.02260	0.33340	0.0440
H10A	0.88880	1.08350	0.39300	0.1040
H10B	0.90660	1.17550	0.34960	0.1040
H21W	0.28240	0.07320	0.42930	0.1000
H22W	0.21400	0.12630	0.39690	0.1000

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi} ** 2) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda}) ** 2$ for Isotropic Atoms

**Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Cu₂^{II} (2-MeO-cinna)₂ (phen)₂ (NO₃) (H₂O)]NO₃.H₂O (2)**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O11	0.069 (3)	0.097 (3)	0.043 (2)	0.022 (2)	-0.001 (2)	0.007 (2)
O12	0.064 (3)	0.056 (3)	0.134 (4)	0.030 (2)	0.041 (3)	0.039 (3)
O10	0.074 (3)	0.162 (5)	0.066 (3)	0.043 (3)	0.011 (3)	-0.024 (3)
Cu1	0.0241 (3)	0.0291 (3)	0.0218 (3)	-0.0046 (2)	0.00589 (19)	0.0052 (2)
O7	0.0336 (17)	0.045 (2)	0.060 (2)	0.0074 (15)	-0.0019 (16)	-0.0147 (17)
N5	0.038 (3)	0.027 (3)	0.037 (4)	-0.001 (3)	0.018 (3)	0.014 (3)
O8	0.039 (3)	0.062 (4)	0.064 (4)	-0.005 (3)	0.001 (3)	-0.005 (3)
O9	0.064 (5)	0.032 (3)	0.069 (6)	0.005 (3)	0.021 (5)	0.007 (4)
O7A	0.068 (3)	0.053 (3)	0.063 (4)	-0.018 (3)	-0.023 (3)	0.003 (3)
N5A	0.034 (6)	0.037 (6)	0.061 (8)	-0.006 (5)	-0.001 (5)	0.031 (6)
O8A	0.031 (5)	0.070 (7)	0.091 (9)	0.000 (5)	0.022 (5)	0.009 (6)
O9A	0.037 (5)	0.030 (5)	0.034 (6)	-0.005 (4)	0.003 (5)	0.013 (5)
Cu2	0.0205 (2)	0.0229 (3)	0.0230 (3)	-0.00597 (19)	-0.00149 (18)	0.00507 (19)
O2W	0.063 (2)	0.075 (3)	0.066 (3)	0.018 (2)	0.035 (2)	0.030 (2)
O2	0.0290 (15)	0.057 (2)	0.0288 (17)	-0.0023 (14)	0.0015 (13)	0.0144 (15)
O1	0.0220 (14)	0.0392 (18)	0.0432 (19)	-0.0050 (13)	-0.0060 (13)	0.0158 (14)
O5	0.0286 (14)	0.0220 (14)	0.0261 (15)	-0.0060 (11)	0.0022 (11)	0.0056 (12)
O4	0.0346 (16)	0.0357 (17)	0.0233 (16)	-0.0088 (13)	0.0099 (12)	0.0032 (13)
O6	0.068 (2)	0.0332 (18)	0.039 (2)	-0.0089 (16)	0.0268 (17)	-0.0082 (15)
N3	0.0206 (15)	0.0257 (17)	0.0224 (18)	-0.0036 (13)	0.0040 (13)	-0.0010 (14)
N4	0.0236 (16)	0.0265 (18)	0.0210 (17)	-0.0060 (14)	0.0027 (13)	-0.0015 (14)
N1	0.0230 (16)	0.0231 (17)	0.0228 (18)	-0.0019 (13)	0.0008 (13)	-0.0022 (13)
N2	0.0266 (16)	0.0190 (16)	0.0193 (17)	-0.0063 (13)	-0.0011 (13)	-0.0001 (13)
C33	0.023 (2)	0.036 (2)	0.023 (2)	-0.0018 (17)	0.0024 (16)	-0.0002 (17)
C34	0.0206 (19)	0.033 (2)	0.029 (2)	-0.0077 (17)	0.0056 (16)	0.0001 (18)
C35	0.032 (2)	0.027 (2)	0.028 (2)	-0.0091 (17)	0.0102 (17)	0.0024 (17)

C36	0.0250 (19)	0.023 (2)	0.024 (2)	-0.0028 (15)	0.0053 (16)	0.0002 (16)
C44	0.0227 (18)	0.0178 (18)	0.021 (2)	-0.0021 (15)	0.0028 (15)	-0.0041 (15)
C43	0.0258 (19)	0.023 (2)	0.019 (2)	-0.0046 (16)	0.0051 (15)	-0.0057 (15)
C42	0.026 (2)	0.029 (2)	0.032 (2)	-0.0102 (17)	0.0055 (17)	0.0002 (18)
C41	0.025 (2)	0.038 (2)	0.034 (2)	-0.0097 (18)	0.0012 (17)	-0.0057 (19)
C40	0.025 (2)	0.032 (2)	0.030 (2)	-0.0025 (17)	-0.0021 (17)	-0.0059 (18)
C39	0.028 (2)	0.022 (2)	0.020 (2)	-0.0023 (16)	0.0019 (15)	-0.0054 (15)
C38	0.033 (2)	0.029 (2)	0.024 (2)	-0.0001 (17)	-0.0029 (17)	0.0006 (17)
C37	0.036 (2)	0.030 (2)	0.025 (2)	-0.0023 (18)	0.0083 (18)	0.0068 (17)
C1	0.025 (2)	0.049 (3)	0.027 (2)	-0.012 (2)	-0.0024 (17)	0.023 (2)
C32	0.029 (2)	0.0145 (18)	0.021 (2)	-0.0014 (15)	0.0007 (16)	-0.0056 (15)
C24	0.033 (2)	0.025 (2)	0.022 (2)	0.0062 (17)	-0.0041 (17)	-0.0091 (16)
C23	0.025 (2)	0.037 (2)	0.033 (2)	0.0070 (18)	-0.0095 (17)	-0.0109 (19)
C22	0.027 (2)	0.039 (3)	0.039 (3)	-0.0013 (19)	0.0017 (18)	-0.007 (2)
C21	0.025 (2)	0.027 (2)	0.037 (2)	-0.0031 (17)	0.0016 (17)	-0.0014 (18)
C25	0.043 (3)	0.031 (2)	0.027 (2)	0.011 (2)	-0.0063 (19)	-0.0026 (18)
C26	0.058 (3)	0.022 (2)	0.025 (2)	0.007 (2)	-0.002 (2)	0.0055 (17)
C27	0.042 (2)	0.018 (2)	0.023 (2)	-0.0034 (17)	-0.0001 (18)	-0.0038 (16)
C28	0.057 (3)	0.020 (2)	0.028 (2)	-0.011 (2)	0.006 (2)	0.0022 (17)
C29	0.045 (3)	0.028 (2)	0.033 (3)	-0.020 (2)	0.006 (2)	-0.0009 (19)
C30	0.031 (2)	0.025 (2)	0.029 (2)	-0.0092 (17)	-0.0028 (17)	-0.0020 (17)
C31	0.032 (2)	0.0165 (18)	0.018 (2)	-0.0015 (15)	-0.0012 (16)	-0.0022 (15)
C11	0.0165 (17)	0.028 (2)	0.024 (2)	0.0002 (15)	-0.0020 (15)	0.0088 (17)
C12	0.0217 (19)	0.022 (2)	0.026 (2)	-0.0008 (15)	0.0027 (15)	0.0057 (16)
C13	0.0185 (18)	0.0213 (19)	0.023 (2)	-0.0004 (15)	0.0024 (15)	0.0042 (15)
C14	0.0184 (18)	0.026 (2)	0.0170 (19)	0.0015 (15)	-0.0021 (14)	0.0032 (15)

C19	0.028 (2)	0.031 (2)	0.023 (2)	-0.0039 (17)	0.0040 (16)	-0.0004 (17)
C20	0.124 (6)	0.050 (4)	0.066 (4)	-0.025 (4)	0.060 (4)	-0.028 (3)
C18	0.033 (2)	0.042 (3)	0.017 (2)	-0.0050 (19)	0.0045 (17)	0.0031 (18)
C17	0.026 (2)	0.038 (2)	0.025 (2)	-0.0099 (18)	-0.0003 (16)	0.0152 (18)
C16	0.030 (2)	0.025 (2)	0.029 (2)	-0.0077 (17)	-0.0012 (17)	0.0061 (17)
C15	0.027 (2)	0.026 (2)	0.022 (2)	-0.0024 (16)	0.0017 (16)	0.0013 (16)
O1W	0.0524 (19)	0.0367 (18)	0.0296 (17)	-0.0223 (15)	0.0073 (14)	-0.0055 (13)
C2	0.024 (2)	0.050 (3)	0.045 (3)	0.000 (2)	-0.0001 (19)	0.028 (2)
C3	0.041 (3)	0.044 (3)	0.040 (3)	-0.003 (2)	0.002 (2)	0.024 (2)
C4	0.040 (3)	0.049 (3)	0.043 (3)	-0.007 (2)	-0.003 (2)	0.022 (2)
C9	0.043 (3)	0.044 (3)	0.040 (3)	-0.009 (2)	-0.003 (2)	0.021 (2)
C8	0.026 (2)	0.044 (3)	0.041 (3)	-0.005 (2)	0.0023 (19)	0.012 (2)
C7	0.039 (3)	0.062 (4)	0.086 (5)	0.003 (3)	0.004 (3)	0.029 (3)
C6	0.049 (3)	0.045 (3)	0.076 (4)	0.006 (3)	0.023 (3)	0.018 (3)
C5	0.041 (3)	0.043 (3)	0.044 (3)	-0.001 (2)	0.007 (2)	0.021 (2)
O3	0.0310 (17)	0.052 (2)	0.064 (2)	0.0055 (15)	0.0098 (16)	0.0149 (18)
C10	0.091 (5)	0.050 (4)	0.068 (4)	-0.017 (3)	0.005 (4)	-0.010 (3)
N6	0.040 (2)	0.045 (2)	0.046 (3)	0.0099 (19)	0.0177 (19)	0.008 (2)

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

=====

Table S5 Geometric parameters (Å, °) for :



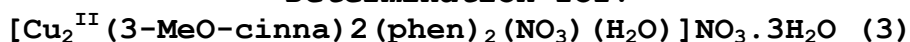
O11–N6	1.201 (5)	C24–C23	1.406 (6)
O12–N6	1.228 (5)	C24–C25	1.427 (6)
O10–N6	1.287 (6)	C23–C22	1.361 (6)
Cu1–O4	1.940 (3)	C23–H23	0.9300
Cu1–O2	1.957 (3)	C22–C21	1.392 (6)
Cu1–N4	2.010 (3)	C22–H22	0.9300
Cu1–N3	2.023 (3)	C21–H21	0.9300
Cu1–O7	2.204 (3)	C25–C26	1.356 (6)
O7–N5	1.259 (6)	C25–H25	0.9300
N5–O9	1.244 (8)	C26–C27	1.431 (6)
N5–O8	1.245 (7)	C26–H26	0.9300
O7A–N5A	1.372 (9)	C27–C31	1.407 (5)
N5A–O8A	1.287 (10)	C27–C28	1.409 (6)
N5A–O9A	1.293 (11)	C28–C29	1.370 (7)
Cu2–O1	1.930 (3)	C28–H28	0.9300
Cu2–O5	1.958 (3)	C29–C30	1.400 (6)
Cu2–N1	2.010 (3)	C29–H29	0.9300
Cu2–N2	2.017 (3)	C30–H30	0.9300
Cu2–O1W	2.158 (3)	C11–C12	1.472 (5)
O2W–H22W	0.8505	C12–C13	1.335 (5)
O2W–H21W	0.8503	C12–H12	0.9300
O2–C1	1.285 (6)	C13–C14	1.464 (5)
O1–C1	1.257 (6)	C13–H13	0.9300
O5–C11	1.255 (5)	C14–C15	1.396 (5)
O4–C11	1.270 (5)	C14–C19	1.402 (5)
O6–C19	1.353 (5)	C19–C18	1.401 (6)
O6–C20	1.432 (6)	C20–H20C	0.9600
N3–C33	1.339 (5)	C20–H20A	0.9600
N3–C44	1.358 (5)	C20–H20B	0.9600
N4–C42	1.329 (5)	C18–C17	1.380 (6)
N4–C43	1.354 (5)	C18–H18	0.9300
N1–C21	1.336 (5)	C17–C16	1.385 (6)
N1–C32	1.353 (5)	C17–H17	0.9300
N2–C30	1.333 (5)	C16–C15	1.378 (5)
N2–C31	1.353 (5)	C16–H16	0.9300
C33–C34	1.397 (5)	C15–H15	0.9300
C33–H33	0.9300	O1W–H11W	0.8500
C34–C35	1.364 (6)	O1W–H12W	0.8499
C34–H34	0.9300	C2–C3	1.303 (7)
C35–C36	1.418 (5)	C2–H2	0.9300
C35–H35	0.9300	C3–C4	1.495 (7)
C36–C44	1.397 (5)	C3–H3	0.9300
C36–C37	1.441 (6)	C4–C5	1.334 (7)
C44–C43	1.432 (5)	C4–C9	1.374 (7)
C43–C39	1.411 (5)	C9–O3	1.398 (6)
C42–C41	1.397 (6)	C9–C8	1.425 (6)
C42–H42	0.9300	C8–C7	1.342 (8)
C41–C40	1.365 (6)	C8–H8	0.9300
C41–H41	0.9300	C7–C6	1.459 (9)
C40–C39	1.410 (5)	C7–H7	0.9300
C40–H40	0.9300	C6–C5	1.316 (7)
C39–C38	1.428 (6)	C6–H6	0.9300
C38–C37	1.362 (6)	C5–H5	0.9300
C38–H38	0.9300	O3–C10	1.411 (7)
C37–H37	0.9300	C10–H10C	0.9600

C1-C2	1.497	(6)	C10-H10B	0.9600	
C32-C24	1.398	(5)	C10-H10A	0.9600	
C32-C31	1.431	(5)			
O4-Cu1-O2	95.77	(12)	C21-C22-H22	120.2	
O4-Cu1-N4	91.59	(13)	N1-C21-C22	122.2	(4)
O2-Cu1-N4	162.45	(14)	N1-C21-H21	118.9	
O4-Cu1-N3	172.54	(13)	C22-C21-H21	118.9	
O2-Cu1-N3	89.97	(13)	C26-C25-C24	121.1	(4)
N4-Cu1-N3	81.60	(13)	C26-C25-H25	119.4	
O4-Cu1-O7	89.61	(13)	C24-C25-H25	119.4	
O2-Cu1-O7	88.49	(13)	C25-C26-C27	121.4	(4)
N4-Cu1-O7	107.52	(13)	C25-C26-H26	119.3	
N3-Cu1-O7	95.32	(13)	C27-C26-H26	119.3	
N5-O7-Cu1	122.2	(3)	C31-C27-C28	116.4	(4)
O9-N5-O8	118.9	(7)	C31-C27-C26	118.4	(4)
O9-N5-O7	119.3	(6)	C28-C27-C26	125.2	(4)
O8-N5-O7	121.6	(5)	C29-C28-C27	120.0	(4)
O8A-N5A-O9A	113.4	(10)	C29-C28-H28	120.0	
O8A-N5A-O7A	131.7	(10)	C27-C28-H28	120.0	
O9A-N5A-O7A	114.6	(9)	C28-C29-C30	119.6	(4)
O1-Cu2-O5	94.51	(12)	C28-C29-H29	120.2	
O1-Cu2-N1	170.48	(13)	C30-C29-H29	120.2	
O5-Cu2-N1	91.38	(12)	N2-C30-C29	122.0	(4)
O1-Cu2-N2	90.76	(12)	N2-C30-H30	119.0	
O5-Cu2-N2	163.20	(12)	C29-C30-H30	119.0	
N1-Cu2-N2	81.55	(13)	N2-C31-C27	123.6	(4)
O1-Cu2-O1W	92.38	(13)	N2-C31-C32	116.6	(3)
O5-Cu2-O1W	92.61	(11)	C27-C31-C32	119.8	(4)
N1-Cu2-O1W	94.82	(13)	O5-C11-O4	125.9	(3)
N2-Cu2-O1W	103.12	(12)	O5-C11-C12	118.3	(4)
H22W-O2W-H21W	110.7		O4-C11-C12	115.7	(4)
C1-O2-Cu1	128.6	(3)	C13-C12-C11	122.4	(4)
C1-O1-Cu2	128.6	(3)	C13-C12-H12	118.8	
C11-O5-Cu2	128.4	(3)	C11-C12-H12	118.8	
C11-O4-Cu1	128.5	(3)	C12-C13-C14	126.5	(4)
C19-O6-C20	117.9	(4)	C12-C13-H13	116.8	
C33-N3-C44	118.3	(3)	C14-C13-H13	116.8	
C33-N3-Cu1	129.3	(3)	C15-C14-C19	117.7	(4)
C44-N3-Cu1	112.4	(2)	C15-C14-C13	122.8	(3)
C42-N4-C43	118.4	(3)	C19-C14-C13	119.4	(3)
C42-N4-Cu1	128.6	(3)	O6-C19-C18	123.2	(4)
C43-N4-Cu1	112.9	(2)	O6-C19-C14	116.4	(3)
C21-N1-C32	118.1	(3)	C18-C19-C14	120.4	(4)
C21-N1-Cu2	128.7	(3)	O6-C20-H20C	109.5	
C32-N1-Cu2	113.2	(2)	O6-C20-H20A	109.5	
C30-N2-C31	118.5	(3)	H20C-C20-H20A	109.5	
C30-N2-Cu2	128.9	(3)	O6-C20-H20B	109.5	
C31-N2-Cu2	112.6	(2)	H20C-C20-H20B	109.5	
N3-C33-C34	121.5	(4)	H20A-C20-H20B	109.5	
N3-C33-H33	119.3		C17-C18-C19	119.6	(4)
C34-C33-H33	119.3		C17-C18-H18	120.2	
C35-C34-C33	120.7	(4)	C19-C18-H18	120.2	
C35-C34-H34	119.6		C18-C17-C16	121.0	(4)
C33-C34-H34	119.6		C18-C17-H17	119.5	
C34-C35-C36	119.1	(4)	C16-C17-H17	119.5	
C34-C35-H35	120.5		C15-C16-C17	118.9	(4)
C36-C35-H35	120.5		C15-C16-H16	120.5	
C44-C36-C35	116.8	(4)	C17-C16-H16	120.5	
C44-C36-C37	118.8	(3)	C16-C15-C14	122.3	(4)

C35-C36-C37	124.4	(4)	C16-C15-H15	118.9	
N3-C44-C36	123.6	(3)	C14-C15-H15	118.9	
N3-C44-C43	116.3	(3)	Cu2-O1W-H11W	137.7	
C36-C44-C43	120.1	(3)	Cu2-O1W-H12W	114.6	
N4-C43-C39	123.3	(3)	H11W-O1W-H12W	107.7	
N4-C43-C44	116.4	(3)	C3-C2-C1	119.9	(5)
C39-C43-C44	120.3	(3)	C3-C2-H2	120.1	
N4-C42-C41	122.0	(4)	C1-C2-H2	120.1	
N4-C42-H42	119.0		C2-C3-C4	131.6	(5)
C41-C42-H42	119.0		C2-C3-H3	114.2	
C40-C41-C42	120.2	(4)	C4-C3-H3	114.2	
C40-C41-H41	119.9		C5-C4-C9	115.8	(5)
C42-C41-H41	119.9		C5-C4-C3	121.5	(5)
C41-C40-C39	119.4	(4)	C9-C4-C3	122.6	(5)
C41-C40-H40	120.3		C4-C9-O3	117.9	(4)
C39-C40-H40	120.3		C4-C9-C8	121.5	(5)
C40-C39-C43	116.6	(4)	O3-C9-C8	120.6	(5)
C40-C39-C38	124.9	(4)	C7-C8-C9	117.5	(5)
C43-C39-C38	118.5	(3)	C7-C8-H8	121.3	
C37-C38-C39	121.2	(4)	C9-C8-H8	121.3	
C37-C38-H38	119.4		C8-C7-C6	122.1	(5)
C39-C38-H38	119.4		C8-C7-H7	118.9	
C38-C37-C36	121.1	(4)	C6-C7-H7	118.9	
C38-C37-H37	119.5		C5-C6-C7	113.6	(5)
C36-C37-H37	119.5		C5-C6-H6	123.2	
O1-C1-O2	125.5	(4)	C7-C6-H6	123.2	
O1-C1-C2	115.2	(4)	C6-C5-C4	129.4	(6)
O2-C1-C2	119.3	(4)	C6-C5-H5	115.3	
N1-C32-C24	123.5	(4)	C4-C5-H5	115.3	
N1-C32-C31	115.9	(3)	C9-O3-C10	117.5	(4)
C24-C32-C31	120.5	(4)	O3-C10-H10C	109.5	
C32-C24-C23	116.5	(4)	O3-C10-H10B	109.5	
C32-C24-C25	118.7	(4)	H10C-C10-H10B	109.5	
C23-C24-C25	124.8	(4)	O3-C10-H10A	109.5	
C22-C23-C24	120.1	(4)	H10C-C10-H10A	109.5	
C22-C23-H23	120.0		H10B-C10-H10A	109.5	
C24-C23-H23	120.0		O11-N6-O12	120.4	(5)
C23-C22-C21	119.6	(4)	O11-N6-O10	116.4	(4)
C23-C22-H22	120.2		O12-N6-O10	122.6	(5)

Table S5 Hydrogen bond ($\text{\AA}$, $^\circ$) for :
 $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-MeO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1W—H11W···O7 ⁱ	0.85	2.44	2.867 (4)	112
O1W—H12W···O2W ⁱⁱ	0.85	1.83	2.669 (5)	171
O2W—H22W···O10	0.85	1.96	2.804 (6)	175
C2—H2···O3	0.93	2.18	2.791 (6)	122
C3—H3···O2	0.93	2.36	2.780 (5)	107
C3—H3···O1W ⁱⁱⁱ	0.93	2.58	3.449 (6)	155
C10—H10C···O8 ⁱ	0.96	2.57	3.435 (9)	150
C13—H13···O5	0.93	2.45	2.782 (4)	101
C13—H13···O6	0.93	2.37	2.725 (5)	103
C20—H20A···O11 ⁱⁱ	0.96	2.53	3.465 (8)	166
C28—H28···O9 ⁱⁱ	0.93	2.45	3.187 (8)	137
C30—H30···O1	0.93	2.55	3.022 (5)	112
C35—H35···O8 ^{iv}	0.93	2.56	3.468 (8)	166
C37—H37···O9 ^{iv}	0.93	2.58	3.438 (9)	154
C41—H41···O12 ^v	0.93	2.40	3.217 (6)	147
C42—H42···O4	0.93	2.56	3.034 (5)	112
Symmetry codes: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+2, -z$; (v) $-x,$ $y+1/2, -z+1/2$.				

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure**Determination for:****Crystal Data**

Formula	C44 H42 N6 O16 Cu2
Formula Weight	1021.94
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	14.8226(6) 11.8569(3) 25.0867(9)
alpha, beta, gamma [deg]	90 93.791(1) 90
V [Ang**3]	4399.3(3)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.543
Mu(MoKa) [/mm]	1.045
F(000)	2104
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.2, 25.7
Dataset	-18: 17 ; -14: 14 ; -30: 25
Tot., Uniq. Data, R(int)	29425, 8346, 0.109
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	5266

Refinement

Nref, Npar	8346, 641
R, wR2, S	0.0752, 0.1698, 1.04
w = 1/[s^2(Fo^2)+(0.0684P)^2+7.3239P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.87, 0.03
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	0.74, 1.55

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Cu₂^{II} (3-MeO-cinna) 2 (phen) ₂ (NO₃) (H₂O)]NO₃.3H₂O (3)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Cu1	0.93134 (6)	0.06224 (7)	0.16324 (3)	0.0249 (3)
Cu2	0.86762 (6)	-0.12761 (7)	0.23806 (3)	0.0262 (3)
O1	0.8324 (3)	0.0109 (4)	0.27239 (19)	0.0336 (17)
O1W	0.8426 (4)	-0.2294 (4)	0.30733 (19)	0.0347 (17)
O2	0.8596 (3)	0.1443 (4)	0.21158 (18)	0.0306 (17)
O3	0.5788 (6)	0.2237 (6)	0.4899 (3)	0.100 (4)
O4	1.0342 (3)	0.0453 (4)	0.21493 (18)	0.0307 (17)
O5	0.9945 (3)	-0.1090 (4)	0.26002 (19)	0.0315 (17)
O6	1.5340 (4)	0.1127 (5)	0.2581 (3)	0.055 (2)
O7	0.9970 (4)	0.2131 (4)	0.13176 (19)	0.0372 (19)
O8	0.8694 (5)	0.2882 (5)	0.1049 (3)	0.068 (3)
O9	0.9939 (5)	0.3681 (5)	0.0873 (3)	0.071 (3)
N1	0.7405 (4)	-0.1519 (4)	0.2063 (2)	0.0285 (19)
N2	0.8952 (4)	-0.2415 (4)	0.1821 (2)	0.0256 (19)
N3	0.9931 (4)	-0.0322 (4)	0.1086 (2)	0.0250 (19)
N4	0.8232 (4)	0.0283 (4)	0.1136 (2)	0.0252 (17)
N5	0.9520 (5)	0.2907 (5)	0.1083 (2)	0.039 (3)
C1	0.8269 (5)	0.1099 (6)	0.2541 (3)	0.028 (2)
C2	0.7796 (5)	0.1943 (6)	0.2856 (3)	0.029 (3)
C3	0.7402 (5)	0.1667 (6)	0.3294 (3)	0.027 (2)
C4	0.6924 (5)	0.2421 (5)	0.3641 (3)	0.026 (2)
C5	0.6785 (5)	0.3569 (6)	0.3537 (3)	0.034 (3)
C6	0.6336 (5)	0.4225 (6)	0.3892 (3)	0.036 (3)
C7	0.6029 (5)	0.3774 (6)	0.4350 (3)	0.040 (3)
C8	0.6164 (7)	0.2645 (7)	0.4454 (3)	0.051 (3)
C9	0.6601 (6)	0.1967 (6)	0.4101 (3)	0.039 (3)
C10	0.5872 (13)	0.1044 (11)	0.4999 (6)	0.198 (11)
C11	1.0500 (5)	-0.0331 (5)	0.2482 (3)	0.024 (2)
C12	1.1418 (5)	-0.0432 (5)	0.2746 (3)	0.025 (2)
C13	1.2112 (5)	0.0182 (5)	0.2614 (3)	0.027 (2)
C14	1.3040 (5)	0.0075 (5)	0.2835 (3)	0.029 (2)
C15	1.3286 (5)	-0.0601 (6)	0.3274 (3)	0.038 (3)
C16	1.4188 (6)	-0.0669 (7)	0.3464 (3)	0.047 (3)
C17	1.4844 (5)	-0.0075 (7)	0.3228 (3)	0.043 (3)
C18	1.4626 (5)	0.0580 (6)	0.2787 (3)	0.039 (3)
C19	1.3733 (5)	0.0667 (6)	0.2587 (3)	0.032 (2)
C20	1.5179 (6)	0.1713 (8)	0.2096 (4)	0.066 (4)
C21	0.6630 (5)	-0.1095 (6)	0.2213 (3)	0.039 (3)
C22	0.5800 (5)	-0.1365 (6)	0.1954 (3)	0.040 (3)
C23	0.5771 (5)	-0.2056 (6)	0.1519 (3)	0.043 (3)
C24	0.6572 (5)	-0.2506 (6)	0.1337 (3)	0.035 (3)
C25	0.6624 (6)	-0.3204 (6)	0.0881 (3)	0.041 (3)
C26	0.7418 (6)	-0.3645 (6)	0.0744 (3)	0.042 (3)
C27	0.8242 (5)	-0.3420 (6)	0.1061 (3)	0.035 (3)
C28	0.9090 (6)	-0.3901 (6)	0.0975 (3)	0.043 (3)
C29	0.9822 (5)	-0.3647 (6)	0.1312 (3)	0.044 (3)
C30	0.9736 (5)	-0.2893 (6)	0.1727 (3)	0.035 (3)
C31	0.8211 (5)	-0.2694 (5)	0.1499 (3)	0.028 (2)
C32	0.7369 (5)	-0.2210 (5)	0.1632 (3)	0.027 (2)
C33	1.0806 (5)	-0.0562 (6)	0.1061 (3)	0.034 (2)
C34	1.1127 (5)	-0.1208 (6)	0.0644 (3)	0.041 (3)
C35	1.0535 (6)	-0.1605 (6)	0.0254 (3)	0.045 (3)
C36	0.9602 (5)	-0.1364 (6)	0.0260 (3)	0.036 (3)
C37	0.8920 (6)	-0.1717 (6)	-0.0131 (3)	0.045 (3)
C38	0.8039 (6)	-0.1441 (6)	-0.0094 (3)	0.041 (3)
C39	0.7764 (5)	-0.0755 (6)	0.0335 (3)	0.034 (3)
C40	0.6865 (6)	-0.0412 (7)	0.0394 (3)	0.043 (3)

C41	0.6689 (5)	0.0287 (7)	0.0807 (3)	0.044 (3)
C42	0.7381 (5)	0.0634 (6)	0.1173 (3)	0.035 (3)
C43	0.8422 (5)	-0.0381 (5)	0.0721 (3)	0.027 (2)
C44	0.9343 (5)	-0.0701 (5)	0.0686 (3)	0.025 (2)
O10	0.7238 (5)	-0.1085 (5)	0.3685 (3)	0.077 (3)
O11	0.6274 (5)	-0.1240 (6)	0.4289 (3)	0.077 (3)
O12	0.6579 (5)	-0.2647 (6)	0.3793 (3)	0.074 (3)
N6	0.6685 (5)	-0.1662 (6)	0.3920 (3)	0.046 (3)
O2W	0.5293 (4)	-0.3582 (4)	0.4458 (2)	0.048 (2)
*O3W	0.8571 (18)	-0.016 (2)	0.4554 (9)	0.1683
*O4W	0.7919 (12)	0.1166 (18)	0.5091 (5)	0.123 (8)

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

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement
Parameters for:**
[Cu₂^{II} (3-MeO-cinna) 2 (phen) ₂ (NO₃) (H₂O)]NO₃.3H₂O (3)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H2	0.777 (4)	0.259 (5)	0.274 (2)	0.009 (16)
H3	0.743 (4)	0.084 (6)	0.339 (2)	0.033 (19)
H5	0.69930	0.38910	0.32300	0.0400
H6	0.62420	0.49860	0.38190	0.0430
H7	0.57340	0.42250	0.45870	0.0480
H9	0.66780	0.12020	0.41730	0.0470
H10A	0.64710	0.08810	0.51480	0.2980
H10B	0.57620	0.06390	0.46700	0.2980
H10C	0.54390	0.08180	0.52470	0.2980
H11W	0.793 (3)	-0.279 (5)	0.307 (2)	0.0390
H12	1.15110	-0.09560	0.30200	0.0310
H12W	0.872 (3)	-0.252 (5)	0.3396 (13)	0.0390
H13	1.19960	0.07350	0.23560	0.0330
H15	1.28470	-0.10080	0.34400	0.0460
H16	1.43470	-0.11270	0.37570	0.0560
H17	1.54400	-0.01140	0.33670	0.0520
H19	1.35870	0.11150	0.22900	0.0380
H20A	1.49500	0.12000	0.18240	0.0790
H20B	1.57340	0.20400	0.19930	0.0790
H20C	1.47430	0.22990	0.21410	0.0790
H21	0.66440	-0.06000	0.25010	0.0470
H22	0.52680	-0.10760	0.20760	0.0480
H23	0.52190	-0.22310	0.13410	0.0510
H25	0.60990	-0.33630	0.06710	0.0490
H26	0.74320	-0.40980	0.04420	0.0500
H28	0.91500	-0.43900	0.06900	0.0520
H29	1.03780	-0.39800	0.12630	0.0530
H30	1.02450	-0.27140	0.19470	0.0420
H33	1.12170	-0.02930	0.13280	0.0410
H34	1.17410	-0.13620	0.06350	0.0490
H35	1.07440	-0.20400	-0.00210	0.0530
H37	0.90830	-0.21490	-0.04190	0.0530
H38	0.76080	-0.17010	-0.03520	0.0490
H40	0.63990	-0.06580	0.01560	0.0510
H41	0.61020	0.05350	0.08440	0.0530
H42	0.72480	0.11190	0.14490	0.0420
H21W	0.5911 (16)	-0.372 (5)	0.454 (3)	0.0390
H22W	0.503 (3)	-0.308 (5)	0.463 (2)	0.0390
H31W	0.840 (5)	-0.025 (5)	0.4153 (13)	0.0390
H32W	0.858 (5)	0.046 (3)	0.4683 (18)	0.0390
H41W	0.808 (5)	0.146 (5)	0.4814 (14)	0.0390
H42W	0.803 (5)	0.159 (5)	0.5361 (15)	0.0390

=====

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where T =
8* (Pi**2) *U* (Sin(Theta)/Lambda)**2 for Isotropic Atoms

Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Cu₂^{II} (3-MeO-cinna) 2 (phen)₂ (NO₃) (H₂O)]NO₃.3H₂O (3)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.020 (3)	0.032 (3)	0.031 (3)	0.002 (3)	0.002 (3)	-0.006 (3)
C2	0.034 (4)	0.018 (3)	0.035 (4)	0.005 (3)	0.007 (3)	0.005 (3)
C3	0.031 (4)	0.019 (3)	0.031 (3)	0.000 (2)	0.005 (3)	-0.001 (2)
C4	0.024 (3)	0.031 (3)	0.023 (3)	0.001 (2)	0.006 (2)	-0.003 (2)
C5	0.038 (4)	0.030 (3)	0.034 (3)	0.007 (3)	0.009 (3)	0.001 (3)
C6	0.039 (4)	0.028 (3)	0.041 (4)	0.004 (3)	0.006 (3)	-0.007 (3)
C7	0.038 (4)	0.046 (4)	0.037 (4)	0.010 (3)	0.004 (3)	-0.017 (3)
C8	0.081 (6)	0.047 (4)	0.028 (4)	0.022 (4)	0.021 (4)	-0.001 (3)
C9	0.064 (5)	0.026 (3)	0.029 (3)	0.012 (3)	0.016 (3)	0.004 (3)
C10	0.39 (2)	0.089 (8)	0.139 (10)	0.095 (11)	0.198 (13)	0.063 (7)
C11	0.026 (3)	0.028 (3)	0.019 (3)	0.000 (2)	0.005 (2)	-0.009 (2)
C12	0.028 (3)	0.024 (3)	0.023 (3)	0.000 (2)	-0.003 (3)	-0.002 (2)
C13	0.030 (4)	0.022 (3)	0.029 (3)	0.000 (3)	-0.001 (3)	-0.003 (2)
C14	0.028 (3)	0.022 (3)	0.037 (4)	0.002 (3)	-0.002 (3)	-0.009 (3)
C15	0.036 (4)	0.044 (4)	0.035 (4)	0.007 (3)	0.002 (3)	0.001 (3)
C16	0.043 (4)	0.055 (4)	0.041 (4)	0.017 (4)	-0.013 (3)	-0.005 (3)
C17	0.024 (4)	0.053 (4)	0.052 (4)	0.002 (3)	-0.005 (3)	-0.011 (3)
C18	0.026 (4)	0.043 (4)	0.049 (4)	-0.002 (3)	0.002 (3)	-0.013 (3)
C19	0.031 (4)	0.030 (3)	0.034 (3)	0.001 (3)	-0.002 (3)	-0.005 (3)
C20	0.037 (5)	0.060 (5)	0.102 (7)	-0.007 (4)	0.017 (5)	0.003 (5)
C33	0.025 (4)	0.043 (4)	0.033 (3)	0.000 (3)	0.005 (3)	0.002 (3)
C34	0.034 (4)	0.047 (4)	0.042 (4)	0.005 (3)	0.014 (3)	-0.006 (3)
C35	0.052 (5)	0.046 (4)	0.037 (4)	0.007 (3)	0.014 (3)	-0.008 (3)
C36	0.043 (4)	0.037 (3)	0.030 (3)	0.003 (3)	0.009 (3)	-0.002 (3)
C37	0.062 (5)	0.042 (4)	0.030 (4)	-0.002 (3)	0.003 (3)	-0.014 (3)
C38	0.048 (5)	0.042 (4)	0.032 (4)	-0.011 (3)	-0.009 (3)	-0.004 (3)
C39	0.043 (4)	0.031 (3)	0.027 (3)	-0.003 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)

C40	0.035 (4)	0.055 (4)	0.036 (4)	-0.002 (3)	-0.010 (3)	0.008 (3)
C41	0.029 (4)	0.052 (4)	0.050 (4)	0.010 (3)	-0.003 (3)	0.011 (3)
C42	0.039 (4)	0.035 (3)	0.032 (3)	0.001 (3)	0.004 (3)	-0.001 (3)
C43	0.031 (3)	0.028 (3)	0.021 (3)	0.001 (3)	0.000 (3)	0.004 (2)
C44	0.031 (3)	0.023 (3)	0.022 (3)	-0.003 (2)	0.007 (3)	0.004 (2)
C21	0.035 (4)	0.035 (3)	0.048 (4)	0.002 (3)	0.011 (3)	0.002 (3)
C22	0.026 (4)	0.044 (4)	0.050 (4)	0.001 (3)	0.004 (3)	0.008 (3)
C23	0.031 (4)	0.041 (4)	0.054 (4)	-0.005 (3)	-0.009 (3)	0.011 (3)
C24	0.035 (4)	0.031 (3)	0.038 (4)	-0.007 (3)	0.000 (3)	0.008 (3)
C25	0.044 (4)	0.035 (4)	0.041 (4)	-0.008 (3)	-0.015 (3)	0.005 (3)
C26	0.057 (5)	0.028 (3)	0.038 (4)	-0.004 (3)	-0.011 (3)	-0.005 (3)
C27	0.048 (4)	0.025 (3)	0.031 (3)	0.001 (3)	0.001 (3)	-0.001 (2)
C28	0.054 (5)	0.025 (3)	0.050 (4)	0.010 (3)	0.008 (4)	-0.008 (3)
C29	0.033 (4)	0.045 (4)	0.055 (4)	0.016 (3)	0.007 (3)	-0.012 (3)
C30	0.033 (4)	0.029 (3)	0.043 (4)	0.005 (3)	0.007 (3)	-0.003 (3)
C31	0.037 (4)	0.018 (3)	0.028 (3)	-0.002 (2)	0.001 (3)	0.004 (2)
C32	0.032 (4)	0.021 (3)	0.028 (3)	0.001 (2)	0.006 (3)	0.005 (2)
N3	0.026 (3)	0.026 (2)	0.023 (3)	-0.002 (2)	0.002 (2)	0.0037 (19)
N4	0.021 (3)	0.027 (2)	0.028 (3)	0.003 (2)	0.005 (2)	0.000 (2)
N1	0.025 (3)	0.028 (3)	0.033 (3)	0.001 (2)	0.005 (2)	0.005 (2)
N2	0.026 (3)	0.023 (2)	0.028 (3)	-0.002 (2)	0.004 (2)	0.002 (2)
N5	0.051 (4)	0.034 (3)	0.033 (3)	-0.001 (3)	0.006 (3)	-0.005 (2)
N6	0.046 (4)	0.044 (4)	0.049 (4)	0.006 (3)	0.011 (3)	0.017 (3)
O2	0.033 (2)	0.032 (2)	0.028 (2)	0.0065 (18)	0.0110 (19)	0.0001 (17)
O1	0.043 (3)	0.023 (2)	0.036 (2)	0.0012 (18)	0.012 (2)	-0.0036 (17)
O1W	0.039 (3)	0.031 (2)	0.034 (2)	-0.0036 (19)	0.002 (2)	0.0074 (18)
O3	0.180 (7)	0.074 (4)	0.057 (4)	0.049 (4)	0.086 (4)	0.017 (3)
O2W	0.036 (3)	0.041 (3)	0.069 (3)	0.003 (2)	0.011 (3)	-0.012 (2)
O4	0.030 (2)	0.038 (2)	0.024 (2)	-0.0027 (18)	0.0008 (17)	0.0043 (18)
O3W	0.138	0.244	0.128	0.044	0.048	0.058

O5	0.026 (2)	0.027 (2)	0.042 (2)	-0.0039 (18)	0.0050 (19)	0.0006 (18)
O4W	0.095 (10)	0.249 (18)	0.019 (6)	-0.070 (11)	-0.023 (7)	0.023 (8)
O6	0.028 (3)	0.059 (3)	0.077 (4)	-0.001 (2)	0.006 (2)	-0.006 (3)
O7	0.044 (3)	0.031 (2)	0.037 (2)	0.003 (2)	0.005 (2)	0.0036 (19)
O8	0.055 (4)	0.067 (3)	0.082 (4)	0.011 (3)	-0.004 (3)	0.016 (3)
O9	0.089 (4)	0.035 (3)	0.094 (4)	0.004 (3)	0.035 (3)	0.021 (3)
O10	0.088 (4)	0.047 (3)	0.103 (5)	-0.002 (3)	0.060 (4)	0.017 (3)
O11	0.092 (5)	0.071 (4)	0.076 (4)	0.009 (3)	0.058 (4)	0.009 (3)
O12	0.081 (4)	0.069 (4)	0.074 (4)	-0.020 (3)	0.030 (3)	-0.012 (3)
Cu1	0.0234 (4)	0.0307 (4)	0.0209 (4)	0.0011 (3)	0.0031 (3)	-0.0009 (3)
Cu2	0.0252 (4)	0.0238 (4)	0.0302 (4)	-0.0008 (3)	0.0055 (3)	-0.0023 (3)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta) / \lambda)^2$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot A^*(i) \cdot A^*(j))$, for
Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

=====

Table S5 Geometric parameters (Å, °) for :

[Cu₂^{II} (3-MeO-cinna) 2 (phen)₂ (NO₃) (H₂O)]NO₃.3H₂O (3)

Cu1-O2	1.928 (5)	O6-C18	1.371 (10)
Cu1-O4	1.945 (5)	O6-C20	1.408 (12)
Cu1-O7	2.207 (5)	O7-N5	1.259 (8)
Cu1-N3	2.034 (5)	O8-N5	1.222 (10)
Cu1-N4	2.004 (6)	O9-N5	1.245 (9)
Cu2-O1	1.942 (5)	O10-N6	1.246 (10)
Cu2-O1W	2.168 (5)	O11-N6	1.246 (10)
Cu2-O5	1.937 (5)	O12-N6	1.218 (10)
Cu2-N1	2.017 (6)	N1-C21	1.331 (9)
Cu2-N2	2.009 (5)	N1-C32	1.355 (9)
O1-C1	1.261 (9)	N2-C31	1.361 (9)
O2-C1	1.268 (9)	N2-C30	1.328 (9)
O3-C8	1.369 (11)	N3-C44	1.361 (9)
O3-C10	1.441 (15)	N3-C33	1.333 (9)
O4-C11	1.261 (8)	N4-C43	1.350 (9)
O5-C11	1.268 (8)	N4-C42	1.337 (9)
O2-Cu1-O4	94.21 (19)	C33-N3-C44	118.2 (6)
O2-Cu1-O7	95.2 (2)	Cu1-N3-C44	112.6 (5)
O2-Cu1-N3	173.3 (2)	Cu1-N4-C43	113.4 (5)
O2-Cu1-N4	92.3 (2)	C42-N4-C43	118.8 (6)
O4-Cu1-O7	88.7 (2)	Cu1-N4-C42	127.9 (5)
O4-Cu1-N3	91.4 (2)	O7-N5-O9	118.2 (7)
O4-Cu1-N4	162.3 (2)	O8-N5-O9	120.9 (7)
O7-Cu1-N3	88.6 (2)	O7-N5-O8	120.8 (6)
O7-Cu1-N4	107.1 (2)	O11-N6-O12	121.2 (8)
N3-Cu1-N4	81.3 (2)	O10-N6-O12	118.7 (8)
O1-Cu2-O1W	92.87 (19)	O10-N6-O11	120.0 (7)
O1-Cu2-O5	93.6 (2)	O1-C1-O2	125.9 (7)
O1-Cu2-N1	91.4 (2)	O2-C1-C2	116.9 (6)
O1-Cu2-N2	162.1 (2)	O1-C1-C2	117.2 (6)
O1W-Cu2-O5	92.9 (2)	O3-C8-C7	115.9 (8)
O1W-Cu2-N1	91.9 (2)	O3-C8-C9	123.2 (7)
O1W-Cu2-N2	103.85 (19)	O4-C11-C12	118.8 (6)
O5-Cu2-N1	173.0 (2)	O5-C11-C12	115.5 (6)
O5-Cu2-N2	92.1 (2)	O4-C11-O5	125.7 (7)
N1-Cu2-N2	81.7 (2)	O6-C18-C19	124.8 (7)
Cu2-O1-C1	129.7 (5)	O6-C18-C17	115.2 (7)
Cu1-O2-C1	128.6 (5)	N1-C21-C22	122.3 (7)
C8-O3-C10	117.0 (9)	N2-C30-C29	122.3 (7)
Cu1-O4-C11	128.3 (5)	N2-C31-C27	123.3 (6)
Cu2-O5-C11	130.3 (5)	N2-C31-C32	116.5 (6)
C18-O6-C20	117.9 (7)	N1-C32-C24	124.2 (7)
Cu1-O7-N5	121.8 (5)	N1-C32-C31	116.1 (6)
C21-N1-C32	117.7 (6)	N3-C33-C34	122.0 (7)
Cu2-N1-C21	129.5 (5)	N4-C42-C41	121.3 (7)
Cu2-N1-C32	112.8 (5)	N4-C43-C44	116.9 (6)
C30-N2-C31	118.2 (6)	N4-C43-C39	123.2 (7)
Cu2-N2-C30	129.2 (5)	N3-C44-C36	123.6 (7)
Cu2-N2-C31	112.6 (4)	N3-C44-C43	115.8 (6)
Cu1-N3-C33	129.2 (5)		

Table S5 Hydrogen bond ($\text{\AA}$, $^\circ$) for :[Cu₂^{II} (3-MeO-cinna) 2 (phen)₂ (NO₃) (H₂O)]NO₃.3H₂O (3)

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> -H... <i>A</i>
O1W-H12W...O7 ⁱ	0.93 (4)	2.07 (4)	2.823 (8)	137 (3)
O2W-H21W...O12	0.94 (3)	2.52 (6)	2.840 (9)	100 (5)
O2W-H22W...O3 ⁱⁱ	0.85 (5)	2.01 (5)	2.838 (10)	165 (5)
O3W-H31W...O10	1.03 (4)	2.25 (6)	3.05 (3)	134 (5)
O3W-H32W...O4W	0.80 (4)	1.69 (6)	2.32 (3)	135 (7)
O4W-H42W...O8 ⁱⁱⁱ	0.85 (5)	2.03 (5)	2.829 (17)	157 (6)
C3-H3...O1	1.01 (7)	2.37 (6)	2.754 (9)	102 (4)
C3-H3...O10	1.01 (7)	2.42 (7)	3.421 (9)	170 (5)
C10-H10A...O4W	0.96	2.19	3.03 (3)	146
C10-H10B...O11	0.96	2.56	3.317 (16)	136
C13-H13...O4	0.93	2.49	2.818 (9)	101
C28-H28...O9 ^{iv}	0.93	2.60	3.148 (10)	119
C30-H30...O5	0.93	2.59	3.062 (9)	112
C40-H40...O2W ^v	0.93	2.49	3.412 (10)	173
C41-H41...O2W ^{vi}	0.93	2.40	3.258 (9)	154
C42-H42...O2	0.93	2.55	3.032 (9)	113

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

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)

Crystal Data

Formula	C20 H28 Co N6 O12		
Formula Weight	603.41		
Crystal System	Monoclinic		
Space group	C2/c (No. 15)		
a, b, c [Angstrom]	18.6093 (19)	11.5447 (13)	12.1216 (13)
alpha, beta, gamma [deg]	90	95.625 (4)	90
V [Ang**3]	2591.7 (5)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.546		
Mu(MoKa) [/mm]	0.735		
F(000)	1252		
Crystal Size [mm]	0.06 x	0.09 x	0.12

Data Collection

Temperature (K)	293				
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073				
Theta Min-Max [Deg]	3.7, 30.5				
Dataset	-26: 26 ; -16: 12 ; -15: 17				
Tot., Uniq. Data, R(int)	18421, 3942, 0.015				
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3660				

Refinement

Nref, Npar	3942, 198
R, wR2, S	0.0297, 0.0828, 1.05
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0411P)^2^+2.4609P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	0.48, 0.40

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
{ [Co^{II}(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂] (NO₃)₂.4H₂O}_n (1)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Co1	1/2	0.24238 (2)	1/4	0.0160 (1)
O1W	0.56526 (5)	0.24192 (8)	0.39887 (8)	0.0261 (3)
N1	0.59538 (5)	0.24697 (8)	0.15303 (8)	0.0194 (3)
N2	1/2	0.43206 (11)	1/4	0.0198 (3)
N3	1/2	1.04917 (12)	1/4	0.0216 (4)
C1	0.59232 (6)	0.20962 (12)	0.04799 (10)	0.0261 (3)
C2	0.65075 (7)	0.21019 (13)	-0.01440 (10)	0.0286 (3)
C3	0.71766 (6)	0.25068 (9)	0.03140 (10)	0.0196 (3)
C4	0.72032 (7)	0.29164 (13)	0.13952 (11)	0.0289 (3)
C5	0.65925 (7)	0.28805 (12)	0.19653 (11)	0.0282 (3)
C6	0.48157 (7)	0.49302 (10)	0.33731 (10)	0.0229 (3)
C7	0.48067 (7)	0.61296 (10)	0.34048 (10)	0.0237 (3)
C8	1/2	0.67564 (13)	1/4	0.0189 (4)
C9	1/2	0.80435 (13)	1/4	0.0191 (4)
C10	0.55676 (7)	0.86752 (10)	0.21325 (11)	0.0266 (3)
C11	0.55528 (7)	0.98777 (10)	0.21687 (12)	0.0277 (3)
O1	0.73251 (11)	0.5878 (2)	0.17235 (12)	0.0843 (7)
O2	0.67234 (8)	0.57423 (15)	0.31345 (14)	0.0629 (5)
O3	0.77569 (8)	0.49156 (14)	0.31568 (13)	0.0614 (5)
N4	0.72726 (8)	0.55039 (14)	0.26769 (11)	0.0436 (4)
O2W	0.63340 (8)	0.56829 (14)	-0.01901 (11)	0.0546 (4)
O3W	0.84438 (9)	0.56853 (16)	0.03876 (15)	0.0701 (6)

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

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement
Parameters for:
{ [Co^{II}(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂] (NO₃)₂.4H₂O }_n (1)**

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
Co1	1/2	0.24238 (2)	1/4	0.0160 (1)
O1W	0.56526 (5)	0.24192 (8)	0.39887 (8)	0.0261 (3)
N1	0.59538 (5)	0.24697 (8)	0.15303 (8)	0.0194 (3)
N2	1/2	0.43206 (11)	1/4	0.0198 (3)
N3	1/2	1.04917 (12)	1/4	0.0216 (4)
C1	0.59232 (6)	0.20962 (12)	0.04799 (10)	0.0261 (3)
C2	0.65075 (7)	0.21019 (13)	-0.01440 (10)	0.0286 (3)
C3	0.71766 (6)	0.25068 (9)	0.03140 (10)	0.0196 (3)
C4	0.72032 (7)	0.29164 (13)	0.13952 (11)	0.0289 (3)
C5	0.65925 (7)	0.28805 (12)	0.19653 (11)	0.0282 (3)
C6	0.48157 (7)	0.49302 (10)	0.33731 (10)	0.0229 (3)
C7	0.48067 (7)	0.61296 (10)	0.34048 (10)	0.0237 (3)
C8	1/2	0.67564 (13)	1/4	0.0189 (4)
C9	1/2	0.80435 (13)	1/4	0.0191 (4)
C10	0.55676 (7)	0.86752 (10)	0.21325 (11)	0.0266 (3)
C11	0.55528 (7)	0.98777 (10)	0.21687 (12)	0.0277 (3)
O1	0.73251 (11)	0.5878 (2)	0.17235 (12)	0.0843 (7)
O2	0.67234 (8)	0.57423 (15)	0.31345 (14)	0.0629 (5)
O3	0.77569 (8)	0.49156 (14)	0.31568 (13)	0.0614 (5)
N4	0.72726 (8)	0.55039 (14)	0.26769 (11)	0.0436 (4)
O2W	0.63340 (8)	0.56829 (14)	-0.01901 (11)	0.0546 (4)
O3W	0.84438 (9)	0.56853 (16)	0.03876 (15)	0.0701 (6)

=====

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

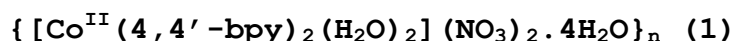
Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
{ [Co^{II} (4,4'-bpy)₂ (H₂O)₂] (NO₃)₂ . 4H₂O }_n (1)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0183 (5)	0.0369 (6)	0.0238 (5)	-0.0031 (4)	0.0053 (4)	-0.0024 (5)
C2	0.0208 (5)	0.0456 (7)	0.0203 (5)	-0.0038 (5)	0.0062 (4)	-0.0054 (5)
C3	0.0175 (5)	0.0210 (5)	0.0215 (5)	-0.0001 (4)	0.0075 (4)	-0.0002 (4)
C4	0.0213 (5)	0.0377 (7)	0.0291 (6)	-0.0080 (5)	0.0095 (4)	-0.0131 (5)
C5	0.0246 (5)	0.0341 (6)	0.0278 (6)	-0.0069 (5)	0.0116 (4)	-0.0125 (5)
C6	0.0321 (6)	0.0160 (5)	0.0219 (5)	-0.0013 (4)	0.0090 (4)	0.0009 (4)
C7	0.0344 (6)	0.0160 (5)	0.0220 (5)	-0.0016 (4)	0.0099 (4)	-0.0022 (4)
C8	0.0210 (6)	0.0135 (6)	0.0227 (7)	0.000	0.0042 (5)	0.000
C9	0.0232 (7)	0.0132 (6)	0.0211 (6)	0.000	0.0032 (5)	0.000
C10	0.0257 (5)	0.0161 (5)	0.0401 (7)	0.0027 (4)	0.0136 (5)	0.0021 (4)
C11	0.0256 (5)	0.0168 (5)	0.0428 (7)	-0.0001 (4)	0.0133 (5)	0.0036 (5)
N1	0.0188 (4)	0.0167 (4)	0.0240 (5)	-0.0001 (3)	0.0084 (3)	-0.0002 (3)
N2	0.0233 (6)	0.0136 (5)	0.0232 (6)	0.000	0.0060 (5)	0.000
N3	0.0222 (6)	0.0148 (6)	0.0282 (7)	0.000	0.0046 (5)	0.000
N4	0.0410 (7)	0.0553 (8)	0.0341 (6)	-0.0193 (6)	0.0017 (5)	-0.0078 (6)
O1	0.0952 (13)	0.1202 (16)	0.0372 (7)	-0.0386 (12)	0.0056 (7)	0.0049 (9)
O2	0.0435 (7)	0.0741 (10)	0.0729 (10)	-0.0014 (7)	0.0144 (6)	0.0011 (8)
O1W	0.0236 (4)	0.0290 (5)	0.0255 (4)	0.0002 (3)	0.0014 (3)	0.0015 (3)
O3	0.0455 (7)	0.0733 (10)	0.0632 (9)	0.0023 (7)	-0.0057 (6)	-0.0158 (8)
O2W	0.0554 (8)	0.0676 (9)	0.0402 (6)	0.0282 (7)	0.0015 (5)	0.0039 (6)
O3W	0.0645 (10)	0.0731 (11)	0.0726 (11)	-0.0275 (8)	0.0065 (8)	-0.0237 (9)
Co1	0.01638(11)	0.01317(11)	0.01934(11)	0.000	0.00569 (7)	0.000

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta)/\lambda)^2$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot A^*(i) \cdot A^*(j))$, for Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

=====

Table S5 Geometric parameters (Å, °) for :



C1–N1	1.3403 (15)	C10–H10	0.9300
C1–C2	1.3840 (16)	C11–N3	1.3427 (14)
C1–H1	0.9300	C11–H11	0.9300
C2–C3	1.3934 (16)	N1–Co1	2.2234 (10)
C2–H2	0.9300	N2–C6 ⁱⁱ	1.3432 (13)
C3–C4	1.3895 (16)	N2–Co1	2.1897 (13)
C3–C3 ⁱ	1.486 (2)	N3–C11 ⁱⁱ	1.3427 (14)
C4–C5	1.3873 (16)	N3–Co1 ⁱⁱⁱ	2.2306 (14)
C4–H4	0.9300	N4–O3	1.228 (2)
C5–N1	1.3390 (15)	N4–O2	1.241 (2)
C5–H5	0.9300	N4–O1	1.247 (2)
C6–N2	1.3432 (13)	O1W–Co1	2.0741 (10)
C6–C7	1.3854 (15)	O1W–H12	0.877 (9)
C6–H6	0.9300	O1W–H13	0.884 (9)
C7–C8	1.3904 (14)	O2W–H14	0.878 (9)
C7–H7	0.9300	O2W–H15	0.883 (9)
C8–C7 ⁱⁱ	1.3904 (14)	O3W–H16	0.872 (9)
C8–C9	1.486 (2)	O3W–H17	0.888 (9)
C9–C10 ⁱⁱⁱ	1.3922 (14)	Co1–O1W ⁱⁱ	2.0741 (10)
C9–C10	1.3922 (14)	Co1–N1 ⁱⁱ	2.2234 (10)
C10–C11	1.3893 (16)	Co1–N3 ^{iv}	2.2306 (14)
N1–C1–C2	123.71 (11)	C5–N1–C1	116.19 (10)
N1–C1–H1	118.1	C5–N1–Co1	121.61 (8)
C2–C1–H1	118.1	C1–N1–Co1	122.19 (8)
C1–C2–C3	120.21 (11)	C6–N2–C6 ⁱⁱ	116.80 (13)
C1–C2–H2	119.9	C6–N2–Co1	121.60 (7)
C3–C2–H2	119.9	C6 ⁱⁱ –N2–Co1	121.60 (7)
C4–C3–C2	115.96 (10)	C11 ⁱⁱ –N3–C11	116.27 (14)
C4–C3–C3 ⁱ	122.07 (13)	C11 ⁱⁱ –N3–Co1 ⁱⁱⁱ	121.86 (7)
C2–C3–C3 ⁱ	121.97 (13)	C11–N3–Co1 ⁱⁱⁱ	121.86 (7)
C5–C4–C3	120.29 (11)	O3–N4–O2	120.61 (16)
C5–C4–H4	119.9	O3–N4–O1	120.68 (18)
C3–C4–H4	119.9	O2–N4–O1	118.71 (19)
N1–C5–C4	123.60 (11)	Co1–O1W–H12	124.5 (10)
N1–C5–H5	118.2	Co1–O1W–H13	121.7 (10)
C4–C5–H5	118.2	H12–O1W–H13	105.5 (13)
N2–C6–C7	123.39 (11)	H14–O2W–H15	104.3 (13)
N2–C6–H6	118.3	H16–O3W–H17	105.5 (13)
C7–C6–H6	118.3	O1W–Co1–O1W ⁱⁱ	179.70 (5)
C6–C7–C8	119.58 (11)	O1W–Co1–N2	90.15 (3)
C6–C7–H7	120.2	O1W ⁱⁱ –Co1–N2	90.15 (3)
C8–C7–H7	120.2	O1W–Co1–N1 ⁱⁱ	88.27 (4)
C7–C8–C7 ⁱⁱ	117.27 (14)	O1W ⁱⁱ –Co1–N1 ⁱⁱ	91.74 (4)
C7–C8–C9	121.36 (7)	N2–Co1–N1 ⁱⁱ	88.63 (2)
C7 ⁱⁱ –C8–C9	121.36 (7)	O1W–Co1–N1	91.74 (4)
C10 ⁱⁱⁱ –C9–C10	116.82 (14)	O1W ⁱⁱ –Co1–N1	88.27 (4)
C10 ⁱⁱⁱ –C9–C8	121.59 (7)	N2–Co1–N1	88.63 (2)
C10–C9–C8	121.59 (7)	N1 ⁱⁱ –Co1–N1	177.27 (5)
C11–C10–C9	119.70 (11)	O1W–Co1–N3 ^{iv}	89.85 (3)
C11–C10–H10	120.2	O1W ⁱⁱ –Co1–N3 ^{iv}	89.85 (3)
C9–C10–H10	120.2	N2–Co1–N3 ^{iv}	180.0
N3–C11–C10	123.71 (11)	N1 ⁱⁱ –Co1–N3 ^{iv}	91.37 (2)
N3–C11–H11	118.1	N1–Co1–N3 ^{iv}	91.37 (2)
C10–C11–H11	118.1		

Symmetry codes: (i) $-x+3/2, -y+1/2, -z$; (ii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x, y-1, z$. **Table S5 Hydrogen bond ($\text{\AA}, ^\circ$) for :**
{ [Co^{II}(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.4H₂O}_n (1)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1W—H12···O3W ^{iv}	0.877 (12)	1.801 (12)	2.675 (2)	174.2 (14)
O1W—H13···O2W ^v	0.884 (12)	1.790 (12)	2.6744 (18)	178.7 (16)
O2W—H14···O1	0.878 (13)	1.959 (12)	2.827 (2)	170.1 (13)
O2W—H15···O2 ^{vi}	0.882 (14)	1.906 (14)	2.765 (2)	164.2 (14)
O3W—H16···O1	0.873 (13)	1.908 (13)	2.769 (3)	168.9 (14)
O3W—H17···O3 ^{vi}	0.887 (11)	2.109 (11)	2.958 (2)	159.9 (15)
C1—H1···O1W ⁱⁱ	0.93	2.54	3.0860 (15)	117
C11—H11···N1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.58	3.1974 (15)	124
C11—H11···O3 ^{vii}	0.93	2.46	3.209 (2)	137

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

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Cu₂^{II}(phen)₂ Cl₂(NO₃)₂] (2)

Crystal Data

Formula		C24	H16	Cl2	Cu2	N6	O6
Formula Weight						682.43	
Crystal System					Monoclinic		
Space group				P21/c	(No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	10.2753(2)	17.5574(3)		7.3553(2)			
alpha, beta, gamma [deg]	90	110.130(1)		90			
V [Ang**3]				1245.89(5)			
Z				2			
D(calc) [g/cm**3]				1.819			
Mu(MoKa) [/mm]				1.977			
F(000)				684			
Crystal Size [mm]		0.10 x	0.11 x	0.12			

Data Collection

Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	3.1, 30.2
Dataset	-14: 14 ; -24: 23 ; -10: 10
Tot., Uniq. Data, R(int)	14097, 3673, 0.023
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2906

Refinement

Nref, Npar	3673, 181
R, wR2, S	0.0297, 0.0748, 1.03
w = ^2^(FO^2^)+(0.0377P)^2^+0.2559P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	0.24, 0.37

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Cu1	0.13872 (2)	0.05337 (2)	0.00939 (3)	0.0328 (1)
Cl1	-0.02586 (5)	-0.00121 (2)	-0.25092 (6)	0.0387 (1)
O2	0.25306 (16)	-0.03993 (7)	0.0643 (2)	0.0473 (5)
O3	0.35572 (19)	-0.12017 (9)	-0.0595 (3)	0.0708 (6)
O4	0.32356 (19)	-0.00533 (9)	-0.1690 (3)	0.0702 (7)
N1	0.04905 (14)	0.15722 (8)	-0.0375 (2)	0.0300 (4)
N2	0.29926 (15)	0.11417 (8)	0.1868 (2)	0.0332 (4)
N3	0.31188 (18)	-0.05516 (8)	-0.0583 (3)	0.0425 (5)
C1	-0.07869 (19)	0.17676 (10)	-0.1456 (3)	0.0373 (6)
C2	-0.1221 (2)	0.25274 (11)	-0.1720 (3)	0.0409 (6)
C3	-0.0311 (2)	0.30974 (10)	-0.0880 (3)	0.0386 (6)
C4	0.10424 (19)	0.29125 (9)	0.0290 (2)	0.0315 (5)
C5	0.2088 (2)	0.34603 (10)	0.1284 (3)	0.0382 (6)
C6	0.3353 (2)	0.32384 (10)	0.2439 (3)	0.0394 (6)
C7	0.37274 (19)	0.24486 (10)	0.2725 (3)	0.0352 (5)
C8	0.5022 (2)	0.21705 (12)	0.3918 (3)	0.0466 (6)
C9	0.5262 (2)	0.14047 (13)	0.4064 (3)	0.0519 (7)
C10	0.4226 (2)	0.09039 (11)	0.3004 (3)	0.0446 (6)
C11	0.27382 (17)	0.19049 (9)	0.1738 (2)	0.0289 (5)
C12	0.13909 (17)	0.21351 (9)	0.0520 (2)	0.0275 (5)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H1	-0.14170	0.13870	-0.20590	0.0450
H2	-0.21310	0.26440	-0.24690	0.0490
H3	-0.05870	0.36040	-0.10840	0.0460
H5	0.18830	0.39770	0.11220	0.0460
H6	0.40040	0.36060	0.30700	0.0470
H8	0.57140	0.25080	0.46070	0.0560
H9	0.61130	0.12180	0.48660	0.0620
H10	0.44090	0.03840	0.30990	0.0540

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi} ** 2) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda}) ** 2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - Atomic Displacement Parameters for:
[Cu₂^{II}(phen)₂Cl₂(NO₃)₂] (2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.03394 (13)	0.02139 (11)	0.04097 (14)	-0.00063 (8)	0.01031 (10)	-0.00177 (8)
Cl1	0.0494 (3)	0.0324 (2)	0.0346 (2)	-0.00689 (18)	0.0150 (2)	-0.00801 (17)
C6	0.0436 (11)	0.0319 (9)	0.0445 (10)	-0.0129 (8)	0.0176 (9)	-0.0108 (8)
O2	0.0529 (9)	0.0304 (7)	0.0589 (9)	0.0067 (6)	0.0198 (7)	0.0040 (6)
O3	0.0762 (12)	0.0378 (8)	0.0958 (13)	0.0260 (8)	0.0262 (10)	-0.0036 (8)
O4	0.0796 (12)	0.0555 (10)	0.0910 (13)	0.0209 (9)	0.0492 (11)	0.0245 (9)
N1	0.0319 (7)	0.0239 (6)	0.0316 (7)	-0.0023 (5)	0.0078 (6)	-0.0004 (5)
N2	0.0311 (8)	0.0280 (7)	0.0386 (8)	0.0008 (6)	0.0094 (6)	-0.0016 (6)
C1	0.0349 (10)	0.0311 (9)	0.0397 (10)	-0.0036 (7)	0.0050 (8)	0.0002 (7)
C2	0.0376 (10)	0.0366 (9)	0.0423 (10)	0.0060 (7)	0.0057 (8)	0.0075 (8)
C3	0.0472 (11)	0.0261 (8)	0.0411 (10)	0.0051 (7)	0.0136 (9)	0.0051 (7)
C4	0.0414 (10)	0.0240 (8)	0.0317 (8)	-0.0020 (7)	0.0161 (8)	0.0000 (6)
C12	0.0331 (9)	0.0233 (7)	0.0279 (8)	-0.0028 (6)	0.0129 (7)	-0.0015 (6)
C11	0.0315 (9)	0.0276 (8)	0.0298 (8)	-0.0029 (6)	0.0135 (7)	-0.0026 (6)
C10	0.0382 (11)	0.0387 (10)	0.0522 (12)	0.0071 (8)	0.0094 (9)	-0.0002 (8)
C9	0.0312 (10)	0.0566 (13)	0.0570 (13)	0.0047 (9)	0.0014 (9)	-0.0059 (10)
C8	0.0341 (10)	0.0517 (12)	0.0487 (11)	-0.0081 (8)	0.0074 (9)	-0.0138 (9)
C7	0.0351 (10)	0.0374 (9)	0.0346 (9)	-0.0066 (7)	0.0141 (8)	-0.0072 (7)
C5	0.0511 (12)	0.0234 (8)	0.0423 (10)	-0.0068 (7)	0.0191 (9)	-0.0043 (7)
N3	0.0371 (9)	0.0262 (7)	0.0591 (10)	0.0080 (6)	0.0102 (8)	-0.0016 (7)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta) / \lambda)^2$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot A^*(i) \cdot A^*(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

=====

Table S5 Geometric parameters (Å, °) for :
[Cu₂^{II}(phen)₂Cl₂(NO₃)₂] (2)

Cu1—O2	1.9748 (13)	C1—H1	0.9300
Cu1—N1	2.0184 (14)	C2—C3	1.364 (3)
Cu1—N2	2.0202 (14)	C2—H2	0.9300
Cu1—C11	2.2838 (5)	C3—C4	1.399 (3)
Cu1—C11 [±]	2.5995 (5)	C3—H3	0.9300
C11—Cu1 [±]	2.5996 (5)	C4—C12	1.407 (2)
C6—C5	1.343 (3)	C4—C5	1.440 (2)
C6—C7	1.435 (3)	C12—C11	1.424 (2)
C6—H6	0.9300	C11—C7	1.401 (2)
O2—N3	1.275 (2)	C10—C9	1.394 (3)
O3—N3	1.2282 (19)	C10—H10	0.9300
O4—N3	1.229 (2)	C9—C8	1.365 (3)
N1—C1	1.325 (2)	C9—H9	0.9300
N1—C12	1.359 (2)	C8—C7	1.405 (3)
N2—C10	1.323 (2)	C8—H8	0.9300
N2—C11	1.362 (2)	C5—H5	0.9300
C1—C2	1.399 (2)		
O2—Cu1—N1	171.39 (6)	C4—C3—H3	120.3
O2—Cu1—N2	90.58 (6)	C3—C4—C12	117.21 (15)
N1—Cu1—N2	81.74 (6)	C3—C4—C5	124.58 (16)
O2—Cu1—C11	92.31 (5)	C12—C4—C5	118.21 (16)
N1—Cu1—C11	94.19 (4)	N1—C12—C4	123.02 (15)
N2—Cu1—C11	165.38 (4)	N1—C12—C11	116.78 (14)
O2—Cu1—C11 [±]	86.67 (5)	C4—C12—C11	120.21 (15)
N1—Cu1—C11 [±]	98.64 (4)	N2—C11—C7	123.11 (16)
N2—Cu1—C11 [±]	101.65 (4)	N2—C11—C12	116.41 (14)
C11—Cu1—C11 [±]	92.829 (16)	C7—C11—C12	120.48 (15)
Cu1—C11—Cu1 [±]	87.172 (16)	N2—C10—C9	122.38 (18)
C5—C6—C7	121.69 (16)	N2—C10—H10	118.8
C5—C6—H6	119.2	C9—C10—H10	118.8
C7—C6—H6	119.2	C8—C9—C10	119.68 (19)
N3—O2—Cu1	115.01 (11)	C8—C9—H9	120.2
C1—N1—C12	118.11 (14)	C10—C9—H9	120.2
C1—N1—Cu1	129.52 (12)	C9—C8—C7	119.87 (18)
C12—N1—Cu1	112.31 (11)	C9—C8—H8	120.1
C10—N2—C11	118.28 (16)	C7—C8—H8	120.1
C10—N2—Cu1	129.28 (13)	C11—C7—C8	116.68 (17)
C11—N2—Cu1	112.34 (11)	C11—C7—C6	118.18 (17)
N1—C1—C2	122.21 (16)	C8—C7—C6	125.14 (17)
N1—C1—H1	118.9	C6—C5—C4	121.20 (16)
C2—C1—H1	118.9	C6—C5—H5	119.4
C3—C2—C1	120.07 (18)	C4—C5—H5	119.4
C3—C2—H2	120.0	O3—N3—O4	122.49 (19)
C1—C2—H2	120.0	O3—N3—O2	117.68 (17)
C2—C3—C4	119.33 (16)	O4—N3—O2	119.83 (15)
C2—C3—H3	120.3		
C12—N1—C1—C2	1.0 (3)	N1—C12—C11—C7	-179.58 (14)
Cu1—N1—C1—C2	-175.95 (14)	C4—C12—C11—C7	0.3 (2)
N1—C1—C2—C3	1.2 (3)	C11—N2—C10—C9	0.1 (3)
C1—C2—C3—C4	-1.9 (3)	Cu1—N2—C10—C9	176.03 (15)
C2—C3—C4—C12	0.5 (3)	N2—C10—C9—C8	-1.1 (3)
C2—C3—C4—C5	-178.76 (18)	C10—C9—C8—C7	0.9 (3)
C1—N1—C12—C4	-2.5 (2)	N2—C11—C7—C8	-1.1 (2)
Cu1—N1—C12—C4	174.97 (12)	C12—C11—C7—C8	179.03 (16)
C1—N1—C12—C11	177.39 (15)	N2—C11—C7—C6	178.45 (15)
Cu1—N1—C12—C11	-5.15 (17)	C12—C11—C7—C6	-1.4 (2)
C3—C4—C12—N1	1.7 (2)	C9—C8—C7—C11	0.1 (3)

C5-C4-C12-N1	-178.94 (15)	C9-C8-C7-C6	-179.4 (2)
C3-C4-C12-C11	-178.15 (15)	C5-C6-C7-C11	0.9 (3)
C5-C4-C12-C11	1.2 (2)	C5-C6-C7-C8	-179.50 (18)
C10-N2-C11-C7	1.0 (2)	C7-C6-C5-C4	0.6 (3)
Cu1-N2-C11-C7	-175.54 (12)	C3-C4-C5-C6	177.64 (18)
C10-N2-C11-C12	-179.15 (15)	C12-C4-C5-C6	-1.6 (3)
Cu1-N2-C11-C12	4.28 (18)	Cu1-O2-N3-O3	-162.83 (15)
N1-C12-C11-N2	0.6 (2)	Cu1-O2-N3-O4	17.5 (2)
C4-C12-C11-N2	-179.53 (14)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z$. **Table S5 Hydrogen bond ($\text{\AA}$, $^\circ$) for : $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C1-H1...C11	0.9300	2.8000	3.3088 (18)	116.00
C1-H1...O2 ⁱ	0.9300	2.4900	3.174 (2)	130.00
C5-H5...O4 ⁱⁱ	0.9300	2.5600	3.198 (3)	126.00
C6-H6...O3 ⁱⁱⁱ	0.9300	2.5800	3.371 (3)	144.00
C8-H8...O3 ⁱⁱⁱ	0.9300	2.4200	3.253 (3)	149.00
C10-H10...O2	0.9300	2.5500	3.034 (2)	113.00

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

Publications



Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Synthesis, structures and magnetic properties of dimeric copper and trimeric cobalt complexes supported by bridging cinnamate and chelating phenanthroline



Synthèse, structures et propriétés magnétiques d'un dimère de cuivre et d'un trimère de cobalt ponté par l'acide cinnamique et chélaté par la phenanthroline

Asma Lehleh^a, Adel Beghidja^{a,*}, Chahrazed Beghidja^a, Richard Welter^b, Mohamedally Kurmoo^c

^aUnité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (CHEMS), Université de Constantine-1, route Aïn elbey, 25000 Constantine, Algeria

^bInstitut de biologie moléculaire des plantes, UPR2357, Université de Strasbourg/CNRS, 28, rue Goethe, 67083 Strasbourg cedex, France

^cInstitut de Chimie de Strasbourg, CNRS-UMR 7177, Université de Strasbourg, 4, rue Blaise-Pascal, 67070 Strasbourg cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 April 2014

Accepted after revision 9 October 2014

Available online 1 April 2015

Keywords:

Trans-cinnamic

1,10-phenanthroline

Copper

Cobalt

Magnetism

Crystal structure

ABSTRACT

Two polynuclear transition-metal complexes, $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**1**), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), where *cinna* = *trans*-cinnamate, $\text{PhCH} = \text{CHCO}_2^-$ and *phen* = 1,10-phenanthroline, have been synthesized and characterized by elemental analyses, infrared spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction (XRD) and magnetic measurements. **1** contains two independent geometrical isomers of $[\text{Co}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]$, where the cobalt atoms form a linear spine bridged by carboxylate from cinnamate radiating perpendicular to it, the 1,10-phenanthroline chelating the ends. Weak C–H...O hydrogen bonds in two directions generate a bidimensional network. **1** behaves as a paramagnet due to the absence of magnetic exchange between the trimers in the absence of chemical bonds between trimers. **2** contains a positively charged dimer of copper ions bridged to two cinnamate in *syn-syn* mode with two almost parallel phenanthroline molecules chelating the two copper ions, while a water molecule and one NO_3^- coordinate their axial positions. The dimer is described as a pincer molecule. Weak O–H...O and C–H...O hydrogen bonds and π – π stacking interactions are consistent with a description of a supramolecular assembly of dimers. The exchange coupling within the doubly-bridged copper atoms is antiferromagnetic ($J = -153(1)$ K).

© 2014 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Deux complexes polynucléaires de cuivre et de cobalt au degré d'oxydation +II, de formules $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]$ (**1**) et $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) où *cinna* = *trans*-cinnamate, $\text{PhCH} = \text{CHCO}_2^-$ et *phen* = 1,10-phenanthroline, ont été synthétisés et caractérisés

* Corresponding author.

E-mail address: a_beghidja@yahoo.fr (A. Beghidja).

par analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X sur cristaux et par mesures magnétiques. Le complexe de cobalt (**1**) contient deux isomères géométriquement indépendants de $[\text{Co}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]$, dans lesquels les trois atomes de cobalt sont dans une disposition linéaire, pontés par un carboxylate de l'acide cinnamique et chélatés par le 1,10-phénanthroline. Un réseau bidimensionnel est généré par de faibles liaisons hydrogène du type C–H...O. Ce complexe de cobalt a un comportement paramagnétique en raison de l'absence de chemin d'échange magnétique entre les trimères. Le complexe (**2**) contient un dimère de cuivre chargé positivement où les deux ions métalliques sont pontés par deux groupements cinnamate en mode *syn-syn*, les deux molécules de phénanthroline quasi parallèles viennent chélater les deux ions de cuivre, alors que la molécule d'eau et l'anion NO_3^- occupent les positions axiales des deux ions cuivreux. Le dimère est décrit comme une molécule en forme de pince. Des liaisons hydrogène faibles du type O–H...O et C–H...O et des interactions de type π – π *stacking* assurent l'assemblage supramoléculaire des dimères. Le couplage d'échange entre les atomes de cuivre doublement pontés est antiferromagnétique. La valeur de la constante de couplage est $J = -153$ (1) K.

© 2014 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

The synthetic and structural chemistry of metal-organic frameworks are fast developing areas of research beaming at the rational design of novel materials for potential applications in fields ranging from catalysis, gas storage, separation, and chromatography [1]. Their physical properties, such as magnetism [2], proton conduction [3], dielectricity [4], and optics [5] are also of major interests. One of the basic rules in the synthesis is the use of multitopic organic ligands to connect metal centers through coordination bonds. The number of coordinating atoms and their position on the organic ligands as well as the coordination numbers of the metal ions set the stage in creating well-known structures in the mineral world [6]. Thus, networks adopting a variety of mineral structures such as halite, perovskite, CsCl, CdI_2 , SiO_2 , graphite, diamond and more have been possible. In contrast, there are few works dealing with monotopic ligands. We have previously explored briefly the crystal chemistry of metal mono-carboxylate in contrast to dicarboxylate [7,8]. Both finite clusters and infinite lattices have been demonstrated to form. In the present work, we explore the synthesis of metal complexes using a simple mono-carboxylate (*trans*-cinnamate) in the presence of a terminating ligand (1,10-phenanthroline) in view of forming finite clusters by limiting the formation of infinite polymers [9]. The two ligands chosen have nearly the same dimension in all three directions of space and the same number of coordinating atoms, but they differ in the position of the coordinating atoms (Scheme 1). In cinnamate, they are located on the short axis while they are on the long axis for phenanthroline. Both are fairly rigid ligands. In contrast to phenanthroline that can act only as a bidentate chelate ligand, cinnamate can display a range of coordination modes, viz: monodentate, terminal, bidentate, chelate, bridging, and combination of *syn*- and *anti*-modes [10].

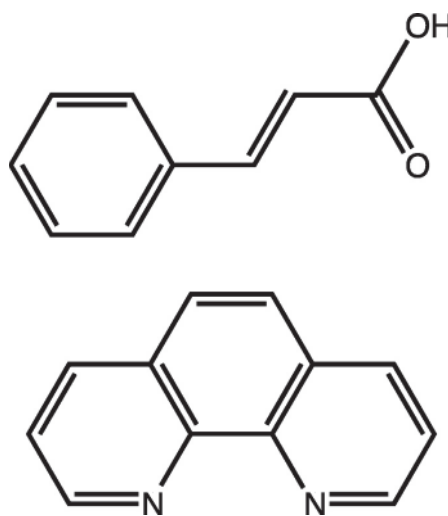
Here, we present the synthesis, crystal structure determinations and magnetic properties of two clusters: a trimer of cobalt $\text{Co}_3(\text{trans-cinna})_6(\text{phen})_2$ (**1**) and a dimer of copper, $[\text{Cu}_2(\text{trans-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**). The first consists of two isomers within the unit cell,

which differ in the coordination mode of the carboxylate and the coordination number of the cobalt atoms. The findings suggest the segregation of the ligands by their bonding functions, where the carboxylate adopts several coordination modes enveloping the spine of the trimers, while the phenanthroline chelates at the ends. The second is a dimer bridged by the carboxylate ions and face-to-face phenanthroline, which can be described as a pincer. Interestingly, the copper atoms of the two arms have different charges and thus the molecule can be considered as an inorganic zwitterion [11].

2. Experimental

2.1. Materials

Trans-cinnamic acid, 1,10-phenanthroline, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, were purchased from Alfa Aesar. All the reagents and solvents were used as received without further purification.



Scheme 1. Chosen organic building blocks: *trans*-cinnamic acid (top) and 1,10-phenanthroline (bottom).

2.2. Physical measurements

Elemental analyses (C, H, N) were performed at the 'Service de microanalyses' of the Institut de chimie de Strasbourg (Université de Strasbourg, France). FT-IR spectra were recorded with an ATI Mattson Genesis by transmission through 0.1-mm-thick KBr pellets containing the powder samples. The magnetic measurements were made on a Quantum Design MPMS7 SQUID magnetometer. Susceptibility was measured on cooling in an applied field of 100 Oe for **1** and 5 kOe for **2** and isothermal magnetization was performed at 2 K in field of ± 70 kOe.

2.3. Synthesis of the complexes

2.3.1. Synthesis of $\text{Co}_3(\text{trans-cinna})_6(\text{phen})_2$ (**1**)

Trans-cinnamic acid (0.148 g, 1 mM) and NaOH (0.04 g, 1 mM) were dissolved in a mixture of methanol–water (3:2). After several minutes of stirring $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.210 g, 1 mM) and 1,10-phenanthroline (0.180 g, 1 mM) were combined. The mixture was placed in the Teflon liner of an autoclave, sealed and heated to 120 °C for 24 h. It was then allowed to cool to room temperature in a water bath. Brown crystals were obtained, which were washed with water and ethanol and dried in an oven at 40 °C. Anal. calcd. for $\text{Co}_3(\text{C}_9\text{O}_2\text{H}_7)_6(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_2$,

$\text{C}_{78}\text{H}_{58}\text{O}_{12}\text{Co}_3\text{N}_4$, C: 65.97; H: 4.12; N: 3.95%. Found: C: 65.49; H: 4.25; N: 3.86%.

2.3.2. Synthesis of $[\text{Cu}_2(\text{trans-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

A methanol solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1208 g, 0.5 mM) was added under stirring to a mixture of methanol and water (2:1) containing *trans*-cinnamic acid (0.0074 g, 0.5 mM) and NaOH (0.02 g, 0.5 mM). After 30 min of stirring, a methanol solution containing 1,10-phenanthroline (0.09 g, 0.5 mM) was added. After few minutes, a blue precipitate appeared and was filtrated; the clear blue filtrate was left to stand undisturbed at room temperature. After several days, X-ray-quality blue crystals were obtained, which were filtrated and dried in the air. Anal. calcd. for $\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{O}_2\text{H}_7)_2(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})$, $\text{C}_{43}\text{Cu}_2\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{N}_6$, C: 54.03; H: 3.80; N: 8.79%. Found: C: 53.45; H: 3.84; N: 8.40%.

2.4. X-ray diffraction studies

Single crystals of **1** and **2** were mounted on glass fibers for data collections on a Nonius Kappa CCD area detector diffractometer equipped with Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å), using ω – 2θ scans at room temperature. The parameters of the data collections (Denzo software) [12], crystallographic crystal data and final refinement parameters for **1** and **2** are given in Table 1. The structures

Table 1
Crystal data, data collection and refinement details for **1** and **2**.

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{78}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Co}_3$	$\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Cu}_2$
Formula weight	1420.1	955.9
Temperature (K)	173(2)	173(2)
Crystal size (mm)	$0.3 \times 0.18 \times 0.12$	$0.25 \times 0.13 \times 0.10$
Crystal system, Space group	Triclinic, $P\bar{1}$	Orthorhombic, $Pbn2_1$
a (Å), (α)°	12.9410(4), 106.950(2)	10.588(1), 90
b (Å), (β)°	14.8210(5), 104.190(2)	15.3883(4), 90
c (Å), (γ)°	18.7280(5), 93.690(1)	25.0987(6), 90
V (Å ³)	3295.20(17)	4089.36(15)
Z , D_c (g·cm ^{−3})	2, 1.43	4, 1.55
μ (mm)	0.815	1.114
$F(000)$	1416.7	1959.6
θ range (°)	1.6–27.5	2.1–30
Index range (h,k,l)	−16/15, −18/19, −23/24	−10/21, −10/14, −35/33
Reflections collected	31948	27448
Independent reflections	15021	10192
R_{int}	0.080	0.051
Data/restraints/parameters	11516/0/877	7791/4/581
Goodness-of-fit on F^2	1.029	1.01
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.119$	$R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.084$
R indices (all data)	$R = 0.077$, $wR = 0.130$	$R = 0.064$, $wR = 0.099$
Largest diff. peak and hole/e·Å ^{−3}	1.151 and −0.708	0.46 and −0.59

were solved by direct methods (SHELXS97) and refined against F^2 using SHELXL97 and CRYSTALBUILDER [13,14]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were generated according to stereochemistry and refined using the riding model within SHELXL97. The absorption was not corrected (small and almost isotropic crystal shapes). Selected bond lengths and angles are given in Table 2. Table 3 lists the hydrogen bond interactions for **1** and **2**. Geometrical calculations were carried out with PLATON [15] and are reported in Table 3.

Table 2
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) of compounds **1–2**.

Compound 1						
Co1	O1	2.009(2)	O1	Co1	O3	100.41(8)
Co1	O3	2.007(2)	O1	Co1	O6	108.07(8)
Co1	O6	2.019(2)	O1	Co1	N1	132.51(9)
Co1	N1	2.076(2)	O1	Co1	N2	89.55(9)
Co1	N2	2.180(3)	O3	Co1	O6	92.21(9)
Co2	O1	2.105(2)	O3	Co1	N1	95.01(8)
Co2	O4	2.068(2)	O3	Co1	N2	170.01(9)
Co2	O5	2.117(2)	O1	Co2	O4	91.22(8)
Co3	O8	2.016(2)	O1	Co2	O5	89.70(8)
Co3	O10	2.011(2)	O1	Co2	O4 _a	88.78(8)
Co3	O11	2.140(2)	O1	Co2	O5 _a	90.30(8)
Co3	O12	2.221(3)	O4	Co2	O5	91.20(8)
Co3	N3	2.106(2)	O4	Co2	O5 _a	88.80(8)
Co3	N4	2.160(2)	O11	Co3	N3	159.45(9)
Co4	O7	2.101(2)	O11	Co3	N43	88.97(8)
Co4	O9	2.054(2)	O8	Co3	O10	92.91(9)
Co4	O11	2.133(2)	O8	Co3	O11	101.12(9)
			O8	Co3	O12	160.87(9)
			O8	Co3	N3	94.95(9)
			O8	Co3	N4	91.21(9)
			O10	Co3	O11	99.10(8)
			O10	Co3	O12	95.19(9)
			O10	Co3	N3	92.74(9)
			O10	Co3	N4	170.05(9)
			O11	Co3	O12	60.49(9)
			O12	Co3	N3	101.94(10)
			O12	Co3	N4	83.69(9)
			N3	Co3	N4	77.88(9)
			O7 _b	Co4	O11	88.33(9)
			O7	Co4	O9	91.71(9)
			O9	Co4	O11	92.39(8)
Symmetry Code: a: 1-x, 1-y,-z; b: 2-x,-y, 1-z						
Compound 2						
Cu1	O3	2.196(2)	O3	Cu1	N2	94.30(9)
Cu1	O4	1.948(2)	O4	Cu1	O5	94.06(9)
Cu1	O5	1.936(2)	O4	Cu1	N1	167.05(10)
Cu1	N1	2.015(3)	O4	Cu1	N2	91.91(10)
Cu1	N2	2.020(3)	O5	Cu1	N1	91.18(10)
Cu2	O7	2.154(2)	O5	Cu1	N2	172.90(9)
Cu2	O8	1.942(3)	N1	Cu1	N2	82.19(10)
Cu2	O11	1.936(2)	O7	Cu2	O8	90.77(9)
Cu2	N3	2.028(3)	O7	Cu2	O11	93.69(8)
Cu2	N17	2.012(3)	O7	Cu2	N3	96.68(9)
			O7	Cu2	N17	100.36(10)
			O8	Cu2	O11	93.25(9)
			O8	Cu2	N3	169.64(10)
			O8	Cu2	N17	89.93(10)
			O11	Cu2	N3	93.44(10)
			O11	Cu2	N17	165.55(10)
			N3	Cu2	N17	81.68(10)
			Cu1	O3	N15	114.43(17)
			O3	Cu1	O4	87.68(8)
			O3	Cu1	O5	89.77(9)
			O3	Cu1	N1	104.20(9)

Symmetry Code: a: 1–x, 1–y,–z; b: 2–x,–y, 1–z

3. Results and discussion

3.1. Crystal and molecular structure of [bis(μ₂-cinnamato-O, O')-tetrakis-(μ₂-cinnamato-O, O)-bis(1,10-phenanthroline-N, N')-tris-cobalt(II)].[bis(μ₂-cinnamato-O, O')-tetrakis-(μ₂-cinnamato-O, O, O')-bis(1,10-phenanthroline-N, N')-tris-cobalt(II)] (1)

The key feature of this structure is the presence of two independent trimeric neutral molecules of the same formulation, [Co₃(cinna)₆(phen)₂]. As both molecules

Table 3
Hydrogen bond lengths (Å) and angles (°) for compounds **1–2**.

Compound 1						
D	H	A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C2	H2	O4 #1	0.95	2.78	3.710(3)	166
C68	H68	O5 #2	0.95	2.81	3.632(4)	145
C74	H74	O8 #3	0.98	2.79	3.683(4)	151
Symmetry code: #1: 1–x, 1–y, –z; #2: 1–x, –y, –z; #3: 1–x, –y, 1–z						
Compound 2						
D	H	A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O1W	H1W	O5 #1	0.87(3)	1.97(3)	2.828(3)	168(3)
O1W	H2W	O10	0.81(3)	2.08(3)	2.883(4)	173(3)
O8	H8A	O9	0.94(3)	2.02(3)	2.861(4)	149(3)
O8	H8A	O11	0.94(3)	2.59(3)	3.405(5)	146(2)
C2	H2	O6 #1	0.93	2.48	3.375(4)	162
C3	H3	O7	0.93	2.57	3.456(4)	161
C8	H8	O9 #2	0.93	2.59	3.370(4)	142
C15	H15	O6 #3	0.93	2.51	3.174(5)	128
C19	H19	O7 #1	0.93	2.49	3.178(4)	131
C23	H23	O5 #4	0.93	2.56	3.328(4)	141
C36	H36	O11 #5	0.93	2.44	3.308(5)	155
C40	H40	O10 #6	0.93	2.51	3.328(4)	147
Symmetry code: #1: 3/2–x, –1/2+y, z; #2: 2–x, 1–y, 1/2+z; #3: 1/2+x, 3/2–y, –1/2+z; #4: 1/2–x, –1/2+y, z; #5: 1/2–x, 1/2+y, z; #6: 3/2–x, 1/2+y, z						

contain a center of symmetry, the asymmetric unit of **1** contains four independent cobalt sites (two per trimer) of different occupancies (center one of 50% and the end ones of 100%), six cinnamates and two phenanthrolines (Fig. 1). The two trimers, labeled **A** and **B**, are almost linear and differ in the coordination numbers of the terminal cobalt atoms and the mode of coordination of two out of the six cinnamate carboxylate. The terminal cobalt atoms arrange themselves in distorted trigonal bipyramidal and octahedral geometries in **A** and **B**, respectively. In both cases, phenanthroline acts as a chelate ligand and is bonded to the end metal atoms of the trimers, which principally prevents the structure from propagating into linear chains. The carboxylate of the cinnamate bridges the cobalt atoms and their phenyl groups radiate out perpendicular to the spine of the trimer. Thus, the magnetic cobalt atoms of each trimer are magnetically shielded from their neighbors without chemical bonds and the Co₃...Co₃ separation is ≥ 5.98 Å.

The two crystallographic independent Co(II) ions of trimer **A** are in different coordination geometries (Fig. 1a), but are the same for trimer **B**. The central Co2 and Co4 atoms in both trimers adopt a octahedral coordination and are located on the crystallographic inversion center; the Co–Co distances in molecules **A** and **B** are 3.327(2) Å and 3.487(2) Å, respectively. The molecule **A**, [bis(μ_2 -cinnamato-*O,O'*)-tetrakis-(μ_2 -cinnamato-*O,O'*)-bis(1,10-phenanthroline-*N,N'*)-tris-cobalt(II)], involves two different coordination geometries in which the three linear cobalt atoms are bridged by six carboxylate groups, four of which act as bidentate *syn-syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ bridging mode, linking the Co2 with the peripheral Co1 atoms, and two as *syn-anti*, $\eta^2:\mu_2$ monodentate bridging mode (Scheme 2). The central atom Co2 is octahedral with six cinnamate oxygen atoms (O5, O5a, O1, O1a, O4, O4a), with *trans* angles of 180° and Co2–O distances ranging from

2.068(2)–2.117(2) Å. The terminal metal Co1 adopts a distorted trigonal bipyramid geometry with the carboxylate O3 atoms and pyridyl N2 atoms occupying the apical positions. They are surrounded by two pyridyl nitrogen atoms (N1 and N2) at a distance of 2.076(2) and 2.180(2) Å, respectively, and three carboxylate oxygen atoms (O1, O3, O6) at a distance in the range of 2.007(2)–2.019(2) Å. The molecule **B**, [bis(μ_2 -cinnamato-*O,O'*)-tetrakis-(μ_2 -cinnamato-*O,O'*)-bis(1,10-phenanthroline-*N,N'*)-tris-cobalt(II)], involves all cobalt atoms in octahedral geometry in which the three linear cobalt atoms are bridged by six carboxylate groups, four of which act as bidentate *syn-syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ fashion linking Co4 with the peripheral Co3 atoms (Fig. 1b), and two as both bidentate bridging and bidentate chelating *syn, syn, anti* $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ (Scheme 2). The central atom Co4 is octahedral with six cinnamate oxygen atoms (O7, O7a, O9, O9a, O11, O11a), with *trans* angles of 180° and Co4–O distances ranging from 2.054(2) to 2.133(2) Å. The terminal metal Co3 atoms are in a distorted octahedral environment, surrounded by two pyridyl nitrogen atoms (N3 and N4) at a distance of 2.106(2) and 2.160(2) Å, respectively, and four carboxylate oxygen atoms (O8, O10, O11, O12) at a distance in the range of 2.011(2)–2.221(2) Å. The apical positions are occupied by N4 and O10 with a *trans* angle of 170.05(9)°.

The trinuclear linear array and the bridging modes of carboxylate groups in molecules **A** are observed in two complexes of zinc with the formula [Zn₃(*cinna*)₆L₂].H₂O (L = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline), while those of molecule **B** are found for two isostructural complexes of cobalt and manganese with the formula [M₃(*cinna*)₆(*bpy*)₂] (M = Co, Mn), respectively [9]. It is interesting to note that while the above complexes contain either molecule **A** or **B**, the present complex **1** contains both types (Fig. 2). Our findings and those mentioned above point to the segregation of the two ligands by their bonding functions, where

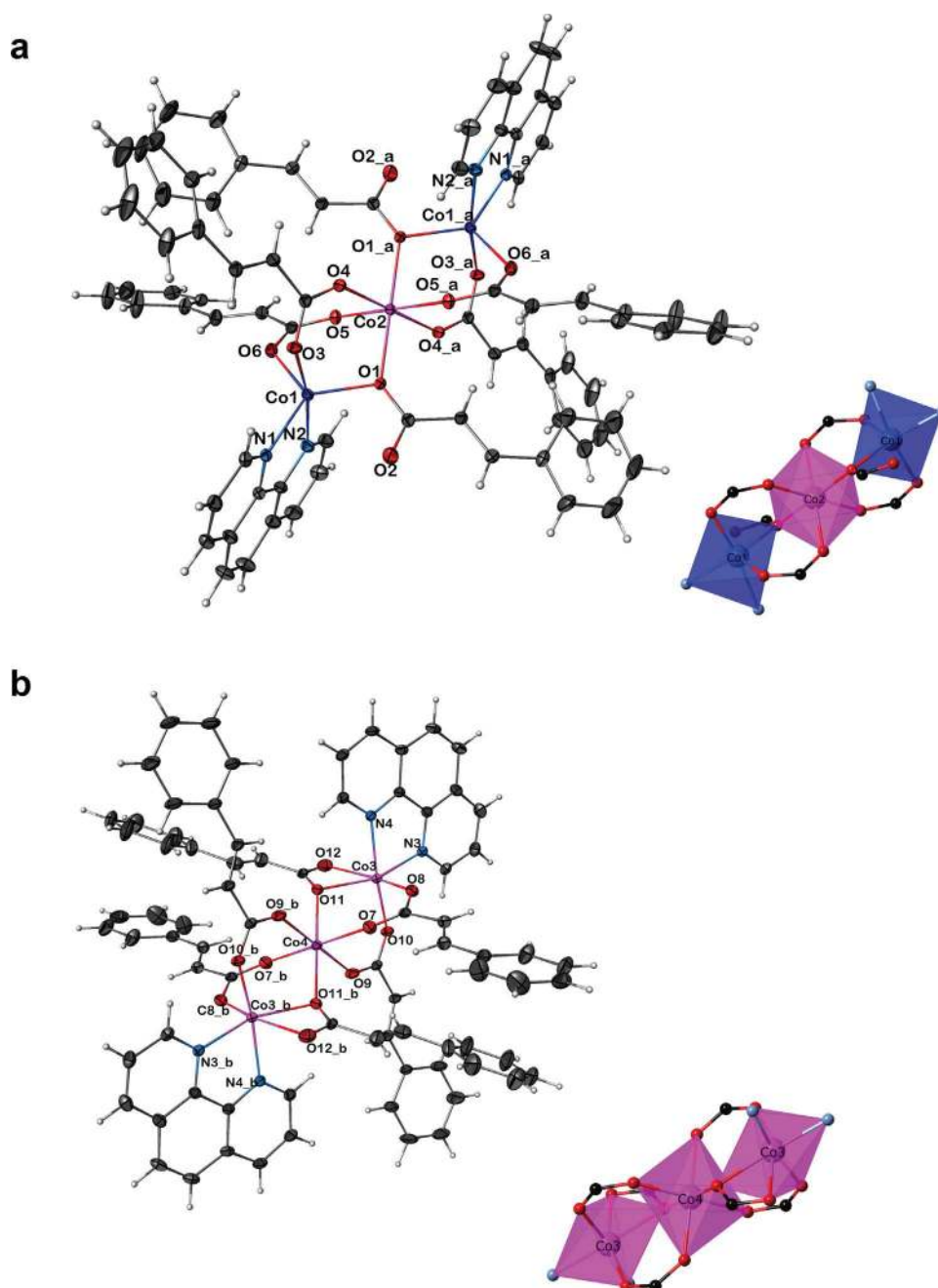
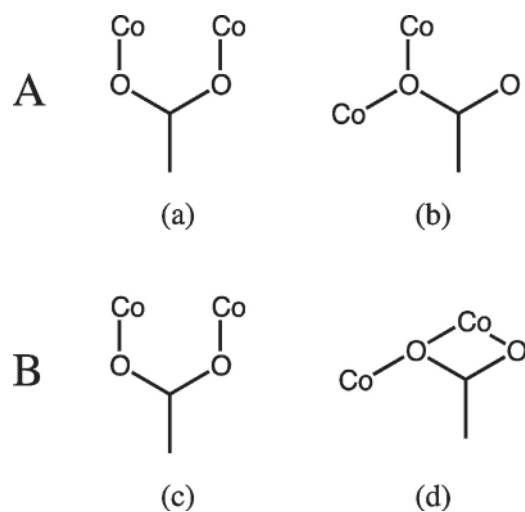


Fig. 1. (Color online.) a: ORTEP and polyhedral views of **1** [$\text{Co}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2$]; molecule **A**: [$\text{bis}(\mu_2\text{-cinnamato-}O,O')\text{-tetrakis-}(\mu_2\text{-cinnamato-}O,O')\text{-bis}(1,10\text{-phenanthroline-}N,N')\text{-tris-cobalt(II)}$]. The ellipsoids enclose 50% of the electron density, symmetry code: $a = 1-x, 1-y, -z$; b: ORTEP and polyhedral views of **1** [$\text{Co}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2$]; molecule **B**: [$\text{bis}(\mu_2\text{-cinnamato-}O,O')\text{-tetrakis-}(\mu_2\text{-cinnamato-}O,O')\text{-bis}(1,10\text{-phenanthroline-}N,N')\text{-tris-cobalt(II)}$]. The ellipsoids enclose 50% of the electron density, symmetry code: $b = 2-x, -y, 1-z$.

the carboxylate adopts several modes enveloping the spine of the trimers while the phenanthroline caps the ends. The two independent trimers are segregated within alternate layers parallel to the ab -plane where that of molecule **A** is at $c/2$ and that of molecule **B** is at the origin.

In the crystal structure of **1**, there are two C–H...O weak hydrogen-bonding interactions between phenanthroline C–H atoms and carboxylate oxygen atoms. The molecule **A**

involves 1,10-phenanthroline groups donating H68 atoms to the carboxylate O5 atoms [$d(\text{C68}\cdots\text{O5}_{\#1}) = 3.632(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{C68-H68}\cdots\text{O5}_{\#1} = 145^\circ$, symmetry code #1: $1-x, -y, -z$] generating one-dimensional chains parallel to $[011]$ direction, and molecule **B** involves likewise through 1,10-phenanthroline groups donating H74 atoms to the carboxylate O8 atoms [$d(\text{C74}\cdots\text{O8}_{\#2}) = 3.683(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{C74-H74}\cdots\text{O8}_{\#2} = 151^\circ$, symmetry code #2: $1-x, -y, 1-z$] into



Scheme 2. Coordination modes adopted by the carboxylates in the structure of **1**. Molecule **A**: *syn-syn* (a) and monodentate bridging (b), and molecule **B**: *syn-syn* (c) and *anti-chelate* (d).

one-dimensional chains along the axis $\vec{a}$ at (0,0,1/2). The two sets result in a 2D network.

3.2. Crystal and molecular structure of $[\text{Cu}_2(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (**2**)

Complex **2** can be described as a pincer (or ‘forceps’) molecule, where the two carboxylate act as the elbow and the phenanthroline as the pincer arms. **2** consists of a positively charged complex $[\text{Cu}_2(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, one uncoordinated nitrate group and one solvent methanol molecule. The two carboxylate groups bridge the metal centers in a bidentate *syn-syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ mode and the Cu–Cu distance is 3.0555(5) Å (Fig. 3). The Cu1 atom is penta-coordinated in a square pyramidal environment by two cinnamate oxygen atoms (O2, O4) at a distance of 1.936(2) and 1.948(2) Å, respectively, and surrounded by two pyridyl nitrogen atoms (N3; N4) from the 1,10-phenanthroline,

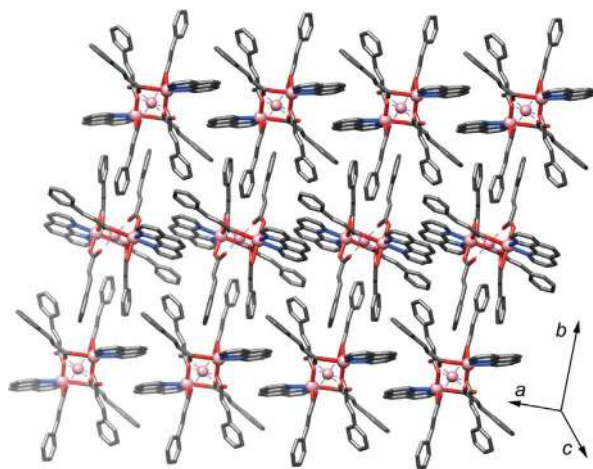


Fig. 2. (Color online.) Packing of the trimers within the structure of **1** (hydrogen atoms have been omitted for clarity).

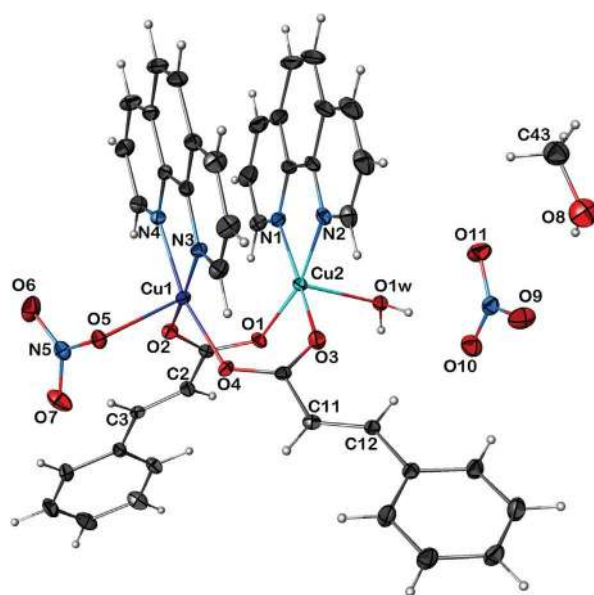


Fig. 3. (Color online.) ORTEP view of **2** $[\text{Cu}_2(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ with the labeling scheme. The ellipsoids enclose 50% of the electronic density.

with a distance of 2.014(2) and 2.019(2) Å, respectively. The coordination sphere is completed by a monodentate nitrate ion via the oxygen atom O5 in the apical position at a distance of 2.197(2) Å. The Cu2 atom is also penta-coordinated in a square pyramidal environment by two cinnamate oxygen atoms (O1, O3) at a distance of 1.936(2) and 1.942(2) Å, respectively, and surrounded by two pyridyl nitrogen atoms (N1; N2) from the 1,10-phenanthroline, with a distance of 2.012(2) and 2.027(2) Å, respectively. The coordination sphere is now completed by an oxygen atom O1W from a water molecule in the apical position at a distance of 2.154(2) Å.

The structure of compound **2** is stabilized by an extensive network of O–H...O and C–H...O hydrogen-bonding interactions. The crystal structure can be

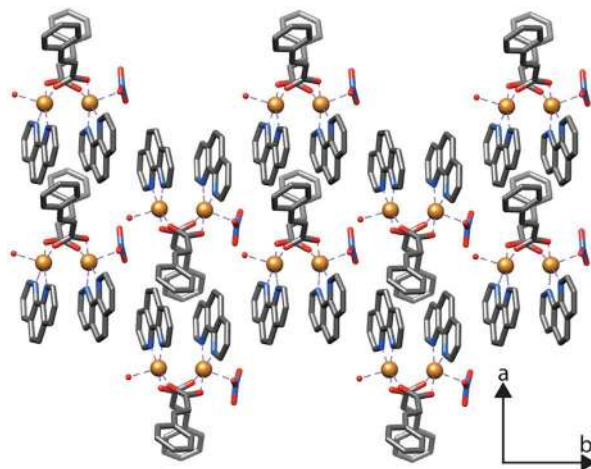


Fig. 4. (Color online.) Packing of the molecules in the structure of **2** (hydrogen atoms have been omitted for clarity).

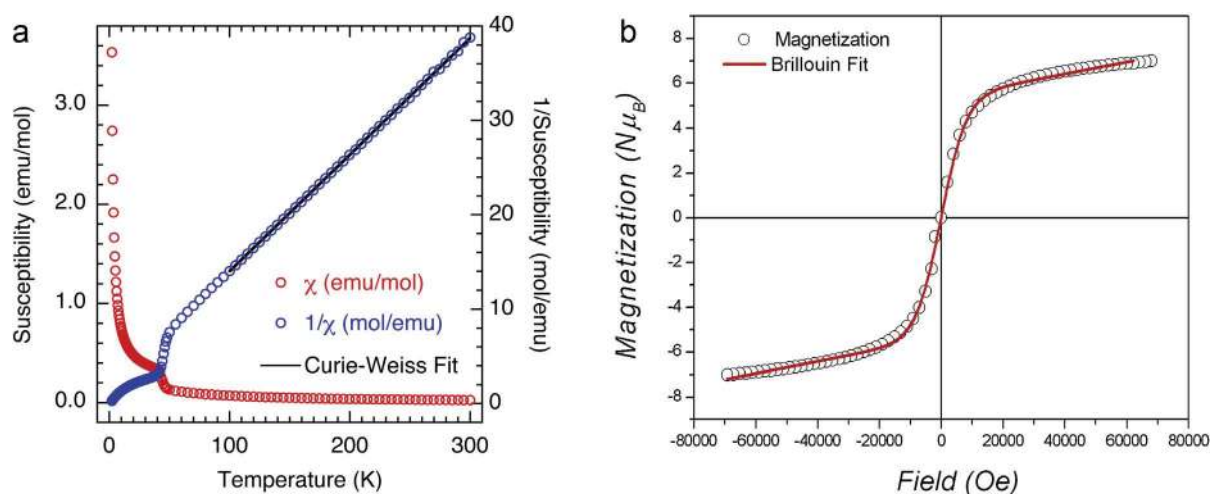


Fig. 5. (Color online.) a: Magnetic susceptibility (red circles) and its inverse (blue circles) as a function of temperature measured in a field of 100 Oe. The solid black line is the Curie–Weiss fit for the high temperature data; b: isothermal magnetization of **1** at 2 K superposed by the fit to an Brillouin function (solid red line), $g_s = 0.33938 \times 7.87759 = 2.67$, $g = 5.3$.

described as a three-dimensional set of chains, interlinked by medium-to-weak hydrogen bonds of the type O–H...O and C–H...O, respectively along the *a*-axis, between O1W–H1W...O5 and C40–H40...O10. These chains are interconnected along the *b*-axis via weak hydrogen bonds of the type C–H...O between C2–H2...O6 and C19–H19...O7. These chains are also interconnected along the *c*-axis via medium-to-weak hydrogen bonds of the type O–H...O and C–H...O, respectively, between O1W–H2W...O10 and C8–H8...O9 and C15–H15...O6 (Fig. 4). In addition to these hydrogen bonds, we also note the presence of π – π stacking interactions within the same molecule, between centroid (cg1) of the N1–C19 pyridyl ring and the centroid (cg2) of the N3–C31 pyridyl ring, and between centroid (cg3) of the N2–C28 pyridyl ring and the centroid (cg4) of the N4–C40 pyridyl ring, with a distance cg1...cg2 and cg3...cg4 of 3.800 and 3.841 Å, respectively.

3.3. Spectroscopic properties

The infrared spectra in the range 400–4000 cm^{-1} cover mainly the vibrations of the organic ligands, and thus the observed bands have been assigned based on group frequencies with consideration of their energies and widths. **1** displays the $\nu(\text{C–H})$ symmetric stretching bands at 3060 and 3025 cm^{-1} and its asymmetric stretch at 2924 cm^{-1} . The corresponding bands for **2** are at 3060 and 2922 cm^{-1} . The vibrations of the cinnamate carboxylate groups are differentiated from those of the benzene rings by their intensities and widths. Thus, for **1** the bands at 1568 and 1512 cm^{-1} are assigned to $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ and those at 1394 and 1348 cm^{-1} to $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$. For **2** these bands are at 1558 and 1404 cm^{-1} , respectively. The doubling of the $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ bands for **1** is due to the two types of carboxylate groups, bidentate bridging and monodentate bridging, present in the compounds [16]. The sharp bands below 1300 cm^{-1} are principally those from the benzene rings of the ligands, though among them some bending carboxylate bands, $\delta(\text{CO}_2)$, will also be present. The bands from the

coordinated and non-coordinated nitrate ions, expected around 1590, 1380 and 840 cm^{-1} , are heavily overlapped with other bands of carboxylate and the benzene rings. The metal ligand vibrations are expected below 500 cm^{-1} .

3.4. Magnetic properties

The magnetic properties of the compounds were studied as randomly oriented polycrystalline samples. Fig. 5a shows the susceptibility and its inverse as a function of temperature in a fixed field of 100 Oe of compound **1**. The data above 100 K was fit to the Curie–Weiss law with a Curie constant of 8.098(12) emu K/mol (i.e. 2.696 emu K/Co) and a Weiss temperature of $-13.5(3)$ K. While the Curie constant is within the expected experimental values for orbital active Co(II) ion, the magnitude of the negative Weiss constant corresponds to the expected effect of the spin–orbit coupling [2]. It is therefore difficult to assign the type of interaction. There is a sharp anomaly at ca. 50 K, which is due to a very small trace of a ferromagnetic impurity whose nature has so far eluded identification. Our present guess based on previous knowledge and judging from the high temperature of the transition is that it may be a cobalt hydroxide layered compound [17], which is poorly crystalline. From the chemical analyses, data and the small moment observed at the transition, we conclude that it is only present in trace quantity.

The isothermal magnetization at 2 K (Fig. 5b) has the form of a Brillouin function with a saturation magnetization of $7 \mu_B$ in a field of 70 kOe. The saturation value corresponds to that expected for three Co(II). The absence of hysteresis indirectly indicates that the amount of the ferromagnetic impurity is very small.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility of **2** in 5 kOe is shown in Fig. 6a and its isothermal magnetization at 2 K in Fig. 6b. The susceptibility displays a smooth increase from 350 K to a peak at ca 100 K and then to a minimum at 15 K. The peak is characteristic of low-dimensional behavior with near-neighbor antiferromag-

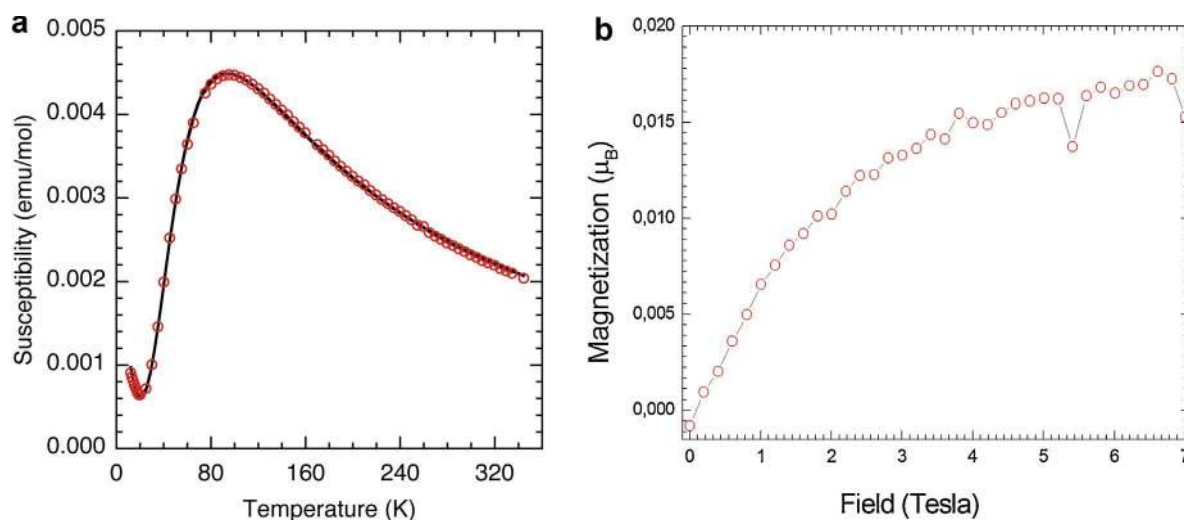


Fig. 6. (Color online.) a: magnetic susceptibility (red circles) of **2** as a function of temperature measured in a field of 5 kOe superposed by the fit to an $S = 1/2$ dimer model (solid black line); b: isothermal magnetization of **2** at 2 K.

netic coupling. However, the minimum at low temperature is due to a contribution from paramagnetic species. Consequently, the data have been fitted to the equation below, where the first term is the model for a dimer [18], the second term is due to a paramagnetic species of $S = 1/2$ present in a proportion ρ . The best fit gives $J = -153(1)$ K, $g = 2.164(5)$, $\rho = 0.97$.

$$\chi = (1 - \rho) \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT(3 + e^{-J/kT})} + \rho \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT}$$

The isothermal magnetization (Fig. 6b) is quite low, confirming the large singlet–triplet gap of the dimer.

4. Conclusion

Using two ligands of the same shape but with different bonding functions, *trans*-cinnamate with potentially multiple coordination modes and phenanthroline with a unique chelate bonding mode, two new complexes, $[\text{Co}_3(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]$ and $[\text{Cu}_2(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$, have been isolated. The structure of the former contains two closely related isomers (**A** and **B**) unlike the zinc and manganese analogues that contain solely **A** and **B**, respectively. The molecular structures also point to the segregation of the ligands by their bonding functions, where carboxylate adopts several modes enveloping the spine of the linear trimers, while phenanthroline caps the ends. For the latter, carboxylate bridges the metals and phenanthroline chelates to each metal forming a pincer molecule with a different charge on each primary coordination sphere. The magnetic properties of the cobalt compound correspond to that of a paramagnet and those of the copper compound display strong antiferromagnetic coupling.

Acknowledgements

The authors thank the Université de Strasbourg and the CNRS (France) and MESRS (Algeria) for financial supports.

A. L. thanks the Algerian MESRS for the financial support (PNR project).

Appendix A. Supplementary material

Crystallographic data for **1** and **2** as CIF files (excluding structure factors) have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre as Supplementary publication No. CCDC 875421 & 875422. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44) 1223 336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

References

- [1] (a) J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1201 (and references therein);
(b) H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 112 (2012) 673.
- [2] (a) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1353;
(b) M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* 198 (2000) 313;
(c) Z.-M. Wang, K.-L. Hu, S. Gao, H. Kobayashi, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1526.
- [3] (a) T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3144;
(b) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9906.
- [4] (a) P. Jain, V. Ramachandran, R.J. Clark, H.D. Zhou, B.H. Toby, N.S. Dalal, H.W. Kroto, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13625;
(b) P. Jain, N.S. Dalal, B.H. Toby, H.W. Kroto, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10450;
(c) G.-C. Xu, X.-M. Ma, L. Zhang, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9588;
(d) W. Zhang, R.-G. Xiong, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1163.
- [5] M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330.
- [6] (a) M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 112 (2012) 675–702;
(b) M. O'Keeffe, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1215;
(c) D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1257;
(d) R.J. Robson, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3735.
- [7] (a) A. Beghidja, S. Hallynck, R. Welter, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2005) 662;
(b) A. Beghidja, G. Rogez, P. Rabu, R. Welter, M. Drillon, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2715;

- (c) A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7627;
 (d) A. Beghidja, R. Welter, P. Rabu, G. Rogez, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1111;
 (e) A. Beghidja, R. Welter, P. Rabu, G. Rogez, *Inorg. Chem. Comm.* 11 (2008) 1088.
- [8] (a) H. Kumagai, Y. Oka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3442;
 (b) H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2146;
 (c) Y. Oka, H. Kumagai, K. Inoue, M. Kurmoo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 379 (2002) 265;
 (d) H. Kumagai, N. Kyritsakas, Y. Oka, K. Inoue, M. Kurmoo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 379 (2002) 217;
 (e) H. Kumagai, Y. Oka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 55.
- [9] (a) X. Wang, F. Chen, L. Chen, J. Chen, W. Jiang, T. Cai, Q. Deng, *J. Mol. Struct.* 842 (2007) 75;
 (b) Y. Chen, X.-W. Wang, B. Hu, L. Chen, J.-Z. Chen, *J. Coord. Chem.* (2007) 2401;
 (c) X. Wang, Y. Chen, J. Chen, J. Liu, L. Han, *Z. Naturforsch.* 63b (2008) 129.
- [10] (a) H. Zhu, S. Shao, X. Qiu, L. Sun, S. Yang, J. Ma, Z. Kristallogr., *New Cryst. Struct.* 218 (2003) 513;
 (b) H. Wu, Y. Gao, K. Yu, *Transition Met. Chem.* 29 (2004) 175;
 (c) L. Liu, Z. Li, B. Wang, G. Li, L. Wang, X. Meng, Z. He, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 5244;
 (d) Z. Liu, X. Wang, E. Yang, X. Zhao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1807;
 (e) M.G.B. Drew, A.P. Mullins, D.A. Rice, *Polyhedron* 13 (1994) 1631;
 (f) H. Jiang, J. Ma, W. Zhang, Y. Liu, J. Yang, G. Ping, Z. Su, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2008) 745;
 (g) G.-H. Wei, J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, S. Li, S.-L. Li, L.-P. Zhang, *Dalton Trans.* (2008) 3080;
 (h) D. Crowther, M. Chowdhury, B. Kariuki, *J. Mol. Struct.* 872 (2008) 64;
 (i) H. Wu, R. Yun, J. Yuan, J. Ding, Y. Tian, Z. Kristallogr., *New Cryst. Struct.* 223 (2008) 152;
 (j) H. Wu, T. Sun, K. Li, Y. Xu, R. Yun, Q. Sun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 146;
 (k) M. Hong, H. Yin, D. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. E61* (2005) m746;
 (l) V. Zelenak, I. Cisarova, P. Llewellyn, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 27;
 (m) A. Tahir, M. Hamid, M. Mazhar, K. Molloy, *Acta Crystallogr. Sect. E63* (2007) m1243.
- [11] M. Kurmoo, C. Estournes, Y. Oka, H. Kumagai, K. Inoue, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 217.
- [12] B.V. Nonius, *Kappa CCD Operation Manual*, Delft, The Netherlands, 1997.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the Solution of Crystal Structures from X-Ray Data, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [14] R. Welter, *The Crystalbuilder Project*, *Acta Crystallogr. A62* (2006) s252.
- [15] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7.
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley Interscience, New York, 1986.
- [17] (a) M. Kurmoo, H. Kumagai, S.M. Hughes, C.J. Kepert, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6709;
 (b) M. Kurmoo, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3370;
 (c) M. Kurmoo, P. Day, A. Derory, C. Estournès, R. Poinot, M.J. Stead, C.J. Kepert, *J. Solid State Chem.* 145 (1999) 452;
 (d) M. Kurmoo, *Philos. Trans. A* 357 (1999) 3041;
 (e) M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2595.
- [18] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond., Ser. A* 214 (1952) 451.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,

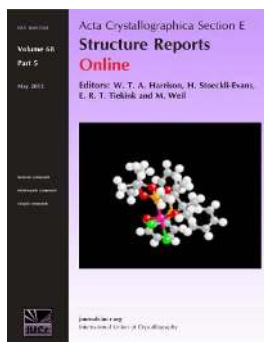
E. R. T. Tiekink and M. Weil

Poly[[diaquabis(μ_2 -4,4'-bipyridyl)cobalt(II)] dinitrate tetrahydrate]

Asma Lehleh, Mehdi Boutebdja, Adel Beghidja, Chahrazed Beghidja and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2013). **E69**, m177–m178

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



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

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

Poly[[diaquabis(μ_2 -4,4'-bipyridyl)-cobalt(II)] dinitrate tetrahydrate]Asma Lehleh, Mehdi Boutebdja, Adel Beghidja,*
Chahrazed Beghidja and Hocine MerazigUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria
Correspondence e-mail: a_beghidja@yahoo.fr

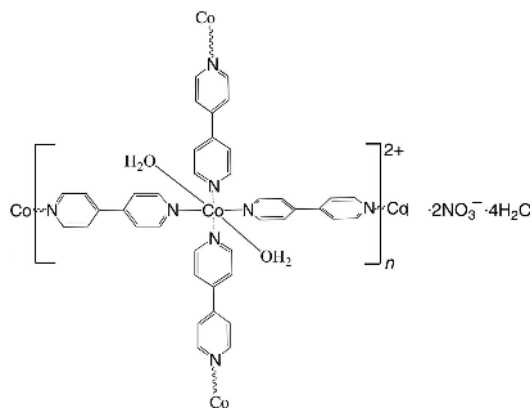
Received 4 February 2013; accepted 23 February 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 296$ K; mean $\sigma(\text{C}—\text{C}) = 0.002$ Å; R factor = 0.030; wR factor = 0.083; data-to-parameter ratio = 19.9.

The title compound, $[\{\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 = 4,4'$ -bipyridine = 4,4'-bpy) is a layered coordination polymer built up from a cationic square grid extending in (101) enclosing uncoordinating nitrate ions and water molecules. The Co^{II} ion has site symmetry 2 and one of the 4,4'-bpy ligands is generated by twofold symmetry [two N atoms and two C atoms lie on the rotation axis and the dihedral angle between the pyridine rings is $45.66(5)^\circ$]. The other 4,4'-bpy ligand is generated by a crystallographic inversion center. The Co^{II} ion exhibits a slightly distorted octahedral coordination geometry defined by two O atoms of two coordinating water molecules and four N atoms from four bridging 4,4'-bpy ligands. The structure is consolidated by $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{C}—\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{C}—\text{H} \cdots \text{N}$ hydrogen bonds.

Related literature

For related structures with 4,4'-bpy ligands, see: Aoyagi *et al.* (2000); Felloni *et al.* (2002); Jin *et al.* (2006); Tong *et al.* (2000).



Experimental

Crystal data

$[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 603.41$
 Monoclinic, $C2/c$
 $a = 18.6093(19)$ Å
 $b = 11.5447(13)$ Å
 $c = 12.1216(13)$ Å

$\beta = 95.625(4)^\circ$
 $V = 2591.7(5)$ Å³
 $Z = 4$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.74$ mm⁻¹
 $T = 296$ K
 $0.15 \times 0.12 \times 0.10$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD
 diffractometer
 18421 measured reflections

3942 independent reflections
 3660 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.016$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$
 $wR(F^2) = 0.083$
 $S = 1.05$
 3942 reflections
 198 parameters
 9 restraints

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.41$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.49$ e Å⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Co1—O1W	2.0741 (10)	Co1—N2	2.1898 (13)
Co1—N1	2.2235 (10)	Co1—N3 ⁱ	2.2306 (14)

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

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D—H \cdots A$	$D—H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D—H \cdots A$
O1W—H12 ⁱⁱ ··O3W ⁱⁱⁱ	0.877 (12)	1.801 (12)	2.675 (2)	174.2 (14)
O1W—H13 ⁱⁱ ··O2W ⁱⁱⁱ	0.884 (12)	1.790 (12)	2.6744 (18)	178.7 (16)
O2W—H14 ⁱⁱ ··O1	0.878 (13)	1.959 (12)	2.827 (2)	170.1 (13)
O2W—H15 ⁱⁱ ··O2 ^{iv}	0.882 (14)	1.906 (14)	2.765 (2)	164.2 (14)
O3W—H16 ⁱⁱ ··O1	0.873 (13)	1.908 (13)	2.769 (3)	168.9 (14)
O3W—H17 ⁱⁱ ··O3 ^{iv}	0.887 (11)	2.109 (11)	2.958 (2)	159.9 (15)
C1—H1 ⁱ ··O1W ^v	0.93	2.54	3.0860 (15)	117
C11—H11 ⁱ ··N1 ^{vi}	0.93	2.58	3.1974 (15)	124
C11—H11 ⁱ ··O3 ^{vii}	0.93	2.46	3.209 (2)	137

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

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

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

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: HB7035).

References

- Aoyagi, M., Biradha, K. & Fujita, M. (2000). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1369–1373.
- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dowty, E. (1995). *ATOMS*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Felloni, M., Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberty, P., Wilson, C. & Schröder, M. (2002). *J. Supramol. Chem.* **2**, 163–174.
- Jin, J., Niu, S. Y., Yang, G. D. & Ye, L. (2006). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 2350–2354.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Tong, M.-L., Zheng, S.-L. & Chen, X.-M. (2000). *Polyhedron*, **19**, 1809–1814.

supplementary materials

Acta Cryst. (2013). E69, m177–m178 [doi:10.1107/S1600536813005230]

Poly[[diaquabis(μ_2 -4,4'-bipyridyl)cobalt(II)] dinitrate tetrahydrate]

Asma Lehleh, Mehdi Boutebdja, Adel Beghidja, Chahrazed Beghidja and Hocine Merazig

Comment

The structure of (I) is a two dimensional layer with no interpenetration and no enclathration of organic guest molecules. The Co^{II} atom being located on a twofold crystallographic axis, has slightly distorted octahedral geometry, being ligated by two aqua ligands [Co—O1w = 2.074 (10) Å] and four pyridil groups from 4,4'-bpy ligands (Fig. 1), with a distance Co—N in the range of 2.1898 (13) - 2.2306 (14) Å which is almost similar to that observed in {[Co(H₂O)₂](μ -4,4'-bpy)₂}[NO₃]₂·2(4,4'-bpy)·2H₂O]_n; {[Co(H₂O)₂(4,4'-bpy)₂](μ -4,4'-bpy)}·1.5[NO₃].0.5OH·2(4,4'-bpy)·2.5H₂O]_n, Felloni *et al.* (2002) and {[Co(μ -4,4'-bpy)(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂](OH)₃·(NMe₄)·4,4'-bpy·4H₂O]_n, Jin *et al.* (2006), these last act as a bidentate bridging ligands giving rise to a 2-D square grid sheet of (4,4) topology lying in the (101) plane. The basal coordinated 4,4'-bpy is located on an inversion center, it is planar with a 0° interplanar angle between the two pyridil rings, the same thing is observed in {[Cd(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂](NO₃)₂·4H₂O]_n, Aoyagi *et al.* (2000), whereas the axially one is nonplanar with an angle of 45.60° between the pyridil rings. The dihedral angle between the two basal coordinated 4,4'-bpy molecules is 46.92°. Each layer features a perfectly planar, though slightly distorted, square with Co(II) atom and 4,4'-bpy at each corner and side, respectively (*cis* N—Co—N = 88.64 (2)°, 91.37 (2)°) (Fig. 2). The square cavity has dimensions of 11.54 × 11.59 Å, which are comparable to those of closely related compound {[Cd(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂](NO₃)₂·2H₂O]_n, Tong *et al.* (2000). The nitrate ion and lattice water molecules are situated between the coordination layers and form extensive hydrogen bonds among the aqua ligands, 4,4'-bpy, uncoordinated water molecules and nitrate ion, which extend the two-dimensional coordination layers into a three-dimensional molecular network (Fig. 3).

Experimental

A mixture of Co(NO₃)₂·6H₂O (0.291 g, 1 mmole), *trans*-cinnamic acid (0.148 g, 1 mmole), NaOH (0.04 g, 1 mmole) and 4,4'-bpy (0.156 g, 1 mmole) were dissolved with 10 ml of mixed solution (MeOH/H₂O: 2/1) in a 20 ml Teflon-lined stainless steel reactor and heated to 120°C for 24 h. The reactor was cooled to room temperature over a period of 24 h, the reaction was filtered. The orange filtrate was kept for several weeks at room temperature. Orange crystals suitable for X-ray analysis were obtained. Note: the measured crystal is a fragment cut from a larger crystal.

Refinement

Water hydrogen atoms were tentatively found in the difference density Fourier map and were refined with an isotropic displacement parameter 1.5 that of the adjacent oxygen atom. The O—H distances were restrained to be 0.9 Å within a standard deviation of 0.01 with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ and the H···H contacts were restraint to 1.40 Å with a standard deviation of 0.02. All other Hydrogen atoms were placed in calculated positions with C—H distances of 0.93–0.96 Å for aromatic H atoms with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Computing details

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

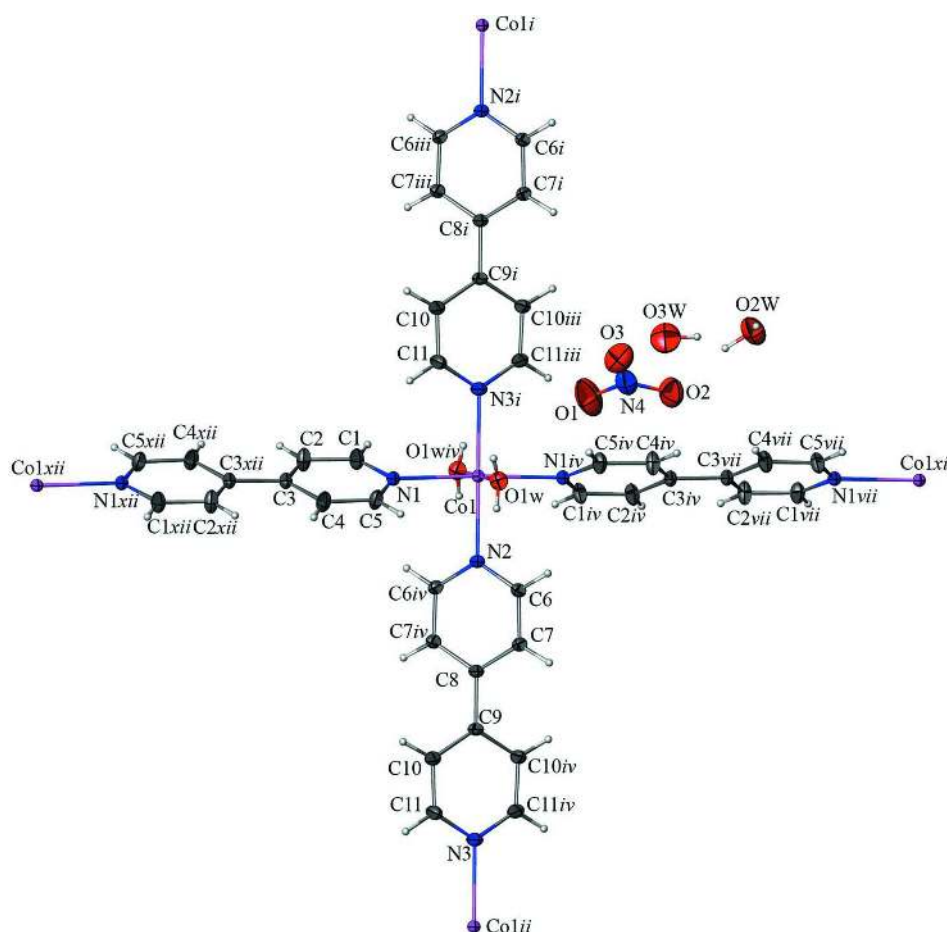


Figure 1

View of a fragment of the title compound with displacement ellipsoids for non-H atoms are drawn at the 50% probability level. symmetry code: i = $x, -1 + y, z$; ii = $x, 1 + y, z$; iii = $1 - x, -1 + y, 1/2 - z$; iv = $1 - x, y, 1/2 - z$; vi = $3/2 - x, 1/2 - y, -z$; vii = $1/2 + x, -1/2 - y, -1/2 + z$; xii = $3/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z$

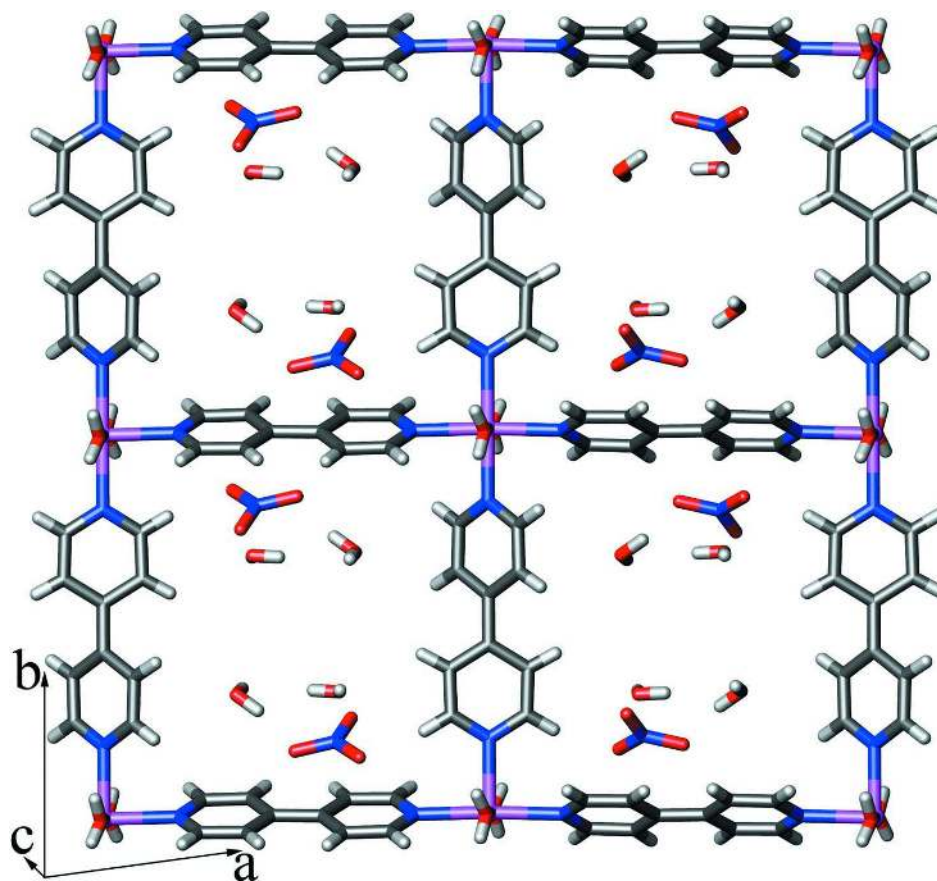


Figure 2

ATOMS view of the square grids of the title compound

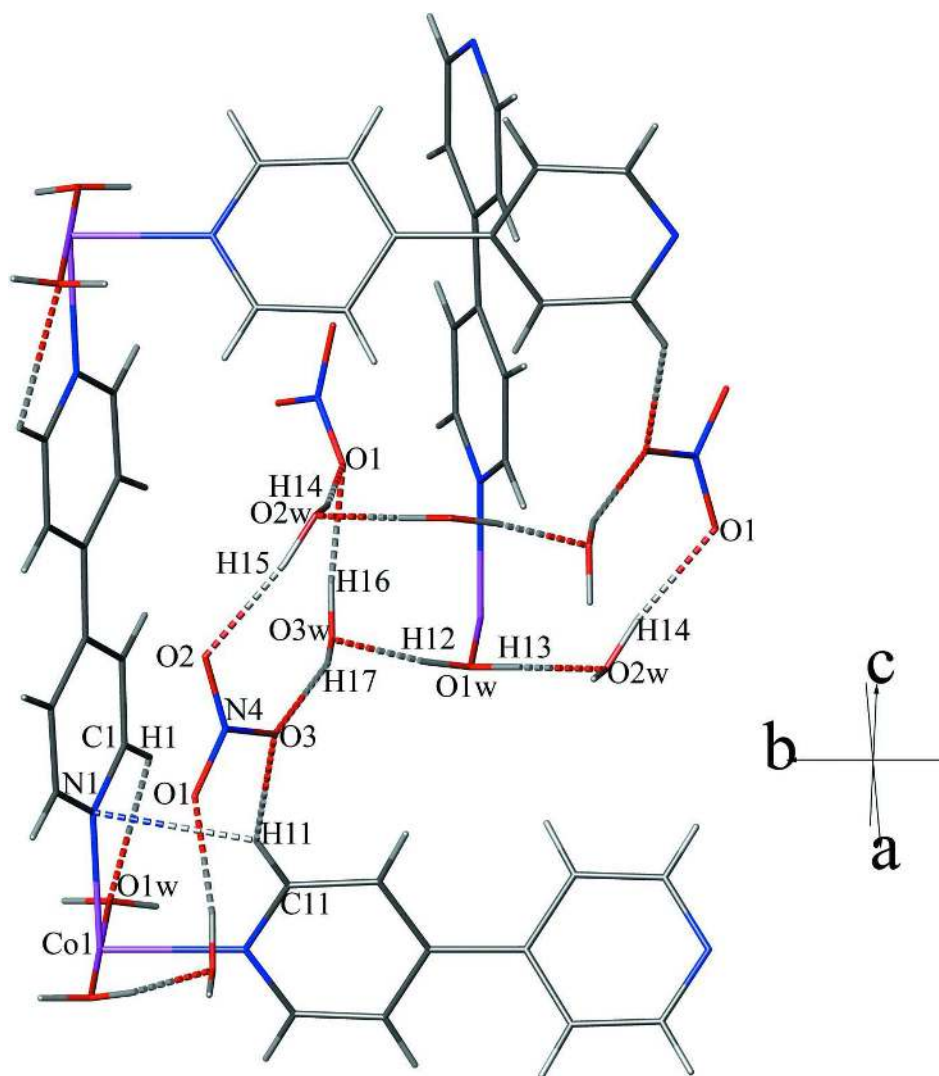


Figure 3

Partial view of the crystal structure of the title compound showing the hydrogen bonds

Poly[[diaquabis(μ -4,4'-bipyridyl)cobalt(II)] dinitrate tetrahydrate]

Crystal data

$[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$M_r = 603.41$

Monoclinic, $C2/c$

Hall symbol: $-C\ 2yc$

$a = 18.6093\ (19)\ \text{\AA}$

$b = 11.5447\ (13)\ \text{\AA}$

$c = 12.1216\ (13)\ \text{\AA}$

$\beta = 95.625\ (4)^\circ$

$V = 2591.7\ (5)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 1252$

Least Squares Treatment of 25 SET4 setting angles.

$D_x = 1.546\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

$\mu = 0.74\ \text{mm}^{-1}$

$T = 296\ \text{K}$

Block, orange

$0.15 \times 0.12 \times 0.10\ \text{mm}$

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer	3942 independent reflections
Radiation source: sealed tube	3660 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.016$
Detector resolution: 18.4 pixels mm^{-1}	$\theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.7^\circ$
φ and ω scans	$h = -26 \rightarrow 26$
18421 measured reflections	$k = -16 \rightarrow 12$
	$l = -15 \rightarrow 17$

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0411P)^2 + 2.4609P]$
$wR(F^2) = 0.083$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
3942 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
198 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
9 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 2008), $\text{FC}^* = \text{KFC}[1 + 0.001 \text{XFC}^2 \Lambda^3 / \text{SIN}(2\Theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0058 (4)
Secondary atom site location: difference Fourier map	

Special details

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

Refinement. Refinement on F^2 for ALL reflections except those flagged by the user for potential systematic errors. Weighted R -factors wR and all goodnesses of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The observed criterion of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating $-R$ -factor-obs *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.50000	0.74238 (2)	0.75000	0.0160 (1)
O1W	0.56526 (5)	0.74192 (8)	0.89887 (8)	0.0261 (3)
N1	0.59538 (5)	0.74697 (8)	0.65303 (8)	0.0194 (3)
N2	0.50000	0.93206 (11)	0.75000	0.0198 (3)
N3	0.50000	1.54917 (12)	0.75000	0.0216 (4)
C1	0.59232 (6)	0.70962 (12)	0.54799 (10)	0.0261 (3)
C2	0.65075 (7)	0.71019 (13)	0.48560 (10)	0.0286 (3)
C3	0.71766 (6)	0.75068 (9)	0.53140 (10)	0.0196 (3)
C4	0.72032 (7)	0.79164 (13)	0.63952 (11)	0.0289 (3)
C5	0.65925 (7)	0.78805 (12)	0.69653 (11)	0.0282 (3)
C6	0.48157 (7)	0.99302 (10)	0.83731 (10)	0.0229 (3)
C7	0.48067 (7)	1.11296 (10)	0.84048 (10)	0.0237 (3)
C8	0.50000	1.17564 (13)	0.75000	0.0189 (4)
C9	0.50000	1.30435 (13)	0.75000	0.0191 (4)
C10	0.55676 (7)	1.36752 (10)	0.71325 (11)	0.0266 (3)
C11	0.55528 (7)	1.48777 (10)	0.71687 (12)	0.0277 (3)

O1	0.73251 (11)	1.0878 (2)	0.67235 (12)	0.0843 (7)
O2	0.67234 (8)	1.07423 (15)	0.81345 (14)	0.0629 (5)
O3	0.77569 (8)	0.99156 (14)	0.81568 (13)	0.0614 (5)
N4	0.72726 (8)	1.05039 (14)	0.76769 (11)	0.0436 (4)
O2W	0.63340 (8)	1.06829 (14)	0.48099 (11)	0.0546 (4)
O3W	0.84438 (9)	1.06853 (16)	0.53876 (15)	0.0701 (6)
H1	0.54840	0.68170	0.51520	0.0310*
H2	0.64530	0.68350	0.41290	0.0340*
H4	0.76320	0.82160	0.67380	0.0350*
H5	0.66290	0.81570	0.76890	0.0340*
H6	0.46880	0.95260	0.89880	0.0280*
H7	0.46720	1.15130	0.90270	0.0280*
H10	0.59550	1.32940	0.68640	0.0320*
H11	0.59480	1.52800	0.69510	0.0330*
H12	0.5930 (7)	0.6840 (9)	0.9229 (13)	0.0240*
H13	0.5878 (8)	0.8051 (9)	0.9250 (13)	0.0240*
H14	0.6676 (7)	1.0786 (14)	0.5353 (10)	0.0240*
H15	0.6542 (8)	1.0272 (13)	0.4316 (10)	0.0240*
H16	0.8124 (7)	1.0682 (15)	0.5868 (10)	0.0240*
H17	0.8192 (8)	1.0679 (15)	0.4727 (8)	0.0240*

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

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0164 (1)	0.0132 (1)	0.0193 (1)	0.0000	0.0057 (1)	0.0000
O1W	0.0236 (4)	0.0290 (5)	0.0255 (4)	0.0002 (3)	0.0014 (3)	0.0015 (3)
N1	0.0188 (4)	0.0167 (4)	0.0240 (5)	−0.0001 (3)	0.0084 (3)	−0.0002 (3)
N2	0.0233 (6)	0.0136 (5)	0.0232 (6)	0.0000	0.0060 (5)	0.0000
N3	0.0222 (6)	0.0148 (6)	0.0282 (7)	0.0000	0.0046 (5)	0.0000
C1	0.0183 (5)	0.0369 (6)	0.0238 (5)	−0.0031 (4)	0.0053 (4)	−0.0024 (5)
C2	0.0208 (5)	0.0456 (7)	0.0203 (5)	−0.0038 (5)	0.0062 (4)	−0.0054 (5)
C3	0.0175 (5)	0.0210 (5)	0.0215 (5)	−0.0001 (4)	0.0075 (4)	−0.0002 (4)
C4	0.0213 (5)	0.0377 (7)	0.0291 (6)	−0.0080 (5)	0.0095 (4)	−0.0131 (5)
C5	0.0246 (5)	0.0341 (6)	0.0278 (6)	−0.0069 (5)	0.0116 (4)	−0.0125 (5)
C6	0.0321 (6)	0.0160 (5)	0.0219 (5)	−0.0013 (4)	0.0090 (4)	0.0009 (4)
C7	0.0344 (6)	0.0160 (5)	0.0220 (5)	−0.0016 (4)	0.0099 (4)	−0.0022 (4)
C8	0.0210 (6)	0.0135 (6)	0.0227 (7)	0.0000	0.0042 (5)	0.0000
C9	0.0232 (7)	0.0132 (6)	0.0211 (6)	0.0000	0.0032 (5)	0.0000
C10	0.0257 (5)	0.0161 (5)	0.0401 (7)	0.0027 (4)	0.0136 (5)	0.0021 (4)
C11	0.0256 (5)	0.0168 (5)	0.0428 (7)	−0.0001 (4)	0.0133 (5)	0.0036 (5)
O1	0.0952 (13)	0.1202 (16)	0.0372 (7)	−0.0386 (12)	0.0056 (7)	0.0049 (9)
O2	0.0435 (7)	0.0741 (10)	0.0729 (10)	−0.0014 (7)	0.0144 (6)	0.0011 (8)
O3	0.0455 (7)	0.0733 (10)	0.0632 (9)	0.0023 (7)	−0.0057 (6)	−0.0158 (8)
N4	0.0410 (7)	0.0553 (8)	0.0341 (6)	−0.0193 (6)	0.0017 (5)	−0.0078 (6)
O2W	0.0554 (8)	0.0676 (9)	0.0402 (6)	0.0282 (7)	0.0015 (5)	0.0039 (6)
O3W	0.0645 (10)	0.0731 (11)	0.0726 (11)	−0.0275 (8)	0.0065 (8)	−0.0237 (9)

Geometric parameters (Å, °)

Co1—O1W	2.0741 (10)	N3—C11	1.3428 (15)
Co1—N1	2.2235 (10)	C1—C2	1.3840 (17)
Co1—N2	2.1898 (13)	C2—C3	1.3934 (17)
Co1—N3 ⁱ	2.2306 (14)	C3—C4	1.3896 (18)
Co1—O1W ⁱⁱ	2.0741 (10)	C3—C3 ⁱⁱⁱ	1.4860 (16)
Co1—N1 ⁱⁱ	2.2235 (10)	C4—C5	1.3874 (19)
O1W—H13	0.884 (12)	C6—C7	1.3854 (16)
O1W—H12	0.877 (12)	C7—C8	1.3904 (14)
O1—N4	1.247 (2)	C8—C9	1.486 (2)
O2—N4	1.241 (2)	C9—C10 ⁱⁱ	1.3922 (15)
O3—N4	1.229 (2)	C9—C10	1.3922 (15)
O2W—H14	0.878 (13)	C10—C11	1.3893 (16)
O2W—H15	0.882 (14)	C1—H1	0.9300
O3W—H17	0.887 (11)	C2—H2	0.9300
O3W—H16	0.873 (13)	C4—H4	0.9300
N1—C1	1.3402 (16)	C5—H5	0.9300
N1—C5	1.3390 (16)	C6—H6	0.9300
N2—C6 ⁱⁱ	1.3432 (14)	C7—H7	0.9300
N2—C6	1.3432 (14)	C10—H10	0.9300
N3—C11 ⁱⁱ	1.3428 (15)	C11—H11	0.9300
O1W—Co1—N1	91.74 (4)	C1—C2—C3	120.21 (11)
O1W—Co1—N2	90.15 (3)	C2—C3—C4	115.96 (11)
O1W—Co1—N3 ⁱ	89.85 (3)	C2—C3—C3 ⁱⁱⁱ	121.97 (11)
O1W—Co1—O1W ⁱⁱ	179.71 (4)	C3 ⁱⁱⁱ —C3—C4	122.07 (11)
O1W—Co1—N1 ⁱⁱ	88.27 (4)	C3—C4—C5	120.29 (12)
N1—Co1—N2	88.64 (2)	N1—C5—C4	123.59 (12)
N1—Co1—N3 ⁱ	91.37 (2)	N2—C6—C7	123.39 (11)
O1W ⁱⁱ —Co1—N1	88.27 (4)	C6—C7—C8	119.57 (11)
N1—Co1—N1 ⁱⁱ	177.27 (4)	C7—C8—C9	121.36 (7)
N2—Co1—N3 ⁱ	180.00	C7 ⁱⁱ —C8—C9	121.36 (7)
O1W ⁱⁱ —Co1—N2	90.15 (3)	C7—C8—C7 ⁱⁱ	117.28 (13)
N1 ⁱⁱ —Co1—N2	88.64 (2)	C8—C9—C10 ⁱⁱ	121.59 (7)
O1W ⁱⁱ —Co1—N3 ⁱ	89.85 (3)	C8—C9—C10	121.59 (7)
N1 ⁱⁱ —Co1—N3 ⁱ	91.37 (2)	C10—C9—C10 ⁱⁱ	116.82 (13)
O1W ⁱⁱ —Co1—N1 ⁱⁱ	91.74 (4)	C9—C10—C11	119.69 (12)
H12—O1W—H13	105.5 (12)	N3—C11—C10	123.72 (12)
Co1—O1W—H12	124.5 (9)	N1—C1—H1	118.00
Co1—O1W—H13	121.8 (9)	C2—C1—H1	118.00
H14—O2W—H15	104.3 (13)	C1—C2—H2	120.00
H16—O3W—H17	105.5 (12)	C3—C2—H2	120.00
Co1—N1—C5	121.61 (8)	C5—C4—H4	120.00
Co1—N1—C1	122.19 (7)	C3—C4—H4	120.00
C1—N1—C5	116.20 (10)	C4—C5—H5	118.00
Co1—N2—C6 ⁱⁱ	121.60 (7)	N1—C5—H5	118.00
C6—N2—C6 ⁱⁱ	116.81 (12)	N2—C6—H6	118.00
Co1—N2—C6	121.60 (7)	C7—C6—H6	118.00
C11—N3—C11 ⁱⁱ	116.27 (12)	C6—C7—H7	120.00

Co1 ^{iv} —N3—C11 ⁱⁱ	121.86 (7)	C8—C7—H7	120.00
Co1 ^{iv} —N3—C11	121.86 (7)	C11—C10—H10	120.00
O1—N4—O2	118.72 (17)	C9—C10—H10	120.00
O2—N4—O3	120.61 (15)	C10—C11—H11	118.00
O1—N4—O3	120.67 (17)	N3—C11—H11	118.00
N1—C1—C2	123.72 (11)		
O1W—Co1—N1—C1	156.61 (10)	C11 ⁱⁱ —N3—C11—C10	1.48 (17)
N2—Co1—N1—C1	−113.29 (9)	N1—C1—C2—C3	0.3 (2)
N3 ⁱ —Co1—N1—C1	66.72 (9)	C1—C2—C3—C4	−1.58 (19)
O1W ⁱⁱ —Co1—N1—C1	−23.10 (10)	C1—C2—C3—C3 ⁱⁱⁱ	178.01 (12)
O1W—Co1—N1—C5	−23.77 (10)	C4—C3—C3 ⁱⁱⁱ —C2 ⁱⁱⁱ	−0.44 (18)
N2—Co1—N1—C5	66.34 (9)	C2—C3—C4—C5	1.63 (19)
N3 ⁱ —Co1—N1—C5	−113.66 (9)	C3 ⁱⁱⁱ —C3—C4—C5	−177.96 (12)
O1W ⁱⁱ —Co1—N1—C5	156.53 (10)	C2—C3—C3 ⁱⁱⁱ —C2 ⁱⁱⁱ	−179.98 (15)
O1W—Co1—N2—C6	−53.00 (7)	C2—C3—C3 ⁱⁱⁱ —C4 ⁱⁱⁱ	0.44 (18)
N1—Co1—N2—C6	−144.74 (7)	C4—C3—C3 ⁱⁱⁱ —C4 ⁱⁱⁱ	−179.98 (14)
O1W ⁱⁱ —Co1—N2—C6	127.00 (7)	C3—C4—C5—N1	−0.4 (2)
N1 ⁱⁱ —Co1—N2—C6	35.27 (7)	N2—C6—C7—C8	−0.39 (18)
O1W—Co1—N2—C6 ⁱⁱ	127.00 (7)	C6—C7—C8—C9	−179.82 (9)
N1—Co1—N2—C6 ⁱⁱ	35.27 (7)	C6—C7—C8—C7 ⁱⁱ	0.18 (15)
Co1—N1—C1—C2	−179.36 (10)	C7—C8—C9—C10 ⁱⁱ	−44.87 (9)
C5—N1—C1—C2	1.00 (19)	C7 ⁱⁱ —C8—C9—C10	−44.87 (9)
Co1—N1—C5—C4	179.41 (11)	C7—C8—C9—C10	135.13 (9)
C1—N1—C5—C4	−0.95 (19)	C8—C9—C10—C11	−178.64 (9)
Co1—N2—C6—C7	−179.80 (9)	C10 ⁱⁱ —C9—C10—C11	1.36 (15)
C6 ⁱⁱ —N2—C6—C7	0.20 (15)	C9—C10—C11—N3	−2.9 (2)
Co1 ^{iv} —N3—C11—C10	−178.53 (10)		

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W—H12 $\cdots$ O3W ^v	0.877 (12)	1.801 (12)	2.675 (2)	174.2 (14)
O1W—H13 $\cdots$ O2W ^{vi}	0.884 (12)	1.790 (12)	2.6744 (18)	178.7 (16)
O2W—H14 $\cdots$ O1	0.878 (13)	1.959 (12)	2.827 (2)	170.1 (13)
O2W—H15 $\cdots$ O2 ^{vii}	0.882 (14)	1.906 (14)	2.765 (2)	164.2 (14)
O3W—H16 $\cdots$ O1	0.873 (13)	1.908 (13)	2.769 (3)	168.9 (14)
O3W—H17 $\cdots$ O3 ^{vii}	0.887 (11)	2.109 (11)	2.958 (2)	159.9 (15)
C1—H1 $\cdots$ O1W ⁱⁱ	0.93	2.54	3.0860 (15)	117
C11—H11 $\cdots$ N1 ^{iv}	0.93	2.58	3.1974 (15)	124
C11—H11 $\cdots$ O3 ^{viii}	0.93	2.46	3.209 (2)	137

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

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude des propriétés magnétique de nouveaux matériaux moléculaire magnétique à base des ligands carboxylate à savoir l'acide *trans*-cinnamique et deux de ces dérivés : l'acide 2-*meo*-cinnamique et l'acide 3-*meo*-cinnamique et de co-ligands poly pyridine à savoir la 1,10'-phénantroline et la 4,4'-bipyridine.

Au cours de ce travail, nous avons obtenus :

☞ Trois trimères de cobalt (II) avec l'acide cinnamique et ces deux dérivés :

- ✦ $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$, (1)
- ✦ $[\text{Co}_3^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$, (2)
- ✦ $[\text{Co}_3^{\text{II}}(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (3)

☞ Trois dimères de cuivre (II) avec l'acide cinnamique et ces deux dérivés :

- ✦ $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.\text{CH}_3\text{OH}$, (1)
- ✦ $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].2\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$, (2)
- ✦ $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(3\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.3\text{H}_2\text{O}$ (3)

☞ Deux autres complexes ont été obtenus mais seulement avec les ligands poly pyridine:

- ✦ Un polymère de coordination de Co^{II} et la 4,4'-bipyridine avec la formule :
 $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}\}_n$,
- ✦ Un dimère de Cu^{II} et la 1,10'-phénantroline avec la formule :
 $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$.

Les propriétés magnétiques de tous les composés ont été analysées en détail et interprétées sur la base de leurs structures cristallines.

Mots clés : Ligands carboxylate / Métaux de transition / Propriétés magnétiques / DRX.

Abstract:

This thesis concerns the synthesis, the structural and magnetic characterization of new inorganic molecular materials based on carboxylate ligands namely *trans*- cinnamic acid and two of its derivatives: the 2-meo-cinnamic and 3-meo-cinnamic acids, associated to polyamine co-ligands namely: the 1,10-phenantroline and the 4,4'-bipyridine.

During this work, we have obtained:

☞ Three trimers of cobalt (II) with cinnamic acid and its derivatives :

- ⋈ $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{cinna})_6(\text{phen})_2]_2$, (1)
- ⋈ $[\text{Co}_3^{\text{II}}(2\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$, (2)
- ⋈ $[\text{Co}_3^{\text{II}}(3\text{-meo-cinna})_6(\text{phen})_2]$ (3)

☞ Three dimers of copper (II) with cinnamic acid and its derivatives :

- ⋈ $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.\text{CH}_3\text{OH}$, (1)
- ⋈ $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(2\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].2\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$, (2)
- ⋈ $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(3\text{-meO-cinna})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{NO}_3.3\text{H}_2\text{O}$ (3)

☞ two complexes were obtained but only with the polyamine ligands:

- ⋈ A coordination polymer of Co^{II} and the 4,4'-bipyridine with the formula :
 $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}\}_n$,
- ⋈ A dimer of Cu^{II} and the 1,10'-phenantroline with the formula:
 $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$.

The magnetic properties of all the compounds were analyzed in detail and were interpreted on the basis of their crystal structure.

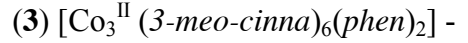
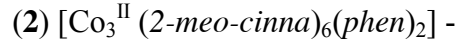
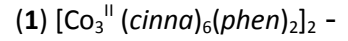
Key words: Carboxylate ligands / Transition metals / Magnetic properties / DRX.

ملخص

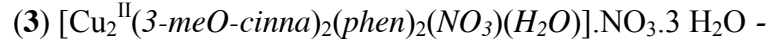
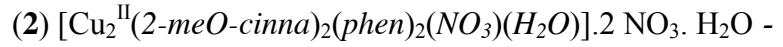
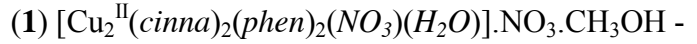
تتركز هذه الأطروحة على التحضير والدراسة البنيوية، ودراسة الخواص المغناطيسية لمواد جزيئية جديدة باستخدام مخالب بروابط الكربوكسيل، وهي: *trans*-cinnamique واثنين من مشتقاته هما: 2-meo- cinnamique و-3 *meo*- cinnamique ومخالبين ثانويين من نوع متعدد البيريدين و المتمثلين في: 1,10'-phénantroline و 4,4'-bipyridine.

خلال هذا العمل تحصلنا على :

- ثلاث مركبات ثلاثية النواة مع معدن الكوبالت (II) وحمض السيناميك ومشتقيه :



- ثلاث مركبات ثنائية النواة مع معدن النحاس (II) وحمض السيناميك ومشتقيه :



- تم الحصول كذلك على معقدين ولكن مع مخالب متعددة البيريدين فقط :

معقد بوليميري مع الكوبالت (II) و 4,4'-bipyridine. صيغته $\{\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}.\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}_n$ ،

معقد ثنائي النواة من النحاس (II) و 1,10'-phénantroline. صيغته $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$.

وقد تم تحليل الخصائص المغناطيسية لجميع المركبات بالتفصيل وتفسيرها على أساس البنية البلورية لكل منها.

الكلمات الدالة : مخالب الكربوكسيل / انكسار الأشعة السينية (DRX) / الخصائص المغناطيسية / المعادن الانتقالية.