# THÈSE
## Pour obtenir le grade de
## Docteur

Délivré par **L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale Chimie Balard (ED 459)
Et de l'unité de recherche ICG Institut Charles Gerhardt (UMR 5253)

Spécialité : **Chimie organique, minérale, industrielle**

Présentée par **Doria Voisin**

# STRUCTURATION D'ORGANOSILICES : ASSEMBLAGE COVALENT ET AUTO-ORGANISATION DE $T_8$ SILSESQUIOXANES OCTA-FONCTIONNALISES

Soutenue le 20 décembre 2016 devant le jury composé de :

| | |
|---|---|
| **Monsieur David VIRIEUX**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier | Président |
| **Monsieur Gérard MIGNANI**, Sénior Vice-Président Recherche Innovation, Solvay, Lyon. | Rapporteur |
| **Monsieur Emmanuel MAGNIER**, Directeur de Recherche, CNRS, Institut Lavoisier de Versailles. | Rapporteur |
| **Monsieur Guillaume WANTZ,** Maître de Conférences, Université de Bordeaux. | Rapporteur |
| **Monsieur Joël MOREAU**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. | Directeur de thèse |
| **Monsieur Olivier DAUTEL**, Chargé de Recherche, CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. | Co-directeur de thèse |

# Avant-propos et remerciements

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au sein du laboratoire d'Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés ($AM_2N$) de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM) sur le site de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Joël MOREAU, qui m'a fait l'honneur de me confier ce travail de thèse, et m'a aidée à mener à bien cet ambitieux projet avec rigueur et compétence.

Je remercie également Messieurs Gérard MIGNANI, Sénior Vice-Président Recherche Innovation de l'entreprise Solvay, Emmanuel MAGNIER, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut Lavoisier de Versailles, Guillaume WANTZ, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux, et David VIRIEUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'attache une importance particulière à remercier Monsieur Olivier DAUTEL, Chargé de Recherche CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir co-dirigé cette thèse. Grâce à son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et son aide au quotidien tout au long de ces trois années, j'ai pu mener ce projet dans les meilleures conditions possibles. « Merci pour tout Olivier ».

Ce projet est soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (Projet ANR blanc CrystOS (2013-2017) que je remercie pour le financement de cette thèse.

Je souhaite également remercier Madame Alexandra ZAMBOULIS, qui a débuté ce projet durant ses travaux de stage post-doctoral à l'ENSCM. Je tiens à lui exprimer toute mon amitié pour son aide lorsque j'ai débuté ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs David FLOT de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble et Arie VAN DER LEE de l'IEM (Institut Européenne des Membrane) de Montpellier, Madame Christine BIOLLEY du CMOS (Chimie Moléculaire et Organisation du Solide) de Montpellier et Monsieur Philippe GAVEAU de la Plateforme Analyses et Caractérisation du Pôle Chimie Balard de Montpellier. Ils ont apporté leurs aides et leurs compétences respectives dans le domaine de la diffraction des rayons X et de la RMN à l'état solide.

Un remerciement particulier va à Madame Pascale GUIFFREY, Assistante Ingénieur CNRS à l'ENSCM, pour son aide précieuse et irremplaçable, tant du point de vue professionnel que personnel. Merci également à Madame Yvette ODILLE, « super Yvette ».

Je remercie également toute l'équipe AM2N (Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés) et tout particulièrement les personnes du deuxième étage, permanents et non-permanents, pour tous les moments passés.

Je remercie chaleureusement ma famille, pour leur soutien indéfectible.

Pour terminer, je remercie Romain, de tout mon cœur, pour sa patience, son aide et son soutien.

# Liste des abréviations :

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BET : (méthode) pour Brunauer, Emmett et Teller

Boc : tert-butoxycarbonyle

$^{n}$BuLi : n-butyllithium

$^{t}$BuOK : tert-butylate de potassium

Cbz : Carboxybenzyle

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

$CH_2Cl_2$ : Dichlorométhane

COF : Covalent Organique Framework

DCC : Dynamique Covalent Chemistry

DME : Diméthoxyéthane

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Eq : Equivalent

EtOH : Ethanol

$K_2CO_3$ : Carbonate de potassium

MeOH : Méthanol

MOF : Metal-Organic Frameworks

$Na_2CO_3$ : Carbonate de sodium

OFET : Organic field-effect transistor

Pd $(Ph_3)_4$ : Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)

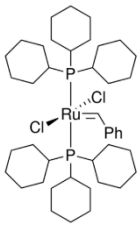
POSS : Polyhédralsilsesquioxane

Rdt : rendement

TFA : trifluoroacetic acid

THF : Tétrahydrofurane

Catalyseur de Grubbs'I :



# Appareillages et conditions expérimentales

Les réactions sous conditions anhydres ont été effectuées sous atmosphère inerte ($N_2$), en utilisant une ligne sous vide et les techniques standards de Schlenk.

Les solvants secs ont été obtenus par un système de purification de solvant (SPS) MBraun SPS 800.

Tous les précurseurs de départs ont été obtenus via les fournisseurs commerciaux et utilisés sans autres purifications.

Les produits ont été purifiés sur un appareil de flash chromatographie Armen Instrument.

Les spectres RMNs liquide ont été obtenus via un appareil Brucker AC-400. Le tetramethylsilane est utilisé comme références sur les spectres.

Les spectres RMNs à l'état solide ont été mesurés sur la plateforme d'analyses et caractérisations de la faculté des sciences grâce à un appareil Varian VNMRS 400.

La spectroscopie infrarouge (IR-ATR) a été obtenue sur un système Perkin-Elmer FT-IR spectrum 100.

Les isothermes de sorption (BET) sont calculées par un appareil Mircomeritics ASAP 2020.

Les matériaux sont observés par un microscope en réflexion et transmission Leica DM 6000 B.

Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) ont été obtenus à l'institut européen des membranes (IEM) par un diffractomètre Xpert-Pro (PanAnalystical).

La luminescence des matériaux est observée sur un fluorimètre Perkin-Elmer LS 55.

L’analyse thermogravimétrique est fournie sur un appareil TA instrument Q50.

Les analyses élémentaires sont fournies sur la plateforme d’analyses et caractérisations de la faculté des sciences par l’analyseur SPECTRO ARCOS ICP-AOS.

# Liste des figures

*Figure 1 : Preparation d'un reseau covalent d'organosilice.* ..... 20

*Figure 2 : Synthese d'organosilices mesoporeuses en presence d'agents tensio-actifs comme agent structurant externe. Image TEM et diagramme de diffraction electronique du silsesquioxane a pont phenylene montrant la structure poreuse de symetrie hexagonale 2D*[(A)] ..... 22

*Figure 3 :.Image TEM et diagramme de diffraction electronique du silsesquioxane a pont phenylene montrant la structure poreuse de symetrie hexagonale 2D et la structuration des parois des pores* ..... 23

*Figure 4 : Auto-organisation d'organotrialkoxysilanes et transcription de l'assemblee supramoleculaire au sein du solide hybride* ..... 24

Figure 5 : *Organosilices chirales et organosilices auto-organisees (a) helices droites a partir du precurseurs diureido (R,R); (b) helices gauches a partir du precurseur diureido (S,S) (c) Diagramme de diffraction RX, images SEM et TEM d'organosilices lamellaires auto-organisees.* ..... 25

*Figure 6 : Reorganisation par voie hydrothermale d'une silice hybride amorphe.* ..... 28

*Figure 7 : Strategie de formation de reseau hybride par Chimie Covalente Dynamique.* ..... 29

*Figure 8 : Nouvelle approche pour obtenir un reseau hybride covalent cristallin et poreux.* ..... 30

*Figure 9 : Maille elementaire de l'octa-(p-styryl-carbaldehyde) POSS et contacts courts entre les deux molecules la constituant.* ..... 44

*Figure 10: Representation de l'organisation des unites inorganiques au sein du reseau. b) Structure compacte resultant de l'inter-digitation des bras organiques.* ..... 44

*Figure 11 : Unite asymetrique de l'octa-[2-(4-carboxaldehyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylene] POSS.* ..... 48

*Figure 12 : Assemblage compacte de l'octa-[2-(4-carboxaldehyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylene] POSS.* ..... 49

*Figure 13 : Spectre RMN $^{1}H$ obtenu suite a la reaction d'echange, dans le benzene-$D_6$, en presence de 20 equivalents d'acide acetique, evoluant a temperature ambiante.* ..... 53
*Figure 14 : Tube scelle (a.) et pilulier en teflon (b.)* ..... 54
*Figure 15 : Spectres infrarouges du materiau POSSPhAIMPh-1 et de son precurseur POSSPhA.* ..... 55
*Figure 16 : Illustration sur le spectre infrarouge en Absorbance de l'octa(p-styryl-carboxaldehyde) POSS des aires servant de reference pour le calcul du taux de condensation.* ..... 56
*Figure 17 : Materiaux obtenus a partir de l'octa-(p-styryl-carboxaldehyde) POSS (POSSPhA).* ..... 69
*Figure 18: Materiaux obtenus a partir du l'octa-[2-(4-carboxaldehyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylene] POSS (POSSBiPhA).* ..... 70
*Figure 19 : Spectre RMN $^{29}Si$ a l'etat solide de POSSPhA, POSSPhAPa et POSSPhAMet.* ..... 71
*Figure 20 : Spectre RMN $^{29}Si$ a l'etat solide de POSSBiPhA, POSSBiPhAPa et POSSBiPhAMet.* ..... 71
*Figure 21 : Representation des differentes unites $T_N$ (avec $T_N = CSi(OSi)_N(OH)_{3-N}$) sur le cube $T_8$ POSS.* ..... 72
*Figure 22 : Isothermes de sorption d'azote de a) POSSPhAPa, b) POSSBiPhAPa, c) POSSPhAMet et d) POSSBiPhAMet.* ..... 76
*Figure 23 : Analyse thermogravimetriques sous air entre 20 °C et 900 °C de a) POSSPhAPa, b) POSSBiPhaPa, c) POSSPhAMet et d) POSSBiPhAMet.* ..... 78
*Figure 24 : Spectres de fluorescence de a) POSSPhaPa, b) POSSBiPhAPa, c) POSSPhAMet et d) POSSBiPhAMet.* ..... 79
*Figure 25 : Probable zone de reactivite lors de la reaction de metathese.* ..... 80
*Figure 26 : Spectres infrarouge des materiaux POSSPhAPa, POSSPhaPa-1, POSSPhaPa-2, POSSPhaPa-3.* ..... 81
*Figure 27: Photographies par microscopie optique des materiaux POSSPhAPa a), POSSPhAPa-1 b), POSSPhAPa-2 c) et POSSPhAPa-3 d) (grossissement x10, sans polariseur).* ..... 82
*Figure 28 : Spectre infrarouge des composes issus des deprotections acides par rapport a l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS.* ..... 103

*Figure 29 : Comparaison par RMN 1H (dans le DMSO-$D_6$) de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) Poss et des composes issus des differentes voies.* ..... 103
*Figure 30 : Analyse thermogravimetrique du derive octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS entre 20 °C et 300 °C, sous $N_2$ avec une montee en temperature de 1 °C / min.* ..... 105
*Figure 31 : Spectre infrarouge de la decomposition thermique de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) Poss a 190°C.* ..... 106
*Figure 32 : Suivi par infrarouge de la decomposition thermique de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS a 160 °C.* ..... 108
*Figure 33 : Analyse thermogravimetrique sous air, avec une montee en temperature de 10 °C / min, de 29°C a 900°C du solide octa-imino Poss.* ..... 113
*Figure 34 : Analyse thermogravimetrique sous air, de 20°C a 900°C, avec une montee en temperature de 1°C/min du solide Octa-di-ureido POSS .* ..... 117

## Liste des schémas

*Schema 1: Nomenclature des siliciums en fonction de leur environnement chimique.* ..... 30
*Schema 2 : Methodes de synthese du $T_8$ POSS.* ..... 33
*Schema 3 : Synthese de l'octa-(p-styryl-carbaldehyde) POSS.* ..... 41
*Schema 4 : Synthese de l'octa-[2-(4-carboxaldehyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylene] POSS.* ..... 46
*Schema 5 : Mecanisme reactionnel de la formation d'une imine.* ..... 50
*Schema 6 : Équilibre reactionnel lors de la mise en evidence de la reversibilite de la formation de l'imine.* ..... 52
*Schema 7 : Premier essai de synthese de materiau hybride.* ..... 55
*Schema 8 : Synthese du materiau POSSPhAIMPh.* ..... 58
*Schema 9 : Voie de synthese des materiaux aliphatiques.* ..... 60
*Schema 10 : synthese du materiau POSSPhAHyd.* ..... 62
*Schema 11 : Principe de la reaction de Wittig.* ..... 64

*Schema 12 : Reaction de Wittig-Horner entre l'octa(p-styryl-carboxaldehyde) POSS et le tetraethyl p-xylenediphosphonate.* ..... 65
*Schema 13 : Reaction de Wittig entre l'octa(p-carboxaldehyde styryl) POSS et le dibromure de (p-phenylenedimethylene)bis[triphenylphosphonium].* ..... 66
*Schema 14 : Elaboration des differents materiaux.* ..... 68
*Schema 15 : Reorganisation du reseau organique de POSSPhAPa.* ..... 81
*Schema 16 : Voie de synthese de l'octa-aminophenyl Poss.* ..... 96
*Schema 17 : Voie de synthese de l'octa-p-aminovinylstylbene Poss89.* ..... 97
*Schema 18 : Structure de type uree et ses liaisons hydrogene.* ..... 98
*Schema 19 : Synthese de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS.* ..... 100
*Schema 20 : Deprotection de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS en octa-(p-amino-b-styryl) POSS.* ..... 102
*Schema 21 : Deprotection thermique a 190 °C de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS.* ..... 105
*Schema 22 : Deprotection thermique a 160 °C de l'octa-(p-BOC-amino-b-styryl) POSS.* ..... 107
*Schema 23 : Voie de synthese de l'octa-(4-NCbz-b-styryl) POSS.* ..... 109
*Schema 24 : Hydrogenation de l'octa-(4-NCbz-b-styryl) POSS* ***(2)*** *en octa-(p-amino-phenyl-2-ethyl) POSS* ***(3)****.* ..... 111
*Schema 25 : Reaction entre l'octa-(p-styryl-carboxaldehydel) POSS et l'octa-(p-amino-phenyl-2-ethyl) POSS.* ..... 112
*Schema 26 : Formation de l'octa-(1-(4-ethylphenyl)-3-octylureido) POSS.* ..... 114
*Schema 27 : Formation de l'octa-(1-(4-ethylphenyl-3-phenylureido) POSS.* .... 115
*Schema 28 : Synthese du solide Octa-di-ureido POSS* ..... 116

## Liste des tableaux

*Tableau 1 : Parametres cristallographiques de l'octa-(p-styryl-carbaldehyde) POSS.* ..... 43
*Tableau 2 : Parametres cristallographiques de l'octa-[2-(4-carboxaldehyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylene] POSS.* ..... 47

*Tableau 3 : Recapitulatif des differentes conditions de synthese des materiaux POSSPhAIMPh.* ..... 58
*Tableau 4 : Taux de condensation obtenu pour le materiau POSSPhaIMLin lorsque l'on fait varier l'acide en fonction du solvant.* ..... 60
*Tableau 5 : Recapitulatif des conditions reactionnelles de la synthese du materiau POSSPhAIMCy et des taux de condensations obtenus dans chacun des cas.* ..... 61
*Tableau 6 : Variation du taux de condensation en fonction du solvant lors de la synthese du materiau POSSPhaHyd.* ..... 62
*Tableau 7 : Tests d'optimisation des conditions de synthese des materiaux issus de la reaction de Wittig.* ..... 67
*Tableau 8 : Proportions des unites $T_N$ dans les materiaux.* ..... 72
*Tableau 9 : Tests de reactivite de la base sur le coeur silsesquioxane du derive aldehyde en fonction des solvants.* ..... 73
*Tableau 10 : comparaison entre POSSPhaPa et POSSPhAPaBis.* ..... 74
*Tableau 11 : Surfaces specifiques, volumes et diametres des pores dans les materiaux.* ..... 76

# Table des matières

**INTRODUCTION GENERALE ..... 17**

I. LES SILICES HYBRIDES. ..... 19

II. LES ORGANOSILICES CRISTALLINES ..... 25

III. LES POLYHEDRALSILSESQUIOXANE (POSS) ..... 30

*a. Synthèse et fonctionnalisation du $T_8$ POSS ..... 31*

*b. Elaboration de réseaux tridimensionnels dans des conditions réversibles .. 34*

**CHAPITRE 1 : SYNTHESE ET REACTIVITE DE DERIVES SILSESQUIOXANES $T_8$ POSS OCTA-FONCTIONNALISES PRECURSEURS DE SILICES HYBRIDES. ..... 37**

I. INTRODUCTION ..... 39

II. SYNTHESE DE DERIVES $T_8$ POSS A FONCTION ALDEHYDES ..... 40

*a. Synthèse et structure de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) $T_8$ silsesquioxane.. 40*

i. Synthèse et caractérisation ..... 40

ii. Structure cristalline ..... 42

*b. Synthèse et structure de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$ silsesquioxane ..... 45*

i. Synthèse et caractérisation. ..... 45

ii. Structure à l'état solide. ..... 47

*c. Conclusion ..... 49*

III. REACTIONS DES DERIVES POSS A FONCTION ALDEHYDES AVEC LES AMINES : FORMATIONS DE MATERIAUX HYBRIDES POSS/IMINES ..... 50

*a. Introduction ..... 50*

*b. Condensation des dérivés POSS à fonction aldéhydes avec des diamines : Synthèse des matériaux imines. ..... 52*

i. Réversibilité de la formation de l'imine ..... 52

ii. Conditions de synthèse. ..... 54

iii. Synthèse des solides hybrides par réaction de diamines. ..... 57

iv. Conclusion ..... 62
IV. SYNTHESE DE MATERIAUX HYBRIDES PAR COUPLAGE DES FONCTIONS ALDEHYDES AVEC DES SELS DE PHOSPHONIUM PAR REACTION DE WITTIG. ..... 63
*a. Introduction..... 63*
*b. Matériaux obtenus dans les conditions de la réaction de Wittig-Horner. ..... 64*
*c. Synthèse de matériaux dans les conditions de la réaction de Wittig. ..... 66*
i. Optimisation des conditions de synthèse des matériaux..... 66
ii. Elaboration des matériaux..... 68
*d. Etude complémentaire : essai de réorganisation du réseau phénylène-vinylène..... 79*
*e. Conclusion..... 82*
V. PARTIE EXPERIMENTALE ..... 84

**CHAPITRE 2 : SYNTHESE, STRUCTURE ET ASSEMBLAGE A L'ETAT SOLIDE DE DERIVES OCTA-FONCTIONNALISES DE CAGES SILSESQUIOXANES. ..... 93**

I. INTRODUCTION ..... 95
II. SYNTHESE D'OCTA-(P-AMINO-B-STYRYL) POSS..... 100
*a. Le précurseur octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS..... 100*
i. Synthèse ..... 100
ii. Déprotection en milieu acide ..... 102
iii. Déprotection thermique. ..... 104
iv. Conclusion ..... 108
*b. Le précurseur octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS ..... 108*
i. Synthèse ..... 109
ii. Hydrogénation..... 110
*c. Réactions du dérivé octa-amino POSS ..... 112*
i. Formation d'imine..... 112
ii. Formation d'urées. ..... 114
1. Réaction avec l'octyl-isocyanate ..... 114
2. Réaction avec l'isocyanate de phényle ..... 115
3. Réaction avec le *p*-di-isocyanate de phényle..... 116

*d. Conclusion..... 118*

III. ASSEMBLAGE DE CUBES SILSESQUIOXANES PAR LIAISONS HYDROGENE : SYNTHESE ET STRUCTURE A L'ETAT SOLIDE DE L'ACIDE OCTA-(2-(P-CARBOXYPHENYL)ETHYL) $T_8$ SILSESQUIOXANE. ..... 119

IV. PARTIE EXPERIMENTALE ..... 130

**CONCLUSION GENERALE ..... 141**

**ANNEXE A : ..... 147**

**ANNEXE B : ..... 239**

# Introduction Générale

*Le travail décrit dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre du projet ANR CrystOS, dont l'objectif est d'explorer de nouvelles voies de synthèses, pour l'élaboration de réseaux covalents hybrides organosilylés tridimensionnels, cristallins et poreux, ainsi que leurs applications sous forme de couches minces pour l'optoélectronique.*

## I. Les silices hybrides.

Les silices hybrides sont des matériaux qui se composent d'un squelette inorganique à base de silice, dans lequel sont incorporés des fragments organiques. Depuis de nombreuses années, le laboratoire a développé une voie d'élaboration d'organosilices constituées par un réseau tridimensionnel, dans lequel la partie inorganique de type silice et la partie organique sont liées de manière covalente. Elles sont obtenues par hydrolyse des organotrialkoxysilanes[1], par voie de sol-gel.

Le procédé sol-gel consiste en une première étape d'hydrolyse des groupements alcoxyles du précurseur en silanol (Si-OH). Cette étape peut-être catalysée en milieu acide, basique, ou en présence de nucléophiles tels que des ions fluorures. Ces silanols vont ensuite se condenser pour former des ponts siloxanes (Si-O-Si) (figure 1).

[1] (a) K.J. Shea, D.A. Loy, O.W. Webster ; *Chemistry of Materials,* **1989,** 6, 572-574; (b) K.J. Shea, D.A. Loy, O.W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.,* **1992**, 114, 6700-6710; (c) R.J. Corriu, J.J.E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chemistry of Matérials,* **1992**, 4, 1217-1224.

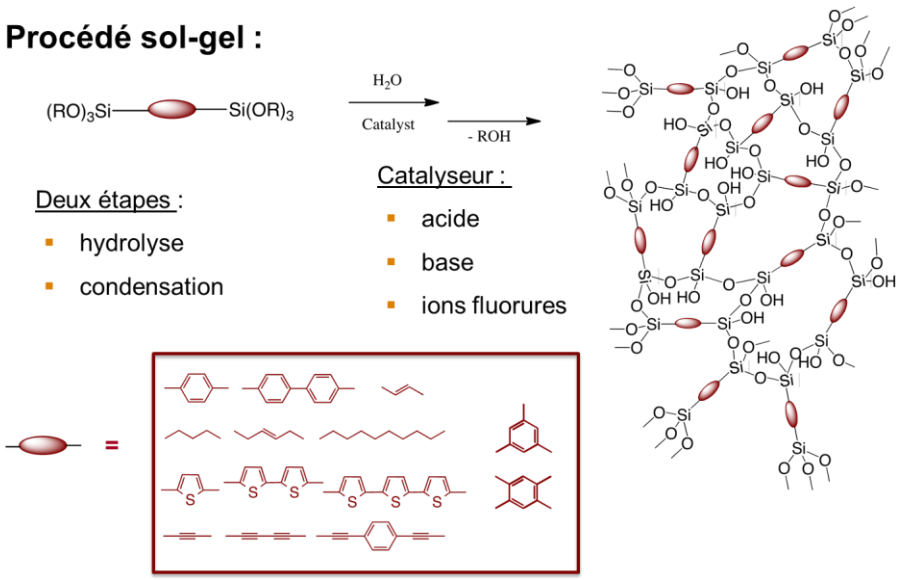



*Figure 1 : Préparation d'un réseau covalent d'organosilice*[1].

Par ce procédé, les matériaux obtenus ont une composition bien définie au niveau moléculaire. Ils peuvent être décrits comme un réseau organosilylé tridimensionnel, constitué de chaines siloxanes pontées ou réticulées par des motifs organiques. L'existence d'une liaison Si-C qui n'est pas affectée lors de l'hydrolyse condensation, permet de contrôler la composition du matériau. La condensation n'est pas totale, en effet, il reste de nombreux groupes silanols au sein du réseau. Le taux de condensation varie généralement entre 70 et 90 %. La condensation a lieu dans des conditions irréversibles et la formation du solide résulte de réactions de condensation sous contrôle cinétique. Les matériaux obtenus sont amorphes et ne présentent pas d'ordre à longue distance. Ils sont généralement poreux et, notamment, leurs propriétés de surface dépendent des conditions expérimentales de synthèse. Les propriétés de ces matériaux hybrides sont principalement issues des propriétés spécifiques apportées par la sous-structure organique, mais le réseau de type silice contribue en matière de stabilité thermique, d'hydrophilie / hydrophobie et de porosité.

En utilisant cette approche, une large variété de matériaux a été décrite par incorporation de structures organiques présentant des propriétés électroniques, optiques, photochromique, catalytiques etc… Dans ces matériaux hybrides, nous pouvons, en outre, faire varier le rapport organique / inorganique, en effectuant des

réactions de co-condensation en présence de tétramethoxy- ou tétraéthoxy-silane (TMOS ou TEOS). La présence d'une liaison Si-C assure à la fois la dispersion de la structure organique dans la matrice de silice, et l'absence de relargage. De nombreuses publications ont montré tout l'intérêt de ces matériaux pour des applications diverses[2,3].

Une autre caractéristique de ces matériaux hybrides réside également dans le rapport organique / inorganique élevé. Contrairement à une synthèse d'hybrides par hydrolyse de TEOS, en présence d'une molécule organique, qui conduit à des solides dans lesquels la structure organique est simplement emprisonnée dans la matrice inorganique et maintenue par des interactions faibles, la voie par hydrolyse condensation de précurseurs organo-siliciés permet d'atteindre des solides hybrides avec des taux élevés en organique. Il est à noter que, dans ces hybrides, la sous-structure organique n'est pas isolée ou dispersée dans la matrice inorganique, mais que, compte tenu du taux élevé en organique, les unités organiques peuvent avoir des interactions entre elles, ce qui est susceptible d'en modifier les propriétés. Au-delà de la composition, l'arrangement des sous-structures organiques les unes par rapport aux autres vont jouer un rôle dans les propriétés de ces matériaux hybrides. Il est apparu important de contrôler la structure des matériaux lors de la synthèse afin d'en ajuster ou d'en maîtriser les propriétés.

Deux avancées ont été effectuées avec cet objectif :

La première a consisté à engendrer des matériaux avec une porosité contrôlée, en utilisant la voie désormais classique, faisant appel à des tensio-actifs comme templates externes pour la synthèse de silices mésoporeuses[4,5,6,7,8].

Des travaux ont été effectués pour structurer ces hybrides et contrôler la structure des pores, à l'aide d'agents surfactants utilisés comme template[9].

---

[2] K. J. Shea,.J. J. E Moreau, J. J. E.; D. A. Loy.; R. J. P. Corriu, B. Boury, *Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineering nanostructured hybrid organic-inorganic materials. In Functional Hybrid Materials*, Gómez-Romero, P.; Sanchez, C., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2003; pp 50-85 et références citées
[3] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba,, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216-3251 et références citées.
[4]S. Inagaki.; Y. Fukushima, K. Kuroda, *.J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993,** 8, 680-682
[5] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato,. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990,** 63, 988-992
[6] J.S. Beck, Brevet USA N° 5057296, 1991
[7] J. S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992,** *114*, 10834-10843.
[8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth,J. C. Vartuli, J. S. Beck,. *Nature* **1992,** *359*, 710-712

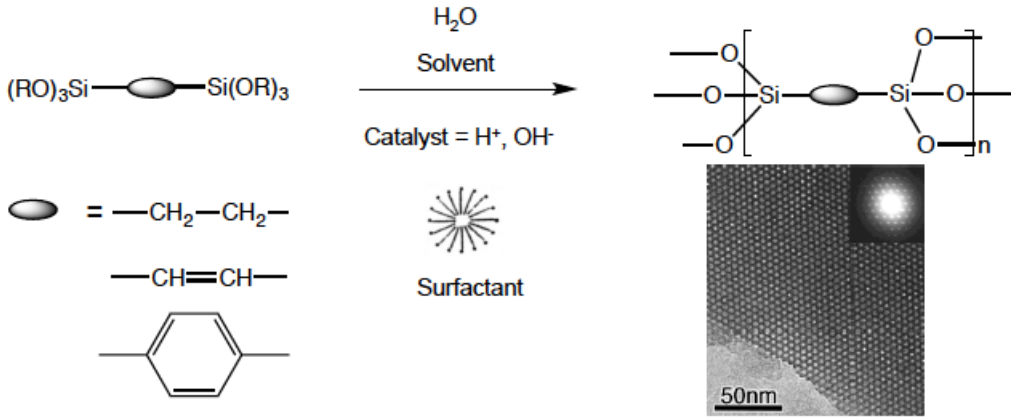



*Figure 2 : Synthèse d'organosilices mésoporeuses en présence d'agents tensio-actifs comme agent structurant externe. Image TEM et diagramme de diffraction électronique du silsesquioxane à pont phénylène montrant la structure poreuse de symétrie hexagonale 2D*[9(a)]

Cependant, cette structuration des pores reste limitée à de petites sous-structures organiques ou à une faible teneur organique dans le matériau[9]. Certaines structures mésoporeuses, présentant une symétrie hexagonale 2D, sont ainsi accessibles avec des motifs vinylène, éthylene ou phénylène, ou en diluant la partie organique par co-condensation avec du TEOS. Si la structure poreuse est ordonnée, la structure des parois reste le plus souvent constituée par un réseau hybride amorphe. Seulement des structures organiques pontantes de type phénylène reliant les motifs silice, ont permis d'engendrer des hybrides mésoporeux avec une symétrie hexagonale et une périodicité moléculaire dans les parois des pores[10].

[9] (a) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.,* **1999,** *121*, 9611-9614. (b) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999,** *11*, 3302-3308. (c) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin,. *Nature* **1999,** *402,* 867-871.
[10] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature,* **2002,** 416, 304-307.

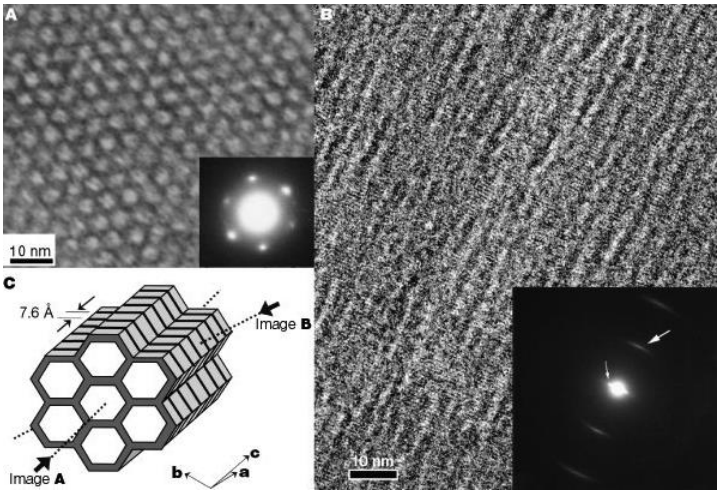



*Figure 3 :.Image TEM et diagramme de diffraction électronique du silsesquioxane à pont phénylène montrant la structure poreuse de symétrie hexagonale 2D et la structuration des parois des pores*[10]

Ce travail a été ensuite étendu à d'autres motifs de même type[11,12,13,14].

La deuxième avancée est constituée par la première synthèse d'organosilices auto-organisées, par hydrolyse condensation de précurseurs organo-siliciés capable de développer des interactions faibles intermoléculaires. Cette voie, mise en évidence au sein du laboratoire, a permis d'obtenir des matériaux partiellement organisés, selon un processus d'auto-organisation, à partir de précurseurs organosilylés « informés » ayant des propriétés d'auto-assemblage. Ainsi, en jouant sur les propriétés intrinsèques des groupements organiques (liaisons hydrogènes, π-stacking, propriétés hydrophobes…), l'organisation supramoléculaire des molécules de précurseurs a été transcrite au sein du solide, pour obtenir des matériaux

[11] M. P. Kapoor, Q. Yang,S. Inagaki, S., *Chem. Mater.,* **2004,** *16*, 1209-1213.
[12] M. P. Kapoor, Q. H. Yang, S. Inagaki,. *J.Am. Chem. Soc.* **2002,** *124*, 15176-15177.
[13] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005,** *17*, 6674-6678.
[14] (a) A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem.Soc.***2005,** *127*, 12194-12195; (b) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T.Shimada, T. Tani, S. Inagaki,. *Chemistry – A European Journal* **2009,** *15*, 219-226; (c) M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, S.,. *Chem.Commun.* **2010,** *46*, 8163-8165 ; (d) M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angewandte Chemie International Edition* **2011,** *50*, 11667-11671

nanostructurés (figure 4)[15]. Des exemples variés ont été décrits conduisant généralement à un arrangement de type lamellaire des sous-structures organiques[16].

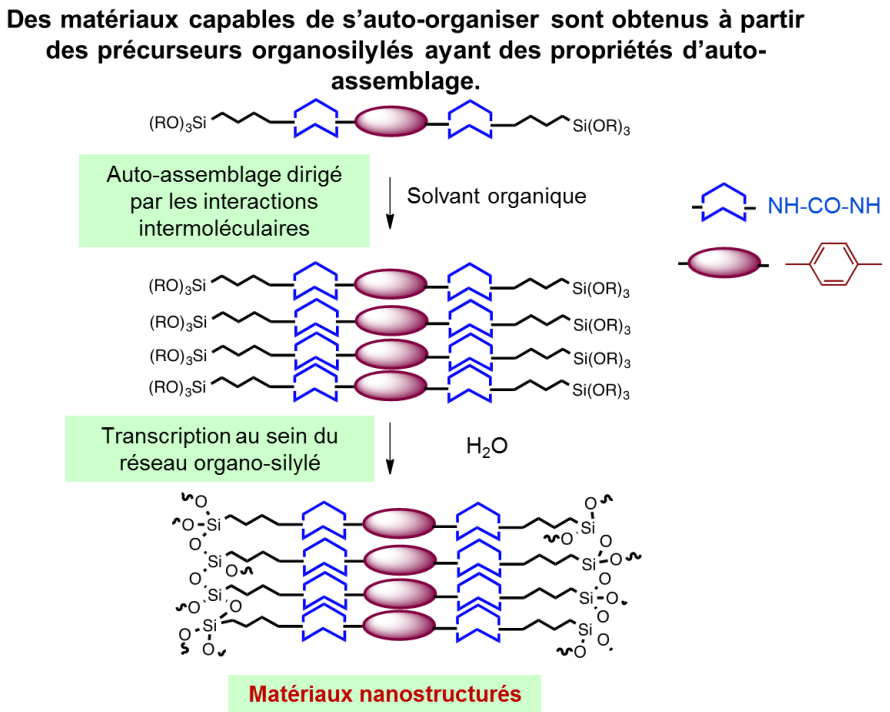



*Figure 4 : Auto-organisation d'organotrialkoxysilanes et transcription de l'assemblée supramoléculaire au sein du solide hybride*

[15] (a) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C.Bieb ; *J. Am. Chem. Soc.,* **2001**, *123,* 1509-1510 ; (b) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C.Bieb, J-L. Bantignies, P. Dieudonné, J-L. Sauvajol ; *J. Am. Chem. Soc.,* **2001,** *123,* 7957-7958

[16] A. Zamboulis, O. Dautel, J J.E. Moreau « Synthetic Self Assembly Strategies and Methods » Chapter 4 in The Sol-Gel Handbook, Editors: Prof. David Levy and Dr. Marcos Zayat ; Wiley VCH 2015 pages 121-154 and references therein.

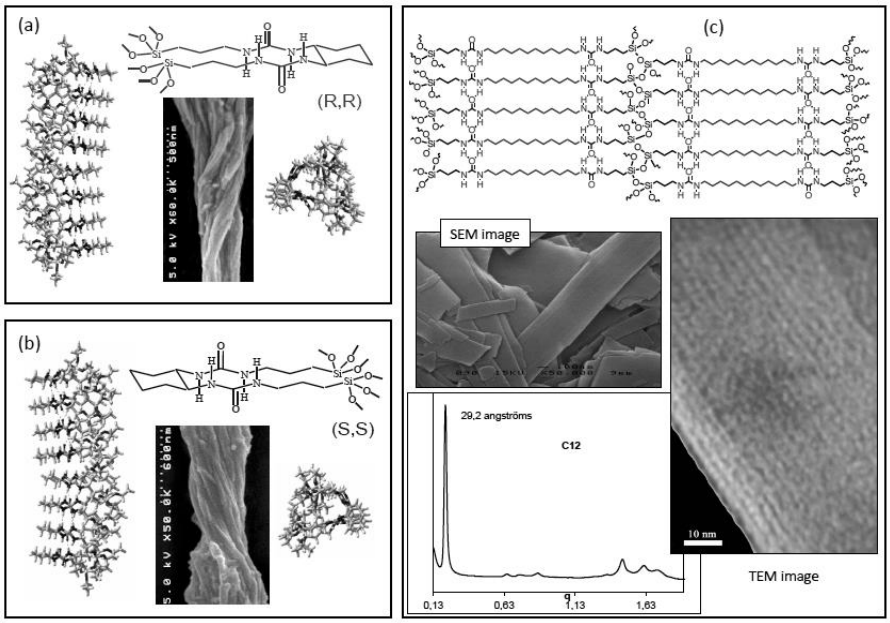



Figure 5 : *Organosilices chirales et organosilices auto-organisées (a) hélices droites à partir du précurseurs diureido (R,R); (b) helices gauches à partir du précurseur diureido (S,S) (c) Diagramme de diffraction RX, images SEM et TEM d'organosilices lamellaires auto-organisées*[15].

Récemment, cette approche a été utilisée au laboratoire pour obtenir des films hybrides nanostructurés, possédant des groupements organiques π-conjugués étendus. Grâce au contrôle du π-stacking de tels groupements, des propriétés optiques et électroniques ont pu être modulées[17,18].

L'organisation du réseau hybride tridimensionnel est cependant limitée à l'assemblage des sous structures organiques. Les motifs silicates ne présentent pas d'ordre à longues distances. La préparation d'organosilices cristallines reste un enjeu que nous nous sommes proposés d'aborder.

## II. Les organosilices cristallines

L'objectif dans ce travail, et plus largement du projet CrystOs, est d'explorer de nouvelles approches en vue d'obtenir des structures ordonnées, qui présentent

[17] O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J-P. Lère-Porte, J-P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128* (14), 4892-4901 ;
[18] A. Zamboulis, O.Dautel, J. J. E. Moreau, in The Sol-Gel Handbook Wiley-VCH ; D Levy, M. Zayat Eds 2014.

une organisation à fois des parties organiques, mais aussi au sein de la partie inorganique.

La nanostructuration et le contrôle de la morphologie sont d'un grand intérêt pour le design de matériaux avec des fonctions spécifiques. La structuration apporte un meilleur contrôle et une homogénéité des propriétés.

Les réseaux covalents cristallins tels que les MOFs (Metal Organique Frameworks)[19] ou les COFs (Covalent Organique Frameworks)[20] reçoivent beaucoup d'attention et ouvrent de nombreuses applications. La synthèse d'un réseau de silice hybride covalent cristallin est encore un véritable challenge. A l'instar des MOFs, la structure cristalline et les propriétés de ces matériaux hybrides peuvent être variées selon la nature du groupement organique. Les réseaux tridimensionnels organisés peuvent, en outre, présenter une porosité qui peut être exploitée pour des applications en catalyse, en adsorption ou en détection. Les silices hybrides cristallines pourraient constituer une nouvelle classe de solides covalents ordonnés, aux propriétés diverses, avec un large champ d'applications.

La nouveauté proposée par le projet CrystOs, repose sur l'utilisation de la réversibilité dans la construction du réseau covalent de silice hybride. En effet, nous souhaitons développer une nouvelle synthèse dans des conditions de réaction réversibles, qui introduira la possibilité d'une autocorrection du réseau hybride. Basée sur cette approche thermodynamique, nous pouvons imaginer atteindre des solides hybrides cristallins.

Les réseaux covalents de silices hybrides résultent de l'hydrolyse d'organotrialkoxysilanes, suivie d'une condensation irréversible. Le processus d'hydrolyse-condensation est totalement sous contrôle cinétique. Dans les conditions classiques de réaction, une fois les ponts Si-O-Si formés, ils ne peuvent plus être rompus. Les matériaux ainsi obtenus sont peu structurés, voire amorphes.

---

[19] Omar M. Yaghi, Michael O'Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi and Jaheon Kim, Nature, 2003, 423, 705; S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 2334 ; G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre and F. Millange, Acc. Chem. Res., 2005, 38, 217 ; N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, Acc. Chem. Res., 2005, 38, 176 ; G. Ferey, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 191 ; O. K. Farha and J. T. Hupp, Acc. Chem. Res., 2010, 43, 1166.

[20] (a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Science, 2005, 310, 1166; H. Furukawa and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2009, 25, 8876.

Pour structurer un réseau organosilylé, il convient de favoriser des conditions de synthèse permettant un contrôle thermodynamique plutôt que cinétique. Introduire de la réversibilité lors du procédé sol-gel va donner au réseau la capacité de s'auto-réparer, par assemblages-désassemblages réversibles. Un fragment positionné à un endroit qui n'est pas adapté, va être capable de se désassembler, puis se repositionner pour un arrangement thermodynamiquement plus stable.

Le projet ANR CrystOS de synthèse d'organosilices cristallines s'articule selon deux approches complémentaires. La première consiste à introduire de la réversibilité directement lors de la formation du réseau covalent. La seconde consiste à créer un réseau hybride, par une approche de type chimie covalente dynamique. Enfin, l'enjeu du projet est d'exploiter ces approches pour structurer des films minces hybrides contenant des sous-structures organiques π-conjugué, et d'ajuster les propriétés optiques et/ou optoélectroniques en vue d'applications en optique dans le domaine de la détection par fluorescence, ainsi que dans le domaine du transport de charge pour des semi-conducteurs organiques intégrés dans des dispositifs transistors.

Des résultats préliminaires ont été obtenus dans le cadre de la première approche, par une réorganisation d'un réseau hybride amorphe dans des conditions hydrothermales. La formation de liaison Si-O-Si par une voie de condensation sol-gel réversible en milieu basique est un processus bien décrit[21]

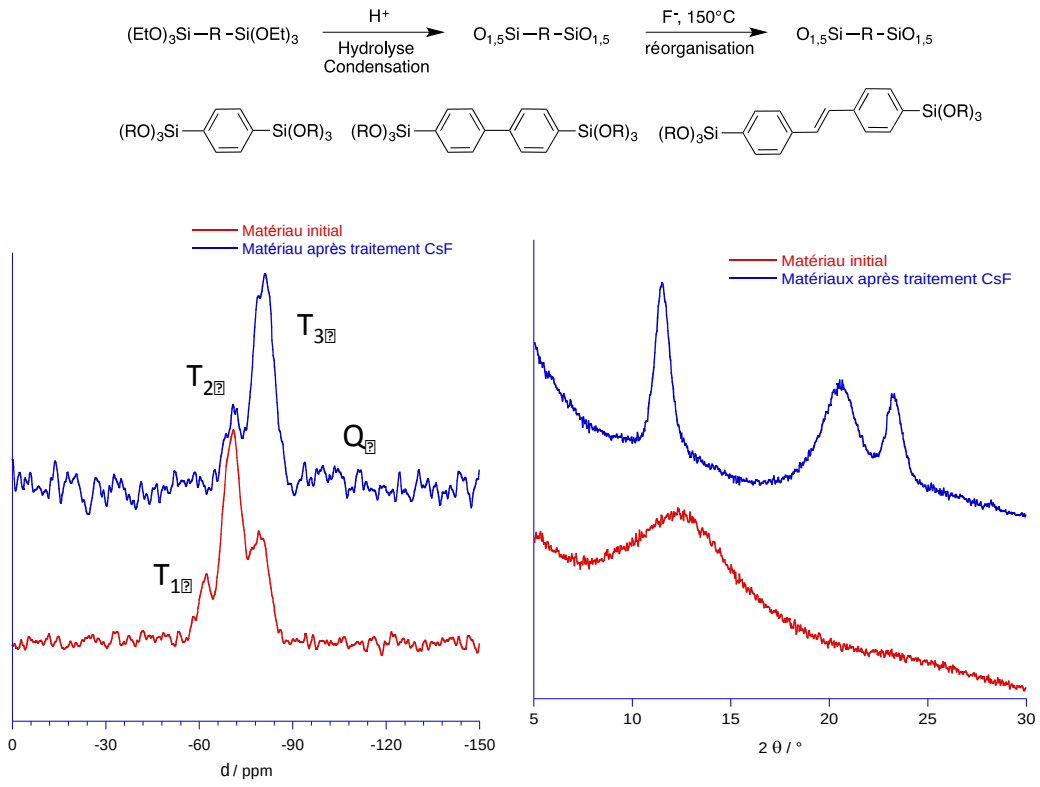
Il a été montré au laboratoire, que l'hydrolyse condensation d'un 1,4-bis-triethoxysilyl benzène par chauffage en milieu basique ou en présence d'ion fluorure (fluorure de césium 20%), conduisait à une structuration notable du réseau hybride, comme le montre le diagramme de poudre en RX[22].

Ainsi, une silice hybride, pontée par des groupements de type arylène, a été tout d'abord obtenue par hydrolyse condensation dans les conditions acides. Synthétisé sous contrôle cinétique, ce solide est amorphe. Il a été alors soumis à un

[21] A; Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula, F., Controlling the. *Adv. Funct. Mater* **2006**, 16,1657-1667.
[22] A. Zamboulis résultats non publiés

traitement hydrothermal en présence d'un catalyseur fluorure en utilisant le chauffage par micro-ondes[23]

Le clivage réversible des liaisons Si-O permet le réarrangement des unités organiques pontantes pour générer un ordre. L'analyse par RMN $^{29}$Si à l'état solide de la silice hybride a révélé l'absence de signaux de type Q, mettant en évidence l'absence de clivage de la liaison Si-C, ainsi qu'une augmentation du taux de condensation du réseau. L'analyse du matériau avant et après traitement hydrothermal en présence d'ions fluorures montre clairement l'apparition de pics de diffraction témoins de l'apparition d'une structuration (figure 6).




*RMN solide du $^{29}$Si* *Diffraction des rayons X*

*Figure 6 : Réorganisation par voie hydrothermale d'une silice hybride amorphe.*

[23] A. Zamboulis, O. Dautel, J.J.E. Moreau résultats non publiés

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la seconde approche. Nous avons examiné la construction d'un réseau hybride à partir de blocs élémentaires en les assemblant dans des conditions dynamiques.

Une des stratégies envisagées pour la formation de réseaux hybrides fait appel à la Chimie Covalente Dynamique (DCC), en utilisant des groupements fonctionnels complémentaires pour former des liens qui seront réversibles, grâce à des précurseurs silylés di-fonctionnalisés.

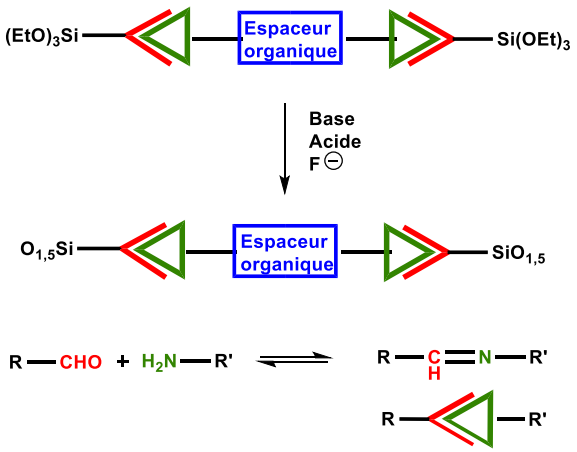



*Figure 7 : Stratégie de formation de réseau hybride par Chimie Covalente Dynamique.*

Un certain nombre de réactions qui se déroulent dans des conditions réversibles sont compatibles avec la DCC : par exemple, la cycloaddition de Diels Ader, l'équilibre thiol/disulfide ou la formation d'imine.

Il nous a paru intéressant de partir de structures élémentaires de types silsesquioxanes, dont la fonctionnalisation devait permettre de construire des réseaux tridimensionnels. Nous avons choisi de partir d'un motif silicate simple, totalement condensé et rigide. Parmi les structures polyédriques silsesquioxanes, les structures « cube » $T_8$ POSS (PolyhedralSilSesquioxane) offrant huit sites fonctionnalisables sont apparues intéressantes du fait de leur symétrie tétraédrique. L'assemblage de dérivés T8 POSS fonctionnalisés dans des conditions réversibles pourrait permettre la synthèse de matériaux hybrides, organisés et poreux (figure 8).

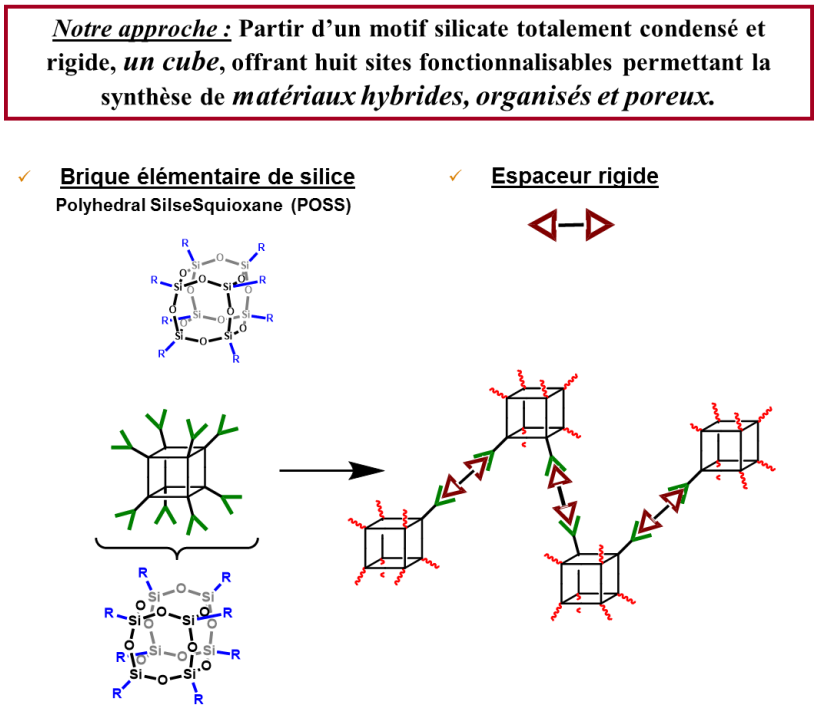



*Figure 8 : Nouvelle approche pour obtenir un réseau hybride covalent cristallin et poreux.*

## III. Les PolyhedralSilSesquioxanes (POSS)

Les POSS sont des oligosilsesquioxanes qui ont une structure « cage », de formule brut $(RSiO_{3/2})_n$, avec n variant de 6 à 18, et R pouvant être un atome d'hydrogène ou tout autre groupement alkyl, aryl, siloxyl…[24]. La nomenclature se réfère à l'environnement chimique des atomes de silicium dans les structures, qui est définit par une lettre. Ainsi, la lettre M va désigner un atome de silicium lié à un atome d'oxygène (M = $R_3SiO$), D un atome de silicium lié à 2 atomes d'oxygènes (D = $R_2SiO_2$), T pour $RSiO_3$ et enfin Q pour $SiO_4$ (schéma 1)[25].

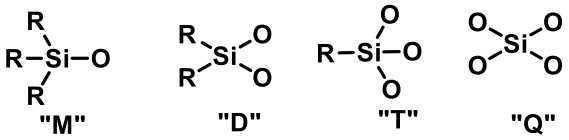



*Schéma 1: Nomenclature des siliciums en fonction de leur environnement chimique.*

[24] G. Li, L. Wang, H. Ni, JR. C.U. Pittman, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, 11, 123-154.
[25] R.H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.***1995**, *95*, 1409-1430.

Pour notre étude, nous nous sommes focalisés sur les structures symétriques de type cube des $T_8$ ($RSiO_{3/2}$) notées $T_8$ POSS. Les $T_8$ POSS sont des nanostructures uniques, montrant une symétrie tridimensionnelle, parfaitement définie, d'un volume inférieur à 2 $nm^3$ et dont la distance entre 2 siliciums de la grande diagonale du cube vaut 0,5 nm[26]. Le cœur inorganique de la molécule fait qu'elle est très rigide, et très stable thermiquement.

### a. Synthèse et fonctionnalisation du $T_8$ POSS

Bien que des structures silsesquioxanes polycycliques aient été mises en évidence il y a 70 ans par Scott[27], il a fallu attendre les années 1990 pour que ces molécules commencent à être étudiées, principalement à cause de leur synthèse qui est assez difficile. Feher[28] et Agashar[29] sont les premiers à avoir développé de nouvelles voies de synthèses, permettant ainsi de nombreux développements.

Il existe trois principales voies de synthèses[26] (schéma 2):

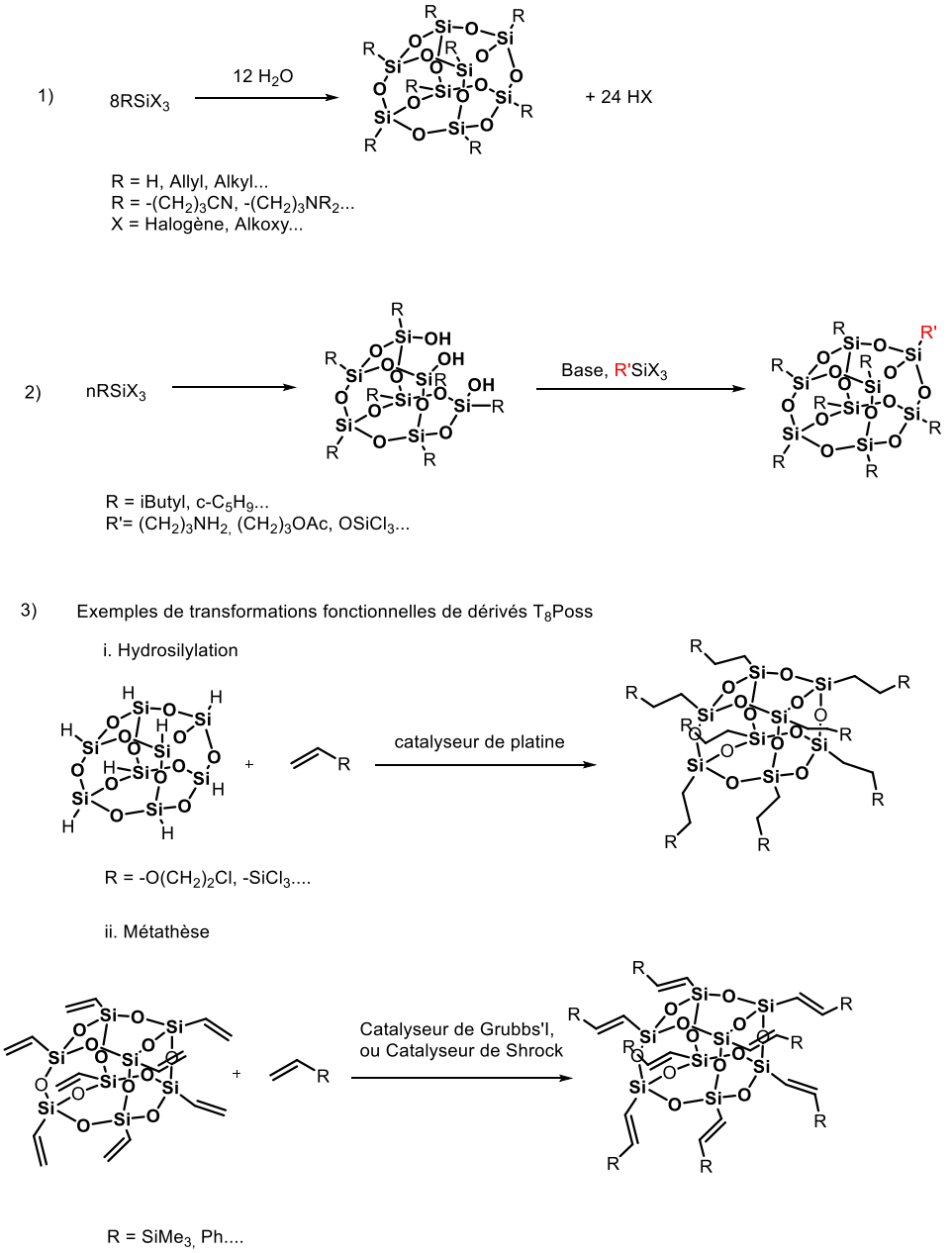
- La première est une méthode directe, par hydrolyse-condensation de molécules de type $RSiX_3$, avec R pouvant être tout groupement organique stable, et X un substituant réactif (type halogène, OH ou OR)[30,31]. Les substituants du $T_8$ POSS sont tous identiques. Il est intéressant de noter que certains dérivés fonctionnels simples peuvent être obtenus par cette voie, comme l'octa-ɣ-aminopropyl POSS ou l'octa-ɣ-cyanopropyl POSS.

---

[26] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010,** 110, 2081-2173
[27] D.W. Scott, *J.Am Chem. Soc.,* **1946**, 68, 356-358.
[28] (a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7288– 7289 (b) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer *J. Am. Chem. Soc.* **1989,** 111, 1741–1748 (c) F. J. Feher, R. L. Blanski *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1614–1616 (d) F. J. Feher, D. A. Newman *J. Am. Chem. Soc.* **1990,** 112, 1931–1936 (e) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. Weller *Organometallics* **1991**, 10, 2526-2528 (f) F. J. Feher, S. H. Phillips, J. W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** 119, 3397–3398 (g) F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Knauer J. *Chem. Commun.* **1998**, 2393–2394 (h) F. J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen, J. W. Ziller *Angew. Chem. Int. Edit*. **1998**, 37, 2663–2666 (i) F. J. Feher, K. D. Wyndham, M. A. Scialdone, Y. Hamuro *Chem. Commun*. **1998,** 1469–1470 (j) F. J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen *Chem. Commun.* **1998**, 1279–1280 (k) F. J. Feher, K. D. Wyndham *Chem. Commun.* **1998,** 323–324 (l) F. J. Feher, R. Terroba, J. W. Ziller *Chem. Commun*. **1999**, 2153–2154 (m) F. J. Feher, F. Nguyen, D. Soulivong, J. W. Ziller *Chem. Commun*. **1999,** 1705– 1706 (n) F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. Nguyen J. Chem. *Soc. Dalton Trans*. **1999**, 1491–1497 (o) F. J. Feher, R. Terroba, R. Jin, K. D. Wyndham, S. Lucke *Polym. Mater. Sci. Eng*. **2000**, 82, 301
[29] (a)P. A. Agaskar, V. W. Day, W. G. Klemperer *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5554- 5556 (b) P. A. Agaskar *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1603 (c) P. A. Agaskar *Inorg. Chem*. **1991**, 30, 2707-2708 (d) P. A. Agaskar, W. G. Klemperer *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 355-364
[30] G. Li, L. Wang, H. Ni, C. U. Pittman *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, 11, 123-154
[31] R.H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995,** 95, 1409-1430

- La deuxième s'appelle la méthode de « corner-capping » (ou fermeture de sommet). Elle consiste en la synthèse d'une cage ouverte par un sommet, de formule brut $R_7Si_7O_9(OH)_3$, qui sera ensuite fermée de façon à obtenir un POSS monofonctionnel. Cette méthode est plus longue et elle n'est efficace qu'avec un nombre relativement restreint de substituants organiques (cyclopentyle, isobutyle…)[26]. Toutefois, elle présente un intérêt lorsque l'on veut obtenir un dérivé dissymétrique portant notamment un seul groupe fonctionnel.

- Enfin, la dernière voie consiste en des transformations fonctionnelles de dérivés $T_8$ POSS. Il faut tout d'abord préparer un $T_8$ POSS octafonctionnel, puis l'engager dans une réaction qui n'affecte pas le cœur inorganique. La structure « cube » silsesquioxane est en effet fragile en milieu basique. Des réactions d'ouverture de cycle sont dans ces conditions facilement observées.




*<u>Schéma 2</u> : Méthodes de synthèse du $T_8$ POSS*[26].

Deux voies de fonctionnalisation ont retenu notre attention.

L'une utilise un dérivé fonctionnel à liaison Si-H dont on peut exploiter la réactivité[26]. La plus connue et la plus utilisée est la réaction d'hydrosilylation. La réaction entre l'octa-hydrogéno POSS ($H_8T_8$ POSS) et des dérivés organiques insaturés en présence de catalyseur au platine, permet des transformations faciles. Toutefois, les réactions d'hydrosilylation ne sont pas toujours quantitatives et des mélanges de produits peuvent être obtenus.

Le dérivé vinylique facile d'accès par hydrolyse du vinyl trichlorosilane est un dérivé fonctionnel particulièrement intéressant. En effet, Feher a notamment montré que l'octavinyl POSS était un substrat de choix pour des réactions de métathèse croisée. La réaction de différents dérivés du styrène en présence de catalyseur de Grubbs'I [$RuCl_2$(=ChPh)($PCy_3$)$_2$] ou de catalyseur de Schrock {Mo[=$NC_6H_3$-2,6-(*i*-Pr)$_2$](=$CHCMe_2Ph$)-[OCMe($CF_3$)$_2$]$_2$} est facile à mettre en œuvre et est souvent quantitative. Il est intéressant de noter que lors de la réaction, l'octavinyl POSS encombré ne peut pas réagir sur lui-même par homométathèse. La réaction est stéréosélective et conduit dans la plupart des cas, à la formation de l'alcène de configuration E plus stable et privilégiée[32].

Cette réaction nous a semblé particulièrement intéressante pour fonctionnaliser le POSS, et synthétiser des briques fonctionnelles symétriques pour élaborer des organosilices cristallines.

### b. Elaboration de réseaux tridimensionnels dans des conditions réversibles

Nous avons envisagé d'assembler ces briques élémentaires de silices hybrides que constituent les POSS selon deux voies :

- Par des interactions fortes en formant des liaisons covalentes
- Par des interactions faibles en formant des liaisons hydrogènes

La Chimie Covalente Dynamique (ou DCC pour Dynamic Covalent Chemistry) nous a paru être une voie intéressante pour obtenir des matériaux cristallins. Elle est basée sur des réactions de condensation réversibles, qui, grâce à ces liens covalents, permettent d'obtenir des structures chimiquement stables[33]. Elle peut, en outre, être étendue à une approche combinatoire qui a été employée pour le design d'architectures discrètes et variées, ainsi que pour la formation de réseaux organiques uni-, di-, voir tri-dimensionnels.

[32] F.J. Feher, D. Soulivong, A. G. Eklund, K. D. Wyndham *Chem. Commun*., **1997** 1185-1186
[33] (a) J.-M. Lehn, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 151-160. (b) S.J. Rowan, S.J. Cantrill, G.R. Cousins, J.K.M Sanders, J.F. Stoddart, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 898-952. (c) F.B. Cougnon, J.K.M. Sanders *Accounts of Chemical Research* **2011,** 45, 2211-2221.

Dans une première approche, nous examinerons l'assemblage covalent pour former des réseaux hybrides. Le premier chapitre sera consacré à l'étude de nouveaux réseaux covalents tridimensionnels. La synthèse de dérivés T8 POSS portant des fonctions aldéhydes sera réalisée, et la réactivité de ces structures silsesquioxanes portant huit fonctions aldéhyde sera étudiée. En particulier, la formation de liaisons C=N par réaction d'amines conduisant à des imines sera explorée. Des réseaux tridimensionnels obtenus dans un premier temps dans des conditions réversibles de synthèse, grâce à la formation de pont organique bis-imine, seront décrits. Dans une seconde partie de ce chapitre, on traitera de la formation de liaisons C=C dans des conditions non réversibles de synthèse. Les réactions de type Wittig avec les aldéhydes seront attentivement examinées pour engendrer des réseaux hybrides contenant des sous-structures phénylène-vinylène dotées de propriétés de fluorescence.

Dans une deuxième approche, le lien covalent réversible sera remplacé par des interactions intermoléculaires faibles. Le second chapitre traitera de l'élaboration de nouvelles molécules de $T_8$ POSS, possédant des fonctions organiques capables d'interactions intermoléculaires grâce à des liaisons faibles, telles que les liaisons hydrogènes. Les structures retenues sont des dérivés fonctionnalisés par des fonctions amines ou acide carboxylique. Nous examinerons l'assemblage de ces dérivés du T8 POSS fonctionnalisés par liaisons hydrogènes. Ces interactions faibles devraient permettre de réaliser des assemblages ordonnés de briques élémentaires pour engendrer des silices hybrides cristallines. Cette approche sera explorée, notamment à partir de structures fonctionnalisées par des groupes acides carboxyliques.

# <u>Chapitre 1 :</u> Synthèse et réactivité de dérivés silsesquioxanes $T_8$ POSS octa-fonctionnalisés précurseurs de silices hybrides.

# I. Introduction

Dans une première approche, notre objectif est de construire des réseaux hybrides par assemblage covalent de briques élémentaires silsesquioxanes fonctionnelles.

Dans introduction générale de ce manuscrit, nous avons vu les différentes voies pour fonctionnaliser les structures $T_8$ POSS. Celles qui ont tout particulièrement retenu notre attention, sont les réactions de métathèses avec l'octa-vinyl $T_8$ silsesquioxane (vinyl POSS). En effet, Feher et son équipe[34] ont montré que ce dernier réagissait avec différents dérivés substitués du styrène, de manière quantitative, par une réaction de métathèse croisée en présence de catalyseurs au ruthénium. Cette voie assez générale[35] devrait permettre d'introduire des motifs fonctionnels variés. En effet, les catalyseurs de métathèse à base de ruthénium mis au point par Grubbs sont chimiosélectifs pour un grand nombre de groupes fonctionnels[36].

En outre, la fonctionnalisation du cube $T_8$ POSS par des motifs styrylènes, résultants des réactions de styrènes substitués, pourrait permettre d'obtenir des structures conjuguées étendues de type phénylène-vinylène, dont les propriétés optiques pourraient être exploitées pour des matériaux fluorescents.

Nous avons choisi une fonctionnalisation par des groupements carboxaldéhydes. En effet, les styrènes carbaldéhydes sont d'accès facile et la fonction aldéhyde est particulièrement intéressante, du fait de sa grande réactivité vis à vis des nucléophiles. La réactivité de structures silsesquioxanes portant huit fonctions aldéhydes permet d'envisager des réactions de condensations, avec la formation de liaisons carbone-azote ou carbone-carbone, pour élaborer des réseaux tridimensionnels grâce à la formation de ponts organiques entre les briques silsesquioxanes.

Par ailleurs, la condensation avec les amines, par exemple, est une réaction réversible qui a été très utilisée en chimie covalente dynamique[37,38], Dans ce cadre,

---

[34] F.J. Feher, D. Soulivong, A. G. Eklund, K. D. Wyndham *Chem. Commun*., **1997** 1185-1186

[35] (a) Y.Itami, B.Marciniec, M.Kubicki *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1239-1248, (b) S. Sulaiman, A.Bhaskar, J. Zhang, R. Guda, T. Goodson III, R. M. Laine, *Chem. Mater,* **2008,** 20, 5563-5573.

[36] G. C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746-1787.

[37] a) J.-M. Lehn, Y. Jin, Q. Wang, P. Taynton, W. Zhang, *ACC. Chem. Res,* **2014**, 47, 1575-1586 ; b) Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev,* **2013,** 42, 6634-6654 ; c) G. Gasparini, M. Dal Morin, A. Lovato,

nous étudierons notamment la formation de la liaison C=N dans des conditions réversibles.

Nous envisagerons également des réactions de condensation comme la réaction de Wittig, pour former une liaison C=C et engendrer des structures phénylène-vinylène pontant les cubes silsesquioxanes.

## II. Synthèse de dérivés $T_8$ POSS à fonction aldéhyde

### a. Synthèse et structure de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) $T_8$ silsesquioxane.

#### i. Synthèse et caractérisation

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS (noté *POSSPhA).* Il est obtenu par métathèse entre l'octa-vinyl $T_8$ silsesquioxane (vinyl POSS) et le *para*-vinylbenzaldéhyde.

Le *para*-vinylbenzaldéhyde a été synthétisé à partir du 4-bromostyrène en le traitant par le *n*-butyllithium à basse température. L'aryl lithium intermédiaire est traité par le diméthylformamide dans du tétrahydrofurane[39].

Le dérivé est ensuite engagé dans une réaction de métathèse en présence du catalyseur de Grubbs de première génération dans le chlorure de méthylène à 55°C (schéma 3).

---

L.J. Prins, « *Dynamic Covalent Chemistry »* dans *Supramolécular Chemistry : From Molecules to nanomaterials* de J. W. Steed et P. A Gale, ed. Wiley, **2012**, 1497-1526

[38] a) J.-M Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007,** *36*, 151-160; (b) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart,. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002,** *41*, 898-952; (c) F. B. L. Cougnon, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.*, **2011,** *45*, 2211-2221.

[39] F. Wessendorf, B. Grimm, D. M. Guldi, A. Hirsch ; *J. Am. Chem. Soc.,* **2010**, 132, 10786-10795

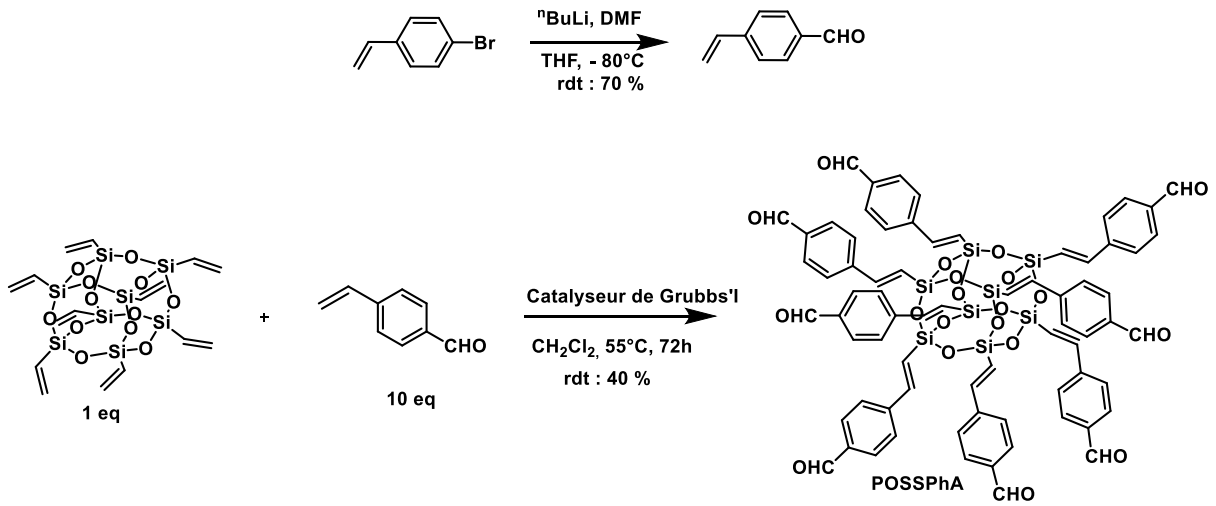



*Schéma 3 : Synthèse de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS.*

La molécule est isolée avec un rendement de 40 %. Bien que la métathèse soit quantitative, ce rendement reste moyen à cause des étapes de purification. En effet, dans un premier temps, il faut verser le milieu réactionnel dans un large excès de méthanol pour faire précipiter le produit. Ensuite, celui-ci est récupéré par centrifugation, après de nombreux lavages au méthanol. Le dérivé $T_8$ POSS n'a été obtenu pur qu'après deux, voire trois purifications en chromatographie sur colonne. Afin de pouvoir engager ce dérivé dans des réactions ultérieures de condensation conduisant à la formation de solides, il était important de pouvoir disposer d'échantillons très purs.

Le composé pur a été soigneusement caractérisé par spectroscopie infrarouge, par RMN $^{1}H$, $^{13}C$, $^{29}Si$ dans le chloroforme deutéré. Les spectres sont présentés en annexe.

Le spectre infrarouge montre les vibrations caractéristiques de la fonction aldéhyde : les vibrations de la liaison C-H à 2821 $cm^{-1}$ et 2736 $cm^{-1}$, et celle de la liaison C=O à 1695 $cm^{-1}$. Il est intéressant de noter la bande fine à 1080 $cm^{-1}$, caractéristique de la vibration de la liaison Si-O-Si du $T_8$ POSS indiquant que la symétrie de la structure du cube est préservée.

Sur le spectre RMN $^{1}H$, la fonction vinyle se présente par deux doublets à 6,51 ppm et 7,42 ppm, avec une constante de couplage d'environ 19 Hz, en accord avec une stéréochimie *E* de la double liaison C=C. Les hydrogènes aromatiques

sortent sous la forme de deux doublets à 7,64 ppm et 7,88 ppm. Enfin, le singulet à 10,01 ppm confirme la présence de la fonction aldéhyde.

Sur le spectre $^{13}C$, à un déplacement de 191,6 ppm, nous observons le carbone du carbonyle. Les carbones de la fonction vinyle se situent à 120,9 ppm pour celui lié au silicium du POSS et 148,3 ppm pour le second. Les carbones aromatiques ont les signaux entre 127,5 ppm et 142,5 ppm.

Le spectre RMN $^{29}Si$ confirme que la structure du cube $T_8$ POSS est une préservée lors de la métathèse. Le pic fin observé à -78,9 ppm, caractéristique d'un environnement $T_3$ [$Si(OSi)_3Csp^2$] autour de chaque silicium, est en accord avec une structure symétrique et avec l'absence d'ouverture, même partielle du cube .

La structure du composé et sa pureté en solution sont ainsi bien établies, mais nous avons souhaité obtenir une structure à l'état solide cristalline, pour analyser l'arrangement des cubes $T_8$ POSS, que nous souhaitons par la suite assembler par des liaisons covalentes pour construire des réseaux hybrides tridimensionnels.

### ii. Structure cristalline

Nous sommes parvenus à obtenir des mono cristaux du précurseur ayant une taille suffisante par recristallisation dans un mélange de solvants. Le produit est solubilisé à chaud, dans l'acétate d'éthyle, et après retour à la température ambiante, du cyclohexane est ajouté lentement, jusqu'à la formation d'un trouble blanc. Le mélange, laissé au repos, permet d'obtenir des mono cristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X.

L'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS recristallise selon un système triclinique, dans le groupe d'espace $P_{-1}$. Les paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau 1.

| | Triclinic |
|---|---|
| | *P*-1 |
| | $C_{72}H_{56}O_{20}Si_8$ |
| a (Å) | 14,0054 (4) |
| b (Å) | 15, 8709 (4) |
| c (Å) | 19,0993 (6) |
| α (°) | 65,581 (3) |
| β (°) | 87, 469 (2) |
| γ (°) | 64,298 (3) |
| V ($a^3$) | 3435,58 |
| Z | 2 |
| $R_1$ | 4,73 |

*Tableau 1 : Paramètres cristallographiques de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS.*

L'unité asymétrique est composée de deux demi-molécules, chacune placée sur un centre d'inversion. La maille élémentaire est donc constituée de deux molécules indépendantes (figure 9). L'assemblage supramoléculaire est contrôlé par des interactions de π-stacking entre les bras benzaldéhydes selon l'axe b.

La conformation tridimensionnelle de l'octa-aldéhyde fournit un réseau compact, interpénétré des briques hybrides (figures 9 et 10). Les distances carbone-carbone les plus courtes peuvent être observées (C99●●●C48 = 3.542 Å, C99●●●C43 = 3.496 Å et C97●●●C46 = 3.561 Å) entre deux groupements phényles de fonctions styrènes de deux briques différentes. Ces distances sont inférieures à la somme des rayons de Van der Waals, le radius de l'atome de carbone (3.54 Å) entre dans la gamme est attendue pour des interactions de π-π stacking.[40].

[40] C.R. Martinez, B. L. Iverson, *Chemical Science* 2012, **3**, 2191–2201.

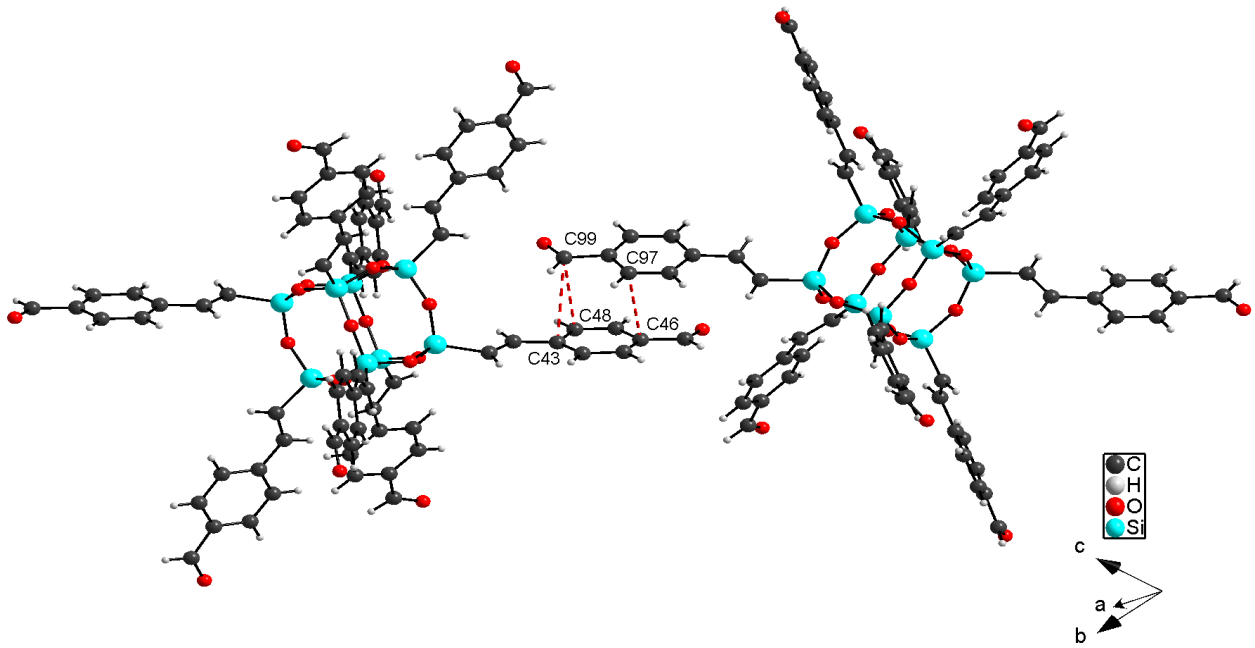



*Figure 9 : Maille élémentaire de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS et contacts courts entre les deux molécules la constituant.*

Les briques inorganiques s'organisent les unes par rapport aux autres dans un environnement octaédrique (figure 10a). Les six molécules qui forment les sommets de l'octaèdre s'imbriquent les unes dans les autres dans une structure très compacte (figure I-10b).

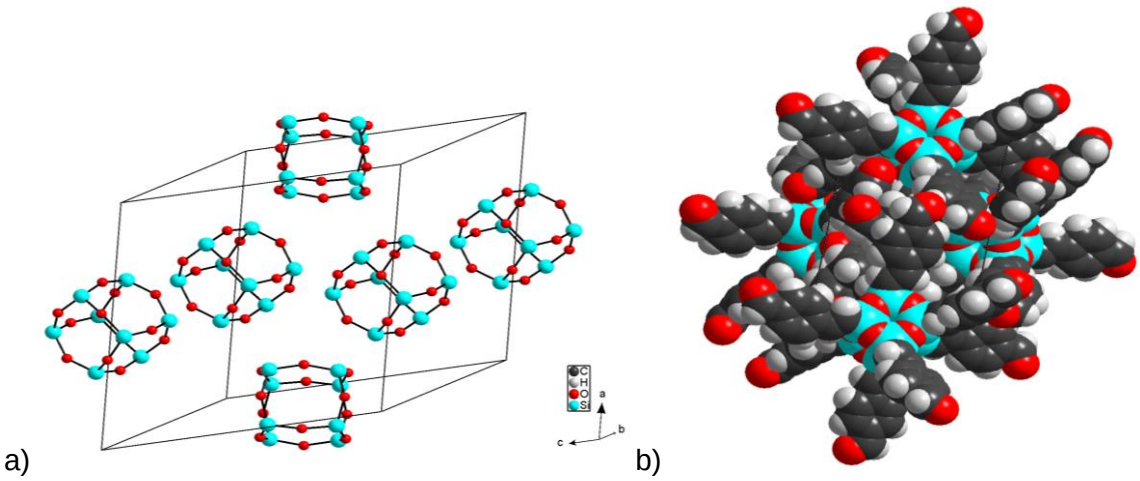



*Figure 10: Représentation de l'organisation des unités inorganiques au sein du réseau. b) Structure compacte résultant de l'inter-digitation des bras organiques.*

Ainsi, nous avons obtenu et caractérisé une toute nouvelle molécule fonctionnelle $T_8$ POSS hybride.

### b. Synthèse et structure de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$ silsesquioxane

En vue d'obtenir des espaceurs π-conjugués de plus grandes longueurs, nous avons effectué la synthèse d'un nouveau carbaldéhyde, l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS, possédant un groupement phényle en plus par rapport à la molécule précédente.

#### i. Synthèse et caractérisation.

L'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$ silsesquioxane (noté *POSSBiPhA),* est issu de la métathèse entre l'octa-vinyl POSS et le *4*-vinyl-1-1'-biphényl-4'-carbaldéhyde. Ce dernier est obtenu par un couplage de Suzuki entre le *para*-bromobenzaldéhyde et l'acide 4-vinylphénylboronique [41] (schéma 4). Le produit est isolé avec un rendement de 40% sous la forme d'un solide blanc après purification par chromatographie sur silice.

[41] C. Aprile, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, J. C. Scaiano, *Chem. Mat.,* **2009**, 21, 884-890

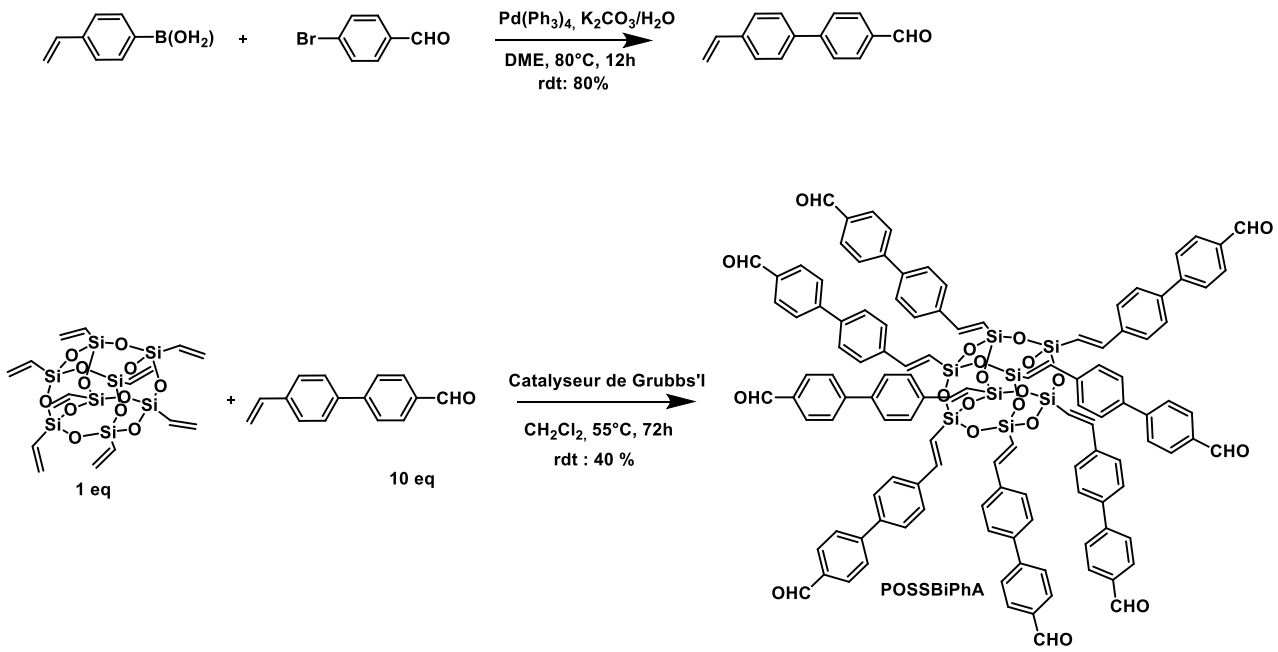



*Schéma 4 : Synthèse de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

Comme précédemment, nous avons caractérisé la structure par spectroscopie infrarouge, ainsi que par RMN $^{1}H$, $^{13}C$, $^{29}Si$ dans le chloroforme deutéré.

Nous retrouvons à 1080 $cm^{-1}$, sous la forme d'une bande fine, la vibration caractéristique de la liaison Si-O-Si. A 2826 $cm^{-1}$, 2727 $cm^{-1}$ et 1697 $cm^{-1}$, sont observées respectivement les 2 vibrations $\nu$ C-H et celle $\nu$ C=O de la fonction aldéhyde. Cette dernière est observée pour une fréquence presque identique à celle de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS, observée à 1695 $cm^{-1}$. Cette valeur semble indiquer que l'étendue de conjugaison du système π reste du même ordre de grandeur, et que les deux groupements phényles ne sont pas dans le même plan.

Sur le spectre RMN $^{1}H$, le singulet à 10,01 ppm confirme la présence de la fonction aldéhyde. Les doublets à 6,47 ppm et 7,50 ppm, qui possèdent une constante de couplage de 19 Hz, correspondent aux deux hydrogènes du groupement vinyle avec une configuration *E*. Les hydrogènes aromatiques sont observés entre 7,65 ppm et 7,98 ppm.

Le spectre $^{13}C$ montre un signal à 191,8 ppm attribué au carbonyle, et deux signaux à 118,3 ppm et 146,3 ppm sont attribués aux carbones du groupement

vinylique et enfin les résonnances des carbones aromatiques sont observées entre 127,5 ppm et 140,3 ppm.

Le spectre RMN $^{29}Si$ ne montre qu'un unique signal fin à – 78,3 ppm en accord avec un environnement $T_3$ [$Si(0Si)_3Csp^2$] autour de chaque silicium au sein d'une structure $T_8$ POSS symétrique.

### ii. Structure à l'état solide.

De la même façon que pour le composé précédent, nous avons été capables d'obtenir des mono-cristaux de cette molécule. Les micro-cristaux isolés par recristallisation ont été analysés sur la ligne ID23-2 de l' l'ESRF (European Synchroton Radiation Facility) à Grenoble.

L'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS recristallise selon un système monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Ses paramètres de cristallographie sont donnés dans le tableau 2.

| | |
|---|---|
| | monoclinic |
| | *$P2_1/c$* |
| | $C_{120}H_{88}O_{20}Si_8$ |
| a (Å) | 18,105 (17) |
| b (Å) | 18,684 (7) |
| c (Å) | 32,212 (13) |
| β (°) | 105,35 (6) |
| V ($a^3$) | 10507,8 |
| Z | 4 |
| $R_1$ | 11,7 |

*Tableau 2 : Paramètres cristallographiques de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

La figure 11 montre l'unité asymétrique, qui est décrite par une molécule unique. Par ailleurs, sur la base de l'infrarouge, nous avions supposé que les deux phényles n'étaient pas coplanaires. Ceci est confirmé sur cette structure cristalline.

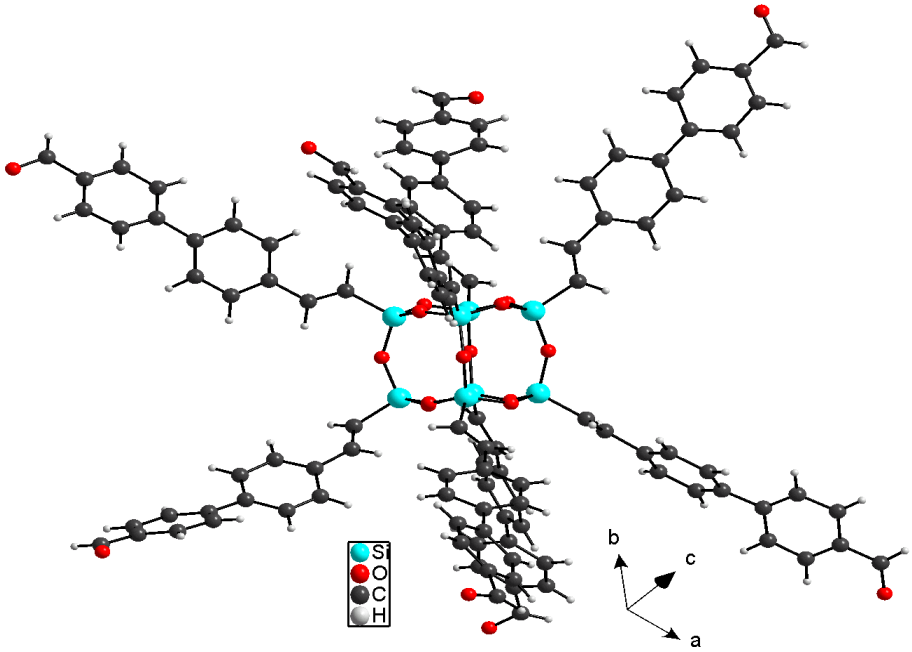



*Figure 11 : Unité asymétrique de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

Les molécules s'imbriquent les unes par rapport aux autres sans aucune interaction particulière (figure 12).

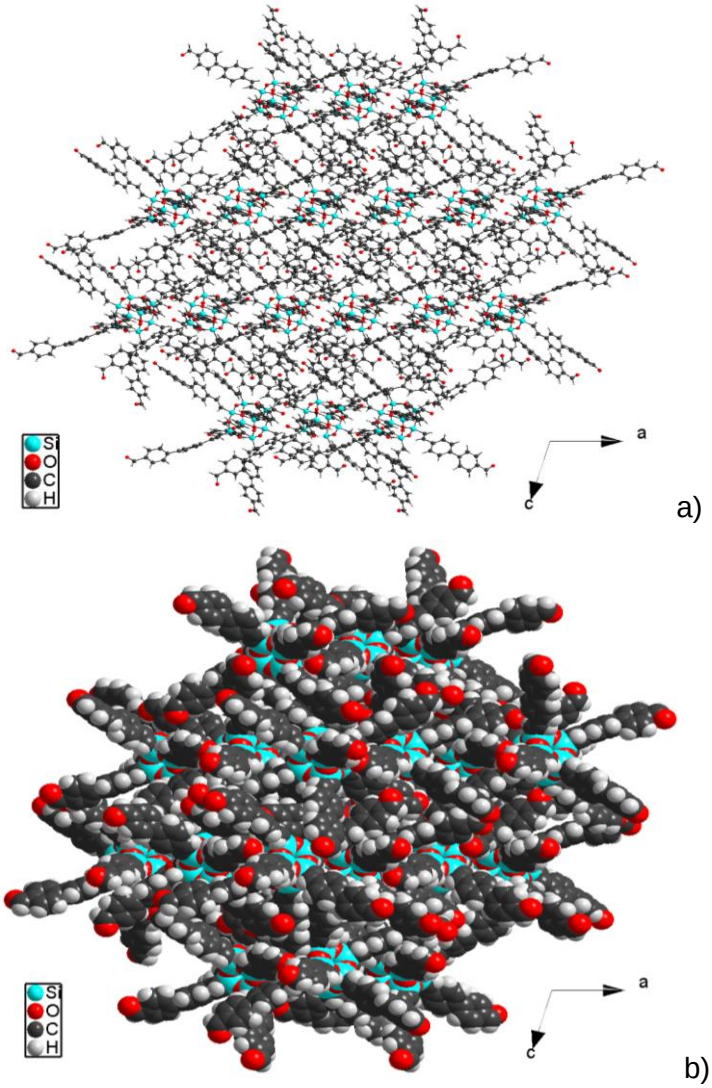



*Figure 12 : Assemblage compacte de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

### c. Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé deux nouveaux dérivés fonctionnels du $T_8$ POSS : l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) $T_8$ silsesquioxane et l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$ silsesquioxane. Ces molécules sont stables et portent huit fonctions aldéhydes réactives.

Alors que l'organisation supramoléculaire de l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) $T_8$ silsesquioxane fait apparaître des interactions de π-stacking entre deux groupements benzaldéhyde de deux molécules voisines, aucune interaction particulière dirige l'organisation de l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$

silsesquioxane. Chacun des deux composés fait apparaître une structure compacte non poreuse.

## III. Réactions des dérivés POSS à fonction aldéhydes avec les amines : formations de matériaux hybrides POSS/imines

### a. Introduction

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux réactions des fonctions aldéhydes avec les amines. Outre la formation réversible d'imine, ces réactions sont intéressantes pour engendrer des espaceurs π-conjugués dotés de propriétés optiques.

Les imines [42] sont le produit de l'attaque nucléophile d'une amine sur un carbonyle. Leur formation est relativement facile, mais elles sont peu stables. En effet, si le milieu est trop riche en eau, elles ont tendance à s'hydrolyser pour reformer l'amine et le dérivé carbonylé de départ.

La formation des imines dépend du pH : en dessous de pH = 4, l'amine se protonne et perd sa nucléophilie, au-delà d'un pH = 6, la déshydratation de l'hémiaminal ne peut pas avoir lieu, le milieu réactionnel étant trop pauvre en proton (schéma 5).

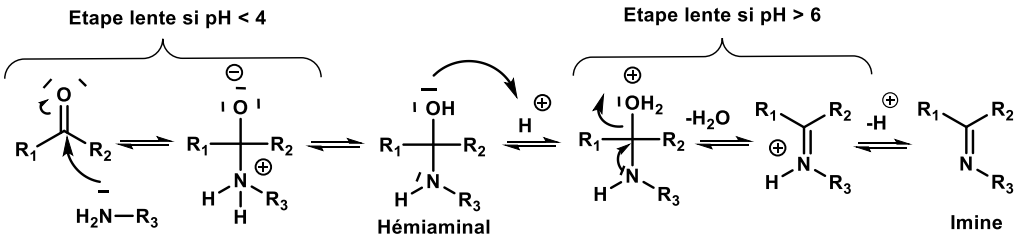



*Schéma 5 : Mécanisme réactionnel de la formation d'une imine.*

[42] J. Clayden, S. Warren, N. Greeve, P. Wothers ; *« Chimie Organique »*, ed. de Boeck, **2003**

Lorsque le pH est compris en 4 et 6, l'obtention de l'imine se fait dans des conditions réversibles.

Il est possible de stabiliser l'imine en fixant un groupement aromatique sur le carbone, et/ou l'azote impliqué dans la double liaison C=N. Cela va augmenter la conjugaison et rendre moins réactif le doublet non liant de l'azote. Ces imines sont plus communément connues sous le nom de bases de Schiff.

Nous nous sommes intéressés à la formation d'imines pour obtenir des réseaux organiques covalents (COFs). Des solides cristallins ont été décrits par Yaghi en 2009, qui a réalisé la synthèse de la première structure COF organisée et poreuse à base d'imine: le COF-300[43]. Par la suite, des matériaux de type COFs imines ont été utilisés en catalyse hétérogène, pour le stockage de gaz, ou la détection de nitroaromatiques[44,45,46].

Les imines qui seront issues de la réaction des dérivés $T_8$ POSS carbaldéhydes constitueront des sous-structures π-conjuguées au sein du matériau, dont on pourra exploiter les propriétés optiques. Les propriétés optoélectroniques de ces structures conjugués ont été valorisées notamment dans des dispositifs de cellules solaires organiques [47,48], ou au sein de transistors organiques (OFET)[49].

Nous avons donc envisagé la synthèse de silices hybrides, sous contrôle thermodynamique comme voie d'accès à des matériaux organisés et poreux. L'introduction de segments π-conjugués, tels que des sous-structures de type styrène, permettra de stabiliser la fonction imine.

---

[43] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571
[44] D. Kaleeswaran, P. Vishnoi, R. Murugavel, *J. Mater. Chem. C.,* **2015**, 3, 7159-7171.
[45] R. Gomes, A. Bhaumik, *RSC. Adv.,* **2016**, 6, 28047-28054.
[46] J.L Segura, M.L Mancheno, F. Zamora, *Chemical Society Review,* **2016**, 45, 5635-5671.
[47] J.C. Hindson; B. Ulgut; R.H. Friend; N.C. Greenham; B. Norder; A. Kotlewskic; T.J. Dingemans ; *J. Mater. Chem.,* **2010**, 20, 937–944
[48] M.L. Petrus; T. Bein; T.J. Dingemans; P. Docampo ; *J. Mater Chem. A,* **2015**, 3, 12159–12162.
[49] D. Isık; C. Santato; S. Barik; W.G. Skene, *Org. Electron.,* **2012,** 13, 3022–3031.

### b. Condensation des dérivés POSS à fonction aldéhydes avec des diamines : Synthèse des matériaux imines.

#### i. Réversibilité de la formation de l'imine

La formation d'un réseau imine organisé nécessitait la combinaison de conditions réversibles, pour permettre la correction des erreurs et son autoréparation, mais aussi d'une cinétique rapide pour atteindre l'équilibre thermodynamique en un temps raisonnable.[50].

Nous avons vérifié que l'imine se formait dans des conditions réversibles Dans un tube RMN, nous avons mis en solution, le *N*,1-diphenylméthanimine avec le 4-méthylbenzaldéhyde en milieu aqueux acide. L'imine va alors se décomposer en benzaldéhyde et aniline. Celle-ci peut réagir indifféremment avec le benzaldéhyde de départ pour reformer le *N*,1-diphenylméthanimine, ou avec le 4-méthylbenzaldéhyde pour obtenir une seconde imine : le *N*-phényl-1-(*p*-tolyl)méthanimine. La formation équilibrée de l'imine est mise en évidence par la coexistence des espèces imines et aldéhydes, dans le milieu, dans les mêmes proportions (schéma 6).

*Schéma 6 : Équilibre réactionnel lors de la mise en évidence de la réversibilité de la formation de l'imine.*

Il est possible de mettre en évidence cet équilibre grâce à la RMN $^{1}$H. La figure 13 est un exemple de spectre obtenu lorsque la réaction est proche de l'état d'équilibre. Celui-ci est atteint lorsqu'il n'y a plus d'évolution d'intensité des différents signaux.

[50] N. C. Duncan, B. P. Hay, E. W. Hagaman, R. Custelcean ; *Tetrahedron*, **2012**, 68, 53-64

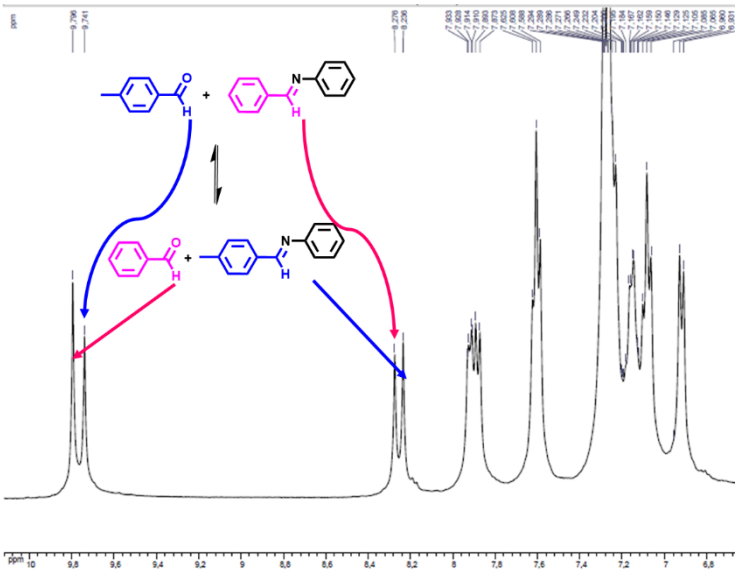


*Figure 13 : Spectre RMN $^1H$ obtenu suite à la réaction d'échange, dans le benzène-$d_6$, en présence de 20 équivalents d'acide acétique, évoluant à température ambiante.*

Nous avons utilisé 2 acides différents, dont le pKa est voisin de 4. Le premier est l'acide acétique, de pKa 4,7. Il est utilisé sous la forme d'une solution aqueuse de concentration 3M. L'acide acétique est souvent utilisé comme catalyseur lors de la synthèse de COFs imine, il stabilise la formation de base de Schiff[51]. Le second est l'acide naphtoïque, dont le pKa est de 3,7.

La réaction d'échange se produit même en présence de traces d'eau. Elle est lente et demande quelques heures à température ambiante, mais l'équilibre est atteint en quelques dizaines de minutes à 70°C. La nature du solvant joue un rôle, en effet, en présence de 0,6 équivalent d'acide naphtoïque, la réaction d'échange est plus rapide dans un solvant polaire comme le THF que dans le benzène ou le mésitylène. Dans le méthanol, elle a lieu à 70°C même en l'absence de catalyseur acide.

[51] G. A. Zurko, V. V. Aleksandriiskii, V. A. Burmistrov, *Journal of Structural Chemistry*, **2011**, 52, 227-233.

### ii. Conditions de synthèse.

Pour l'élaboration des matériaux, nous nous sommes inspirés des synthèses de COFs imine, notamment ceux développés par Yaghi[52] dont les structures se rapprochent le plus de ce que nous désirons obtenir. Typiquement, ces COFs sont synthétisés le plus souvent dans le dioxane, en présence d'une solution aqueuse d'acide acétique, dans des tubes scellés.

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier l'intérêt des tubes scellés, en reproduisant la synthèse d'un COF décrit dans la littérature : le COF-LZU1[53]. Nous avons fait sa synthèse dans un tube scellé et dans un pilulier en téflon étanche. Les deux matériaux étaient identiques, et il nous a semblé que pour la suite de notre étude, nous pouvions nous affranchir des tubes scellés à usage unique, et faire la synthèse de nos matériaux dans des piluliers en téflons, qui sont réutilisables.

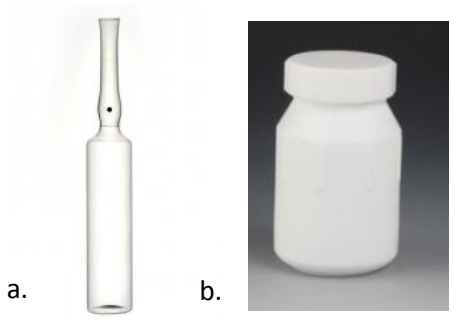



*Figure 14 : Tube scellé (a.) et pilulier en téflon (b.)*

Nous avons appliqué les conditions de Yaghi pour obtenir des matériaux organiques cristallins, à la synthèse de matériaux hybrides à partir de nos briques fonctionnelles POSS.

Pour cela nous avons fait la synthèse d'un premier matériau : le POSSPhAIMPh-1. Celui-ci est obtenu par la réaction du l'octa-(p-styryl-

[52] (a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Science, 2005, 310, 1166; H. Furukawa and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2009, 25, 8876, (c) Y.-B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gándara, A. Duong, X. Zou, O M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16336–16339.
[53] S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc,* **2011,** 133, 19816-19822

carboxaldéhyde) POSS (POSSPhA) avec le *para*-diaminobenzène dans les conditions exactes de synthèse développées pour l'obtention du COF-300[43] : dans un tube scellé, en solution dans un minimum de dioxane, en présence de 30 équivalents d'acide acétique, à 120 °C pendant 3 jours (schéma 7).

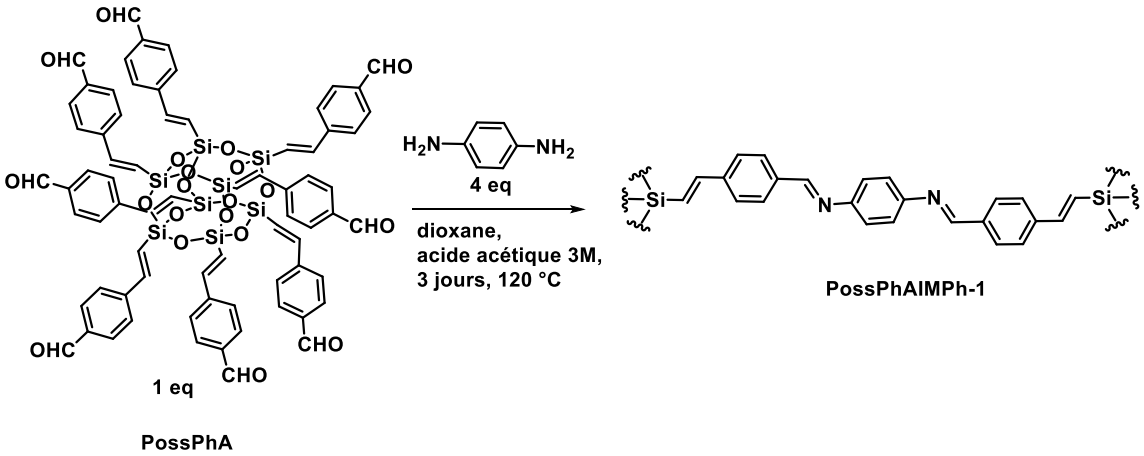



*Schéma 7 : Premier essai de synthèse de matériau hybride.*

Ce matériau se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble. Elle est caractérisée par spectroscopie infrarouge (figure 15).

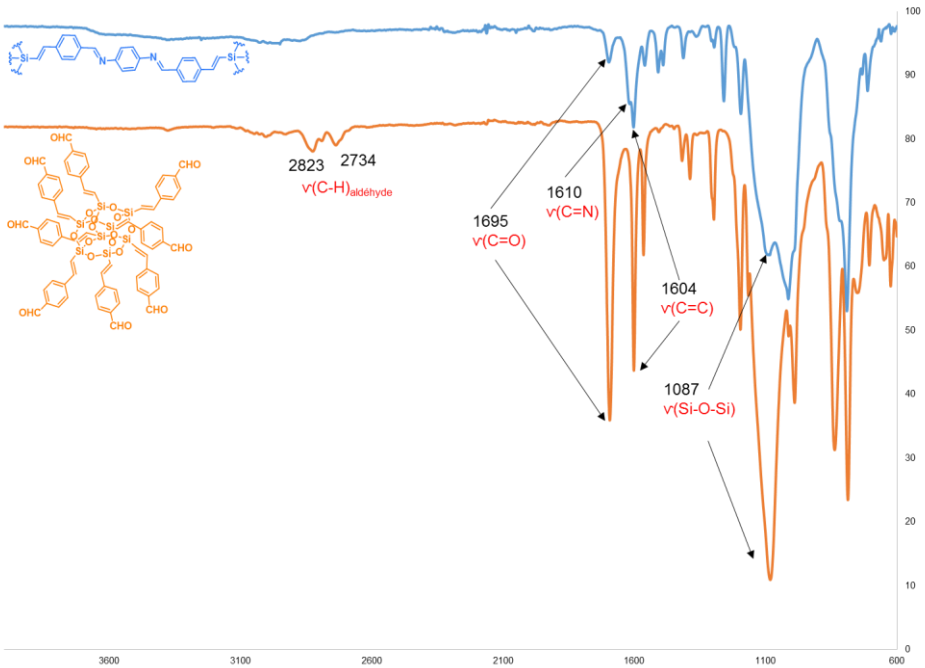



*Figure 15 : Spectres infrarouges du matériau POSSPhAIMPh-1 et de son précurseur POSSPhA.*

Nous pouvons voir que la bande de vibration du carbonyle du POSSPha à 1695 $cm^{-1}$, est toujours présente sur le spectre du matériau avec une intensité faible. La bande à 1610 $cm^{-1}$ est une bande de vibration caractéristique de la liaison C=N d'une imine : il y a donc bien eu la formation de la base de Schiff.

Grâce à ce spectre, nous pouvons avoir une estimation du taux de condensation au sein du matériau : ainsi, l'intensité des pics n'est plus évaluée en transmittance mais en absorbance Nous avons estimé que lors de la réaction, la partie inorganique est peu modifiée et donc la proportion de silice dans le matériau est à peu près équivalente à celle de son précurseur de départ. Ainsi, en comparant la valeur du rapport entre l'aire v C=O et l'aire v Si-O-Si des matériaux avec celle des précurseurs, nous avons une idée de la proportion des groupements aldéhydes restant dans les matériaux, et on en déduit les taux de condensation.

La figure 16 met en évidence l'aire qui est prise en compte pour le calcul du taux de condensation sur le POSSPhA.

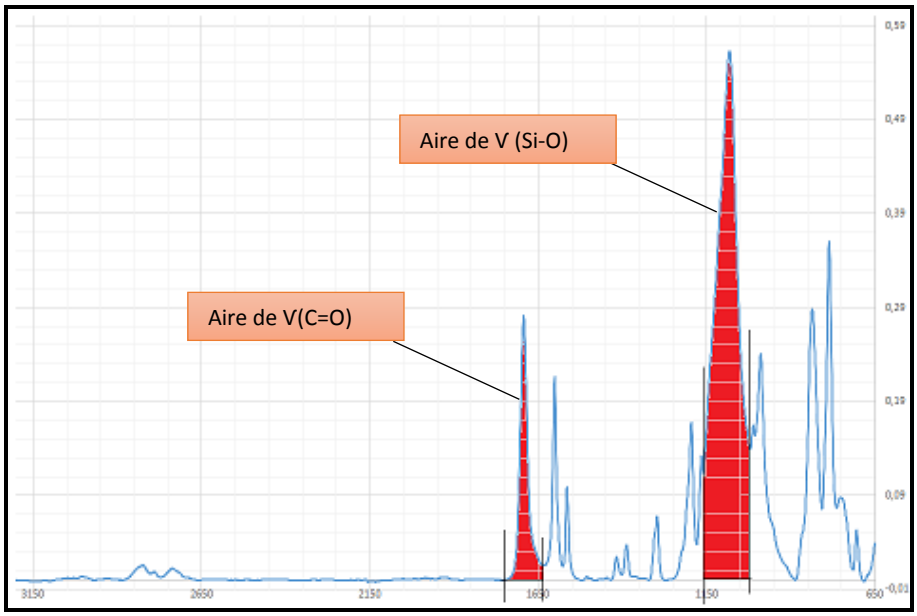



*Figure 16 : Illustration sur le spectre infrarouge en Absorbance de l'octa(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS des aires servant de référence pour le calcul du taux de condensation.*

Les rapports des aires des bandes de vibration des liaisons C=O et celles des liaisons Si-O-Si de l'octa-(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS et de celui du matériau POSSPhAIMPh-1 indiquent qu'il persiste 26 % de fonction aldéhyde dans le matériau POSSPhAIMPh-1 correspondant à un taux de condensation de 74 %.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre montre que le matériau est totalement amorphe.

La condensation des 8 fonctions aldéhydes de la structure cube n'a pu être obtenue. Il est à noter que dans le cas du réseau organique COF-300, la brique élémentaire ne possède que 4 fonctions aldéhydes. La condensation partielle du matériau hybride à base de cubes dont nous essayons de substituer les 8 sommets ne nous a pas permis d'atteindre des structures organisées. Nous avons tout de même étudié l'élaboration de divers matériaux à base d'imines.

### iii. Synthèse des solides hybrides par réaction de diamines.

Nous avons fait réagir l'octa-(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS avec différentes amines :

- le *para*-diaminobenzène, qui nous permet d'obtenir un réseau hybride avec une partie organique π-conjuguée ;
- des dérivés aliphatiques comme le *para*-diaminocyclohéxane et le 1;6-diaminohéxane ;
- l'hydrazine.

Les matériaux sont typiquement obtenus par chauffage d'une solution contenant un mélange 1/4 d'octa-(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS et de diamine pendant 3 jours. Le solide formé est récupéré par filtration. Nous avons évalué le taux de condensation des matériaux par infrarouge. La morphologie du solide et la possible organisation du réseau sont vérifiées en observant leur biréfringence éventuelle grâce au microscope optique.

Dans un premier temps, nous avons étudié le matériau issu de la réaction entre le POSSPha et le *para*-diaminobenzène : Le POSSPhAIMPh (schéma 8).

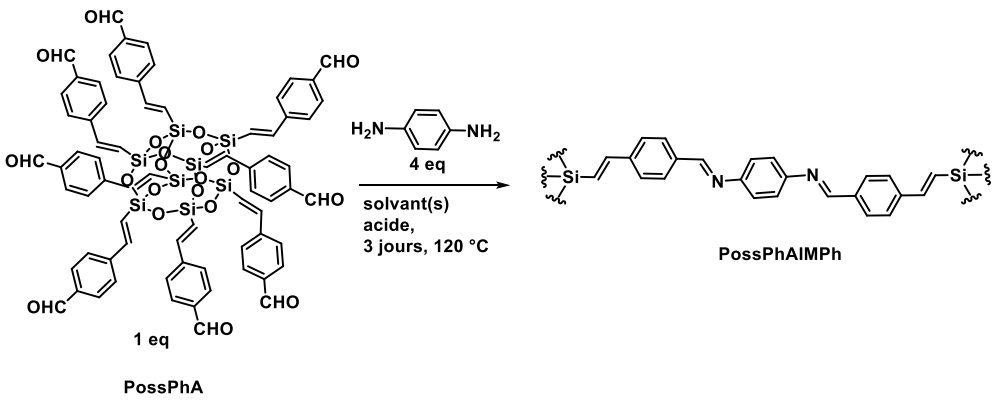



*Schéma 8 : Synthèse du matériau POSSPhAIMPh.*

Les conditions réactionnelles sont résumées dans le tableau 3.

| Entrées | Température | Solvant | Acide | Taux de condensation |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 °C | Mésitylène | Acide acétique (20 eq) | 55 % |
| 2 | 100 °C | Dioxane/Mésitylène (2/1) | Acide acétique (20 eq) | 75 % |
| 3 | 40 °C | Mésitylène | Acide naphtoïque (0,6 eq) | 90 % |
| 4 | 60 °C | Mésitylène | Acide naphtoïque (0,6 eq) | 90 % |
| 5 | 80 °C | Mésitylène | Acide naphtoïque (0,6 eq) | 88 % |
| 6 | 100 °C | Mésitylène | Acide naphtoïque (0,6 eq) | 91 % |
| 7 | 40 °C | Dioxane | Acide naphtoïque (0,6 eq) | 76 % |
| 8 | 100 °C | Dioxane | Acide naphtoïque (0,6 eq) | 79 % |
| 9 | 100 °C | Dioxane/Mésitylène/ Ethanol (1/1/1) | sans acide | 84 % |
| 10 | 100 °C | Mésitylène/Ethanol (1/1) | sans acide | 90 % |
| 11 | 100 °C | Ethanol | sans acide | 87 % |

*Tableau 3 : Récapitulatif des différentes conditions de synthèse des matériaux POSSPhAIMPh.*

Les entrées 1 et 2 sont des conditions proches de celles utilisées pour les COFs, avec l'utilisation d'acide acétique comme catalyseur. Nous pouvons observer qu'avec cet acide, les solides obtenus ont un taux de condensation qui ne dépasse pas les 75 %.

Les entrées 3 à 6 sont des réactions en solvant mésitylène, catalysées par l'acide naphtoïque, et nous avons fait varier la température (40 °C, 60 °C, 80°C et 100°C). Les taux de condensation obtenus pour ces matériaux sont plus élevés que dans le cas de la catalyse par l'acide acétique, et sont sensiblement du même ordre de grandeur (autour de 90 %).

En remplaçant le mésitylène par du dioxane (entrées 7 et 8), les matériaux obtenus ont un taux de condensation plus faible (76 % à 40 °C et 79 % à 100 °C).

Les réactions ont été réalisées également en présence d'éthanol en l'absence de catalyseur acide. Les taux de condensation sont du même ordre de grandeur qu'avec l'utilisation de l'acide naphtoïque.

L'ensemble des solides obtenus ne présente pas de propriétés biréfringentes. Nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence des matériaux organisés ou partiellement organisés.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote réalisées sur ces matériaux montrent qu'ils ne sont pas poreux.

En parallèle de ces travaux, nous avons fait réagir le POSSPha avec des di-amines aliphatiques (schéma 9).

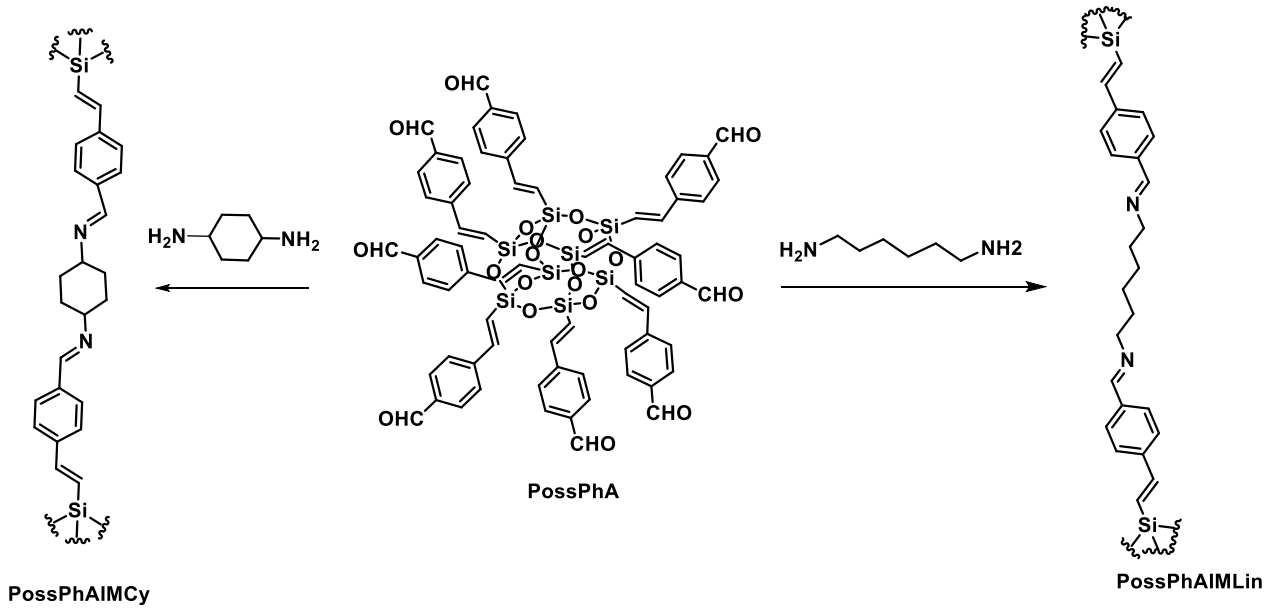



*Schéma 9 : Voie de synthèse des matériaux aliphatiques.*

Le tableau 4 récapitule les taux de condensation obtenus lors de la synthèse du matériau POSSPhaIMLin obtenu par polycondensation avec l'hexylène diamine, en fonction des solvants et des catalyseurs acides. Les conditions de Yaghi (acide acétique, dioxane, 120 °C) ne mènent qu'à un taux de condensation faible. Par contre, nous pouvons noter que le tétrahydrofurane semble être un solvant intéressant, permettant d'obtenir des taux de condensations de 83 % à 90 % en fonction du catalyseur acide. L'acide naphtoïque conduit au taux de condensation le plus élevé.

| | **Acide Acétique (20 eq)** | **Acide Naphtoïque (0,6 eq)** |
|---|---|---|
| **Dioxane (120°C)** | 43 % | 39 % |
| **Tétrahydrofurane (70°C)** | 83 % | 90 % |

*Tableau 4 : Taux de condensation obtenu pour le matériau POSSPhaIMLin lorsque l'on fait varier l'acide en fonction du solvant.*

Ces matériaux ne sont ni biréfringents, ni poreux.

Pour le matériau POSSPhAIMCy résultant de la polycondensation avec la 1,4-cyclohexylène di-amine, deux tests ont été effectués. D'une part, en solution dans un mélange mésitylène/éthanol, sans acide, à 100 °C pendant 3 jours, et d'autre part en utilisant une solution dans le THF, en présence de 0,6 équivalent d'acide naphtoïque, à 70 °C pendant 3 jours (tableau 5).

| | **Taux de condensation** |
|---|---|
| **Tétrahydrofurane, acide naphtoïque (0,6 eq), 70 °C, 3 jours** | 69% |
| **Ethanol/ Mésitylène (1/1), sans acide, 80 °C, 3 jours** | 47% |

*Tableau 5 : Récapitulatif des conditions réactionnelles de la synthèse du matériau POSSPhAIMCy et des taux de condensations obtenus dans chacun des cas.*

Les taux de condensation sont respectivement de 47 % et 69 %, inférieurs à ceux observés précédemment. L'espaceur 1,4-cyclohexylène, encombré et rigide, limite la réaction de polycondensation.

Les matériaux obtenus ne montrent pas de biréfringence et sont amorphes, sans ordre à longue distance.

Enfin, nous avons fait réagir le POSSPhA avec l'hydrazine pour obtenir le POSSPhAHyd (schéma 10).

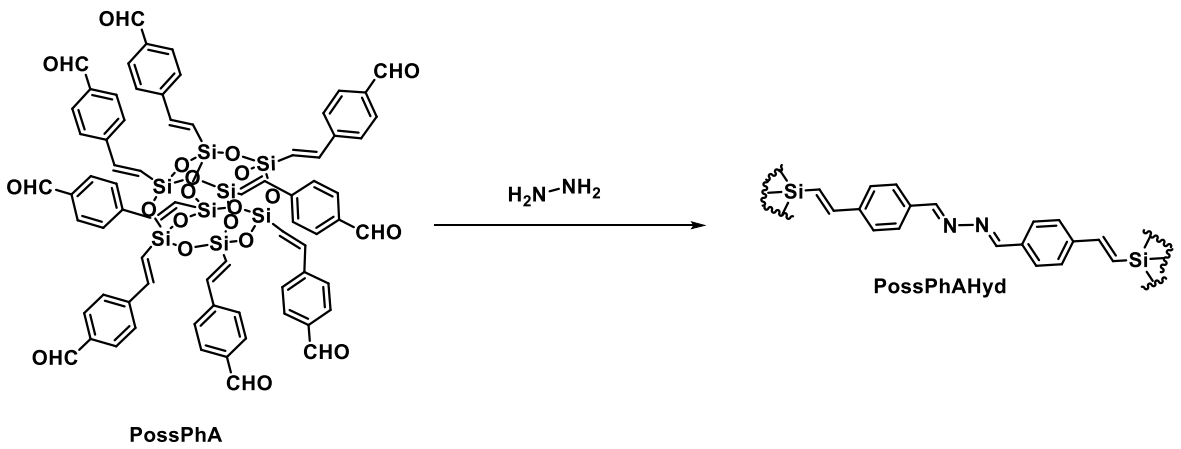



*Schéma 10 : synthèse du matériau POSSPhAHyd.*

Des matériaux de type COFs azines qui sont cristallins [54, 55 56] ont été récemment décrits. Nos quelques essais, sont reportés dans le tableau 6.

| POSSPhAHyd : acide acétique 3 M (30 eq), 120 °C, 3 jours | |
|---|---|
| **Solvant** | **taux de condensation** |
| Dioxane | 27% |
| Mésitylène | 39% |
| Isopropanol | 42% |

*Tableau 6 : Variation du taux de condensation en fonction du solvant lors de la synthèse du matériau POSSPhaHyd.*

Les taux de condensations dépassent à peine 40 % et les solides obtenus sont amorphes.

### iv. Conclusion

Nous avons effectué la synthèse de nouveaux matériaux hybrides par condensation avec des diamines. Les conditions de réactions mises au point conduisent à des taux de condensation qui ne dépassent pas 90%. La structure

[54] S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17310–17313.
[55] Z. Li, Y. Zhi, X. Feng, X. Ding, Y. Zou, X. Liu and Y. Mu, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 12079–12084.
[56] Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu and Y. Mu, *Chem. Commun.,* **2014**, 50, 13825–13828.

encombrée du cube $T_8$ silsesquioxane, portant huit fonctions aldéhydes, ne permet pas d'atteindre une polycondensation totale. De ce fait, les solides obtenus sont amorphes et nous n'avons pas pu obtenir de solides cristallins à partir de nos POSS fonctionnalisés, comme cela a été décrit pour des solides organiques covalents tels que les COF.

Nos essais de polycondensation avec les di-amines n'ont pas été poursuivis. Nous nous sommes tournés vers la synthèse de réseaux solides covalents dans des conditions non-réversibles afin d'exploiter la réactivité des structures POSS aldéhydes.

## IV. Synthèse de matériaux hybrides par couplage des fonctions aldéhydes avec des sels de phosphonium par réaction de Wittig.

### a. Introduction

Au vu des résultats sur la synthèse des matériaux imines, nous nous sommes attachés à valoriser les nouveaux précurseurs $T_8$ POSS Aldéhydes pour la formation de matériaux dans des conditions irréversibles-de synthèses.

La réaction de Wittig nous a semblé appropriée. En faisant réagir nos précurseurs aldéhydes avec des ylures aromatiques, nous allons faire la synthèse de matériaux hybrides, dont les ponts organiques se composent d'un enchaînement de groupements vinylène-phénylène. Ce type de segment π-conjugué, va apporter aux matériaux des propriétés luminescences. De plus, nous pouvons imaginer de retravailler le système par la réaction de métathèse.

La réaction de Wittig est la cycloaddition [2+2][57] entre un ylure et un carbonyle pour former un oxaphosphétane qui va évoluer pour former une oléfine de stéréochimie Z ou E[58], comme l'illustre le schéma 11.

[57] N. Rabasso, *Chimie Organique : hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique* **2009**, ed de boeck.
[58] R. Robiette, J. Richardson, V.K. Aggarwal, J.N. Harvey ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2394-2409

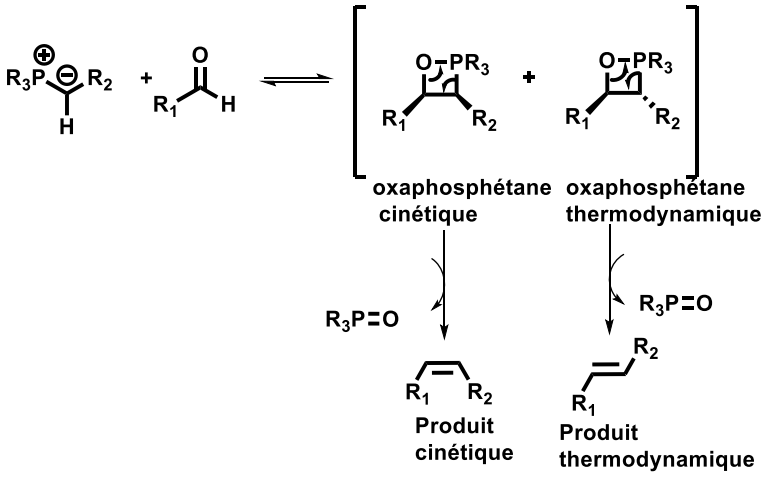



*Schéma 11 : Principe de la réaction de Wittig.*

Dans le cadre du projet CrystOS, nous souhaitions obtenir des matériaux possédant une organisation à la fois dans la partie inorganique (ce qui est apportée grâce à la structure $T_8$ POSS), mais aussi dans la partie organique. C'est pour cela que dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à une variante de la réaction de Wittig : la réaction de Wittig-Horner. En effet, l'ylure va être stabilisé sous la forme d'un phosphonate, ce qui rend la réaction plus lente, et donc, va favoriser la formation de l'oxaphosphétane thermodynamique, et par conséquent, la formation majoritaire de l'alcène de structure *E*.

### b. Matériaux obtenus dans les conditions de la réaction de Wittig-Horner.

Nous avons fait réagir l'octa-(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS avec le tetraethyl *p*-Xylylenediphosphonate, en présence de *tert*-butylate de potassium. Le dérivé diphosphonate est obtenu par substitution nucléophile de la triéthylphosphite sur le 1,4-bis(bromomethyl)benzene[70]. La base va déprotoner le carbone en alpha du phosphore. Cela se traduit par l'apparition d'une couleur rouge dans le milieu réactionnel. Celle-ci va disparaître quasiment immédiatement mettant en évidence la réaction de l'ylure avec le carbonyle, pour former une fonction vinylique (schéma 12).

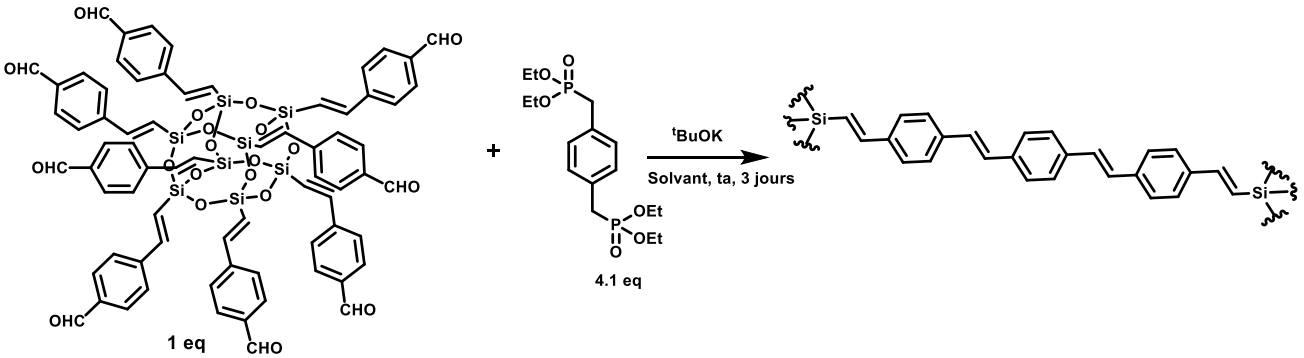



*Schéma 12 : Réaction de Wittig-Horner entre l'octa(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS et le tetraéthyl p-xylenediphosphonate.*

Nous avons effectué plusieurs tests : certains en solution dans le dichlorométhane, d'autres dans le THF, et nous avons fait varier les concentrations en réactifs. Nous avons ensuite évalué par spectroscopie infrarouge leur taux de condensation et leur porosité par analyse BET.

Pour les essais dans le dichlorométhane, la base n'étant pas soluble, nous l'avons au préalable mis en solution dans de l'éthanol avant de l'ajouter au milieu réactionnel. Il se trouve que dans ce solvant, la réaction de Wittig-Horner n'a pas lieu.

Ainsi, nous n'avons observé la formation de matériau que dans les essais effectués dans le tétrahydrofurane. Mais dans ces cas, le taux de condensation n'a pas dépassé les 55 %.

Nous n'avons pas poussé l'étude plus loin, au vu des faibles valeurs des taux de condensation. En outre, les solides obtenus présentent des surfaces spécifiques faibles et sont macroporeux.

En parallèle de ces travaux, nous avons fait la synthèse de matériaux dans les conditions de la réaction de Wittig, c'est-à-dire en faisant réagir nos dérivés carbonyles avec des sels de phosphonium.

## c. Synthèse de matériaux dans les conditions de la réaction de Wittig.

### i. Optimisation des conditions de synthèse des matériaux

La première étape de cette étude, a été d'optimiser les conditions de synthèse. Pour cela, nous avons fait réagir l'octa(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS avec le dibromure de (p-phenylenedimethylene)bis[triphenylphosphonium], en présence du *tert*-butylate de potassium (schéma 13). Le sel de phosphonium est obtenu par substitution nucléophile de la triphénylphosphine sur le 1,4-bis(bromomethyl)benzene. L'ylure, issu de la déprotonation du carbone en alpha du phosphore, est semi-stabilisé, et par conséquent, l'oléfine issue de la cycloaddition peut être soit de configuration *E* soit de configuration *Z*.

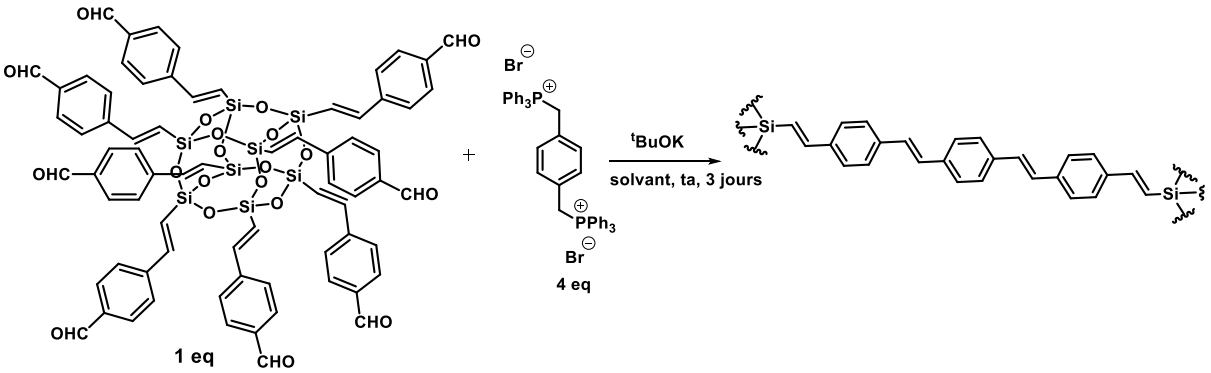



*Schéma 13 : Réaction de Wittig entre l'octa(p-carboxaldéhyde styryl) POSS et le dibromure de (p-phenylenedimethylene)bis[triphenylphosphonium].*

Le tableau 7 récapitule les principales caractéristiques des solides obtenus à l'issue des réactions de poly-condensation pour les différents essais d'optimisation de la réaction.

| N° Essais | solvant | POSSPhA (mmol/L) | ylure (mmol/L) | $^{t}$BuOK (mmol/L) | taux de condensation | analyse BET |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $CH_2Cl_2$ | 3 | 13 | 100 (dans EtOH) | 51% | Surface spécifique : **28 m$^2$/g** Taille des pores : **150 Å** |
| 2 | $CH_2Cl_2$ | 2,5 | 10 | 90 (dans EtOH) | 52% | Surface spécifique : **28 m$^2$/g** Taille des pores : **139 Å** |
| 3 | THF | 2,4 | 10 | 70 (dans THF) | 40 % | Surface spécifique : **86 m$^2$/g** Taille des pores : **153 Å** |
| 4 | $CH_2Cl_2$ | 2,3 | 9 | 85 (dans EtOH) | 49% | Surface spécifique : **29 m$^2$/g** Taille des pores : **113 Å** |
| 5 | $CH_2Cl_2$ | 3 | 12 | 80 (dans EtOH) | 99 % | Surface spécifique : **257 m$^2$/g** Taille des pores : **173 Å** |
| 6 | $CH_2Cl_2$ | 3 | 12 | 80 (dans EtOH) | 99 % | Surface spécifique : **150 m$^2$/g** Taille des pores : **200 Å** |

*Tableau 7 : Tests d'optimisation des conditions de synthèse des matériaux issus de la réaction de Wittig.*

Nous estimons que les conditions de réaction optimum sont obtenues pour un taux de condensation proche de 100 % et une surface spécifique supérieure à 150 m$^2$/g. Ce sont celles décrites par l'entrée 5 du tableau. De plus, elles sont reproductibles, comme le montre l'entrée 6.

Nous pouvons noter que, avec les mêmes solvants, mais en diminuant la concentration en réactifs (entrées 2 et 4), le taux de condensation chute à 50 %, et la surface spécifique ne dépasse pas 29 m$^2$/g. Le résultat est le même si l'on augmente la concentration d'un des réactifs (entrée 1). Lorsque la réaction se déroule dans du tétrahydrofurane plutôt que du dichlorométhane (entrée 3), le taux de condensation chute à 40 % et la surface spécifique est de 86 m$^2$/g.

Ainsi, pour conclure cette sous-partie, les conditions les plus favorables pour former des matériaux possédant un taux de condensation proche de 100 % sont celles décrites par l'entrée 5 du tableau 7, c'est-à-dire une concentration de 3 mmol/L du précurseur et de 12 mmol/L du réactif de Wittig dans du dichlorométhane. La base, de concentration 80 mmol/L dans de l'éthanol, doit être ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel, pour limiter qu'elle n'attaque le cœur siloxane.

### ii. Elaboration des matériaux.

Nous avons appliqué ces conditions pour la synthèse de différents types de matériaux. Nous avons fait réagir les dérivés aldéhyde POSSPhA et POSSBiPhA avec 2 types de sels de phophonium : le premier *para*-disubstitué et le second, *meta*-trisubstitué. Ainsi, nous avons pu étudier des matériaux hybrides, possédant un pont organique totalement π-conjugué, grâce à l'enchaînement de groupements phénylène-vinylènes.

Ces matériaux seront fluorescents, avec un système π-conjugué plus ou moins long en fonction du précurseur aldéhyde. L'utilisation d'un ylure tri-substitué en position méta va induire une rupture de la conjugaison, et donc modifier les propriétés de fluorescence des matériaux résultants.

Le schéma 14 résume la voie de synthèse des différents matériaux. Nous avons suivi leur formation par spectroscopie infrarouge, en contrôlant la disparition de la bande de vibration du groupement carbonyle.

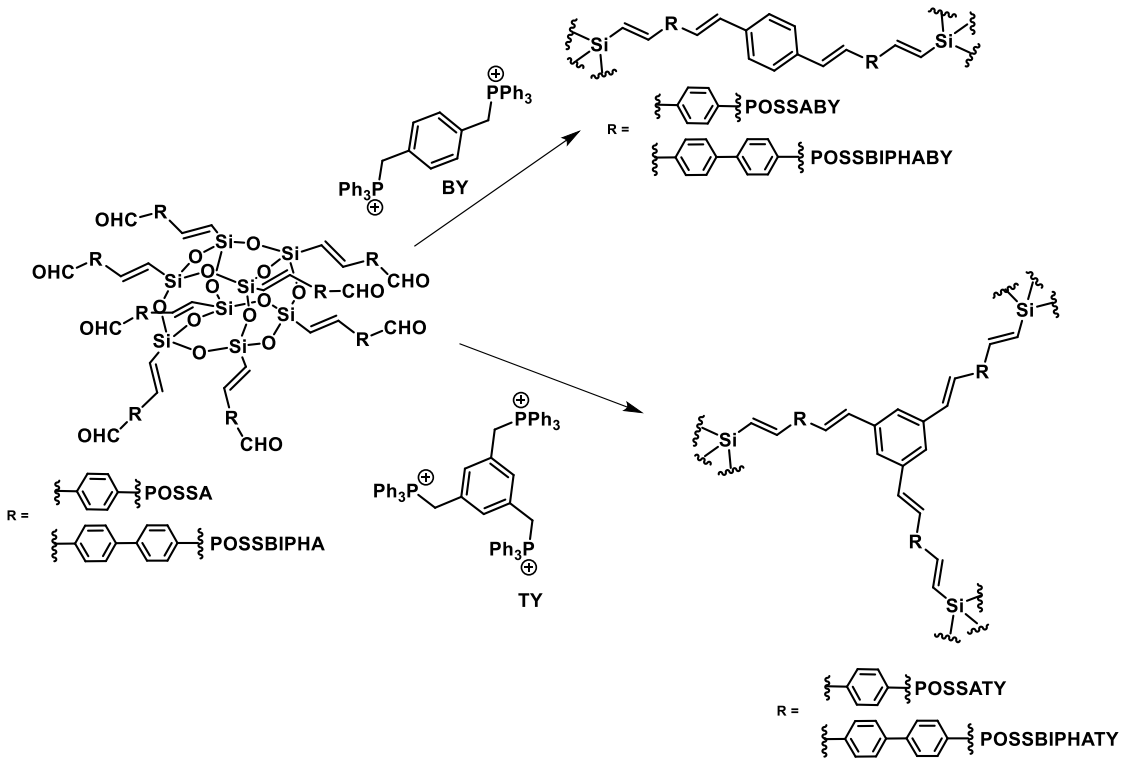



*Schéma 14 : Elaboration des différents matériaux.*

Les figures 17 et 18 correspondent aux spectres infrarouges des différents matériaux en fonction de leur précurseur aldéhyde. Nous observons des bandes de vibration à 2821 $cm^{-1}$ et 2736 $cm^{-1}$ correspondant aux vibrations C-H du groupement carbonyle, et la bande de vibration C=O du carbonyle à 1695 $cm^{-1}$. Ce sont des bandes caractéristiques des précurseurs de départ. Sur les matériaux, ces bandes sont moins intenses, voir presque absentes. Cela confirme que les précurseurs aldéhydes ont bien réagit avec les ylures. La bande au-dessus de 3000 $cm^{-1}$, qui correspond à la vibration de liaisons C-H d'alcène, va persister voir légèrement augmenter. Cela traduit la disparition de l'aldéhyde au profit de la formation d'un alcène. La bande de vibration Si-O-Si à 1080 $cm^{-1}$ très importante, traduit la présence de la « cage » POSS.

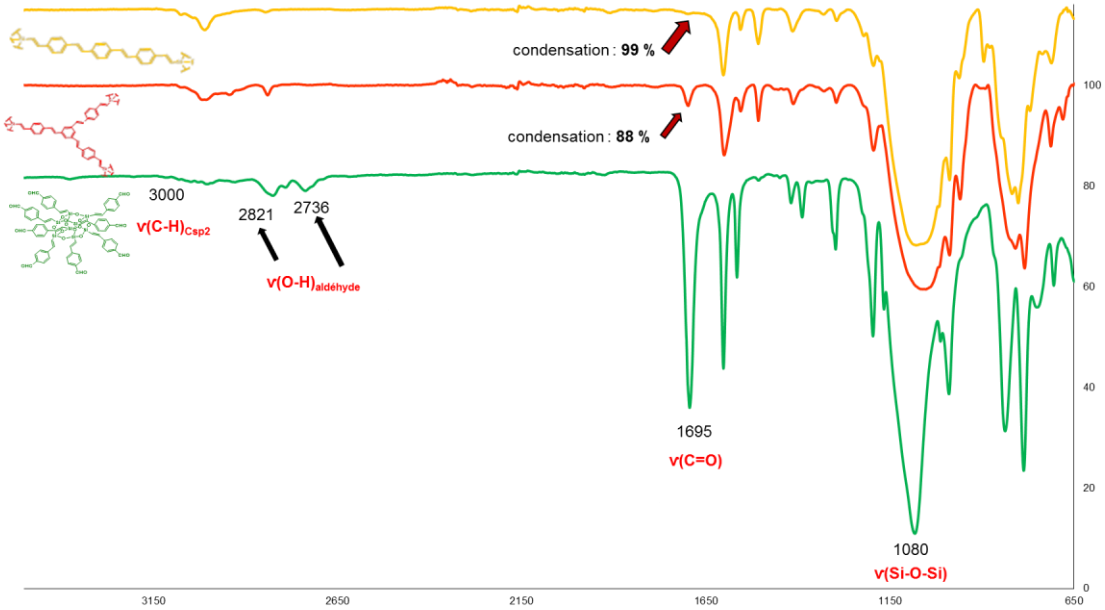



*Figure 17 : Matériaux obtenus à partir de l'octa-(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS (POSSPhA).*

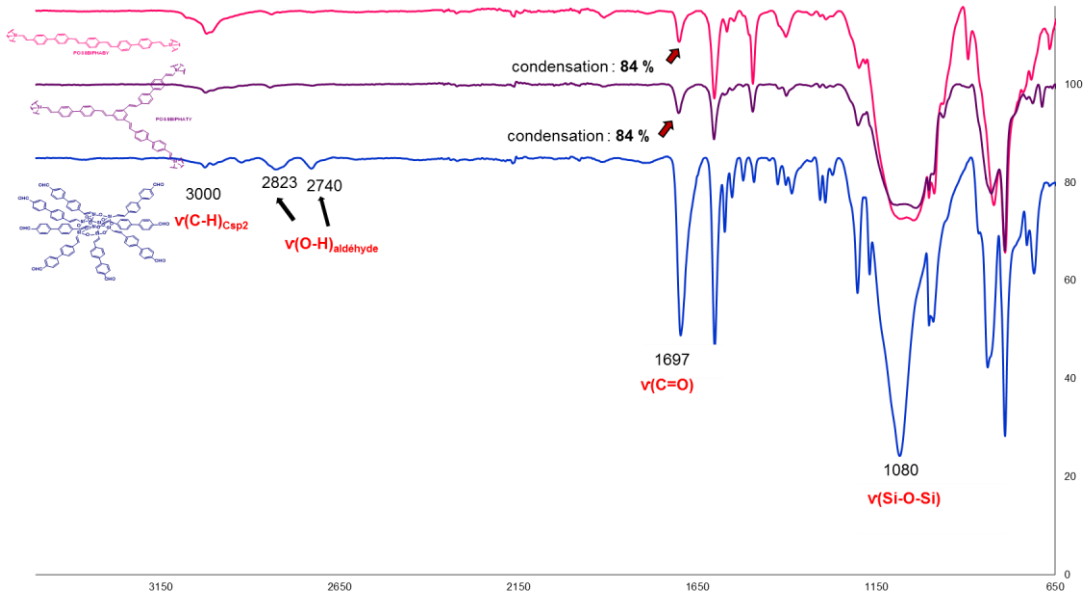



*Figure 18: Matériaux obtenus à partir du l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS (POSSBiPhA).*

Les taux de condensation pour les matériaux synthétisés à partir de POSSPhA (cf. figure 17) vont de 88 % pour POSSPhAMet à 99 % pour POSSPhAPa. La persistance des groupements aldéhydes dans le POSSPhAMet est probablement due à l'augmentation de la complexité du réseau organique, qui passe de linéaire à trisubstitué en position méta. Cela rend le groupement carbonyle moins accessible pour réagir avec l'ylure.

Dans le cas des matériaux issus de POSSBiPhA (figure 18) le taux de condensation est de 84 %, que ce soit pour un pont linéaire ou ramifié. On peut noter qu'en augmentant la longueur de la partie organique, le taux de condensation chute de 99 % à 84 % pour les matériaux ayant un pont organique totalement linéaire, et de 88 % à 84 % pour les matériaux avec un pont tri-substitué.

L'analyse des spectres RMN $^{29}$Si à l'état solide a permis d'étudier la stabilité de la cage $T_8$ silsesquioxane dans les conditions de réaction de Wittig (figures 19 et 20).

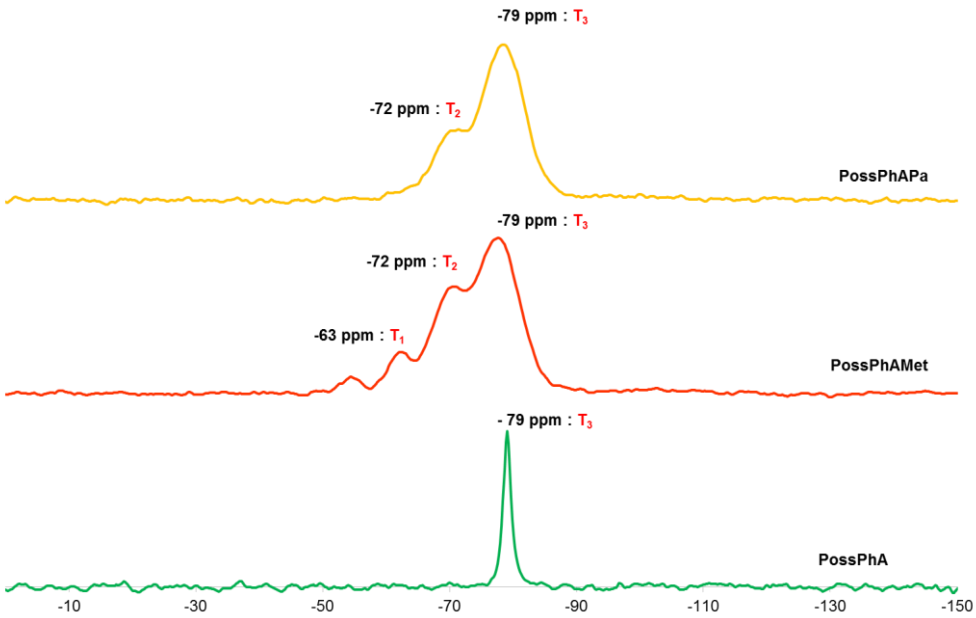



*Figure 19 : Spectre RMN $^{29}$Si à l'état solide de POSSPhA, POSSPhAPa et POSSPhAMet.*

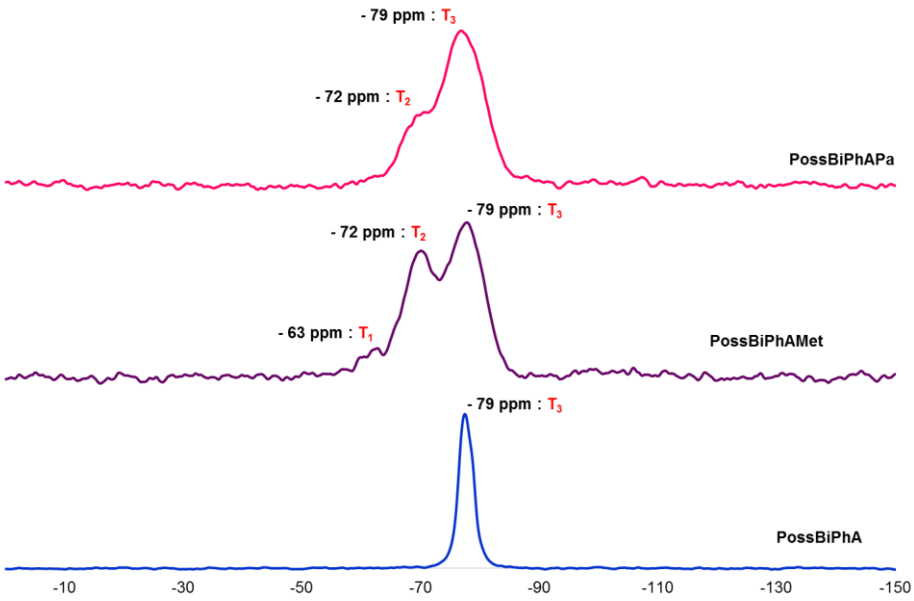



*Figure 20 : Spectre RMN $^{29}$Si à l'état solide de POSSBiPhA, POSSBiPhAPa et POSSBiPhAMet.*

Pour les matériaux aux ponts organiques linéaires, les signaux à -79 ppm et -72 ppm correspondent respectivement aux unités $T_3$ et $T_2$ (en notant $T_n$ =

$CSi(OSi)_n(OH)_{3-n}$). Le signal de l'unité $T_3$ montre que le silicium du cube POSS a un environnement chimique de type $RSiO_{1,5}$. De la même manière, pour les matériaux aux ponts organiques tri-substitués, le signal à -63 ppm montre la présence d'une unité $T_1$. La présence d'unités $T_1$ et $T_2$ montre que certaines liaisons Si-O-Si ont été hydrolysées sous la forme de Si-OH (figure 21).

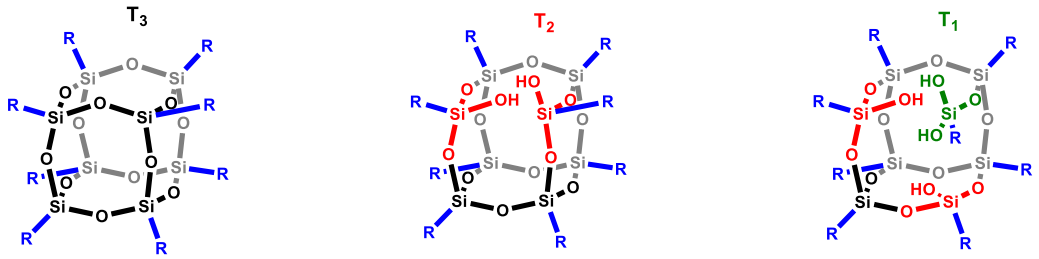



*Figure 21 : Représentation des différentes unités $T_n$ (avec $T_n = CSi(OSi)_n(OH)_{3-n}$) sur le cube $T_8$ POSS.*

Les ratios de chaque unité ont été calculés en faisant la déconvolution des massifs (cf tableau 8).

| | $T_3$ ($T_3/(T_3+T_2+T_1)$) | $T_2$ ($T_2/(T_3+T_2+T_1)$) | $T_1$ ($T_1/(T_3+T_2+T_1)$) |
|---|---|---|---|
| **POSSPHAPARA** | 0.75 | 0.25 | 0 |
| **POSSBIPHAPA** | 0.76 | 0.24 | 0 |
| **POSSPHAMETA** | 0.6 | 0.32 | 0.08 |
| **POSSBIPHAMET** | 0.57 | 0.38 | 0.05 |

*Tableau 8 : Proportions des unités $T_n$ dans les matériaux.*

Ainsi, il y a une rupture partielle de la cage Si-O-Si. Cela est dû aux conditions réactionnelles.

En effet, les matériaux sont obtenus en milieu basique, ce qui fragilise la cage POSS. Pour s'en assurer, nous avons effectué quelques tests à blanc (tableau 9). Nous avons solubilisé l'octa-vinyl POSS dans du tétrahydrofurane ou du dichorométhane, puis nous avons ajouté la base, préalablement solubilisée dans de l'éthanol, ou du tétrahydrofurane.

| Octavinyl-POSS dans : | $^{t}$BuOK dans : | Résultats : |
|---|---|---|
| $CH_2Cl_2$ | EtOH | Formation rapide d'un précipité blanc : la base réagit avec le POSS |
| THF | EtOH | Formation d'un précipité blanc au bout de quelques secondes : la base réagit le cœur POSS |
| THF | THF | Formation d'un précipité blanc au bout de quelques secondes : la base réagit avec le cœur POSS |

*Tableau 9 : Tests de réactivité de la base sur le coeur silsesquioxane du dérivé aldéhyde en fonction des solvants.*

Ainsi, la base peut à la fois réagir avec le sel de phosphonium et le cœur siloxane. La couleur rouge, apparaissant lors de l'ajout de la base, nous indique que la base va d'abord réagir avec le sel de phoshonium plutôt qu'avec le POSS.

Pour avoir le taux de condensation optimum, nous avons dû ajouter un léger excès de base. Ainsi cet excès va cliver certaines fonctions silsesquioxanes en silanols.

Ce phénomène a déjà été observé. En effet, dans la littérature, des matériaux hybrides à base de dérivés POSS, possédant un motif organique phénylène-vinylène du même type que ceux que nous avons obtenus, ont déjà été décrits. Ils ont été développés selon des réactions de type Heck[59,60,61,62]. Il existe aussi des matériaux hybrides, possédant une structure organique π-conjugué étendue, qui ont été synthétisés par des réactions de type Sonogashira[63] et Yamamoto[64]. Dans chacun de ces cas, une rupture partielle du cœur POSS a été observée, dans des proportions semblables aux nôtres, notamment pour les matériaux obtenus dans les conditions de Heck[59,60,61] et de Sonogashira[63], qui impliquent l'utilisation d'une base. En plus de l'influence de la base, la rigidité du système phénylène-vinylène va induire une certaine tension au sein du cube, avec une distorsion des liaisons siloxanes, ce qui peut provoquer une rupture partielle du cube. C'est, par exemple, ce qui se passe pour les matériaux obtenus par Yamamoto[64].

[59] D.Wang, L.Xue, L.Li, B.Deng, S. Feng, H. Liu, X.Zhaon *Maromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 861-866
[60] D.Wang, W.Yang, S.Feng, H.Liu *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3634-3642
[61] D.Wang, W.Yang, L.Li, X.Zhao, S.Feng, H.Liu *J.Mater.Chem.A.* **2013**, *1*, 13549-13558
[62] D.Wang, W.Yang, L.Li, X.Zhao, S.Feng, H.Liu, *RSC Adv.* **2014**, 4, 59877-59884.
[63] W. Chaikittisilp, A.Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo *Chem.Eur.J.* **2010**, *16*, 6006-6014
[64] W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimmjima, T.Okubo *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4841-4843

La proportion de $T_3$ au sein des matériaux au pont organique linéaire (POSSPhAPa et POSSBiPhAPa), est pratiquement la même (environ 75 %). Mais nous observons que la proportion en $T_2$ est plus importante dans les matériaux ramifiés, avec en plus l'apparition de signal de type $T_1$. Cela montre une hydrolyse des ponts silsesquioxanes en silanol plus forte. Cela s'explique par une plus grande quantité de base dans le milieu, ainsi que par une tension au sein du cube plus importante.

Avant de continuer les analyses des matériaux, nous avons constaté que pour avoir un taux de condensation presque total dans le matériau POSSPhAPa, il était obligatoire d'avoir un excès de base.

Le *ter*-butylate de potassium est une base forte dont l'acide conjuguée, le *tert*-butanol, a un pKa de 32 dans le DMSO. Nous supposons que c'est cet excès de base qui provoque la rupture de la cage inorganique.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait la synthèse d'un matériau de type POSSPhAPa, dans les conditions optimisées de concentration, avec exactement 2 équivalents de base par rapport au sel de diphosphonium pour obtenir le matériau POSSPhAPaBis.

Comme précédemment, la réaction a été suivie par spectroscopie infrarouge. La porosité du matériau a été évaluée par BET et la structure du cœur $T_8$ silsesquioxane est vérifiée par RMN $^{29}Si$ à l'état solide. Le tableau 10 récapitule les résultats de ces analyses, en comparaison avec le matériau de référence POSSPhAPa.

| | **POSSPhaPa** | **POSSPhAPaBis** |
|---|---|---|
| **Taux de condensation** | 99 % | 90 % |
| **Analyse BET** | $S_{BET}$ : 150 $m^2/g$<br>$D_{pore}$ : 0,66 $cm^3/g$<br>$V_{Pore}$ : 201 Å | $S_{BET}$ : 21 $m^2/g$<br>$D_{pore}$ : 0,05 $cm^3/g$<br>$V_{Pore}$ : 108 Å |
| **RMN $^{29}Si$** | $T_3$ : 75 %<br>$T_2$ : 25 % | % $T_3$ :76 %<br>% $T_2$ : 24 % |

*Tableau 10 : comparaison entre POSSPhaPa et POSSPhAPaBis.*

Dans ces conditions, le matériau obtenu, POSSPhAPaBis, présente un taux de condensation de 90 %, alors qu'il était de 99 % pour le composé POSSPhaPa. De plus, sa surface spécifique dépasse à peine les 21 $m^2/g$, alors qu'elle est de 150 $m^2/g$ pour POSSPhaPa. Par contre, nous observons que les proportions de $T_2$ et $T_3$ sont sensiblement les mêmes entre ces deux matériaux. Ainsi, il n'y a pas que le *ter*-butylate de potassium qui est impliqué dans le processus de rupture de la cage silsesquioxane. Il est fort probable que la basicité du sel du bisphophonium joue aussi un rôle dans ce phénomène. Dans les tables il n'est décrit que le pKa du sel de Benzyltriphenylphosphonium qui est de 17,4 dans le DMSO[65], mais il est fort probable que cette valeur soit proche du dérivé bisphosphoré.

Ainsi, pour avoir un matériau avec un fort taux de condensation et des valeurs de BET intéressante, nous devons utiliser un excès de base. Cela étant montré, nous allons pouvoir continuer notre étude des matériaux POSSPhAPa, POSSPhAMet, POSSBiPhAPa et POSSBiPhAMet.

La porosité des matériaux et leur surface spécifique ont été évaluées par isotherme de sorption d'azote à 77 °K. La figure 22 montre leurs isothermes, qui sont pratiquement identiques. L'hystérèse montre une valeur de pression relative inférieure à 0,1, cela indique la présence de micropores au sein de la structure. Quant à la rapide augmentation (quasiment verticale) de la quantité de gaz adsorbée à haute pression relative, elle traduit la présence de très larges macropores[66].

[65] X. M. Zhang, F. G. Bordwell *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 968-972.
[66] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619

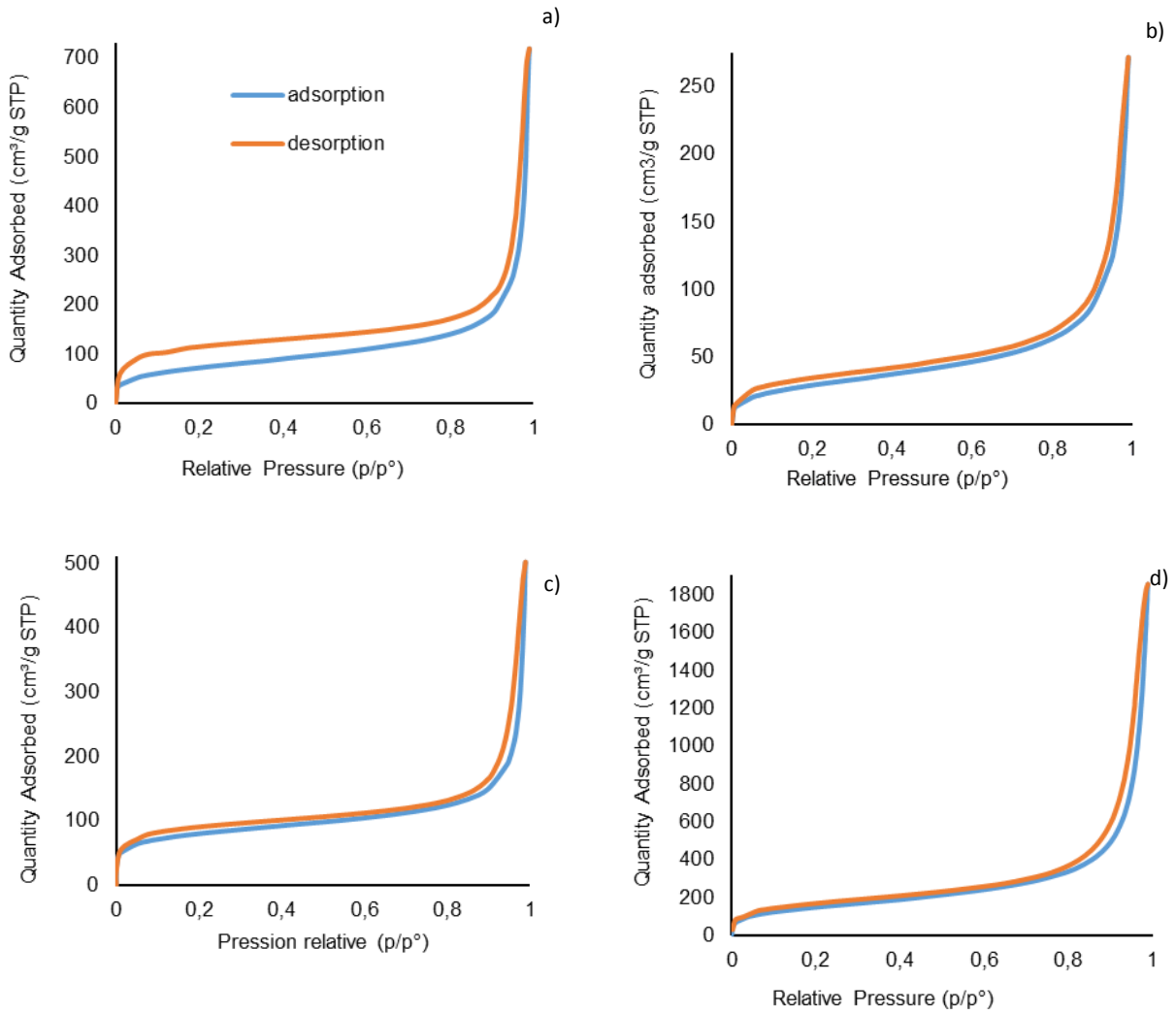



*Figure 22 : Isothermes de sorption d'azote de a) POSSPhAPa, b) POSSBiPhAPa, c) POSSPhAMet et d) POSSBiPhAMet.*

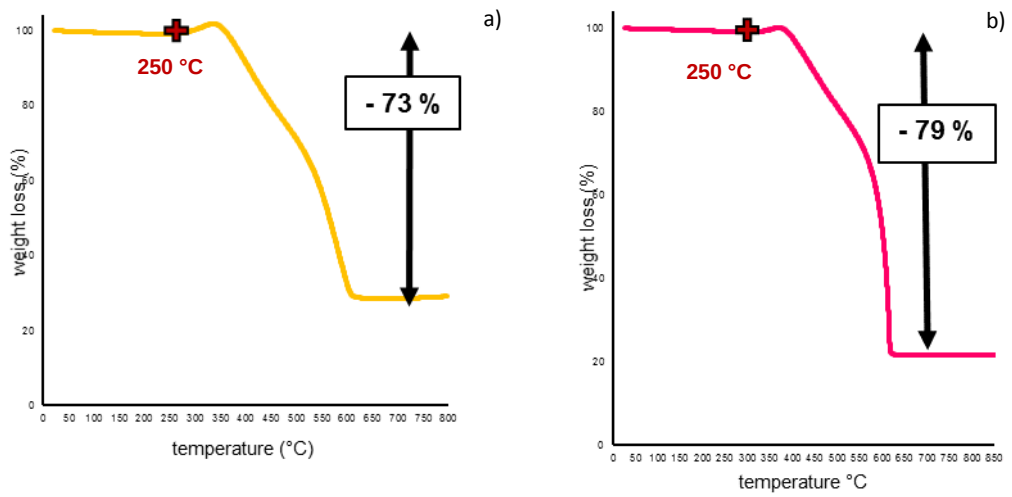
Le tableau 11 récapitule les valeurs de surfaces spécifiques ($S_{BET}$), de volumes des pores ($V_{pore}$) et de diamètres moyens des pores ($D_{pore}$).

| | $S_{BET}$ ($m^2/g$) | $V_{pore}$ ($cm^3/g$) | $D_{pore}$ (Å) |
|---|---|---|---|
| **POSSPhAPa** | 150 | 0,66 | 201 |
| **POSSBiPhAPa** | 160 | 0,43 | 136 |
| **POSSPhAMet** | 269 | 0,72 | 164 |
| **POSSBiPhAMet** | 547 | 2,7 | 187 |

*Tableau 11 : Surfaces spécifiques, volumes et diamètres des pores dans les matériaux.*

Les valeurs de surfaces spécifiques des matériaux au pont organique linéaire (POSSPhAPa et POSSBiPhAPa) sont du même ordre de grandeur, avec une valeur proche de 150 $m^2/g$. Les matériaux au pont organique ramifié (POSSPhAMet et POSSBiPhAMet) présentent des valeurs nettement supérieures aux matériaux POSSPhAPa et POSSBiPhAPa. Globalement, ces valeurs de surfaces spécifiques sont légèrement inférieures à celles décrites dans la littérature pour les matériaux obtenus par Heck[59,60,61] Sonogashiraou[63], Yamamoto[64], et très inférieures à celles des matériaux de type MOFs[67],qui peuvent atteindre, ou des polymères conjugués microporeux[68], leurs surfaces spécifiques pouvant atteindre 10 000 $m^2/g$. Par contre, le fait que ces matériaux possèdent à la fois des micropores et des macropores dans leurs structures est intéressant, à la fois pour le piégeage de gaz, comme le dioxyde de Carbone[59,60,61,62,] ou le dihydorgène[59,61,63], mais aussi pour la détection de petites molécules, des nitroaromatiques[62] par exemple.

Nous avons également déterminé leur stabilité thermique par Analyse ThermoGravimétrique sous air, de 25 °C à 900 °C (figure 23). Globalement ces matériaux restent stables jusqu'à 250 °C, puis la partie organique se dégrade. Au-delà de 600 °C persiste la partie inorganique, sous la forme de $SiO_2$. La légère prise de masse à 300 °C est provoquée par l'oxydation des groupements vinyliques par l'oxygène contenu dans l'air.




[67] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö, Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, 329, 424-428.
[68] D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater,* **2011**, 23, 3723-3725.

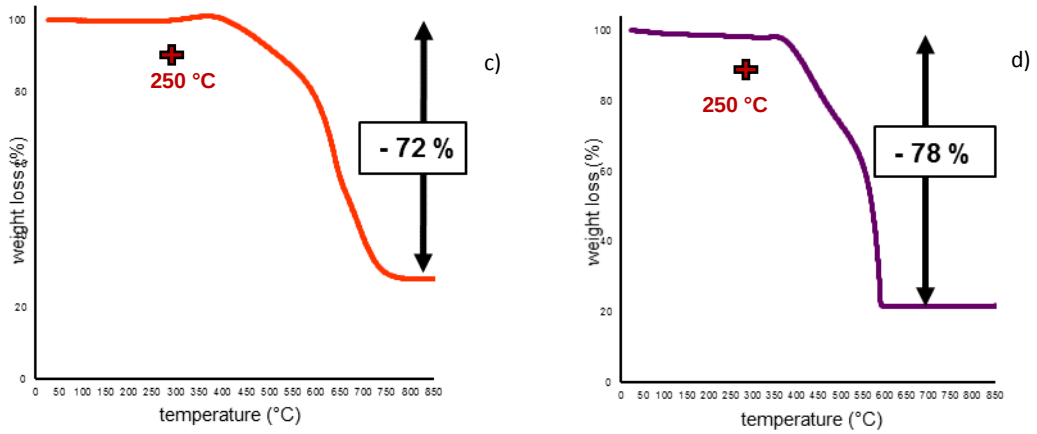
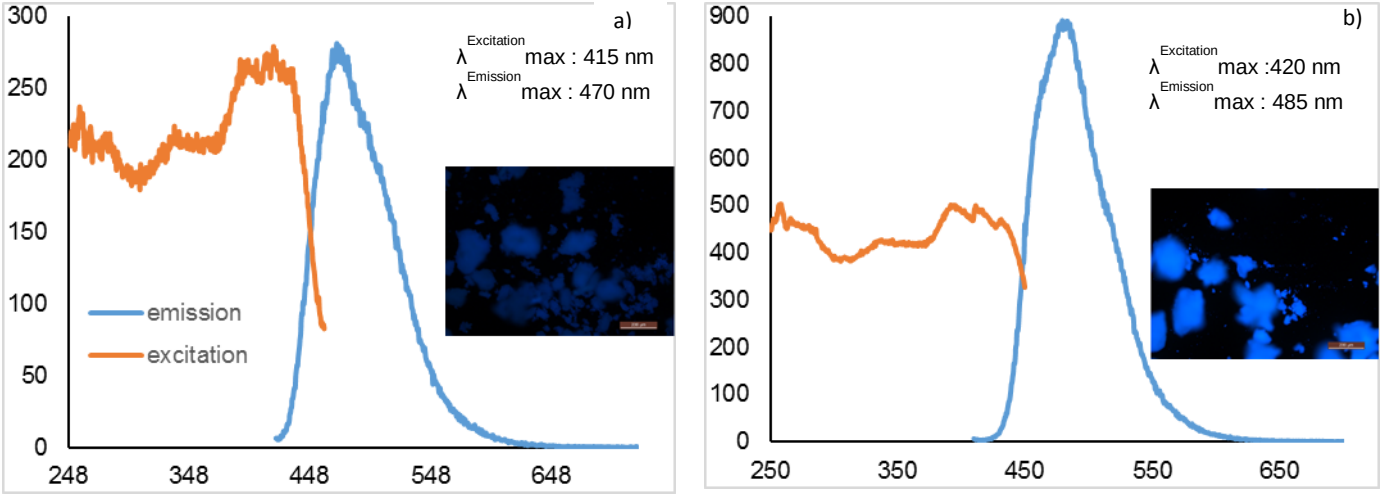



*Figure 23 : Analyse thermogravimétriques sous air entre 20 °C et 900 °C de a) POSSPhAPa, b) POSSBiPhaPa, c) POSSPhAMet et d) POSSBiPhAMet.*

Enfin, nous avons obtenus leurs spectres d'absorptions (figure 24) :



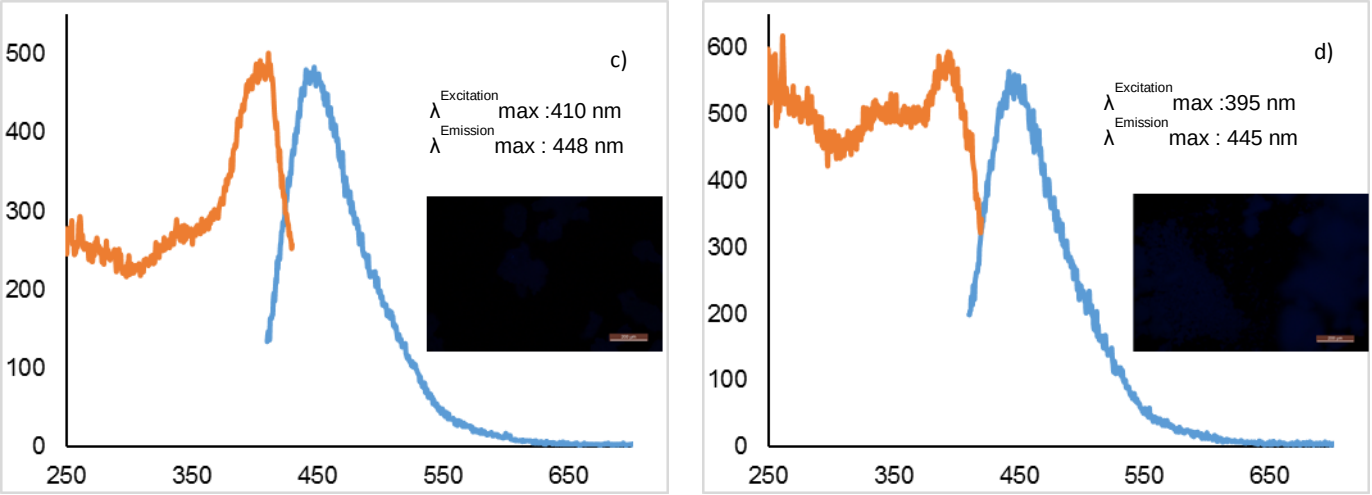



*Figure 24 : Spectres de fluorescence de a) POSSPhaPa, b) POSSBiPhAPa, c) POSSPhAMet et d) POSSBiPhAMet.*

Les matériaux aux ponts linéaires ont des maxima d'émission à 470 nm et 480 nm pour POSSPhAPa et POSSBiPhAPa respectivement. Elles possèdent un déplacement de Stokes identique, de 65 nm. Pour les matériaux meta-ramifiés, la rupture de la conjugaison induit une baisse des valeurs de maxima d'émission à 448 nm et 445 nm pour POSSPhAMet et POSSBiPhAMet respectivement, ainsi qu'un déplacement de Stokes plus faible, de 38 nm pour POSSPhAMet et 50 pour POSSBiPhAMet.

### d. Etude complémentaire : essai de réorganisation du réseau phénylène-vinylène.

Pour compléter notre étude sur les matériaux obtenus par la réaction de Wittig, nous avons voulu voir s'il était possible de réorganiser la partie organique. Nous avons choisi de faire ces essais sur le matériau POSSPhAPa, car c'est celui avec lequel nous avons effectué tous nos tests préliminaires, et de plus, nous avons fini par l'obtenir avec un taux de condensation proche de 100 %/

Les matériaux que nous avons obtenus jusqu'à maintenant sont amorphes. En effet, la réaction de Wittig étant réalisée sous contrôle cinétique, la partie organique ne montre pas d'organisation particulière. De plus, nous avons vu que les conditions

de réaction provoquaient une rupture partielle de la « cage » $T_8$ POSS, qui a très probablement perdu sa structure cube et donc sa symétrie.

Le réseau organique des matériaux se compose d'un enchaînement de groupements vinylène-phénylène. Nous avons alors eu l'idée de tenter de restructurer cette partie à l'aide de la réaction de métathèse. On peut supposer que cette restructuration ne pourra pas se faire au niveau du groupement vinyle attaché au silicium du POSS, à cause du fort encombrement stérique (figure 25).

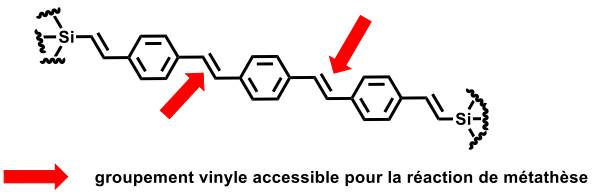


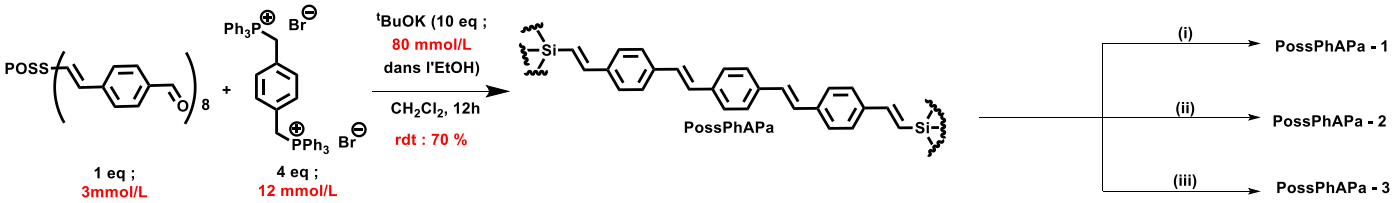

*Figure 25 : Probable zone de réactivité lors de la réaction de métathèse.*

Nous avons fait 3 essais différents sur le matériau POSSPhAPa (schéma 15).

Dans le premier test que nous avons appelé (POSSPhAPa-1), nous avons engagé POSSPhAPa seul, dans la réaction de métathèse, pour tenter d'observer une restructuration du réseau.

Dans le deuxième essai (POSSPhAPa-2), nous avons tenté d'introduire, toujours par métathèse, un dérivé vinylique fonctionnalisé. Nous avons donc choisi pour ce test le tert-butyl (4-vinylphenyl)carbamate. En effet, sa présence au sein du matériau peut être identifiée par spectroscopie infrarouge : ce composé possède une bande de vibration à 1701 $cm^{-1}$, attestant de la présence du carbonyle du groupe fonctionnel *tert*-butoxycarbonyle, et ainsi qu'une bande de vibration de la liaison N-H, remarquable à 3375 $cm^{-1}$.

Enfin, nous avons fait un test « référence » (POSSPhAPa-3); c'est-à-dire que le POSSPhaPa a été mis dans les conditions de réaction de métathèse, sans avoir ajouté de catalyseur. Ainsi, nous allons vérifier que les changements potentiels au sein de la structure sont effectivement dus à la réaction, et non à une dégradation due aux conditions de réaction.




(i) Catalyseur de Grubbs'I, $CH_2Cl_2$,TA, 72 h ; (ii) 4-vinylanilineBoc, catalyseur de Grubbs'I, $CH_2Cl_2$, TA, 72 h ; (iii) $CH_2Cl_2$, TA, 72 h

*Schéma 15 : Réorganisation du réseau organique de POSSPhAPa.*

Sur les spectres infrarouges de ces tests (figure 26), nous pouvons remarquer que leur allure n'a pas ou peu évoluée. En effet, leurs taux de condensation sont du même ordre de grandeur (de 96 % à 98 %).

En regardant plus en détail le matériau POSSPhAPa-2, nous notons que le signal du carbonyle n'a pas augmenté, et il n'y a pas d'apparition de bande au-delà de 3300. On peut donc en déduire que malgré le fort excès de carbamate, nous n'avons pas réussi à insérer une nouvelle fonctionnalité au sein du matériau.

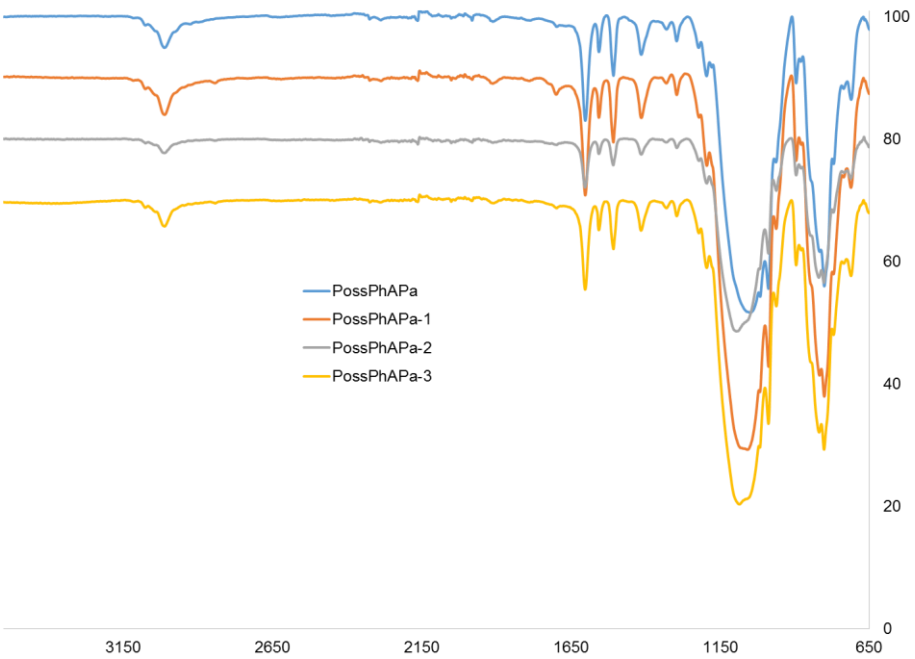



*Figure 26 : Spectres infrarouge des matériaux POSSPhAPa, POSSPhaPa-1, POSSPhaPa-2, POSSPhaPa-3.*

En observant les matériaux au microscope optique, ils semblent identiques et non biréfringents (figure 27).

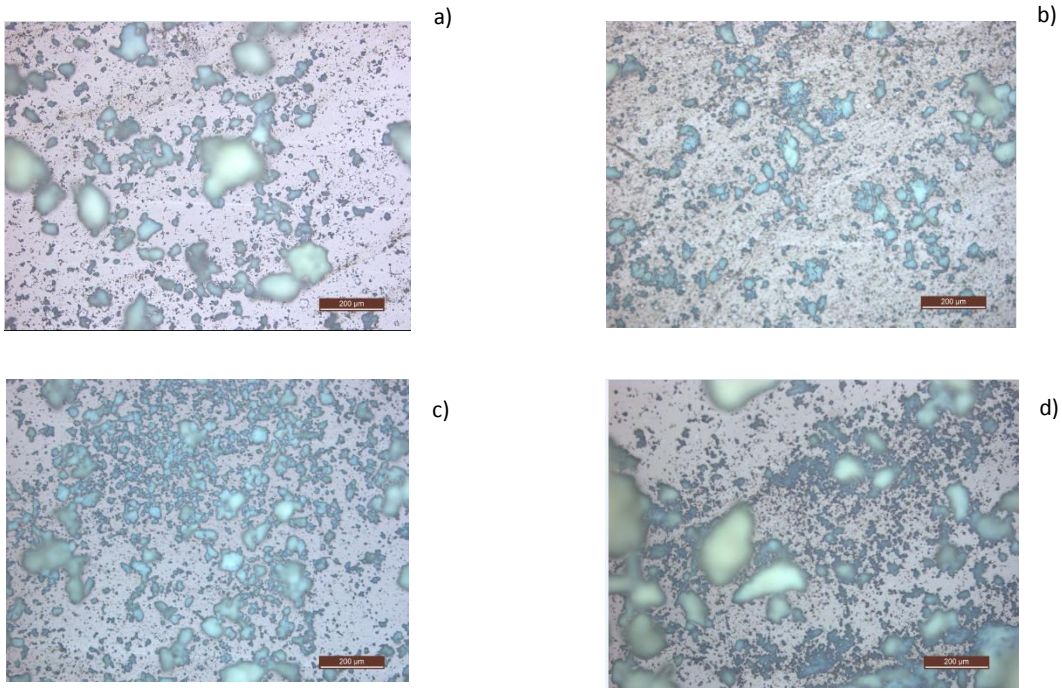



*Figure 27: Photographies par microscopie optique des matériaux POSSPhAPa a), POSSPhAPa-1 b), POSSPhAPa-2 c) et POSSPhAPa-3 d) (grossissement x10, sans polariseur).*

Nous n'avons donc pas réussi à restructurer le matériau. Cela est probablement dû à un phénomène d'interpénétration, rendant difficile l'accès du catalyseur au groupement vinylique.

### e. Conclusion

Nous avons effectué la synthèse de matériaux hydrides selon une voie de synthèse inédite : la réaction de Wittig. Ces matériaux sont fluorescents et poreux, nous pouvons donc envisager de les utiliser pour la détection de nitroaromatiques, à l'instar des matériaux développés par l'équipe de Liu[62].

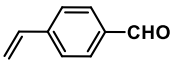
Les matériaux obtenus sont amorphes et ne présentent pas d'ordre à longue distance. L'obtention de matériaux cristallins outre des conditions de synthèse

réversible, demande évidemment d'être en mesure de préserver la structure POSS, ce qui n'est pas le cas en milieu basique.

Dans le second chapitre, nous allons explorer une nouvelle approche. En fonctionnalisant le cœur $T_8$ POSS par des groupements de type acide carboxylique et amine, nous allons pouvoir envisager la structuration de matériaux par des liaisons plus faibles, des liaisons hydrogène, mais aussi par des liens de coordination avec des métaux.

## V. Partie Expérimentale

➢ ***4-vinylbenzaldéhyde[39] :***

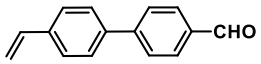



$C_9H_8O$
132,16 g.mol$^{-1}$

Dans un schlenck muni d'un barreau aimanté préalablement séché et purgé au $N_2$, est introduit du 4-bromostyrène (44 mmol ; 1 eq). Du THF (60 mL, sec) est ajouté. Le milieu est refroidit à - 80 °C via un bain d'isopropanol dans lequel est ajouté de l'azote liquide. Une solution de $^{n}$BuLi (2.5M dans l'hexane, 50 mmol, 1.13 eq) est additionnée goutte à goutte, la température étant maintenue à - 80 °C. Une fois l'ajout terminé, le milieu réactionnel évolue sous agitation pendant 6 h, la température ne doit pas remonter au-dessus de – 40 °C. Lorsqu'en CCM, le bromostyrène a totalement disparu (l'éluant est un mélange 1 / 9 de diéthyléther / cyclohexane), le milieu est de nouveau refroidit à - 80 °C. Du DMF (50 mmol ; 1.17 eq), fraîchement distillé et que nous avons mis à buller sous vide est alors ajouté goutte à goutte ainsi que de l'hydroquinone (0.03 eq). La solution est maintenue à - 80 °C pendant 30 min puis on la laisse remonter à température ambiante. Une solution aqueuse saturée de Chlorure d'ammonium (50 mL) est ajoutée. Au bout de 12 h à température ambiante, le milieu est transféré dans une ampoule à décanter. L'extraction se fait par du dichlorométhane. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le brut, concentré au rotavapor, est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec pour éluant un mélange 1 / 9 de diéthylether / cyclohexane. Le produit pur, sous forme d'huile jaune, est ainsi récupéré avec un rendement de 70 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 9, 95 (s, 1 H) ; 7,80 (d, 2 H, J = 8 Hz) ; 7,50 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 6,72 (m, 1 H) ; 5,87 (d, 1 H, J = 17,6 Hz) ; 5,4 (d, 1 H, J = 10,8 Hz).
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 191,7 (1 C) ; 143,4 (1 C) ; 138,9 (1 C) ; 135,8 (1 C) ; 129,9 (2 C) ; 126,7 (2 C) ; 117,5 (1 C).

➢ ***4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyde[41] :***



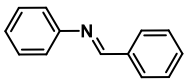

$C_{15}H_{12}O$

208,26 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol, munis d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, préalablement séché et purgé au $N_2$, sont mélangés du 4-vinylphenylboronic acide (1.2 mmol, 1.08 eq), du 4-bromobenzaldéhyde (1 mmol, 1 eq) dans du diméthoxyethane (30 mL). Pendant 20 min, le milieu est mis à buller sous $N_2$. Une solution aqueuse de carbonante de potassium (3 eq de base dans 34 mL d'eau distillé) est alors ajoutée, suivit du Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.18 mmol, 0.016 eq). La solution est portée à reflux. A bout de 12 h, nous notons la disparition du bromobenzaldéhyde grâce à un suivi par CCM (l'éluant est un mélange 4 / 6 de dichlorométhane / cyclohexane). Le milieu est alors refroidit à température ambiante, le solvant évaporé au rotavapor. La phase aqueuse persistante est lavée à l'acétate d'éthyle. La phase organique extraite est séchée au sulfate de magnésium anhydre, et après que le solvant ait été évaporé, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne. Le produit pur, qui se présente sous la forme d'un solide blanc, est obtenu avec un rendement de 80 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 10, 05 (s, 1 H) ; 7, 95 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7, 75 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,60 (d, 2 H, J = 8 Hz) ; 7,52 (d, 2 H, J = 8 Hz) ; 6,76 (m, 1 H) ; 5, 83 (d, 1 H, J = 18,4 Hz) ; 5, 33 (d, 1 H, J = 11,2 Hz).
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 191,9 (1C) ; 146,7 (1C) ; 138,9 (1C) ; 137,8 (1C) ; 136,2 (1C) ; 135,2 (1C) ; 130,3 (2C) ; 127,5 (2C) ; 127,4 (2C) ; 126,9 (2C) ; 114,8 (1C).

➢ ***N,1-diphenylmethanimine[69] :***




$C_{13}H_{11}N$

181, 09 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérent, le benzaldéhyde (1 mmol, 1 eq) est dilué dans 10 mL d'éthanol. L'aniline (2.1 mmol , 2.1 eq), au préalable dissout dans 10 mL d'éthanol est ajouté goutte à goutte. La solution jaune

[69] L. Han, P. Xing, B.Jiang; *Org. Lett.,* **2014**, 16, 3428-3431.

est alors portée à ébullition. La réaction est suivie par CCM avec un éluant un mélange dichlorométhane / Acétate d'éthyle (9 / 1). Au bout de 3 jours, la réaction est arrêtée, et le milieu est refroidi à température ambiante. Le précipité qui se forme est alors filtré, lavé au cyclohexane. L'imine ainsi obtenue se présente sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 80 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :8, 48 (s, 1 H) ; 7,92 (m, 2 H) ; 7,49 (m, 3 H) ; 7,41 (t, 2 H, J = 12 Hz) ; 7, 25 (m, 3H).
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 160,3 (1C) ; 152,0 (1C) ; 136,2 (1C) ; 131,3 (1C) ; 129,1 (2C) ; 128,8 (2C) ; 128,7 (2C) ; 125,9 (1C) ; 120,9 (2C).

- ***Principe général de la réaction d'échange :***

Dans un tube RMN, le N,1-diphenylmethanimine (0.06 mmol, 1 eq) est dissout dans le solvant avec du paraméthyl benzaldéhyde (0.06 mmol, 1 eq). L'acide est alors ajouté. Le tube est alors chauffé à la température désirée. Un spectre RMN $^{1}$H est obtenu toutes les 30 min pour évaluer l'évolution de la réaction.

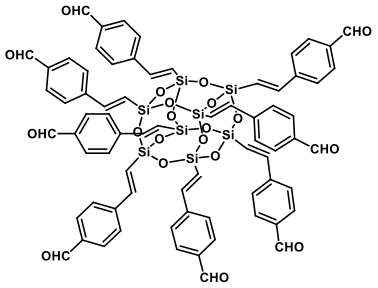
- ***Principe général de la formation des matériaux imines dans les conditions de Yaghi : (POSSPhaIMPh-1 et COF-300)***[53] ***:***

Dans un pilulier, l'aldéhyde (1 eq) et le para diaminophényle (1.5 eq pour COF-300 et 4 eq pour POSSPhAIMPh-1) sont dissouts dans 2 mL de dioxane. Après une heure aux ultrasons, la solution est transférée à l'aide d'une pipette pasteur dans une ampoule de verre, de volume 20 mL, longueur 18 cm et de diamètre 9 cm. 0.3 mL d'acide acétique 3 M est ajoutée grâce à une seringue.
L'ampoule est placée dans un bain d'azote, et 3 cycles vide/azote sont alors engagés. Le tube est ensuite scellé par un chalumeau, puis est placé à l'étuve pendant 3 jours. Le solide jaune ainsi obtenu est récupéré suite à un passage par une centrifugation, puis est lavé 3 fois au DMF, 3 fois au THF, puis es mis à sécher sous vide pendant 12 h à 80 °C.

➢ ***Principe général de la formation des matériaux imines dans nos conditons :***

Dans un pilulier en téflon, l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS (0.02 mmol, 1 eq) et la bisamine (0.041 mmol, 4.1 eq) sont dissouts dans le solvant (ou mélange de solvant). La solution est mise dans un bain à ultrasons pendant 1h, puis l'acide est ajouté. Le milieu est placé à l'étuve pendant 3 jours, à la température désirée. Le solide est ensuite récupéré suite à une centrifugation, et est lavé au DMF (3 x20 mL), $CH_2Cl_2$ (3 X 20 mL) et au THF (3 x 20 mL). Le solide est ensuite séché sous vide pendant 12 h à 80 °C.

➢ ***Octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS*:**




$C_{72}H_{56}O_{20}Si_8$

1465,90 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol muni d'un bareau aimanté, d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, préalablement séché et purgé au $N_2$, sont mélangés du octa-vinyl POSS (3 mmol, 1 eq), du 4-vinylbenzaldéhyde (30 mmol, 10 eq) et du catalyseur de Grubbs'I (0.18 mmol, 0.06 eq) dans 60 mL de dichlorométhane. Le milieu est chauffé à 55 °C pendant 12h. Le suivit de la réaction se fait par RMN $^1$H.

Le solvant est ensuite évaporé, le brut, un solide marron, est dissout dans un minimum de dichlorométhane, puis versé dans 100 mL de méthanol. Un précipité se forme, un solide saumon est récupéré après avoir centrifugé le milieu. Le produit pur est récupéré suite à une purification par chromatographie sur colonne de silice (l'éluant est un mélange 1 / 9 d'acétate d'éthyle / dichlorométhane) avec un rendement de 40 %.

**RMN $^1$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 10,02 (s, 8 H, J = 8 Hz) ; 7,88 (d, 16 H, J = 8 Hz) ; 7,63 (d, 16 H, J = 8,4 Hz) ; 7, 40 (d, 8 H, J = 18,8 Hz) ; 6, 48 (d, 8 H, J = 19,2 Hz).

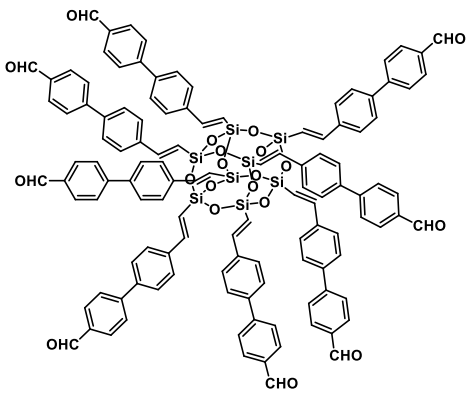
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 191,5 (8C) ; 148,3 (8C) ; 142,5 (8C) ; 136,7 (8C) ; 130,2 (16C) ; 127,5 (16C) ; 120,9 (8C).

**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : - 78,9.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3000 ; 2827 ; 2737 ; 1694 ; 1602 ; 1565 ; 1417 ; 1387 ; 1297 ; 1196 ; 1082 ; 990 ; 837 ; 785 ; 747 ; 705 ; 650 ; 624.

**Analyses :** *calculé* : % C : 58,99 ; % H : 3,85 ; *trouvé* : % C : 58,76 ; % H : 3,68.

➢ ***Octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS :***




$C_{120}H_{88}O_{20}Si_8$

2078,4 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, préalablement séché et purgé au $N_2$, sont mélangés du octa-vinyl POSS (0.8 mmol, 1 eq), du 4-vinylbiphénylaldéhyde (8 mmol, 10 eq) et du catalyseur de Grubbs'I (0.18 mmol, 0.15 eq) dans 60 mL de dichlorométhane. Le milieu est chauffé à 55 °C pendant 12 h. Le suivi de la réaction se fait par RMN $^1$H.

Le solvant est ensuite évaporé, le brut, un solide marron, est dissout dans un minimum de dichlorométhane, puis versé dans 200 mL de méthanol. Un précipité se forme, un solide saumon est récupéré après avoir centrifugé le milieu. Le produit pur est récupéré suite à une purification par chromatographie sur colonne de silice (l'éluant est un mélange 1 / 9 d'acétate d'éthyle / dichlorométhane) avec un rendement de 40 %.

**RMN $^1$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 10,06 (s, 8 H) ; 7,96 (d, 16 H, J = 8,4 Hz) ; 7,78 (d, 16 H, J = 8,4 Hz) ; 7,70 (d, 16 H, J = 8,8 Hz) ; 7,66 (d, 16 H, J = 8,6 Hz) ; 7,52 (d, 8 H, J = 19,2 Hz) ; 6,48 (d, 8 H, J = 19,2 Hz).

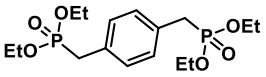
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 191,8 (8C) ; 148,6 (8C) ; 146,3 (8C) ; 140,3 (8C) ; 137,4 (8C) ; 135,5 (8C) ; 130,4 (16C) ; 127,7 (16C) ; 127,67 (16C) ; 127,6 (16C) ; 118,3 (8C).

**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : -78, 3.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3000, 2819, 2726, 1697, 1602, 1574, 1553, 1522, 1492, 1403, 1386, 1307, 1293, 1203, 1151, 1085, 991, 839, 790, 716, 710.

**Analyses :** *calculé* : % C : 69,47; % H : 4,28 ; *trouvé* : % C : 68,93 ; % H : 4,12.

➢ ***1,4-xylenebis(diethylphosphonate)[70] :***




$C_{16}H_{28}O_6P_2$

378,34 g.mol$^{-1}$

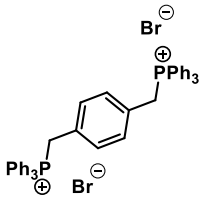
Dans un bicol de 25 mL, l'α,α-dibromo-*p*-xylène (4.2 mmol, 1 eq) et la triethylphosphite (28.2 mmol, 6.7 eq) sont mélangés et chauffés à 115°C. L'évolution de la réaction est suivie par CCM, avec de l'acétate d'éthyle comme éluant, en utilisant une solution de permenganate de potassium basique comme révélateur. Au bout de 12 h, la triethylphosphite en effet est évaporée, aidé par 20 mL de toluène. Le solide blanc est solubilisé dans de l'hexane à chaud, pour récupérer le 1,4-xylenebis(diethylphosphonate) pur, avec un rendement de 90 %.

**RMN $^1$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7,24 (s, 4H) ; 3,98 (m, 8H), 3,12 (d, 4H, J = 20 Hz) ; 1,22 (t, 12H, J = 7 Hz).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 130,3 (2C) ; 129,9 (4C) ; 62,1 (4C) ; 33,4 (2C) ; 16,4 (4C).

**RMN $^{31}$P** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 26,3.

➢ ***1,4-bis[(triphenylphosphonio)methyl]benzene dibromide[71] :***




$C_{44}H_{38}Br_2P_2$

788,54 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol de 250 mL, muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant, du α-α'-*p*-xylenedibromide (20 mmol, 1 eq) et de la triphénylphosphine (90 mmol, 4.5 eq) sont dissouts dans du toluène. Le milieu est chauffé à 150 °C pendant 72 h. La réaction est suivie par RMN $^1$H. Le solide blanc est filtré sur fritté, lavé au toluène puis mis à sécher à l'étuve sous vide à 80 °C pendant 12 h. Le produit obtenu avec un rendement de 99 %.

[70] C.H. Kuo, K.C. Peng, L.C. Kuo, K.H., Yang, J.H. Lee, M.K. Leung, K.H. Hsieh ; *Chem. Mater.,* **2006**, 18, 4121-4129.
[71] D. G. Colak, I. Cianga, Y. Yagci, A. Cirpan, F. E. Karasz ; *Macromolecules*, **2007,** 40, 5301-5310.

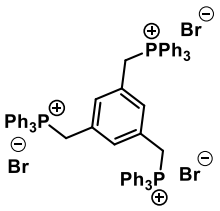
**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ (ppm) : 7,9 (m, 6 H) ; 7,66 (m, 24 H) ; 6,8 (s, 4 H) ; 5,2 (d, 4 H, J = 14,8 Hz).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ (ppm) : 28 (2C) ; 118 (6C) ; 128,6 (2C) ; 130,5 (12C) ; 131,5 (4C) ; 134,5 (12C) ; 135,6 (6C).

**RMN $^{31}$P** (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ (ppm) : 23,2.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3381 ; 3052 ; 3010 ; 2878 ; 2847 ; 2779 ; 1623 ; 1587 ; 1513 ; 1483 ; 1435 ; 1335 ; 1193 ; 1156 ; 1110 ; 1028 ; 995 ; 860 ; 856 ; 837 ; 763 ; 740 ; 719 ; 685.

- ***[1,3,5-tris(triphenylphosphonio)methylbenzene]dibromide[72] :***




$C_{63}H_{54}Br_3P_3$

1143,76 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol de 250 mL, muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant, le α,α',α''-Tribromomesitylene (6 mmol, 1 eq) et la triphénylphosphine (42 mmol, 7 eq) sont dissouts dans du toluene (200 mL). Le milieu est chauffé à 150 ° C. Au bout de 12 h, 10 mL d'éthanol sont ajoutés pour solubiliser le dérivé bisubstitué et la réaction évolue encore pendant 24 h. Le solide blanc est ensuite filtré sur fritté et lave au toluène (40 mL) et à l'éthanol (40 mL), puis séché sous vide à 70 °C pendant 12 h. Le produit est obtenu avec un rendement de 85 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ (ppm) : 7,87 (m, 9 H) ; 7,65 (m, 18 H) ; 7,50 (m, 18 H) ; 6,73 (s, 3 H) ; 5,20 (d, 6 H, J = 16 Hz).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ (ppm) : 27,9 (3 C) ; 118,1 (9 C) ; 128,5 (3 C) ; 131,6 (18 C) ; 133,2 (3 C) ; 134,2 (18 C) ; 135,6 (9 C).

**RMN $^{31}$P** (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ (ppm) : 22,7.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3401 ; 3336 ; 3080 ; 3058 ; 3012 ; 2933 ; 2893 ; 2862 ; 2791 ; 1598 ; 1586 ; 1483 ; 1436 ; 1404 ; 1334 ; 1317 ; 1191 ; 1160 ; 1110 ; 996 ; 984 ; 971 ; 885 ; 842 ; 826 ; 748 ; 720 ; 688 ; 625.

[72] F. Qiu, C.Tu, Y. Chen, Y.Shi, L. Song, R.Wang, X. Zhu, B. Zhu, D.Yan, T. Han; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 12710 - 12717

- ***Réaction de Wittig : Principe général :***

***Matériaux linéaires : POSSABY et POSSBIPHABY :***

Dans un schlenck muni d'un barreau aimanté, le dérivé $T_8$ POSS (3 mmol / L ; 1 eq) et le sel de phosphonium (8 mmol / L, 4 eq) sont dissouts du dichlorométhane. Le *tert*-butylate de potassium (80 mmol / L, 9.4 eq), solubilisé dans de l'éthanol, est ajouté goutte à goutte. Le suivi de la réaction se fait par ATR. Au bout de trois jours, le solide jaune fluorescent est filtré sur fritté, lavé au tétrahydrofurane, éthanol, acétone et dichlorométhane. Il est ensuite purifié à l'aide d'un montage soxhlet au THF pendant 48 h, méthanol 48 h. Une partie du matériau (environ 20 mg) est séchée au dessicateur et le reste est mis à sécher sous vide à 70 °C pendant 48 h.

***Matériaux ramifiés : POSSATY et POSSBIPHATY :***

Dans un schlenck muni d'un barreau aimanté, le dérivé $T_8$ POSS (3 mmol / L, 1eq) et le sel de phosphonium (12 mmol / L, 4 eq) sont dissouts du dichlorométhane. Le *tert*-butylate de potassium (80 mmol / L, 8.8 eq), solubilisé dans de l'éthanol est ajouté goutte à goutte. A l'ajout de la base, une couleur rouge apparaît, puis disparaît quasiment instantanément. Cela indique que le carbanion est bien formé et qu'il réagit avec le carbonyle du $T_8$ POSS. Le suivi de la réaction se fait par ATR. Au bout de trois jours, le solide jaune fluorescent est filtré sur fritté, lavé au tétrahydrofurane, éthanol, acétone et dichlorométhane. Il est ensuite purifié à l'aide d'un montage soxhlet au THF pendant 48 h, méthanol 48 h. Une partie du matériau (environ 20 mg) est séché au dessicateur et le reste est mis à sécher sous vide à 70 °C pendant 48 h.

# Chapitre 2 : Synthèse, structure et assemblage à l'état solide de dérivés octa-fonctionnalisés de cages silsesquioxanes.

# I. Introduction

L'obtention d'un matériau condensé et cristallin semble difficile à réaliser dans des conditions de synthèse de liaisons covalentes. En parallèle, nous avons exploré une deuxième approche basée sur des interactions non covalentes. En nous inspirant des travaux développés dans le laboratoire sur les silices hybrides[73], nous avons imaginé le design de précurseurs de type POSS, possédant des fonctions organiques dotées de propriétés de reconnaissance moléculaire grâce à des liaisons faibles, telles que les liaisons hydrogènes. Les structures les plus simples sont des dérivés fonctionnalisés par des fonctions amines ou acide carboxylique.

Il existe d'assez nombreux exemples de dérivés $T_8$ POSS fonctionnalisés par des groupes amino dans la littérature. La synthèse de l'octa(ɣ-aminopropyl) POSS est très largement décrite[74,75,76,77,78,79].

Ce composé, obtenu par hydrolyse du ɣ-aminopropyl trichlorosilane, est facilement isolé sous forme de sel en milieu acide, mais la stabilité du dérivé amino libre apparaît faible[80]. La neutralisation du sel pour former l'amine libre est difficile sans affecter la structure du cube silsesquioxane. Une ouverture de cycle et une polymérisation, ou des réactions de redistribution ont lieu en milieu basique. Il peut cependant être engagé dans des réactions sous forme de sel et conduire à une variété de dérivés fonctionnels.

Ces dérivés fonctionnels ont trouvé des applications nombreuses, notamment dans la séparation membranaire de gaz[81], dans la catalyse hétérogène[82] et dans la formation de complexe metallosilsesquioxane74[,83] avec les métaux de transition ou

---

[73] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C.Bied ; *J. Am. Chem. Soc.,* **2001**, *123,* 1509-1510 ; J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C.Bied, J-L. Bantignies, P. Dieudonné, J-L. Sauvajol ; *J. Am. Chem. Soc.,* **2001,** *123,* 7957-7958.
[74] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem Rev*, **2010**, 2081-2173
[75] R. Weidner, N. Zeller, B. Deubzer and V. Frey, U. S. Pat., 5 047 492 **1991**.
[76] F. J. Feher and K. D. Wyndham, *Chem. Commun*., **1998**, 323-324
[77] M.-C. Gravel, C. Zhang, M. Dinderman and R. M. Laine, *Appl. Organometal. Chem*. **1999,** 13, 329–336
[78] Z. Zhang, G. Liang and T. Lu*, J. Appl. Polym. Sci.,* **2007**, 103, 2608-2614.
[79] Yoshiro Kaneko, Miki Shoirikia and Tomonobu Mizumo *J. Mater. Chem.,* **2012**, 22, 14475–14478
[80] F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. Nguyen *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* **1999**, 1491–1497
[81] M. J. T. Raaijmakers, M. A. Hempenius, P. M. Schön, G. J. Vancso, A. Nijmeijer, M. Wessling, N. E. Benes; *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, 136, 330−335
82 Y. Leng, J. L., C. Zhang, P. Jiang, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 997–1004
83 S. Köytope, M.H. Demirel, A. Gültek, T. Seçkin, Plym. Int., 2014, 63, 778-787

les lanthanides[84, 85]. Pour notre étude, nous souhaitions à terme obtenir des structures π-conjugué, de préférence avec des motifs styrènes pour leurs propriétés optiques et électroniques. Les silices hybrides présentent notamment des applications en optoélectronique[86,87].

D'autres exemples de molécules $T_8$ POSS fonctionnalisées par des groupes amino ont été proposés par Laine et ses collaborateurs. Il a tout d'abord développé la synthèse de l'octa-aminophényl POSS[88] par nitration de l'octa-phényl POSS par de l'acide nitrique fumant pour obtenir l'octa-nitrophényl POSS, puis réduction en présence de palladium sur charbon, il obtient ainsi l'octa-aminophényl POSS de façon quantitative (schéma 16). Le produit est toutefois isolé sous forme d'un mélange d'amines isomères du fait de l'absence de régiosélectivité de la nitration du substituant phényle. Ces amines aromatiques apparaissent plus stables que les dérivés γ-aminopropyles.

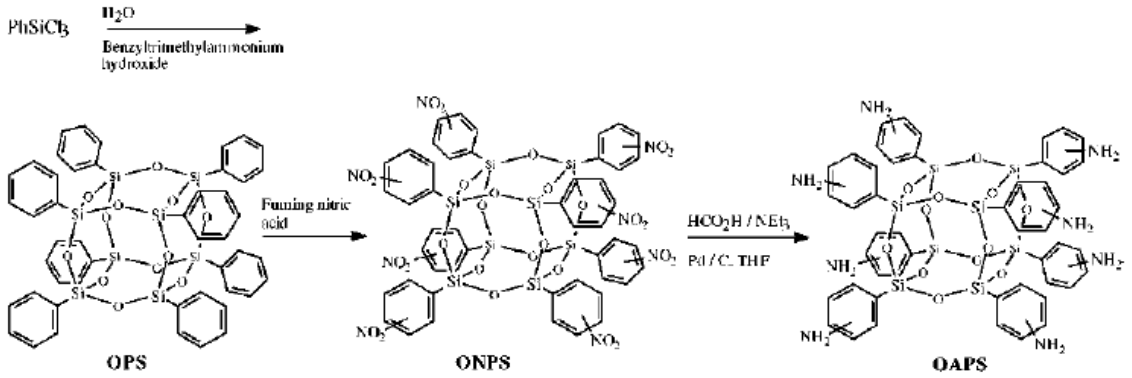



*Schéma 16 : Voie de synthèse de l'octa-aminophényl Poss[89].*

84 Q. Xu, Z. Li, H. Li, Chem. Eur. J., 2016, 22, 3037-3043.
85 L. Sun, Y. Liu, S. Dang, Z. Wang, J. Liu, J. Fu, L. Shi, New. J. Chem., 2016, 40, 209-216
86 Alexandra Zamboulis, Olivier Dautel, Joël J.E. Moreau « Synthetic Self Assembly Strategies and Methods » Chapter 4 in The Sol-Gel Handbook, Editors: Prof. David Levy and Dr. Marcos Zayat ; Wiley VCH 2015 pages 121-154 and references therein
87 Dautel, O. J.; Wantz, G.; Almairac, R.; Flot, D.; Hirsch, L.; Lère-Porte, J.-P.; Parneix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L.; Moreau, J. J. E., *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128* (14), 4892-4901; Sallenave, X.; Dautel, O. J.; Wantz, G.; Valvin, P.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E., *Advanced Functional Materials* **2009,** *19* (3), 404-410.
88 R. Tamaki, Y. Tanaka, M. Z. Asuncion, J. Choi, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **2001,** *123,* 12416-12417

Une synthèse régiosélective a été rapportée à partir de l'octa-*p*-bromostyryl POSS à l'aide de la réaction de Heck, avec le *para*-vinylaniline[89] (schéma 17).

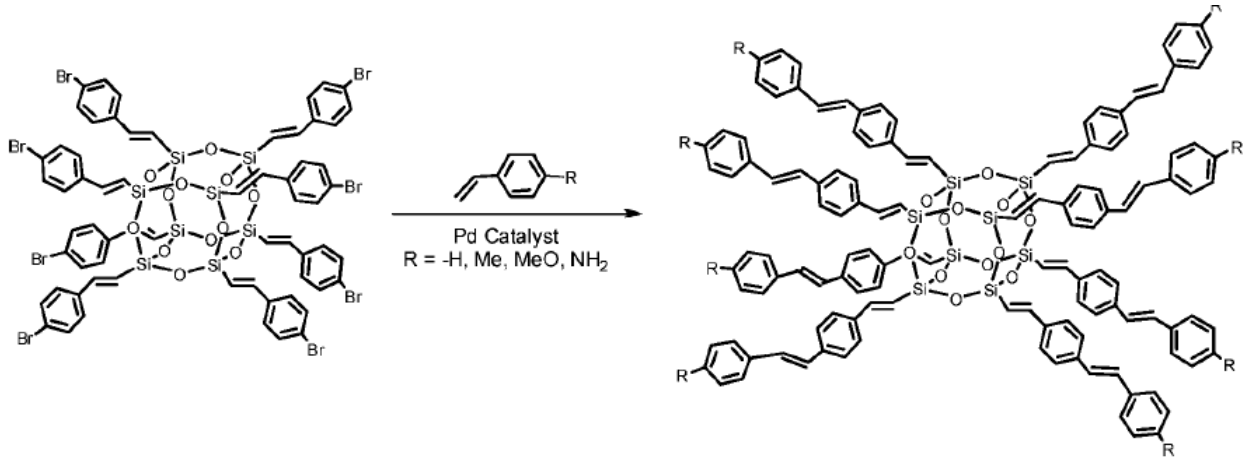



*Schéma 17 : Voie de synthèse de l'octa-p-aminovinylstylbène Poss89.*

Une nouvelle voie de synthèse de dérivé aminophényle, mono, bi voire tri-substitué a ensuite été proposée *via* la réaction de Heck entre les dérivés mono-, di ou poly-bromés de l'octaphényl POSS et le *para*-vinylaniline protégée par un groupement BOC[90]. Les fonctions amines sont libérées en milieu acide, toutefois les composés sont rapidement oxydés.

Les dérivés amines sont *a priori* intéressants pour des transformations ultérieures de la fonction amine, afin d'engendrer des groupes fonctionnels donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène, comme la formation d'urées. Les urées (R-NH-CO-NH-R') issues de la réaction entre une amine et un isocyanate, sont ainsi capables de s'organiser au travers de deux liaisons hydrogène entre l'oxygène du carbonyle et les deux hydrogènes de la fonction urée (schéma 18). Les travaux effectués au sein du laboratoire ont permis la synthèse de matériaux nanostructurés et auto-organisés par voie sol-gel, à partir de précurseurs bis-triethoxysilane73 possédant des fonctions urées

[89] S. Sulaiman, A. Bhaskar, J. Zhang, R. Guda, T. Goodson III, Richard M. Laine, *Chem. Mater.* **2008,** *20,* 5563–5573
[90] S. Sulaiman, J. Zhang, T. Goodson III, and R. M. Laine, *J. Mater. Chem.,* **2011**, 21, 11177–11187

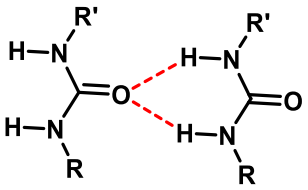



*Schéma 18 : Structure de type urée et ses liaisons hydrogène.*

Compte tenu de la faible stabilité des amines, nous avons en parallèle envisagé la fonctionnalisation des cages silsesquioxanes par des fonctions acides carboxyliques.

Les fonctions acides carboxyliques sont intéressantes. Elles s'associent facilement pour former des dimères en solution ou à l'état solide, grâce à des liaisons hydrogène entre les hydroxyles et les carbonyles des fonctions acides. Quelques exemples de structures POSS fonctionnalisées par un groupe carboxyle ont été décrites, et ont été notamment utilisés pour la formation de complexes metallo-silsesquioxanes avec des métaux de transition ou des lanthanides.

Ainsi, un silsesquioxane possédant des fonctions acides carboxyliques a été décrit, par hydrolyse du dérivé cyano correspondant en présence d'acide sulfurique 9M à 100°C[91]. Toutefois, le composé isolé est insoluble dans tous les solvants, même à chaud. Le spectre RMN $^{29}$Si montre des résonances attribuable à des structures $T_3$ [Si(O-Si)$_3$C] majoritaires, ainsi qu'un faible pourcentage (environ 2%) de structure $T_2$ [Si(O-Si)$_2$ (OH)C]. Cela montre cependant que la structure du cube silsesquioxane n'est, en moyenne, préservée qu'à environ 90%. L'insolubilité du solide ne semble pas compatible avec un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires, et laisse plutôt entrevoir une possible structure polymère par ouverture et condensation des structures cubes silsesquioxanes. Les carboxylates de sodium correspondants sont capables de chélater différents cations métalliques, tels que $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$. La synthèse de POSS portant une fonction acide carboxylique capable de chélater des lanthanides a été récemment décrite en faisant réagir le 4-carboxybenzaldehyde avec le octa-ɣ-aminopropyle POSS[92].

[91] A. Boullanger, G. Gracy, N. Bibent, S. Devautour-Vinot, S. Clément, and A .Mehdi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 143–150
[92] X. Qianqian, L. Zhiqiang, C. Meng, L. Huanrong, *CrystEngComm*, **2016** 18, 177–182

Nous avons recherché une synthèse rapide, dans des conditions douces, pour engendrer des dérivés à fonctions amines ou acides carboxyliques. Des méthodes variées ont été utilisées pour préparer des silsesquioxanes fonctionnalisés[93,94,95,96,97,98,99] . En particulier, les cubes $[RSiO_{3/2}]_8$ sont accessibles par synthèse directe *via* une hydrolyse et condensation de derivés silylés $RSiX_3$. Cette première méthode conduit à des rendements variables et n'est pas adaptée pour introduire des fonctions réactives.

Une autre voie consiste en la transformation de simples silsesquioxanes, tels que les hydrogéno $T_8$ silsesquioxanes $[HSiO_{3/2}]_8$ possédant huit liaisons Si-H. Les réactions d'hydrosylilation d'hydridosilsesquioxane $[HSiO_{3/2}]_8$ demandent de réaliser des transformations quantitatives des huit siliciums, et peuvent conduire à des rendements faibles sur ce type de composés.

Nous avons choisi la réaction de métathèse entre l'octa-vinyl POSS, facile d'accès, et différents dérivés fonctionnalisés du styrène. Pour s'assurer que la structure de la cage POSS reste intacte lors des réactions de transformation et pour améliorer la solubilité des intermédiaires réactionnels, nous avons dans un premier temps masqué les fonctions amines et acides par des groupements protecteurs. Nous avons choisi des groupements dont la déprotection se déroulait dans des conditions assez douces pour préserver la cage POSS.

---

[93] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409-1430
[94] J.Choi, S. G. Kim et R. M. Laine, *Macromolecules,* **2004**, 37, 99-109.
[95] J. Choi, A. F. Yee et R. M. Laine, *Macromolecules,* **2004**, 37, 3267-3276.
[96] R. Tamaki, J. Choi et R. M. Laine, *Chem. Mater.,* **2003**, 15, 793-797
[97] . R. Bassindale, Z. Liu, I. A. MacKinnon, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Horton et M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.,* **2003**, 2945-2949.
[98] A. R. M. Laine, M. F. Roll, *Macromolecules,* **2011**, 44, 1073–1109
[99] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem Rev*, **2010**, 2081-2173

## II. Synthèse d'octa-(p-amino-β-styryl) POSS

### a. Le précurseur octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS

#### i. Synthèse

Nous avons fait le choix de faire réagir l'octa-vinyl POSS avec le *para*-vinylaniline protégé par un groupement BOC, qui est l'un des groupements protecteurs le plus couramment utilisé[100]. Nous avons réussi à obtenir l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS ***(1)*** avec un rendement de 75 %, selon le schéma 19, en réalisant la réaction de métathèse en présence du catalyseur de Grubbs de 1ère génération.

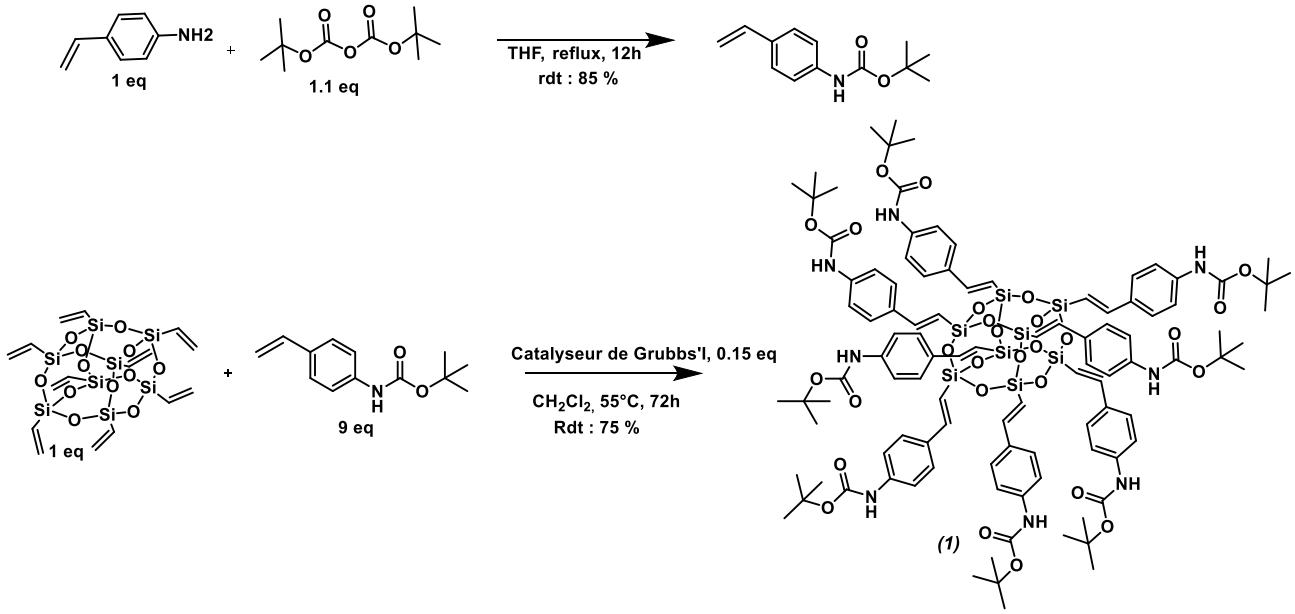



*Schéma 19 : Synthèse de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

La molécule **(1)** est caractérisée par RMN $^{1}H$, $^{13}C$ et $^{29}Si$ ainsi que par spectroscopie infrarouge. Les caractéristiques et les spectres sont donnés en partie expérimentale et en annexe.

Sur le spectre infrarouge, nous pouvons noter la présence de bandes d'absorption à 3347 $cm^{-1}$, correspondant à la vibration de la liaison NH, à 2978 $cm^{-1}$

[100] T. W. Greene, P. G.M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis,* **1999,** 3ème edition, ed. Wiley

attestant la présence du groupement *ter*-butyle et à 1712 $cm^{-1}$qui correspond à la fonction carbonyle du BOC.

Le spectre RMN $^{1}H$, confirme la présence du groupement BOC par un singulet à 1,52 ppm, qui intègre pour 9 hydrogènes. A 6,55 ppm, un singulet d'intégration 1, qui en COSY ne couple avec aucun autre signal sur le spectre, correspond à l'hydrogène de la fonction amine. La fonction vinylique montre 2 doublets : le premier à 6,17 ppm, correspondant à l'hydrogène le plus proche du silicium, le second est confondu dans le massif des hydrogènes aromatiques à 7,32 ppm. La constante de couplage avec une valeur de 19,2 Hz est en accord avec une configuration *E* de la double liaison C=C.

Sur le spectre $^{13}C$, nous pouvons noter que le carbone vinylique proche du groupement phényle est particulièrement déblindé. En effet, celui-ci montre un pic à 148 ppm, alors que le carbone proche du POSS donne un signal à 115 ppm. A 29 ppm, nous retrouvons le signal des $CH_3$ du tert-butyle et à 82 ppm le pic du carbone qui les porte. Le pic à 152 ppm correspond au groupement carbonyle, et enfin les signaux des carbones aromatiques sortent à 118 et 122 ppm.

La RMN du silicium ne montre qu'un signal fin à -78 ppm, correspondant à une sous-structure unique de type $T_3$, [$\underline{Si}(OSi)_3Csp^2$] témoignant de la symétrie du cœur inorganique et de l'intégrité de la structure du cube silsesquioxane.

Ce nouveau composé avec une fonction amine protégée est parfaitement stable. Il est soluble dans la plupart des solvants et les caractéristiques spectrales en montrent la pureté. Par la suite, nous avons tenté différentes méthodes pour libérer la fonction amine : en déprotégeant en milieu acide, qui est la méthode classique, mais aussi en tentant de décomposer le BOC en conditions thermiques.

### ii. Déprotection en milieu acide

Nous avons tenté 2 conditions différentes (schéma 20) :

- La voie A, où le dérivé BOC est mis en solution dans le dioxane, en présence d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 N dans le méthanol.

- La voie B, où la déprotection se déroule dans le dichlorométhane avec 12 équivalents d'acide trifluoracétique.

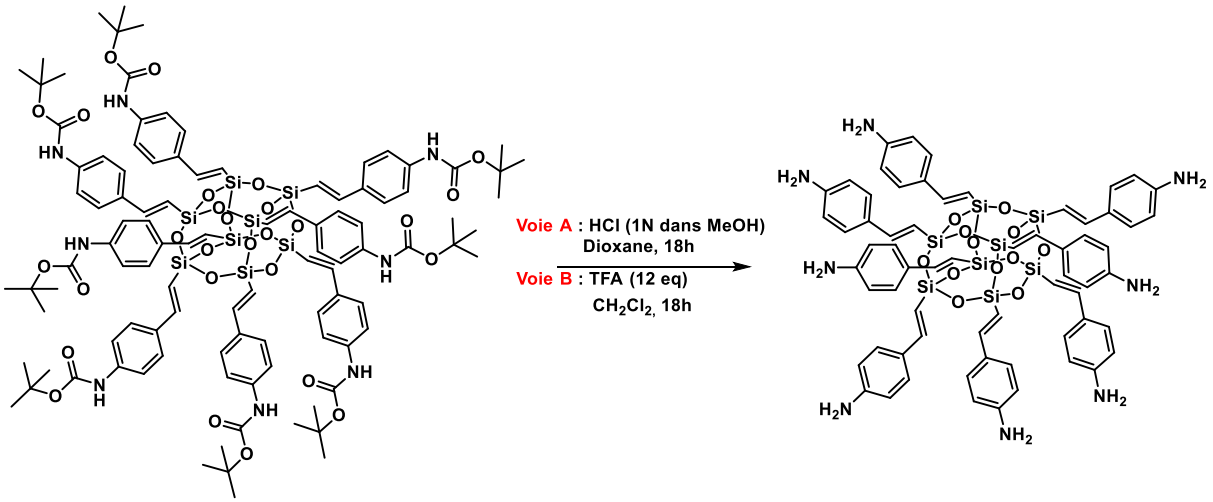



*Schéma 20 : Déprotection de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS en octa-(p-amino-β-styryl) POSS.*

L'évolution du milieu réactionnel est suivie en RMN $^1$H ainsi que par spectroscopie infrarouge, après neutralisation du brut réactionnel par une solution d'hydroxyde de sodium 1M.

Contrairement à l'octa-(p-BOC-amino-*β*-styryl) POSS, les composés obtenus après traitement acide ne sont plus solubles dans le chloroforme, les analyses RMN se font donc dans le DMSO-$d_6$.

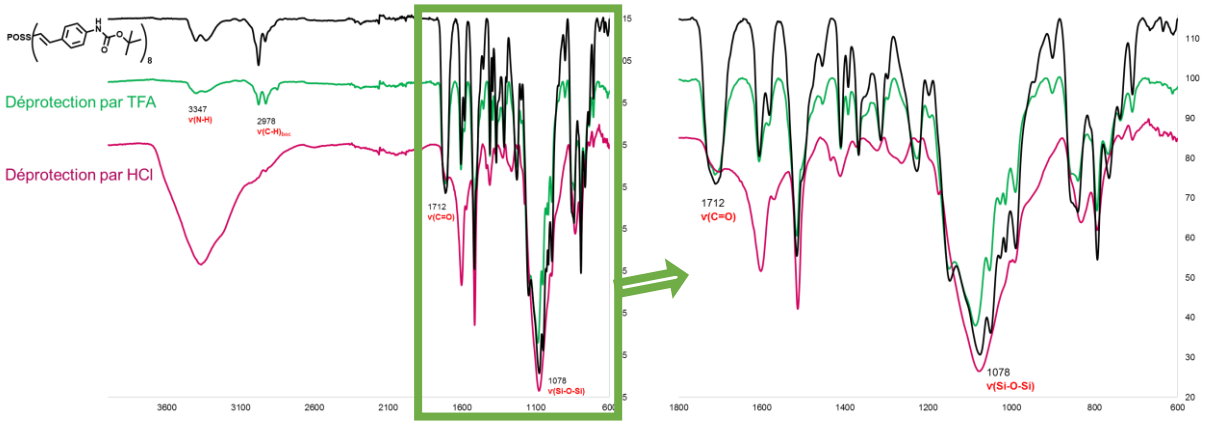



*Figure 28 : Spectre infrarouge des composés issus des déprotections acides par rapport à l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

A l'issu de la voie A, la déprotection est partielle. En effet, le spectre infrarouge (figure 28), montre une diminution de la bande carbonyle à 1712 $cm^{-1}$ et l'apparition d'une large bande à 3360 $cm^{-1}$ pouvant être attribuée à la bande de vibration de la liaison NH. Il y aurait donc dans le brut, un mélange entre le produit BOC et le produit déprotégé, qui serait majoritaire.

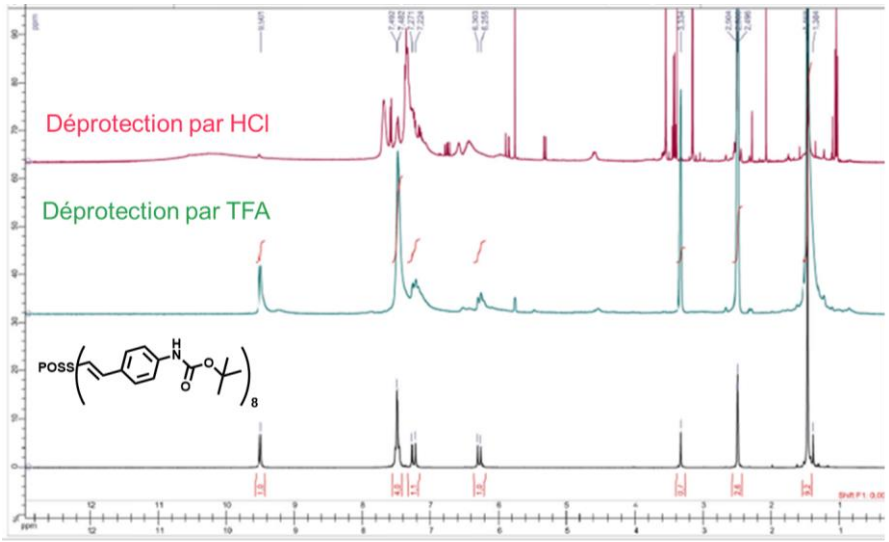



*Figure 29 : Comparaison par RMN 1H (dans le DMSO-$d_6$) de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) Poss et des composés issus des différentes voies.*

Cela est confirmé sur le spectre RMN $^{1}H$ (figure 29). En effet, en comparant les spectres de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS à celui du produit issu de la voie A, nous retrouvons les mêmes signaux à 9,5 ppm (NHBOC) et 7,5 ppm (H aromatiques) ainsi que ceux correspondant à la double liaison à 7, 2 ppm et 6, 3 ppm. Il y a l'apparition d'autres signaux. Notamment le signal large à 10 ppm qui peut être attribué aux protons de l'amine libre. Il n'y a pas eu plus de traitement de ce composé, qui s'est rapidement dégradé.

Selon la voie B, le traitement avec 12 équivalents de TFA ne semble pas avoir permis de libérer les fonctions amines. Par ailleurs, l'élargissement des pics en RMN montre une légère dégradation du produit par ouverture de la structure cube et condensation.

Ainsi, une déprotection en milieu acide ne semble pas pouvoir être mise en œuvre. Elle s'accompagne d'une dégradation partielle probablement résultant d'une ouverture de la structure $T_8$ POSS et de sa polymérisation.

### iii. Déprotection thermique.

Nous avons fait l'analyse thermogravimétrique du dérivé octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS (figure 30), sous azote, de 20°C à 300 °C, avec une montée en température de 1 °C/min. De 160 °C à 215 °C, le composé perd 38 % de masse. Cette perte correspond à la décomposition du groupement BOC en dioxyde de carbone et en isobutylène. Au-delà de 215 °C, et jusqu'à 300 °C, la masse du composé reste stable, et pourrait correspondre au composé amino Poss libre.

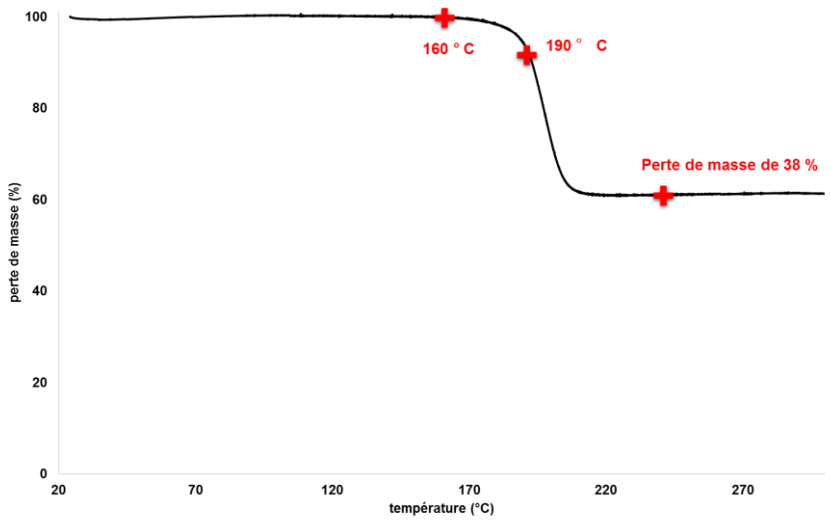



*Figure 30 : Analyse thermogravimétrique du dérivé octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS entre 20 °C et 300 °C, sous $N_2$ avec une montée en température de 1 °C / min.*

Ainsi, nous avons tenté de retirer le groupement BOC en mettant le composé ***(1)***, dans une étuve chauffée à 190 °C. Par spectroscopie infrarouge, nous avons suivi la diminution d'intensité de la bande carbonyle du groupement BOC.

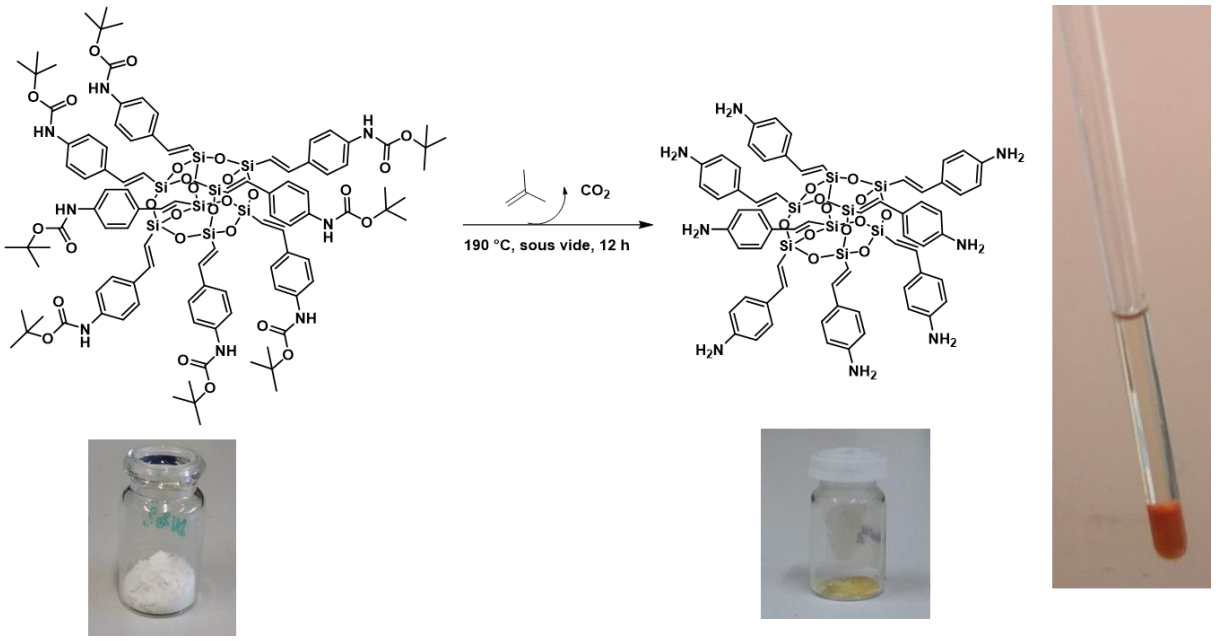



*Schéma 21 : Déprotection thermique à 190 °C de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

Au bout de 12 h, nous ne notons plus d'évolution. La bande carbonyle a diminué de 70 %, soit environ 6 fonctions amines libres pour une molécule (figure 31). Le produit obtenu est une poudre jaune, insoluble, il nous a été impossible de le caractériser par RMN (schéma 21).

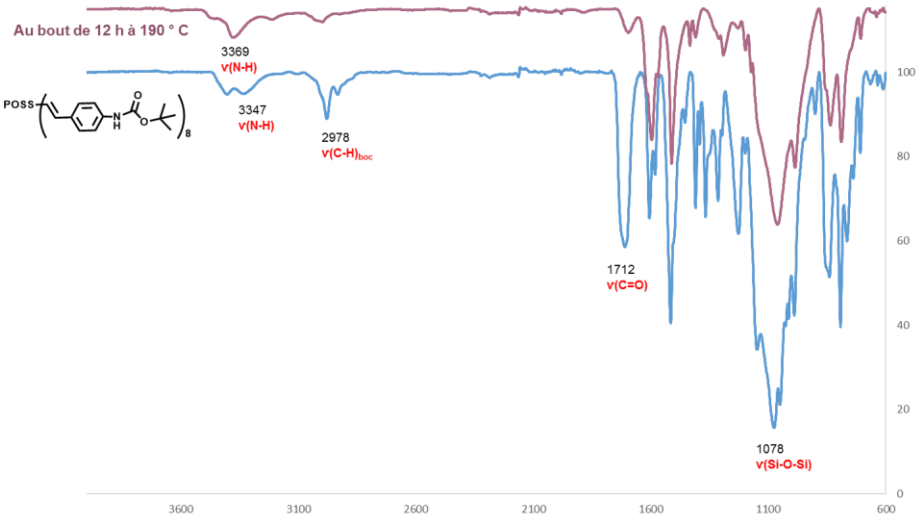



*Figure 31 : Spectre infrarouge de la décomposition thermique de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) Poss à 190°C.*

Sur l'analyse ATG (figure 30), 190 °C correspond au début de la perte de masse, il est probable que laisser le produit 12 h à cette température soit des conditions trop dures.

Nous avons alors fait un second essai (schéma 22) à une température plus basse, juste avant le début de la décomposition, soit à 160 °C, le suivi se faisant toujours par Infrarouge, toutes les 2 heures.

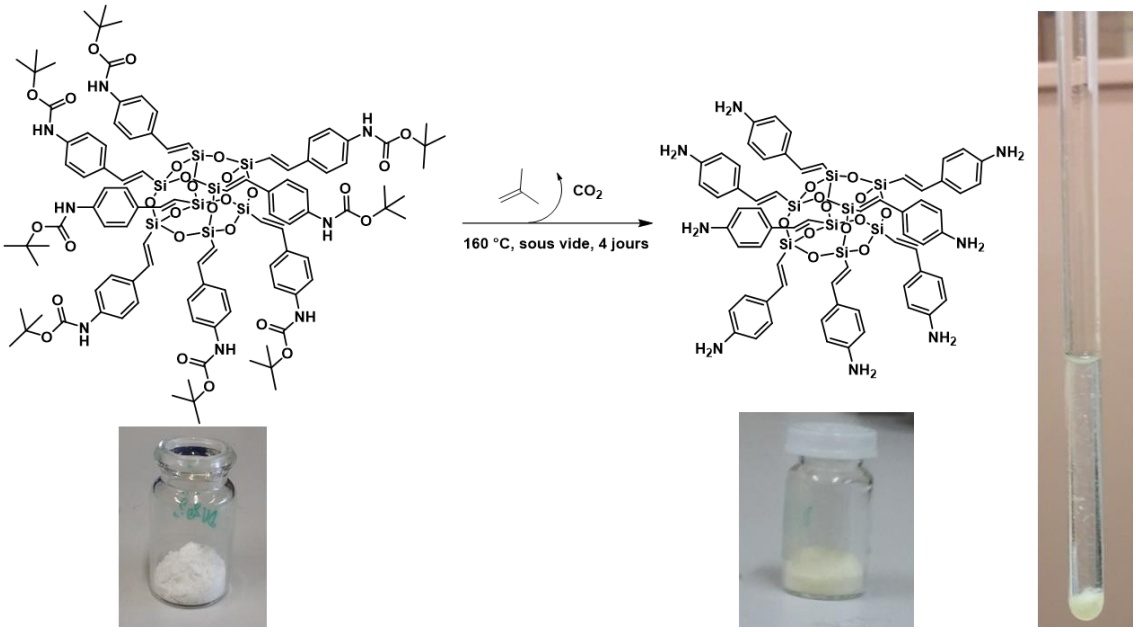



*Schéma 22 :* *Déprotection thermique à 160 °C de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

Au bout de 12h, il persiste 93 % de groupements carbonyles. Nous décidons donc de continuer le suivi. Au bout de 4 jours, 40 % de carbonyles sont encore présents et finalement, entre 7 et 11 jours, la présence de groupements carbonyles se stabilise à 21 % (figure 32). La poudre blanche obtenue est insoluble, et donc nous n'avons toujours pas été capables de confirmer la structure du produit par RMN.

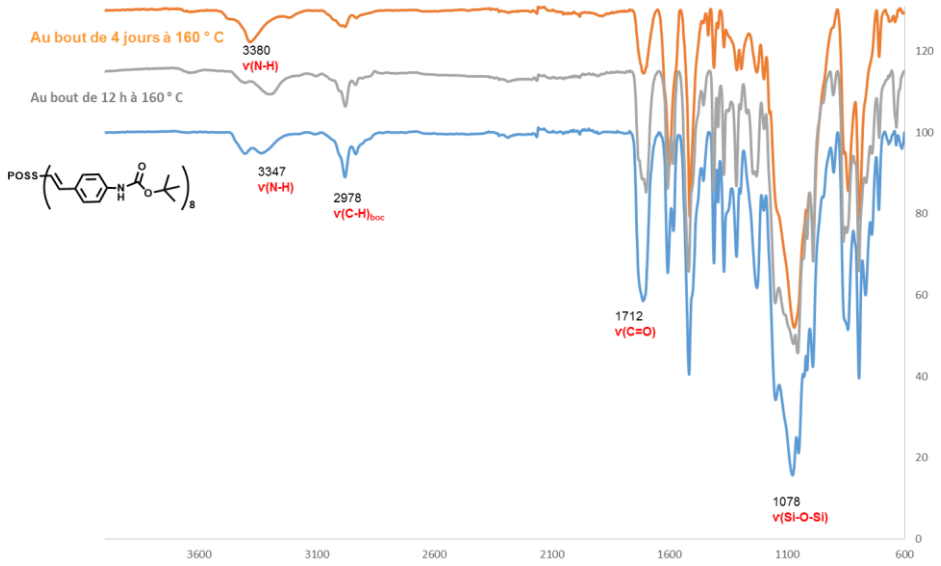



*Figure 32 : Suivi par infrarouge de la décomposition thermique de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS à 160 °C.*

Il semblerait donc qu'il soit possible de libérer la fonction amine par déprotection thermique. Mais le produit obtenu n'est probablement pas stable à haute température, entrainant une dégradation pour former un composé insoluble.

#### iv. Conclusion

Le problème est très probablement lié à la basicité du groupement amine. Le $T_8$ POSS étant sensible en milieu basique, on observe une rapide dégradation du produit. En effet, nous avons vu en introduction de ce chapitre, que la plupart des dérivés amino POSS étaient peu stables, et pouvaient, par ailleurs, porter atteinte à l'intégrité de la structure cube du POSS.

### b. Le précurseur octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS

Il existe d'autres groupements protecteurs pour lesquels la libération de la fonction amine peut avoir lieu dans des conditions neutres, notamment la réaction d'hydrogénation. Nous espérons ainsi obtenir un composé stable assez longtemps pour être caractérisé et pouvoir être un intermédiaire de synthèse.

### i. Synthèse

Nous avons protégé la *para*-vinylaniline par un groupement carboxybenzyle, dans les conditions décrites dans la littérature[101], pour obtenir le *N*Cbz-4-vinyl-aniline. Celui-ci est ensuite engagé dans la réaction de métathèse avec l'octa-vinyl POSS pour obtenir l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS ***(2)*** avec un rendement de 50 % (schéma 23).

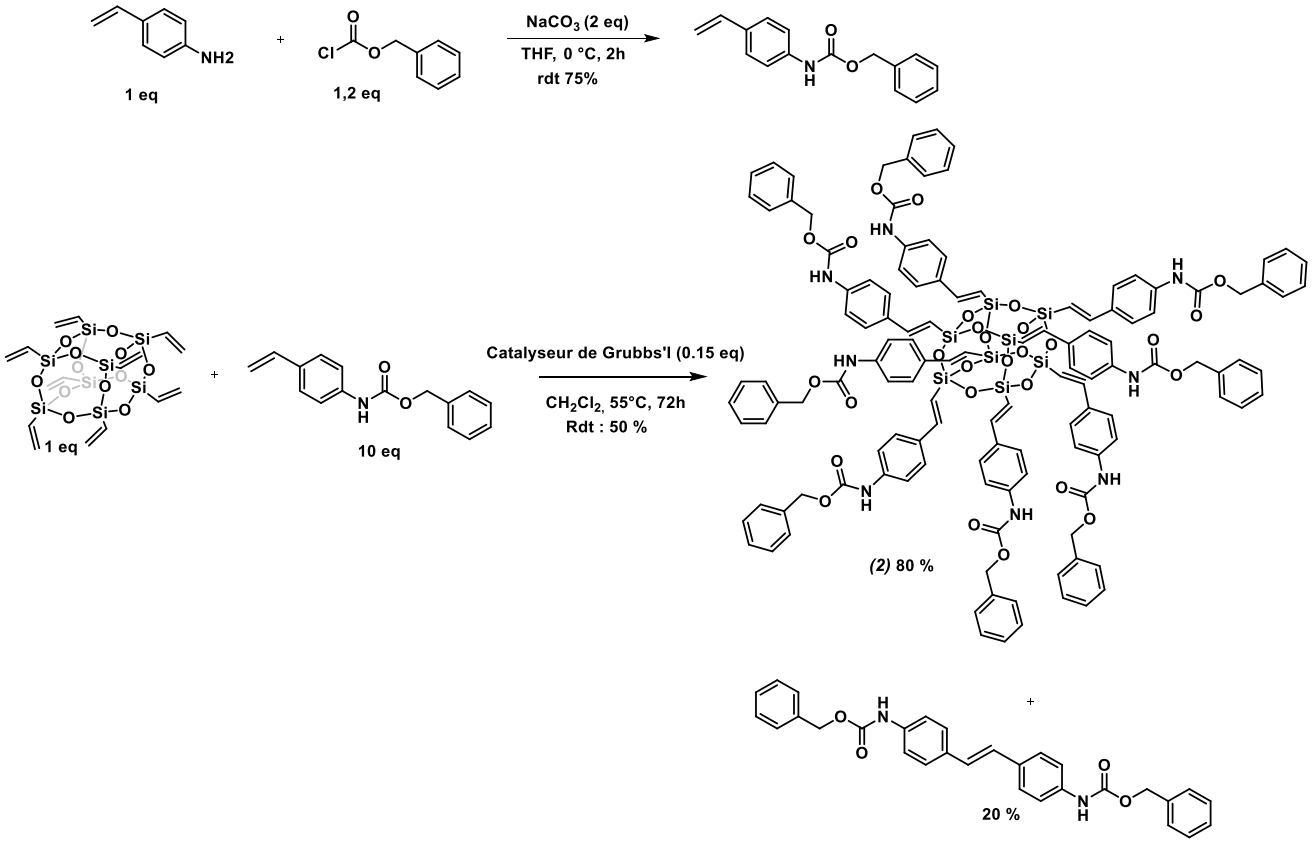



*Schéma 23 : Voie de synthèse de l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS.*

Le rendement de ce composé n'est que de 50 %, car le solide brut est un mélange entre l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS et le produit de l'homocouplage du *N*Cbz-4-vinylaniline. Celui-ci a, par ailleurs, été isolé. C'est une poudre blanche présentant une fluorescence bleue. Lors de la réaction, ce composé, une fois formé, précipite et n'est plus capable de réagir par métathèse. Il est possible de séparer ces

[101] R. S. Prakash, B.M. Trimbak, G.B Ramakrishna, *Tetrahedron,* **2015**, 56, 2067-2070/

deux composés par lavage à l'acétate d'éthyle. La structure de la molécule ***(2)*** a été confirmée par RMN $^{1}H$, $^{13}C$, $^{29}Si$ et par infrarouge.

Ainsi, sur le spectre infrarouge, nous pouvons noter les bandes d'absorptions caractéristiques de la fonction carbonyle à 1712 $cm^{-1}$, de la vibration de la fonction NH à 3304 $cm^{-1}$, ainsi que celle de la vibration de la liaison Si-O-Si à 1084 $cm^{-1}$.

En RMN $^{1}H$, la présence du groupement vinylique est confirmée par deux doublets (J = 19 Hz) : le premier à 6,30 ppm, lié au silicium du cube $T_8$ POSS, et le second à 7,25 ppm. Le singulet à 5,15 ppm correspond au $CH_2$ du groupement benzyle. La présence de l'amine se caractérise par un singulet à 9,95 ppm.

En $^{13}C$, nous pouvons remarquer que, comme dans le cas de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS, les carbones vinyliques ont des résonnances de 115,1 ppm et 149,2 ppm. Le carbone du $CH_2$ benzylique est à 66,4 ppm et le carbone du carbonyle est à 153, 7 ppm.

La RMN du silicium nous montre un seul signal a -77, 5 ppm attribué à une structure $T_3$ [$\underline{Si}(OSi)_3Csp^2$].

Ayant ainsi caractérisé l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS, nous pouvons l'engager dans la libération des fonctions amines, par réaction d'hydrogénation en présence de palladium sur charbon.

### ii. Hydrogénation

L'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS a été mis en solution dans le THF, en présence de palladium sur charbon. L'hydrogène est apporté à pression atmosphérique par un ballon contenant du dihydrogène (schéma 24).

Cette molécule possède 2 sites pouvant être potentiellement réduits : le groupement protecteur Cbz, qui est notre cible, mais aussi la fonction vinylique. Nous pensions que l'encombrement stérique de la molécule permettrait une hydrogénolyse sélective sans hydrogénation de la fonction vinylique. Mais cela n'a pas été le cas : lors de la réaction d'hydrogénation, ces deux sites sont réduits. Ainsi, nous avons libéré toutes les fonctions amines, mais nous avons aussi observé la réduction

quantitative de la fonction vinyle. Cela permet d'obtenir une molécule stable assez de temps pour la caractériser et l'engager dans de nouvelles réactions. Sa stabilité reste cependant modérée, car même en la gardant à -30 °C au congélateur, elle finit par se dégrader au bout de quelques jours.

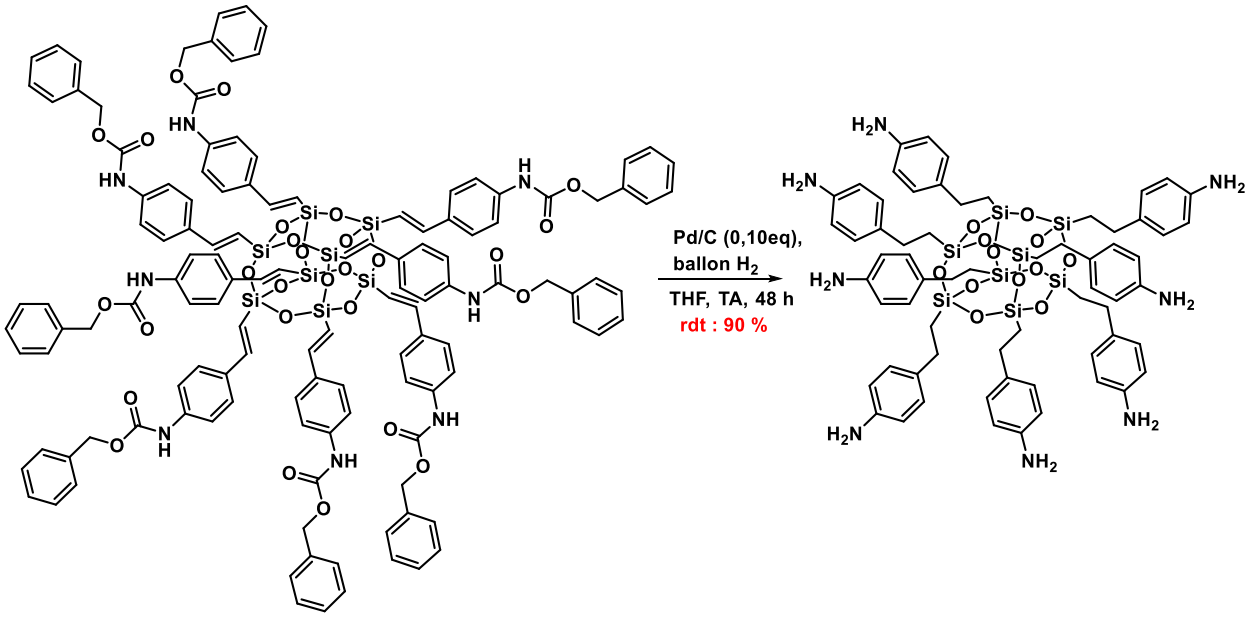



*Schéma 24 : Hydrogénation de l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS **(2)** en octa-(p-amino-phényl-2-éthyl) POSS **(3)**.*

Après la réaction d'hydrogénation, l'octa-(p-amino-phényl-2-éthyl) POSS se présente sous la forme d'une huile visqueuse légèrement jaune.

Le spectre infrarouge montre une bande d'absorption à 3347 $cm^{-1}$ attribuée à la vibration de la liaison NH, celle à 2931 $cm^{-1}$ correspond à la vibration C-H aliphatique et enfin celle à 1083 $cm^{-1}$ est due à la vibration de la liaison Si-O-Si.

Sur le spectre RMN $^1H$, les hydrogènes aromatiques se présentent sous la forme de 2 doublets à 6,85 ppm et 6,45 ppm. Le singulet à 4,77 ppm confirme la présence de l'amine et le massif à 0,84 ppm correspond au $CH_2$ lié au silicium du cœur inorganique. Le second $CH_2$, en α du phénylène, est masqué par le signal du *DMSO-$d_6$*.

Le spectre en carbone 13 confirme la structure.

La RMN du silicium présente un signal fin à - 66,9 ppm en accord avec un environnement $T_3$ du silicium lié à un carbone $sp^3$: [Si$(OSi)_3Csp^3$] Cela confirme que le cœur inorganique est resté intacte et symétrique.

Ainsi, nous avons fait la synthèse d'un dérivé octa-amino POSS. Mais ce composé n'est pas assez stable pour être conservé, même au congélateur. A peine synthétisé, nous l'avons engagé dans différentes réactions.

### c. Réactions du dérivé octa-amino POSS

#### i. Formation d'imine

La formation de composés hydrides imine a été décrite à partir de l'octa(ɣ-aminopropyl) POSS [102], pour des polymérisations, ou la synthèse de réseau tridimensionnel poreux[103],

Dans le chapitre I, nous avons vu que la formation d'imine à partir l'octa(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS et de diamines ne nous a pas permis d'obtenir un matériau organisé et poreux. Nous avons trouvé intéressant de le faire réagir avec l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS (schéma 25).

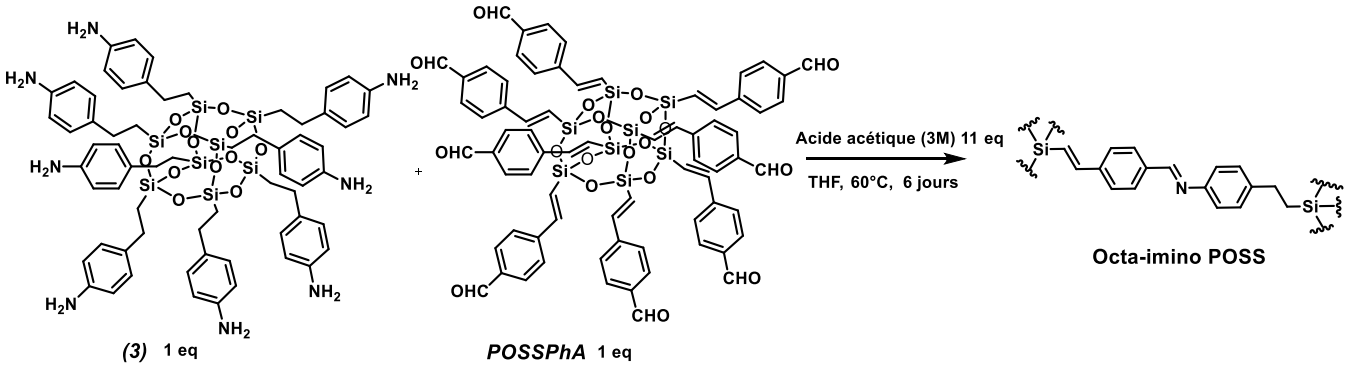



*Schéma 25 : Réaction entre l'octa-(p-styryl-carboxaldéhydel) POSS et l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS.*

Les conditions de réaction diffèrent légèrement de ce que nous avions vu dans le premier chapitre. En effet, nous avons choisi d'utiliser le Tétrahydrofurane comme

[102] M. Janeta, L. John,J. Ejfler, T. Lis, J. Szafert, *Dalton Trans.,* **2016**, 45**,** 12312-12321.
[103] C. Zhang, Y. Leng, P. Jiang, D. Lu, *RSC. Adv.,* **2016**, 6, 57183-57189.

solvant, pour nous assurer que chacun des précurseurs soit totalement en solution. Nous avons ajouté 11 équivalents d'acide acétique.

Le suivi de la réaction se fait par infrarouge, en observant la décroissance de la bande carbonyle. Après 6 jours, le taux de condensation est de 78 %.

Ainsi, la formation de la liaison imine est confirmée par l'apparition d'une bande à 1610 $cm^{-1}$, correspondant à la vibration de la liaison C=N. Mais, à 1692 $cm^{-1}$, la vibration de la liaison C-O de l'octa-(p-styryl-carboxaldéhyde) POSS persiste.

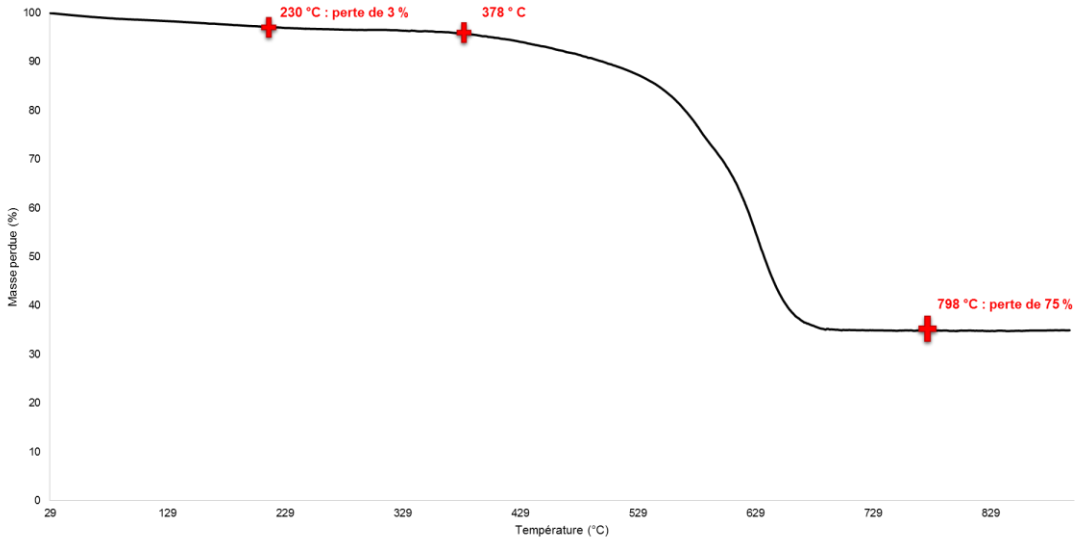



*Figure 33 : Analyse thermogravimétrique sous air, avec une montée en température de 10 °C / min, de 29°C à 900°C du solide octa-imino Poss.*

Nous avons fait l'analyse thermogravimétrique sous air, jusqu'à 900 °C, avec une montée en température de 10°C / min du solide octa-imino POSS (figure 33). Elle montre que celui-ci est stable jusqu'à 378 °C sous air. De plus, il perd 75 % de sa masse lors de l'analyse. Il persiste donc 25 % de produit, qui est la partie inorganique sous forme de $SiO_2$. Nous pouvons remonter jusqu'à son taux de condensation et l'évaluer à 77 %. Cela est en accord avec les données infrarouge (78 %).

Sur le spectre RMN $^{29}Si$ à l'état solide nous observons deux pics d'intensités différentes : le premier a -67 ppm (53 %) et le second a -77 ppm (47 %). Le premier

confirme une structure de type $T_3$ pour un silicium lié à un carbone $Csp^3$. Le second correspond à une structure $T_3$ pour un silicium lié à un carbone $Csp^2$.

L'analyse isotherme d'adsorption-désorption d'azote montre que le solide obtenu n'est pas poreux.

### ii. Formation d'urées.

Parallèlement, nous nous sommes attachés à faire réagir l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS avec différents isocyanates pour former les urées correspondantes. Nous avons choisi deux types d'isocyanates : un dérivé aliphatique, l'octyl-isocyanate, et un dérivé aromatique, l'isocyanate de phényle.

#### 1. Réaction avec l'octyl-isocyanate

Le premier dérivé urée a été obtenu par réaction entre l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS et l'octyl-isocyanate (schéma 26).

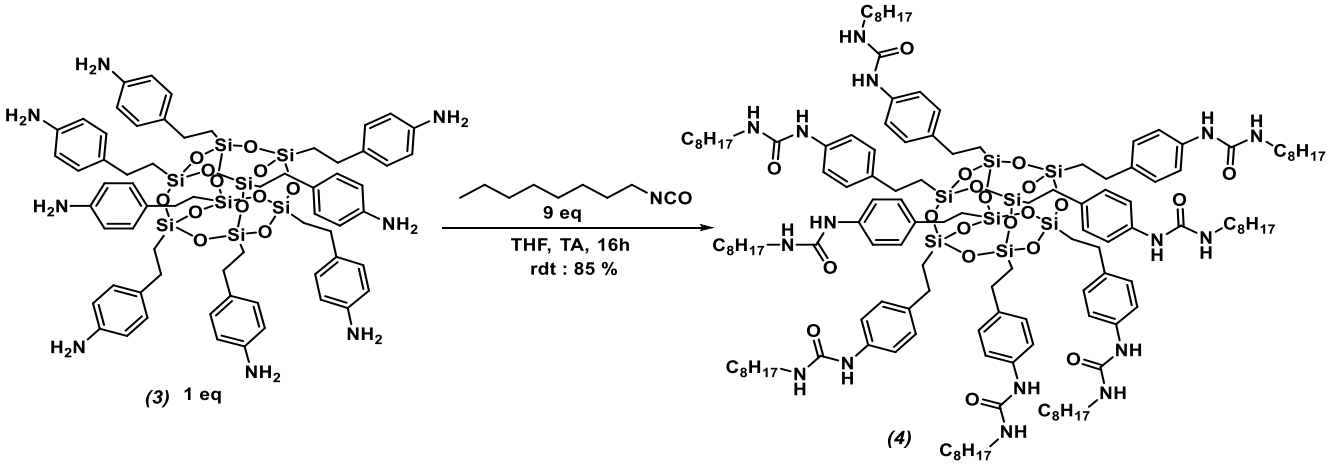



*Schéma 26 : Formation de l'octa-(1-(4-éthylphényl)-3-octylureido) POSS.*

La molécule ***(4)*** est ainsi obtenue avec un rendement de 85 % sous la forme d'un solide jaune. Elle est caractérisée par spectroscopie RMN $^1H$ et infrarouge.

Sur le spectre infrarouge, nous observons la bande d'absorption de la vibration de la liaison NH à 3331 $cm^{-1}$. Celle à 1644 $cm^{-1}$correspond à la bande de la vibration $\nu$CO du carbonyle, et celle à 1552 $cm^{-1}$ est attribuée à la déformation $\delta$NH de l'urée.

L'écart assez important entre ses deux signaux (environ 90 $cm^{-1}$) nous fait supposer que les molécules sont peu associées par liaisons hydrogènes [104]. Cela est probablement dû à l'encombrement stérique induit par la structure POSS et la longue chaîne aliphatique (8 carbones).

En RMN $^1H$ nous pouvons noter la présence de 2 singulets à 8,22 ppm et 5,98 ppm, qui correspondent aux hydrogènes des fonctions amines de l'urée, deux doublets à 7,26 ppm et 7,03 ppm sont les hydrogènes aromatiques.

## 2. Réaction avec l'isocyanate de phényle

Nous avons mis en solution dans le Tétrahydrofurane l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS avec l'isocyanate de phényle pour obtenir l'urée ***(5)*** correspondante avec un rendement de plus de 80 % (schéma 27).

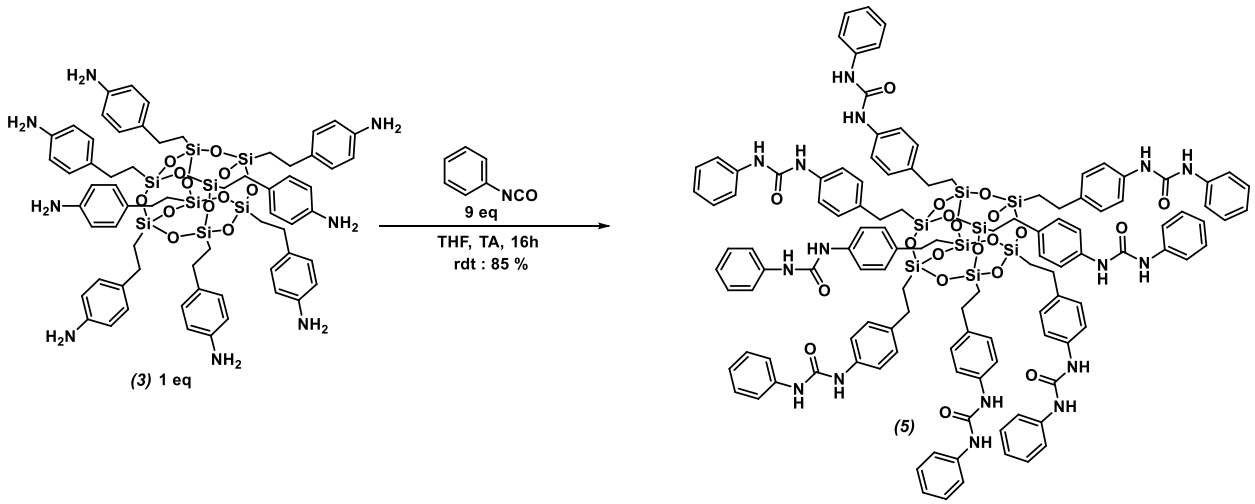



*Schéma 27 : Formation de l'octa-(1-(4-éthylphenyl-3-phenylureido) POSS.*

Comme précédemment, l'obtention du produit a été confirmée par RMN$^1$H et infrarouge.

Le spectre infrarouge montre une bande d'absorptions à 3310 $cm^{-1}$, qui correspond à la vibration de la liaison NH, celle à 1650 $cm^{-1}$ est attribuée à la liaison $\nu$CO du carbonyle et celle à 1541 $cm^{-1}$ correspond à la bande de déformation de la

[104] J. Jadzyn, M. Stockhausen, B. Zywucki; *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 754-757.

liaison δNH à 1541 $cm^{-1}$. L'écart entre ces 2 pics est de 110 $cm^{-1}$. Cela indique que les molécules sont peu associées par liaisons hydrogène104.

Par RMN$^1$H est en accord avec la structure proposée. Deux singulets à 0,93 ppm et 2,64 ppm correspondent aux hydrogènes éthyléniques. Ceux des fonctions amines de l'urée sont pratiquement confondus à 8,53 ppm et 8,55 ppm.

Ainsi, l'octa-(p-amino-phényl-2-éthyl) POSS réagit bien avec différents dérivés isocyanates pour former les urées correspondantes. Ce résultat nous a encouragés à faire la synthèse d'un nouveau matériau bis-Urée $T_8$Poss.

### 3. Réaction avec le *p*-di-isocyanate de phényle.

Nous avons examiné la polycondensation entre un di-isocyanate et l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS (schéma 28).

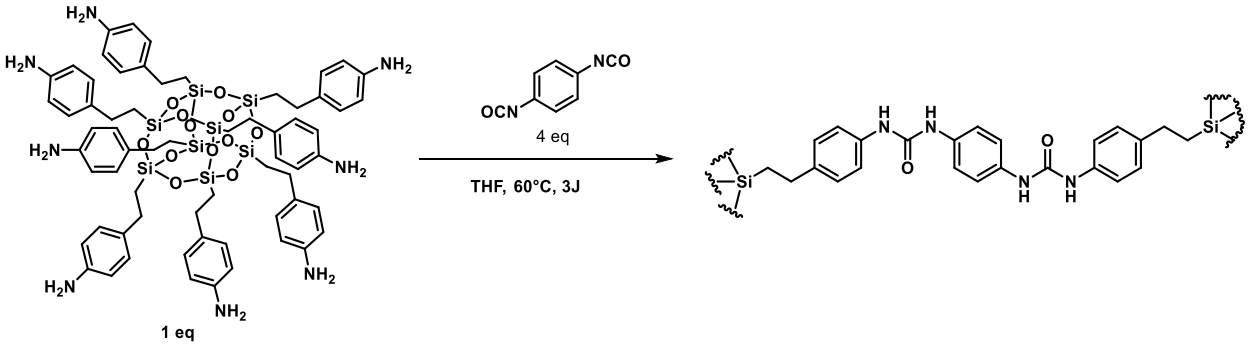



*Schéma 28 : Synthèse du solide Octa-di-ureido POSS .*

Par infrarouge, nous avons pu suivre la formation du matériau, en vérifiant la diminution de la bande d'absorption de l'élongation de la liaison N=C=O (ν(NCO)) à 2239 $cm^{-1}$. La formation de bandes d'absorption à 1661 $cm^{-1}$ et 1532 $cm^{-1}$, correspondent respectivement aux vibrations de la liaison νC=O et de de la δN-H. L'écart entre ces bandes est de 129 $cm^{-1}$, cela montre que dans le solide, il n'y a pratiquement pas d'intéractions par liaisons hydrogène entre l'oxygène du carbonyle et les hydrogènes des fonctions amine des urées.

Le spectre RMN du silicium à l'état solide du composé montre un unique pic à 66,8 ppm. Cela est en accord avec une structure $T_3$ [$Si(OSi)_3Csp^3$] du cube $T_8$ POSS.

L'analyse thermogravimétrique sous air, de 20°C à 900°C, avec une montée en température de 1 °C/ min montre que ce solide est stable thermiquement jusqu'à 120 °C (figure 34).

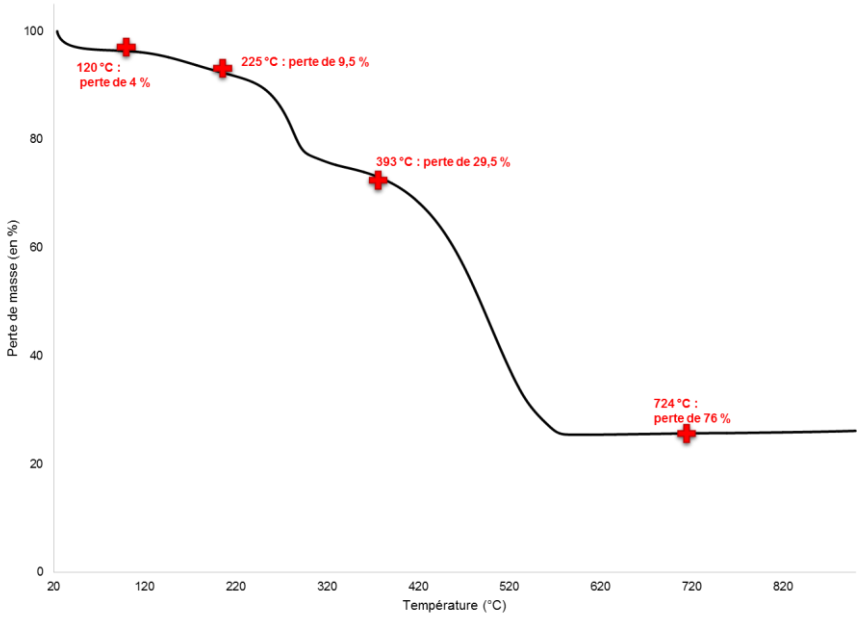



*Figure 34 : Analyse thermogravimétrique sous air, de 20°C à 900°C, avec une montée en température de 1°C/min du solide Octa-di-ureido POSS .*

Grâce à cette analyse, nous pouvons avoir une estimation du taux de condensation. Au-delà de 600 °C, et cela jusqu'à la fin de l'analyse, il persiste 24 % en masse. Cela correspond à la partie inorganique, qui a réagi avec l'oxygène de l'air pour passer de l'état $SiO_{1,5}$ à l'état $SiO_2$. Ainsi, nous pouvons estimer un taux de condensation de 95 %.

Pour finir, nous avons fait l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote. Cela nous a appris que ce solide n'est pas poreux.

### d. Conclusion

Nous avons développé la synthèse de nouveaux précurseurs $T_8$ Poss fonctionnalisés par des groupements amine protégés sous la forme de carbamate : l'octa-(p-BOC-amino β-styryl) POSS et l'octa-(4-NCbz-4-styryl) POSS. Nous avons obtenu l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS, qui est assez stable pour le caractériser et l'engager dans la synthèse de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux.

La déprotection de la fonction amine de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS en milieu acide, ou en condition thermique, n'a pas permis d'isoler l'amine libre. Mais nous avons pu voir qu'il était possible de libérer la fonction amine de l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS par hydrogénation, de façon relativement rapide et efficace, même si l'amine libre se dégrade au bout de quelques jours au congélateur.

L'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS est par ailleurs stable suffisamment longtemps pour le faire réagir avec différents réactifs, par exemple des isocyanates et des aldéhydes. Nous avons réussi à faire la synthèse de nouveaux matériaux, qui, bien que montrant une intéressante stabilité thermique, ne semblent pas poreux.

## III. Assemblage de cubes silsesquioxanes par liaisons hydrogène : synthèse et structure à l'état solide de l'acide octa-(2-(p-carboxyphényl)éthyl) $T_8$ silsesquioxane.

Cette partie fait l'objet d'une publication dans Crystal Engineering Communications reproduite ci-après. (Ref : *CrystEngComm*, **2017**,19, 492-502)

Résumé en français : Dans le document ci-dessous, nous décrivons la synthèse et les caractérisations de nouveaux dérivés POSS : L'octa[2-(p-carboxyphényl)éthyle] silsesquioxane et l'octa[2-(4-carboxy-1,1-biphényle)éthyle] silsesquioxane.

Pour obtenir ces molécules, l'octavinyle POSS est fonctionnalisé par un dérivé styrène dont le groupement acide est protégé sous la forme d'un ester benzylique. L'acide libre est obtenu après hydrogénation de ce précurseur. Lors de cette réaction, la fonction vinyle est aussi réduite.

Ces deux dérivés ont été isolés et caractérisés par spectroscopies infrarouge, RMN $^{1}H$, $^{13}C$ et $^{29}Si$. Notamment, les pics fins obtenus sur les spectres de RMN du Silicium confirment la symétrie et l'intégrité du cube POSS.

Par ailleurs, nous avons obtenu des monocristaux de chacune de ses molécules, nous permettant de confirmer leur structure par diffraction des rayons X.

Ainsi, l'ester benzylique cristallise selon un système triclinique dans le groupe d'espace *P-1*. L'unité asymétrique est décrite par une molécule située sur un centre d'inversion. La rigidité de la fonction vinyle et sa configuration *trans* impose au bras organique une géométrie cubique, dirigée diagonalement par rapport au silicium. Les molécules s'imbriquent les unes par rapport aux autres sans interaction particulière.

L'acide cristallise selon un système triclinique dans le groupe d'espace *P-1*, sa maille élémentaire est décrite par une molécule sur un centre d'inversion. La flexibilité du groupement éthyle permet une orientation linéaire des bras organiques. Celle-ci est dirigée par les liaisons hydrogène entre les dimères d'acides, donnant

ainsi aux molécules une conformation bidimensionnelle. Il est à noter que des molécules de solvant sont piégées au sein de la structure cristalline.

Ainsi, le dérivé acide est très prometteur. De plus, c'est un précurseur de carboxylate de sodium, ce qui nous permet d'envisager de l'engager dans la formation de nouveaux matériaux de type métallo-organo-silsesquioxane capables de s'auto-organiser.

# Hydrogen Bond-Directed Assembly of Silsesquioxanes Cubes: Synthesis and Solid State Structure of Octakis[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] T8 Silsesquioxane Octa-Acid†

**Voisin Doria,[a] Flot David,[b] Van der Lee Arie,[c] Dautel Olivier,[a,]* and Moreau Joel J. E.[a,]***

***Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 200X, Accepted Xth XXXXXXXXX 200X***
***First published on the web Xth XXXXXXXXX 200X***
**DOI: 10.1039/b000000x**

The synthesis of functionalized silsequioxane precursors and its self-assembly to ordered crystalline material through hydrogen bonding is reported. The octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid was synthesised under mild reaction conditions upon hydrogenolysis of a benzyl ester derivative . It is shown to self assemble by formation of carboxylic acid dimers, the presence of eight carboxylic acid functional groups allowed obtaining ordered crystalline silsesquioxane hybrid network. The X-ray crystal structure of both the octa-ester and the octa-acid were determined. The tri-dimensional conformation of the ester provided an interpenetrated compact packing of the molecular building blocks without any specific supramolecular interaction. The bi-dimensional character of the acid and the directionality of the hydrogen bond pattern of a dimer of acid led to the formation of hydrogen-bonded ribbons. Functionalized silsequioxane precursors capable of hydrogen bonding were shown to be of interest to generate nanostructured material through self-organization process. Moreover, the use carboxylic acid groups is interesting not only because of its ability to form both hydrogen bonds and but also because of its ability to form metal carboxylate derivatives that could lead to organised hybrid metal organic silica frameworks.

## Introduction

The synthesis of solids under mild reaction conditions such as the "chimie douce" approach[1,2] allowed the design of a wide variety of useful materials for applications in fields as different as energy, environment, transports, construction or health. Sol-gel chemistry was extended to organosilicon precursors already 25 years ago upon sol-gel hydrolysis condensation of an organic molecule that was functionalized by two or more $Si(OR)_3$. It lead to hybrid organic-inorganic silica based materials which composition, combining organic substructures and siloxane units, is defined at the molecular level.[3,4] Very diverse materials containing organic substructures and silicates units have been reported.[5,6,7] They are amorphous materials that exhibit a variety of specific properties: hydrophobic, surface, catalytic, optical properties…[8,9,10,11,12] They are synthesized under kinetically controlled conditions, this means that the properties of the materials properties are dependent on the reaction conditions during the synthesis.

Therefore on the basis of molecular and supra molecular organic chemistry, new synthetic strategies have been developed to achieve a control the structure of the material at the nanoscale. The use of supra-molecular interactions to provide external templating for the structuration of the porosity,, as first proposed for silica[13,14,1516] was extended to the generation of ordered mesoporous organosilicas.[17,18,19,20] Also the self-assembly properties of organic substructures during the hydrolysis-condensation reactions of organoalkoxysilanes offered the possibility to direct the formation of the hybrid silica network. The generation of layered materials by use of hydrophobic interactions during the hydrolysis condensation of alkyl trialkoxysilanes containing 12-18 carbon atoms in the alkyl groups was first described Kuroda *et al* [21]. Our group developed a route to self-assembled hybrid bridged silsesquioxane by taking advantage of intermolecular hydrogen bonding, hydrophobic or π–π interactions, which assembled the organic fragments and thus directed the hydrolysis and condensation of the alkoxysilyl groups. Organised solids were generated by transcription of the structure of supra molecular assemblies of informed precursors into a solid material.[22,23,24] This approach proved to be useful for example in tuning the optical and charge transport properties of organic materials through the control of the 3-D organisation of the self assembled organic substructures.[25,26] Despite some crystalline self-assembled hybrid bridged silsesquioxane were reported[27,28,29] the medium long-range ordering is most often limited to a lamellar arrangement of the organic substructures and the silica part of the network is essentially amorphous. The synthesis of crystalline silsesquioxane hybrid network still remains a challenge.

The synthesis of crystalline material, particularly metal–organic frameworks (MOFs),[30,31,32,33,34,35] and covalent organic frameworks (COFs)[36,37], using molecular precursors

represents a very attractive route. The group of Kuroda recently reported the construction of regular supra-molecular assembly of cages siloxanes. The spherosilicate building blocks assembled by hydrogen bonding owing to the presence of silanol functional groups.[38] We wanted to explore the controlled assembly of molecular silsesquioxane building blocks as an alternative route to crystalline hybrid materials. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs), (RSiO1.5)n with various organic substituents are easily accessible and organic/inorganic hybrid nanocomposites based on POSS derivatives have attracted considerable interest.[39,40,41,42,43,44,45] The POSS substructure represent a well defined silica substructure, which upon functionnalisation by organic group with self assembly properties could form crystalline hybrid network. We thought that hydrogen-bonding interactions would be appropriate for directing the 3D structure arrangement of hybrid material.[22,38] Here we report the formation of crystalline materials from cage T8 silsequioxanes functionalised with carboxylic acid groups. The supra-molecular assembly of the octa-acid results from the dimerization of the carboxylic acid groups, which act as hydrogen donors and hydrogen acceptors. In the solid state the linear arrangements of the silsesquioxane cubes seems to be directed by hydrogen bonding.

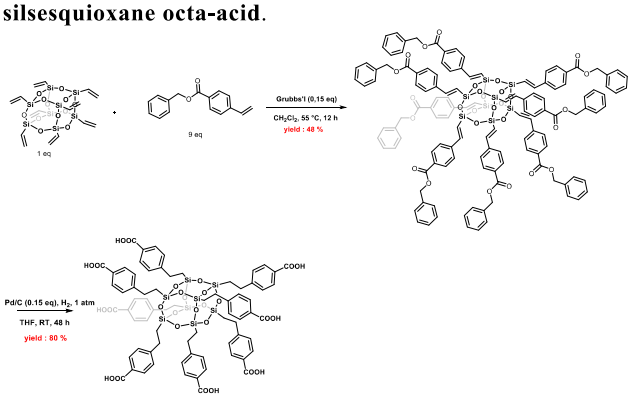
## Results and discussion

### Synthesis of POSS derivatives:

A readily available amino functionalized silsesquioxane such as octa(3-aminopropyl) silsesquioxane[46,47,48] would be of interest as a precursor capable of hydrogen-bonding. However, whereas the compound was easily isolated as the ammonium salt, the free amine derivative was less stable owing to the basicity of the functional group. The neutralization of the salt to the free amine is difficult to accomplish without compromising the silsesquioxane cage structure. We thus decided to explore carboxylic acid derivatives that easily form dimer structure even in solution. Carboxylic acid functionalised silsesquioxanes have been reported upon hydrolysis of cyano derivatives with 9 molar sulphuric acid at 100°C.[49] However the resulting compound was not soluble and solid state $^{29}$Si NMR indicated major T3 substructure with c.a. 2% of T2 substructure meaning that in average the integrity of cube structure could be estimated around 90%. We therefore looked for more mild reaction conditions to generate soluble pure cube derivatives. Various methods have been reported for preparing functionalized silsesquioxane cubes $[RSiO_{3/2}]_8$ particularly for those that are not accessible by the direct synthesis via hydrolytic condensation of $RSiX_3$.[39] The transformation reactions of simple silsesquioxane cubes such as hydridosilsesquioxane $[HSiO_{3/2}]_8$ by hydrosilylation reactions of hydridosilsesquioxane $[HSiO_{3/2}]_8$ requires to achieve quantitative reactions at the eight corner silicon of the cube. Interestingly, the vinyl silsesquioxane[50,51] $[CH_2{=}CHSiO_{3/2}]_8$ was found to undergo easily cross-metathesis reactions to generate substituted derivatives of POSS[52]. The bulky vinyl silsesquioxane cube does not undergo self-metathesis and appeared to be an excellent substrate for cross-metathesis upon reaction with a variety of terminal alkenes. The reaction was stereo selective in most cases leading to the *E*-alkenylene isomers as the major product.[53] However we considered hydrogenation of the vinylidene metathesis products to ethylidene derivatives in order to get a single compound. Moreover, an ethylidene linker could introduce some flexibility in the formation of supra molecular assembly of the free acid.

The octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid was synthesized in two steps from the readily available octa-vinyl silsesquioxane as shown in scheme 1. We first protected the 4-vinyl benzoic acid as the benzyl ester upon reaction with benzyl alcohol in the presence of N-(3-Dimethylaminopropyl)-N′-ethylcarbodiimide hydrochloride and DMAP [54]. It was then reacted with octa-vinyl silsesquioxane in $CH_2Cl_2$ in the presence of Grubbs'I catalyst $[RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$.[55] The octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester was isolated in 75% yield. The $^1$H NMR indicated doublets for the vinyl proton with a J = 19 Hz coupling consistent with an *E*-configuration of the C=C bond. $^{29}$Si NMR showed a sharp singlet at -78.8 ppm consistently with a T3 $[Si(OSi)_3C_{sp2}]$ environment of the eight silicon atoms of the silsesquioxane cube. The ester was then treated by hydrogen at atmospheric pressure in the presence of Pd/C. It allowed both hydrogenolysis of benzyl ester and hydrogenation of the vinylic C=C bonds to give octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid isolated in 80% yield. The octa-acid obtained under neutral reaction condition appeared soluble and quite stable. Its IR spectrum showed the expected very broad $\nu_{OH}$ vibration around 3000 cm$^{-1}$ and $\nu_{C=O}$ vibration at 1683 cm$^{-1}$. Hydrogenation of the C=C double bond was established in $^1$H NMR by the appearance of two new resonances at 0.88 ppm and 2.67 ppm. Also the sharp singlet at -12.79 ppm was consistent with the hydrogenolysis of the ester group to the free acid. The integrity of the silsesquioxane cube structure was shown by a sharp resonance at -67,3 ppm in $^{29}$Si NMR in agreement with T3 $[Si(OSi)_3C_{sp3}]$ environment of the eight silicon atoms.

**Scheme 1.** Synthesis of **octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid**.

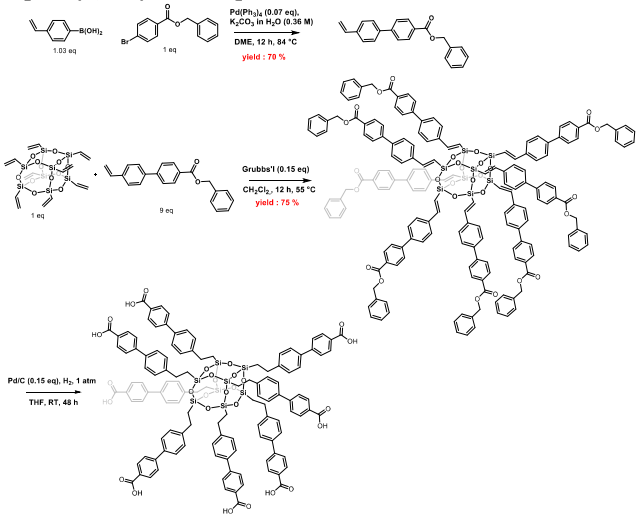



The octa[2-(4-carboxy-1,1'-biphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid was obtained in a similar way (scheme 2). The


This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

benzyl 4-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4'-carboxylate was obtained from p-bromobenzoic acid upon esterification with benzyl alcohol followed by Suzuki coupling with p-styrylboronic acid. It was then reacted as above with octa-vinyl silsesquioxane using Grubbs'I catalyst to give octa[2-(4-carboxy-1,1'-biphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester in 70% yield. Consistently the $^{1}H$ NMR showed a doublet for the vinyl proton with a J = 19 Hz coupling and the $^{29}Si$ NMR with a sharp singlet at -78.3 ppm. As for the phenylene derivative, palladium catalysed hydrogenolysis of the biphenylene ester led to hydrogenation of the vinylic C=C bond to give the octa[2-(4-carboxy-1,1'-biphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid. It showed a sharp singlet at -67.2 ppm in $^{29}Si$ NMR as expected for the T3 $[Si(OSi)_3C_{sp3}]$ environment of the eight silicon atoms of the silsesquioxane cube.

**Scheme 2.** Synthesis of **octa[2-(4-carboxy-1,1'-biphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid**.




## X-Ray crystal structure of POSS derivatives and solid-state assembly through hydrogen bonding

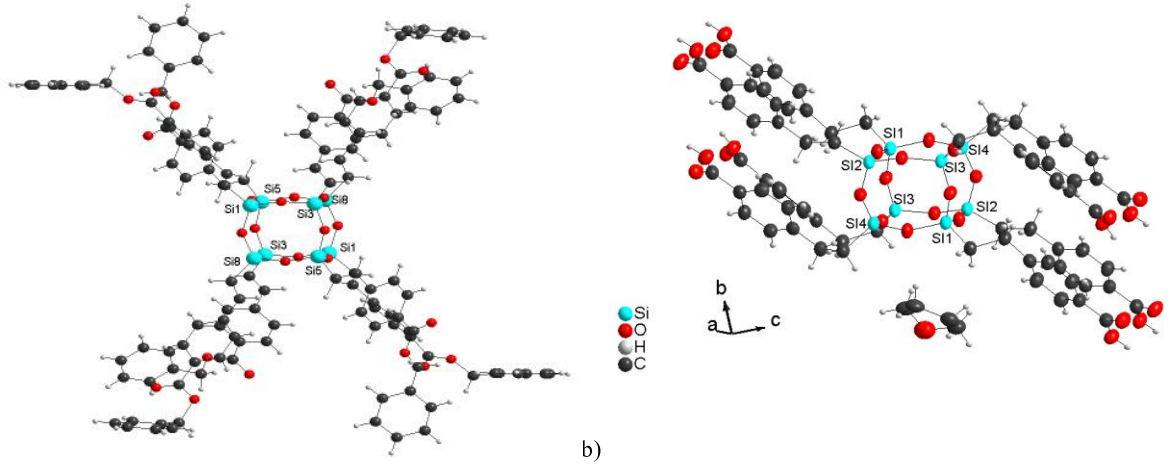
We were interested to study the self assembly properties of the octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid. The presence of eight carboxylic acid functions should lead to a 3D network upon formation of intermolecular dimer structures by hydrogen bonding. Both the octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester and the octa acid formed crystal from THF solutions. We studied the solid-state structure of the two new POSS derivatives for comparison. The ester derivative without self-assembly properties has a rigid vinylene linker between the silsesquioxane cube and the organic; whereas in the acid derivative capable of self-association the ethylene linker is much more flexible and can adapt different conformations. Recrystallization of both the ester and the acid derivatives furnished single crystals suitable for X-Ray diffraction. (Table 1).

**Table 1.** Crystallographic data

| | **Octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester** | **Octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid** |
|---|---|---|
| formula | $C_{128}H_{104}O_{28}Si_8$ | $C_{76}H_{80}O_{29}Si_8$, 0.6753 $C_4H_8O$ |
| formula weight | 2314.84 | 1754.22 |
| crystal system | triclinic | triclinic |
| space group | *P*-1 | *P*-1 |
| *a* (Å) | 13.7763(12) | 10.894(3) |
| *b* (Å) | 16.0926(12) | 12.114(3) |
| *c* (Å) | 17.8036(10) | 15.800(3) |
| *a* (°) | 82.048(5) | 85.936(10) |
| *b* (°) | 72.999(6) | 76.182(9) |
| *γ* (°) | 68.508(8) | 78.08(2) |
| volume (Å$^3$) | 3509.9(2) | 1980.6(8) |
| *Z* | 1 | 1 |
| Cell measurement temperature | 175 | 100 |
| *D* (g/cm$^3$) | 1.095 | 1.471 |
| $R_1$ | 0.0989 | 0.0586 |

Even if, both compounds crystallised on an inversion center in the same *P*-1 space group, their elemental unit exhibited different geometries.(Figure 3)

On the one hand, the rigidity of the vinylene linker in the ester derivative and its *trans* configuration guide the organic pods in a cubic symmetry with the organic substituents radiating diagonally from the Si atoms around the inorganic core.(Figure 3a) This tri-dimensional molecular structure has also been encountered in the octa-styryl silsesquioxane described by Marciniec *et al.*[53] On the other hand, in the case of the acid derivative, the flexibility of the ethylene linker and more importantly the orientation given by the hydrogen bond network result in a rod-like bi-dimensional conformation of the whole molecule with two groups of four podes oriented into two opposite directions. (Figure 3b)




a) b)

**Figure 3.** Asymmetric units of the crystal structures of a) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester and b) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid.

In both cases, the Si-O bond lengths fall in the range 1.60-1.63 Å, as found in other siloxanes.(Table 2)[39] However, the Si-O-Si angles in the POSS core vary significantly within a single molecule (ester or acid). As already observed in the litterature, the Si-O-Si angle fall in the range 138° - 165° (table 2) and the nonbonded Si•••Si distances in the range 3.0 Å - 3.2 Å, (table 3). These wide ranging angles are due to the propensity of many of the structures to deform and adopt conformations that minimize the spaces that would occur in the lattice if they were to point ideally toward the vertices of a cube.

**Table 2.** Bond lengths (Å) and bond angles (deg) in a) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester and octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid (mean values).

| | octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester | octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid |
|---|---|---|
| Si-O | 1.614 | 1.625 |
| Si-O-Si | 158.8 | 163.5 |
| | 149.2 | 142.7 |
| | 138.3 | 141.1 |

**Table 3.** Nonbonded Si•••Si distances (Å) in a) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester and octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid

| octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester | octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid |
|---|---|
| SI1-SI5 = 3.172 | SI2-SI1 = 3.210 |
| SI3-SI8 = 3.174 | SI3-SI4 = 3.209 |
| SI1-SI8 = 3.028 | SI2-SI4 = 3.085 |
| SI3-SI5 = 3.028 | SI3-SI1 = 3.077 |
| SI1-SI3 = 3.095 | SI2-SI3 = 3.069 |
| SI8-SI5 = 3.093 | SI4-SI1 = 3.074 |

The different molecular architectures resulted in distorsion of the molecules. (Table 3) In particular, the inoganic core of the acid derivative is compressed in the direction of the formation of the hydrogen bonded ribbons along the c axis. This is attested by the increase of the Si•••Si distances along the a and b axises and a diminutions along the c axis compared to the ester. The two different molecular conformations resulted in two different types of supramolecular organization.(Figure 4) The tri-dimensional conformation of the ester provided an interpenetrated compact packing of the molecular building blocks without any specific supramolecular interaction. (Figure 4a) The shortest carbon-carbon distances could be observed (C32•••C35 = 3.777 Å and C33•••C36 = 3.760 Å on Figure 5a) between two phenyl rings of two different styryl functions, which are higher than the some of the van der Waals radius of the carbon atoms (3.54 Å) and than the distance expected for pi-pi stacking interaction.[56]

The bidimensional character of the acid and the directionality of the hydrogen bond pattern of a dimer of acid led to the formation of hydrogen-bonded ribbons. (Figure 4b, Figure 5b) Indeed, the octa-acid self-organises through $R^2_2(8)$ hydrogen bond motif according to Etter *et al.* classification[57]. The distance between the different oxygen atoms engaged as hydrogen bond donors and acceptors are in the range of hydrogen-bonded acid dimers (d(D-H…A) = d(O10•••O11) = 2.57(2); d(O12•••O9) = 2.63(2); d(O13•••O8) = 2.64(2); d(O7•••O14) = 2.65 (2)). The ribbons (red and blue on figure 5b) are aligned and the whole structured is stabilised by the inclusion of a molecule of THF (yellow on figure 5b).

The presence of eight carboxylic acid functional groups allowed obtaining ordered silica-based hybrid materials by hydrogen bond-directed assembly of the silsesquioxanes cubes. It provides a soft-chemical approach to crystalline hybrid silica materials.


This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

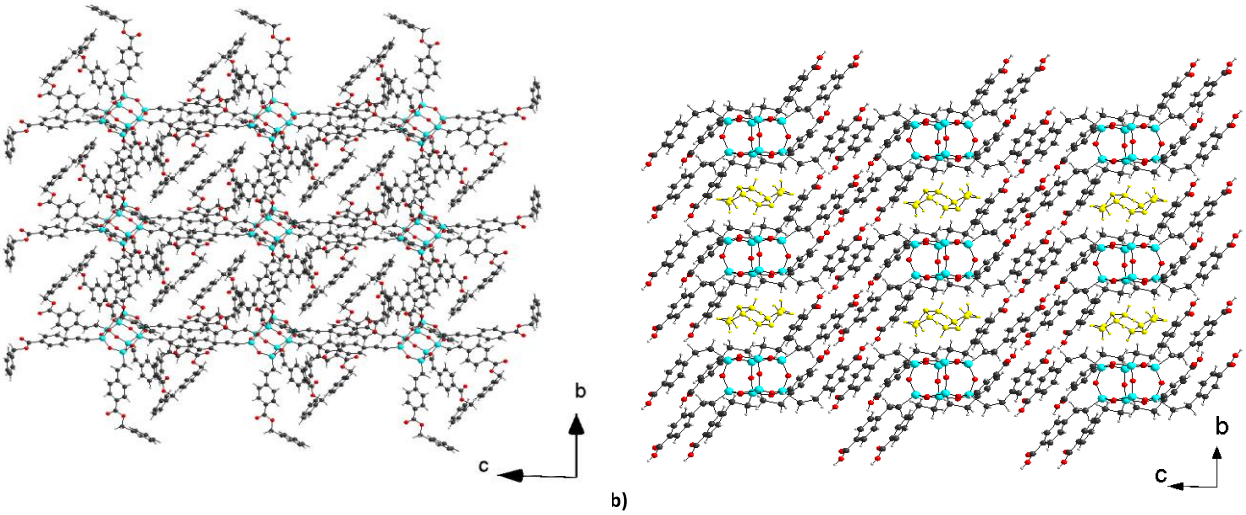



**Figure 4.** Crystal packing of a) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester and b) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid

The ribbons (red and blue on figure 5b) are aligned and the whole structured is stabilised by the inclusion of a molecule of THF (yellow on figure 5b).

The presence of eight carboxylic acid functional groups allowed obtaining ordered silica-based hybrid materials by hydrogen bond-directed assembly of the silsesquioxanes cubes. It provides a soft-chemical approach to crystalline hybrid silica materials.

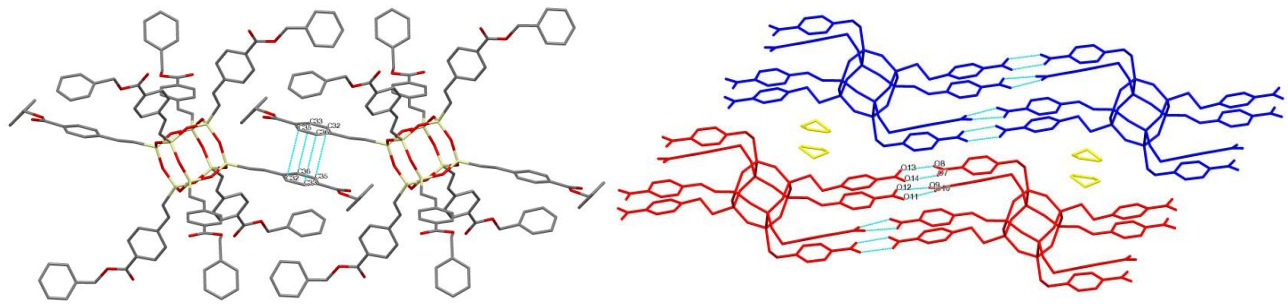
## Conclusions

In conclusion, we have demonstrated the formation of crystalline organosilicas by associating molecularly designed precursors. Silsesquioxane cubes are useful building blocks of hybrid silica based nanomaterials because of the rigid silica framework and their easy functionalization. We reported the synthesis and regular arrangement of silsesquioxane cages through hydrogen bonding. This approach should be quite general and various supramolecular assemblies could be constructed by hydrogen bonding between designed functionalized silsesquioxane cages. It should allow the formation of stable molecular crystals stabilized by hydrogen bonding networks. The use carboxylic acid groups is interesting because of the ability to form both hydrogen bonds and also because of the ability to form metal carboxylate derivatives. It could lead to hybrid metal organic silica frameworks. Moreover the structure and properties of the organic linkers can be varied to reach new organized materials.

## Experimental section

### General:

All chemicals and solvents are of reagent grade. N,N-dimethylformamide, (DMF), and Tetrahydrofuran (THF) were dried under 4Å molecular sieves. Octa-vinyl silsesquioxane was prepared as described in the literature (ref 50), samples were also purchased from Sigma-Aldrich. Nuclear magnetic resonance spectra (NMR) were recorded on a Bruker 400 MHz in deuterated chloroform or dimethylsulfoxyde. IR spectra were done with a Spectrum 100 FT-IR spectrometer from Perkin Elmer.



**a)** **b)**

**Figure 5.** Different contacts present in the structures of a) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester and b) octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid (Hydrogen atoms have been omitted for clarity)

**Synthetic procedures:**

***Benzyl-4(vinylbenzoate)***[58]**.** In a 100 mL round bottom flask under nitrogen, were placed para-vinylbenzoïque acid (7 mmol, 1 eq), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N′-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl) (8,5 mmol, 1,2 eq) and *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) (0,7 mmol, 0,1 eq) in solution in dichloromethane (60 mL). Benzyl alcohol (8,5 mmol, 1,2 eq) was added dropwise. The mixture was stirred and refluxed for 3h. After cooling, it was washed with water (3x20 mL) and the organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvent was then evaporated and the crude product was purified over a column of silica gel (eluent cyclohexane/ diethylether 95/5) to yield a colorless oil (yield 80 %). **$^1$H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8,09 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,47 (m, 4H) ; 7,40 (m, 3 H) ; 6,77 (m, 1H) ; 5,88 (d, 1H, J = 17,6 Hz) ; 5, 41 (d, 1 H, J = 11,2 Hz) ; 5,40 (s, 2 H). **$^{13}$C NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 166,2 (1C) ; 142,1 (1C) ; 136,2 (1C) ; 136,1 (1C) ; 130,1 (2C) ; 129,3 (1C) ; 128,7 (2C) ; 128,3 (1C) ; 128,2 (2C) ; 126, 2 (2C) 116,6 (1C) ; 66,7 (1C).

***4-Bromobenzoate de benzyl***[59]**.** As above, to a solution containing para-bromobenzoic acid (5,5 mmol, 1 eq), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N′-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl) (7,2 mmol, 1,3 eq) and *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) (0,7 mmol, 0,1 eq) in dichloromethane(60 mL) was added drop wise benzyl alcohol (7,9 mmol, 1,4 eq). After addition it was refluxed for 12h, cooled to r.t. and washed with water (3x20 mL). The organic layer was dried over magnesium sulphate and the solvent was removed under vacuum. The crude product was chromatographed on a silica column (eluent cyclohexane/ diéthylether 9/1) to give a colorless solid (yield 70%). **$^1$H NMR**(400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7,92 (d, 2H, J = 8,8 Hz) ; 7,75 (d, 2H, J = 8,8 Hz) ; 7,47 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7, 40 (m, 3H) ; 5,35 (s, 1H). **$^{13}$C NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 164,9(1C) ; 131,9 (2C) ; 131,2 (2C) ; 128,7 (1C) ; 128,5 (2C) ; 128,2 (1C) ; 128,1 (2C) ; 127,5 (1C) ; 66,5 (1C).

***Benzyl 4′-vinyl-[1,1′-biphenyl]-4-carboxylate:*** As above in a 100 mL round bottom flask under nitrogen, was placed a solution of 4-vinylphenylboronic acid (4,3 mmol), benzyl 4-bromobenzoate (4,1 mmol) in dimethoxyethane (30 mL). After 20mn an aqueous solution of potassium carbonate (3 mol eq in 34 mL of water) was added, followed by tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0,07 mmol). The mixture was refluxed for 12h. The solvent was then removed under vacuum and the remaining aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulphate. After removal of the solvent, the crude product was purified over a silica column (eluent cyclohexane/dichloromethane : 6/4). The pure product was obtained as a colorless solid (yield 70%). **$^1$H NMR** (400 MHz, DMSO *d-6*)) δ (ppm) : 8,06 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,85 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,73 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,60 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,48 (d, 2H, J = 7,2 Hz) ; 7,40 (m, 3H) ; 6,79 (m, 1H), 5,92 (d, 1H, J = 17,6 Hz) ; 5,38 (s, 2H) ; 5,32 (d, 1H, J = 10,8 Hz). **$^{13}$C NMR** (400 MHz, DMSO *d-6*)) δ (ppm) : 165,9 (1C) ; 144,8 (1C) ; 138,6 (1C) ; 137,7 (2C) ; 136,7 (1C) ; 136,5 (1C) ; 130,4 (2C) ; 129,0 (2C) ; 128,9 (1C) ; 128,6 (1C) ; 128,4 (2C) ; 127,7 (2C) ; 127,3 (2C) ; 127,3 (2C) ; 115,6 (1C)

*Metathesis reactions:*

In a round bottom flask under nitrogen, was placed a solution of octa-vinyl T8 (0,8 mmol, 1 eq), the functionalized styrene derivative (7,2 mmol, 9 eq) and the benzylidène-bis(tricyclohexylphosphine) dichlororuthénium : [$RuCl_2$(=CHPh)($PCy_3$)$_2$] Grubbs'I catalyst (0,18 mmol, 0,15 eq) in 60 mL of dichloromethane. The mixture was stirred at 55 °C for 12h. The advancement of the reaction was followed by $^1$H NMR.

***Octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester.*** The crude mixture was poured in 150 mL of methanol. The white precipitate was dissolved in the minimum quantity of dichloromethane. It was chromatographed on a silica gel column (eluent cyclohexane / dichlorométhane (2/8). A colorless solid was isolated and recrystallized from a mixture of dichloromethane/cyclohexane to give octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester (yield 48 %). Mp: 115°C; **IR spetrum** (ATR) ν ($cm^{-1}$) : 3066, 3034, 2998, 2936, 2851, 1714, 1605, 1567, 1498, 1455, 1410, 1375, 1269, 1221, 1202, 1159, 1076, 1015, 990, 913, 836, 830, 829, 748, 695, 654; **$^1$H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8,07 (d, 2 H, J = 8 Hz) ; 7,55 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,40 (m, 6 H) ; 6,43 (d, 1 H, J = 19,2 Hz) ; 5, 38 (s, 2H); **$^{13}$C NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 166,0 (1C) ; 148,4 (1C) ; 141,3 (1C) ; 136,0 (1C) ; 130,5 (1C) ; 130,2 (2C) ; 128,7 (2C) ; 128,4 (1C) ; 128,3 (2C) ; 126,9 (2C) ; 120,0 (1C) ; 66,9 (1C). **$^{29}$Si NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : - 78, 8. **Analysis :** *calc.* : % C : 66;41 % H : 4,53 ; % ; found: % C : 66;26 ; % H : 4,54.

***Octa[2-(4-carboxy-1,1'-biphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl.*** As above, the crude product was obtained as a white precipitate upon pouring the crude reaction mixture in 150 mL of methanol. It was purified by column chromatography (silica column, eluent cyclohexane / dichloromethane (2/8). The colorless solid, which was collected, was recrystallized from a mixture of solvents (dichlorométhane/cyclohéxane), in a 75 % yield. Mp: 180°C; **IR spectrum** (ATR) ν ($cm^{-1}$) : 3031, 2926, 2851, 1714,1606, 1575, 1555, 1523, 1495, 1455, 1421, 1379, 1376, 1266, 1203, 1158, 1076, 989, 988, 912, 831, 830, 798, 765, 700, 695. **$^1$H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8,16 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,65 (m, 6 H) ; 7,40 (m, 6 H) ; 6,35 (d, 1 H, J = 19,2 Hz) ; 5, 42 (s, 2H). **$^{13}$C NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 166,3 (1C) ; 148,6 (1C) ; 144,9 (1C) ; 140,5 (1C) ; 137,2 (1C) ; 136,1 (1C) ; 130,3 (2C) ; 129,2 (1C) ; 128,7 (4C) ; 128,3 (1C) ; 128,2 (2C) ; 127,6 (2C) ; 126,9 (2C) ; 118,0 (1C) ; 66,9 (1C). **$^{29}$Si NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : - 78, 3. **Analysis :** *calc.* : % C : 72,30 % H : 4,69 ; % ; *found* : % C : 70,63 % H : 4,64.

*Hydrogenation reactions:*

The above POSS benzylesters derivatives (0, 18 mmol, 1 eq) were dissolved in 150 mL of THF. The catalyst 10% Pd/C (0, 02 mmol, 0,10 eq) was added and the solution was stirred vigorously. The flask was then connected to a hydrogen balloon and stirred for 48h. The advancement of the reaction was followed by $^1$H NMR.

The catalyst was then removed by filtration and the solvent was removed. The crude product was obtained as highly viscous


This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

colorless oil. It was soluble in THF and recrystallized from a THF/heptane mixture.

***Octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid.*** The compound was obtained as a colorless powder (yield 80%). Mp: 280°C (decomposition); **IR spectrum** (ATR) ν ($cm^{-1}$): 2886, 2658, 2529, 1683, 1610, 1603, 1514, 1420, 1297, 1288, 1081, 1017, 939, 837, 803, 797, 751, 695. **$^{1}$H NMR** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm): 12,79 (s, 1H); 7,85 (d, 2 H, J = 8,2 Hz) ; 7,31 (d, 2 H, J = 8,2 Hz); 2,67 (m, 2 H); 0,88 (m, 2 H). **$^{13}$C NMR** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 167,7 (1C), 148,9 (1C), 129,8 (2C) ; 128,9 (1C), 128,5 (2C) ; 28, 8 (1C) ; 12,9 (1C). **$^{29}$Si NMR** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : - 67, 3. **Analysis:** *calc.* : % C : 53,71 ; % H : 4,51 ; *found* : % C : 53,56 ; % H : 4,57.

***Octa[2-(4-carboxy-1,1'-biphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid*** **IR spectrum** (ATR) ν ($cm^{-1}$): 2891, 2680, 2544, 1777, 1707, 1681, 1607, 1578, 1527, 1498, 1447, 1427, 1302, 1289, 1083, 1005, 822, 814, 769, 694. **$^{1}$H NMR** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 12,96 (s, 1H) ; 7,95 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,64 (d, 2H, J = 8 Hz); 7,51 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,22 (d, 2H, J = 8 Hz) ; 2,66 (m, 2H); 0,91 (m, 2H). **$^{29}$Si NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): - 67, 2

**Crystal preparation and X-ray diffraction:**

**a) Octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-benzyl ester**

The octa-ester was dissolved in a minimum of tetrahydrofuran in a test-tube and placed in a schlenk tube containing another test-tube filed with hexane. Crystals were grown by slow diffusion of hexane vapours at room temperature. **X-ray structure determination.** Crystal evaluation and data collection were performed on a Rigaku Oxford-Diffraction Gemini-S diffractometer with sealed-tube Mo-*K*a radiation using the *CrysAlis Pro* program[60]. The same program was used for the integration of the data using default parameters, for the empirical absorption correction using spherical harmonics employing symmetry-equivalent and redundant data, and the correction for Lorentz and polarization effects. The crystal structure was solved using the *ab-initio* iterative charge flipping method with parameters described elsewhere[61] using the *Superflip* program[62,63] and it was refined using full-matrix least-squares procedures as implemented in *CRYSTALS*[64] on all independent reflections with $I>2s(I)$.

Although of reasonable size, the diffracting power of this crystal was rather low. Beyond 0.9 Å there was no significant diffraction spots anymore and therefore it was decided to cut the data at 0.9 Å for refinement. In order to regularize the geometry of some phenyl rings distance restraints were used and one phenyl ring was refined as a rigid body. The solvent molecules, probably two, were heavily disordered and the Squeeze procedure as implemented in PLATON[65] was used to take into account their contribution to the diffracted signal. The squeezed volume was 902 $Å^3$ and the number of solvent electrons 196 per unit cell.

The H atoms were all located in a difference map, but repositioned geometrically. They were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C---H in the range 0.93-0.98 Å) and $U_{iso}$(H) (in the range 1.2-1.5 times $U_{eq}$ of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints[66]. Crystal data - formula: $C_{128}H_{104}O_{28}Si_8$, moiety: $C_{128}H_{104}O_{28}Si_8$, $T$ = 175 K, $M_r$ = 2314.84 $gmol^{-1}$, crystal size = 0.15x0.23x0.31 $mm^3$, triclinic, spacegroup $P$-1, $a$ = 13.7763(12) Å, $b$ = 16.0926(12) Å, $c$ = 17.8036(10) Å, $\alpha$ = 82.048(5)º, $\beta$ = 72.999(6)º, $\gamma$ = 68.508(8)º, $V$ = 3509.9(2) $Å^3$, $Z$ = 1, $\rho_{calcd}$ = 1.095 $gcm^{-3}$, $\mu$ = 0.140 $mm^{-1}$, $\Theta_{max}$ = 27.861º, experimental resolution = 0.88 Å, 13712 reflections measured, 13712 unique, 7005 with $I>2\sigma(I)$, $R_{int}$ = 0.041, $<\sigma(I)/I>$ = 0.0587, 697 refined parameters, $R_1(I>2\sigma(I))$ = 0.0989, $wR_2(I>2\sigma(I))$ = 0.1254, $R_1$(all data) = 0.1262, $wR_2$(all data) = 0.1518, GOF = 1.1368, $\Delta\rho$(min/max) = -0.63/1.10 $eÅ^{-3}$.

**b) Octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid**

Crystals of the octa-acid were grown by slow evaporation of a tetrahydrofuran solution. **X-ray structure determination.** *Data collection*. Because of the small crystal volume and small scattering power, synchrotron radiation was required for structure determination. Microdiffraction patterns were recorded at the ID23-2 structural biology microfocus beamline (European Synchrotron Radiation Facility – ESRF, Grenoble) where the beam is focussed down to approximately 8 µm in diameter.[67] Each sample was mounted on a nylon loop embedded with Paratone oil from Hampton Research (Figure 6). Several crystals were tested to select a single crystal of suitable quality for data collection. The best acid crystal was approximately 60x20x5 $µm^3$. Data were collected by the oscillation technique using a two-dimensional pixel detector (DECTRIS Pilatus3 2M; ~253.7x288.8 $mm^2$, 1475 x 1679 pixels and a pixel size of 0.172 x 0.172 $µm^2$). The measurements were carried out at a fixed temperature of 100 (2) K using an Oxford 700 Cryostream device. **X-ray diffraction**. *Structure Solution and Refinement***.** The frames were indexed and the reflections integrated using the XDS software suite.[68] Each reflection intensity was corrected from the action of intensity loss due to air absorption. XDS (in the CORRECT step) applies Lorentz and polarization factors as well as factors which partially compensate from damage and absorption effects to intensities and standard deviations of all reflections. These factors were determined from many symmetry-equivalent reflections usually found in the data images such that their integrated intensities become as similar as possible. Therefore, due to the small scattering volume of the crystal, absorption effects due to the crystal itself are expected to be very weak.

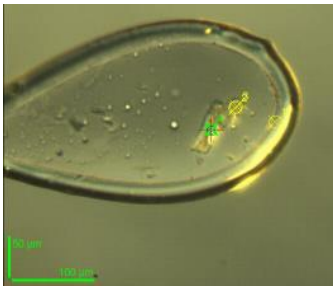


**Figure 6.** Cristal of **octa[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] silsesquioxane octa-acid** mounted on a nylon loop embedded with Paratone oil from Hampton Research.

The crystal structure of the non-hydrogen atoms was determined by direct methods using SHELXS97.[69] Refinement was carried out with SHELXL97. After a few least-squares cycles, anisotropic displacement parameters were employed on all Si, O and C atoms. The hydrogen atoms were placed in idealized positions with C-H = 0.95 Å during the refinement. Rings were refined without any constraints. SHELXS97 and SHELXL97 were used through the WinGX Graphical User Interface.[70]
**Crystal data for octa-acid**: $C_{76}H_{80}O_{29}Si_8$, 0.6753 $C_4H_8O$ triclinic, *P*-1 (no.2), a = 10.894(3) Å, b = 12.114(3) Å, c = 15.800(3) Å, α = 85.936(10)°, β = 76.182(9)°, γ = 78.08(2)°, V = 1980.6 (8) Å$^3$, T = 100(2) K, $R_1$ = 0.0586 for 4132 independent observed reflections [F > 4σ(Fo)], S = 1.026. Data collection: φ scans, 0.3° oscillation range, 1 pass of 0.04 s exposure time per image, 1200 images, λ = 0.8729 Å, 7/8 multibunch mode.

**Acknowledgment.** This study was funded by ANR : "projet blanc ANR-13-BS07-0004 - **CrystOS**". The authors gratefully acknowledge financial support from the "Ministère de la Recherche" and the CNRS. We acknowledge the allocation of beam time for the experiment at the ID23-2 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility–ESRF, Grenoble.

## Notes and references

[a] *Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Laboratoire AM2N, UMR CNRS 5253, ENSCM 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5 (France)*
joel.moreau@enscm.fr, olivier.dautel@enscm.fr
[b] *ESRF—The European Synchrotron 71, Avenue des Martyrs Grenoble (France)*
[c] *Institut Européen des Membranes, CNRS UMR 5635, Université de Montpellier, Place E. Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5 (France)*
† CCDC 1508340 and CCDC 1509522 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

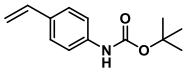
[1] J. Livage. *Chemica Scripta,* 1988, **28**, 9-13.
[2] J. Rouxel, *Chemica Scripta,* 1988, **28**, 33-40
3 K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.,* 1992, **114**, 6700-6710.
[4] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.,* 1992, **4**, 1217-1224.
[5] D. A. Loy, K. J Shea, *Chem. Rev.,* 1995, **95**, 1431-1442; Shea, K. J.;
[6] D. A. Loy, *Chem. Mater.,* 2001, **13**, 3306-3319.
[7] K. J. Shea, J. J. E. Moreau, R. J. P. Corriu, D. A. Loy, B. Boury, *Functional Hybrid Materials*, Gómez-Romero, P.; Sanchez, C., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 50-85 and references therein.
[8] U. Schubert, *New J. Chem.,* 1994, **18**, 1049-1058.
[9] M. Choi, K. J. Shea, *Plastics Engineering (New York)* 1998, **49**, 437-480.
[10] J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Coord. Chem. Rev.,* 1998, **178–180**, *Part 2* (0), 1073-1084;
[11] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 2155-2174;
[12] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 1376-1398.
[13] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* 1990, **63**, 988-992.
[14] J.S. Beck, Patent USA N° 5057296, 1991.
[15] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.,* 1992, **114**, 10834-10843.
[16] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature,* 1992, **359**, 710-712
[17] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.,* 1999, **121**, 9611-9614.
[18] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.,* 1999, **11**, 3302-3308.
[19] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature,* 1999, **402** , 867-871.
[20] Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.,* 2000, **122**, 5258-5261.
[21] A. Shimojima, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 2847-2853.
[22] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *J. Am. Chem. Soc.,* 2001, **123**, 1509-1510.
[23] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *J. Am. Chem. Soc.,* 2001, **123** , 7957-7958.
[24] A. Zamboulis, O.J. Dautel, J.J.E. Moreau « Synthetic Self Assembly Strategies and Methods » Chapter 4 in *The Sol-Gel Handbook, Editors*: Prof. David Levy and Dr. Marcos Zayat ; Wiley VCH 2015, 121-154 and references therein.
[25] O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J.-P. Lère-Porte, J.-P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.,* 2006, **128**, 4892-4901.
[26] Sallenave, X.; Dautel, O. J.; Wantz, G.; Valvin, P.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E., *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**, 404-410.
[27] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature,* 2002, **416**, 304-307.
[28] J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *Angew. Chem., Int. Ed.,* 2004, **43**, 203-206;
[29] P. Dieudonné, M. Wong Chi Man, B. P. Pichon, L. Vellutini, J.-L. Bantignies, C. Blanc, G. Creff, S. Finet, J.-L. Sauvajol, C. Bied, J. J. E. Moreau, *Small,* 2009, **5**, 503-510
[30] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature,* 2003, **423**, 705-714.
[31] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334-2375.
[32] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre and F. Millange, *Acc. Chem. Res.,* 2005, **38**, 217-225.
[33] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.,* 2005, **38**, 176-182.
[34] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.,* 2008, **37**, 191-214.
[35] O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.,* 2010, **43**, 1166-1175.
[36] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science,* 2005, **310**, 1166-1170.
[37] H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.,* 2009, 25, 8876-8877.
[38] N. Sato, Y. Kuroda, T. Abe, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Chem. Commun.,* 2015, **51**, 11034-11037
[39] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1409-1430.
[40] J. Choi, S. G. Kim and R. M. Laine, *Macromolecules*, 2004, **37**, 99-109
[41] J. Choi, A. F. Yee and R. M. Laine, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3267-3276.
[42] R. Tamaki, J. Choi and R. M. Laine, *Chem. Mater.,* 2003, **15**, 793-797.
[43] A. R. Bassindale, Z. Liu, I. A. MacKinnon, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Horton and M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.,* 2003, 2945-2949.
[44] R. M. Laine, M. F. Roll, Macromolecules, 2011, **44**, 1073–1109.
[45] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem Rev*, 2010, 2081-2173.
[46] F. J. Feher and K. D. Wyndham, *Chem. Commun.,* 1998, 323-324.
[47] M.-C. Gravel, C. Zhang, M. Dinderman and R. M. Laine, *Appl. Organometal. Chem.,* 1999, **13**, 329–336.
[48] Z. Zhang, G. Liang and T. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.,* 2007, **103**, 2608; Yoshiro Kaneko, Miki Shoirikia and Tomonobu Mizumo *J. Mater. Chem.,* 2012, **22**, 14475–14478.
[49] A. Boullanger, G. Gracy, N. Bibent, S. Devautour-Vinot, S. Clément, and A. Mehdi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 143–150.
[50] M. G. Voronkov, T. N. Martynova, R. G. Mirskov and V. I. Belyi, *Zh. Obshch. Khim.,* 1979, **49**, 1522.


This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

[51] T. N. Martynova and V. P. Korchkov, *Zh. Obshch. Khim.,* 1982, **52**, 1585.
[52] Frank J. Feher, Daravong Soulivong, Andrew G. Eklund and Kevin D. Wyndham, *Chem. Commun.,* 1997, 1185-1186.
[53] Y.Itami, B.Marciniec, and M.Kubicki *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 1239-1248.
[54] T. Ikawa, H. Sajiki, K.Hirota, *Tetrahedron,* 2005, **61**, 2217–2231.
[55] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller and R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2039-2041.
[56] C.R. Martinez, B. L. Iverson, *Chemical Science* 2012, **3**, 2191–2201.
[57] M. C. Etter, J.C.; Macdonald, J. Bernstein, *Act Cryst.,* 1990**, B46**, 256-262.
[58] I. Takashi, S. Hironao, H. Kosaku ; *Tetrahedron,* 2005, **61**, 2217–2231.
[59] L. Lu Lin,L. Yi, D. Wenting, D. Wei-Ping; *Tetrahedron Lett.,* 2010, **51**, 3571–3574.
[60] CrysAlis$^{Pro}$ Rigaku Oxford Diffraction Technologies, England 2012.
[61] A. van der Lee, *J. Appl. Crystallogr.,* 2013, **46**, 1306-1315.
[62] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.,* 2007, **40,** 786-790.
[63] R. W. W. Hooft, L. H. Straver and A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, 2008, **41**, 96-103.
[64] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, D. J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.,* 2003, **36,** 1487-1487.
[65] A.L. Spek, *Acta Cryst.,* 2009, **D*65*,** 148-155.
[66] R. I. Cooper, A. L. Thompson, & D. J. Watkin. *J. Appl. Crystallogr.,* 2010, **46,** 1100-1107.
[67] D. Flot, T. Mairs, T. Giraud, M. Guijarro, M, Lesourd, V. Rey, D. van Brussel, C. Morawe, C. Borel, O. Hignette, J. Chavanne, D. Nurizzo, S McSweeney and E. J. Mitchell, *Synchrotron Rad.,* 2010, **17**, 107-118.
[68] W. Kabsch, *Acta Cryst.*, 2010, ***D66***, 125-132
[69] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst*., 2008, ***A64***, 112-122
[70] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.

# IV. Partie expérimentale

➢ ***p-(tert-butoxycarbonylamino)styrene[105] :***



$C_{13}H_{17}NO_2$

219, 28 g.mol$^{-1}$

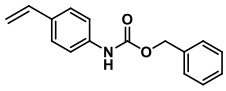
Dans un bicol de 100 mL, muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, préalablement séché et purgé au $N_2$, sont dissouts dans du THF anhydre (80 mL) du 4-aminostyrene (9.5 mmol, 1 eq) et le di-tert-butyl dicarbonate (11 mmol, 1.13 eq). La réaction se fait à reflux, pendant 12 h. Le solvant est ensuite évaporé, le solide brut est alors dissout dans un minimum de dichlorométhane puis est lavé à l'eau. La phase organique est séchée au sulfate de magnésium anhydride, le solvant est évaporé.

Le produit est récupéré après une purification par chromatographie sur colonne de silice (l'éluant est un mélange 5 / 5 de dichlorométhane / cyclohexane). Il se présente sous la forme d'un solide blanc et est obtenu avec un rendement de 85 %.

**RMN $^1$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 6,65 (m, 1 H) ; 6,47 (bp, 1H) ; 5,65 (d, 1 H, J = 17,6 Hz) ; 5,16 (d, 1 H, J = 10,8 Hz), 1,52 (s, 9 H).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 152,7 (1C) ; 138 (1C) ; 136,2 (1C) ; 132,5 (1C) ; 126, 9 (2C) ; 118,5 (1C) ; 112,4 (2C) ; 80,6 (1C) ; 28,4 (3C).

➢ ***NCbz-4-vinylaniline[106] :***



$C_{16}H_{15}NO_2$

253,11 g.mol$^{-1}$

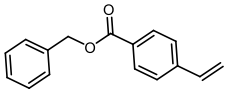
Dans un schlenk, le *para*-vinylaniline (9 mmol, 1 eq) et l'hydrogénocarbonate de sodium (18 mmol, 2 aq) sont dissouts dans du tétrahydrofurane (20 mL). Le milieu réactionnel est refroidit à 0 °C par un bain de glace. Le chloromate de benzyl (10 mmol, 1.2 eq) est ajouté goutte à goutte, puis évolue sous agitation à 0 °C pendant 2 h. La solution est ensuite versée dans 50 mL d'eau distillée. Le milieu est extrait par 3 x 20 mL d'acétate d'éthyle, puis est lavé par une solution d'acide chloridrique 1 M.

[105] M. Davi and H. Lebel*Org. Lett*., **2009,** 11, 41-44.
[106]L. R. Odell, J. Lindh, T. Gustafsson, M. Larhed; *Eur. J. Org. Chem,* **2010,** 12, 2270-2274.

La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre, puis le solvant est évaporé au rotavap.
Le produit brut est passé sur colonne de silice avec pour éluant un mélange cyclohéxane / diéthyléther (9 / 1). Le NCBz-4-vinylaniline est un solide blanc, obtenu avec un rendement de 75 %

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 9,82 (s, 1 H) ; 7,41 (m, 9 H); 6,40 (m, 1 H); 5,70 (d, 1 H, J = 17,6 Hz); 5,15 (s, 2 H); 5, 13 (d, 1 H, J = 11 Hz).
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 153,7 (1C), 139,3 (1C), 137,0 (1C), 136,6 (1C) ; 131,9 (1C) ; 128,9 (2C) ; 128,6 (2C) ; 128,5 (1C) ; 127,1 (2C) ; 118,6 (2C) ; 112,9 (1C) ; 66,2 (1C).

- ***Benzyl-4(vinylbenzoate)[107] :***



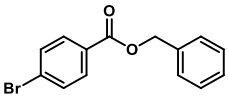
$C_{16}H_{14}O_2$
238,10 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol de 100 mL avec un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant, l'acide *para*-vinylbenzoïque (7 mmol, 1 eq), le N-(3-Dimethylaminopropyl)-N′-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl) (8.5 mmol, 1.2 eq) et le *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) (0.7 mmol, 0.1 eq) sont mélangés dans le dichlorométhane. L'alcool benzylique (8.5 mmol, 1.2 eq) est ajouté goutte à goutte, puis le milieu est chauffé à reflux pendant 3 h.
Le milieu est extrait à l'eau distillée (3 x 20 mL), la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé au rotavap. Le produit pur est récupéré après une colonne de silice (éluant cyclohéxane / diéthyléther 9.5 / 0.5) sous la forme d'une huile transparente avec un rendement de 80 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8,09 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,47 (m, 4H) ; 7,40 (m, 3 H) ; 6,77 (m, 1H) ; 5,88 (d, 1H, J = 17,6 Hz) ; 5, 41 (d, 1 H, J = 11,2 Hz) ; 5,40 (s, 2 H).
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 166,2 (1C) ; 142,1 (1C) ; 136,2 (1C) ; 136,1 (1C) ; 130,1 (2C) ; 129,3 (1C) ; 128,7 (2C) ; 128,3 (1C) ; 128,2 (2C) ; 126, 2 (2C) 116,6 (1C) ; 66,7 (1C).

[107] I. Takashi, S. Hironao, H. Kosaku ; *Tetrahedron,* **2005,** 61, 2217–2231.

➢ ***4-bromobenzoate de benzyl[108] :***



$C_{14}H_{11}BrO_2$

289,99 g.mol$^{-1}$

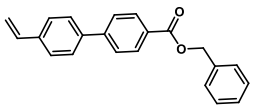
Dans un bicol de 100 mL avec un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant, l'acide para-bromobenzoïque (5.5 mmol, 1 eq), le N-(3-Dimethylaminopropyl)-N′-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl) (7.2 mmol, 1,3 eq) et le *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) (0.7 mmol, 0.1 eq) sont mélangés dans le dichlorométhane. L'alcool benzylique (7.9 mmol, 1.4 eq) est ajouté goutte à goutte, puis le milieu est chauffé à reflux pendant 12 h.

Le milieu est extrait à l'eau distillée (3 x 20 mL), la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé au rotavap. Le produit pur est récupéré après une colonne de silice (éluant : cyclohéxane / diéthyléther 9 / 1) sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 70 %.

**RMN $^1$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7,92 (d, 2H, J = 8,8 Hz) ; 7,75 (d, 2H, J = 8,8 Hz) ; 7,47 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7, 40 (m, 3H) ; 5,35 (s, 1H).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 164,9(1C) ; 131,9 (2C) ; 131,2 (2C) ; 128,7 (1C) ; 128,5 (2C) ; 128,2 (1C) ; 128,1 (2C) ; 127,5 (1C) ; 66,5 (1C).

➢ ***benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate :***



$C_{22}H_{18}O_2$

314,13 g.mol$^{-1}$

Dans un bicol, munis d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, préalablement séché et purgé au $N_2$, sont mélangés de l'acide 4-vinylphenylboronique acide (4.3 mmol, 1,03 eq), le 4-bromobenzoate de benzyl (4.1 mmol, 1 eq) dans du diméthoxyethane (30 mL). Pendant 20 min, le milieu est mis à buller sous $N_2$. Une solution aqueuse de carbonante de potassium (3 eq de base dans 34 mL d'eau distillé) est alors ajoutée, suivit du Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.07 mmol, 0.016 eq). La solution est portée à reflux. Au bout de 12 h, le milieu est refroidi à température ambiante, le

[108] L. Lu Lin,L. Yi, D. Wenting, D. Wei-Ping; *Tetrahedron Lett.,* **2010,** 51, 3571–3574.

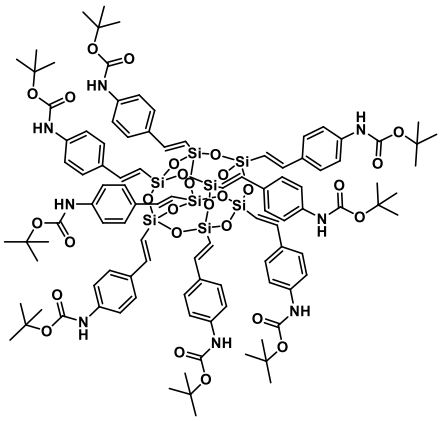
solvant évaporé au rotavapor. La phase aqueuse persistante est lavée à l'acétate d'éthyle. La phase organique extraite est séchée au sulfate de magnésium anhydre, et après que le solvant ait été evaporé, le produit brut est purifé par chromatographie sur colonne (éluant : cyclohéxane / dichlorométhane : 6 / 4). Le produit pur, qui se présente sous la forme d'un solide blanc, est obtenu avec un rendementde 70 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO *d-6*)) δ (ppm) : 8,06 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,85 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,73 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,60 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,48 (d, 2H, J = 7,2 Hz) ; 7,40 (m, 3H) ; 6,79 (m, 1H), 5,92 (d, 1H, J = 17,6 Hz) ; 5,38 (s, 2H) ; 5,32 (d, 1H, J = 10,8 Hz).
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO *d-6*)) δ (ppm) : 165,9 (1C) ; 144,8 (1C) ; 138,6 (1C) ; 137,7 (2C) ; 136,7 (1C) ; 136,5 (1C) ; 130,4 (2C) ; 129,0 (2C) ; 128,9 (1C) ; 128,6 (1C) ; 128,4 (2C) ; 127,7 (2C) ; 127,3 (2C) ; 127,3 (2C) ; 115,6 (1C)

- ***Principe générale des conditions de la réaction de métathèse :***

Dans un bicol muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, préalablement séché et purgé au $N_2$, sont mélangés l'octa-vinyl POSS (0.8 mmol, 1 eq), le dérivé styrène (7.2 mmol, 9 eq) et du catalyseur de Grubbs'I (0.18 mmol, 0.15 eq) dans 60 mL de dichlorométhane. Le milieu est chauffé à 55 °C pendant 12 h. Le suivi de la réaction se fait par RMN $^{1}$H. A la fin de la réaction, la purification varie en fonction du composé.

- ***Octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS (1) :***



$C_{104}H_{128}N_8O_{28}Si_8$
2163,9 g.mol$^{-1}$
Ce composé est purifié sur colonne de silice (éluant acétate d'éthyle / dichlorométhane : 1 / 9), une fois la substitution des 8 bras terminée. Rendement : 75 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7,40 (d, 2 H, J = 8,8 Hz) ; 7,32 (m, 3 H) ; 6,55 (s, 1 H) ; 6,17 (d, 1 H, J = 19,2 Hz) ; 1,52 (s, 9H).

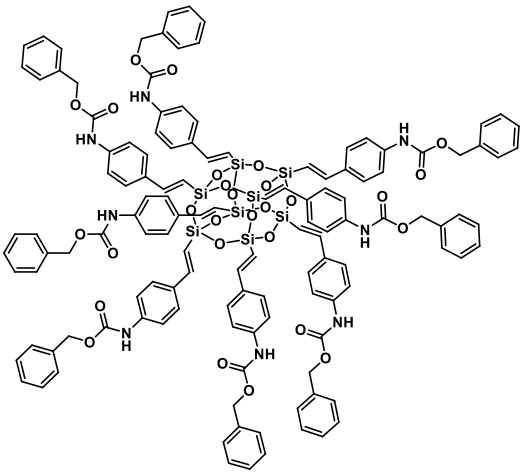
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 28,3 (3C) ; 80,7 (1C) ; 115,7 (1C) ; 118,3 (2C) ; 127,8 (2C) ; 132,3 (1C) ; 138,9 (1C) ; 148,4 (1C) ; 152,5 (1C).

**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : - 78, 11

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3397, 3335, 2976, 2934, 1712, 1607, 1582,, 1516, 1417, 1410, 1374, 1368, 1314, 1227, 1183, 1118, 1074, 1050, 989, 900, 841, 793, 766, 739, 709.

**Analyses :** *calculé* : % C : 57,75 ; % H : 5,97 ; % N : 5,18 ; *trouvé* : % C : 56,54 ; % H : 5,89 ; % N : 4,91.

➢ ***Octa-(4NCbz-β-styryl) POSS (2) :***



$C_{128}H_{112}N_8O_{28}Si_8$

2432,57 g. mol$^{-1}$

Lors de la métathèse, solide fluorescent bleu se forme. Celui-ci est filtré, lavé au dichlorométhane (3 x 50 mL) puis acétate d'éthyle (6 x 50 mL).

Le produit pur est ainsi obtenu sous la forme d'une poudre blanche, avec un rendement de 50 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 9,95 (s, 1 H) ; 7,50 (m, 9 H); 7,25 (d, 1 H, J = 19,6 Hz); 6,30 (d, 1 H, J = 18,4 Hz); 5,15 (s, 2 H).

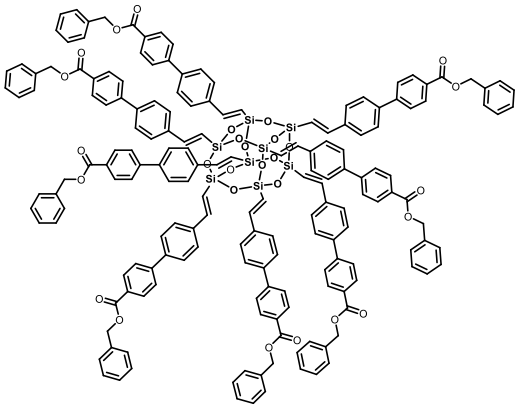
**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 153,7 (1C), 149,2 (1C), 140,7 (1C), 136,9 (1C) ; 131,4 (1C) ; 128,9 (2C) ; 128,6 (2C) ; 128,5 (1C) ; 128,3 (2C) ; 118,5 (2C) ; 115,1 (1C) ; 66,3 (1C).

**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : - 77, 52.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3409, 3304, 3104, 3040, 3029, 2998, 2995, 1704, 1589, 1588, 1527, 1455, 1412, 1374, 1316, 1298, 1215, 1083, 1049, 988, 844, 793, 744, 696, 627.

**Analyses :** *calculé* : % C : 63,14 ; % H : 4,64 ; % N : 4,60 *trouvé* : % C : 62,14 ; % H : 4,52 ; % N : 4,41.

➢ ***Octa-(benzyl-4-vinylbenzoate) POSS***



$C_{129}H_{106}O_{27}Si_8$

2310,51 g. $mol^{-1}$

Le produit pur est obtenu après avoir versé le brut dans 150 mL de méthanol. Le précipité obtenu est purifié sur colonne de silice avec pour éluant cyclohexane / dichlorométhane (2 / 8). Un solide blanc est récupéré après une recristallisation à deux solvants (dichlorométhane / cyclohéxane), avec un rendement de 48 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8,07 (d, 2 H, J = 8 Hz) ; 7,55 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,40 (m, 6 H) ; 6,43 (d, 1 H, J = 19,2 Hz) ; 5, 38 (s, 2H).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 166,0 (1C) ; 148,4 (1C) ; 141,3 (1C) ; 136,0 (1C) ; 130,5 (1C) ; 130,2 (2C) ; 128,7 (2C) ; 128,4 (1C) ; 128,3 (2C) ; 126,9 (2C) ; 120,0 (1C) ; 66,9 (1C).

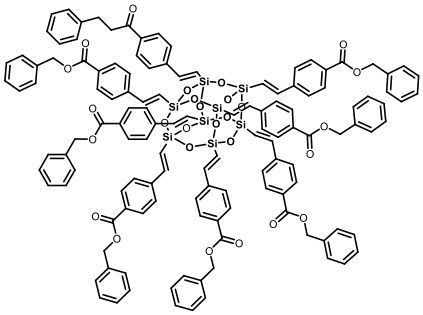
**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : - 78, 8.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3066, 3034, 2998, 2936, 2851, 1714, 1605, 1567, 1498, 1455, 1410, 1375, 1269, 1221, 1202, 1159, 1076, 1015, 990, 913, 836, 830, 829, 748, 695, 654.

**Analyses :** *calculé* : % C : 66;41 % H : 4,53 ; % ; *trouvé* : % C : 66;26 ; % H : 4,54.

**Point de fusion** : 115 °C

➢ ***Octa-[benzyl 4'-vinyl-(1,1'-biphenyl)-4-carboxylate] POSS :***



$C_{176}H_{136}O_{28}Si_8$

2920,74 g.$mol^{-1}$

Le produit pur est obtenu après avoir versé le brut dans 150 mL de méthanol. Le précipité obtenu est purifié sur colonne de silice avec pour éluant cyclohexane / dichlorométhane (2 / 8). Un solide blanc est récupéré après une recristallisation à deux solvants (dichlorométhane / cyclohéxane), avec un rendement de 75 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8,16 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 7,65 (m, 6 H) ; 7,40 (m, 6 H) ; 6,35 (d, 1 H, J = 19,2 Hz) ; 5, 42 (s, 2H).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 166,3 (1C) ; 148,6 (1C) ; 144,9 (1C) ; 140,5 (1C) ; 137,2 (1C) ; 136,1 (1C) ; 130,3 (2C) ; 129,2 (1C) ; 128,7 (4C) ; 128,3 (1C) ; 128,2 (2C) ; 127,6 (2C) ; 126,9 (2C) ; 118,0 (1C) ; 66,9 (1C).

**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : - 78, 3.

**Infrarouge** (ATR) v̄ ($cm^{-1}$) : 3031, 2926, 2851, 1714,1606, 1575, 1555, 1523, 1495, 1455, 1421, 1379, 1376, 1266, 1203, 1158, 1076, 989, 988, 912, 831, 830, 798, 765, 700, 695.

**Analyses :** *calculé* : % C : 72,30 % H : 4,69 ; % ; *trouvé* : % C : 70,63 % H : 4,64.

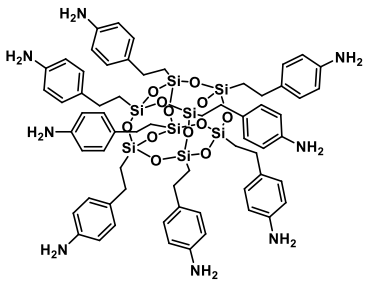
**Point de fusion :** 180 °C

- ***Principe générale des conditions de la réaction d'hydrogénation:***

Dans un ballon de 250 mL est dissout le dérivé $T_8$ POSS N-caboxybenzyl ou O-benzyl (0. 18 mmol, 1 eq) dans 150 mL de THF. Le palladium sur charbon (10 % Pd basic) (0.02 mmol, 0.10 eq) est mis en suspension dans la solution. Le milieu est fermé par un septum, et un ballon d'hydrogène est ajouté. La réaction évolue pendant 48 h, et la déprotection est suivie par RMN $^{1}$H.

Le palladium est ensuite filtré sur fritté, le solvant évaporé. Le produit brut se présente sous la forme d'un verre transparent sur les parois du ballon. Il est purifié par recristallisation à deux solvants, THF / heptane.

- ***Octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS (3) :***



$C_{64}H_{80}N_8O_{12}Si_8$

1376,40 $g.mol^{-1}$

C'est une huile légèrement jaune, obtenue après hydrogénation de l'octa-(4NCbz-β-styryl) POSS avec un rendement de 90 %.

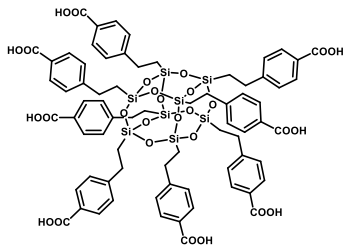
**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 6,85 (d, 2 H, J = 8,4 Hz) ; 6,45 (d, 2 H, J = 8,4 Hz); 4,77 (s, 2 H) ; 2,5 (m, 2 H); 0,84 (m, 2 H).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 146,8 (1C), 131,7 (1C) ; 128,5 (2C) ; 114,4 (2C) ; 27, 9 (1C) ; 14,2 (1C).

**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : - 66, 9.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3430, 3347, 3217, 3000, 2931, 2858, 1319, 1515, 1447, 1431, 1294, 1272, 1154, 1083, 903, 803, 755, 688.

➢ ***Acide octa-(4-ethylbenzoique) POSS :***



$C_{72}H_{72}O_{28}Si_8$

1608,24 g.mol$^{-1}$

Ce produit est une poudre blanche, récupérée après hydrogénation de l'octa-(benzyl-4-vinylbenzoate) POSS, avec un rendement de 80 %.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 12,79 (s, 1H) ; 7,85 (d, 2 H, J = 8,2 Hz) ; 7,31 (d, 2 H, J = 8,2 Hz); 2,67 (m, 2 H); 0,88 (m, 2 H).

**RMN $^{13}$C** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 167,7 (1C), 148,9 (1C), 129,8 (2C) ; 128,9 (1C), 128,5 (2C) ; 28, 8 (1C) ; 12,9 (1C).

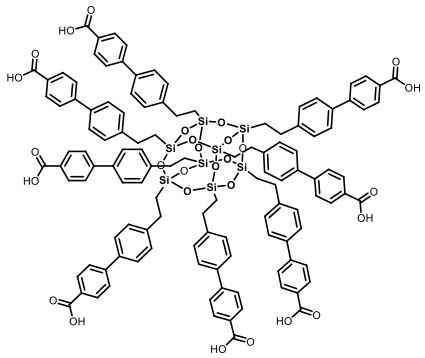
**RMN $^{29}$Si** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : - 67, 3.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 2886, 2658, 2529, 1683, 1610, 1603, 1514, 1420, 1297, 1288, 1081, 1017, 939, 837, 803, 797, 751, 695.

**Analyses :** *calculé* : % C : 53,71 ; % H : 4,51 ; *trouvé* : % C : 53,56 ; % H : 4,57.

**Point de fusion** : 280 °C (dégradation)

➢ ***Acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic POSS :***



$C_{120}H_{104}O_{28}Si_8$

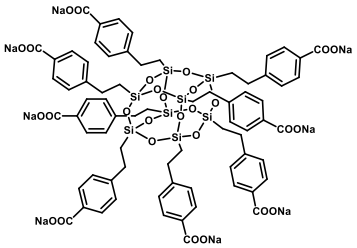
2218,80 g.mol$^{-1}$

Cet acide est une pâte blanchâtre.

**RMN $^{1}$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 12,96 (s, 1H) ; 7,95 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,64 (d, 2H, J = 8 Hz); 7,51 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,22 (d, 2H, J = 8 Hz) ; 2,66 (m, 2H) ; 0,91 (m, 2H).

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 2891, 2680, 2544, 1777, 1707, 1681, 1607, 1578, 1527, 1498, 1447, 1427, 1302, 1289, 1083, 1005, 822, 814, 769, 694.

- ***Octa-(sodium-4-éthylbenzoate) POSS :***




$C_{72}H_{64}Na_8O_{28}Si_8$

1785,87 g.mol$^{-1}$

Dans un ballon de 100 mL est mis en suspension l'acide octa-(4-ethylbenzoique) POSS (0.08 mmol, 1 eq) dans 60 mL d'eau distillée. Le bicarbonate de sodium (0.66 mmol, 8 eq) est ajouté à la solution. Celle-ci est chauffée à 70 °C pendant 3 jours. Le milieu est alors devenu totalement limpide. Une fois la solution à température ambiante, le ballon est mis au rotavap pour évaporer le solvant. Pour faciliter le processus, du toluène est ajouté (3 x 30 mL). La poudre blanche est placée à sécher à l'étuve sous vide à 70 °C pendant 12 h. L'octa-(sodium-4-éthylbenzoate) POSS est ainsi obtenu avec un rendement de 80 %.

**RMN $^1$H** (400 MHz, $D_2O$) δ (ppm) : 7,81 (d, 2H, J = 8,4 Hz) ; 7,37 (d, 2H, J = 8 Hz) ; 2,81 (m, 2H) ; 1,03(m, 2H).

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 2962, 1674, 1590, 1567, 1397, 1213, 111, 997, 852, 781, 763, 702.

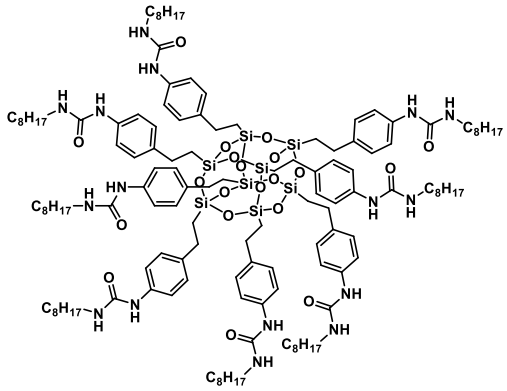
**Analyses :** *calculé* : % C : 48,42 ; % H : 3,61 ; *trouvé* : % C : 43,37 ; % H : 3,99.

- ***Principe générale des conditions de la formation des composés urées***

Dans un ballon de 100 mL, le composé ***(3)*** (0.1 mmol, 1 eq) et le dérivé isocyanate (0.9 mmol, 9 eq) sont mis en solution dans du tétrahydrofurane (60 mL). La formation de l'urée se fait à température ambiant.

Au bout de 12 h, le tétrahydrofurane est évaporé au rotavap, et le solide blanc obtenu est recrystallisé dans de l'éthanol à chaud. Les hybrides urées sont obtenues sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 85 %.

➢ ***Octa-(1-(4-ethylphenyl)-3-octylurea) POSS (4) :***



$C_{136}H_{216}N_{16}O_{20}Si_8$

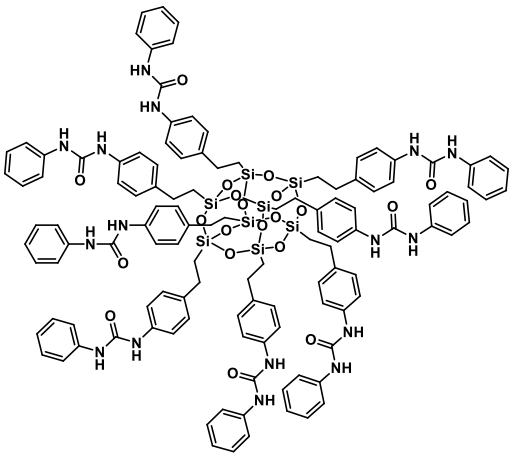
2617,45 g.mol$^{-1}$

**RMN $^1$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 8,22 (s, 1H) ; 7,26 (d, 2 H, J = 8,0 Hz) ; 7,03 (d, 2 H, J = 8,0 Hz); 5,98 (s, 1 H) ; 3,03 (m, 2H) ; 2,55 (m, 2 H); 1,39, (s, 2 H) ; 1, 24 (s, 10 H); 0,83 (m, 5 H).

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3331, 2925, 2853, 1644, 1638, 1552, 1493, 1410, 1311, 1236, 1157, 1091, 822, 807, 761, 684.

**Analyses :** *calculé* : % C : 62,35 ; % H : 8,31 ; %N : 8,55 ; *trouvé* : % C : 60,79 ; % H : 8,06 ; %N : 7,79.

➢ ***Octa-(1-(4-éthylphenyl-3-phenylurea) POSS (5):***



$C_{120}H_{120}N_{16}O_{20}Si_8$

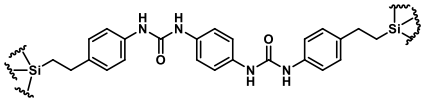
2328,70 g.mol$^{-1}$

**RMN $^1$H** (400 MHz, DMSO *d-6*) δ (ppm) : 8,55 (s, 1H) ; 8,53 (s, 1H) ; 7,44 (s, 2 H) ; 7,35(s, 2 H) ; 7,26 (s, 2 H) ; 7,14 (m, 2H) ; 6,94 (m, 1 H); 2,64, (s, 2 H) ; 0,93 (s, 2 H).

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3310, 3192, 3138, 3038, 2929, 2861, 2650, 1596, 1541, 1498, 1497, 1441, 1410, 1313, 1233, 1194, 1088, 894, 852, 811, 788, 745, 690.

**Analyses :** *calculé* : % C : 61,83 ; % H : 5,19 ; %N : 9,61; *trouvé* : % C : 60,46 ; % H : 5,28 ; %N : 8,88.

➢ ***Octa-di-ureido POSS :***



$C_{96}H_{96}N_{16}O_{20}Si_8$

2016,51 g.mol$^{-1}$

La synthèse du matériau se fait comme pour les autres composés urées. Un solide blanc fluorescent se forme, qui est filtré au bout de 3 jours de réactions sur fritté, lavé au toluène, dichlorométhane, puis est purifié par un soxhlet au tétrahydrofurane. Le solide est séché à l'étuve sous vide à 60 °C pendant 12 h.

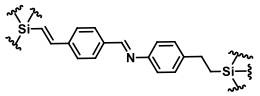
**RMN $^{13}$C** δ (ppm) : 153,0 ; 135,1; 127,9; 118,3 ; 67,3; 26,6; 10,7.

**RMN $^{29}$Si** δ (ppm) : - 66,8.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3350, 2925, 2896, 1661, 1552, 1515, 1407, 1308, 1194, 1153, 1084, 808, 749, 705.

**Analyses :** *calculé* : % C : 57,12; % H : 4,79 ; %N : 11,10 ; *trouvé* : % C : 54,23 ; % H : 5,31 ; %N : 10,10.

➢ ***Octa-imino POSS:***



$Si_2O_3C_{17}H_{15}N$

422 g.mol$^{-1}$

Dans un shlenck sont mélangés dans du tétrahydrofurane l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS (0.1 mmol, 1 eq) et l'octa-(p-amino-phényl-2-éthyl) POSS (0.1 mmol, 1 eq). 0,4 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique 3M est ajouté goutte à goutte. Un gel jaune se forme au bout de 2 h. La réaction évolue à 60 °C pendant 6 jours. Le solide jaune est ensuite filtré sur fritté, lavé au tétrahydrofurane, et à l'éthanol, puis purifié par un soxhlet au tétrahydrofurane. Le matériau est séché à l'étuve sous vide à 60 °C pendant 24 h.

**RMN $^{13}$C** δ (ppm) : 189, 7 ; 155,0 ; 147,2 ; 139,4 ; 136,3 ; 127,5; 120,6 ; 27,8 ; 11,2.

**RMN $^{29}$Si** δ (ppm) : - 66,8 ; -77,2.

**Infrarouge** (ATR) ν (cm$^{-1}$) : 3350, 2925, 2896, 1661, 1552, 1515, 1407, 1308, 1194, 1153, 1084, 808, 749, 705.

**Analyses :** *calculé* : % C : 60,50 ; % H : 4,48 ; %N : 4,15 ; *trouvé* : % C : 56,31 ; % H : 3,42 ; %N : 4,57.

# Conclusion Générale

Dans ce manuscrit, nous avons exploré la synthèse de matériaux organosilylés cristallins et poreux. Si des organosilices nanostructurées avaient été obtenues notamment par auto-organisation des sous-structures organiques, l'obtention d'organosilices cristallines restait un enjeu. En effet, nous souhaitions atteindre des composés qui seraient organisés à la fois dans leur partie organique, mais également dans leur cœur silsesquioxane inorganique.

L'approche que nous avons choisie dans ce travail a consisté à nous affranchir de la structuration de la partie silsesquioxane, en partant de précurseurs de type silsesquioxanes totalement condensés et rigides : des briques élémentaires fonctionnelles à bases de $T_8$ POSS, offrant huit sites fonctionnalisables. Ces cubes silsesquioxanes ont été assemblés selon deux voies : par des interactions fortes en formant des liaisons covalentes, puis par des interactions faibles en formant des liaisons hydrogènes.

En introduction générale, nous avons rappelé les stratégies et les enjeux des synthèses d'organosilices organisées. Notre travail a été placé dans le cadre plus général du projet ANR CrystOS (Crystalline Organo-Silicas) et nous avons précisé notre approche d'assemblage de cubes silsesquioxanes fonctionnels.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié l'assemblage de ces briques élémentaires par formation de liaisons covalentes. Nous nous sommes attachés à fonctionnaliser les cubes $T_8$ POSS par réaction de métathèse, entre l'octa-vinyl POSS et des styrènes carbaldéhydes. Ainsi, nous avons obtenu et caractérisé deux nouvelles molécules, dont les structures à l'état solide ont été déterminées par diffraction des rayons X : l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS et l'octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS. A partir de ces molécules portant huit fonctions aldéhydes, nous avons exploré la formation de liaisons C=N et de liaisons C=C.

Après avoir vérifié que la formation des imines était bien réversible, nous avons fait réagir l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS avec différents dérivés bisamines dans l'espoir d'obtenir un matériau capable de s'auto-organiser et s'auto réparer. Les matériaux obtenus montrent des taux de condensation qui varient en fonction des conditions expérimentales. Ces solides étaient toutefois amorphes et ne présentaient pas de porosité.

Nous avons alors exploré une autre voie de synthèse, par formation de liaison C=C cette fois-ci, se déroulant dans des conditions irréversibles. Nous avons engagé nos deux précurseurs aldéhydes dans des réactions de type Wittig, avec deux sels de phosphonium : le premier *para*-disubstitué et le second, *meta*-trisubstitué. Ces solides, synthétisés dans des conditions irréversibles, sont amorphes, la présence de groupements phényles ne suffit pas à structurer les matériaux. De plus, lors de la réaction, la présence de la base induit une rupture partielle de la cage silsesquioxane. Ces solides obtenus par la réaction de Wittig ne peuvent donc pas présenter d'ordre à longue distance.

Toutefois, ils constituent des matériaux fluorescents, hybrides et poreux, possédant un pont organique π-conjugué, grâce à l'enchaînement de groupements phénylène-vinylènes. Les propriétés de porosité et de luminescence de ces matériaux pourraient être utilisées par exemple pour des capteurs dans la détection de nitroaromatiques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons développé en parallèle une nouvelle approche, en fonctionnalisant le coeur $T_8$ POSS par des groupements de type acide carboxylique et amine, dans le but de structurer les matériaux par des liaisons faibles, telles que des liaisons hydrogène.

Nous avons fonctionnalisé les cubes $T_8$ POSS grâce à la réaction de métathèse, avec des styrènes dont les substituants amino et carboxyles ont été masqués par des groupements protecteurs. Nous avons ainsi obtenu 4 nouvelles molécules fonctionnelles protégées: de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) Poss, l'octa-(4-NCbz-β-styryl) POSS, l'octa-[benzyl-4-vinylbenzoate] POSS et l'octa-[benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate] POSS. L'élimination des groupes protecteurs dans des conditions douces par la réaction d'hydrogénation, nous a permis d'obtenir les molécules fonctionnelles libres: l'octa-(p-amino-phényl-2-éthyl) POSS, l'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS et l'acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic POSS.

L'octa-(p-amino-phényl-2-éthyl) POSS est un composé qui se décompose relativement rapidement, à cause de la basicité des groupements amines qu'il porte. Nous avons cependant pu le caractériser et l'engager dans la formation de nouveaux composés. Notamment en le faisant réagir avec l'octa-(p-styryl-carbaldéhyde) POSS, nous avons obtenu un solide amorphe, non poreux, dont les cubes sont reliés entre eux par des liens imines. Nous avons aussi tenté de le faire réagir avec différents isocyanates pour former des jonctions de types urées qui auraient la capacité de s'organiser par liaison hydrogène. Par spectroscopie infrarouge nous avons observé que, dans les différents composés obtenus, les molécules étaient faiblement associées entre elles par liaisons hydrogène.

Enfin, les structures à l'état solide de l'octa-[benzyl-4-vinylbenzoate] POSS et de l'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS ont été déterminées par diffraction des rayons X.

L'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS constitue un premier exemple d'organosilice cristalline dans laquelle les briques silsesquioxanes sont associées par liaison hydrogène. Chaque fonction acide s'auto-associant dans des structures de type dimères. La formation de liaisons hydrogène semble être bien adaptée pour l'obtention de silices hybrides organisées cristallisées.

Cet acide est particulièrement prometteur. La structuration dirigée par les liaisons hydrogène des fonctions acides carboxyliques est susceptible d'être généralisée. On note une structure poreuse qui piège des molécules de solvant de cristallisation. Ces acides étant des précurseurs de carboxylates métalliques, nous pouvons ainsi imaginer de les engager dans la formation de complexes métallosilsesquioxane. L'une des suites de ce travail consistera à explorer des voies d'accès à des nouveaux réseaux métallo-organo-silsesquioxanes d'une manière analogue à la construction des MOFs (Metal Organic Frameworks) dont les propriétés sont actuellement largement explorées.

# ANNEXE A :

# Description structurale

La représentation ORTEP correspond à chacune des structures et les labels sont donnés pour leurs unités asymétriques.

### 1) Octa-(p-carboxaldéhyde styryl) $T_8$ silsesquioxane :

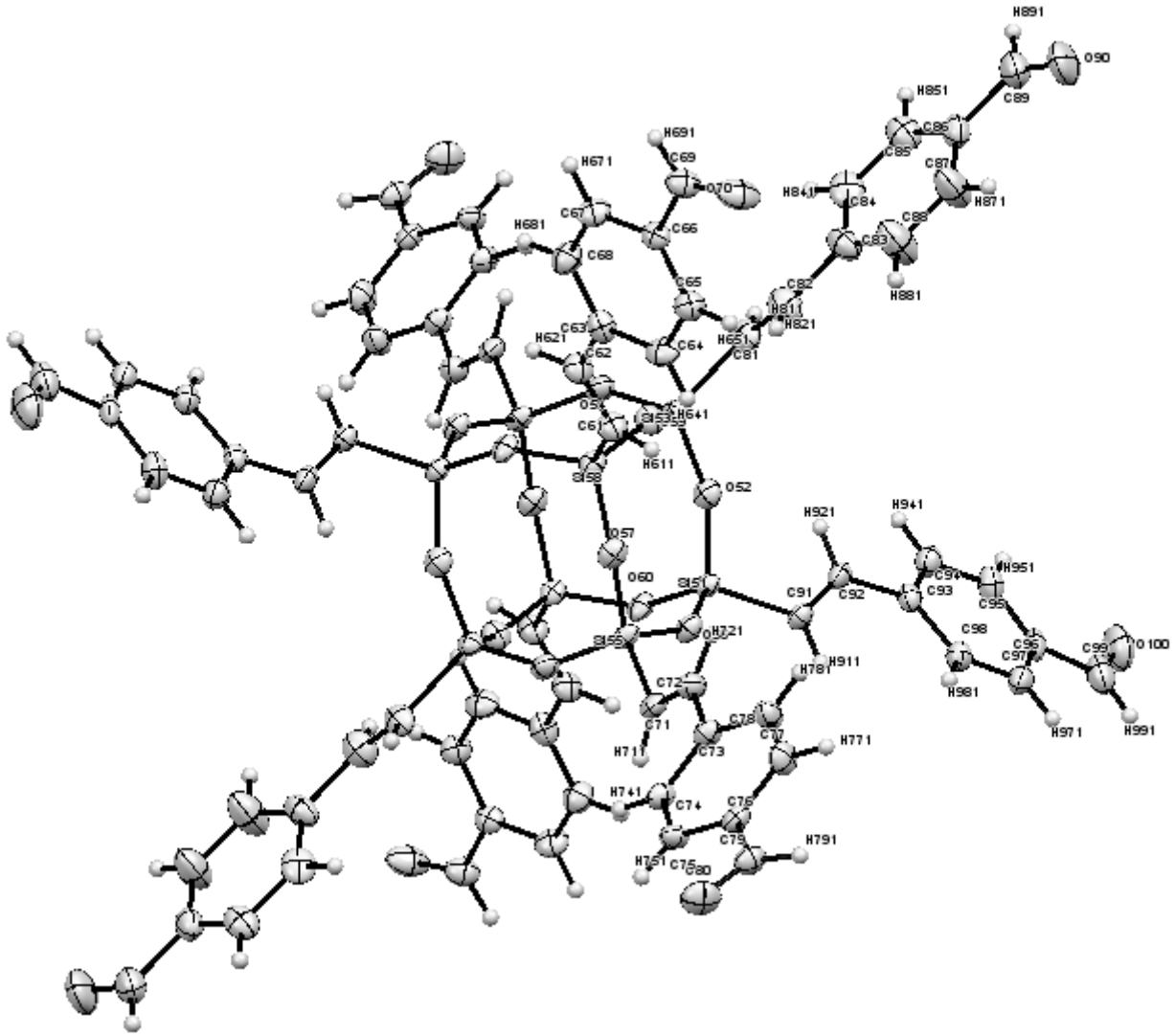



*Figure 35 : Représentation ORTEP de l'octa-(p-carboxaldéhyde styryl) $T_8$ silsesquioxane.*

**Données cristallographiques et affinements structuraux :**

| | |
|---|---|
| **Formule** | $C_{72}H_{56}O_{20}Si_8$ |
| ***Température* (K)** | 175 |
| **Groupe d'espace** | *P*-1 |
| **système cristallin** | triclinique |
| ***a* (Å)** | 14.0054 (4) |
| ***b* (Å)** | 15.8709 (4) |

| | |
|---|---|
| ***c*** **(Å)** | 19.0993 (6) |
| ***α*****(º)** | 65.581 (3) |
| ***β*** **(º)** | 87.469 (2) |
| ***γ*** **(º)** | 64.298 (3) |
| ***V*** **(Å$^3$)** | 343.58 |
| ***Z*** | 2 |
| ***ρ*** **(gcm$^{-3}$)** | 1,417 |
| ***M*$_r$ **(gmol$^{-1}$)** | 1465,9 |
| ***μ*** **(mm$^{-1}$)** | 0,232 |
| ***R*$_{int}$ | 0.044 |
| ***θ*****(º)** | 24.658 |
| **resolution (Å)** | |
| ***N*$_{ref}$ **(measured)** | 27837 |
| ***N*$_{ref}$ **(*I*>2□(*I*))** | 6436 |
| ***N*$_{ref}$ **(unique)** | 9104 |
| ***N*$_{par}$ | 901 |
| ***R*$_1$ **(*I*>2□(*I*))** | 0.0549 |
| ***wR*$_2$ **(*I*>2□(*I*))** | 0.0474 |
| ***R*$_1$ **(all)** | 0.0888 |
| ***wR*$_2$ **(all)** | 0.0666 |
| **GOF** | 1.1060 |

**Table des paramètres de positions :**

| Label | x | y | z | C19 | 0.7926(4) | -0.1525(4) | 0.7774(3) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si1 | 0.89528(9) | 0.50951(9) | 0.37996(6) | O20 | 0.7663(4) | -0.1780(3) | 0.8412(2) |
| O2 | 1.0094(2) | 0.5063(2) | 0.35801(16) | H191 | 0.7979 | -0.1907 | 0.7483 |
| Si3 | 1.12047(9) | 0.50073(9) | 0.38556(6) | H151 | 0.8627 | -0.0824 | 0.6437 |
| O4 | 1.1794(2) | 0.4007(2) | 0.46786(16) | H141 | 0.9094 | 0.0519 | 0.5912 |
| Si5 | 1.18918(9) | 0.32379(8) | 0.55851(6) | H121 | 0.8986 | 0.2144 | 0.6811 |
| O6 | 1.1782(2) | 0.3853(2) | 0.61066(16) | H111 | 0.9399 | 0.1947 | 0.5452 |
| O7 | 1.0917(2) | 0.2927(2) | 0.56724(16) | C21 | 1.3169(3) | 0.2046(3) | 0.5879(2) |
| Si8 | 0.96370(9) | 0.33290(9) | 0.55276(6) | C22 | 1.3896(3) | 0.1894(3) | 0.5415(3) |
| O9 | 0.9076(2) | 0.3952(2) | 0.60415(16) | C23 | 1.4897(3) | 0.0948(3) | 0.5562(3) |
| O10 | 0.9172(2) | 0.4107(2) | 0.46192(16) | C24 | 1.5215(4) | 0.0022(3) | 0.6240(3) |
| C11 | 0.9339(3) | 0.2228(3) | 0.5809(2) | C25 | 1.6119(4) | -0.0863(4) | 0.6326(3) |
| C12 | 0.9034(4) | 0.1834(3) | 0.6474(3) | C26 | 1.6750(4) | -0.0845(4) | 0.5737(3) |
| C13 | 0.8746(4) | 0.0973(3) | 0.6776(3) | C27 | 1.6445(4) | 0.0068(4) | 0.5071(3) |
| C14 | 0.8843(4) | 0.0382(3) | 0.6388(3) | C28 | 1.5536(4) | 0.0953(4) | 0.4977(3) |
| C15 | 0.8553(4) | -0.0423(4) | 0.6704(3) | H281 | 1.5338 | 0.1569 | 0.4515 |
| C16 | 0.8168(4) | -0.0630(3) | 0.7405(3) | H271 | 1.6859 | 0.0081 | 0.4672 |
| C17 | 0.8060(4) | -0.0036(4) | 0.7778(3) | C29 | 1.7746(4) | -0.1780(5) | 0.5822(3) |
| C18 | 0.8345(4) | 0.0754(4) | 0.7476(3) | O30 | 1.8139(3) | -0.2597(3) | 0.6392(2) |
| H181 | 0.8268 | 0.1158 | 0.7744 | H291 | 1.8102 | -0.1707 | 0.5380 |
| H171 | 0.7789 | -0.0172 | 0.8250 | H251 | 1.6314 | -0.1476 | 0.6779 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H241** | 1.4799 | 0.0003 | 0.6643 | **O10** | 1.0828(2) | 0.5893(2) | 0.53808(16) |
| **H221** | 1.3750 | 0.2477 | 0.4927 | **C11** | 1.0661(3) | 0.7772(3) | 0.4191(2) |
| **H211** | 1.3307 | 0.1512 | 0.6382 | **C12** | 1.0966(4) | 0.8166(3) | 0.3526(3) |
| **C31** | 1.2081(3) | 0.4981(3) | 0.3116(2) | **C13** | 1.1254(4) | 0.9027(3) | 0.3224(3) |
| **C32** | 1.2422(3) | 0.5692(3) | 0.2801(2) | **C14** | 1.1157(4) | 0.9618(3) | 0.3612(3) |
| **C33** | 1.3113(3) | 0.5807(3) | 0.2199(2) | **C15** | 1.1447(4) | 1.0423(4) | 0.3296(3) |
| **C34** | 1.3387(4) | 0.5224(4) | 0.1780(3) | **C16** | 1.1832(4) | 1.0630(3) | 0.2595(3) |
| **C35** | 1.4008(4) | 0.5386(4) | 0.1203(3) | **C17** | 1.1940(4) | 1.0036(4) | 0.2222(3) |
| **C36** | 1.4383(4) | 0.6110(4) | 0.1046(3) | **C18** | 1.1655(4) | 0.9246(4) | 0.2524(3) |
| **C37** | 1.4139(4) | 0.6665(4) | 0.1475(3) | **H181** | 1.1732 | 0.8842 | 0.2256 |
| **C38** | 1.3502(4) | 0.6528(4) | 0.2036(3) | **H171** | 1.2211 | 1.0172 | 0.1750 |
| **H381** | 1.3315 | 0.6940 | 0.2311 | **C19** | 1.2074(4) | 1.1525(4) | 0.2226(3) |
| **H371** | 1.4404 | 0.7142 | 0.1385 | **O20** | 1.2337(4) | 1.1780(3) | 0.1588(2) |
| **C39** | 1.5025(5) | 0.6326(4) | 0.0421(3) | **H191** | 1.2021 | 1.1907 | 0.2517 |
| **O40** | 1.5210(4) | 0.5980(3) | -0.0040(2) | **H151** | 1.1373 | 1.0824 | 0.3563 |
| **H391** | 1.5325 | 0.6769 | 0.0392 | **H141** | 1.0906 | 0.9481 | 0.4088 |
| **H351** | 1.4179 | 0.5007 | 0.0911 | **H121** | 1.1014 | 0.7856 | 0.3189 |
| **H341** | 1.3146 | 0.4724 | 0.1891 | **H111** | 1.0601 | 0.8053 | 0.4548 |
| **H321** | 1.2199 | 0.6190 | 0.2991 | **C21** | 0.6831(3) | 0.7954(3) | 0.4121(2) |
| **H311** | 1.2292 | 0.4447 | 0.2963 | **C22** | 0.6104(3) | 0.8106(3) | 0.4585(3) |
| **C41** | 0.8305(3) | 0.4969(3) | 0.3065(2) | **C23** | 0.5103(3) | 0.9052(3) | 0.4438(3) |
| **C42** | 0.8826(4) | 0.4176(4) | 0.2903(3) | **C24** | 0.4785(4) | 0.9978(3) | 0.3760(3) |
| **C43** | 0.8472(4) | 0.3845(3) | 0.2390(3) | **C25** | 0.3881(4) | 1.0863(4) | 0.3674(3) |
| **C44** | 0.7430(4) | 0.4311(4) | 0.2022(3) | **C26** | 0.3250(4) | 1.0845(4) | 0.4263(3) |
| **C45** | 0.7175(4) | 0.3911(4) | 0.1573(3) | **C27** | 0.3555(4) | 0.9932(4) | 0.4929(3) |
| **C46** | 0.7934(4) | 0.3062(4) | 0.1490(3) | **C28** | 0.4464(4) | 0.9047(4) | 0.5023(3) |
| **C47** | 0.8962(4) | 0.2593(4) | 0.1861(3) | **H281** | 0.4662 | 0.8431 | 0.5485 |
| **C48** | 0.9236(4) | 0.2968(4) | 0.2311(3) | **H271** | 0.3141 | 0.9919 | 0.5328 |
| **H481** | 0.9945 | 0.2643 | 0.2564 | **C29** | 0.2254(4) | 1.1780(5) | 0.4178(3) |
| **H471** | 0.9482 | 0.2003 | 0.1810 | **O30** | 0.1861(3) | 1.2597(3) | 0.3608(2) |
| **C49** | 0.7613(6) | 0.2677(5) | 0.0998(4) | **H291** | 0.1898 | 1.1707 | 0.4620 |
| **O50** | 0.8229(4) | 0.1960(4) | 0.0870(3) | **H251** | 0.3686 | 1.1476 | 0.3221 |
| **H491** | 0.6880 | 0.3023 | 0.0770 | **H241** | 0.5201 | 0.9997 | 0.3357 |
| **H451** | 0.6464 | 0.4235 | 0.1316 | **H221** | 0.6250 | 0.7523 | 0.5073 |
| **H441** | 0.6906 | 0.4900 | 0.2072 | **H211** | 0.6693 | 0.8488 | 0.3618 |
| **H421** | 0.9543 | 0.3755 | 0.3149 | **C31** | 0.7919(3) | 0.5019(3) | 0.6884(2) |
| **H411** | 0.7613 | 0.5452 | 0.2818 | **C32** | 0.7578(3) | 0.4308(3) | 0.7199(2) |
| **Si1** | 1.10472(9) | 0.49049(9) | 0.62004(6) | **C33** | 0.6887(3) | 0.4193(3) | 0.7801(2) |
| **O2** | 0.9906(2) | 0.4937(2) | 0.64199(16) | **C34** | 0.6613(4) | 0.4776(4) | 0.8220(3) |
| **Si3** | 0.87953(9) | 0.49927(9) | 0.61444(6) | **C35** | 0.5992(4) | 0.4614(4) | 0.8797(3) |
| **O4** | 0.8206(2) | 0.5993(2) | 0.53214(16) | **C36** | 0.5617(4) | 0.3890(4) | 0.8954(3) |
| **Si5** | 0.81082(9) | 0.67621(8) | 0.44149(6) | **C37** | 0.5861(4) | 0.3335(4) | 0.8525(3) |
| **O6** | 0.8218(2) | 0.6147(2) | 0.38934(16) | **C38** | 0.6498(4) | 0.3472(4) | 0.7964(3) |
| **O7** | 0.9083(2) | 0.7073(2) | 0.43276(16) | **H381** | 0.6685 | 0.3060 | 0.7689 |
| **Si8** | 1.03630(9) | 0.66710(9) | 0.44724(6) | **H371** | 0.5596 | 0.2858 | 0.8615 |
| **O9** | 1.0924(2) | 0.6048(2) | 0.39585(16) | **C39** | 0.4975(5) | 0.3674(4) | 0.9579(3) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **O40** | 0.4790(4) | 0.4020(3) | 1.0040(2) |
| **H391** | 0.4675 | 0.3231 | 0.9608 |
| **H351** | 0.5821 | 0.4993 | 0.9089 |
| **H341** | 0.6854 | 0.5276 | 0.8109 |
| **H321** | 0.7801 | 0.3810 | 0.7009 |
| **H311** | 0.7708 | 0.5553 | 0.7037 |
| **C41** | 1.1695(3) | 0.5031(3) | 0.6935(2) |
| **C42** | 1.1174(4) | 0.5824(4) | 0.7097(3) |
| **C43** | 1.1528(4) | 0.6155(3) | 0.7610(3) |
| **C44** | 1.2570(4) | 0.5689(4) | 0.7978(3) |
| **C45** | 1.2825(4) | 0.6089(4) | 0.8427(3) |
| **C46** | 1.2066(4) | 0.6938(4) | 0.8510(3) |
| **C47** | 1.1038(4) | 0.7407(4) | 0.8139(3) |
| **C48** | 1.0764(4) | 0.7032(4) | 0.7689(3) |
| **H481** | 1.0055 | 0.7357 | 0.7436 |
| **H471** | 1.0518 | 0.7997 | 0.8190 |
| **C49** | 1.2387(6) | 0.7323(5) | 0.9002(4) |
| **O50** | 1.1771(4) | 0.8040(4) | 0.9130(3) |
| **H491** | 1.3120 | 0.6977 | 0.9230 |
| **H451** | 1.3536 | 0.5765 | 0.8684 |
| **H441** | 1.3094 | 0.5100 | 0.7928 |
| **H421** | 1.0457 | 0.6245 | 0.6851 |
| **H411** | 1.2387 | 0.4548 | 0.7182 |
| **Si51** | 0.53690(9) | 0.08511(9) | 0.08590(7) |
| **O52** | 0.5419(2) | -0.0272(2) | 0.13581(17) |
| **Si53** | 0.52739(9) | -0.12841(9) | 0.15170(7) |
| **O54** | 0.6122(2) | -0.1939(2) | 0.11161(18) |
| **Si55** | 0.66692(9) | -0.18810(9) | 0.03424(7) |
| **O56** | 0.5807(2) | -0.1662(2) | -0.03313(17) |
| **O57** | 0.6985(2) | -0.0941(2) | 0.00369(18) |
| **Si58** | 0.67713(9) | 0.02500(9) | -0.03122(7) |
| **O59** | 0.5933(2) | 0.0898(2) | -0.11197(17) |
| **O60** | 0.6253(2) | 0.0737(2) | 0.02825(17) |
| **C61** | 0.8040(4) | 0.0305(4) | -0.0531(3) |
| **C62** | 0.8291(4) | 0.1000(4) | -0.0530(3) |
| **C63** | 0.9193(3) | 0.1214(4) | -0.0852(3) |
| **C64** | 0.9982(4) | 0.0573(4) | -0.1136(3) |
| **C65** | 1.0733(4) | 0.0865(4) | -0.1519(3) |
| **C66** | 1.0708(3) | 0.1783(4) | -0.1621(3) |
| **C67** | 0.9946(4) | 0.2396(4) | -0.1316(3) |
| **C68** | 0.9205(4) | 0.2100(4) | -0.0930(3) |
| **H681** | 0.8700 | 0.2518 | -0.0722 |
| **H671** | 0.9940 | 0.3011 | -0.1374 |
| **C69** | 1.1458(4) | 0.2152(4) | -0.2047(3) |
| **O70** | 1.2110(3) | 0.1738(3) | -0.2370(2) |
| **H691** | 1.1413 | 0.2770 | -0.2064 |
| **H651** | 1.1263 | 0.0433 | -0.1699 |
| **H641** | 1.0013 | -0.0049 | -0.1078 |
| **H621** | 0.7841 | 0.1427 | -0.0304 |
| **H611** | 0.8563 | -0.0197 | -0.0668 |
| **C71** | 0.7902(4) | -0.3112(3) | 0.0624(3) |
| **C72** | 0.8743(4) | -0.3179(4) | 0.0300(3) |
| **C73** | 0.9823(3) | -0.4084(3) | 0.0548(3) |
| **C74** | 1.0175(3) | -0.4845(3) | 0.1316(3) |
| **C75** | 1.1208(4) | -0.5651(3) | 0.1547(3) |
| **C76** | 1.1887(3) | -0.5739(3) | 0.1010(3) |
| **C77** | 1.1528(4) | -0.4998(4) | 0.0247(3) |
| **C78** | 1.0524(4) | -0.4171(4) | 0.0019(3) |
| **H781** | 1.0306 | -0.3658 | -0.0493 |
| **H771** | 1.1981 | -0.5065 | -0.0123 |
| **C79** | 1.3002(4) | -0.6574(4) | 0.1246(3) |
| **O80** | 1.3474(3) | -0.7066(3) | 0.1917(2) |
| **H791** | 1.3359 | -0.6711 | 0.0847 |
| **H751** | 1.1451 | -0.6139 | 0.2067 |
| **H741** | 0.9717 | -0.4801 | 0.1683 |
| **H721** | 0.8681 | -0.2579 | -0.0154 |
| **H711** | 0.7922 | -0.3727 | 0.1026 |
| **C81** | 0.5492(4) | -0.2138(4) | 0.2553(3) |
| **C82** | 0.4747(5) | -0.2200(4) | 0.2952(3) |
| **C83** | 0.4827(5) | -0.2860(4) | 0.3789(3) |
| **C84** | 0.5744(4) | -0.3772(5) | 0.4218(3) |
| **C85** | 0.5766(4) | -0.4355(5) | 0.5006(3) |
| **C86** | 0.4893(5) | -0.4034(4) | 0.5350(3) |
| **C87** | 0.3993(5) | -0.3115(5) | 0.4912(4) |
| **C88** | 0.3984(5) | -0.2552(6) | 0.4152(4) |
| **H881** | 0.3364 | -0.1926 | 0.3859 |
| **H871** | 0.3386 | -0.2882 | 0.5143 |
| **C89** | 0.4889(6) | -0.4662(5) | 0.6175(3) |
| **O90** | 0.4178(4) | -0.4447(4) | 0.6536(3) |
| **H891** | 0.5524 | -0.5303 | 0.6441 |
| **H851** | 0.6393 | -0.4980 | 0.5297 |
| **H841** | 0.6342 | -0.4007 | 0.3983 |
| **H821** | 0.4041 | -0.1757 | 0.2673 |
| **H811** | 0.6201 | -0.2566 | 0.2819 |
| **C91** | 0.5675(3) | 0.1319(3) | 0.1501(3) |
| **C92** | 0.6414(4) | 0.0697(4) | 0.2134(3) |
| **C93** | 0.6809(4) | 0.0985(4) | 0.2652(3) |
| **C94** | 0.7812(4) | 0.0304(4) | 0.3123(3) |
| **C95** | 0.8263(4) | 0.0577(4) | 0.3567(3) |
| **C96** | 0.7709(4) | 0.1539(4) | 0.3553(3) |
| **C97** | 0.6683(4) | 0.2217(4) | 0.3122(3) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C98** | 0.6238(4) | 0.1943(4) | 0.2678(3) |
| **H981** | 0.5553 | 0.2398 | 0.2388 |
| **H971** | 0.6284 | 0.2862 | 0.3124 |
| **C99** | 0.8199(5) | 0.1887(5) | 0.3991(3) |
| **O100** | 0.9086(4) | 0.1359(4) | 0.4384(2) |
| **H991** | 0.7781 | 0.2559 | 0.3962 |
| **H951** | 0.8933 | 0.0116 | 0.3878 |
| **H941** | 0.8189 | -0.0362 | 0.3140 |
| **H921** | 0.6716 | -0.0015 | 0.2272 |
| **H911** | 0.5298 | 0.2020 | 0.1374 |
| **Si51** | 0.46310(9) | -0.08511(9) | -0.08590(7) |
| **O52** | 0.4581(2) | 0.0272(2) | -0.13581(17) |
| **Si53** | 0.47261(9) | 0.12841(9) | -0.15170(7) |
| **O54** | 0.3878(2) | 0.1939(2) | -0.11161(18) |
| **Si55** | 0.33308(9) | 0.18810(9) | -0.03424(7) |
| **O56** | 0.4193(2) | 0.1662(2) | 0.03313(17) |
| **O57** | 0.3015(2) | 0.0941(2) | -0.00369(18) |
| **Si58** | 0.32287(9) | -0.02500(9) | 0.03122(7) |
| **O59** | 0.4067(2) | -0.0898(2) | 0.11197(17) |
| **O60** | 0.3747(2) | -0.0737(2) | -0.02825(17) |
| **C61** | 0.1960(4) | -0.0305(4) | 0.0531(3) |
| **C62** | 0.1709(4) | -0.1000(4) | 0.0530(3) |
| **C63** | 0.0807(3) | -0.1214(4) | 0.0852(3) |
| **C64** | 0.0018(4) | -0.0573(4) | 0.1136(3) |
| **C65** | -0.0733(4) | -0.0865(4) | 0.1519(3) |
| **C66** | -0.0708(3) | -0.1783(4) | 0.1621(3) |
| **C67** | 0.0054(4) | -0.2396(4) | 0.1316(3) |
| **C68** | 0.0795(4) | -0.2100(4) | 0.0930(3) |
| **H681** | 0.1300 | -0.2518 | 0.0722 |
| **H671** | 0.0060 | -0.3011 | 0.1374 |
| **C69** | -0.1458(4) | -0.2152(4) | 0.2047(3) |
| **O70** | -0.2110(3) | -0.1738(3) | 0.2370(2) |
| **H691** | -0.1413 | -0.2770 | 0.2064 |
| **H651** | -0.1263 | -0.0433 | 0.1699 |
| **H641** | -0.0013 | 0.0049 | 0.1078 |
| **H621** | 0.2159 | -0.1427 | 0.0304 |
| **H611** | 0.1437 | 0.0197 | 0.0668 |
| **C71** | 0.2098(4) | 0.3112(3) | -0.0624(3) |
| **C72** | 0.1257(4) | 0.3179(4) | -0.0300(3) |
| **C73** | 0.0177(3) | 0.4084(3) | -0.0548(3) |
| **C74** | -0.0175(3) | 0.4845(3) | -0.1316(3) |
| **C75** | -0.1208(4) | 0.5651(3) | -0.1547(3) |
| **C76** | -0.1887(3) | 0.5739(3) | -0.1010(3) |
| **C77** | -0.1528(4) | 0.4998(4) | -0.0247(3) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C78** | -0.0524(4) | 0.4171(4) | -0.0019(3) |
| **H781** | -0.0306 | 0.3658 | 0.0493 |
| **H771** | -0.1981 | 0.5065 | 0.0123 |
| **C79** | -0.3002(4) | 0.6574(4) | -0.1246(3) |
| **O80** | -0.3474(3) | 0.7066(3) | -0.1917(2) |
| **H791** | -0.3359 | 0.6711 | -0.0847 |
| **H751** | -0.1451 | 0.6139 | -0.2067 |
| **H741** | 0.0283 | 0.4801 | -0.1683 |
| **H721** | 0.1319 | 0.2579 | 0.0154 |
| **H711** | 0.2078 | 0.3727 | -0.1026 |
| **C81** | 0.4508(4) | 0.2138(4) | -0.2553(3) |
| **C82** | 0.5253(5) | 0.2200(4) | -0.2952(3) |
| **C83** | 0.5173(5) | 0.2860(4) | -0.3789(3) |
| **C84** | 0.4256(4) | 0.3772(5) | -0.4218(3) |
| **C85** | 0.4234(4) | 0.4355(5) | -0.5006(3) |
| **C86** | 0.5107(5) | 0.4034(4) | -0.5350(3) |
| **C87** | 0.6007(5) | 0.3115(5) | -0.4912(4) |
| **C88** | 0.6016(5) | 0.2552(6) | -0.4152(4) |
| **H881** | 0.6636 | 0.1926 | -0.3859 |
| **H871** | 0.6614 | 0.2882 | -0.5143 |
| **C89** | 0.5111(6) | 0.4662(5) | -0.6175(3) |
| **O90** | 0.5822(4) | 0.4447(4) | -0.6536(3) |
| **H891** | 0.4476 | 0.5303 | -0.6441 |
| **H851** | 0.3607 | 0.4980 | -0.5297 |
| **H841** | 0.3658 | 0.4007 | -0.3983 |
| **H821** | 0.5959 | 0.1757 | -0.2673 |
| **H811** | 0.3799 | 0.2566 | -0.2819 |
| **C91** | 0.4325(3) | -0.1319(3) | -0.1501(3) |
| **C92** | 0.3586(4) | -0.0697(4) | -0.2134(3) |
| **C93** | 0.3191(4) | -0.0985(4) | -0.2652(3) |
| **C94** | 0.2188(4) | -0.0304(4) | -0.3123(3) |
| **C95** | 0.1737(4) | -0.0577(4) | -0.3567(3) |
| **C96** | 0.2291(4) | -0.1539(4) | -0.3553(3) |
| **C97** | 0.3317(4) | -0.2217(4) | -0.3122(3) |
| **C98** | 0.3762(4) | -0.1943(4) | -0.2678(3) |
| **H981** | 0.4447 | -0.2398 | -0.2388 |
| **H971** | 0.3716 | -0.2862 | -0.3124 |
| **C99** | 0.1801(5) | -0.1887(5) | -0.3991(3) |
| **O100** | 0.0914(4) | -0.1359(4) | -0.4384(2) |
| **H991** | 0.2219 | -0.2559 | -0.3962 |
| **H951** | 0.1067 | -0.0116 | -0.3878 |
| **H941** | 0.1811 | 0.0362 | -0.3140 |
| **H921** | 0.3284 | 0.0015 | -0.2272 |
| **H911** | 0.4702 | -0.2020 | -0.1374 |

## Table des paramètres des déplacements anisotropiques (Å²) :

| Label | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | Uequiv |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Si1** | 0.0251 | 0.0279 | 0.0233 | -0.0145 | 0.0067 | -0.0140 | 0.0235 |
| **O2** | 0.0292 | 0.0422 | 0.0303 | -0.0175 | 0.0100 | -0.0210 | 0.0317 |
| **Si3** | 0.0255 | 0.0284 | 0.0239 | -0.0153 | 0.0097 | -0.0127 | 0.0245 |
| **O4** | 0.0318 | 0.0326 | 0.0313 | -0.0134 | 0.0092 | -0.0144 | 0.0324 |
| **Si5** | 0.0244 | 0.0252 | 0.0263 | -0.0127 | 0.0077 | -0.0125 | 0.0244 |
| **O6** | 0.0274 | 0.0308 | 0.0342 | -0.0121 | 0.0058 | -0.0181 | 0.0298 |
| **O7** | 0.0294 | 0.0289 | 0.0420 | -0.0149 | 0.0078 | -0.0186 | 0.0317 |
| **Si8** | 0.0275 | 0.0264 | 0.0265 | -0.0163 | 0.0087 | -0.0137 | 0.0246 |
| **O9** | 0.0376 | 0.0356 | 0.0346 | -0.0226 | 0.0169 | -0.0203 | 0.0321 |
| **O10** | 0.0450 | 0.0325 | 0.0327 | -0.0232 | 0.0082 | -0.0161 | 0.0339 |
| **C11** | 0.0370 | 0.0330 | 0.0270 | -0.0170 | 0.0090 | -0.0150 | 0.0314 |
| **C12** | 0.0480 | 0.0360 | 0.0390 | -0.0220 | 0.0090 | -0.0220 | 0.0378 |
| **C13** | 0.0460 | 0.0350 | 0.0380 | -0.0270 | 0.0100 | -0.0160 | 0.0364 |
| **C14** | 0.0390 | 0.0420 | 0.0410 | -0.0250 | 0.0110 | -0.0170 | 0.0387 |
| **C15** | 0.0470 | 0.0370 | 0.0470 | -0.0180 | 0.0040 | -0.0190 | 0.0438 |
| **C16** | 0.0450 | 0.0310 | 0.0420 | -0.0240 | 0.0030 | -0.0110 | 0.0384 |
| **C17** | 0.0620 | 0.0520 | 0.0390 | -0.0380 | 0.0170 | -0.0190 | 0.0469 |
| **C18** | 0.0630 | 0.0480 | 0.0440 | -0.0360 | 0.0200 | -0.0220 | 0.0471 |
| **H181** | 0.0568 | | | | | | |
| **H171** | 0.0569 | | | | | | |
| **C19** | 0.0630 | 0.0570 | 0.0480 | -0.0380 | 0.0060 | -0.0130 | 0.0554 |
| **O20** | 0.1200 | 0.0810 | 0.0590 | -0.0730 | 0.0230 | -0.0210 | 0.0797 |
| **H191** | 0.0662 | | | | | | |
| **H151** | 0.0530 | | | | | | |
| **H141** | 0.0460 | | | | | | |
| **H121** | 0.0462 | | | | | | |
| **H111** | 0.0378 | | | | | | |
| **C21** | 0.0360 | 0.0250 | 0.0290 | -0.0170 | 0.0070 | -0.0110 | 0.0291 |
| **C22** | 0.0360 | 0.0270 | 0.0340 | -0.0150 | 0.0050 | -0.0100 | 0.0333 |
| **C23** | 0.0290 | 0.0280 | 0.0420 | -0.0130 | 0.0110 | -0.0190 | 0.0318 |
| **C24** | 0.0350 | 0.0360 | 0.0370 | -0.0090 | 0.0090 | -0.0150 | 0.0394 |
| **C25** | 0.0410 | 0.0390 | 0.0410 | -0.0120 | 0.0010 | -0.0130 | 0.0444 |
| **C26** | 0.0330 | 0.0400 | 0.0530 | -0.0140 | 0.0060 | -0.0290 | 0.0398 |
| **C27** | 0.0370 | 0.0490 | 0.0520 | -0.0160 | 0.0170 | -0.0330 | 0.0437 |
| **C28** | 0.0390 | 0.0370 | 0.0450 | -0.0180 | 0.0120 | -0.0160 | 0.0410 |
| **H281** | 0.0478 | | | | | | |
| **H271** | 0.0521 | | | | | | |
| **C29** | 0.0490 | 0.0540 | 0.0560 | -0.0130 | 0.0030 | -0.0340 | 0.0533 |
| **O30** | 0.0570 | 0.0550 | 0.0710 | 0.0070 | -0.0020 | -0.0300 | 0.0727 |
| **H291** | 0.0639 | | | | | | |
| **H251** | 0.0518 | | | | | | |
| **H241** | 0.0468 | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H221** | 0.0407 | | | | | | |
| **H211** | 0.0342 | | | | | | |
| **C31** | 0.0380 | 0.0290 | 0.0330 | -0.0190 | 0.0130 | -0.0160 | 0.0312 |
| **C32** | 0.0420 | 0.0360 | 0.0360 | -0.0200 | 0.0130 | -0.0240 | 0.0342 |
| **C33** | 0.0340 | 0.0400 | 0.0360 | -0.0220 | 0.0150 | -0.0190 | 0.0341 |
| **C34** | 0.0650 | 0.0640 | 0.0520 | -0.0490 | 0.0380 | -0.0420 | 0.0472 |
| **C35** | 0.0620 | 0.0630 | 0.0570 | -0.0400 | 0.0330 | -0.0430 | 0.0506 |
| **C36** | 0.0480 | 0.0450 | 0.0420 | -0.0300 | 0.0210 | -0.0170 | 0.0428 |
| **C37** | 0.0540 | 0.0390 | 0.0500 | -0.0290 | 0.0170 | -0.0170 | 0.0458 |
| **C38** | 0.0560 | 0.0380 | 0.0410 | -0.0280 | 0.0200 | -0.0200 | 0.0418 |
| **H381** | 0.0501 | | | | | | |
| **H371** | 0.0557 | | | | | | |
| **C39** | 0.0660 | 0.0620 | 0.0540 | -0.0330 | 0.0240 | -0.0230 | 0.0606 |
| **O40** | 0.0990 | 0.0930 | 0.0700 | -0.0560 | 0.0530 | -0.0470 | 0.0796 |
| **H391** | 0.0718 | | | | | | |
| **H351** | 0.0611 | | | | | | |
| **H341** | 0.0566 | | | | | | |
| **H321** | 0.0409 | | | | | | |
| **H311** | 0.0369 | | | | | | |
| **C41** | 0.0300 | 0.0380 | 0.0290 | -0.0170 | 0.0080 | -0.0160 | 0.0314 |
| **C42** | 0.0360 | 0.0430 | 0.0440 | -0.0100 | -0.0030 | -0.0230 | 0.0424 |
| **C43** | 0.0470 | 0.0380 | 0.0350 | -0.0250 | 0.0070 | -0.0200 | 0.0362 |
| **C44** | 0.0420 | 0.0420 | 0.0410 | -0.0200 | 0.0010 | -0.0210 | 0.0401 |
| **C45** | 0.0530 | 0.0580 | 0.0460 | -0.0290 | -0.0020 | -0.0230 | 0.0504 |
| **C46** | 0.0650 | 0.0540 | 0.0340 | -0.0400 | 0.0140 | -0.0270 | 0.0431 |
| **C47** | 0.0600 | 0.0550 | 0.0560 | -0.0280 | 0.0180 | -0.0380 | 0.0514 |
| **C48** | 0.0470 | 0.0520 | 0.0580 | -0.0170 | 0.0030 | -0.0380 | 0.0491 |
| **H481** | 0.0590 | | | | | | |
| **H471** | 0.0619 | | | | | | |
| **C49** | 0.0880 | 0.0860 | 0.0710 | -0.0530 | 0.0260 | -0.0520 | 0.0701 |
| **O50** | 0.1300 | 0.1190 | 0.1040 | -0.0720 | 0.0390 | -0.0890 | 0.0971 |
| **H491** | 0.0830 | | | | | | |
| **H451** | 0.0611 | | | | | | |
| **H441** | 0.0480 | | | | | | |
| **H421** | 0.0512 | | | | | | |
| **H411** | 0.0378 | | | | | | |
| **Si1** | 0.0251 | 0.0279 | 0.0233 | -0.0145 | 0.0067 | -0.0140 | 0.0235 |
| **O2** | 0.0292 | 0.0422 | 0.0303 | -0.0175 | 0.0100 | -0.0210 | 0.0317 |
| **Si3** | 0.0255 | 0.0284 | 0.0239 | -0.0153 | 0.0097 | -0.0127 | 0.0245 |
| **O4** | 0.0318 | 0.0326 | 0.0313 | -0.0134 | 0.0092 | -0.0144 | 0.0324 |
| **Si5** | 0.0244 | 0.0252 | 0.0263 | -0.0127 | 0.0077 | -0.0125 | 0.0244 |
| **O6** | 0.0274 | 0.0308 | 0.0342 | -0.0121 | 0.0058 | -0.0181 | 0.0298 |
| **O7** | 0.0294 | 0.0289 | 0.0420 | -0.0149 | 0.0078 | -0.0186 | 0.0317 |
| **Si8** | 0.0275 | 0.0264 | 0.0265 | -0.0163 | 0.0087 | -0.0137 | 0.0246 |
| **O9** | 0.0376 | 0.0356 | 0.0346 | -0.0226 | 0.0169 | -0.0203 | 0.0321 |
| **O10** | 0.0450 | 0.0325 | 0.0327 | -0.0232 | 0.0082 | -0.0161 | 0.0339 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C11** | 0.0370 | 0.0330 | 0.0270 | -0.0170 | 0.0090 | -0.0150 | 0.0314 |
| **C12** | 0.0480 | 0.0360 | 0.0390 | -0.0220 | 0.0090 | -0.0220 | 0.0378 |
| **C13** | 0.0460 | 0.0350 | 0.0380 | -0.0270 | 0.0100 | -0.0160 | 0.0364 |
| **C14** | 0.0390 | 0.0420 | 0.0410 | -0.0250 | 0.0110 | -0.0170 | 0.0387 |
| **C15** | 0.0470 | 0.0370 | 0.0470 | -0.0180 | 0.0040 | -0.0190 | 0.0438 |
| **C16** | 0.0450 | 0.0310 | 0.0420 | -0.0240 | 0.0030 | -0.0110 | 0.0384 |
| **C17** | 0.0620 | 0.0520 | 0.0390 | -0.0380 | 0.0170 | -0.0190 | 0.0469 |
| **C18** | 0.0630 | 0.0480 | 0.0440 | -0.0360 | 0.0200 | -0.0220 | 0.0471 |
| **H181** | 0.0568 | | | | | | |
| **H171** | 0.0569 | | | | | | |
| **C19** | 0.0630 | 0.0570 | 0.0480 | -0.0380 | 0.0060 | -0.0130 | 0.0554 |
| **O20** | 0.1200 | 0.0810 | 0.0590 | -0.0730 | 0.0230 | -0.0210 | 0.0797 |
| **H191** | 0.0662 | | | | | | |
| **H151** | 0.0530 | | | | | | |
| **H141** | 0.0460 | | | | | | |
| **H121** | 0.0462 | | | | | | |
| **H111** | 0.0378 | | | | | | |
| **C21** | 0.0360 | 0.0250 | 0.0290 | -0.0170 | 0.0070 | -0.0110 | 0.0291 |
| **C22** | 0.0360 | 0.0270 | 0.0340 | -0.0150 | 0.0050 | -0.0100 | 0.0333 |
| **C23** | 0.0290 | 0.0280 | 0.0420 | -0.0130 | 0.0110 | -0.0190 | 0.0318 |
| **C24** | 0.0350 | 0.0360 | 0.0370 | -0.0090 | 0.0090 | -0.0150 | 0.0394 |
| **C25** | 0.0410 | 0.0390 | 0.0410 | -0.0120 | 0.0010 | -0.0130 | 0.0444 |
| **C26** | 0.0330 | 0.0400 | 0.0530 | -0.0140 | 0.0060 | -0.0290 | 0.0398 |
| **C27** | 0.0370 | 0.0490 | 0.0520 | -0.0160 | 0.0170 | -0.0330 | 0.0437 |
| **C28** | 0.0390 | 0.0370 | 0.0450 | -0.0180 | 0.0120 | -0.0160 | 0.0410 |
| **H281** | 0.0478 | | | | | | |
| **H271** | 0.0521 | | | | | | |
| **C29** | 0.0490 | 0.0540 | 0.0560 | -0.0130 | 0.0030 | -0.0340 | 0.0533 |
| **O30** | 0.0570 | 0.0550 | 0.0710 | 0.0070 | -0.0020 | -0.0300 | 0.0727 |
| **H291** | 0.0639 | | | | | | |
| **H251** | 0.0518 | | | | | | |
| **H241** | 0.0468 | | | | | | |
| **H221** | 0.0407 | | | | | | |
| **H211** | 0.0342 | | | | | | |
| **C31** | 0.0380 | 0.0290 | 0.0330 | -0.0190 | 0.0130 | -0.0160 | 0.0312 |
| **C32** | 0.0420 | 0.0360 | 0.0360 | -0.0200 | 0.0130 | -0.0240 | 0.0342 |
| **C33** | 0.0340 | 0.0400 | 0.0360 | -0.0220 | 0.0150 | -0.0190 | 0.0341 |
| **C34** | 0.0650 | 0.0640 | 0.0520 | -0.0490 | 0.0380 | -0.0420 | 0.0472 |
| **C35** | 0.0620 | 0.0630 | 0.0570 | -0.0400 | 0.0330 | -0.0430 | 0.0506 |
| **C36** | 0.0480 | 0.0450 | 0.0420 | -0.0300 | 0.0210 | -0.0170 | 0.0428 |
| **C37** | 0.0540 | 0.0390 | 0.0500 | -0.0290 | 0.0170 | -0.0170 | 0.0458 |
| **C38** | 0.0560 | 0.0380 | 0.0410 | -0.0280 | 0.0200 | -0.0200 | 0.0418 |
| **H381** | 0.0501 | | | | | | |
| **H371** | 0.0557 | | | | | | |
| **C39** | 0.0660 | 0.0620 | 0.0540 | -0.0330 | 0.0240 | -0.0230 | 0.0606 |
| **O40** | 0.0990 | 0.0930 | 0.0700 | -0.0560 | 0.0530 | -0.0470 | 0.0796 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H391** | 0.0718 | | | | | | |
| **H351** | 0.0611 | | | | | | |
| **H341** | 0.0566 | | | | | | |
| **H321** | 0.0409 | | | | | | |
| **H311** | 0.0369 | | | | | | |
| **C41** | 0.0300 | 0.0380 | 0.0290 | -0.0170 | 0.0080 | -0.0160 | 0.0314 |
| **C42** | 0.0360 | 0.0430 | 0.0440 | -0.0100 | -0.0030 | -0.0230 | 0.0424 |
| **C43** | 0.0470 | 0.0380 | 0.0350 | -0.0250 | 0.0070 | -0.0200 | 0.0362 |
| **C44** | 0.0420 | 0.0420 | 0.0410 | -0.0200 | 0.0010 | -0.0210 | 0.0401 |
| **C45** | 0.0530 | 0.0580 | 0.0460 | -0.0290 | -0.0020 | -0.0230 | 0.0504 |
| **C46** | 0.0650 | 0.0540 | 0.0340 | -0.0400 | 0.0140 | -0.0270 | 0.0431 |
| **C47** | 0.0600 | 0.0550 | 0.0560 | -0.0280 | 0.0180 | -0.0380 | 0.0514 |
| **C48** | 0.0470 | 0.0520 | 0.0580 | -0.0170 | 0.0030 | -0.0380 | 0.0491 |
| **H481** | 0.0590 | | | | | | |
| **H471** | 0.0619 | | | | | | |
| **C49** | 0.0880 | 0.0860 | 0.0710 | -0.0530 | 0.0260 | -0.0520 | 0.0701 |
| **O50** | 0.1300 | 0.1190 | 0.1040 | -0.0720 | 0.0390 | -0.0890 | 0.0971 |
| **H491** | 0.0830 | | | | | | |
| **H451** | 0.0611 | | | | | | |
| **H441** | 0.0480 | | | | | | |
| **H421** | 0.0512 | | | | | | |
| **H411** | 0.0378 | | | | | | |
| **Si51** | 0.0248 | 0.0274 | 0.0347 | -0.0117 | 0.0026 | -0.0165 | 0.0279 |
| **O52** | 0.0349 | 0.0435 | 0.0421 | -0.0182 | 0.0006 | -0.0192 | 0.0397 |
| **Si53** | 0.0314 | 0.0296 | 0.0314 | -0.0176 | 0.0026 | -0.0123 | 0.0296 |
| **O54** | 0.0418 | 0.0283 | 0.0437 | -0.0105 | -0.0013 | -0.0144 | 0.0404 |
| **Si55** | 0.0222 | 0.0255 | 0.0429 | -0.0056 | -0.0012 | -0.0171 | 0.0313 |
| **O56** | 0.0293 | 0.0343 | 0.0463 | -0.0113 | 0.0032 | -0.0229 | 0.0358 |
| **O57** | 0.0245 | 0.0379 | 0.0500 | -0.0078 | 0.0046 | -0.0226 | 0.0387 |
| **Si58** | 0.0227 | 0.0346 | 0.0384 | -0.0172 | 0.0075 | -0.0188 | 0.0293 |
| **O59** | 0.0317 | 0.0451 | 0.0412 | -0.0202 | 0.0094 | -0.0184 | 0.0386 |
| **O60** | 0.0363 | 0.0423 | 0.0491 | -0.0252 | 0.0111 | -0.0289 | 0.0364 |
| **C61** | 0.0410 | 0.0530 | 0.0440 | -0.0290 | 0.0090 | -0.0210 | 0.0431 |
| **C62** | 0.0390 | 0.0510 | 0.0460 | -0.0250 | 0.0130 | -0.0220 | 0.0435 |
| **C63** | 0.0260 | 0.0540 | 0.0370 | -0.0160 | 0.0040 | -0.0190 | 0.0402 |
| **C64** | 0.0490 | 0.0480 | 0.0560 | -0.0320 | 0.0010 | -0.0180 | 0.0486 |
| **C65** | 0.0350 | 0.0450 | 0.0480 | -0.0200 | 0.0080 | -0.0200 | 0.0422 |
| **C66** | 0.0290 | 0.0400 | 0.0380 | -0.0190 | 0.0020 | -0.0140 | 0.0354 |
| **C67** | 0.0420 | 0.0470 | 0.0570 | -0.0280 | 0.0080 | -0.0220 | 0.0459 |
| **C68** | 0.0490 | 0.0540 | 0.0570 | -0.0280 | 0.0100 | -0.0290 | 0.0498 |
| **H681** | 0.0592 | | | | | | |
| **H671** | 0.0552 | | | | | | |
| **C69** | 0.0400 | 0.0450 | 0.0530 | -0.0210 | 0.0100 | -0.0150 | 0.0479 |
| **O70** | 0.0520 | 0.0520 | 0.0770 | -0.0237 | 0.0280 | -0.0140 | 0.0664 |
| **H691** | 0.0576 | | | | | | |
| **H651** | 0.0508 | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H641** | 0.0579 | | | | | | |
| **H621** | 0.0524 | | | | | | |
| **H611** | 0.0531 | | | | | | |
| **C71** | 0.0410 | 0.0290 | 0.0450 | -0.0150 | 0.0050 | -0.0200 | 0.0372 |
| **C72** | 0.0470 | 0.0350 | 0.0410 | -0.0160 | 0.0070 | -0.0140 | 0.0431 |
| **C73** | 0.0300 | 0.0330 | 0.0430 | -0.0090 | 0.0020 | -0.0180 | 0.0368 |
| **C74** | 0.0330 | 0.0330 | 0.0480 | -0.0130 | 0.0160 | -0.0200 | 0.0383 |
| **C75** | 0.0370 | 0.0270 | 0.0400 | -0.0100 | 0.0040 | -0.0100 | 0.0382 |
| **C76** | 0.0300 | 0.0320 | 0.0460 | -0.0140 | 0.0080 | -0.0220 | 0.0343 |
| **C77** | 0.0410 | 0.0530 | 0.0490 | -0.0160 | 0.0190 | -0.0280 | 0.0481 |
| **C78** | 0.0480 | 0.0430 | 0.0360 | -0.0110 | 0.0100 | -0.0150 | 0.0472 |
| **H781** | 0.0572 | | | | | | |
| **H771** | 0.0582 | | | | | | |
| **C79** | 0.0360 | 0.0370 | 0.0560 | -0.0130 | 0.0110 | -0.0230 | 0.0436 |
| **O80** | 0.0390 | 0.0490 | 0.0740 | -0.0078 | 0.0060 | -0.0230 | 0.0603 |
| **H791** | 0.0520 | | | | | | |
| **H751** | 0.0456 | | | | | | |
| **H741** | 0.0460 | | | | | | |
| **H721** | 0.0517 | | | | | | |
| **H711** | 0.0461 | | | | | | |
| **C81** | 0.0550 | 0.0610 | 0.0460 | -0.0380 | 0.0050 | -0.0230 | 0.0494 |
| **C82** | 0.0490 | 0.0690 | 0.0560 | -0.0270 | 0.0030 | -0.0230 | 0.0594 |
| **C83** | 0.0590 | 0.0620 | 0.0380 | -0.0340 | -0.0020 | -0.0100 | 0.0546 |
| **C84** | 0.0480 | 0.0790 | 0.0670 | -0.0470 | 0.0210 | -0.0370 | 0.0560 |
| **C85** | 0.0540 | 0.0700 | 0.0520 | -0.0390 | 0.0080 | -0.0210 | 0.0565 |
| **C86** | 0.0680 | 0.0640 | 0.0420 | -0.0390 | 0.0110 | -0.0270 | 0.0531 |
| **C87** | 0.0780 | 0.0790 | 0.0470 | -0.0120 | 0.0130 | -0.0140 | 0.0828 |
| **C88** | 0.0680 | 0.0930 | 0.0530 | -0.0110 | 0.0140 | -0.0140 | 0.0886 |
| **H881** | 0.1062 | | | | | | |
| **H871** | 0.0983 | | | | | | |
| **C89** | 0.0880 | 0.0720 | 0.0460 | -0.0410 | 0.0140 | -0.0280 | 0.0662 |
| **O90** | 0.1320 | 0.1000 | 0.0570 | -0.0490 | 0.0450 | -0.0400 | 0.0969 |
| **H891** | 0.0809 | | | | | | |
| **H851** | 0.0692 | | | | | | |
| **H841** | 0.0675 | | | | | | |
| **H821** | 0.0716 | | | | | | |
| **H811** | 0.0580 | | | | | | |
| **C91** | 0.0290 | 0.0300 | 0.0400 | -0.0100 | 0.0050 | -0.0190 | 0.0330 |
| **C92** | 0.0410 | 0.0360 | 0.0420 | -0.0180 | 0.0120 | -0.0250 | 0.0367 |
| **C93** | 0.0390 | 0.0450 | 0.0310 | -0.0230 | 0.0110 | -0.0190 | 0.0361 |
| **C94** | 0.0470 | 0.0460 | 0.0450 | -0.0190 | 0.0100 | -0.0250 | 0.0451 |
| **C95** | 0.0460 | 0.0680 | 0.0420 | -0.0260 | 0.0080 | -0.0310 | 0.0494 |
| **C96** | 0.0580 | 0.0620 | 0.0320 | -0.0390 | 0.0190 | -0.0300 | 0.0429 |
| **C97** | 0.0570 | 0.0470 | 0.0450 | -0.0290 | 0.0180 | -0.0280 | 0.0449 |
| **C98** | 0.0430 | 0.0460 | 0.0400 | -0.0220 | 0.0080 | -0.0230 | 0.0408 |
| **H981** | 0.0487 | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H971** | 0.0550 | | | | | | |
| **C99** | 0.0790 | 0.0890 | 0.0420 | -0.0500 | 0.0170 | -0.0330 | 0.0640 |
| **O100** | 0.0940 | 0.1120 | 0.0590 | -0.0540 | 0.0010 | -0.0460 | 0.0819 |
| **H991** | 0.0758 | | | | | | |
| **H951** | 0.0591 | | | | | | |
| **H941** | 0.0547 | | | | | | |
| **H921** | 0.0429 | | | | | | |
| **H911** | 0.0394 | | | | | | |
| **Si51** | 0.0248 | 0.0274 | 0.0347 | -0.0117 | 0.0026 | -0.0165 | 0.0279 |
| **O52** | 0.0349 | 0.0435 | 0.0421 | -0.0182 | 0.0006 | -0.0192 | 0.0397 |
| **Si53** | 0.0314 | 0.0296 | 0.0314 | -0.0176 | 0.0026 | -0.0123 | 0.0296 |
| **O54** | 0.0418 | 0.0283 | 0.0437 | -0.0105 | -0.0013 | -0.0144 | 0.0404 |
| **Si55** | 0.0222 | 0.0255 | 0.0429 | -0.0056 | -0.0012 | -0.0171 | 0.0313 |
| **O56** | 0.0293 | 0.0343 | 0.0463 | -0.0113 | 0.0032 | -0.0229 | 0.0358 |
| **O57** | 0.0245 | 0.0379 | 0.0500 | -0.0078 | 0.0046 | -0.0226 | 0.0387 |
| **Si58** | 0.0227 | 0.0346 | 0.0384 | -0.0172 | 0.0075 | -0.0188 | 0.0293 |
| **O59** | 0.0317 | 0.0451 | 0.0412 | -0.0202 | 0.0094 | -0.0184 | 0.0386 |
| **O60** | 0.0363 | 0.0423 | 0.0491 | -0.0252 | 0.0111 | -0.0289 | 0.0364 |
| **C61** | 0.0410 | 0.0530 | 0.0440 | -0.0290 | 0.0090 | -0.0210 | 0.0431 |
| **C62** | 0.0390 | 0.0510 | 0.0460 | -0.0250 | 0.0130 | -0.0220 | 0.0435 |
| **C63** | 0.0260 | 0.0540 | 0.0370 | -0.0160 | 0.0040 | -0.0190 | 0.0402 |
| **C64** | 0.0490 | 0.0480 | 0.0560 | -0.0320 | 0.0010 | -0.0180 | 0.0486 |
| **C65** | 0.0350 | 0.0450 | 0.0480 | -0.0200 | 0.0080 | -0.0200 | 0.0422 |
| **C66** | 0.0290 | 0.0400 | 0.0380 | -0.0190 | 0.0020 | -0.0140 | 0.0354 |
| **C67** | 0.0420 | 0.0470 | 0.0570 | -0.0280 | 0.0080 | -0.0220 | 0.0459 |
| **C68** | 0.0490 | 0.0540 | 0.0570 | -0.0280 | 0.0100 | -0.0290 | 0.0498 |
| **H681** | 0.0592 | | | | | | |
| **H671** | 0.0552 | | | | | | |
| **C69** | 0.0400 | 0.0450 | 0.0530 | -0.0210 | 0.0100 | -0.0150 | 0.0479 |
| **O70** | 0.0520 | 0.0520 | 0.0770 | -0.0237 | 0.0280 | -0.0140 | 0.0664 |
| **H691** | 0.0576 | | | | | | |
| **H651** | 0.0508 | | | | | | |
| **H641** | 0.0579 | | | | | | |
| **H621** | 0.0524 | | | | | | |
| **H611** | 0.0531 | | | | | | |
| **C71** | 0.0410 | 0.0290 | 0.0450 | -0.0150 | 0.0050 | -0.0200 | 0.0372 |
| **C72** | 0.0470 | 0.0350 | 0.0410 | -0.0160 | 0.0070 | -0.0140 | 0.0431 |
| **C73** | 0.0300 | 0.0330 | 0.0430 | -0.0090 | 0.0020 | -0.0180 | 0.0368 |
| **C74** | 0.0330 | 0.0330 | 0.0480 | -0.0130 | 0.0160 | -0.0200 | 0.0383 |
| **C75** | 0.0370 | 0.0270 | 0.0400 | -0.0100 | 0.0040 | -0.0100 | 0.0382 |
| **C76** | 0.0300 | 0.0320 | 0.0460 | -0.0140 | 0.0080 | -0.0220 | 0.0343 |
| **C77** | 0.0410 | 0.0530 | 0.0490 | -0.0160 | 0.0190 | -0.0280 | 0.0481 |
| **C78** | 0.0480 | 0.0430 | 0.0360 | -0.0110 | 0.0100 | -0.0150 | 0.0472 |
| **H781** | 0.0572 | | | | | | |
| **H771** | 0.0582 | | | | | | |
| **C79** | 0.0360 | 0.0370 | 0.0560 | -0.0130 | 0.0110 | -0.0230 | 0.0436 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **O80** | 0.0390 | 0.0490 | 0.0740 | -0.0078 | 0.0060 | -0.0230 | 0.0603 |
| **H791** | 0.0520 | | | | | | |
| **H751** | 0.0456 | | | | | | |
| **H741** | 0.0460 | | | | | | |
| **H721** | 0.0517 | | | | | | |
| **H711** | 0.0461 | | | | | | |
| **C81** | 0.0550 | 0.0610 | 0.0460 | -0.0380 | 0.0050 | -0.0230 | 0.0494 |
| **C82** | 0.0490 | 0.0690 | 0.0560 | -0.0270 | 0.0030 | -0.0230 | 0.0594 |
| **C83** | 0.0590 | 0.0620 | 0.0380 | -0.0340 | -0.0020 | -0.0100 | 0.0546 |
| **C84** | 0.0480 | 0.0790 | 0.0670 | -0.0470 | 0.0210 | -0.0370 | 0.0560 |
| **C85** | 0.0540 | 0.0700 | 0.0520 | -0.0390 | 0.0080 | -0.0210 | 0.0565 |
| **C86** | 0.0680 | 0.0640 | 0.0420 | -0.0390 | 0.0110 | -0.0270 | 0.0531 |
| **C87** | 0.0780 | 0.0790 | 0.0470 | -0.0120 | 0.0130 | -0.0140 | 0.0828 |
| **C88** | 0.0680 | 0.0930 | 0.0530 | -0.0110 | 0.0140 | -0.0140 | 0.0886 |
| **H881** | 0.1062 | | | | | | |
| **H871** | 0.0983 | | | | | | |
| **C89** | 0.0880 | 0.0720 | 0.0460 | -0.0410 | 0.0140 | -0.0280 | 0.0662 |
| **O90** | 0.1320 | 0.1000 | 0.0570 | -0.0490 | 0.0450 | -0.0400 | 0.0969 |
| **H891** | 0.0809 | | | | | | |
| **H851** | 0.0692 | | | | | | |
| **H841** | 0.0675 | | | | | | |
| **H821** | 0.0716 | | | | | | |
| **H811** | 0.0580 | | | | | | |
| **C91** | 0.0290 | 0.0300 | 0.0400 | -0.0100 | 0.0050 | -0.0190 | 0.0330 |
| **C92** | 0.0410 | 0.0360 | 0.0420 | -0.0180 | 0.0120 | -0.0250 | 0.0367 |
| **C93** | 0.0390 | 0.0450 | 0.0310 | -0.0230 | 0.0110 | -0.0190 | 0.0361 |
| **C94** | 0.0470 | 0.0460 | 0.0450 | -0.0190 | 0.0100 | -0.0250 | 0.0451 |
| **C95** | 0.0460 | 0.0680 | 0.0420 | -0.0260 | 0.0080 | -0.0310 | 0.0494 |
| **C96** | 0.0580 | 0.0620 | 0.0320 | -0.0390 | 0.0190 | -0.0300 | 0.0429 |
| **C97** | 0.0570 | 0.0470 | 0.0450 | -0.0290 | 0.0180 | -0.0280 | 0.0449 |
| **C98** | 0.0430 | 0.0460 | 0.0400 | -0.0220 | 0.0080 | -0.0230 | 0.0408 |
| **H981** | 0.0487 | | | | | | |
| **H971** | 0.0550 | | | | | | |
| **C99** | 0.0790 | 0.0890 | 0.0420 | -0.0500 | 0.0170 | -0.0330 | 0.0640 |
| **O100** | 0.0940 | 0.1120 | 0.0590 | -0.0540 | 0.0010 | -0.0460 | 0.0819 |
| **H991** | 0.0758 | | | | | | |
| **H951** | 0.0591 | | | | | | |
| **H941** | 0.0547 | | | | | | |
| **H921** | 0.0429 | | | | | | |
| **H911** | 0.0394 | | | | | | |

## Table des longueurs de liaisons (Å) :

| **Atome 1** | **Atome 2** | **longueur de liaison** |
|---|---|---|
| Si1 | O2 | 1.619(3) |
| Si1 | O10 | 1.612(3) |

| | | |
|---|---|---|
| Si1 | C41 | 1.826(5) |
| Si1 | O6 | 1.618(3) |
| O2 | Si3 | 1.618(4) |
| Si3 | O4 | 1.608(2) |
| Si3 | C31 | 1.832(4) |
| Si3 | O9 | 1.619(4) |
| O4 | Si5 | 1.623(3) |
| Si5 | O6 | 1.621(4) |
| Si5 | O7 | 1.622(4) |
| Si5 | C21 | 1.835(3) |
| O6 | Si1 | 1.618(3) |
| O7 | Si8 | 1.613(3) |
| Si8 | O9 | 1.618(4) |
| Si8 | O10 | 1.609(3) |
| Si8 | C11 | 1.831(5) |
| O9 | Si3 | 1.619(4) |
| C11 | C12 | 1.309(6) |
| C11 | H111 | 0.941 |
| C12 | C13 | 1.473(8) |
| C12 | H121 | 0.943 |
| C13 | C14 | 1.379(9) |
| C13 | C18 | 1.394(8) |
| C14 | C15 | 1.397(9) |
| C14 | H141 | 0.934 |
| C15 | C16 | 1.385(8) |
| C15 | H151 | 0.939 |
| C16 | C17 | 1.36(1) |
| C16 | C19 | 1.483(8) |
| C17 | C18 | 1.371(9) |
| C17 | H171 | 0.940 |
| C18 | H181 | 0.944 |
| C19 | O20 | 1.211(7) |
| C19 | H191 | 0.958 |
| C21 | C22 | 1.328(6) |
| C21 | H211 | 0.938 |
| C22 | C23 | 1.469(5) |
| C22 | H221 | 0.952 |
| C23 | C24 | 1.395(5) |
| C23 | C28 | 1.400(8) |
| C24 | C25 | 1.374(6) |
| C24 | H241 | 0.943 |
| C25 | C26 | 1.398(8) |
| C25 | H251 | 0.930 |
| C26 | C27 | 1.374(6) |
| C26 | C29 | 1.483(7) |
| C27 | C28 | 1.374(7) |
| C27 | H271 | 0.936 |
| C28 | H281 | 0.940 |
| C29 | O30 | 1.198(6) |
| C29 | H291 | 0.952 |
| C31 | C32 | 1.321(7) |
| C31 | H311 | 0.933 |
| C32 | C33 | 1.474(6) |
| C32 | H321 | 0.931 |
| C33 | C34 | 1.386(9) |
| C33 | C38 | 1.391(9) |
| C34 | C35 | 1.383(8) |
| C34 | H341 | 0.936 |
| C35 | C36 | 1.38(1) |
| C35 | H351 | 0.933 |
| C36 | C37 | 1.37(1) |
| C36 | C39 | 1.478(8) |
| C37 | C38 | 1.372(8) |
| C37 | H371 | 0.933 |
| C38 | H381 | 0.946 |
| C39 | O40 | 1.183(8) |
| C39 | H391 | 0.947 |
| C41 | C42 | 1.311(8) |
| C41 | H411 | 0.920 |
| C42 | C43 | 1.48(1) |
| C42 | H421 | 0.936 |
| C43 | C44 | 1.377(7) |
| C43 | C48 | 1.404(7) |
| C44 | C45 | 1.39(1) |
| C44 | H441 | 0.946 |
| C45 | C46 | 1.375(8) |
| C45 | H451 | 0.942 |
| C46 | C47 | 1.361(7) |
| C46 | C49 | 1.49(1) |
| C47 | C48 | 1.37(1) |
| C47 | H471 | 0.946 |
| C48 | H481 | 0.937 |
| C49 | O50 | 1.21(1) |
| C49 | H491 | 0.948 |
| Si1 | O2 | 1.619(3) |
| Si1 | O10 | 1.612(3) |
| Si1 | C41 | 1.826(5) |
| O2 | Si3 | 1.618(4) |
| Si3 | O4 | 1.608(2) |
| Si3 | C31 | 1.832(4) |
| O4 | Si5 | 1.623(3) |
| Si5 | O6 | 1.621(4) |

| | | |
|---|---|---|
| Si5 | O7 | 1.622(4) |
| Si5 | C21 | 1.835(3) |
| O7 | Si8 | 1.613(3) |
| Si8 | O9 | 1.618(4) |
| Si8 | O10 | 1.609(3) |
| Si8 | C11 | 1.831(5) |
| C11 | C12 | 1.309(6) |
| C11 | H111 | 0.941 |
| C12 | C13 | 1.473(8) |
| C12 | H121 | 0.943 |
| C13 | C14 | 1.379(9) |
| C13 | C18 | 1.394(8) |
| C14 | C15 | 1.397(9) |
| C14 | H141 | 0.934 |
| C15 | C16 | 1.385(8) |
| C15 | H151 | 0.939 |
| C16 | C17 | 1.36(1) |
| C16 | C19 | 1.483(8) |
| C17 | C18 | 1.371(9) |
| C17 | H171 | 0.940 |
| C18 | H181 | 0.944 |
| C19 | O20 | 1.211(7) |
| C19 | H191 | 0.958 |
| C21 | C22 | 1.328(6) |
| C21 | H211 | 0.938 |
| C22 | C23 | 1.469(5) |
| C22 | H221 | 0.952 |
| C23 | C24 | 1.395(5) |
| C23 | C28 | 1.400(8) |
| C24 | C25 | 1.374(6) |
| C24 | H241 | 0.943 |
| C25 | C26 | 1.398(8) |
| C25 | H251 | 0.930 |
| C26 | C27 | 1.374(6) |
| C26 | C29 | 1.483(7) |
| C27 | C28 | 1.374(7) |
| C27 | H271 | 0.936 |
| C28 | H281 | 0.940 |
| C29 | O30 | 1.198(6) |
| C29 | H291 | 0.952 |
| C31 | C32 | 1.321(7) |
| C31 | H311 | 0.933 |
| C32 | C33 | 1.474(6) |
| C32 | H321 | 0.931 |
| C33 | C34 | 1.386(9) |
| C33 | C38 | 1.391(9) |
| C34 | C35 | 1.383(8) |
| C34 | H341 | 0.936 |
| C35 | C36 | 1.38(1) |
| C35 | H351 | 0.933 |
| C36 | C37 | 1.37(1) |
| C36 | C39 | 1.478(8) |
| C37 | C38 | 1.372(8) |
| C37 | H371 | 0.933 |
| C38 | H381 | 0.946 |
| C39 | O40 | 1.183(8) |
| C39 | H391 | 0.947 |
| C41 | C42 | 1.311(8) |
| C41 | H411 | 0.920 |
| C42 | C43 | 1.48(1) |
| C42 | H421 | 0.936 |
| C43 | C44 | 1.377(7) |
| C43 | C48 | 1.404(7) |
| C44 | C45 | 1.39(1) |
| C44 | H441 | 0.946 |
| C45 | C46 | 1.375(8) |
| C45 | H451 | 0.942 |
| C46 | C47 | 1.361(7) |
| C46 | C49 | 1.49(1) |
| C47 | C48 | 1.37(1) |
| C47 | H471 | 0.946 |
| C48 | H481 | 0.937 |
| C49 | O50 | 1.21(1) |
| C49 | H491 | 0.948 |
| Si51 | O52 | 1.607(3) |
| Si51 | O60 | 1.621(3) |
| Si51 | C91 | 1.820(7) |
| Si51 | O56 | 1.619(2) |
| O52 | Si53 | 1.609(4) |
| Si53 | O54 | 1.608(3) |
| Si53 | C81 | 1.823(5) |
| Si53 | O59 | 1.624(3) |
| O54 | Si55 | 1.621(4) |
| Si55 | O56 | 1.624(4) |
| Si55 | O57 | 1.610(4) |
| Si55 | C71 | 1.837(4) |
| O56 | Si51 | 1.619(2) |
| O57 | Si58 | 1.610(3) |
| Si58 | O59 | 1.617(3) |
| Si58 | O60 | 1.606(4) |
| Si58 | C61 | 1.838(6) |
| O59 | Si53 | 1.624(3) |

| | | |
|---|---|---|
| C61 | C62 | 1.30(1) |
| C61 | H611 | 0.943 |
| C62 | C63 | 1.490(8) |
| C62 | H621 | 0.943 |
| C63 | C64 | 1.407(8) |
| C63 | C68 | 1.36(1) |
| C64 | C65 | 1.390(9) |
| C64 | H641 | 0.928 |
| C65 | C66 | 1.37(1) |
| C65 | H651 | 0.933 |
| C66 | C67 | 1.392(8) |
| C66 | C69 | 1.474(8) |
| C67 | C68 | 1.382(9) |
| C67 | H671 | 0.932 |
| C68 | H681 | 0.940 |
| C69 | O70 | 1.188(7) |
| C69 | H691 | 0.942 |
| C71 | C72 | 1.290(8) |
| C71 | H711 | 0.949 |
| C72 | C73 | 1.480(5) |
| C72 | H721 | 0.958 |
| C73 | C74 | 1.391(6) |
| C73 | C78 | 1.383(8) |
| C74 | C75 | 1.382(5) |
| C74 | H741 | 0.933 |
| C75 | C76 | 1.376(8) |
| C75 | H751 | 0.931 |
| C76 | C77 | 1.376(6) |
| C76 | C79 | 1.474(5) |
| C77 | C78 | 1.368(6) |
| C77 | H771 | 0.937 |
| C78 | H781 | 0.930 |
| C79 | O80 | 1.220(6) |
| C79 | H791 | 0.942 |
| C81 | C82 | 1.279(9) |
| C81 | H811 | 0.938 |
| C82 | C83 | 1.481(7) |
| C82 | H821 | 0.943 |
| C83 | C84 | 1.384(6) |
| C83 | C88 | 1.349(9) |
| C84 | C85 | 1.396(7) |
| C84 | H841 | 0.936 |
| C85 | C86 | 1.361(8) |
| C85 | H851 | 0.946 |
| C86 | C87 | 1.380(7) |
| C86 | C89 | 1.477(7) |
| C87 | C88 | 1.351(9) |
| C87 | H871 | 0.940 |
| C88 | H881 | 0.943 |
| C89 | O90 | 1.193(9) |
| C89 | H891 | 0.955 |
| C91 | C92 | 1.321(6) |
| C91 | H911 | 0.924 |
| C92 | C93 | 1.46(1) |
| C92 | H921 | 0.935 |
| C93 | C94 | 1.393(6) |
| C93 | C98 | 1.399(9) |
| C94 | C95 | 1.38(1) |
| C94 | H941 | 0.941 |
| C95 | C96 | 1.369(8) |
| C95 | H951 | 0.929 |
| C96 | C97 | 1.390(6) |
| C96 | C99 | 1.50(1) |
| C97 | C98 | 1.37(1) |
| C97 | H971 | 0.931 |
| C98 | H981 | 0.929 |
| C99 | O100 | 1.212(7) |
| C99 | H991 | 0.946 |
| Si51 | O52 | 1.607(3) |
| Si51 | O60 | 1.621(3) |
| Si51 | C91 | 1.820(7) |
| O52 | Si53 | 1.609(4) |
| Si53 | O54 | 1.608(3) |
| Si53 | C81 | 1.823(5) |
| O54 | Si55 | 1.621(4) |
| Si55 | O56 | 1.624(4) |
| Si55 | O57 | 1.610(4) |
| Si55 | C71 | 1.837(4) |
| O57 | Si58 | 1.610(3) |
| Si58 | O59 | 1.617(3) |
| Si58 | O60 | 1.606(4) |
| Si58 | C61 | 1.838(6) |
| C61 | C62 | 1.30(1) |
| C61 | H611 | 0.943 |
| C62 | C63 | 1.490(8) |
| C62 | H621 | 0.943 |
| C63 | C64 | 1.407(8) |
| C63 | C68 | 1.36(1) |
| C64 | C65 | 1.390(9) |
| C64 | H641 | 0.928 |
| C65 | C66 | 1.37(1) |
| C65 | H651 | 0.933 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C66 | C67 | 1.392(8) | C83 | C88 | 1.349(9) |
| C66 | C69 | 1.474(8) | C84 | C85 | 1.396(7) |
| C67 | C68 | 1.382(9) | C84 | H841 | 0.936 |
| C67 | H671 | 0.932 | C85 | C86 | 1.361(8) |
| C68 | H681 | 0.940 | C85 | H851 | 0.946 |
| C69 | O70 | 1.188(7) | C86 | C87 | 1.380(7) |
| C69 | H691 | 0.942 | C86 | C89 | 1.477(7) |
| C71 | C72 | 1.290(8) | C87 | C88 | 1.351(9) |
| C71 | H711 | 0.949 | C87 | H871 | 0.940 |
| C72 | C73 | 1.480(5) | C88 | H881 | 0.943 |
| C72 | H721 | 0.958 | C89 | O90 | 1.193(9) |
| C73 | C74 | 1.391(6) | C89 | H891 | 0.955 |
| C73 | C78 | 1.383(8) | C91 | C92 | 1.321(6) |
| C74 | C75 | 1.382(5) | C91 | H911 | 0.924 |
| C74 | H741 | 0.933 | C92 | C93 | 1.46(1) |
| C75 | C76 | 1.376(8) | C92 | H921 | 0.935 |
| C75 | H751 | 0.931 | C93 | C94 | 1.393(6) |
| C76 | C77 | 1.376(6) | C93 | C98 | 1.399(9) |
| C76 | C79 | 1.474(5) | C94 | C95 | 1.38(1) |
| C77 | C78 | 1.368(6) | C94 | H941 | 0.941 |
| C77 | H771 | 0.937 | C95 | C96 | 1.369(8) |
| C78 | H781 | 0.930 | C95 | H951 | 0.929 |
| C79 | O80 | 1.220(6) | C96 | C97 | 1.390(6) |
| C79 | H791 | 0.942 | C96 | C99 | 1.50(1) |
| C81 | C82 | 1.279(9) | C97 | C98 | 1.37(1) |
| C81 | H811 | 0.938 | C97 | H971 | 0.931 |
| C82 | C83 | 1.481(7) | C98 | H981 | 0.929 |
| C82 | H821 | 0.943 | C99 | O100 | 1.212(7) |
| C83 | C84 | 1.384(6) | C99 | H991 | 0.946 |

## Table des angles de liaisons(°) :

| **Atome 1** | **Atome 2** | **Atome 3** | **Angle** | O4 | Si3 | O9 | 109.1(2) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O2 | Si1 | O10 | 108.7(2) | C31 | Si3 | O9 | 107.2(2) |
| O2 | Si1 | C41 | 109.5(2) | Si3 | O4 | Si5 | 155.9(2) |
| O2 | Si1 | O6 | 109.8(2) | O4 | Si5 | O6 | 108.6(2) |
| O10 | Si1 | C41 | 107.2(2) | O4 | Si5 | O7 | 109.0(2) |
| O10 | Si1 | O6 | 108.7(2) | O4 | Si5 | C21 | 109.0(2) |
| C41 | Si1 | O6 | 112.8(2) | O6 | Si5 | O7 | 108.8(2) |
| Si1 | O2 | Si3 | 146.6(2) | O6 | Si5 | C21 | 112.9(2) |
| O2 | Si3 | O4 | 109.6(2) | O7 | Si5 | C21 | 108.5(2) |
| O2 | Si3 | C31 | 111.1(2) | Si5 | O6 | Si1 | 144.4(2) |
| O2 | Si3 | O9 | 108.5(2) | Si5 | O7 | Si8 | 147.1(2) |
| O4 | Si3 | C31 | 111.2(2) | O7 | Si8 | O9 | 109.2(2) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O7 | Si8 | O10 | 108.9(2) | C24 | C25 | C26 | 120.3(5) |
| O7 | Si8 | C11 | 110.4(2) | C24 | C25 | H251 | 119.8 |
| O9 | Si8 | O10 | 109.0(2) | C26 | C25 | H251 | 119.8 |
| O9 | Si8 | C11 | 109.4(2) | C25 | C26 | C27 | 118.9(5) |
| O10 | Si8 | C11 | 109.9(2) | C25 | C26 | C29 | 121.6(5) |
| Si8 | O9 | Si3 | 144.4(2) | C27 | C26 | C29 | 119.6(5) |
| Si1 | O10 | Si8 | 157.1(2) | C26 | C27 | C28 | 121.1(6) |
| Si8 | C11 | C12 | 122.9(4) | C26 | C27 | H271 | 119.2 |
| Si8 | C11 | H111 | 117.8 | C28 | C27 | H271 | 119.7 |
| C12 | C11 | H111 | 119.4 | C23 | C28 | C27 | 120.7(5) |
| C11 | C12 | C13 | 129.3(5) | C23 | C28 | H281 | 119.5 |
| C11 | C12 | H121 | 116.0 | C27 | C28 | H281 | 119.8 |
| C13 | C12 | H121 | 114.7 | C26 | C29 | O30 | 126.1(6) |
| C12 | C13 | C14 | 122.6(5) | C26 | C29 | H291 | 115.7 |
| C12 | C13 | C18 | 118.8(5) | O30 | C29 | H291 | 118.2 |
| C14 | C13 | C18 | 118.5(5) | Si3 | C31 | C32 | 121.7(3) |
| C13 | C14 | C15 | 119.9(5) | Si3 | C31 | H311 | 118.7 |
| C13 | C14 | H141 | 120.6 | C32 | C31 | H311 | 119.7 |
| C15 | C14 | H141 | 119.5 | C31 | C32 | C33 | 129.5(4) |
| C14 | C15 | C16 | 120.3(5) | C31 | C32 | H321 | 115.2 |
| C14 | C15 | H151 | 119.2 | C33 | C32 | H321 | 115.2 |
| C16 | C15 | H151 | 120.5 | C32 | C33 | C34 | 122.3(4) |
| C15 | C16 | C17 | 119.5(5) | C32 | C33 | C38 | 119.5(4) |
| C15 | C16 | C19 | 120.9(5) | C34 | C33 | C38 | 118.3(5) |
| C17 | C16 | C19 | 119.5(5) | C33 | C34 | C35 | 120.0(5) |
| C16 | C17 | C18 | 120.8(5) | C33 | C34 | H341 | 119.3 |
| C16 | C17 | H171 | 119.3 | C35 | C34 | H341 | 120.6 |
| C18 | C17 | H171 | 119.9 | C34 | C35 | C36 | 120.9(5) |
| C13 | C18 | C17 | 121.0(5) | C34 | C35 | H351 | 120.2 |
| C13 | C18 | H181 | 119.3 | C36 | C35 | H351 | 118.8 |
| C17 | C18 | H181 | 119.7 | C35 | C36 | C37 | 119.1(5) |
| C16 | C19 | O20 | 123.2(5) | C35 | C36 | C39 | 122.6(5) |
| C16 | C19 | H191 | 117.1 | C37 | C36 | C39 | 118.3(5) |
| O20 | C19 | H191 | 119.7 | C36 | C37 | C38 | 120.4(6) |
| Si5 | C21 | C22 | 123.6(4) | C36 | C37 | H371 | 120.0 |
| Si5 | C21 | H211 | 117.9 | C38 | C37 | H371 | 119.6 |
| C22 | C21 | H211 | 118.5 | C33 | C38 | C37 | 121.2(5) |
| C21 | C22 | C23 | 128.4(4) | C33 | C38 | H381 | 119.5 |
| C21 | C22 | H221 | 115.5 | C37 | C38 | H381 | 119.3 |
| C23 | C22 | H221 | 116.1 | C36 | C39 | O40 | 125.6(6) |
| C22 | C23 | C24 | 123.2(5) | C36 | C39 | H391 | 117.3 |
| C22 | C23 | C28 | 118.7(5) | O40 | C39 | H391 | 117.1 |
| C24 | C23 | C28 | 118.0(5) | Si1 | C41 | C42 | 119.5(4) |
| C23 | C24 | C25 | 121.0(5) | Si1 | C41 | H411 | 120.1 |
| C23 | C24 | H241 | 119.4 | C42 | C41 | H411 | 120.3 |
| C25 | C24 | H241 | 119.6 | C41 | C42 | C43 | 130.6(5) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C41 | C42 | H421 | 114.6 | O7 | Si8 | O10 | 108.9(2) |
| C43 | C42 | H421 | 114.7 | O7 | Si8 | C11 | 110.4(2) |
| C42 | C43 | C44 | 123.8(5) | O9 | Si8 | O10 | 109.0(2) |
| C42 | C43 | C48 | 117.5(5) | O9 | Si8 | C11 | 109.4(2) |
| C44 | C43 | C48 | 118.6(5) | O10 | Si8 | C11 | 109.9(2) |
| C43 | C44 | C45 | 119.0(5) | Si3 | O9 | Si8 | 144.4(2) |
| C43 | C44 | H441 | 119.6 | Si1 | O10 | Si8 | 157.1(2) |
| C45 | C44 | H441 | 121.4 | Si8 | C11 | C12 | 122.9(4) |
| C44 | C45 | C46 | 121.8(5) | Si8 | C11 | H111 | 117.8 |
| C44 | C45 | H451 | 119.0 | C12 | C11 | H111 | 119.4 |
| C46 | C45 | H451 | 119.2 | C11 | C12 | C13 | 129.3(5) |
| C45 | C46 | C47 | 119.2(6) | C11 | C12 | H121 | 116.0 |
| C45 | C46 | C49 | 119.2(6) | C13 | C12 | H121 | 114.7 |
| C47 | C46 | C49 | 121.5(6) | C12 | C13 | C14 | 122.6(5) |
| C46 | C47 | C48 | 120.2(6) | C12 | C13 | C18 | 118.8(5) |
| C46 | C47 | H471 | 119.2 | C14 | C13 | C18 | 118.5(5) |
| C48 | C47 | H471 | 120.5 | C13 | C14 | C15 | 119.9(5) |
| C43 | C48 | C47 | 121.1(5) | C13 | C14 | H141 | 120.6 |
| C43 | C48 | H481 | 119.1 | C15 | C14 | H141 | 119.5 |
| C47 | C48 | H481 | 119.9 | C14 | C15 | C16 | 120.3(5) |
| C46 | C49 | O50 | 124.0(7) | C14 | C15 | H151 | 119.2 |
| C46 | C49 | H491 | 117.4 | C16 | C15 | H151 | 120.5 |
| O50 | C49 | H491 | 118.6 | C15 | C16 | C17 | 119.5(5) |
| O6 | Si1 | O2 | 109.8(2) | C15 | C16 | C19 | 120.9(5) |
| O6 | Si1 | O10 | 108.7(2) | C17 | C16 | C19 | 119.5(5) |
| O6 | Si1 | C41 | 112.8(2) | C16 | C17 | C18 | 120.8(5) |
| O2 | Si1 | O10 | 108.7(2) | C16 | C17 | H171 | 119.3 |
| O2 | Si1 | C41 | 109.5(2) | C18 | C17 | H171 | 119.9 |
| O10 | Si1 | C41 | 107.2(2) | C13 | C18 | C17 | 121.0(5) |
| Si1 | O2 | Si3 | 146.6(2) | C13 | C18 | H181 | 119.3 |
| O9 | Si3 | O2 | 108.5(2) | C17 | C18 | H181 | 119.7 |
| O9 | Si3 | O4 | 109.1(2) | C16 | C19 | O20 | 123.2(5) |
| O9 | Si3 | C31 | 107.2(2) | C16 | C19 | H191 | 117.1 |
| O2 | Si3 | O4 | 109.6(2) | O20 | C19 | H191 | 119.7 |
| O2 | Si3 | C31 | 111.1(2) | Si5 | C21 | C22 | 123.6(4) |
| O4 | Si3 | C31 | 111.2(2) | Si5 | C21 | H211 | 117.9 |
| Si3 | O4 | Si5 | 155.9(2) | C22 | C21 | H211 | 118.5 |
| O4 | Si5 | O6 | 108.6(2) | C21 | C22 | C23 | 128.4(4) |
| O4 | Si5 | O7 | 109.0(2) | C21 | C22 | H221 | 115.5 |
| O4 | Si5 | C21 | 109.0(2) | C23 | C22 | H221 | 116.1 |
| O6 | Si5 | O7 | 108.8(2) | C22 | C23 | C24 | 123.2(5) |
| O6 | Si5 | C21 | 112.9(2) | C22 | C23 | C28 | 118.7(5) |
| O7 | Si5 | C21 | 108.5(2) | C24 | C23 | C28 | 118.0(5) |
| Si1 | O6 | Si5 | 144.4(2) | C23 | C24 | C25 | 121.0(5) |
| Si5 | O7 | Si8 | 147.1(2) | C23 | C24 | H241 | 119.4 |
| O7 | Si8 | O9 | 109.2(2) | C25 | C24 | H241 | 119.6 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C24 | C25 | C26 | 120.3(5) | C41 | C42 | H421 | 114.6 |
| C24 | C25 | H251 | 119.8 | C43 | C42 | H421 | 114.7 |
| C26 | C25 | H251 | 119.8 | C42 | C43 | C44 | 123.8(5) |
| C25 | C26 | C27 | 118.9(5) | C42 | C43 | C48 | 117.5(5) |
| C25 | C26 | C29 | 121.6(5) | C44 | C43 | C48 | 118.6(5) |
| C27 | C26 | C29 | 119.6(5) | C43 | C44 | C45 | 119.0(5) |
| C26 | C27 | C28 | 121.1(6) | C43 | C44 | H441 | 119.6 |
| C26 | C27 | H271 | 119.2 | C45 | C44 | H441 | 121.4 |
| C28 | C27 | H271 | 119.7 | C44 | C45 | C46 | 121.8(5) |
| C23 | C28 | C27 | 120.7(5) | C44 | C45 | H451 | 119.0 |
| C23 | C28 | H281 | 119.5 | C46 | C45 | H451 | 119.2 |
| C27 | C28 | H281 | 119.8 | C45 | C46 | C47 | 119.2(6) |
| C26 | C29 | O30 | 126.1(6) | C45 | C46 | C49 | 119.2(6) |
| C26 | C29 | H291 | 115.7 | C47 | C46 | C49 | 121.5(6) |
| O30 | C29 | H291 | 118.2 | C46 | C47 | C48 | 120.2(6) |
| Si3 | C31 | C32 | 121.7(3) | C46 | C47 | H471 | 119.2 |
| Si3 | C31 | H311 | 118.7 | C48 | C47 | H471 | 120.5 |
| C32 | C31 | H311 | 119.7 | C43 | C48 | C47 | 121.1(5) |
| C31 | C32 | C33 | 129.5(4) | C43 | C48 | H481 | 119.1 |
| C31 | C32 | H321 | 115.2 | C47 | C48 | H481 | 119.9 |
| C33 | C32 | H321 | 115.2 | C46 | C49 | O50 | 124.0(7) |
| C32 | C33 | C34 | 122.3(4) | C46 | C49 | H491 | 117.4 |
| C32 | C33 | C38 | 119.5(4) | O50 | C49 | H491 | 118.6 |
| C34 | C33 | C38 | 118.3(5) | O52 | Si51 | O60 | 108.2(2) |
| C33 | C34 | C35 | 120.0(5) | O52 | Si51 | C91 | 110.5(2) |
| C33 | C34 | H341 | 119.3 | O52 | Si51 | O56 | 109.8(2) |
| C35 | C34 | H341 | 120.6 | O60 | Si51 | C91 | 109.2(2) |
| C34 | C35 | C36 | 120.9(5) | O60 | Si51 | O56 | 108.4(2) |
| C34 | C35 | H351 | 120.2 | C91 | Si51 | O56 | 110.7(2) |
| C36 | C35 | H351 | 118.8 | Si51 | O52 | Si53 | 157.1(2) |
| C35 | C36 | C37 | 119.1(5) | O52 | Si53 | O54 | 109.4(2) |
| C35 | C36 | C39 | 122.6(5) | O52 | Si53 | C81 | 112.5(2) |
| C37 | C36 | C39 | 118.3(5) | O52 | Si53 | O59 | 108.2(2) |
| C36 | C37 | C38 | 120.4(6) | O54 | Si53 | C81 | 108.0(2) |
| C36 | C37 | H371 | 120.0 | O54 | Si53 | O59 | 108.7(2) |
| C38 | C37 | H371 | 119.6 | C81 | Si53 | O59 | 109.8(2) |
| C33 | C38 | C37 | 121.2(5) | Si53 | O54 | Si55 | 145.6(2) |
| C33 | C38 | H381 | 119.5 | O54 | Si55 | O56 | 108.8(2) |
| C37 | C38 | H381 | 119.3 | O54 | Si55 | O57 | 109.5(2) |
| C36 | C39 | O40 | 125.6(6) | O54 | Si55 | C71 | 107.3(2) |
| C36 | C39 | H391 | 117.3 | O56 | Si55 | O57 | 109.0(2) |
| O40 | C39 | H391 | 117.1 | O56 | Si55 | C71 | 113.4(2) |
| Si1 | C41 | C42 | 119.5(4) | O57 | Si55 | C71 | 108.8(2) |
| Si1 | C41 | H411 | 120.1 | Si55 | O56 | Si51 | 144.1(2) |
| C42 | C41 | H411 | 120.3 | Si55 | O57 | Si58 | 156.3(2) |
| C41 | C42 | C43 | 130.6(5) | O57 | Si58 | O59 | 107.8(2) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O57 | Si58 | O60 | 110.5(2) | C74 | C75 | C76 | 120.2(5) |
| O57 | Si58 | C61 | 108.9(2) | C74 | C75 | H751 | 120.4 |
| O59 | Si58 | O60 | 108.9(2) | C76 | C75 | H751 | 119.4 |
| O59 | Si58 | C61 | 108.4(2) | C75 | C76 | C77 | 118.9(5) |
| O60 | Si58 | C61 | 112.3(2) | C75 | C76 | C79 | 121.2(5) |
| Si58 | O59 | Si53 | 145.3(2) | C77 | C76 | C79 | 119.8(5) |
| Si51 | O60 | Si58 | 145.9(2) | C76 | C77 | C78 | 121.4(5) |
| Si58 | C61 | C62 | 125.6(5) | C76 | C77 | H771 | 119.1 |
| Si58 | C61 | H611 | 119.3 | C78 | C77 | H771 | 119.5 |
| C62 | C61 | H611 | 115.0 | C73 | C78 | C77 | 120.4(5) |
| C61 | C62 | C63 | 127.8(6) | C73 | C78 | H781 | 119.2 |
| C61 | C62 | H621 | 115.8 | C77 | C78 | H781 | 120.4 |
| C63 | C62 | H621 | 116.3 | C76 | C79 | O80 | 123.4(5) |
| C62 | C63 | C64 | 122.0(5) | C76 | C79 | H791 | 116.8 |
| C62 | C63 | C68 | 118.8(5) | O80 | C79 | H791 | 119.8 |
| C64 | C63 | C68 | 118.9(5) | Si53 | C81 | C82 | 124.9(5) |
| C63 | C64 | C65 | 120.4(5) | Si53 | C81 | H811 | 118.2 |
| C63 | C64 | H641 | 121.3 | C82 | C81 | H811 | 116.8 |
| C65 | C64 | H641 | 118.3 | C81 | C82 | C83 | 129.6(6) |
| C64 | C65 | C66 | 120.0(5) | C81 | C82 | H821 | 115.3 |
| C64 | C65 | H651 | 120.2 | C83 | C82 | H821 | 115.1 |
| C66 | C65 | H651 | 119.8 | C82 | C83 | C84 | 122.4(6) |
| C65 | C66 | C67 | 119.2(5) | C82 | C83 | C88 | 118.9(6) |
| C65 | C66 | C69 | 122.4(5) | C84 | C83 | C88 | 118.6(6) |
| C67 | C66 | C69 | 118.3(5) | C83 | C84 | C85 | 119.4(6) |
| C66 | C67 | C68 | 120.7(5) | C83 | C84 | H841 | 120.7 |
| C66 | C67 | H671 | 119.3 | C85 | C84 | H841 | 119.9 |
| C68 | C67 | H671 | 120.1 | C84 | C85 | C86 | 120.4(6) |
| C63 | C68 | C67 | 120.7(5) | C84 | C85 | H851 | 119.2 |
| C63 | C68 | H681 | 119.6 | C86 | C85 | H851 | 120.4 |
| C67 | C68 | H681 | 119.7 | C85 | C86 | C87 | 119.0(6) |
| C66 | C69 | O70 | 125.6(5) | C85 | C86 | C89 | 121.1(6) |
| C66 | C69 | H691 | 116.9 | C87 | C86 | C89 | 119.9(6) |
| O70 | C69 | H691 | 117.5 | C86 | C87 | C88 | 120.1(7) |
| Si55 | C71 | C72 | 122.9(4) | C86 | C87 | H871 | 119.9 |
| Si55 | C71 | H711 | 118.6 | C88 | C87 | H871 | 120.0 |
| C72 | C71 | H711 | 118.4 | C83 | C88 | C87 | 122.4(7) |
| C71 | C72 | C73 | 127.7(5) | C83 | C88 | H881 | 118.4 |
| C71 | C72 | H721 | 117.7 | C87 | C88 | H881 | 119.2 |
| C73 | C72 | H721 | 114.5 | C86 | C89 | O90 | 126.6(7) |
| C72 | C73 | C74 | 121.5(5) | C86 | C89 | H891 | 116.0 |
| C72 | C73 | C78 | 120.1(5) | O90 | C89 | H891 | 117.5 |
| C74 | C73 | C78 | 118.3(5) | Si51 | C91 | C92 | 122.5(4) |
| C73 | C74 | C75 | 120.7(5) | Si51 | C91 | H911 | 118.2 |
| C73 | C74 | H741 | 119.8 | C92 | C91 | H911 | 119.3 |
| C75 | C74 | H741 | 119.5 | C91 | C92 | C93 | 127.9(5) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C91 | C92 | H921 | 116.2 | O57 | Si58 | O60 | 110.5(2) |
| C93 | C92 | H921 | 115.9 | O57 | Si58 | C61 | 108.9(2) |
| C92 | C93 | C94 | 119.5(5) | O59 | Si58 | O60 | 108.9(2) |
| C92 | C93 | C98 | 122.7(5) | O59 | Si58 | C61 | 108.4(2) |
| C94 | C93 | C98 | 117.7(5) | O60 | Si58 | C61 | 112.3(2) |
| C93 | C94 | C95 | 121.8(5) | Si53 | O59 | Si58 | 145.3(2) |
| C93 | C94 | H941 | 119.1 | Si51 | O60 | Si58 | 145.9(2) |
| C95 | C94 | H941 | 119.2 | Si58 | C61 | C62 | 125.6(5) |
| C94 | C95 | C96 | 119.3(5) | Si58 | C61 | H611 | 119.3 |
| C94 | C95 | H951 | 120.9 | C62 | C61 | H611 | 115.0 |
| C96 | C95 | H951 | 119.8 | C61 | C62 | C63 | 127.8(6) |
| C95 | C96 | C97 | 120.5(5) | C61 | C62 | H621 | 115.8 |
| C95 | C96 | C99 | 120.8(5) | C63 | C62 | H621 | 116.3 |
| C97 | C96 | C99 | 118.7(5) | C62 | C63 | C64 | 122.0(5) |
| C96 | C97 | C98 | 120.0(5) | C62 | C63 | C68 | 118.8(5) |
| C96 | C97 | H971 | 121.5 | C64 | C63 | C68 | 118.9(5) |
| C98 | C97 | H971 | 118.5 | C63 | C64 | C65 | 120.4(5) |
| C93 | C98 | C97 | 120.6(5) | C63 | C64 | H641 | 121.3 |
| C93 | C98 | H981 | 119.4 | C65 | C64 | H641 | 118.3 |
| C97 | C98 | H981 | 120.0 | C64 | C65 | C66 | 120.0(5) |
| C96 | C99 | O100 | 124.1(6) | C64 | C65 | H651 | 120.2 |
| C96 | C99 | H991 | 117.4 | C66 | C65 | H651 | 119.8 |
| O100 | C99 | H991 | 118.5 | C65 | C66 | C67 | 119.2(5) |
| O56 | Si51 | O52 | 109.8(2) | C65 | C66 | C69 | 122.4(5) |
| O56 | Si51 | O60 | 108.4(2) | C67 | C66 | C69 | 118.3(5) |
| O56 | Si51 | C91 | 110.7(2) | C66 | C67 | C68 | 120.7(5) |
| O52 | Si51 | O60 | 108.2(2) | C66 | C67 | H671 | 119.3 |
| O52 | Si51 | C91 | 110.5(2) | C68 | C67 | H671 | 120.1 |
| O60 | Si51 | C91 | 109.2(2) | C63 | C68 | C67 | 120.7(5) |
| Si51 | O52 | Si53 | 157.1(2) | C63 | C68 | H681 | 119.6 |
| O59 | Si53 | O52 | 108.2(2) | C67 | C68 | H681 | 119.7 |
| O59 | Si53 | O54 | 108.7(2) | C66 | C69 | O70 | 125.6(5) |
| O59 | Si53 | C81 | 109.8(2) | C66 | C69 | H691 | 116.9 |
| O52 | Si53 | O54 | 109.4(2) | O70 | C69 | H691 | 117.5 |
| O52 | Si53 | C81 | 112.5(2) | Si55 | C71 | C72 | 122.9(4) |
| O54 | Si53 | C81 | 108.0(2) | Si55 | C71 | H711 | 118.6 |
| Si53 | O54 | Si55 | 145.6(2) | C72 | C71 | H711 | 118.4 |
| O54 | Si55 | O56 | 108.8(2) | C71 | C72 | C73 | 127.7(5) |
| O54 | Si55 | O57 | 109.5(2) | C71 | C72 | H721 | 117.7 |
| O54 | Si55 | C71 | 107.3(2) | C73 | C72 | H721 | 114.5 |
| O56 | Si55 | O57 | 109.0(2) | C72 | C73 | C74 | 121.5(5) |
| O56 | Si55 | C71 | 113.4(2) | C72 | C73 | C78 | 120.1(5) |
| O57 | Si55 | C71 | 108.8(2) | C74 | C73 | C78 | 118.3(5) |
| Si51 | O56 | Si55 | 144.1(2) | C73 | C74 | C75 | 120.7(5) |
| Si55 | O57 | Si58 | 156.3(2) | C73 | C74 | H741 | 119.8 |
| O57 | Si58 | O59 | 107.8(2) | C75 | C74 | H741 | 119.5 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C74 | C75 | C76 | 120.2(5) | C88 | C87 | H871 | 120.0 |
| C74 | C75 | H751 | 120.4 | C83 | C88 | C87 | 122.4(7) |
| C76 | C75 | H751 | 119.4 | C83 | C88 | H881 | 118.4 |
| C75 | C76 | C77 | 118.9(5) | C87 | C88 | H881 | 119.2 |
| C75 | C76 | C79 | 121.2(5) | C86 | C89 | O90 | 126.6(7) |
| C77 | C76 | C79 | 119.8(5) | C86 | C89 | H891 | 116.0 |
| C76 | C77 | C78 | 121.4(5) | O90 | C89 | H891 | 117.5 |
| C76 | C77 | H771 | 119.1 | Si51 | C91 | C92 | 122.5(4) |
| C78 | C77 | H771 | 119.5 | Si51 | C91 | H911 | 118.2 |
| C73 | C78 | C77 | 120.4(5) | C92 | C91 | H911 | 119.3 |
| C73 | C78 | H781 | 119.2 | C91 | C92 | C93 | 127.9(5) |
| C77 | C78 | H781 | 120.4 | C91 | C92 | H921 | 116.2 |
| C76 | C79 | O80 | 123.4(5) | C93 | C92 | H921 | 115.9 |
| C76 | C79 | H791 | 116.8 | C92 | C93 | C94 | 119.5(5) |
| O80 | C79 | H791 | 119.8 | C92 | C93 | C98 | 122.7(5) |
| Si53 | C81 | C82 | 124.9(5) | C94 | C93 | C98 | 117.7(5) |
| Si53 | C81 | H811 | 118.2 | C93 | C94 | C95 | 121.8(5) |
| C82 | C81 | H811 | 116.8 | C93 | C94 | H941 | 119.1 |
| C81 | C82 | C83 | 129.6(6) | C95 | C94 | H941 | 119.2 |
| C81 | C82 | H821 | 115.3 | C94 | C95 | C96 | 119.3(5) |
| C83 | C82 | H821 | 115.1 | C94 | C95 | H951 | 120.9 |
| C82 | C83 | C84 | 122.4(6) | C96 | C95 | H951 | 119.8 |
| C82 | C83 | C88 | 118.9(6) | C95 | C96 | C97 | 120.5(5) |
| C84 | C83 | C88 | 118.6(6) | C95 | C96 | C99 | 120.8(5) |
| C83 | C84 | C85 | 119.4(6) | C97 | C96 | C99 | 118.7(5) |
| C83 | C84 | H841 | 120.7 | C96 | C97 | C98 | 120.0(5) |
| C85 | C84 | H841 | 119.9 | C96 | C97 | H971 | 121.5 |
| C84 | C85 | C86 | 120.4(6) | C98 | C97 | H971 | 118.5 |
| C84 | C85 | H851 | 119.2 | C93 | C98 | C97 | 120.6(5) |
| C86 | C85 | H851 | 120.4 | C93 | C98 | H981 | 119.4 |
| C85 | C86 | C87 | 119.0(6) | C97 | C98 | H981 | 120.0 |
| C85 | C86 | C89 | 121.1(6) | C96 | C99 | O100 | 124.1(6) |
| C87 | C86 | C89 | 119.9(6) | C96 | C99 | H991 | 117.4 |
| C86 | C87 | C88 | 120.1(7) | O100 | C99 | H991 | 118.5 |
| C86 | C87 | H871 | 119.9 | | | | |

## 2) Octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$ silsesquioxane :

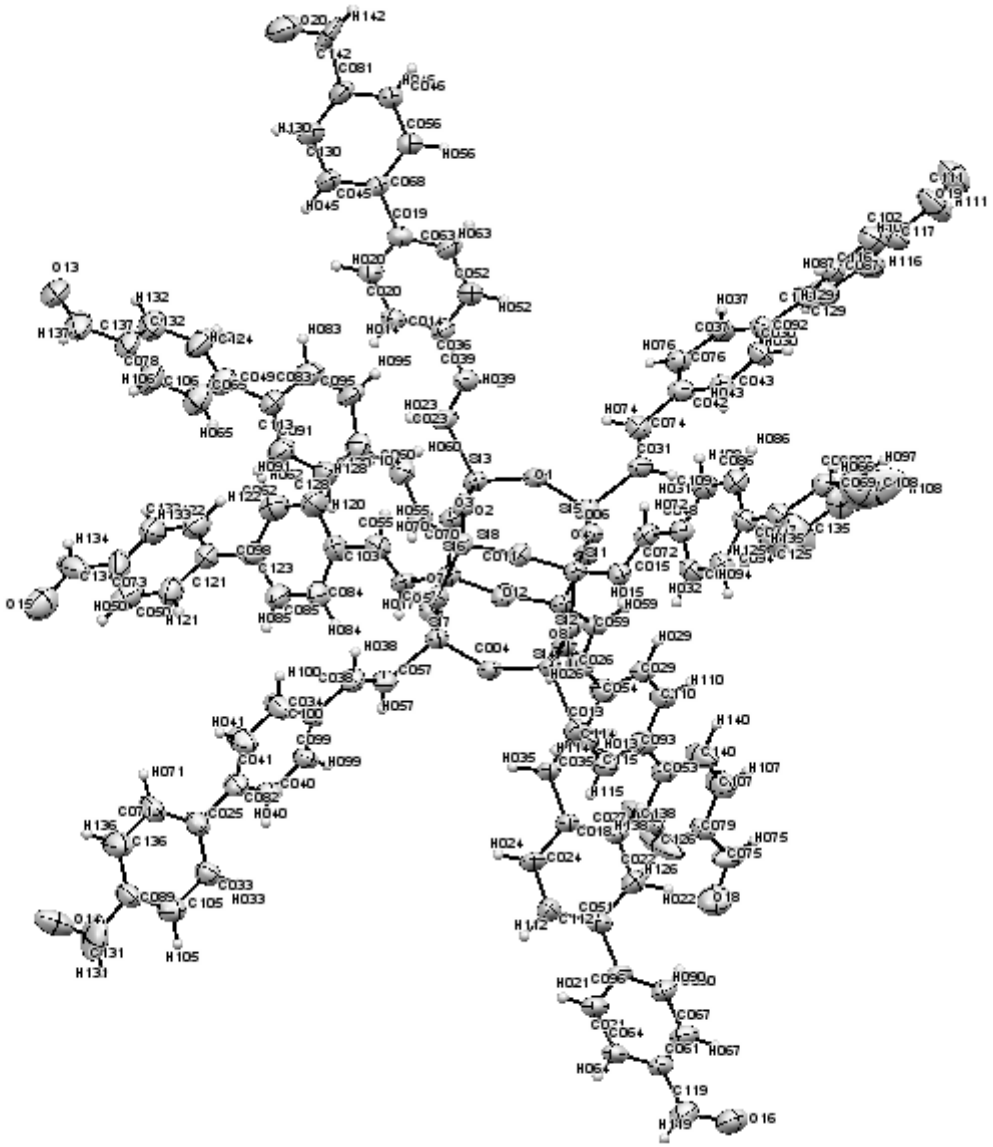


*Figure 36 : Représentation ORTEP de l' Octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] $T_8$ silsesquioxane.*

**Données cristallographiques et affinements structuraux :**

| | |
|---|---|
| **Formule** | $C_{120}H_{88}O_{20}Si_8$ |
| ***Température* (K)** | 100 |
| **Groupe d'espace** | *$P2_1/c$* |
| **système cristallin** | monoclinique |
| ***a* (Å)** | 18.105 (17) |
| ***b* (Å)** | 18.684 (7) |
| ***c* (Å)** | 32.212 (13) |
| ***β*(º)** | 105.35 (6) |
| ***V* (Å³)** | 10507.8 |
| ***Z*** | 4 |

| | |
|---|---|
| ***ρ*** **(gcm$^{-3}$)** | 1.489 |
| ***M*$_r$ (gmol$^{-1}$)** | 2078,4 |
| ***μ*** **(mm$^{-1}$)** | 0.87290 |
| ***R*$_{int}$** | 0.1171 |
| ***θ*** **(º)** | 25.93 |
| **resolution (Å)** | |
| ***N*$_{ref}$ (measured)** | 77761 |
| ***N*$_{ref}$ (*I*>2□(*I*))** | 5760 |
| ***N*$_{ref}$ (unique)** | 10974 |
| ***N*$_{par}$** | 1333 |
| ***R*$_1$ (*I*>2□(*I*))** | 0.1170 |
| ***wR*$_2$ (*I*>2□(*I*))** | 0.3054 |
| ***R*$_1$ (all)** | 0.1856 |
| ***wR*$_2$ (all)** | 0.3555 |
| **GOF** | 1.213 |

**Table des paramètres de positions :**

| Label | x | y | z | O16 | 0.4703(7) | 1.5437(5) | 0.2201(4) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si1 | 0.35244(16) | 0.73382(14) | 0.20517(10) | C017 | 0.0805(6) | 0.7118(6) | 0.3321(4) |
| Si2 | 0.31712(17) | 0.77542(15) | 0.33406(10) | H017 | 0.0658 | 0.7565 | 0.3416 |
| Si3 | 0.21670(18) | 0.58486(15) | 0.26223(12) | C018 | 0.2843(7) | 1.0881(5) | 0.2292(4) |
| Si4 | 0.29048(17) | 0.86293(14) | 0.24824(11) | C019 | 0.1526(7) | 0.2224(6) | 0.2949(4) |
| Si5 | 0.38000(17) | 0.64635(15) | 0.29164(11) | C020 | 0.1019(7) | 0.2673(6) | 0.2667(4) |
| Si6 | 0.15233(17) | 0.71261(15) | 0.30236(11) | H020 | 0.0518 | 0.2514 | 0.2524 |
| Si7 | 0.12643(17) | 0.80049(15) | 0.21612(11) | C021 | 0.2885(7) | 1.3541(6) | 0.1902(5) |
| Si8 | 0.18816(17) | 0.67243(16) | 0.17455(11) | H021 | 0.2431 | 1.3352 | 0.1715 |
| O7 | 0.1385(3) | 0.7424(3) | 0.1819(2) | C022 | 0.3713(7) | 1.1855(6) | 0.2384(4) |
| O3 | 0.1714(4) | 0.6319(3) | 0.2899(2) | H022 | 0.4227 | 1.2021 | 0.2463 |
| O8 | 0.3319(4) | 0.8130(3) | 0.2212(2) | C023 | 0.1836(7) | 0.4911(6) | 0.2609(4) |
| C004 | 0.1996(4) | 0.8553(3) | 0.2282(2) | H023 | 0.1317 | 0.4820 | 0.2460 |
| O5 | 0.1203(4) | 0.7596(3) | 0.2590(2) | C024 | 0.2245(7) | 1.1361(6) | 0.2157(4) |
| C006 | 0.3829(4) | 0.6823(3) | 0.2467(2) | H024 | 0.1733 | 1.1190 | 0.2074 |
| O6 | 0.3125(4) | 0.8362(3) | 0.2988(2) | C025 | -0.2697(7) | 1.0159(8) | 0.0742(4) |
| O2 | 0.1966(4) | 0.6170(4) | 0.2142(2) | C026 | 0.3282(8) | 0.8627(8) | 0.4025(5) |
| O4 | 0.3653(4) | 0.7096(3) | 0.3239(2) | H026 | 0.2795 | 0.8767 | 0.3849 |
| O1 | 0.3071(4) | 0.5911(3) | 0.2841(2) | C027 | 0.3568(7) | 1.1133(5) | 0.2407(4) |
| C011 | 0.2738(4) | 0.6994(3) | 0.1748(2) | H027 | 0.3983 | 1.0810 | 0.2504 |
| 12 | 0.2300(4) | 0.7508(4) | 0.3308(2) | O13 | -0.3637(7) | 0.2379(6) | -0.0381(5) |
| C013 | 0.3163(6) | 0.9578(5) | 0.2448(3) | C029 | 0.4175(8) | 0.8844(6) | 0.4757(5) |
| H013 | 0.3691 | 0.9700 | 0.2534 | H029 | 0.4465 | 0.8438 | 0.4719 |
| C014 | 0.1265(7) | 0.3383(6) | 0.2595(4) | C030 | 0.6722(7) | 0.4614(7) | 0.3647(5) |
| H014 | 0.0937 | 0.3685 | 0.2389 | H030 | 0.7144 | 0.4620 | 0.3524 |
| C015 | 0.4208(6) | 0.7462(6) | 0.1725(4) | C031 | 0.4675(6) | 0.5981(6) | 0.3152(4) |
| H015 | 0.4194 | 0.7896 | 0.1570 | H031 | 0.5136 | 0.6154 | 0.3101 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C032** | 0.5347(7) | 0.7577(7) | 0.1176(5) | **H060** | 0.1431 | 0.5322 | 0.1518 |
| **H032** | 0.5050 | 0.7993 | 0.1188 | **C061** | 0.3750(9) | 1.4509(6) | 0.2124(5) |
| **C033** | -0.2652(7) | 1.0889(7) | 0.0805(4) | **C062** | -0.1033(10) | 0.5786(8) | 0.3913(5) |
| **H033** | -0.2199 | 1.1095 | 0.0985 | **H062** | -0.1173 | 0.5338 | 0.4009 |
| **C034** | -0.0756(6) | 0.8850(7) | 0.1346(4) | **C063** | 0.2236(7) | 0.2489(6) | 0.3169(4) |
| **C035** | 0.2662(6) | 1.0106(5) | 0.2310(4) | **H063** | 0.2576 | 0.2189 | 0.3371 |
| **H035** | 0.2137 | 0.9974 | 0.2214 | **C064** | 0.3101(8) | 1.4249(6) | 0.1850(5) |
| **C036** | 0.1982(8) | 0.3631(6) | 0.2825(5) | **H064** | 0.2799 | 1.4541 | 0.1627 |
| **C037** | 0.6144(9) | 0.4186(6) | 0.4156(4) | **C065** | -0.1705(10) | 0.4169(9) | -0.0239(6) |
| **H037** | 0.6173 | 0.3902 | 0.4404 | **H065** | -0.1526 | 0.4563 | -0.0371 |
| **C038** | -0.0068(7) | 0.8429(6) | 0.1550(4) | **C066** | 0.7579(8) | 0.6644(6) | 0.0762(4) |
| **H038** | 0.0041 | 0.8043 | 0.1384 | **H066** | 0.7738 | 0.6425 | 0.1038 |
| **C039** | 0.2224(7) | 0.4396(7) | 0.2775(4) | **C067** | 0.4152(9) | 1.4122(7) | 0.2454(5) |
| **H039** | 0.2754 | 0.4490 | 0.2889 | **H067** | 0.4593 | 1.4323 | 0.2647 |
| **C040** | -0.1583(8) | 0.9856(6) | 0.1339(5) | **C068** | 0.1290(8) | 0.1460(6) | 0.3013(4) |
| **H040** | -0.1700 | 1.0270 | 0.1480 | **C069** | 0.7835(10) | 0.6932(10) | 0.0108(6) |
| **C041** | -0.1838(9) | 0.9071(8) | 0.0769(5) | **C070** | 0.1332(6) | 0.6280(6) | 0.1266(4) |
| **H041** | -0.2146 | 0.8924 | 0.0495 | **H070** | 0.1171 | 0.6540 | 0.1004 |
| **C042** | 0.5433(9) | 0.4966(6) | 0.3591(4) | **C071** | -0.3341(9) | 0.9869(8) | 0.0490(5) |
| **C043** | 0.6069(9) | 0.5006(7) | 0.3441(4) | **H071** | -0.3393 | 0.9363 | 0.0469 |
| **H043** | 0.6068 | 0.5297 | 0.3199 | **C072** | 0.4711(8) | 0.6980(6) | 0.1698(4) |
| **C044** | 0.6284(7) | 0.6983(7) | 0.0903(4) | **H072** | 0.4729 | 0.6566 | 0.1872 |
| **C045** | 0.0556(8) | 0.1281(6) | 0.3002(5) | **C073** | -0.3541(10) | 0.6274(11) | 0.4269(7) |
| **H045** | 0.0165 | 0.1634 | 0.2930 | **C074** | 0.4713(7) | 0.5404(7) | 0.3391(4) |
| **C046** | 0.1673(8) | 0.0228(6) | 0.3165(4) | **H074** | 0.4249 | 0.5243 | 0.3444 |
| **H046** | 0.2052 | -0.0136 | 0.3210 | **C075** | 0.4958(10) | 1.1606(8) | 0.6750(6) |
| **C047** | 0.6837(8) | 0.6982(7) | 0.0625(5) | **H075** | 0.5358 | 1.1434 | 0.6983 |
| **C048** | 0.5270(7) | 0.6998(7) | 0.1422(4) | **C076** | 0.5430(7) | 0.4544(6) | 0.3956(4) |
| **C049** | -0.1310(8) | 0.3963(8) | 0.0176(5) | **H076** | 0.4991 | 0.4501 | 0.4063 |
| **C050** | -0.3479(13) | 0.6749(8) | 0.3931(6) | **O18** | 0.4654(7) | 1.2197(7) | 0.6761(4) |
| **H050** | -0.3896 | 0.7034 | 0.3775 | **C078** | -0.2647(8) | 0.3243(9) | -0.0290(7) |
| **C051** | 0.3110(8) | 1.2352(6) | 0.2246(4) | **C079** | 0.4654(7) | 1.1166(7) | 0.6337(5) |
| **C052** | 0.2463(7) | 0.3173(6) | 0.3105(4) | **O19** | 0.9985(7) | 0.2470(8) | 0.4654(5) |
| **H052** | 0.2960 | 0.3332 | 0.3257 | **C081** | 0.0934(9) | 0.0056(7) | 0.3167(5) |
| **C053** | 0.4227(8) | 1.0286(6) | 0.5610(5) | **C082** | -0.2033(7) | 0.9686(6) | 0.0947(4) |
| **C054** | 0.3549(9) | 0.9040(7) | 0.4437(5) | **C083** | -0.0032(10) | 0.4023(7) | 0.0727(5) |
| **C055** | 0.0482(8) | 0.6554(7) | 0.3414(4) | **H083** | -0.0041 | 0.3518 | 0.0756 |
| **H055** | 0.0674 | 0.6113 | 0.3338 | **C084** | -0.0533(8) | 0.7105(7) | 0.3713(4) |
| **C056** | 0.1866(7) | 0.0927(6) | 0.3099(4) | **H084** | -0.0346 | 0.7563 | 0.3662 |
| **H056** | 0.2381 | 0.1048 | 0.3112 | **C085** | -0.1170(8) | 0.7048(7) | 0.3870(5) |
| **C057** | 0.0396(7) | 0.8509(6) | 0.1914(4) | **H085** | -0.1419 | 0.7472 | 0.3924 |
| **H057** | 0.0278 | 0.8885 | 0.2084 | **C086** | 0.6218(8) | 0.6409(7) | 0.1158(5) |
| **O14** | -0.5029(9) | 1.1290(6) | -0.0171(4) | **H086** | 0.6527 | 0.5998 | 0.1157 |
| **C059** | 0.3604(7) | 0.8113(6) | 0.3871(4) | **C087** | 0.7959(8) | 0.3550(7) | 0.4009(5) |
| **H059** | 0.4075 | 0.7920 | 0.4038 | **H087** | 0.7792 | 0.3551 | 0.3703 |
| **C060** | 0.1146(7) | 0.5580(7) | 0.1274(4) | **O17** | 0.8153(8) | 0.6800(8) | -0.0520(7) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C089** | -0.3876(9) | 1.1043(8) | 0.0323(6) |
| **C090** | 0.3938(7) | 1.3439(6) | 0.2518(5) |
| **H090** | 0.4207 | 1.3178 | 0.2765 |
| **C091** | -0.0589(8) | 0.5062(8) | 0.0375(5) |
| **H091** | -0.0975 | 0.5298 | 0.0161 |
| **C092** | 0.6788(8) | 0.4236(6) | 0.4002(5) |
| **C093** | 0.3995(8) | 0.9844(7) | 0.5207(4) |
| **C094** | 0.5848(8) | 0.7581(8) | 0.0907(5) |
| **H094** | 0.5882 | 0.7986 | 0.0734 |
| **C095** | 0.0551(8) | 0.4395(7) | 0.0982(5) |
| **H095** | 0.0957 | 0.4150 | 0.1178 |
| **C096** | 0.3319(8) | 1.3125(5) | 0.2219(5) |
| **C097** | 0.8062(8) | 0.6639(8) | 0.0489(6) |
| **H097** | 0.8554 | 0.6424 | 0.0579 |
| **C098** | -0.2181(9) | 0.6335(8) | 0.4078(6) |
| **C099** | -0.0954(7) | 0.9446(6) | 0.1540(4) |
| **H099** | -0.0655 | 0.9580 | 0.1818 |
| **C100** | -0.1225(8) | 0.8663(7) | 0.0965(5) |
| **H100** | -0.1126 | 0.8236 | 0.0829 |
| **O15** | -0.4807(8) | 0.6661(7) | 0.4255(4) |
| **C102** | 0.8638(9) | 0.3200(7) | 0.4206(6) |
| **H102** | 0.8914 | 0.2963 | 0.4033 |
| **C103** | -0.0172(8) | 0.6492(9) | 0.3631(5) |
| **C104** | 0.0559(7) | 0.5148(8) | 0.0958(4) |
| **C105** | -0.3266(10) | 1.1326(7) | 0.0607(5) |
| **H105** | -0.3254 | 1.1822 | 0.0672 |
| **C106** | -0.2380(9) | 0.3791(10) | -0.0468(5) |
| **H106** | -0.2640 | 0.3936 | -0.0752 |
| **C107** | 0.5019(9) | 1.0573(10) | 0.6305(6) |
| **H107** | 0.5440 | 1.0436 | 0.6536 |
| **C108** | 0.838(3) | 0.6824(14) | -0.0120(6) |
| **H108** | 0.8909 | 0.6772 | 0.0024 |
| **C109** | 0.5719(8) | 0.6408(7) | 0.1415(5) |
| **H109** | 0.5686 | 0.6001 | 0.1586 |
| **C110** | 0.4399(7) | 0.9240(7) | 0.5146(5) |
| **H110** | 0.4830 | 0.9089 | 0.5367 |
| **C111** | 0.9609(11) | 0.2833(11) | 0.4850(7) |
| **H111** | 0.9789 | 0.2876 | 0.5154 |
| **C112** | 0.2383(7) | 1.2075(6) | 0.2144(4) |
| **H112** | 0.1960 | 1.2393 | 0.2060 |
| **C113** | -0.0623(8) | 0.4357(8) | 0.0421(5) |
| **C114** | 0.3132(9) | 0.9652(9) | 0.4488(5) |
| **H114** | 0.2698 | 0.9796 | 0.4266 |
| **C115** | 0.3368(9) | 1.0055(8) | 0.4878(5) |
| **H115** | 0.3092 | 1.0473 | 0.4913 |
| **C116** | 0.8470(11) | 0.3530(9) | 0.4879(6) |
| **H116** | 0.8648 | 0.3543 | 0.5184 |
| **C117** | 0.8907(10) | 0.3191(8) | 0.4630(7) |
| **C118** | 0.7519(8) | 0.3893(7) | 0.4230(5) |
| **C119** | 0.4008(10) | 1.5239(7) | 0.2019(5) |
| **H119** | 0.3667 | 1.5547 | 0.1824 |
| **C120** | 0.0017(8) | 0.5467(7) | 0.0641(5) |
| **H120** | 0.0043 | 0.5968 | 0.0596 |
| **C121** | -0.2782(10) | 0.6761(8) | 0.3851(5) |
| **H121** | -0.2702 | 0.7070 | 0.3633 |
| **C122** | -0.2285(10) | 0.5875(8) | 0.4396(6) |
| **H122** | -0.1878 | 0.5571 | 0.4541 |
| **C123** | -0.1456(9) | 0.6393(8) | 0.3952(5) |
| **C124** | -0.1594(10) | 0.3373(8) | 0.0361(6) |
| **H124** | -0.1333 | 0.3214 | 0.0642 |
| **C125** | 0.6697(10) | 0.7318(9) | 0.0221(6) |
| **H125** | 0.6238 | 0.7587 | 0.0125 |
| **C126** | 0.4002(14) | 1.1299(12) | 0.6035(7) |
| **H126** | 0.3684 | 1.1687 | 0.6069 |
| **C128** | -0.0405(9) | 0.5820(8) | 0.3734(6) |
| **H128** | -0.0147 | 0.5399 | 0.3686 |
| **C129** | 0.7754(9) | 0.3854(7) | 0.4662(7) |
| **H129** | 0.7438 | 0.4046 | 0.4827 |
| **C130** | 0.0372(9) | 0.0579(8) | 0.3097(5) |
| **H130** | -0.0131 | 0.0465 | 0.3114 |
| **C131** | -0.4469(12) | 1.1573(16) | 0.0093(7) |
| **H131** | -0.4424 | 1.2074 | 0.0143 |
| **C132** | -0.2264(11) | 0.3023(9) | 0.0130(7) |
| **H132** | -0.2460 | 0.2634 | 0.0258 |
| **C133** | -0.2970(12) | 0.5854(8) | 0.4502(6) |
| **H133** | -0.3041 | 0.5559 | 0.4728 |
| **C134** | -0.4256(14) | 0.6206(9) | 0.4433(8) |
| **H134** | -0.4300 | 0.5866 | 0.4644 |
| **C135** | 0.7158(12) | 0.7285(11) | -0.0035(6) |
| **H135** | 0.7020 | 0.7503 | -0.0312 |
| **C136** | -0.3927(10) | 1.0299(9) | 0.0261(6) |
| **H136** | -0.4360 | 1.0094 | 0.0064 |
| **C137** | -0.3346(9) | 0.2893(10) | -0.0532(7) |
| **H137** | -0.3589 | 0.3059 | -0.0814 |
| **C138** | 0.3802(13) | 1.0883(12) | 0.5685(8) |
| **H138** | 0.3342 | 1.0996 | 0.5473 |
| **C140** | 0.4812(10) | 1.0140(8) | 0.5946(6) |
| **H140** | 0.5101 | 0.9718 | 0.5939 |
| **O20** | 0.0199(10) | -0.0958(6) | 0.3182(5) |
| **C142** | 0.0856(11) | -0.0784(10) | 0.3284(8) |
| **H142** | 0.1272 | -0.1090 | 0.3414 |

## Table des paramètres de déplacements anisotropiques (Å²)

| Label | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | Uequiv |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Si1** | 0.0829 | 0.0693 | 0.1160 | -0.0019 | 0.0166 | 0.0008 | 0.0912 |
| **Si2** | 0.0960 | 0.0643 | 0.1210 | -0.0044 | 0.0142 | 0.0020 | 0.0965 |
| **Si3** | 0.0990 | 0.0623 | 0.1370 | -0.0061 | 0.0230 | 0.0031 | 0.1010 |
| **Si4** | 0.0920 | 0.0561 | 0.1290 | -0.0058 | 0.0124 | 0.0036 | 0.0956 |
| **Si5** | 0.0920 | 0.0643 | 0.1250 | 0.0031 | 0.0121 | 0.0084 | 0.0969 |
| **Si6** | 0.0950 | 0.0688 | 0.1260 | -0.0067 | 0.0213 | 0.0022 | 0.0981 |
| **Si7** | 0.0870 | 0.0672 | 0.1300 | -0.0024 | 0.0130 | 0.0021 | 0.0977 |
| **Si8** | 0.0860 | 0.0783 | 0.1220 | -0.0120 | 0.0182 | -0.0067 | 0.0972 |
| **O7** | 0.0800 | 0.0840 | 0.1390 | -0.0070 | 0.0160 | 0.0000 | 0.1035 |
| **O3** | 0.1050 | 0.0700 | 0.1400 | -0.0060 | 0.0290 | -0.0060 | 0.1057 |
| **O8** | 0.1070 | 0.0630 | 0.1260 | -0.0170 | 0.0040 | 0.0070 | 0.1038 |
| **C004** | 0.1070 | 0.0610 | 0.1470 | -0.0010 | 0.0000 | 0.0070 | 0.1114 |
| **O5** | 0.0940 | 0.0770 | 0.1410 | 0.0040 | 0.0210 | 0.0010 | 0.1059 |
| **C006** | 0.0940 | 0.0680 | 0.1340 | 0.0080 | 0.0120 | 0.0020 | 0.1021 |
| **O6** | 0.1090 | 0.0620 | 0.1430 | -0.0040 | 0.0090 | 0.0060 | 0.1093 |
| **O2** | 0.0830 | 0.0940 | 0.1410 | -0.0140 | 0.0120 | -0.0070 | 0.1093 |
| **O4** | 0.0930 | 0.0780 | 0.1350 | -0.0040 | 0.0120 | 0.0180 | 0.1054 |
| **O1** | 0.0960 | 0.0660 | 0.1440 | -0.0030 | 0.0110 | 0.0050 | 0.1059 |
| **C011** | 0.0920 | 0.0910 | 0.1230 | -0.0070 | 0.0220 | -0.0030 | 0.1032 |
| **12** | 0.1090 | 0.0910 | 0.1190 | -0.0050 | 0.0240 | -0.0100 | 0.1075 |
| **C013** | 0.0920 | 0.0800 | 0.1290 | -0.0090 | 0.0170 | 0.0110 | 0.1027 |
| **H013** | 0.1230 | | | | | | |
| **C014** | 0.1110 | 0.0740 | 0.1590 | 0.0160 | 0.0410 | 0.0080 | 0.1137 |
| **H014** | 0.1360 | | | | | | |
| **C015** | 0.0930 | 0.0840 | 0.1340 | 0.0030 | 0.0050 | -0.0140 | 0.1084 |
| **H015** | 0.1300 | | | | | | |
| **O16** | 0.1900 | 0.1050 | 0.2070 | -0.0220 | 0.0400 | 0.0040 | 0.1697 |
| **C017** | 0.1080 | 0.0590 | 0.1610 | -0.0120 | 0.0240 | 0.0050 | 0.1115 |
| **H017** | 0.1340 | | | | | | |
| **C018** | 0.0970 | 0.0570 | 0.1600 | 0.0000 | 0.0080 | 0.0050 | 0.1096 |
| **C019** | 0.1120 | 0.0670 | 0.1600 | 0.0070 | 0.0160 | 0.0050 | 0.1168 |
| **C020** | 0.1100 | 0.0790 | 0.1850 | 0.0010 | 0.0390 | -0.0100 | 0.1247 |
| **H020** | 0.1500 | | | | | | |
| **C021** | 0.1230 | 0.0690 | 0.1950 | 0.0070 | 0.0370 | 0.0070 | 0.1300 |
| **H021** | 0.1560 | | | | | | |
| **C022** | 0.1050 | 0.0870 | 0.1540 | -0.0170 | 0.0180 | 0.0030 | 0.1184 |
| **H022** | 0.1420 | | | | | | |
| **C023** | 0.1130 | 0.0720 | 0.1660 | -0.0060 | 0.0380 | 0.0120 | 0.1168 |
| **H023** | 0.1400 | | | | | | |
| **C024** | 0.1160 | 0.0580 | 0.1690 | -0.0010 | 0.0240 | 0.0190 | 0.1169 |
| **H024** | 0.1400 | | | | | | |
| **C025** | 0.0970 | 0.1100 | 0.1440 | 0.0280 | 0.0020 | -0.0110 | 0.1227 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C026** | 0.1410 | 0.1160 | 0.1380 | 0.0080 | 0.0000 | -0.0010 | 0.1387 |
| **H026** | 0.1670 | | | | | | |
| **C027** | 0.1110 | 0.0530 | 0.1430 | -0.0100 | 0.0150 | -0.0020 | 0.1059 |
| **H027** | 0.1270 | | | | | | |
| **O13** | 0.1560 | 0.1210 | 0.3040 | -0.0350 | 0.0200 | -0.0490 | 0.2014 |
| **C029** | 0.1170 | 0.0720 | 0.1530 | 0.0040 | 0.0070 | 0.0020 | 0.1195 |
| **H029** | 0.1440 | | | | | | |
| **C030** | 0.1110 | 0.1030 | 0.1460 | 0.0350 | 0.0140 | 0.0150 | 0.1238 |
| **H030** | 0.1490 | | | | | | |
| **C031** | 0.1110 | 0.0690 | 0.1450 | 0.0030 | 0.0400 | 0.0160 | 0.1072 |
| **H031** | 0.1290 | | | | | | |
| **C032** | 0.0960 | 0.1030 | 0.1510 | 0.0250 | 0.0250 | 0.0160 | 0.1181 |
| **H032** | 0.1420 | | | | | | |
| **C033** | 0.1240 | 0.0990 | 0.1250 | 0.0230 | 0.0000 | 0.0080 | 0.1223 |
| **H033** | 0.1470 | | | | | | |
| **C034** | 0.0820 | 0.1010 | 0.1230 | 0.0240 | 0.0010 | -0.0070 | 0.1070 |
| **C035** | 0.0960 | 0.0590 | 0.1580 | 0.0000 | 0.0100 | 0.0140 | 0.1088 |
| **H035** | 0.1310 | | | | | | |
| **C036** | 0.1020 | 0.0790 | 0.1660 | -0.0120 | 0.0390 | -0.0150 | 0.1150 |
| **C037** | 0.1330 | 0.0870 | 0.1410 | 0.0050 | 0.0020 | 0.0300 | 0.1268 |
| **H037** | 0.1520 | | | | | | |
| **C038** | 0.1050 | 0.0980 | 0.1190 | -0.0050 | 0.0110 | -0.0230 | 0.1109 |
| **H038** | 0.1330 | | | | | | |
| **C039** | 0.1160 | 0.0800 | 0.1690 | 0.0000 | 0.0510 | 0.0070 | 0.1191 |
| **H039** | 0.1430 | | | | | | |
| **C040** | 0.1300 | 0.0730 | 0.1470 | 0.0060 | 0.0260 | -0.0050 | 0.1187 |
| **H040** | 0.1420 | | | | | | |
| **C041** | 0.1520 | 0.1270 | 0.1480 | 0.0440 | -0.0170 | -0.0440 | 0.1531 |
| **H041** | 0.1840 | | | | | | |
| **C042** | 0.1360 | 0.0760 | 0.1080 | 0.0120 | 0.0070 | 0.0050 | 0.1115 |
| **C043** | 0.1120 | 0.1090 | 0.1480 | -0.0010 | 0.0300 | 0.0120 | 0.1238 |
| **H043** | 0.1490 | | | | | | |
| **C044** | 0.0990 | 0.0970 | 0.1230 | 0.0180 | 0.0290 | 0.0120 | 0.1064 |
| **C045** | 0.1140 | 0.0760 | 0.2160 | -0.0120 | -0.0030 | 0.0050 | 0.1442 |
| **H045** | 0.1730 | | | | | | |
| **C046** | 0.1080 | 0.0790 | 0.1850 | -0.0020 | 0.0170 | 0.0050 | 0.1281 |
| **H046** | 0.1530 | | | | | | |
| **C047** | 0.1080 | 0.1050 | 0.1370 | 0.0100 | 0.0130 | -0.0010 | 0.1204 |
| **C048** | 0.1100 | 0.0830 | 0.1340 | -0.0020 | 0.0100 | 0.0030 | 0.1132 |
| **C049** | 0.1340 | 0.1220 | 0.1370 | -0.0270 | 0.0240 | -0.0100 | 0.1333 |
| **C050** | 0.2000 | 0.1150 | 0.1770 | -0.0430 | 0.0490 | -0.0070 | 0.1642 |
| **H050** | 0.1980 | | | | | | |
| **C051** | 0.1150 | 0.0730 | 0.1710 | 0.0170 | 0.0320 | 0.0160 | 0.1208 |
| **C052** | 0.1050 | 0.0850 | 0.1610 | 0.0020 | 0.0190 | 0.0040 | 0.1201 |
| **H052** | 0.1440 | | | | | | |
| **C053** | 0.1270 | 0.0860 | 0.1440 | -0.0070 | 0.0210 | 0.0060 | 0.1218 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C054** | 0.1360 | 0.0980 | 0.1350 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0020 | 0.1275 |
| **C055** | 0.1080 | 0.1000 | 0.1680 | 0.0160 | 0.0230 | -0.0010 | 0.1279 |
| **H055** | 0.1540 | | | | | | |
| **C056** | 0.1180 | 0.0750 | 0.1740 | 0.0030 | 0.0280 | 0.0000 | 0.1244 |
| **H056** | 0.1490 | | | | | | |
| **C057** | 0.1040 | 0.0880 | 0.1240 | 0.0020 | 0.0290 | -0.0140 | 0.1056 |
| **H057** | 0.1270 | | | | | | |
| **O14** | 0.2570 | 0.1370 | 0.2160 | 0.0820 | 0.0820 | 0.0460 | 0.1997 |
| **C059** | 0.1010 | 0.0620 | 0.1660 | 0.0060 | 0.0280 | 0.0070 | 0.1111 |
| **H059** | 0.1330 | | | | | | |
| **C060** | 0.1210 | 0.1140 | 0.1410 | -0.0060 | -0.0050 | -0.0170 | 0.1329 |
| **H060** | 0.1600 | | | | | | |
| **C061** | 0.1100 | 0.0640 | 0.1850 | -0.0010 | 0.0410 | 0.0070 | 0.1193 |
| **C062** | 0.1630 | 0.1110 | 0.2070 | -0.0070 | 0.0590 | 0.0170 | 0.1584 |
| **H062** | 0.1900 | | | | | | |
| **C063** | 0.1230 | 0.0690 | 0.1520 | -0.0210 | 0.0120 | 0.0120 | 0.1193 |
| **H063** | 0.1430 | | | | | | |
| **C064** | 0.1130 | 0.0640 | 0.2130 | 0.0160 | 0.0520 | 0.0130 | 0.1283 |
| **H064** | 0.1540 | | | | | | |
| **C065** | 0.1580 | 0.1630 | 0.1450 | -0.0400 | 0.0130 | -0.0110 | 0.1605 |
| **H065** | 0.1930 | | | | | | |
| **C066** | 0.1140 | 0.0930 | 0.1310 | 0.0020 | 0.0090 | 0.0070 | 0.1171 |
| **H066** | 0.1410 | | | | | | |
| **C067** | 0.1540 | 0.0690 | 0.1860 | -0.0090 | 0.0540 | -0.0020 | 0.1346 |
| **H067** | 0.1610 | | | | | | |
| **C068** | 0.1100 | 0.0670 | 0.1470 | -0.0110 | 0.0160 | -0.0030 | 0.1114 |
| **C069** | 0.1500 | 0.1870 | 0.0880 | -0.0110 | 0.0380 | 0.0450 | 0.1404 |
| **C070** | 0.1080 | 0.0760 | 0.1450 | -0.0090 | 0.0220 | -0.0110 | 0.1118 |
| **H070** | 0.1350 | | | | | | |
| **C071** | 0.1200 | 0.1310 | 0.2150 | 0.0420 | -0.0380 | -0.0100 | 0.1710 |
| **H071** | 0.2060 | | | | | | |
| **C072** | 0.1150 | 0.0850 | 0.1390 | -0.0180 | 0.0350 | -0.0010 | 0.1127 |
| **H072** | 0.1350 | | | | | | |
| **C073** | 0.0830 | 0.1570 | 0.2140 | -0.0090 | 0.0490 | -0.0490 | 0.1495 |
| **C074** | 0.0990 | 0.1030 | 0.1540 | 0.0120 | 0.0190 | 0.0070 | 0.1214 |
| **H074** | 0.1460 | | | | | | |
| **C075** | 0.2020 | 0.0780 | 0.2120 | -0.0020 | 0.1110 | -0.0300 | 0.1533 |
| **H075** | 0.1840 | | | | | | |
| **C076** | 0.1230 | 0.0830 | 0.1480 | -0.0040 | 0.0090 | 0.0180 | 0.1231 |
| **H076** | 0.1480 | | | | | | |
| **O18** | 0.2130 | 0.1660 | 0.2000 | 0.0000 | 0.0560 | -0.0360 | 0.1927 |
| **C078** | 0.1150 | 0.1220 | 0.1750 | -0.0330 | 0.0160 | -0.0530 | 0.1416 |
| **C079** | 0.1020 | 0.0880 | 0.1580 | 0.0210 | 0.0310 | 0.0050 | 0.1166 |
| **O19** | 0.1540 | 0.2050 | 0.2780 | 0.0690 | 0.0300 | 0.0390 | 0.2175 |
| **C081** | 0.1200 | 0.0840 | 0.1920 | -0.0310 | -0.0060 | 0.0000 | 0.1410 |
| **C082** | 0.1090 | 0.0990 | 0.1140 | 0.0000 | 0.0130 | -0.0270 | 0.1105 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C083** | 0.1750 | 0.0920 | 0.1640 | -0.0160 | 0.0160 | -0.0120 | 0.1491 |
| **H083** | 0.1790 | | | | | | |
| **C084** | 0.1090 | 0.1120 | 0.1770 | -0.0060 | 0.0690 | -0.0120 | 0.1268 |
| **H084** | 0.1520 | | | | | | |
| **C085** | 0.1220 | 0.1010 | 0.1980 | -0.0130 | 0.0530 | -0.0250 | 0.1383 |
| **H085** | 0.1660 | | | | | | |
| **C086** | 0.1060 | 0.1010 | 0.1620 | -0.0060 | 0.0260 | -0.0110 | 0.1248 |
| **H086** | 0.1500 | | | | | | |
| **C087** | 0.1210 | 0.1080 | 0.1460 | 0.0220 | 0.0160 | 0.0070 | 0.1287 |
| **H087** | 0.1540 | | | | | | |
| **O17** | 0.2060 | 0.2110 | 0.3700 | 0.0520 | 0.1650 | 0.0780 | 0.2455 |
| **C089** | 0.1090 | 0.1100 | 0.1820 | 0.0310 | -0.0140 | -0.0140 | 0.1436 |
| **C090** | 0.1170 | 0.0740 | 0.1760 | -0.0150 | 0.0320 | -0.0150 | 0.1236 |
| **H090** | 0.1480 | | | | | | |
| **C091** | 0.1450 | 0.1020 | 0.1630 | -0.0220 | 0.0000 | -0.0040 | 0.1444 |
| **H091** | 0.1730 | | | | | | |
| **C092** | 0.1040 | 0.0890 | 0.1280 | 0.0170 | 0.0350 | 0.0220 | 0.1062 |
| **C093** | 0.1260 | 0.1060 | 0.1130 | 0.0000 | 0.0140 | 0.0200 | 0.1183 |
| **C094** | 0.1000 | 0.1280 | 0.1840 | 0.0130 | 0.0210 | 0.0140 | 0.1405 |
| **H094** | 0.1690 | | | | | | |
| **C095** | 0.1480 | 0.0810 | 0.1970 | -0.0290 | -0.0120 | -0.0150 | 0.1529 |
| **H095** | 0.1830 | | | | | | |
| **C096** | 0.1260 | 0.0520 | 0.1790 | 0.0000 | 0.0380 | 0.0210 | 0.1194 |
| **C097** | 0.1040 | 0.1390 | 0.1680 | -0.0060 | 0.0590 | -0.0100 | 0.1326 |
| **H097** | 0.1590 | | | | | | |
| **C098** | 0.1040 | 0.1030 | 0.1930 | -0.0110 | 0.0340 | -0.0110 | 0.1343 |
| **C099** | 0.1160 | 0.0760 | 0.1460 | 0.0260 | 0.0040 | 0.0060 | 0.1185 |
| **H099** | 0.1420 | | | | | | |
| **C100** | 0.1340 | 0.1270 | 0.1670 | 0.0490 | -0.0290 | -0.0360 | 0.1557 |
| **H100** | 0.1870 | | | | | | |
| **O15** | 0.2050 | 0.1820 | 0.2140 | -0.0420 | 0.0870 | -0.0140 | 0.1943 |
| **C102** | 0.1320 | 0.1190 | 0.1530 | 0.0220 | 0.0230 | 0.0090 | 0.1375 |
| **H102** | 0.1650 | | | | | | |
| **C103** | 0.0950 | 0.1180 | 0.2060 | 0.0070 | 0.0330 | 0.0160 | 0.1410 |
| **C104** | 0.1150 | 0.1210 | 0.1210 | -0.0130 | 0.0050 | -0.0100 | 0.1240 |
| **C105** | 0.1470 | 0.1080 | 0.1520 | 0.0040 | 0.0260 | -0.0100 | 0.1382 |
| **H105** | 0.1660 | | | | | | |
| **C106** | 0.1510 | 0.1520 | 0.1570 | -0.0560 | 0.0150 | -0.0170 | 0.1582 |
| **H106** | 0.1900 | | | | | | |
| **C107** | 0.1600 | 0.1520 | 0.1650 | 0.0400 | -0.0270 | -0.0160 | 0.1723 |
| **H107** | 0.2070 | | | | | | |
| **C108** | 0.7600 | 0.2300 | 0.0830 | -0.1500 | 0.0900 | 0.0450 | 0.3618 |
| **H108** | 0.4350 | | | | | | |
| **C109** | 0.1070 | 0.1030 | 0.1590 | -0.0030 | 0.0290 | 0.0040 | 0.1242 |
| **H109** | 0.1490 | | | | | | |
| **C110** | 0.1200 | 0.0820 | 0.1730 | 0.0120 | 0.0090 | 0.0060 | 0.1307 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H110** | 0.1570 | | | | | | |
| **C111** | 0.1670 | 0.2200 | 0.2400 | 0.1080 | 0.0370 | 0.0860 | 0.2122 |
| **H111** | 0.2540 | | | | | | |
| **C112** | 0.0880 | 0.0890 | 0.1850 | -0.0070 | 0.0110 | 0.0120 | 0.1254 |
| **H112** | 0.1510 | | | | | | |
| **C113** | 0.1120 | 0.0920 | 0.1560 | -0.0170 | 0.0140 | -0.0140 | 0.1241 |
| **C114** | 0.1820 | 0.1300 | 0.1600 | 0.0550 | 0.0010 | -0.0130 | 0.1657 |
| **H114** | 0.1990 | | | | | | |
| **C115** | 0.1600 | 0.1260 | 0.1400 | 0.0300 | 0.0080 | -0.0200 | 0.1480 |
| **H115** | 0.1780 | | | | | | |
| **C116** | 0.1700 | 0.1540 | 0.1630 | 0.0460 | 0.0130 | 0.0320 | 0.1682 |
| **H116** | 0.2020 | | | | | | |
| **C117** | 0.1740 | 0.1340 | 0.1440 | 0.0680 | 0.0350 | 0.0320 | 0.1520 |
| **C118** | 0.1320 | 0.1030 | 0.1030 | 0.0360 | 0.0090 | 0.0150 | 0.1169 |
| **C119** | 0.1500 | 0.1030 | 0.1980 | -0.0280 | 0.0470 | -0.0210 | 0.1502 |
| **H119** | 0.1800 | | | | | | |
| **C120** | 0.1160 | 0.0970 | 0.1760 | 0.0060 | -0.0120 | 0.0110 | 0.1393 |
| **H120** | 0.1670 | | | | | | |
| **C121** | 0.1060 | 0.1400 | 0.1650 | -0.0230 | 0.0490 | -0.0120 | 0.1345 |
| **H121** | 0.1610 | | | | | | |
| **C122** | 0.1500 | 0.1130 | 0.2060 | -0.0190 | 0.0740 | -0.0020 | 0.1512 |
| **H122** | 0.1810 | | | | | | |
| **C123** | 0.1400 | 0.0850 | 0.1960 | -0.0100 | 0.0720 | -0.0040 | 0.1351 |
| **C124** | 0.1710 | 0.1260 | 0.2000 | -0.0570 | 0.0400 | -0.0310 | 0.1674 |
| **H124** | 0.2010 | | | | | | |
| **C125** | 0.1480 | 0.1970 | 0.1580 | 0.0500 | 0.0420 | 0.0590 | 0.1674 |
| **H125** | 0.2010 | | | | | | |
| **C126** | 0.3100 | 0.2300 | 0.2200 | 0.1700 | -0.1300 | -0.1300 | 0.2913 |
| **H126** | 0.3500 | | | | | | |
| **C128** | 0.1260 | 0.1170 | 0.2470 | -0.0100 | 0.0720 | 0.0340 | 0.1590 |
| **H128** | 0.1910 | | | | | | |
| **C129** | 0.1510 | 0.1180 | 0.1780 | 0.0290 | 0.0380 | 0.0270 | 0.1501 |
| **H129** | 0.1800 | | | | | | |
| **C130** | 0.1310 | 0.0900 | 0.2400 | -0.0090 | 0.0060 | 0.0170 | 0.1618 |
| **H130** | 0.1940 | | | | | | |
| **C131** | 0.1530 | 0.3400 | 0.1930 | -0.0600 | -0.0570 | -0.0070 | 0.2482 |
| **H131** | 0.2970 | | | | | | |
| **C132** | 0.1440 | 0.1620 | 0.2050 | -0.0230 | 0.0240 | -0.0470 | 0.1745 |
| **H132** | 0.2090 | | | | | | |
| **C133** | 0.1250 | 0.1140 | 0.2230 | 0.0000 | 0.0640 | -0.0020 | 0.1506 |
| **H133** | 0.1810 | | | | | | |
| **C134** | 0.1900 | 0.1130 | 0.3200 | 0.0480 | -0.0700 | -0.0640 | 0.2338 |
| **H134** | 0.2830 | | | | | | |
| **C135** | 0.1430 | 0.2800 | 0.1900 | 0.0810 | 0.0820 | 0.0840 | 0.1971 |
| **H135** | 0.2360 | | | | | | |
| **C136** | 0.1630 | 0.1180 | 0.2580 | 0.0240 | -0.0160 | -0.0390 | 0.1933 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H136** | 0.2320 | | | | | | |
| **C137** | 0.1280 | 0.1460 | 0.2510 | -0.0180 | 0.0380 | -0.0850 | 0.1773 |
| **H137** | 0.2130 | | | | | | |
| **C138** | 0.2700 | 0.2300 | 0.3000 | 0.1700 | -0.1000 | -0.1100 | 0.3000 |
| **H138** | 0.3610 | | | | | | |
| **C140** | 0.1820 | 0.1240 | 0.1680 | 0.0530 | -0.0550 | -0.0360 | 0.1772 |
| **H140** | 0.2130 | | | | | | |
| **O20** | 0.2500 | 0.1110 | 0.2770 | -0.0270 | 0.0320 | -0.0090 | 0.2198 |
| **C142** | 0.1500 | 0.1670 | 0.3600 | -0.1180 | 0.0320 | -0.0450 | 0.2324 |
| **H142** | 0.2800 | | | | | | |

## Table des longueurs de liaisons (Å) :

| Atome 1 | Atome 2 | Longueur de liaison |
|---|---|---|
| Si1 | O8 | 1.642(7) |
| Si1 | C006 | 1.622(7) |
| Si1 | C011 | 1.631(7) |
| Si1 | C015 | 1.84(1) |
| Si2 | O6 | 1.593(7) |
| Si2 | O4 | 1.591(7) |
| Si2 | 12 | 1.620(8) |
| Si2 | C059 | 1.81(1) |
| Si3 | O3 | 1.621(8) |
| Si3 | O2 | 1.609(7) |
| Si3 | O1 | 1.606(7) |
| Si3 | C023 | 1.85(1) |
| Si4 | O8 | 1.593(8) |
| Si4 | C004 | 1.607(7) |
| Si4 | O6 | 1.648(7) |
| Si4 | C013 | 1.84(1) |
| Si5 | C006 | 1.609(8) |
| Si5 | O4 | 1.641(7) |
| Si5 | O1 | 1.642(7) |
| Si5 | C031 | 1.81(1) |
| Si6 | O3 | 1.621(7) |
| Si6 | O5 | 1.621(7) |
| Si6 | 12 | 1.626(7) |
| Si6 | C017 | 1.81(1) |
| Si7 | O7 | 1.603(7) |
| Si7 | C004 | 1.638(7) |
| Si7 | O5 | 1.608(7) |
| Si7 | C057 | 1.82(1) |
| Si8 | O7 | 1.639(7) |
| Si8 | O2 | 1.620(8) |
| Si8 | C011 | 1.628(8) |
| Si8 | C070 | 1.80(1) |
| C013 | H013 | 0.95 |
| C013 | C035 | 1.33(1) |
| C014 | H014 | 0.95 |
| C014 | C020 | 1.44(2) |
| C014 | C036 | 1.39(2) |
| C015 | H015 | 0.95 |
| C015 | C072 | 1.30(2) |
| O16 | C119 | 1.29(2) |
| C017 | H017 | 0.95 |
| C017 | C055 | 1.28(2) |
| C018 | C024 | 1.38(2) |
| C018 | C027 | 1.35(2) |
| C018 | C035 | 1.49(1) |
| C019 | C020 | 1.39(2) |
| C019 | C063 | 1.38(2) |
| C019 | C068 | 1.52(2) |
| C020 | H020 | 0.95 |
| C021 | H021 | 0.95 |
| C021 | C064 | 1.40(2) |
| C021 | C096 | 1.36(2) |
| C022 | H022 | 0.95 |
| C022 | C027 | 1.38(1) |
| C022 | C051 | 1.41(2) |
| C023 | H023 | 0.95 |
| C023 | C039 | 1.23(2) |
| C024 | H024 | 0.95 |
| C024 | C112 | 1.36(2) |
| C025 | C033 | 1.38(2) |
| C025 | C071 | 1.35(2) |
| C025 | C082 | 1.50(2) |

| | | |
|---|---|---|
| C026 | H026 | 0.95 |
| C026 | C054 | 1.50(2) |
| C026 | C059 | 1.29(2) |
| C027 | H027 | 0.95 |
| O13 | C137 | 1.25(2) |
| C029 | H029 | 0.95 |
| C029 | C054 | 1.36(2) |
| C029 | C110 | 1.42(2) |
| C030 | H030 | 0.95 |
| C030 | C043 | 1.40(2) |
| C030 | C092 | 1.32(2) |
| C031 | H031 | 0.95 |
| C031 | C074 | 1.32(2) |
| C032 | H032 | 0.95 |
| C032 | C048 | 1.37(2) |
| C032 | C094 | 1.41(2) |
| C033 | H033 | 0.95 |
| C033 | C105 | 1.39(2) |
| C034 | C038 | 1.47(2) |
| C034 | C099 | 1.37(2) |
| C034 | C100 | 1.34(2) |
| C035 | H035 | 0.95 |
| C036 | C039 | 1.52(2) |
| C036 | C052 | 1.37(2) |
| C037 | H037 | 0.95 |
| C037 | C076 | 1.45(2) |
| C037 | C092 | 1.39(2) |
| C038 | H038 | 0.95 |
| C038 | C057 | 1.26(2) |
| C039 | H039 | 0.95 |
| C040 | H040 | 0.95 |
| C040 | C082 | 1.35(2) |
| C040 | C099 | 1.38(2) |
| C041 | H041 | 0.95 |
| C041 | C082 | 1.37(2) |
| C041 | C100 | 1.36(2) |
| C042 | C043 | 1.36(2) |
| C042 | C074 | 1.53(2) |
| C042 | C076 | 1.42(2) |
| C043 | H043 | 0.95 |
| C044 | C047 | 1.51(2) |
| C044 | C086 | 1.38(2) |
| C044 | C094 | 1.37(2) |
| C045 | H045 | 0.95 |
| C045 | C068 | 1.36(2) |
| C045 | C130 | 1.41(2) |

| | | |
|---|---|---|
| C046 | H046 | 0.95 |
| C046 | C056 | 1.38(2) |
| C046 | C081 | 1.38(2) |
| C047 | C066 | 1.44(2) |
| C047 | C125 | 1.41(2) |
| C048 | C072 | 1.51(2) |
| C048 | C109 | 1.37(2) |
| C049 | C065 | 1.39(2) |
| C049 | C113 | 1.48(2) |
| C049 | C124 | 1.41(2) |
| C050 | H050 | 0.95 |
| C050 | C073 | 1.43(3) |
| C050 | C121 | 1.35(3) |
| C051 | C096 | 1.50(2) |
| C051 | C112 | 1.37(2) |
| C052 | H052 | 0.95 |
| C052 | C063 | 1.37(2) |
| C053 | C093 | 1.50(2) |
| C053 | C138 | 1.41(3) |
| C053 | C140 | 1.33(2) |
| C054 | C114 | 1.40(2) |
| C055 | H055 | 0.95 |
| C055 | C103 | 1.53(2) |
| C056 | H056 | 0.95 |
| C056 | C068 | 1.42(2) |
| C057 | H057 | 0.95 |
| O14 | C131 | 1.25(2) |
| C059 | H059 | 0.95 |
| C060 | H060 | 0.95 |
| C060 | C070 | 1.35(2) |
| C060 | C104 | 1.50(2) |
| C061 | C064 | 1.36(2) |
| C061 | C067 | 1.33(2) |
| C061 | C119 | 1.51(2) |
| C062 | H062 | 0.95 |
| C062 | C123 | 1.39(2) |
| C062 | C128 | 1.41(3) |
| C063 | H063 | 0.95 |
| C064 | H064 | 0.95 |
| C065 | H065 | 0.95 |
| C065 | C106 | 1.43(2) |
| C066 | H066 | 0.95 |
| C066 | C097 | 1.39(2) |
| C067 | H067 | 0.95 |
| C067 | C090 | 1.37(2) |
| C069 | C097 | 1.31(3) |

| | | |
|---|---|---|
| C069 | C108 | 1.39(5) |
| C069 | C135 | 1.36(3) |
| C070 | H070 | 0.95 |
| C071 | H071 | 0.95 |
| C071 | C136 | 1.38(2) |
| C072 | H072 | 0.95 |
| C073 | C133 | 1.36(3) |
| C073 | C134 | 1.53(4) |
| C074 | H074 | 0.95 |
| C075 | H075 | 0.95 |
| C075 | O18 | 1.24(2) |
| C075 | C079 | 1.54(2) |
| C076 | H076 | 0.95 |
| C078 | C106 | 1.33(3) |
| C078 | C132 | 1.41(3) |
| C078 | C137 | 1.45(2) |
| C079 | C107 | 1.31(2) |
| C079 | C126 | 1.34(2) |
| O19 | C111 | 1.24(3) |
| C081 | C130 | 1.39(2) |
| C081 | C142 | 1.63(2) |
| C083 | H083 | 0.95 |
| C083 | C095 | 1.35(2) |
| C083 | C113 | 1.40(2) |
| C084 | H084 | 0.95 |
| C084 | C085 | 1.38(2) |
| C084 | C103 | 1.38(2) |
| C085 | H085 | 0.95 |
| C085 | C123 | 1.38(2) |
| C086 | H086 | 0.95 |
| C086 | C109 | 1.38(2) |
| C087 | H087 | 0.95 |
| C087 | C102 | 1.39(2) |
| C087 | C118 | 1.36(2) |
| O17 | C108 | 1.25(3) |
| C089 | C105 | 1.34(2) |
| C089 | C131 | 1.50(3) |
| C089 | C136 | 1.40(2) |
| C090 | H090 | 0.95 |
| C090 | C096 | 1.40(2) |
| C091 | H091 | 0.95 |
| C091 | C113 | 1.33(2) |
| C091 | C120 | 1.42(2) |
| C092 | C118 | 1.48(2) |
| C093 | C110 | 1.39(2) |
| C093 | C115 | 1.39(2) |

| | | |
|---|---|---|
| C094 | H094 | 0.95 |
| C095 | H095 | 0.95 |
| C095 | C104 | 1.41(2) |
| C097 | H097 | 0.95 |
| C098 | C121 | 1.39(2) |
| C098 | C122 | 1.39(3) |
| C098 | C123 | 1.48(3) |
| C099 | H099 | 0.95 |
| C100 | H100 | 0.95 |
| O15 | C134 | 1.32(2) |
| C102 | H102 | 0.95 |
| C102 | C117 | 1.32(3) |
| C103 | C128 | 1.39(2) |
| C104 | C120 | 1.35(2) |
| C105 | H105 | 0.95 |
| C106 | H106 | 0.95 |
| C107 | H107 | 0.95 |
| C107 | C140 | 1.38(3) |
| C108 | H108 | 0.95 |
| C109 | H109 | 0.95 |
| C110 | H110 | 0.95 |
| C111 | H111 | 0.95 |
| C111 | C117 | 1.45(2) |
| C112 | H112 | 0.95 |
| C114 | H114 | 0.95 |
| C114 | C115 | 1.43(2) |
| C115 | H115 | 0.95 |
| C116 | H116 | 0.95 |
| C116 | C117 | 1.42(3) |
| C116 | C129 | 1.43(2) |
| C118 | C129 | 1.35(3) |
| C119 | H119 | 0.95 |
| C120 | H120 | 0.95 |
| C121 | H121 | 0.95 |
| C122 | H122 | 0.95 |
| C122 | C133 | 1.37(3) |
| C124 | H124 | 0.95 |
| C124 | C132 | 1.41(2) |
| C125 | H125 | 0.95 |
| C125 | C135 | 1.32(3) |
| C126 | H126 | 0.95 |
| C126 | C138 | 1.34(3) |
| C128 | H128 | 0.95 |
| C129 | H129 | 0.95 |
| C130 | H130 | 0.95 |
| C131 | H131 | 0.95 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C132 | H132 | 0.95 | C137 | H137 | 0.95 |
| C133 | H133 | 0.95 | C138 | H138 | 0.95 |
| C134 | H134 | 0.95 | C140 | H140 | 0.95 |
| C135 | H135 | 0.95 | O20 | C142 | 1.19(3) |
| C136 | H136 | 0.95 | C142 | H142 | 0.95 |

## Table des angles de liaisons (°)

| Atome 1 | Atome 2 | Atome 3 | Angle | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O8 | Si1 | C006 | 109.3(4) | O7 | Si7 | C004 | 109.7(4) |
| O8 | Si1 | C011 | 108.0(4) | O7 | Si7 | O5 | 108.8(4) |
| O8 | Si1 | C015 | 108.0(5) | O7 | Si7 | C057 | 107.9(5) |
| C006 | Si1 | C011 | 108.2(4) | C004 | Si7 | O5 | 109.2(4) |
| C006 | Si1 | C015 | 114.4(5) | C004 | Si7 | C057 | 109.3(5) |
| C011 | Si1 | C015 | 108.6(5) | O5 | Si7 | C057 | 111.9(5) |
| O6 | Si2 | O4 | 109.4(4) | O7 | Si8 | O2 | 109.7(4) |
| O6 | Si2 | 12 | 106.9(4) | O7 | Si8 | C011 | 108.1(4) |
| O6 | Si2 | C059 | 109.7(5) | O7 | Si8 | C070 | 106.9(5) |
| O4 | Si2 | 12 | 110.2(4) | O2 | Si8 | C011 | 107.6(4) |
| O4 | Si2 | C059 | 110.9(5) | O2 | Si8 | C070 | 107.3(5) |
| 12 | Si2 | C059 | 109.7(5) | C011 | Si8 | C070 | 117.1(5) |
| O3 | Si3 | O2 | 107.9(4) | Si7 | O7 | Si8 | 145.0(4) |
| O3 | Si3 | O1 | 109.0(4) | Si3 | O3 | Si6 | 144.4(5) |
| O3 | Si3 | C023 | 108.6(5) | Si1 | O8 | Si4 | 151.5(5) |
| O2 | Si3 | O1 | 109.9(4) | Si4 | C004 | Si7 | 146.0(5) |
| O2 | Si3 | C023 | 110.0(5) | Si6 | O5 | Si7 | 155.1(5) |
| O1 | Si3 | C023 | 111.4(5) | Si1 | C006 | Si5 | 154.8(5) |
| O8 | Si4 | C004 | 108.0(4) | Si2 | O6 | Si4 | 150.9(5) |
| O8 | Si4 | O6 | 109.7(4) | Si3 | O2 | Si8 | 161.3(5) |
| O8 | Si4 | C013 | 111.5(4) | Si2 | O4 | Si5 | 151.2(5) |
| C004 | Si4 | O6 | 108.9(4) | Si3 | O1 | Si5 | 142.8(5) |
| C004 | Si4 | C013 | 108.1(4) | Si1 | C011 | Si8 | 143.5(5) |
| O6 | Si4 | C013 | 110.6(4) | Si2 | 12 | Si6 | 147.5(5) |
| C006 | Si5 | O4 | 108.6(4) | Si4 | C013 | H013 | 117.7 |
| C006 | Si5 | O1 | 110.2(4) | Si4 | C013 | C035 | 124.7(8) |
| C006 | Si5 | C031 | 110.6(5) | H013 | C013 | C035 | 118 |
| O4 | Si5 | O1 | 106.7(4) | H014 | C014 | C020 | 120 |
| O4 | Si5 | C031 | 111.4(5) | H014 | C014 | C036 | 120 |
| O1 | Si5 | C031 | 109.2(5) | C020 | C014 | C036 | 120(1) |
| O3 | Si6 | O5 | 110.0(4) | Si1 | C015 | H015 | 118.7 |
| O3 | Si6 | 12 | 109.8(4) | Si1 | C015 | C072 | 123(1) |
| O3 | Si6 | C017 | 110.7(5) | H015 | C015 | C072 | 119 |
| O5 | Si6 | 12 | 107.8(4) | Si6 | C017 | H017 | 117.7 |
| O5 | Si6 | C017 | 108.5(5) | Si6 | C017 | C055 | 125(1) |
| 12 | Si6 | C017 | 110.0(5) | H017 | C017 | C055 | 118 |
| | | | | C024 | C018 | C027 | 119(1) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C024 | C018 | C035 | 119(1) | C099 | C034 | C100 | 117(1) |
| C027 | C018 | C035 | 122(1) | C013 | C035 | C018 | 126(1) |
| C020 | C019 | C063 | 119(1) | C013 | C035 | H035 | 117 |
| C020 | C019 | C068 | 120(1) | C018 | C035 | H035 | 117 |
| C063 | C019 | C068 | 122(1) | C014 | C036 | C039 | 121(1) |
| C014 | C020 | C019 | 119(1) | C014 | C036 | C052 | 119(1) |
| C014 | C020 | H020 | 120 | C039 | C036 | C052 | 120(1) |
| C019 | C020 | H020 | 121 | H037 | C037 | C076 | 119 |
| H021 | C021 | C064 | 120 | H037 | C037 | C092 | 118 |
| H021 | C021 | C096 | 120 | C076 | C037 | C092 | 123(1) |
| C064 | C021 | C096 | 120(1) | C034 | C038 | H038 | 116 |
| H022 | C022 | C027 | 119 | C034 | C038 | C057 | 129(1) |
| H022 | C022 | C051 | 119 | H038 | C038 | C057 | 115 |
| C027 | C022 | C051 | 121(1) | C023 | C039 | C036 | 130(1) |
| Si3 | C023 | H023 | 117 | C023 | C039 | H039 | 115 |
| Si3 | C023 | C039 | 126(1) | C036 | C039 | H039 | 115 |
| H023 | C023 | C039 | 117 | H040 | C040 | C082 | 119 |
| C018 | C024 | H024 | 120 | H040 | C040 | C099 | 119 |
| C018 | C024 | C112 | 121(1) | C082 | C040 | C099 | 122(1) |
| H024 | C024 | C112 | 120 | H041 | C041 | C082 | 119 |
| C033 | C025 | C071 | 120(1) | H041 | C041 | C100 | 118 |
| C033 | C025 | C082 | 121(1) | C082 | C041 | C100 | 123(1) |
| C071 | C025 | C082 | 120(1) | C043 | C042 | C074 | 122(1) |
| H026 | C026 | C054 | 115 | C043 | C042 | C076 | 121(1) |
| H026 | C026 | C059 | 115 | C074 | C042 | C076 | 117(1) |
| C054 | C026 | C059 | 131(1) | C030 | C043 | C042 | 119(1) |
| C018 | C027 | C022 | 121(1) | C030 | C043 | H043 | 120 |
| C018 | C027 | H027 | 120 | C042 | C043 | H043 | 120 |
| C022 | C027 | H027 | 120 | C047 | C044 | C086 | 122(1) |
| H029 | C029 | C054 | 120 | C047 | C044 | C094 | 119(1) |
| H029 | C029 | C110 | 119 | C086 | C044 | C094 | 119(1) |
| C054 | C029 | C110 | 121(1) | H045 | C045 | C068 | 120 |
| H030 | C030 | C043 | 118 | H045 | C045 | C130 | 120 |
| H030 | C030 | C092 | 118 | C068 | C045 | C130 | 121(1) |
| C043 | C030 | C092 | 124(1) | H046 | C046 | C056 | 120 |
| Si5 | C031 | H031 | 118.1 | H046 | C046 | C081 | 120 |
| Si5 | C031 | C074 | 124(1) | C056 | C046 | C081 | 120(1) |
| H031 | C031 | C074 | 118 | C044 | C047 | C066 | 122(1) |
| H032 | C032 | C048 | 118 | C044 | C047 | C125 | 124(1) |
| H032 | C032 | C094 | 119 | C066 | C047 | C125 | 114(1) |
| C048 | C032 | C094 | 123(1) | C032 | C048 | C072 | 123(1) |
| C025 | C033 | H033 | 120 | C032 | C048 | C109 | 118(1) |
| C025 | C033 | C105 | 120(1) | C072 | C048 | C109 | 119(1) |
| H033 | C033 | C105 | 120 | C065 | C049 | C113 | 121(1) |
| C038 | C034 | C099 | 122(1) | C065 | C049 | C124 | 118(1) |
| C038 | C034 | C100 | 122(1) | C113 | C049 | C124 | 121(1) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H050 | C050 | C073 | 123 | C047 | C066 | C097 | 120(1) |
| H050 | C050 | C121 | 123 | H066 | C066 | C097 | 120 |
| C073 | C050 | C121 | 115(2) | C061 | C067 | H067 | 120 |
| C022 | C051 | C096 | 118(1) | C061 | C067 | C090 | 121(1) |
| C022 | C051 | C112 | 116(1) | H067 | C067 | C090 | 120 |
| C096 | C051 | C112 | 126(1) | C019 | C068 | C045 | 122(1) |
| C036 | C052 | H052 | 119 | C019 | C068 | C056 | 118(1) |
| C036 | C052 | C063 | 121(1) | C045 | C068 | C056 | 120(1) |
| H052 | C052 | C063 | 120 | C097 | C069 | C108 | 110(2) |
| C093 | C053 | C138 | 123(1) | C097 | C069 | C135 | 124(2) |
| C093 | C053 | C140 | 125(1) | C108 | C069 | C135 | 126(2) |
| C138 | C053 | C140 | 112(2) | Si8 | C070 | C060 | 120.8(9) |
| C026 | C054 | C029 | 123(1) | Si8 | C070 | H070 | 119.7 |
| C026 | C054 | C114 | 118(1) | C060 | C070 | H070 | 119 |
| C029 | C054 | C114 | 120(1) | C025 | C071 | H071 | 120 |
| C017 | C055 | H055 | 116 | C025 | C071 | C136 | 121(1) |
| C017 | C055 | C103 | 129(1) | H071 | C071 | C136 | 120 |
| H055 | C055 | C103 | 116 | C015 | C072 | C048 | 128(1) |
| C046 | C056 | H056 | 120 | C015 | C072 | H072 | 116 |
| C046 | C056 | C068 | 119(1) | C048 | C072 | H072 | 116 |
| H056 | C056 | C068 | 120 | C050 | C073 | C133 | 125(2) |
| Si7 | C057 | C038 | 129(1) | C050 | C073 | C134 | 124(2) |
| Si7 | C057 | H057 | 115 | C133 | C073 | C134 | 111(2) |
| C038 | C057 | H057 | 115 | C031 | C074 | C042 | 126(1) |
| Si2 | C059 | C026 | 121(1) | C031 | C074 | H074 | 117 |
| Si2 | C059 | H059 | 120 | C042 | C074 | H074 | 117 |
| C026 | C059 | H059 | 120 | H075 | C075 | O18 | 122 |
| H060 | C060 | C070 | 115 | H075 | C075 | C079 | 122 |
| H060 | C060 | C104 | 115 | O18 | C075 | C079 | 116(1) |
| C070 | C060 | C104 | 130(1) | C037 | C076 | C042 | 115(1) |
| C064 | C061 | C067 | 121(1) | C037 | C076 | H076 | 122 |
| C064 | C061 | C119 | 116(1) | C042 | C076 | H076 | 122 |
| C067 | C061 | C119 | 122(1) | C106 | C078 | C132 | 120(2) |
| H062 | C062 | C123 | 119 | C106 | C078 | C137 | 119(2) |
| H062 | C062 | C128 | 119 | C132 | C078 | C137 | 121(2) |
| C123 | C062 | C128 | 122(2) | C075 | C079 | C107 | 117(1) |
| C019 | C063 | C052 | 122(1) | C075 | C079 | C126 | 125(2) |
| C019 | C063 | H063 | 119 | C107 | C079 | C126 | 118(2) |
| C052 | C063 | H063 | 119 | C046 | C081 | C130 | 120(1) |
| C021 | C064 | C061 | 119(1) | C046 | C081 | C142 | 112(1) |
| C021 | C064 | H064 | 121 | C130 | C081 | C142 | 128(1) |
| C061 | C064 | H064 | 121 | C025 | C082 | C040 | 119(1) |
| C049 | C065 | H065 | 120 | C025 | C082 | C041 | 125(1) |
| C049 | C065 | C106 | 121(2) | C040 | C082 | C041 | 116(1) |
| H065 | C065 | C106 | 120 | H083 | C083 | C095 | 119 |
| C047 | C066 | H066 | 120 | H083 | C083 | C113 | 119 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C095 | C083 | C113 | 122(1) | C034 | C100 | C041 | 121(1) |
| H084 | C084 | C085 | 120 | C034 | C100 | H100 | 119 |
| H084 | C084 | C103 | 120 | C041 | C100 | H100 | 119 |
| C085 | C084 | C103 | 119(1) | C087 | C102 | H102 | 119 |
| C084 | C085 | H085 | 119 | C087 | C102 | C117 | 121(2) |
| C084 | C085 | C123 | 122(1) | H102 | C102 | C117 | 119 |
| H085 | C085 | C123 | 119 | C055 | C103 | C084 | 119(1) |
| C044 | C086 | H086 | 119 | C055 | C103 | C128 | 120(1) |
| C044 | C086 | C109 | 122(1) | C084 | C103 | C128 | 121(1) |
| H086 | C086 | C109 | 119 | C060 | C104 | C095 | 121(1) |
| H087 | C087 | C102 | 118 | C060 | C104 | C120 | 121(1) |
| H087 | C087 | C118 | 118 | C095 | C104 | C120 | 118(1) |
| C102 | C087 | C118 | 124(1) | C033 | C105 | C089 | 120(1) |
| C105 | C089 | C131 | 115(2) | C033 | C105 | H105 | 120 |
| C105 | C089 | C136 | 120(2) | C089 | C105 | H105 | 120 |
| C131 | C089 | C136 | 125(2) | C065 | C106 | C078 | 121(2) |
| C067 | C090 | H090 | 120 | C065 | C106 | H106 | 119 |
| C067 | C090 | C096 | 120(1) | C078 | C106 | H106 | 119 |
| H090 | C090 | C096 | 120 | C079 | C107 | H107 | 119 |
| H091 | C091 | C113 | 120 | C079 | C107 | C140 | 122(2) |
| H091 | C091 | C120 | 120 | H107 | C107 | C140 | 119 |
| C113 | C091 | C120 | 121(1) | C069 | C108 | O17 | 118(3) |
| C030 | C092 | C037 | 117(1) | C069 | C108 | H108 | 121 |
| C030 | C092 | C118 | 122(1) | O17 | C108 | H108 | 121 |
| C037 | C092 | C118 | 121(1) | C048 | C109 | C086 | 120(1) |
| C053 | C093 | C110 | 122(1) | C048 | C109 | H109 | 120 |
| C053 | C093 | C115 | 119(1) | C086 | C109 | H109 | 120 |
| C110 | C093 | C115 | 119(1) | C029 | C110 | C093 | 121(1) |
| C032 | C094 | C044 | 118(1) | C029 | C110 | H110 | 120 |
| C032 | C094 | H094 | 121 | C093 | C110 | H110 | 120 |
| C044 | C094 | H094 | 121 | O19 | C111 | H111 | 119 |
| C083 | C095 | H095 | 120 | O19 | C111 | C117 | 122(2) |
| C083 | C095 | C104 | 120(1) | H111 | C111 | C117 | 119 |
| H095 | C095 | C104 | 120 | C024 | C112 | C051 | 122(1) |
| C021 | C096 | C051 | 119(1) | C024 | C112 | H112 | 119 |
| C021 | C096 | C090 | 118(1) | C051 | C112 | H112 | 119 |
| C051 | C096 | C090 | 122(1) | C049 | C113 | C083 | 122(1) |
| C066 | C097 | C069 | 120(2) | C049 | C113 | C091 | 119(1) |
| C066 | C097 | H097 | 120 | C083 | C113 | C091 | 118(1) |
| C069 | C097 | H097 | 120 | C054 | C114 | H114 | 120 |
| C121 | C098 | C122 | 120(2) | C054 | C114 | C115 | 119(1) |
| C121 | C098 | C123 | 116(1) | H114 | C114 | C115 | 120 |
| C122 | C098 | C123 | 124(2) | C093 | C115 | C114 | 121(1) |
| C034 | C099 | C040 | 121(1) | C093 | C115 | H115 | 119 |
| C034 | C099 | H099 | 119 | C114 | C115 | H115 | 120 |
| C040 | C099 | H099 | 119 | H116 | C116 | C117 | 121 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H116 | C116 | C129 | 121 | C116 | C129 | H129 | 119 |
| C117 | C116 | C129 | 119(2) | C118 | C129 | H129 | 119 |
| C102 | C117 | C111 | 123(2) | C045 | C130 | C081 | 119(1) |
| C102 | C117 | C116 | 118(2) | C045 | C130 | H130 | 120 |
| C111 | C117 | C116 | 119(2) | C081 | C130 | H130 | 120 |
| C087 | C118 | C092 | 121(1) | O14 | C131 | C089 | 114(2) |
| C087 | C118 | C129 | 117(1) | O14 | C131 | H131 | 123 |
| C092 | C118 | C129 | 122(1) | C089 | C131 | H131 | 123 |
| O16 | C119 | C061 | 119(1) | C078 | C132 | C124 | 121(2) |
| O16 | C119 | H119 | 121 | C078 | C132 | H132 | 120 |
| C061 | C119 | H119 | 121 | C124 | C132 | H132 | 120 |
| C091 | C120 | C104 | 121(1) | C073 | C133 | C122 | 117(2) |
| C091 | C120 | H120 | 120 | C073 | C133 | H133 | 122 |
| C104 | C120 | H120 | 120 | C122 | C133 | H133 | 122 |
| C050 | C121 | C098 | 122(2) | C073 | C134 | O15 | 114(2) |
| C050 | C121 | H121 | 119 | C073 | C134 | H134 | 123 |
| C098 | C121 | H121 | 119 | O15 | C134 | H134 | 123 |
| C098 | C122 | H122 | 120 | C069 | C135 | C125 | 118(2) |
| C098 | C122 | C133 | 121(2) | C069 | C135 | H135 | 121 |
| H122 | C122 | C133 | 120 | C125 | C135 | H135 | 121 |
| C062 | C123 | C085 | 117(1) | C071 | C136 | C089 | 119(2) |
| C062 | C123 | C098 | 121(1) | C071 | C136 | H136 | 120 |
| C085 | C123 | C098 | 122(1) | C089 | C136 | H136 | 120 |
| C049 | C124 | H124 | 120 | O13 | C137 | C078 | 122(2) |
| C049 | C124 | C132 | 120(2) | O13 | C137 | H137 | 119 |
| H124 | C124 | C132 | 120 | C078 | C137 | H137 | 119 |
| C047 | C125 | H125 | 118 | C053 | C138 | C126 | 124(2) |
| C047 | C125 | C135 | 125(2) | C053 | C138 | H138 | 118 |
| H125 | C125 | C135 | 118 | C126 | C138 | H138 | 118 |
| C079 | C126 | H126 | 120 | C053 | C140 | C107 | 123(2) |
| C079 | C126 | C138 | 120(2) | C053 | C140 | H140 | 118 |
| H126 | C126 | C138 | 120 | C107 | C140 | H140 | 119 |
| C062 | C128 | C103 | 118(2) | C081 | C142 | O20 | 110(2) |
| C062 | C128 | H128 | 121 | C081 | C142 | H142 | 125 |
| C103 | C128 | H128 | 121 | O20 | C142 | H142 | 125 |
| C116 | C129 | C118 | 122(2) | | | | |

**3) Octa-[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] $T_8$ silsesquioxane octa-benzyl ester :**

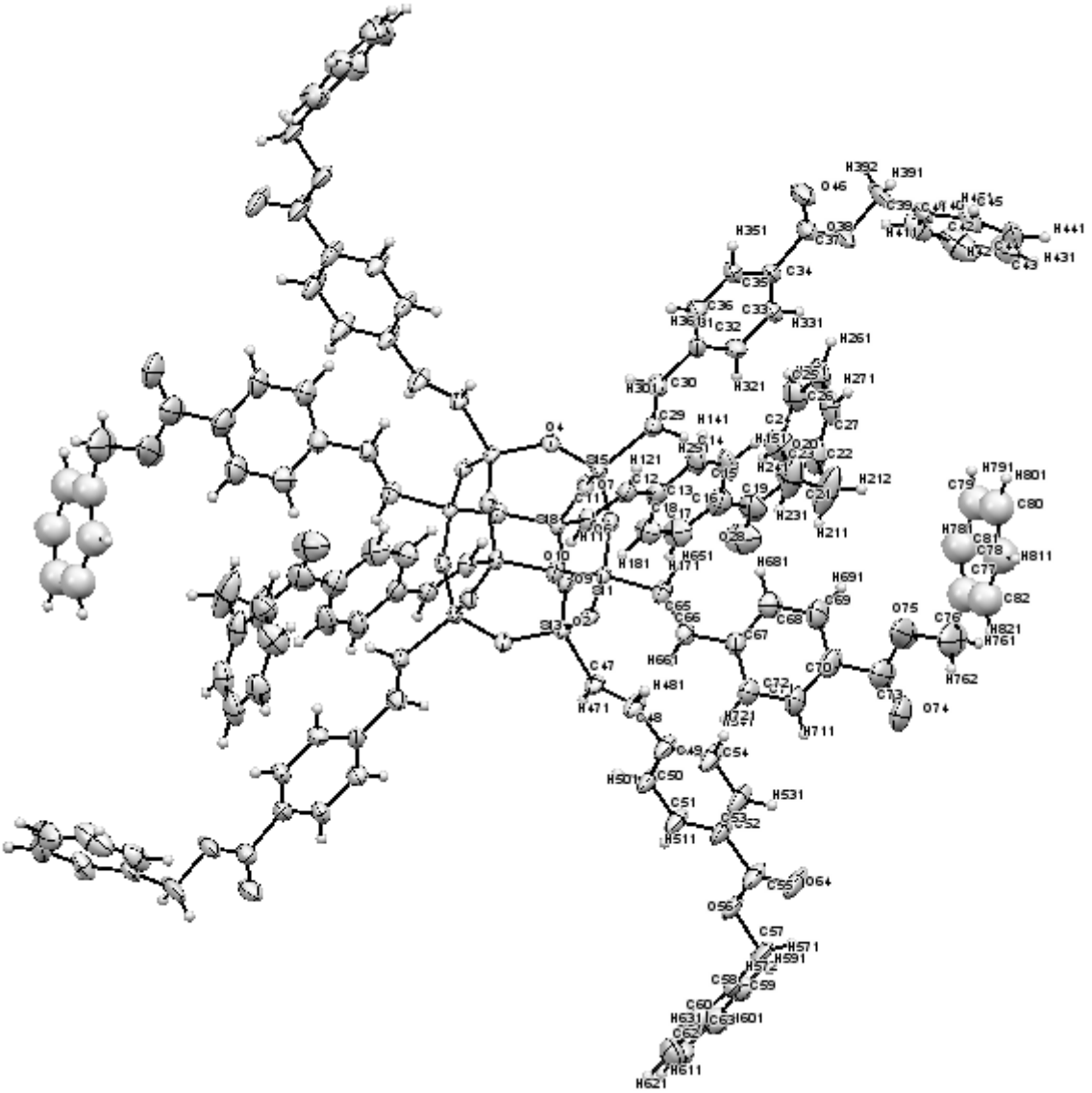


*Figure 37 : Représentation ORTEP de l'octa-[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] $T_8$ silsesquioxane octa-benzyl ester.*

**Données cristallographique et affinements structuraux :**

| | |
|---|---|
| **Formule** | $C_{128}H_{104}O_{28}Si_8$ |
| ***Température* (K)** | 175 |
| **Groupe d'espace** | *P*-1 |
| **système cristallin** | triclinique |
| ***a* (Å)** | 13.7763(12) |
| ***b* (Å)** | 16.0926(12) |
| ***c* (Å)** | 17.8036(10) |
| ***α* (º)** | 82.048(5) |
| ***β* (º)** | 72.999(6) |
| ***γ* (º)** | 72.999(6) |

| | |
|---|---|
| ***V*** **(Å$^3$)** | 3509.9(2) |
| ***Z*** | 1 |
| ***ρ*** **(gcm$^{-3}$)** | 1.095 |
| ***M*$_r$ (gmol$^{-1}$)** | 2314.84 |
| ***μ*(mm$^{-1}$)** | 0.140 |
| ***R*$_{int}$** | 0.041 |
| ***θ*** **(º)** | 27.861 |
| **resolution (Å)** | 0.88 |
| ***N*$_{ref}$ (measured)** | 13712 |
| ***N*$_{ref}$ (*I*>2□(*I*))** | 7005 |
| ***N*$_{ref}$ (unique)** | 13712 |
| ***N*$_{par}$** | 697 |
| ***R*$_1$ (*I*>2□(*I*))** | 0.0989 |
| ***wR*$_2$ (*I*>2□(*I*))** | 0.1254 |
| ***R*$_1$ (all)** | 0.1262 |
| ***wR*$_2$ (all)** | 0.1518 |
| **GOF** | 1.1368 |

**Table des paramètres de positions :**

| Label | x | y | z |
|---|---|---|---|
| **Si1** | 0.30951(9) | 1.02620(8) | 0.10805(7) |
| **O2** | 0.4081(2) | 0.9754(2) | 0.14748(17) |
| **Si3** | 0.53428(10) | 0.94486(9) | 0.14219(7) |
| **O4** | 0.6008(3) | 0.8561(2) | 0.09103(19) |
| **Si5** | 0.61753(10) | 0.82420(8) | 0.00413(7) |
| **O6** | 0.6732(3) | 0.8858(2) | -0.05997(19) |
| **O7** | 0.5025(3) | 0.8392(2) | -0.00889(19) |
| **Si8** | 0.39289(10) | 0.90539(9) | -0.02996(7) |
| **O9** | 0.4208(3) | 0.9759(2) | -0.09877(18) |
| **O10** | 0.3109(3) | 0.9597(2) | 0.04616(18) |
| **C11** | 0.3326(4) | 0.8411(4) | -0.0667(3) |
| **C12** | 0.3758(5) | 0.7559(4) | -0.0794(3) |
| **C13** | 0.3409(5) | 0.7042(4) | -0.1218(3) |
| **C14** | 0.3916(6) | 0.6125(4) | -0.1274(4) |
| **C15** | 0.3628(6) | 0.5657(5) | -0.1734(5) |
| **C16** | 0.2846(6) | 0.6088(5) | -0.2119(4) |
| **C17** | 0.2296(7) | 0.6985(5) | -0.2019(5) |
| **C18** | 0.2602(6) | 0.7466(4) | -0.1607(4) |
| **C19** | 0.2542(9) | 0.5591(6) | -0.2624(5) |
| **O20** | 0.3205(6) | 0.4758(5) | -0.2691(4) |
| **C21** | 0.2944(12) | 0.4343(10) | -0.3294(6) |
| **C22** | 0.2166(6) | 0.3877(6) | -0.2873(5) |
| **C23** | 0.1094(7) | 0.4273(5) | -0.2889(5) |
| **C24** | 0.0351(7) | 0.3842(6) | -0.2519(6) |
| **C25** | 0.0697(6) | 0.3046(5) | -0.2117(5) |
| **C26** | 0.1749(6) | 0.2660(5) | -0.2086(5) |
| **C27** | 0.2472(6) | 0.3074(5) | -0.2475(5) |
| **O28** | 0.1804(9) | 0.5977(5) | -0.2923(5) |
| **C29** | 0.6962(4) | 0.7027(4) | -0.0050(3) |
| **C30** | 0.7546(5) | 0.6564(4) | 0.0412(3) |
| **C31** | 0.8163(4) | 0.5598(3) | 0.0413(3) |
| **C32** | 0.8092(5) | 0.5034(3) | -0.0081(3) |
| **C33** | 0.8667(5) | 0.4125(3) | -0.0064(3) |
| **C34** | 0.9314(5) | 0.3798(3) | 0.0448(3) |
| **C35** | 0.9387(5) | 0.4366(3) | 0.0930(3) |
| **C36** | 0.8826(4) | 0.5272(3) | 0.0903(3) |
| **C37** | 0.9915(6) | 0.2825(4) | 0.0544(4) |
| **O38** | 0.9878(5) | 0.2351(3) | 0.0008(3) |
| **C39** | 1.0412(11) | 0.1387(4) | 0.0092(5) |
| **C40** | 1.0477(3) | 0.0993(3) | -0.0616(3) |
| **C41** | 0.9545(4) | 0.1042(5) | -0.0807(5) |
| **C42** | 0.9625(7) | 0.0673(6) | -0.1495(5) |
| **C43** | 1.0643(7) | 0.0267(6) | -0.1994(5) |
| **C44** | 1.1591(7) | 0.0209(5) | -0.1821(4) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C45** | 1.1481(4) | 0.0597(4) | -0.1135(4) | **H241** | -0.0389 | 0.4097 | -0.2519 |
| **O46** | 1.0383(5) | 0.2518(3) | 0.1041(3) | **H251** | 0.0207 | 0.2744 | -0.1854 |
| **C47** | 0.5490(4) | 0.9244(4) | 0.2426(3) | **H261** | 0.1974 | 0.2096 | -0.1821 |
| **C48** | 0.4670(4) | 0.9377(5) | 0.3049(3) | **H271** | 0.3198 | 0.2797 | -0.2443 |
| **C49** | 0.4669(4) | 0.9276(5) | 0.3878(3) | **H301** | 0.7559 | 0.6890 | 0.0812 |
| **C50** | 0.5590(5) | 0.8811(6) | 0.4137(3) | **H321** | 0.7652 | 0.5281 | -0.0435 |
| **C51** | 0.5540(5) | 0.8669(6) | 0.4917(3) | **H331** | 0.8610 | 0.3729 | -0.0386 |
| **C52** | 0.4562(5) | 0.8993(6) | 0.5474(3) | **H351** | 0.9847 | 0.4134 | 0.1273 |
| **C53** | 0.3645(5) | 0.9462(6) | 0.5246(4) | **H361** | 0.8888 | 0.5658 | 0.1231 |
| **C54** | 0.3697(5) | 0.9605(6) | 0.4450(3) | **H391** | 1.1112 | 0.1249 | 0.0163 |
| **C55** | 0.4454(6) | 0.8843(6) | 0.6344(3) | **H392** | 0.9983 | 0.1162 | 0.0532 |
| **O56** | 0.5342(4) | 0.8312(3) | 0.6518(2) | **H411** | 0.8860 | 0.1323 | -0.0458 |
| **C57** | 0.5231(6) | 0.8128(6) | 0.7360(3) | **H421** | 0.8974 | 0.0711 | -0.1602 |
| **C58** | 0.6246(5) | 0.7489(4) | 0.7484(3) | **H431** | 1.0675 | 0.0028 | -0.2463 |
| **C59** | 0.6974(6) | 0.7752(5) | 0.7689(4) | **H441** | 1.2279 | -0.0087 | -0.2160 |
| **C60** | 0.7921(7) | 0.7155(5) | 0.7827(5) | **H451** | 1.2116 | 0.0585 | -0.1017 |
| **C61** | 0.8115(7) | 0.6265(5) | 0.7779(5) | **H481** | 0.3983 | 0.9555 | 0.2944 |
| **C62** | 0.7410(7) | 0.5951(5) | 0.7610(6) | **H501** | 0.6265 | 0.8586 | 0.3759 |
| **C63** | 0.6487(7) | 0.6580(5) | 0.7442(5) | **H511** | 0.6181 | 0.8354 | 0.5081 |
| **O64** | 0.3613(4) | 0.9178(5) | 0.6833(2) | **H531** | 0.2977 | 0.9704 | 0.5625 |
| **C65** | 0.1813(4) | 1.0626(4) | 0.1835(3) | **H541** | 0.3053 | 0.9921 | 0.4291 |
| **C66** | 0.1592(4) | 1.0362(4) | 0.2550(3) | **H571** | 0.5065 | 0.8667 | 0.7609 |
| **C67** | 0.0558(5) | 1.0744(4) | 0.3155(3) | **H572** | 0.4665 | 0.7891 | 0.7578 |
| **C68** | -0.0118(5) | 1.1608(4) | 0.3079(4) | **H591** | 0.6819 | 0.8375 | 0.7715 |
| **C69** | -0.1074(6) | 1.1974(5) | 0.3655(4) | **H601** | 0.8393 | 0.7362 | 0.7984 |
| **C70** | -0.1355(6) | 1.1465(5) | 0.4308(4) | **H611** | 0.8779 | 0.5850 | 0.7857 |
| **C71** | -0.0692(5) | 1.0584(5) | 0.4375(4) | **H621** | 0.7561 | 0.5330 | 0.7576 |
| **C72** | 0.0272(5) | 1.0226(5) | 0.3810(4) | **H631** | 0.5971 | 0.6384 | 0.7333 |
| **C73** | -0.2304(8) | 1.1863(7) | 0.4955(6) | **H661** | 0.2143 | 0.9880 | 0.2717 |
| **O74** | -0.2416(5) | 1.1587(5) | 0.5607(4) | **H681** | 0.0076 | 1.1949 | 0.2617 |
| **O75** | -0.3083(7) | 1.2537(6) | 0.4690(5) | **H691** | -0.1514 | 1.2580 | 0.3602 |
| **C76** | -0.4152(7) | 1.2938(10) | 0.5230(6) | **H711** | -0.0897 | 1.0223 | 0.4818 |
| **C77** | -0.4952(7) | 1.3538(6) | 0.4800(5) | **H721** | 0.0735 | 0.9630 | 0.3870 |
| **C78** | -0.4637(6) | 1.4181(7) | 0.4253(6) | **H761** | -0.4086 | 1.3286 | 0.5590 |
| **C79** | -0.5381(8) | 1.4819(6) | 0.3890(5) | **H762** | -0.4398 | 1.2475 | 0.5510 |
| **C80** | -0.6440(7) | 1.4815(6) | 0.4072(6) | **H781** | -0.3928 | 1.4173 | 0.4131 |
| **C81** | -0.6754(6) | 1.4172(7) | 0.4619(6) | **H791** | -0.5178 | 1.5224 | 0.3505 |
| **C82** | -0.6011(8) | 1.3534(6) | 0.4982(5) | **H801** | -0.6956 | 1.5218 | 0.3817 |
| **H121** | 0.4362 | 0.7234 | -0.0591 | **H811** | -0.7483 | 1.4165 | 0.4750 |
| **H141** | 0.4469 | 0.5822 | -0.1014 | **H821** | -0.6233 | 1.3113 | 0.5375 |
| **H151** | 0.3970 | 0.5029 | -0.1788 | **H471** | 0.6112 | 0.9017 | 0.2524 |
| **H171** | 0.1706 | 0.7279 | -0.2245 | **H111** | 0.2613 | 0.8773 | -0.0797 |
| **H181** | 0.2250 | 0.8095 | -0.1582 | **H291** | 0.6862 | 0.6694 | -0.0546 |
| **H211** | 0.2565 | 0.4817 | -0.3595 | **H651** | 0.1232 | 1.1073 | 0.1670 |
| **H212** | 0.3577 | 0.3962 | -0.3633 | **Si1** | 0.69049(9) | 0.97380(8) | -0.10805(7) |
| **H231** | 0.0876 | 0.4838 | -0.3154 | **O2** | 0.5919(2) | 1.0246(2) | - |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si3** | 0.46572(10) | 1.05514(9) | 0.14748(17) |
| **O4** | 0.3992(3) | 1.1439(2) | -0.14219(7) |
| **Si5** | 0.38247(10) | 1.17580(8) | -0.09103(19) |
| **O6** | 0.3268(3) | 1.1142(2) | -0.00413(7) |
| **O7** | 0.4975(3) | 1.1608(2) | 0.05997(19) |
| **Si8** | 0.60711(10) | 1.09461(9) | 0.02996(7) |
| **O9** | 0.5792(3) | 1.0241(2) | 0.09877(18) |
| **O10** | 0.6891(3) | 1.0403(2) | -0.04616(18) |
| **C11** | 0.6674(4) | 1.1589(4) | 0.0667(3) |
| **C12** | 0.6242(5) | 1.2441(4) | 0.0794(3) |
| **C13** | 0.6591(5) | 1.2958(4) | 0.1218(3) |
| **C14** | 0.6084(6) | 1.3875(4) | 0.1274(4) |
| **C15** | 0.6372(6) | 1.4343(5) | 0.1734(5) |
| **C16** | 0.7154(6) | 1.3912(5) | 0.2119(4) |
| **C17** | 0.7704(7) | 1.3015(5) | 0.2019(5) |
| **C18** | 0.7398(6) | 1.2534(4) | 0.1607(4) |
| **C19** | 0.7458(9) | 1.4409(6) | 0.2624(5) |
| **O20** | 0.6795(6) | 1.5242(5) | 0.2691(4) |
| **C21** | 0.7056(12) | 1.5657(10) | 0.3294(6) |
| **C22** | 0.7834(6) | 1.6123(6) | 0.2873(5) |
| **C23** | 0.8906(7) | 1.5727(5) | 0.2889(5) |
| **C24** | 0.9649(7) | 1.6158(6) | 0.2519(6) |
| **C25** | 0.9303(6) | 1.6954(5) | 0.2117(5) |
| **C26** | 0.8251(6) | 1.7340(5) | 0.2086(5) |
| **C27** | 0.7528(6) | 1.6926(5) | 0.2475(5) |
| **O28** | 0.8196(9) | 1.4023(5) | 0.2923(5) |
| **C29** | 0.3038(4) | 1.2973(4) | 0.0050(3) |
| **C30** | 0.2454(5) | 1.3436(4) | -0.0412(3) |
| **C31** | 0.1837(4) | 1.4402(3) | -0.0413(3) |
| **C32** | 0.1908(5) | 1.4966(3) | 0.0081(3) |
| **C33** | 0.1333(5) | 1.5875(3) | 0.0064(3) |
| **C34** | 0.0686(5) | 1.6202(3) | -0.0448(3) |
| **C35** | 0.0613(5) | 1.5634(3) | -0.0930(3) |
| **C36** | 0.1174(4) | 1.4728(3) | -0.0903(3) |
| **C37** | 0.0085(6) | 1.7175(4) | -0.0544(4) |
| **O38** | 0.0122(5) | 1.7649(3) | -0.0008(3) |
| **C39** | -0.0412(11) | 1.8613(4) | -0.0092(5) |
| **C40** | -0.0477(3) | 1.9007(3) | 0.0616(3) |
| **C41** | 0.0455(4) | 1.8958(5) | 0.0807(5) |
| **C42** | 0.0375(7) | 1.9327(6) | 0.1495(5) |
| **C43** | -0.0643(7) | 1.9733(6) | 0.1994(5) |
| **C44** | -0.1591(7) | 1.9791(5) | 0.1821(4) |
| **C45** | -0.1481(4) | 1.9403(4) | 0.1135(4) |
| **O46** | -0.0383(5) | 1.7482(3) | -0.1041(3) |
| **C47** | 0.4510(4) | 1.0756(4) | -0.2426(3) |
| **C48** | 0.5330(4) | 1.0623(5) | -0.3049(3) |
| **C49** | 0.5331(4) | 1.0724(5) | -0.3878(3) |
| **C50** | 0.4410(5) | 1.1189(6) | -0.4137(3) |
| **C51** | 0.4460(5) | 1.1331(6) | -0.4917(3) |
| **C52** | 0.5438(5) | 1.1007(6) | -0.5474(3) |
| **C53** | 0.6355(5) | 1.0538(6) | -0.5246(4) |
| **C54** | 0.6303(5) | 1.0395(6) | -0.4450(3) |
| **C55** | 0.5546(6) | 1.1157(6) | -0.6344(3) |
| **O56** | 0.4658(4) | 1.1688(3) | -0.6518(2) |
| **C57** | 0.4769(6) | 1.1872(6) | -0.7360(3) |
| **C58** | 0.3754(5) | 1.2511(4) | -0.7484(3) |
| **C59** | 0.3026(6) | 1.2248(5) | -0.7689(4) |
| **C60** | 0.2079(7) | 1.2845(5) | -0.7827(5) |
| **C61** | 0.1885(7) | 1.3735(5) | -0.7779(5) |
| **C62** | 0.2590(7) | 1.4049(5) | -0.7610(6) |
| **C63** | 0.3513(7) | 1.3420(5) | -0.7442(5) |
| **O64** | 0.6387(4) | 1.0822(5) | -0.6833(2) |
| **C65** | 0.8187(4) | 0.9374(4) | -0.1835(3) |
| **C66** | 0.8408(4) | 0.9638(4) | -0.2550(3) |
| **C67** | 0.9442(5) | 0.9256(4) | -0.3155(3) |
| **C68** | 1.0118(5) | 0.8392(4) | -0.3079(4) |
| **C69** | 1.1074(6) | 0.8026(5) | -0.3655(4) |
| **C70** | 1.1355(6) | 0.8535(5) | -0.4308(4) |
| **C71** | 1.0692(5) | 0.9416(5) | -0.4375(4) |
| **C72** | 0.9728(5) | 0.9774(5) | -0.3810(4) |
| **C73** | 1.2304(8) | 0.8137(7) | -0.4955(6) |
| **O74** | 1.2416(5) | 0.8413(5) | -0.5607(4) |
| **O75** | 1.3083(7) | 0.7463(6) | -0.4690(5) |
| **C76** | 1.4152(7) | 0.7062(10) | -0.5230(6) |
| **C77** | 1.4952(7) | 0.6462(6) | -0.4800(5) |
| **C78** | 1.4637(6) | 0.5819(7) | -0.4253(6) |
| **C79** | 1.5381(8) | 0.5181(6) | -0.3890(5) |
| **C80** | 1.6440(7) | 0.5185(6) | -0.4072(6) |
| **C81** | 1.6754(6) | 0.5828(7) | -0.4619(6) |
| **C82** | 1.6011(8) | 0.6466(6) | -0.4982(5) |
| **H121** | 0.5638 | 1.2766 | 0.0591 |
| **H141** | 0.5531 | 1.4178 | 0.1014 |
| **H151** | 0.6030 | 1.4971 | 0.1788 |
| **H171** | 0.8294 | 1.2721 | 0.2245 |
| **H181** | 0.7750 | 1.1905 | 0.1582 |
| **H211** | 0.7435 | 1.5183 | 0.3595 |
| **H212** | 0.6423 | 1.6038 | 0.3633 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H231** | 0.9124 | 1.5162 | 0.3154 | **H572** | 0.5335 | 1.2109 | -0.7578 |
| **H241** | 1.0389 | 1.5903 | 0.2519 | **H591** | 0.3181 | 1.1625 | -0.7715 |
| **H251** | 0.9793 | 1.7256 | 0.1854 | **H601** | 0.1607 | 1.2638 | -0.7984 |
| **H261** | 0.8026 | 1.7904 | 0.1821 | **H611** | 0.1221 | 1.4150 | -0.7857 |
| **H271** | 0.6802 | 1.7203 | 0.2443 | **H621** | 0.2439 | 1.4670 | -0.7576 |
| **H301** | 0.2441 | 1.3110 | -0.0812 | **H631** | 0.4029 | 1.3616 | -0.7333 |
| **H321** | 0.2348 | 1.4719 | 0.0435 | **H661** | 0.7857 | 1.0120 | -0.2717 |
| **H331** | 0.1390 | 1.6271 | 0.0386 | **H681** | 0.9924 | 0.8051 | -0.2617 |
| **H351** | 0.0153 | 1.5866 | -0.1273 | **H691** | 1.1514 | 0.7420 | -0.3602 |
| **H361** | 0.1112 | 1.4342 | -0.1231 | **H711** | 1.0897 | 0.9777 | -0.4818 |
| **H391** | -0.1112 | 1.8751 | -0.0163 | **H721** | 0.9265 | 1.0370 | -0.3870 |
| **H392** | 0.0017 | 1.8838 | -0.0532 | **H761** | 1.4086 | 0.6714 | -0.5590 |
| **H411** | 0.1140 | 1.8677 | 0.0458 | **H762** | 1.4398 | 0.7525 | -0.5510 |
| **H421** | 0.1026 | 1.9289 | 0.1602 | **H781** | 1.3928 | 0.5827 | -0.4131 |
| **H431** | -0.0675 | 1.9972 | 0.2463 | **H791** | 1.5178 | 0.4776 | -0.3505 |
| **H441** | -0.2279 | 2.0087 | 0.2160 | **H801** | 1.6956 | 0.4782 | -0.3817 |
| **H451** | -0.2116 | 1.9415 | 0.1017 | **H811** | 1.7483 | 0.5835 | -0.4750 |
| **H481** | 0.6017 | 1.0445 | -0.2944 | **H821** | 1.6233 | 0.6887 | -0.5375 |
| **H501** | 0.3735 | 1.1414 | -0.3759 | **H471** | 0.3888 | 1.0983 | -0.2524 |
| **H511** | 0.3819 | 1.1646 | -0.5081 | **H111** | 0.7387 | 1.1227 | 0.0797 |
| **H531** | 0.7023 | 1.0296 | -0.5625 | **H291** | 0.3138 | 1.3306 | 0.0546 |
| **H541** | 0.6947 | 1.0079 | -0.4291 | **H651** | 0.8768 | 0.8927 | -0.1670 |
| **H571** | 0.4935 | 1.1333 | -0.7609 | | | | |

## Table des paramètres de déplacements anisotropiques($A^2$):

| Label | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | Uequiv |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Si1** | 0.0296 | 0.0464 | 0.0305 | -0.0022 | -0.0087 | -0.0091 | 0.0377 |
| **O2** | 0.0387 | 0.0535 | 0.0349 | -0.0057 | -0.0136 | -0.0018 | 0.0444 |
| **Si3** | 0.0376 | 0.0500 | 0.0289 | -0.0048 | -0.0133 | -0.0040 | 0.0405 |
| **O4** | 0.0435 | 0.0550 | 0.0434 | -0.0005 | -0.0197 | -0.0045 | 0.0499 |
| **Si5** | 0.0395 | 0.0384 | 0.0379 | 0.0039 | -0.0114 | -0.0069 | 0.0428 |
| **O6** | 0.0484 | 0.0471 | 0.0470 | 0.0064 | -0.0138 | -0.0120 | 0.0528 |
| **O7** | 0.0510 | 0.0516 | 0.0467 | -0.0051 | -0.0166 | -0.0157 | 0.0511 |
| **Si8** | 0.0390 | 0.0511 | 0.0346 | -0.0115 | -0.0091 | -0.0124 | 0.0417 |
| **O9** | 0.0491 | 0.0600 | 0.0403 | -0.0153 | -0.0116 | -0.0133 | 0.0496 |
| **O10** | 0.0379 | 0.0610 | 0.0397 | -0.0124 | -0.0072 | -0.0128 | 0.0471 |
| **C11** | 0.0500 | 0.0640 | 0.0510 | -0.0200 | -0.0100 | -0.0150 | 0.0543 |
| **C12** | 0.0650 | 0.0570 | 0.0470 | -0.0260 | -0.0070 | -0.0060 | 0.0562 |
| **C13** | 0.0740 | 0.0650 | 0.0530 | -0.0320 | -0.0020 | -0.0070 | 0.0645 |
| **C14** | 0.0970 | 0.0620 | 0.0850 | -0.0310 | -0.0010 | -0.0270 | 0.0829 |
| **C15** | 0.0960 | 0.0570 | 0.1150 | -0.0310 | 0.0170 | -0.0280 | 0.0955 |
| **C16** | 0.0870 | 0.0890 | 0.0780 | -0.0480 | -0.0090 | -0.0100 | 0.0816 |
| **C17** | 0.1300 | 0.0920 | 0.0960 | -0.0630 | -0.0450 | -0.0080 | 0.0948 |
| **C18** | 0.1000 | 0.0720 | 0.0840 | -0.0340 | -0.0400 | -0.0090 | 0.0798 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C19** | 0.1180 | 0.0710 | 0.1110 | -0.0480 | -0.0060 | -0.0040 | 0.1008 |
| **O20** | 0.1450 | 0.1490 | 0.1210 | -0.1060 | 0.0480 | -0.0740 | 0.1338 |
| **C21** | 0.2260 | 0.2230 | 0.1190 | -0.1810 | 0.0590 | -0.1010 | 0.1728 |
| **C22** | 0.0930 | 0.1060 | 0.0970 | -0.0570 | 0.0130 | -0.0560 | 0.0952 |
| **C23** | 0.1570 | 0.0670 | 0.1040 | -0.0370 | -0.0370 | -0.0020 | 0.1093 |
| **C24** | 0.0880 | 0.0960 | 0.1540 | -0.0430 | -0.0340 | -0.0060 | 0.1087 |
| **C25** | 0.0890 | 0.0730 | 0.1190 | -0.0400 | -0.0030 | -0.0200 | 0.0939 |
| **C26** | 0.0980 | 0.0700 | 0.1290 | -0.0240 | 0.0000 | -0.0450 | 0.1029 |
| **C27** | 0.0790 | 0.0870 | 0.1250 | -0.0220 | -0.0100 | -0.0550 | 0.0974 |
| **O28** | 0.2360 | 0.1160 | 0.1330 | -0.1010 | -0.0870 | 0.0090 | 0.1425 |
| **C29** | 0.0550 | 0.0640 | 0.0430 | -0.0040 | -0.0080 | -0.0090 | 0.0592 |
| **C30** | 0.0670 | 0.0580 | 0.0600 | -0.0070 | -0.0260 | -0.0130 | 0.0627 |
| **C31** | 0.0640 | 0.0490 | 0.0520 | -0.0180 | 0.0010 | -0.0090 | 0.0584 |
| **C32** | 0.0710 | 0.0540 | 0.0570 | -0.0100 | -0.0240 | 0.0030 | 0.0629 |
| **C33** | 0.0650 | 0.0420 | 0.0650 | 0.0010 | -0.0160 | -0.0080 | 0.0626 |
| **C34** | 0.0680 | 0.0450 | 0.0520 | -0.0030 | -0.0080 | 0.0000 | 0.0617 |
| **C35** | 0.0650 | 0.0470 | 0.0620 | -0.0020 | -0.0120 | -0.0090 | 0.0634 |
| **C36** | 0.0650 | 0.0590 | 0.0570 | -0.0140 | -0.0240 | -0.0060 | 0.0603 |
| **C37** | 0.0930 | 0.0470 | 0.0660 | 0.0010 | -0.0250 | -0.0040 | 0.0749 |
| **O38** | 0.1730 | 0.0400 | 0.0790 | 0.0250 | -0.0660 | -0.0117 | 0.1069 |
| **C39** | 0.2470 | 0.0420 | 0.1080 | 0.0470 | -0.0980 | -0.0250 | 0.1466 |
| **C40** | 0.0750 | 0.0320 | 0.0750 | 0.0080 | -0.0250 | -0.0060 | 0.0668 |
| **C41** | 0.0490 | 0.0690 | 0.1430 | -0.0110 | -0.0120 | 0.0090 | 0.0940 |
| **C42** | 0.1440 | 0.0820 | 0.2300 | -0.0340 | -0.1270 | 0.0030 | 0.1366 |
| **C43** | 0.2340 | 0.0710 | 0.1150 | -0.0290 | -0.0940 | -0.0170 | 0.1345 |
| **C44** | 0.1260 | 0.0570 | 0.0920 | -0.0080 | 0.0150 | -0.0180 | 0.1068 |
| **C45** | 0.0500 | 0.0490 | 0.1320 | -0.0030 | -0.0250 | -0.0190 | 0.0792 |
| **O46** | 0.1110 | 0.0580 | 0.0900 | 0.0050 | -0.0490 | -0.0010 | 0.0913 |
| **C47** | 0.0440 | 0.0710 | 0.0370 | -0.0060 | -0.0180 | -0.0030 | 0.0529 |
| **C48** | 0.0400 | 0.1110 | 0.0410 | -0.0050 | -0.0190 | -0.0050 | 0.0680 |
| **C49** | 0.0410 | 0.1220 | 0.0330 | -0.0080 | -0.0100 | -0.0040 | 0.0710 |
| **C50** | 0.0420 | 0.1480 | 0.0300 | -0.0030 | -0.0050 | -0.0090 | 0.0824 |
| **C51** | 0.0470 | 0.1400 | 0.0340 | -0.0030 | -0.0110 | -0.0030 | 0.0821 |
| **C52** | 0.0530 | 0.1370 | 0.0350 | -0.0220 | 0.0020 | -0.0140 | 0.0801 |
| **C53** | 0.0440 | 0.1590 | 0.0470 | -0.0100 | 0.0030 | -0.0180 | 0.0925 |
| **C54** | 0.0400 | 0.1630 | 0.0430 | -0.0090 | -0.0100 | -0.0140 | 0.0887 |
| **C55** | 0.0620 | 0.1450 | 0.0350 | -0.0170 | -0.0100 | -0.0070 | 0.0863 |
| **O56** | 0.0860 | 0.1150 | 0.0271 | -0.0250 | -0.0060 | -0.0070 | 0.0804 |
| **C57** | 0.0990 | 0.1190 | 0.0240 | -0.0280 | -0.0140 | -0.0030 | 0.0839 |
| **C58** | 0.0900 | 0.0650 | 0.0310 | -0.0230 | -0.0090 | -0.0060 | 0.0642 |
| **C59** | 0.1120 | 0.0760 | 0.0620 | -0.0410 | -0.0280 | -0.0090 | 0.0789 |
| **C60** | 0.1360 | 0.0960 | 0.0890 | -0.0490 | -0.0440 | -0.0040 | 0.1010 |
| **C61** | 0.1120 | 0.0900 | 0.0820 | -0.0210 | -0.0420 | 0.0030 | 0.0956 |
| **C62** | 0.1270 | 0.0680 | 0.1150 | -0.0280 | -0.0150 | -0.0240 | 0.1066 |
| **C63** | 0.1060 | 0.1040 | 0.0870 | -0.0470 | -0.0190 | -0.0210 | 0.0954 |
| **O64** | 0.0730 | 0.2010 | 0.0370 | -0.0060 | 0.0030 | -0.0180 | 0.1182 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C65** | 0.0420 | 0.0760 | 0.0460 | -0.0170 | -0.0120 | -0.0120 | 0.0545 |
| **C66** | 0.0410 | 0.0650 | 0.0570 | -0.0030 | -0.0080 | -0.0090 | 0.0592 |
| **C67** | 0.0680 | 0.0660 | 0.0590 | -0.0090 | -0.0130 | -0.0140 | 0.0681 |
| **C68** | 0.0560 | 0.0880 | 0.0830 | -0.0200 | -0.0080 | 0.0000 | 0.0797 |
| **C69** | 0.0740 | 0.0970 | 0.0960 | -0.0150 | 0.0100 | -0.0160 | 0.0992 |
| **C70** | 0.0720 | 0.1240 | 0.0700 | -0.0250 | 0.0150 | -0.0070 | 0.0985 |
| **C71** | 0.0700 | 0.0960 | 0.0770 | -0.0150 | 0.0140 | -0.0180 | 0.0910 |
| **C72** | 0.0680 | 0.0870 | 0.0690 | -0.0140 | 0.0070 | -0.0100 | 0.0833 |
| **C73** | 0.0780 | 0.1290 | 0.1010 | -0.0070 | 0.0300 | 0.0080 | 0.1244 |
| **O74** | 0.1000 | 0.1510 | 0.0910 | -0.0170 | 0.0320 | -0.0390 | 0.1310 |
| **O75** | 0.1400 | 0.1430 | 0.1360 | 0.0190 | 0.0830 | 0.0210 | 0.1892 |
| **C76** | 0.0900 | 0.1910 | 0.1380 | 0.0250 | 0.0380 | 0.0060 | 0.1778 |
| **C77** | 0.1510 | | | | | | |
| **C78** | 0.1540 | | | | | | |
| **C79** | 0.1560 | | | | | | |
| **C80** | 0.1570 | | | | | | |
| **C81** | 0.1550 | | | | | | |
| **C82** | 0.1530 | | | | | | |
| **H121** | 0.1094 | | | | | | |
| **H141** | 0.0968 | | | | | | |
| **H151** | 0.1087 | | | | | | |
| **H171** | 0.1020 | | | | | | |
| **H181** | 0.0990 | | | | | | |
| **H211** | 0.2032 | | | | | | |
| **H212** | 0.2032 | | | | | | |
| **H231** | 0.1296 | | | | | | |
| **H241** | 0.1201 | | | | | | |
| **H251** | 0.1050 | | | | | | |
| **H261** | 0.1214 | | | | | | |
| **H271** | 0.1114 | | | | | | |
| **H301** | 0.0647 | | | | | | |
| **H321** | 0.0703 | | | | | | |
| **H331** | 0.0725 | | | | | | |
| **H351** | 0.0723 | | | | | | |
| **H361** | 0.0642 | | | | | | |
| **H391** | 0.1606 | | | | | | |
| **H392** | 0.1606 | | | | | | |
| **H411** | 0.1033 | | | | | | |
| **H421** | 0.1515 | | | | | | |
| **H431** | 0.1542 | | | | | | |
| **H441** | 0.1202 | | | | | | |
| **H451** | 0.0889 | | | | | | |
| **H481** | 0.0738 | | | | | | |
| **H501** | 0.0925 | | | | | | |
| **H511** | 0.0953 | | | | | | |
| **H531** | 0.1070 | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H541** | 0.0940 | | | | | | |
| **H571** | 0.0974 | | | | | | |
| **H572** | 0.0974 | | | | | | |
| **H591** | 0.0878 | | | | | | |
| **H601** | 0.1102 | | | | | | |
| **H611** | 0.1180 | | | | | | |
| **H621** | 0.1171 | | | | | | |
| **H631** | 0.1099 | | | | | | |
| **H661** | 0.0628 | | | | | | |
| **H681** | 0.0901 | | | | | | |
| **H691** | 0.1085 | | | | | | |
| **H711** | 0.1069 | | | | | | |
| **H721** | 0.1000 | | | | | | |
| **H761** | 0.2070 | | | | | | |
| **H762** | 0.2070 | | | | | | |
| **H781** | 0.1788 | | | | | | |
| **H791** | 0.1795 | | | | | | |
| **H801** | 0.1797 | | | | | | |
| **H811** | 0.1789 | | | | | | |
| **H821** | 0.1780 | | | | | | |
| **H471** | 0.0751 | | | | | | |
| **H111** | 0.0750 | | | | | | |
| **H291** | 0.0800 | | | | | | |
| **H651** | 0.0661 | | | | | | |
| **Si1** | 0.0296 | 0.0464 | 0.0305 | -0.0022 | -0.0087 | -0.0091 | 0.0377 |
| **O2** | 0.0387 | 0.0535 | 0.0349 | -0.0057 | -0.0136 | -0.0018 | 0.0444 |
| **Si3** | 0.0376 | 0.0500 | 0.0289 | -0.0048 | -0.0133 | -0.0040 | 0.0405 |
| **O4** | 0.0435 | 0.0550 | 0.0434 | -0.0005 | -0.0197 | -0.0045 | 0.0499 |
| **Si5** | 0.0395 | 0.0384 | 0.0379 | 0.0039 | -0.0114 | -0.0069 | 0.0428 |
| **O6** | 0.0484 | 0.0471 | 0.0470 | 0.0064 | -0.0138 | -0.0120 | 0.0528 |
| **O7** | 0.0510 | 0.0516 | 0.0467 | -0.0051 | -0.0166 | -0.0157 | 0.0511 |
| **Si8** | 0.0390 | 0.0511 | 0.0346 | -0.0115 | -0.0091 | -0.0124 | 0.0417 |
| **O9** | 0.0491 | 0.0600 | 0.0403 | -0.0153 | -0.0116 | -0.0133 | 0.0496 |
| **O10** | 0.0379 | 0.0610 | 0.0397 | -0.0124 | -0.0072 | -0.0128 | 0.0471 |
| **C11** | 0.0500 | 0.0640 | 0.0510 | -0.0200 | -0.0100 | -0.0150 | 0.0543 |
| **C12** | 0.0650 | 0.0570 | 0.0470 | -0.0260 | -0.0070 | -0.0060 | 0.0562 |
| **C13** | 0.0740 | 0.0650 | 0.0530 | -0.0320 | -0.0020 | -0.0070 | 0.0645 |
| **C14** | 0.0970 | 0.0620 | 0.0850 | -0.0310 | -0.0010 | -0.0270 | 0.0829 |
| **C15** | 0.0960 | 0.0570 | 0.1150 | -0.0310 | 0.0170 | -0.0280 | 0.0955 |
| **C16** | 0.0870 | 0.0890 | 0.0780 | -0.0480 | -0.0090 | -0.0100 | 0.0816 |
| **C17** | 0.1300 | 0.0920 | 0.0960 | -0.0630 | -0.0450 | -0.0080 | 0.0948 |
| **C18** | 0.1000 | 0.0720 | 0.0840 | -0.0340 | -0.0400 | -0.0090 | 0.0798 |
| **C19** | 0.1180 | 0.0710 | 0.1110 | -0.0480 | -0.0060 | -0.0040 | 0.1008 |
| **O20** | 0.1450 | 0.1490 | 0.1210 | -0.1060 | 0.0480 | -0.0740 | 0.1338 |
| **C21** | 0.2260 | 0.2230 | 0.1190 | -0.1810 | 0.0590 | -0.1010 | 0.1728 |
| **C22** | 0.0930 | 0.1060 | 0.0970 | -0.0570 | 0.0130 | -0.0560 | 0.0952 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C23** | 0.1570 | 0.0670 | 0.1040 | -0.0370 | -0.0370 | -0.0020 | 0.1093 |
| **C24** | 0.0880 | 0.0960 | 0.1540 | -0.0430 | -0.0340 | -0.0060 | 0.1087 |
| **C25** | 0.0890 | 0.0730 | 0.1190 | -0.0400 | -0.0030 | -0.0200 | 0.0939 |
| **C26** | 0.0980 | 0.0700 | 0.1290 | -0.0240 | 0.0000 | -0.0450 | 0.1029 |
| **C27** | 0.0790 | 0.0870 | 0.1250 | -0.0220 | -0.0100 | -0.0550 | 0.0974 |
| **O28** | 0.2360 | 0.1160 | 0.1330 | -0.1010 | -0.0870 | 0.0090 | 0.1425 |
| **C29** | 0.0550 | 0.0640 | 0.0430 | -0.0040 | -0.0080 | -0.0090 | 0.0592 |
| **C30** | 0.0670 | 0.0580 | 0.0600 | -0.0070 | -0.0260 | -0.0130 | 0.0627 |
| **C31** | 0.0640 | 0.0490 | 0.0520 | -0.0180 | 0.0010 | -0.0090 | 0.0584 |
| **C32** | 0.0710 | 0.0540 | 0.0570 | -0.0100 | -0.0240 | 0.0030 | 0.0629 |
| **C33** | 0.0650 | 0.0420 | 0.0650 | 0.0010 | -0.0160 | -0.0080 | 0.0626 |
| **C34** | 0.0680 | 0.0450 | 0.0520 | -0.0030 | -0.0080 | 0.0000 | 0.0617 |
| **C35** | 0.0650 | 0.0470 | 0.0620 | -0.0020 | -0.0120 | -0.0090 | 0.0634 |
| **C36** | 0.0650 | 0.0590 | 0.0570 | -0.0140 | -0.0240 | -0.0060 | 0.0603 |
| **C37** | 0.0930 | 0.0470 | 0.0660 | 0.0010 | -0.0250 | -0.0040 | 0.0749 |
| **O38** | 0.1730 | 0.0400 | 0.0790 | 0.0250 | -0.0660 | -0.0117 | 0.1069 |
| **C39** | 0.2470 | 0.0420 | 0.1080 | 0.0470 | -0.0980 | -0.0250 | 0.1466 |
| **C40** | 0.0750 | 0.0320 | 0.0750 | 0.0080 | -0.0250 | -0.0060 | 0.0668 |
| **C41** | 0.0490 | 0.0690 | 0.1430 | -0.0110 | -0.0120 | 0.0090 | 0.0940 |
| **C42** | 0.1440 | 0.0820 | 0.2300 | -0.0340 | -0.1270 | 0.0030 | 0.1366 |
| **C43** | 0.2340 | 0.0710 | 0.1150 | -0.0290 | -0.0940 | -0.0170 | 0.1345 |
| **C44** | 0.1260 | 0.0570 | 0.0920 | -0.0080 | 0.0150 | -0.0180 | 0.1068 |
| **C45** | 0.0500 | 0.0490 | 0.1320 | -0.0030 | -0.0250 | -0.0190 | 0.0792 |
| **O46** | 0.1110 | 0.0580 | 0.0900 | 0.0050 | -0.0490 | -0.0010 | 0.0913 |
| **C47** | 0.0440 | 0.0710 | 0.0370 | -0.0060 | -0.0180 | -0.0030 | 0.0529 |
| **C48** | 0.0400 | 0.1110 | 0.0410 | -0.0050 | -0.0190 | -0.0050 | 0.0680 |
| **C49** | 0.0410 | 0.1220 | 0.0330 | -0.0080 | -0.0100 | -0.0040 | 0.0710 |
| **C50** | 0.0420 | 0.1480 | 0.0300 | -0.0030 | -0.0050 | -0.0090 | 0.0824 |
| **C51** | 0.0470 | 0.1400 | 0.0340 | -0.0030 | -0.0110 | -0.0030 | 0.0821 |
| **C52** | 0.0530 | 0.1370 | 0.0350 | -0.0220 | 0.0020 | -0.0140 | 0.0801 |
| **C53** | 0.0440 | 0.1590 | 0.0470 | -0.0100 | 0.0030 | -0.0180 | 0.0925 |
| **C54** | 0.0400 | 0.1630 | 0.0430 | -0.0090 | -0.0100 | -0.0140 | 0.0887 |
| **C55** | 0.0620 | 0.1450 | 0.0350 | -0.0170 | -0.0100 | -0.0070 | 0.0863 |
| **O56** | 0.0860 | 0.1150 | 0.0271 | -0.0250 | -0.0060 | -0.0070 | 0.0804 |
| **C57** | 0.0990 | 0.1190 | 0.0240 | -0.0280 | -0.0140 | -0.0030 | 0.0839 |
| **C58** | 0.0900 | 0.0650 | 0.0310 | -0.0230 | -0.0090 | -0.0060 | 0.0642 |
| **C59** | 0.1120 | 0.0760 | 0.0620 | -0.0410 | -0.0280 | -0.0090 | 0.0789 |
| **C60** | 0.1360 | 0.0960 | 0.0890 | -0.0490 | -0.0440 | -0.0040 | 0.1010 |
| **C61** | 0.1120 | 0.0900 | 0.0820 | -0.0210 | -0.0420 | 0.0030 | 0.0956 |
| **C62** | 0.1270 | 0.0680 | 0.1150 | -0.0280 | -0.0150 | -0.0240 | 0.1066 |
| **C63** | 0.1060 | 0.1040 | 0.0870 | -0.0470 | -0.0190 | -0.0210 | 0.0954 |
| **O64** | 0.0730 | 0.2010 | 0.0370 | -0.0060 | 0.0030 | -0.0180 | 0.1182 |
| **C65** | 0.0420 | 0.0760 | 0.0460 | -0.0170 | -0.0120 | -0.0120 | 0.0545 |
| **C66** | 0.0410 | 0.0650 | 0.0570 | -0.0030 | -0.0080 | -0.0090 | 0.0592 |
| **C67** | 0.0680 | 0.0660 | 0.0590 | -0.0090 | -0.0130 | -0.0140 | 0.0681 |
| **C68** | 0.0560 | 0.0880 | 0.0830 | -0.0200 | -0.0080 | 0.0000 | 0.0797 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C69** | 0.0740 | 0.0970 | 0.0960 | -0.0150 | 0.0100 | -0.0160 | 0.0992 |
| **C70** | 0.0720 | 0.1240 | 0.0700 | -0.0250 | 0.0150 | -0.0070 | 0.0985 |
| **C71** | 0.0700 | 0.0960 | 0.0770 | -0.0150 | 0.0140 | -0.0180 | 0.0910 |
| **C72** | 0.0680 | 0.0870 | 0.0690 | -0.0140 | 0.0070 | -0.0100 | 0.0833 |
| **C73** | 0.0780 | 0.1290 | 0.1010 | -0.0070 | 0.0300 | 0.0080 | 0.1244 |
| **O74** | 0.1000 | 0.1510 | 0.0910 | -0.0170 | 0.0320 | -0.0390 | 0.1310 |
| **O75** | 0.1400 | 0.1430 | 0.1360 | 0.0190 | 0.0830 | 0.0210 | 0.1892 |
| **C76** | 0.0900 | 0.1910 | 0.1380 | 0.0250 | 0.0380 | 0.0060 | 0.1778 |
| **C77** | 0.1510 | | | | | | |
| **C78** | 0.1540 | | | | | | |
| **C79** | 0.1560 | | | | | | |
| **C80** | 0.1570 | | | | | | |
| **C81** | 0.1550 | | | | | | |
| **C82** | 0.1530 | | | | | | |
| **H121** | 0.1094 | | | | | | |
| **H141** | 0.0968 | | | | | | |
| **H151** | 0.1087 | | | | | | |
| **H171** | 0.1020 | | | | | | |
| **H181** | 0.0990 | | | | | | |
| **H211** | 0.2032 | | | | | | |
| **H212** | 0.2032 | | | | | | |
| **H231** | 0.1296 | | | | | | |
| **H241** | 0.1201 | | | | | | |
| **H251** | 0.1050 | | | | | | |
| **H261** | 0.1214 | | | | | | |
| **H271** | 0.1114 | | | | | | |
| **H301** | 0.0647 | | | | | | |
| **H321** | 0.0703 | | | | | | |
| **H331** | 0.0725 | | | | | | |
| **H351** | 0.0723 | | | | | | |
| **H361** | 0.0642 | | | | | | |
| **H391** | 0.1606 | | | | | | |
| **H392** | 0.1606 | | | | | | |
| **H411** | 0.1033 | | | | | | |
| **H421** | 0.1515 | | | | | | |
| **H431** | 0.1542 | | | | | | |
| **H441** | 0.1202 | | | | | | |
| **H451** | 0.0889 | | | | | | |
| **H481** | 0.0738 | | | | | | |
| **H501** | 0.0925 | | | | | | |
| **H511** | 0.0953 | | | | | | |
| **H531** | 0.1070 | | | | | | |
| **H541** | 0.0940 | | | | | | |
| **H571** | 0.0974 | | | | | | |
| **H572** | 0.0974 | | | | | | |
| **H591** | 0.0878 | | | | | | |

| | |
|---|---|
| **H601** | 0.1102 |
| **H611** | 0.1180 |
| **H621** | 0.1171 |
| **H631** | 0.1099 |
| **H661** | 0.0628 |
| **H681** | 0.0901 |
| **H691** | 0.1085 |
| **H711** | 0.1069 |
| **H721** | 0.1000 |
| **H761** | 0.2070 |
| **H762** | 0.2070 |
| **H781** | 0.1788 |
| **H791** | 0.1795 |
| **H801** | 0.1797 |
| **H811** | 0.1789 |
| **H821** | 0.1780 |
| **H471** | 0.0751 |
| **H111** | 0.0750 |
| **H291** | 0.0800 |
| **H651** | 0.0661 |

## Table de longueurs de liaisons (Å) :

| Atome 1 | Atome 2 | longueur de liaison |
|---|---|---|
| Si1 | O2 | 1.610(3) |
| O2 | Si1 | 1.610(3) |
| Si1 | O10 | 1.631(4) |
| O10 | Si1 | 1.631(4) |
| Si1 | C65 | 1.827(5) |
| C65 | Si1 | 1.827(5) |
| Si1 | O6 | 1.609(4) |
| O6 | Si1 | 1.609(4) |
| O2 | Si3 | 1.601(3) |
| Si3 | O2 | 1.601(3) |
| Si3 | O4 | 1.619(3) |
| O4 | Si3 | 1.619(3) |
| Si3 | C47 | 1.829(6) |
| C47 | Si3 | 1.829(6) |
| Si3 | O9 | 1.622(4) |
| O9 | Si3 | 1.622(4) |
| O4 | Si5 | 1.623(4) |
| Si5 | O4 | 1.623(4) |
| Si5 | O6 | 1.614(4) |
| O6 | Si5 | 1.614(4) |
| Si5 | O7 | 1.594(5) |
| O7 | Si5 | 1.594(5) |
| Si5 | C29 | 1.859(6) |
| C29 | Si5 | 1.859(6) |
| O6 | Si1 | 1.609(4) |
| Si1 | O6 | 1.609(4) |
| O7 | Si8 | 1.612(4) |
| Si8 | O7 | 1.612(4) |
| Si8 | O9 | 1.611(3) |
| O9 | Si8 | 1.611(3) |
| Si8 | O10 | 1.608(3) |
| O10 | Si8 | 1.608(3) |
| Si8 | C11 | 1.823(7) |
| C11 | Si8 | 1.823(7) |
| O9 | Si3 | 1.622(4) |
| Si3 | O9 | 1.622(4) |
| C11 | C12 | 1.302(8) |
| C12 | C11 | 1.302(8) |
| C11 | H111 | 1.017 |
| H111 | C11 | 1.017 |
| C12 | C13 | 1.47(1) |
| C13 | C12 | 1.47(1) |

| | | |
|---|---|---|
| C12 | H121 | 0.949 |
| H121 | C12 | 0.949 |
| C13 | C14 | 1.386(8) |
| C14 | C13 | 1.386(8) |
| C13 | C18 | 1.39(1) |
| C18 | C13 | 1.39(1) |
| C14 | C15 | 1.41(1) |
| C15 | C14 | 1.41(1) |
| C14 | H141 | 0.951 |
| H141 | C14 | 0.951 |
| C15 | C16 | 1.37(1) |
| C16 | C15 | 1.37(1) |
| C15 | H151 | 0.951 |
| H151 | C15 | 0.951 |
| C16 | C17 | 1.37(1) |
| C17 | C16 | 1.37(1) |
| C16 | C19 | 1.51(2) |
| C19 | C16 | 1.51(2) |
| C17 | C18 | 1.38(1) |
| C18 | C17 | 1.38(1) |
| C17 | H171 | 0.950 |
| H171 | C17 | 0.950 |
| C18 | H181 | 0.950 |
| H181 | C18 | 0.950 |
| C19 | O20 | 1.31(1) |
| O20 | C19 | 1.31(1) |
| C19 | O28 | 1.21(2) |
| O28 | C19 | 1.21(2) |
| O20 | C21 | 1.53(2) |
| C21 | O20 | 1.53(2) |
| C21 | C22 | 1.50(2) |
| C22 | C21 | 1.50(2) |
| C21 | H211 | 0.95 |
| H211 | C21 | 0.95 |
| C21 | H212 | 0.95 |
| H212 | C21 | 0.95 |
| C22 | C23 | 1.38(1) |
| C23 | C22 | 1.38(1) |
| C22 | C27 | 1.37(1) |
| C27 | C22 | 1.37(1) |
| C23 | C24 | 1.40(1) |
| C24 | C23 | 1.40(1) |
| C23 | H231 | 0.951 |
| H231 | C23 | 0.951 |
| C24 | C25 | 1.37(1) |
| C25 | C24 | 1.37(1) |

| | | |
|---|---|---|
| C24 | H241 | 0.949 |
| H241 | C24 | 0.949 |
| C25 | C26 | 1.37(1) |
| C26 | C25 | 1.37(1) |
| C25 | H251 | 0.951 |
| H251 | C25 | 0.951 |
| C26 | C27 | 1.37(1) |
| C27 | C26 | 1.37(1) |
| C26 | H261 | 0.950 |
| H261 | C26 | 0.950 |
| C27 | H271 | 0.950 |
| H271 | C27 | 0.950 |
| C29 | C30 | 1.287(8) |
| C30 | C29 | 1.287(8) |
| C29 | H291 | 1.158 |
| H291 | C29 | 1.158 |
| C30 | C31 | 1.473(7) |
| C31 | C30 | 1.473(7) |
| C30 | H301 | 0.949 |
| H301 | C30 | 0.949 |
| C31 | C32 | 1.394(9) |
| C32 | C31 | 1.394(9) |
| C31 | C36 | 1.363(8) |
| C36 | C31 | 1.363(8) |
| C32 | C33 | 1.386(6) |
| C33 | C32 | 1.386(6) |
| C32 | H321 | 0.949 |
| H321 | C32 | 0.949 |
| C33 | C34 | 1.379(9) |
| C34 | C33 | 1.379(9) |
| C33 | H331 | 0.951 |
| H331 | C33 | 0.951 |
| C34 | C35 | 1.385(9) |
| C35 | C34 | 1.385(9) |
| C34 | C37 | 1.492(7) |
| C37 | C34 | 1.492(7) |
| C35 | C36 | 1.379(6) |
| C36 | C35 | 1.379(6) |
| C35 | H351 | 0.951 |
| H351 | C35 | 0.951 |
| C36 | H361 | 0.950 |
| H361 | C36 | 0.950 |
| C37 | O38 | 1.32(1) |
| O38 | C37 | 1.32(1) |
| C37 | O46 | 1.19(1) |
| O46 | C37 | 1.19(1) |

| | | |
|---|---|---|
| O38 | C39 | 1.461(7) |
| C39 | O38 | 1.461(7) |
| C39 | C40 | 1.45(1) |
| C40 | C39 | 1.45(1) |
| C39 | H391 | 0.95 |
| H391 | C39 | 0.95 |
| C39 | H392 | 0.95 |
| H392 | C39 | 0.95 |
| C40 | C41 | 1.394(9) |
| C41 | C40 | 1.394(9) |
| C40 | C45 | 1.394(6) |
| C45 | C40 | 1.394(6) |
| C41 | C42 | 1.39(1) |
| C42 | C41 | 1.39(1) |
| C41 | H411 | 0.950 |
| H411 | C41 | 0.950 |
| C42 | C43 | 1.39(1) |
| C43 | C42 | 1.39(1) |
| C42 | H421 | 0.95 |
| H421 | C42 | 0.95 |
| C43 | C44 | 1.40(1) |
| C44 | C43 | 1.40(1) |
| C43 | H431 | 0.95 |
| H431 | C43 | 0.95 |
| C44 | C45 | 1.39(1) |
| C45 | C44 | 1.39(1) |
| C44 | H441 | 0.951 |
| H441 | C44 | 0.951 |
| C45 | H451 | 0.951 |
| H451 | C45 | 0.951 |
| C47 | C48 | 1.307(6) |
| C48 | C47 | 1.307(6) |
| C47 | H471 | 0.859 |
| H471 | C47 | 0.859 |
| C48 | C49 | 1.462(8) |
| C49 | C48 | 1.462(8) |
| C48 | H481 | 0.950 |
| H481 | C48 | 0.950 |
| C49 | C50 | 1.390(8) |
| C50 | C49 | 1.390(8) |
| C49 | C54 | 1.394(7) |
| C54 | C49 | 1.394(7) |
| C50 | C51 | 1.361(8) |
| C51 | C50 | 1.361(8) |
| C50 | H501 | 0.951 |
| H501 | C50 | 0.951 |

| | | |
|---|---|---|
| C51 | C52 | 1.385(7) |
| C52 | C51 | 1.385(7) |
| C51 | H511 | 0.951 |
| H511 | C51 | 0.951 |
| C52 | C53 | 1.359(9) |
| C53 | C52 | 1.359(9) |
| C52 | C55 | 1.506(8) |
| C55 | C52 | 1.506(8) |
| C53 | C54 | 1.389(9) |
| C54 | C53 | 1.389(9) |
| C53 | H531 | 0.949 |
| H531 | C53 | 0.949 |
| C54 | H541 | 0.950 |
| H541 | C54 | 0.950 |
| C55 | O56 | 1.306(9) |
| O56 | C55 | 1.306(9) |
| C55 | O64 | 1.214(7) |
| O64 | C55 | 1.214(7) |
| O56 | C57 | 1.461(6) |
| C57 | O56 | 1.461(6) |
| C57 | C58 | 1.458(9) |
| C58 | C57 | 1.458(9) |
| C57 | H571 | 0.950 |
| H571 | C57 | 0.950 |
| C57 | H572 | 0.951 |
| H572 | C57 | 0.951 |
| C58 | C59 | 1.37(1) |
| C59 | C58 | 1.37(1) |
| C58 | C63 | 1.38(1) |
| C63 | C58 | 1.38(1) |
| C59 | C60 | 1.37(1) |
| C60 | C59 | 1.37(1) |
| C59 | H591 | 0.950 |
| H591 | C59 | 0.950 |
| C60 | C61 | 1.37(1) |
| C61 | C60 | 1.37(1) |
| C60 | H601 | 0.95 |
| H601 | C60 | 0.95 |
| C61 | C62 | 1.36(2) |
| C62 | C61 | 1.36(2) |
| C61 | H611 | 0.950 |
| H611 | C61 | 0.950 |
| C62 | C63 | 1.39(1) |
| C63 | C62 | 1.39(1) |
| C62 | H621 | 0.950 |
| H621 | C62 | 0.950 |

| | | |
|---|---|---|
| C63 | H631 | 0.95 |
| H631 | C63 | 0.95 |
| C65 | C66 | 1.270(7) |
| C66 | C65 | 1.270(7) |
| C65 | H651 | 0.949 |
| H651 | C65 | 0.949 |
| C66 | C67 | 1.487(7) |
| C67 | C66 | 1.487(7) |
| C66 | H661 | 0.950 |
| H661 | C66 | 0.950 |
| C67 | C68 | 1.375(8) |
| C68 | C67 | 1.375(8) |
| C67 | C72 | 1.383(9) |
| C72 | C67 | 1.383(9) |
| C68 | C69 | 1.394(8) |
| C69 | C68 | 1.394(8) |
| C68 | H681 | 0.950 |
| H681 | C68 | 0.950 |
| C69 | C70 | 1.37(1) |
| C70 | C69 | 1.37(1) |
| C69 | H691 | 0.950 |
| H691 | C69 | 0.950 |
| C70 | C71 | 1.388(9) |
| C71 | C70 | 1.388(9) |
| C70 | C73 | 1.47(1) |
| C73 | C70 | 1.47(1) |
| C71 | C72 | 1.388(8) |
| C72 | C71 | 1.388(8) |
| C71 | H711 | 0.950 |
| H711 | C71 | 0.950 |
| C72 | H721 | 0.949 |
| H721 | C72 | 0.949 |
| C73 | O74 | 1.17(1) |
| O74 | C73 | 1.17(1) |
| C73 | O75 | 1.36(1) |
| O75 | C73 | 1.36(1) |
| O75 | C76 | 1.47(1) |
| C76 | O75 | 1.47(1) |
| C76 | C77 | 1.50(1) |
| C77 | C76 | 1.50(1) |
| C76 | H761 | 0.95 |
| H761 | C76 | 0.95 |
| C76 | H762 | 0.95 |
| H762 | C76 | 0.95 |
| C77 | C78 | 1.42(1) |
| C78 | C77 | 1.42(1) |
| C77 | C82 | 1.40(2) |
| C82 | C77 | 1.40(2) |
| C78 | C79 | 1.40(1) |
| C79 | C78 | 1.40(1) |
| C78 | H781 | 0.932 |
| H781 | C78 | 0.932 |
| C79 | C80 | 1.40(2) |
| C80 | C79 | 1.40(2) |
| C79 | H791 | 0.933 |
| H791 | C79 | 0.933 |
| C80 | C81 | 1.42(1) |
| C81 | C80 | 1.42(1) |
| C80 | H801 | 0.95 |
| H801 | C80 | 0.95 |
| C81 | C82 | 1.40(1) |
| C82 | C81 | 1.40(1) |
| C81 | H811 | 0.966 |
| H811 | C81 | 0.966 |
| C82 | H821 | 0.968 |
| H821 | C82 | 0.968 |
| Si1 | O2 | 1.610(3) |
| O2 | Si1 | 1.610(3) |
| Si1 | O10 | 1.631(4) |
| O10 | Si1 | 1.631(4) |
| Si1 | C65 | 1.827(5) |
| C65 | Si1 | 1.827(5) |
| O2 | Si3 | 1.601(3) |
| Si3 | O2 | 1.601(3) |
| Si3 | O4 | 1.619(3) |
| O4 | Si3 | 1.619(3) |
| Si3 | C47 | 1.829(6) |
| C47 | Si3 | 1.829(6) |
| O4 | Si5 | 1.623(4) |
| Si5 | O4 | 1.623(4) |
| Si5 | O6 | 1.614(4) |
| O6 | Si5 | 1.614(4) |
| Si5 | O7 | 1.594(5) |
| O7 | Si5 | 1.594(5) |
| Si5 | C29 | 1.859(6) |
| C29 | Si5 | 1.859(6) |
| O7 | Si8 | 1.612(4) |
| Si8 | O7 | 1.612(4) |
| Si8 | O9 | 1.611(3) |
| O9 | Si8 | 1.611(3) |
| Si8 | O10 | 1.608(3) |
| O10 | Si8 | 1.608(3) |

| | | |
|---|---|---|
| Si8 | C11 | 1.823(7) |
| C11 | Si8 | 1.823(7) |
| C11 | C12 | 1.302(8) |
| C12 | C11 | 1.302(8) |
| C11 | H111 | 1.017 |
| H111 | C11 | 1.017 |
| C12 | C13 | 1.47(1) |
| C13 | C12 | 1.47(1) |
| C12 | H121 | 0.949 |
| H121 | C12 | 0.949 |
| C13 | C14 | 1.386(8) |
| C14 | C13 | 1.386(8) |
| C13 | C18 | 1.39(1) |
| C18 | C13 | 1.39(1) |
| C14 | C15 | 1.41(1) |
| C15 | C14 | 1.41(1) |
| C14 | H141 | 0.951 |
| H141 | C14 | 0.951 |
| C15 | C16 | 1.37(1) |
| C16 | C15 | 1.37(1) |
| C15 | H151 | 0.951 |
| H151 | C15 | 0.951 |
| C16 | C17 | 1.37(1) |
| C17 | C16 | 1.37(1) |
| C16 | C19 | 1.51(2) |
| C19 | C16 | 1.51(2) |
| C17 | C18 | 1.38(1) |
| C18 | C17 | 1.38(1) |
| C17 | H171 | 0.950 |
| H171 | C17 | 0.950 |
| C18 | H181 | 0.950 |
| H181 | C18 | 0.950 |
| C19 | O20 | 1.31(1) |
| O20 | C19 | 1.31(1) |
| C19 | O28 | 1.21(2) |
| O28 | C19 | 1.21(2) |
| O20 | C21 | 1.53(2) |
| C21 | O20 | 1.53(2) |
| C21 | C22 | 1.50(2) |
| C22 | C21 | 1.50(2) |
| C21 | H211 | 0.95 |
| H211 | C21 | 0.95 |
| C21 | H212 | 0.95 |
| H212 | C21 | 0.95 |
| C22 | C23 | 1.38(1) |
| C23 | C22 | 1.38(1) |

| | | |
|---|---|---|
| C22 | C27 | 1.37(1) |
| C27 | C22 | 1.37(1) |
| C23 | C24 | 1.40(1) |
| C24 | C23 | 1.40(1) |
| C23 | H231 | 0.951 |
| H231 | C23 | 0.951 |
| C24 | C25 | 1.37(1) |
| C25 | C24 | 1.37(1) |
| C24 | H241 | 0.949 |
| H241 | C24 | 0.949 |
| C25 | C26 | 1.37(1) |
| C26 | C25 | 1.37(1) |
| C25 | H251 | 0.951 |
| H251 | C25 | 0.951 |
| C26 | C27 | 1.37(1) |
| C27 | C26 | 1.37(1) |
| C26 | H261 | 0.950 |
| H261 | C26 | 0.950 |
| C27 | H271 | 0.950 |
| H271 | C27 | 0.950 |
| C29 | C30 | 1.287(8) |
| C30 | C29 | 1.287(8) |
| C29 | H291 | 1.158 |
| H291 | C29 | 1.158 |
| C30 | C31 | 1.473(7) |
| C31 | C30 | 1.473(7) |
| C30 | H301 | 0.949 |
| H301 | C30 | 0.949 |
| C31 | C32 | 1.394(9) |
| C32 | C31 | 1.394(9) |
| C31 | C36 | 1.363(8) |
| C36 | C31 | 1.363(8) |
| C32 | C33 | 1.386(6) |
| C33 | C32 | 1.386(6) |
| C32 | H321 | 0.949 |
| H321 | C32 | 0.949 |
| C33 | C34 | 1.379(9) |
| C34 | C33 | 1.379(9) |
| C33 | H331 | 0.951 |
| H331 | C33 | 0.951 |
| C34 | C35 | 1.385(9) |
| C35 | C34 | 1.385(9) |
| C34 | C37 | 1.492(7) |
| C37 | C34 | 1.492(7) |
| C35 | C36 | 1.379(6) |
| C36 | C35 | 1.379(6) |

| | | |
|---|---|---|
| C35 | H351 | 0.951 |
| H351 | C35 | 0.951 |
| C36 | H361 | 0.950 |
| H361 | C36 | 0.950 |
| C37 | O38 | 1.32(1) |
| O38 | C37 | 1.32(1) |
| C37 | O46 | 1.19(1) |
| O46 | C37 | 1.19(1) |
| O38 | C39 | 1.461(7) |
| C39 | O38 | 1.461(7) |
| C39 | C40 | 1.45(1) |
| C40 | C39 | 1.45(1) |
| C39 | H391 | 0.95 |
| H391 | C39 | 0.95 |
| C39 | H392 | 0.95 |
| H392 | C39 | 0.95 |
| C40 | C41 | 1.394(9) |
| C41 | C40 | 1.394(9) |
| C40 | C45 | 1.394(6) |
| C45 | C40 | 1.394(6) |
| C41 | C42 | 1.39(1) |
| C42 | C41 | 1.39(1) |
| C41 | H411 | 0.950 |
| H411 | C41 | 0.950 |
| C42 | C43 | 1.39(1) |
| C43 | C42 | 1.39(1) |
| C42 | H421 | 0.95 |
| H421 | C42 | 0.95 |
| C43 | C44 | 1.40(1) |
| C44 | C43 | 1.40(1) |
| C43 | H431 | 0.95 |
| H431 | C43 | 0.95 |
| C44 | C45 | 1.39(1) |
| C45 | C44 | 1.39(1) |
| C44 | H441 | 0.951 |
| H441 | C44 | 0.951 |
| C45 | H451 | 0.951 |
| H451 | C45 | 0.951 |
| C47 | C48 | 1.307(6) |
| C48 | C47 | 1.307(6) |
| C47 | H471 | 0.859 |
| H471 | C47 | 0.859 |
| C48 | C49 | 1.462(8) |
| C49 | C48 | 1.462(8) |
| C48 | H481 | 0.950 |
| H481 | C48 | 0.950 |

| | | |
|---|---|---|
| C49 | C50 | 1.390(8) |
| C50 | C49 | 1.390(8) |
| C49 | C54 | 1.394(7) |
| C54 | C49 | 1.394(7) |
| C50 | C51 | 1.361(8) |
| C51 | C50 | 1.361(8) |
| C50 | H501 | 0.951 |
| H501 | C50 | 0.951 |
| C51 | C52 | 1.385(7) |
| C52 | C51 | 1.385(7) |
| C51 | H511 | 0.951 |
| H511 | C51 | 0.951 |
| C52 | C53 | 1.359(9) |
| C53 | C52 | 1.359(9) |
| C52 | C55 | 1.506(8) |
| C55 | C52 | 1.506(8) |
| C53 | C54 | 1.389(9) |
| C54 | C53 | 1.389(9) |
| C53 | H531 | 0.949 |
| H531 | C53 | 0.949 |
| C54 | H541 | 0.950 |
| H541 | C54 | 0.950 |
| C55 | O56 | 1.306(9) |
| O56 | C55 | 1.306(9) |
| C55 | O64 | 1.214(7) |
| O64 | C55 | 1.214(7) |
| O56 | C57 | 1.461(6) |
| C57 | O56 | 1.461(6) |
| C57 | C58 | 1.458(9) |
| C58 | C57 | 1.458(9) |
| C57 | H571 | 0.950 |
| H571 | C57 | 0.950 |
| C57 | H572 | 0.951 |
| H572 | C57 | 0.951 |
| C58 | C59 | 1.37(1) |
| C59 | C58 | 1.37(1) |
| C58 | C63 | 1.38(1) |
| C63 | C58 | 1.38(1) |
| C59 | C60 | 1.37(1) |
| C60 | C59 | 1.37(1) |
| C59 | H591 | 0.950 |
| H591 | C59 | 0.950 |
| C60 | C61 | 1.37(1) |
| C61 | C60 | 1.37(1) |
| C60 | H601 | 0.95 |
| H601 | C60 | 0.95 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C61 | C62 | 1.36(2) | H711 | C71 | 0.950 |
| C62 | C61 | 1.36(2) | C72 | H721 | 0.949 |
| C61 | H611 | 0.950 | H721 | C72 | 0.949 |
| H611 | C61 | 0.950 | C73 | O74 | 1.17(1) |
| C62 | C63 | 1.39(1) | O74 | C73 | 1.17(1) |
| C63 | C62 | 1.39(1) | C73 | O75 | 1.36(1) |
| C62 | H621 | 0.950 | O75 | C73 | 1.36(1) |
| H621 | C62 | 0.950 | O75 | C76 | 1.47(1) |
| C63 | H631 | 0.95 | C76 | O75 | 1.47(1) |
| H631 | C63 | 0.95 | C76 | C77 | 1.50(1) |
| C65 | C66 | 1.270(7) | C77 | C76 | 1.50(1) |
| C66 | C65 | 1.270(7) | C76 | H761 | 0.95 |
| C65 | H651 | 0.949 | H761 | C76 | 0.95 |
| H651 | C65 | 0.949 | C76 | H762 | 0.95 |
| C66 | C67 | 1.487(7) | H762 | C76 | 0.95 |
| C67 | C66 | 1.487(7) | C77 | C78 | 1.42(1) |
| C66 | H661 | 0.950 | C78 | C77 | 1.42(1) |
| H661 | C66 | 0.950 | C77 | C82 | 1.40(2) |
| C67 | C68 | 1.375(8) | C82 | C77 | 1.40(2) |
| C68 | C67 | 1.375(8) | C78 | C79 | 1.40(1) |
| C67 | C72 | 1.383(9) | C79 | C78 | 1.40(1) |
| C72 | C67 | 1.383(9) | C78 | H781 | 0.932 |
| C68 | C69 | 1.394(8) | H781 | C78 | 0.932 |
| C69 | C68 | 1.394(8) | C79 | C80 | 1.40(2) |
| C68 | H681 | 0.950 | C80 | C79 | 1.40(2) |
| H681 | C68 | 0.950 | C79 | H791 | 0.933 |
| C69 | C70 | 1.37(1) | H791 | C79 | 0.933 |
| C70 | C69 | 1.37(1) | C80 | C81 | 1.42(1) |
| C69 | H691 | 0.950 | C81 | C80 | 1.42(1) |
| H691 | C69 | 0.950 | C80 | H801 | 0.95 |
| C70 | C71 | 1.388(9) | H801 | C80 | 0.95 |
| C71 | C70 | 1.388(9) | C81 | C82 | 1.40(1) |
| C70 | C73 | 1.47(1) | C82 | C81 | 1.40(1) |
| C73 | C70 | 1.47(1) | C81 | H811 | 0.966 |
| C71 | C72 | 1.388(8) | H811 | C81 | 0.966 |
| C72 | C71 | 1.388(8) | C82 | H821 | 0.968 |
| C71 | H711 | 0.950 | H821 | C82 | 0.968 |

## Tables des angles de liaisons (°) :

| **Atome 1** | **Atome 2** | **Atome 3** | **Angle** | O2 | Si1 | O6 | 109.4(2) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O2 | Si1 | O10 | 108.3(2) | O6 | Si1 | O2 | 109.4(2) |
| O10 | Si1 | O2 | 108.3(2) | O10 | Si1 | C65 | 112.8(2) |
| O2 | Si1 | C65 | 110.7(2) | C65 | Si1 | O10 | 112.8(2) |
| C65 | Si1 | O2 | 110.7(2) | O10 | Si1 | O6 | 108.3(2) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O6 | Si1 | O10 | 108.3(2) | C11 | Si8 | O10 | 111.5(2) |
| C65 | Si1 | O6 | 107.4(2) | Si8 | O9 | Si3 | 157.9(3) |
| O6 | Si1 | C65 | 107.4(2) | Si3 | O9 | Si8 | 157.9(3) |
| Si1 | O2 | Si3 | 149.2(2) | Si1 | O10 | Si8 | 138.5(2) |
| Si3 | O2 | Si1 | 149.2(2) | Si8 | O10 | Si1 | 138.5(2) |
| O2 | Si3 | O4 | 110.3(2) | Si8 | C11 | C12 | 125.0(5) |
| O4 | Si3 | O2 | 110.3(2) | C12 | C11 | Si8 | 125.0(5) |
| O2 | Si3 | C47 | 107.6(2) | Si8 | C11 | H111 | 115.0 |
| C47 | Si3 | O2 | 107.6(2) | H111 | C11 | Si8 | 115.0 |
| O2 | Si3 | O9 | 109.1(2) | C12 | C11 | H111 | 119.9 |
| O9 | Si3 | O2 | 109.1(2) | H111 | C11 | C12 | 119.9 |
| O4 | Si3 | C47 | 111.3(2) | C11 | C12 | C13 | 127.0(6) |
| C47 | Si3 | O4 | 111.3(2) | C13 | C12 | C11 | 127.0(6) |
| O4 | Si3 | O9 | 108.3(2) | C11 | C12 | H121 | 116.6 |
| O9 | Si3 | O4 | 108.3(2) | H121 | C12 | C11 | 116.6 |
| C47 | Si3 | O9 | 110.3(2) | C13 | C12 | H121 | 116.3 |
| O9 | Si3 | C47 | 110.3(2) | H121 | C12 | C13 | 116.3 |
| Si3 | O4 | Si5 | 138.1(2) | C12 | C13 | C14 | 120.6(6) |
| Si5 | O4 | Si3 | 138.1(2) | C14 | C13 | C12 | 120.6(6) |
| O4 | Si5 | O6 | 108.2(2) | C12 | C13 | C18 | 121.0(6) |
| O6 | Si5 | O4 | 108.2(2) | C18 | C13 | C12 | 121.0(6) |
| O4 | Si5 | O7 | 109.3(2) | C14 | C13 | C18 | 118.3(6) |
| O7 | Si5 | O4 | 109.3(2) | C18 | C13 | C14 | 118.3(6) |
| O4 | Si5 | C29 | 110.7(2) | C13 | C14 | C15 | 119.5(7) |
| C29 | Si5 | O4 | 110.7(2) | C15 | C14 | C13 | 119.5(7) |
| O6 | Si5 | O7 | 108.4(2) | C13 | C14 | H141 | 119.7 |
| O7 | Si5 | O6 | 108.4(2) | H141 | C14 | C13 | 119.7 |
| O6 | Si5 | C29 | 113.3(2) | C15 | C14 | H141 | 120.7 |
| C29 | Si5 | O6 | 113.3(2) | H141 | C14 | C15 | 120.7 |
| O7 | Si5 | C29 | 106.9(2) | C14 | C15 | C16 | 121.2(7) |
| C29 | Si5 | O7 | 106.9(2) | C16 | C15 | C14 | 121.2(7) |
| Si5 | O6 | Si1 | 159.7(3) | C14 | C15 | H151 | 121.2 |
| Si1 | O6 | Si5 | 159.7(3) | H151 | C15 | C14 | 121.2 |
| Si5 | O7 | Si8 | 149.5(3) | C16 | C15 | H151 | 117.6 |
| Si8 | O7 | Si5 | 149.5(3) | H151 | C15 | C16 | 117.6 |
| O7 | Si8 | O9 | 109.6(2) | C15 | C16 | C17 | 119.1(8) |
| O9 | Si8 | O7 | 109.6(2) | C17 | C16 | C15 | 119.1(8) |
| O7 | Si8 | O10 | 109.9(2) | C15 | C16 | C19 | 121.5(8) |
| O10 | Si8 | O7 | 109.9(2) | C19 | C16 | C15 | 121.5(8) |
| O7 | Si8 | C11 | 109.5(2) | C17 | C16 | C19 | 119.4(8) |
| C11 | Si8 | O7 | 109.5(2) | C19 | C16 | C17 | 119.4(8) |
| O9 | Si8 | O10 | 108.6(2) | C16 | C17 | C18 | 120.7(8) |
| O10 | Si8 | O9 | 108.6(2) | C18 | C17 | C16 | 120.7(8) |
| O9 | Si8 | C11 | 107.6(2) | C16 | C17 | H171 | 119.6 |
| C11 | Si8 | O9 | 107.6(2) | H171 | C17 | C16 | 119.6 |
| O10 | Si8 | C11 | 111.5(2) | C18 | C17 | H171 | 119.7 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H171 | C17 | C18 | 119.7 | C26 | C25 | C24 | 121.4(8) |
| C13 | C18 | C17 | 121.0(7) | C24 | C25 | H251 | 120.5 |
| C17 | C18 | C13 | 121.0(7) | H251 | C25 | C24 | 120.5 |
| C13 | C18 | H181 | 119.7 | C26 | C25 | H251 | 118.1 |
| H181 | C18 | C13 | 119.7 | H251 | C25 | C26 | 118.1 |
| C17 | C18 | H181 | 119.3 | C25 | C26 | C27 | 119.0(8) |
| H181 | C18 | C17 | 119.3 | C27 | C26 | C25 | 119.0(8) |
| C16 | C19 | O20 | 110.3(8) | C25 | C26 | H261 | 119.7 |
| O20 | C19 | C16 | 110.3(8) | H261 | C26 | C25 | 119.7 |
| C16 | C19 | O28 | 120.3(9) | C27 | C26 | H261 | 121.2 |
| O28 | C19 | C16 | 120.3(9) | H261 | C26 | C27 | 121.2 |
| O20 | C19 | O28 | 129(1) | C22 | C27 | C26 | 122.0(8) |
| O28 | C19 | O20 | 129(1) | C26 | C27 | C22 | 122.0(8) |
| C19 | O20 | C21 | 106.9(9) | C22 | C27 | H271 | 120.3 |
| C21 | O20 | C19 | 106.9(9) | H271 | C27 | C22 | 120.3 |
| O20 | C21 | C22 | 109(1) | C26 | C27 | H271 | 117.7 |
| C22 | C21 | O20 | 109(1) | H271 | C27 | C26 | 117.7 |
| O20 | C21 | H211 | 108 | Si5 | C29 | C30 | 124.0(5) |
| H211 | C21 | O20 | 108 | C30 | C29 | Si5 | 124.0(5) |
| O20 | C21 | H212 | 112 | Si5 | C29 | H291 | 114.9 |
| H212 | C21 | O20 | 112 | H291 | C29 | Si5 | 114.9 |
| C22 | C21 | H211 | 106 | C30 | C29 | H291 | 121.0 |
| H211 | C21 | C22 | 106 | H291 | C29 | C30 | 121.0 |
| C22 | C21 | H212 | 113 | C29 | C30 | C31 | 128.5(6) |
| H212 | C21 | C22 | 113 | C31 | C30 | C29 | 128.5(6) |
| H211 | C21 | H212 | 110 | C29 | C30 | H301 | 115.0 |
| H212 | C21 | H211 | 110 | H301 | C30 | C29 | 115.0 |
| C21 | C22 | C23 | 118.7(9) | C31 | C30 | H301 | 116.4 |
| C23 | C22 | C21 | 118.7(9) | H301 | C30 | C31 | 116.4 |
| C21 | C22 | C27 | 122.6(9) | C30 | C31 | C32 | 121.4(5) |
| C27 | C22 | C21 | 122.6(9) | C32 | C31 | C30 | 121.4(5) |
| C23 | C22 | C27 | 118.7(8) | C30 | C31 | C36 | 117.9(5) |
| C27 | C22 | C23 | 118.7(8) | C36 | C31 | C30 | 117.9(5) |
| C22 | C23 | C24 | 120.1(8) | C32 | C31 | C36 | 120.7(5) |
| C24 | C23 | C22 | 120.1(8) | C36 | C31 | C32 | 120.7(5) |
| C22 | C23 | H231 | 118.9 | C31 | C32 | C33 | 120.6(5) |
| H231 | C23 | C22 | 118.9 | C33 | C32 | C31 | 120.6(5) |
| C24 | C23 | H231 | 121.1 | C31 | C32 | H321 | 119.2 |
| H231 | C23 | C24 | 121.1 | H321 | C32 | C31 | 119.2 |
| C23 | C24 | C25 | 118.7(9) | C33 | C32 | H321 | 120.3 |
| C25 | C24 | C23 | 118.7(9) | H321 | C32 | C33 | 120.3 |
| C23 | C24 | H241 | 122 | C32 | C33 | C34 | 118.3(5) |
| H241 | C24 | C23 | 122 | C34 | C33 | C32 | 118.3(5) |
| C25 | C24 | H241 | 119 | C32 | C33 | H331 | 121.5 |
| H241 | C24 | C25 | 119 | H331 | C33 | C32 | 121.5 |
| C24 | C25 | C26 | 121.4(8) | C34 | C33 | H331 | 120.2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H331 | C33 | C34 | 120.2 | C42 | C41 | C40 | 120.1(7) |
| C33 | C34 | C35 | 120.7(5) | C40 | C41 | H411 | 119.0 |
| C35 | C34 | C33 | 120.7(5) | H411 | C41 | C40 | 119.0 |
| C33 | C34 | C37 | 122.4(5) | C42 | C41 | H411 | 120.9 |
| C37 | C34 | C33 | 122.4(5) | H411 | C41 | C42 | 120.9 |
| C35 | C34 | C37 | 116.9(5) | C41 | C42 | C43 | 119.4(8) |
| C37 | C34 | C35 | 116.9(5) | C43 | C42 | C41 | 119.4(8) |
| C34 | C35 | C36 | 120.9(5) | C41 | C42 | H421 | 117.8 |
| C36 | C35 | C34 | 120.9(5) | H421 | C42 | C41 | 117.8 |
| C34 | C35 | H351 | 119.8 | C43 | C42 | H421 | 122.9 |
| H351 | C35 | C34 | 119.8 | H421 | C42 | C43 | 122.9 |
| C36 | C35 | H351 | 119.2 | C42 | C43 | C44 | 121.9(8) |
| H351 | C35 | C36 | 119.2 | C44 | C43 | C42 | 121.9(8) |
| C31 | C36 | C35 | 118.8(5) | C42 | C43 | H431 | 117.7 |
| C35 | C36 | C31 | 118.8(5) | H431 | C43 | C42 | 117.7 |
| C31 | C36 | H361 | 120.8 | C44 | C43 | H431 | 120.4 |
| H361 | C36 | C31 | 120.8 | H431 | C43 | C44 | 120.4 |
| C35 | C36 | H361 | 120.3 | C43 | C44 | C45 | 117.2(7) |
| H361 | C36 | C35 | 120.3 | C45 | C44 | C43 | 117.2(7) |
| C34 | C37 | O38 | 112.1(6) | C43 | C44 | H441 | 120.8 |
| O38 | C37 | C34 | 112.1(6) | H441 | C44 | C43 | 120.8 |
| C34 | C37 | O46 | 123.5(7) | C45 | C44 | H441 | 122.1 |
| O46 | C37 | C34 | 123.5(7) | H441 | C44 | C45 | 122.1 |
| O38 | C37 | O46 | 124.4(7) | C40 | C45 | C44 | 122.3(6) |
| O46 | C37 | O38 | 124.4(7) | C44 | C45 | C40 | 122.3(6) |
| C37 | O38 | C39 | 114.7(6) | C40 | C45 | H451 | 119.2 |
| C39 | O38 | C37 | 114.7(6) | H451 | C45 | C40 | 119.2 |
| O38 | C39 | C40 | 107.2(7) | C44 | C45 | H451 | 118.5 |
| C40 | C39 | O38 | 107.2(7) | H451 | C45 | C44 | 118.5 |
| O38 | C39 | H391 | 111.2 | Si3 | C47 | C48 | 123.3(5) |
| H391 | C39 | O38 | 111.2 | C48 | C47 | Si3 | 123.3(5) |
| O38 | C39 | H392 | 108.9 | Si3 | C47 | H471 | 122.1 |
| H392 | C39 | O38 | 108.9 | H471 | C47 | Si3 | 122.1 |
| C40 | C39 | H391 | 110.7 | C48 | C47 | H471 | 114.5 |
| H391 | C39 | C40 | 110.7 | H471 | C47 | C48 | 114.5 |
| C40 | C39 | H392 | 109.1 | C47 | C48 | C49 | 129.0(6) |
| H392 | C39 | C40 | 109.1 | C49 | C48 | C47 | 129.0(6) |
| H391 | C39 | H392 | 110 | C47 | C48 | H481 | 114.9 |
| H392 | C39 | H391 | 110 | H481 | C48 | C47 | 114.9 |
| C39 | C40 | C41 | 121.0(6) | C49 | C48 | H481 | 116.1 |
| C41 | C40 | C39 | 121.0(6) | H481 | C48 | C49 | 116.1 |
| C39 | C40 | C45 | 119.9(6) | C48 | C49 | C50 | 123.1(6) |
| C45 | C40 | C39 | 119.9(6) | C50 | C49 | C48 | 123.1(6) |
| C41 | C40 | C45 | 119.0(5) | C48 | C49 | C54 | 119.6(6) |
| C45 | C40 | C41 | 119.0(5) | C54 | C49 | C48 | 119.6(6) |
| C40 | C41 | C42 | 120.1(7) | C50 | C49 | C54 | 117.2(6) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C54 | C49 | C50 | 117.2(6) | H571 | C57 | C58 | 109.1 |
| C49 | C50 | C51 | 121.3(7) | C58 | C57 | H572 | 109.9 |
| C51 | C50 | C49 | 121.3(7) | H572 | C57 | C58 | 109.9 |
| C49 | C50 | H501 | 118.9 | H571 | C57 | H572 | 109.4 |
| H501 | C50 | C49 | 118.9 | H572 | C57 | H571 | 109.4 |
| C51 | C50 | H501 | 119.7 | C57 | C58 | C59 | 122.0(6) |
| H501 | C50 | C51 | 119.7 | C59 | C58 | C57 | 122.0(6) |
| C50 | C51 | C52 | 120.3(7) | C57 | C58 | C63 | 120.8(6) |
| C52 | C51 | C50 | 120.3(7) | C63 | C58 | C57 | 120.8(6) |
| C50 | C51 | H511 | 119.9 | C59 | C58 | C63 | 117.0(7) |
| H511 | C51 | C50 | 119.9 | C63 | C58 | C59 | 117.0(7) |
| C52 | C51 | H511 | 119.7 | C58 | C59 | C60 | 122.6(7) |
| H511 | C51 | C52 | 119.7 | C60 | C59 | C58 | 122.6(7) |
| C51 | C52 | C53 | 120.2(7) | C58 | C59 | H591 | 117.7 |
| C53 | C52 | C51 | 120.2(7) | H591 | C59 | C58 | 117.7 |
| C51 | C52 | C55 | 122.7(7) | C60 | C59 | H591 | 119.6 |
| C55 | C52 | C51 | 122.7(7) | H591 | C59 | C60 | 119.6 |
| C53 | C52 | C55 | 117.1(7) | C59 | C60 | C61 | 117.7(8) |
| C55 | C52 | C53 | 117.1(7) | C61 | C60 | C59 | 117.7(8) |
| C52 | C53 | C54 | 119.4(7) | C59 | C60 | H601 | 120.1 |
| C54 | C53 | C52 | 119.4(7) | H601 | C60 | C59 | 120.1 |
| C52 | C53 | H531 | 120.6 | C61 | C60 | H601 | 122.1 |
| H531 | C53 | C52 | 120.6 | H601 | C60 | C61 | 122.1 |
| C54 | C53 | H531 | 120.0 | C60 | C61 | C62 | 123.0(9) |
| H531 | C53 | C54 | 120.0 | C62 | C61 | C60 | 123.0(9) |
| C49 | C54 | C53 | 121.5(7) | C60 | C61 | H611 | 118.1 |
| C53 | C54 | C49 | 121.5(7) | H611 | C61 | C60 | 118.1 |
| C49 | C54 | H541 | 119.2 | C62 | C61 | H611 | 118.9 |
| H541 | C54 | C49 | 119.2 | H611 | C61 | C62 | 118.9 |
| C53 | C54 | H541 | 119.3 | C61 | C62 | C63 | 117.2(9) |
| H541 | C54 | C53 | 119.3 | C63 | C62 | C61 | 117.2(9) |
| C52 | C55 | O56 | 113.7(6) | C61 | C62 | H621 | 121.8 |
| O56 | C55 | C52 | 113.7(6) | H621 | C62 | C61 | 121.8 |
| C52 | C55 | O64 | 122.7(7) | C63 | C62 | H621 | 120.9 |
| O64 | C55 | C52 | 122.7(7) | H621 | C62 | C63 | 120.9 |
| O56 | C55 | O64 | 123.6(7) | C58 | C63 | C62 | 122.3(8) |
| O64 | C55 | O56 | 123.6(7) | C62 | C63 | C58 | 122.3(8) |
| C55 | O56 | C57 | 114.1(6) | C58 | C63 | H631 | 118.2 |
| C57 | O56 | C55 | 114.1(6) | H631 | C63 | C58 | 118.2 |
| O56 | C57 | C58 | 109.4(6) | C62 | C63 | H631 | 119.3 |
| C58 | C57 | O56 | 109.4(6) | H631 | C63 | C62 | 119.3 |
| O56 | C57 | H571 | 109.4 | Si1 | C65 | C66 | 128.9(5) |
| H571 | C57 | O56 | 109.4 | C66 | C65 | Si1 | 128.9(5) |
| O56 | C57 | H572 | 109.6 | Si1 | C65 | H651 | 115.6 |
| H572 | C57 | O56 | 109.6 | H651 | C65 | Si1 | 115.6 |
| C58 | C57 | H571 | 109.1 | C66 | C65 | H651 | 115.5 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H651 | C65 | C66 | 115.5 | O75 | C73 | C70 | 111.5(9) |
| C65 | C66 | C67 | 126.2(6) | O74 | C73 | O75 | 124(1) |
| C67 | C66 | C65 | 126.2(6) | O75 | C73 | O74 | 124(1) |
| C65 | C66 | H661 | 117.0 | C73 | O75 | C76 | 119.7(9) |
| H661 | C66 | C65 | 117.0 | C76 | O75 | C73 | 119.7(9) |
| C67 | C66 | H661 | 116.8 | O75 | C76 | C77 | 111.6(9) |
| H661 | C66 | C67 | 116.8 | C77 | C76 | O75 | 111.6(9) |
| C66 | C67 | C68 | 121.2(6) | O75 | C76 | H761 | 109 |
| C68 | C67 | C66 | 121.2(6) | H761 | C76 | O75 | 109 |
| C66 | C67 | C72 | 119.6(6) | O75 | C76 | H762 | 109 |
| C72 | C67 | C66 | 119.6(6) | H762 | C76 | O75 | 109 |
| C68 | C67 | C72 | 119.2(6) | C77 | C76 | H761 | 108 |
| C72 | C67 | C68 | 119.2(6) | H761 | C76 | C77 | 108 |
| C67 | C68 | C69 | 121.2(6) | C77 | C76 | H762 | 110 |
| C69 | C68 | C67 | 121.2(6) | H762 | C76 | C77 | 110 |
| C67 | C68 | H681 | 118.3 | H761 | C76 | H762 | 109 |
| H681 | C68 | C67 | 118.3 | H762 | C76 | H761 | 109 |
| C69 | C68 | H681 | 120.5 | C76 | C77 | C78 | 117.5(9) |
| H681 | C68 | C69 | 120.5 | C78 | C77 | C76 | 117.5(9) |
| C68 | C69 | C70 | 119.7(7) | C76 | C77 | C82 | 121.8(9) |
| C70 | C69 | C68 | 119.7(7) | C82 | C77 | C76 | 121.8(9) |
| C68 | C69 | H691 | 119.9 | C78 | C77 | C82 | 120.4(9) |
| H691 | C69 | C68 | 119.9 | C82 | C77 | C78 | 120.4(9) |
| C70 | C69 | H691 | 120.4 | C77 | C78 | C79 | 120.3(9) |
| H691 | C69 | C70 | 120.4 | C79 | C78 | C77 | 120.3(9) |
| C69 | C70 | C71 | 119.2(7) | C77 | C78 | H781 | 120 |
| C71 | C70 | C69 | 119.2(7) | H781 | C78 | C77 | 120 |
| C69 | C70 | C73 | 120.5(8) | C79 | C78 | H781 | 120 |
| C73 | C70 | C69 | 120.5(8) | H781 | C78 | C79 | 120 |
| C71 | C70 | C73 | 120.2(8) | C78 | C79 | C80 | 119.3(9) |
| C73 | C70 | C71 | 120.2(8) | C80 | C79 | C78 | 119.3(9) |
| C70 | C71 | C72 | 121.0(7) | C78 | C79 | H791 | 122 |
| C72 | C71 | C70 | 121.0(7) | H791 | C79 | C78 | 122 |
| C70 | C71 | H711 | 119.5 | C80 | C79 | H791 | 119 |
| H711 | C71 | C70 | 119.5 | H791 | C79 | C80 | 119 |
| C72 | C71 | H711 | 119.5 | C79 | C80 | C81 | 120.4(9) |
| H711 | C71 | C72 | 119.5 | C81 | C80 | C79 | 120.4(9) |
| C67 | C72 | C71 | 119.6(7) | C79 | C80 | H801 | 122 |
| C71 | C72 | C67 | 119.6(7) | H801 | C80 | C79 | 122 |
| C67 | C72 | H721 | 119.9 | C81 | C80 | H801 | 118 |
| H721 | C72 | C67 | 119.9 | H801 | C80 | C81 | 118 |
| C71 | C72 | H721 | 120.6 | C80 | C81 | C82 | 120.4(9) |
| H721 | C72 | C71 | 120.6 | C82 | C81 | C80 | 120.4(9) |
| C70 | C73 | O74 | 124(1) | C80 | C81 | H811 | 121 |
| O74 | C73 | C70 | 124(1) | H811 | C81 | C80 | 121 |
| C70 | C73 | O75 | 111.5(9) | C82 | C81 | H811 | 119 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H811 | C81 | C82 | 119 | C29 | Si5 | O7 | 106.9(2) |
| C77 | C82 | C81 | 119.2(9) | Si1 | O6 | Si5 | 159.7(3) |
| C81 | C82 | C77 | 119.2(9) | Si5 | O6 | Si1 | 159.7(3) |
| C77 | C82 | H821 | 120.2 | Si5 | O7 | Si8 | 149.5(3) |
| H821 | C82 | C77 | 120.2 | Si8 | O7 | Si5 | 149.5(3) |
| C81 | C82 | H821 | 121 | O7 | Si8 | O9 | 109.6(2) |
| H821 | C82 | C81 | 121 | O9 | Si8 | O7 | 109.6(2) |
| O6 | Si1 | O2 | 109.4(2) | O7 | Si8 | O10 | 109.9(2) |
| O2 | Si1 | O6 | 109.4(2) | O10 | Si8 | O7 | 109.9(2) |
| O6 | Si1 | O10 | 108.3(2) | O7 | Si8 | C11 | 109.5(2) |
| O10 | Si1 | O6 | 108.3(2) | C11 | Si8 | O7 | 109.5(2) |
| O6 | Si1 | C65 | 107.4(2) | O9 | Si8 | O10 | 108.6(2) |
| C65 | Si1 | O6 | 107.4(2) | O10 | Si8 | O9 | 108.6(2) |
| O2 | Si1 | O10 | 108.3(2) | O9 | Si8 | C11 | 107.6(2) |
| O10 | Si1 | O2 | 108.3(2) | C11 | Si8 | O9 | 107.6(2) |
| O2 | Si1 | C65 | 110.7(2) | O10 | Si8 | C11 | 111.5(2) |
| C65 | Si1 | O2 | 110.7(2) | C11 | Si8 | O10 | 111.5(2) |
| O10 | Si1 | C65 | 112.8(2) | Si3 | O9 | Si8 | 157.9(3) |
| C65 | Si1 | O10 | 112.8(2) | Si8 | O9 | Si3 | 157.9(3) |
| Si1 | O2 | Si3 | 149.2(2) | Si1 | O10 | Si8 | 138.5(2) |
| Si3 | O2 | Si1 | 149.2(2) | Si8 | O10 | Si1 | 138.5(2) |
| O9 | Si3 | O2 | 109.1(2) | Si8 | C11 | C12 | 125.0(5) |
| O2 | Si3 | O9 | 109.1(2) | C12 | C11 | Si8 | 125.0(5) |
| O9 | Si3 | O4 | 108.3(2) | Si8 | C11 | H111 | 115.0 |
| O4 | Si3 | O9 | 108.3(2) | H111 | C11 | Si8 | 115.0 |
| O9 | Si3 | C47 | 110.3(2) | C12 | C11 | H111 | 119.9 |
| C47 | Si3 | O9 | 110.3(2) | H111 | C11 | C12 | 119.9 |
| O2 | Si3 | O4 | 110.3(2) | C11 | C12 | C13 | 127.0(6) |
| O4 | Si3 | O2 | 110.3(2) | C13 | C12 | C11 | 127.0(6) |
| O2 | Si3 | C47 | 107.6(2) | C11 | C12 | H121 | 116.6 |
| C47 | Si3 | O2 | 107.6(2) | H121 | C12 | C11 | 116.6 |
| O4 | Si3 | C47 | 111.3(2) | C13 | C12 | H121 | 116.3 |
| C47 | Si3 | O4 | 111.3(2) | H121 | C12 | C13 | 116.3 |
| Si3 | O4 | Si5 | 138.1(2) | C12 | C13 | C14 | 120.6(6) |
| Si5 | O4 | Si3 | 138.1(2) | C14 | C13 | C12 | 120.6(6) |
| O4 | Si5 | O6 | 108.2(2) | C12 | C13 | C18 | 121.0(6) |
| O6 | Si5 | O4 | 108.2(2) | C18 | C13 | C12 | 121.0(6) |
| O4 | Si5 | O7 | 109.3(2) | C14 | C13 | C18 | 118.3(6) |
| O7 | Si5 | O4 | 109.3(2) | C18 | C13 | C14 | 118.3(6) |
| O4 | Si5 | C29 | 110.7(2) | C13 | C14 | C15 | 119.5(7) |
| C29 | Si5 | O4 | 110.7(2) | C15 | C14 | C13 | 119.5(7) |
| O6 | Si5 | O7 | 108.4(2) | C13 | C14 | H141 | 119.7 |
| O7 | Si5 | O6 | 108.4(2) | H141 | C14 | C13 | 119.7 |
| O6 | Si5 | C29 | 113.3(2) | C15 | C14 | H141 | 120.7 |
| C29 | Si5 | O6 | 113.3(2) | H141 | C14 | C15 | 120.7 |
| O7 | Si5 | C29 | 106.9(2) | C14 | C15 | C16 | 121.2(7) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C16 | C15 | C14 | 121.2(7) | C27 | C22 | C21 | 122.6(9) |
| C14 | C15 | H151 | 121.2 | C23 | C22 | C27 | 118.7(8) |
| H151 | C15 | C14 | 121.2 | C27 | C22 | C23 | 118.7(8) |
| C16 | C15 | H151 | 117.6 | C22 | C23 | C24 | 120.1(8) |
| H151 | C15 | C16 | 117.6 | C24 | C23 | C22 | 120.1(8) |
| C15 | C16 | C17 | 119.1(8) | C22 | C23 | H231 | 118.9 |
| C17 | C16 | C15 | 119.1(8) | H231 | C23 | C22 | 118.9 |
| C15 | C16 | C19 | 121.5(8) | C24 | C23 | H231 | 121.1 |
| C19 | C16 | C15 | 121.5(8) | H231 | C23 | C24 | 121.1 |
| C17 | C16 | C19 | 119.4(8) | C23 | C24 | C25 | 118.7(9) |
| C19 | C16 | C17 | 119.4(8) | C25 | C24 | C23 | 118.7(9) |
| C16 | C17 | C18 | 120.7(8) | C23 | C24 | H241 | 122 |
| C18 | C17 | C16 | 120.7(8) | H241 | C24 | C23 | 122 |
| C16 | C17 | H171 | 119.6 | C25 | C24 | H241 | 119 |
| H171 | C17 | C16 | 119.6 | H241 | C24 | C25 | 119 |
| C18 | C17 | H171 | 119.7 | C24 | C25 | C26 | 121.4(8) |
| H171 | C17 | C18 | 119.7 | C26 | C25 | C24 | 121.4(8) |
| C13 | C18 | C17 | 121.0(7) | C24 | C25 | H251 | 120.5 |
| C17 | C18 | C13 | 121.0(7) | H251 | C25 | C24 | 120.5 |
| C13 | C18 | H181 | 119.7 | C26 | C25 | H251 | 118.1 |
| H181 | C18 | C13 | 119.7 | H251 | C25 | C26 | 118.1 |
| C17 | C18 | H181 | 119.3 | C25 | C26 | C27 | 119.0(8) |
| H181 | C18 | C17 | 119.3 | C27 | C26 | C25 | 119.0(8) |
| C16 | C19 | O20 | 110.3(8) | C25 | C26 | H261 | 119.7 |
| O20 | C19 | C16 | 110.3(8) | H261 | C26 | C25 | 119.7 |
| C16 | C19 | O28 | 120.3(9) | C27 | C26 | H261 | 121.2 |
| O28 | C19 | C16 | 120.3(9) | H261 | C26 | C27 | 121.2 |
| O20 | C19 | O28 | 129(1) | C22 | C27 | C26 | 122.0(8) |
| O28 | C19 | O20 | 129(1) | C26 | C27 | C22 | 122.0(8) |
| C19 | O20 | C21 | 106.9(9) | C22 | C27 | H271 | 120.3 |
| C21 | O20 | C19 | 106.9(9) | H271 | C27 | C22 | 120.3 |
| O20 | C21 | C22 | 109(1) | C26 | C27 | H271 | 117.7 |
| C22 | C21 | O20 | 109(1) | H271 | C27 | C26 | 117.7 |
| O20 | C21 | H211 | 108 | Si5 | C29 | C30 | 124.0(5) |
| H211 | C21 | O20 | 108 | C30 | C29 | Si5 | 124.0(5) |
| O20 | C21 | H212 | 112 | Si5 | C29 | H291 | 114.9 |
| H212 | C21 | O20 | 112 | H291 | C29 | Si5 | 114.9 |
| C22 | C21 | H211 | 106 | C30 | C29 | H291 | 121.0 |
| H211 | C21 | C22 | 106 | H291 | C29 | C30 | 121.0 |
| C22 | C21 | H212 | 113 | C29 | C30 | C31 | 128.5(6) |
| H212 | C21 | C22 | 113 | C31 | C30 | C29 | 128.5(6) |
| H211 | C21 | H212 | 110 | C29 | C30 | H301 | 115.0 |
| H212 | C21 | H211 | 110 | H301 | C30 | C29 | 115.0 |
| C21 | C22 | C23 | 118.7(9) | C31 | C30 | H301 | 116.4 |
| C23 | C22 | C21 | 118.7(9) | H301 | C30 | C31 | 116.4 |
| C21 | C22 | C27 | 122.6(9) | C30 | C31 | C32 | 121.4(5) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C32 | C31 | C30 | 121.4(5) | H391 | C39 | O38 | 111.2 |
| C30 | C31 | C36 | 117.9(5) | O38 | C39 | H392 | 108.9 |
| C36 | C31 | C30 | 117.9(5) | H392 | C39 | O38 | 108.9 |
| C32 | C31 | C36 | 120.7(5) | C40 | C39 | H391 | 110.7 |
| C36 | C31 | C32 | 120.7(5) | H391 | C39 | C40 | 110.7 |
| C31 | C32 | C33 | 120.6(5) | C40 | C39 | H392 | 109.1 |
| C33 | C32 | C31 | 120.6(5) | H392 | C39 | C40 | 109.1 |
| C31 | C32 | H321 | 119.2 | H391 | C39 | H392 | 110 |
| H321 | C32 | C31 | 119.2 | H392 | C39 | H391 | 110 |
| C33 | C32 | H321 | 120.3 | C39 | C40 | C41 | 121.0(6) |
| H321 | C32 | C33 | 120.3 | C41 | C40 | C39 | 121.0(6) |
| C32 | C33 | C34 | 118.3(5) | C39 | C40 | C45 | 119.9(6) |
| C34 | C33 | C32 | 118.3(5) | C45 | C40 | C39 | 119.9(6) |
| C32 | C33 | H331 | 121.5 | C41 | C40 | C45 | 119.0(5) |
| H331 | C33 | C32 | 121.5 | C45 | C40 | C41 | 119.0(5) |
| C34 | C33 | H331 | 120.2 | C40 | C41 | C42 | 120.1(7) |
| H331 | C33 | C34 | 120.2 | C42 | C41 | C40 | 120.1(7) |
| C33 | C34 | C35 | 120.7(5) | C40 | C41 | H411 | 119.0 |
| C35 | C34 | C33 | 120.7(5) | H411 | C41 | C40 | 119.0 |
| C33 | C34 | C37 | 122.4(5) | C42 | C41 | H411 | 120.9 |
| C37 | C34 | C33 | 122.4(5) | H411 | C41 | C42 | 120.9 |
| C35 | C34 | C37 | 116.9(5) | C41 | C42 | C43 | 119.4(8) |
| C37 | C34 | C35 | 116.9(5) | C43 | C42 | C41 | 119.4(8) |
| C34 | C35 | C36 | 120.9(5) | C41 | C42 | H421 | 117.8 |
| C36 | C35 | C34 | 120.9(5) | H421 | C42 | C41 | 117.8 |
| C34 | C35 | H351 | 119.8 | C43 | C42 | H421 | 122.9 |
| H351 | C35 | C34 | 119.8 | H421 | C42 | C43 | 122.9 |
| C36 | C35 | H351 | 119.2 | C42 | C43 | C44 | 121.9(8) |
| H351 | C35 | C36 | 119.2 | C44 | C43 | C42 | 121.9(8) |
| C31 | C36 | C35 | 118.8(5) | C42 | C43 | H431 | 117.7 |
| C35 | C36 | C31 | 118.8(5) | H431 | C43 | C42 | 117.7 |
| C31 | C36 | H361 | 120.8 | C44 | C43 | H431 | 120.4 |
| H361 | C36 | C31 | 120.8 | H431 | C43 | C44 | 120.4 |
| C35 | C36 | H361 | 120.3 | C43 | C44 | C45 | 117.2(7) |
| H361 | C36 | C35 | 120.3 | C45 | C44 | C43 | 117.2(7) |
| C34 | C37 | O38 | 112.1(6) | C43 | C44 | H441 | 120.8 |
| O38 | C37 | C34 | 112.1(6) | H441 | C44 | C43 | 120.8 |
| C34 | C37 | O46 | 123.5(7) | C45 | C44 | H441 | 122.1 |
| O46 | C37 | C34 | 123.5(7) | H441 | C44 | C45 | 122.1 |
| O38 | C37 | O46 | 124.4(7) | C40 | C45 | C44 | 122.3(6) |
| O46 | C37 | O38 | 124.4(7) | C44 | C45 | C40 | 122.3(6) |
| C37 | O38 | C39 | 114.7(6) | C40 | C45 | H451 | 119.2 |
| C39 | O38 | C37 | 114.7(6) | H451 | C45 | C40 | 119.2 |
| O38 | C39 | C40 | 107.2(7) | C44 | C45 | H451 | 118.5 |
| C40 | C39 | O38 | 107.2(7) | H451 | C45 | C44 | 118.5 |
| O38 | C39 | H391 | 111.2 | Si3 | C47 | C48 | 123.3(5) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C48 | C47 | Si3 | 123.3(5) | H541 | C54 | C53 | 119.3 |
| Si3 | C47 | H471 | 122.1 | C52 | C55 | O56 | 113.7(6) |
| H471 | C47 | Si3 | 122.1 | O56 | C55 | C52 | 113.7(6) |
| C48 | C47 | H471 | 114.5 | C52 | C55 | O64 | 122.7(7) |
| H471 | C47 | C48 | 114.5 | O64 | C55 | C52 | 122.7(7) |
| C47 | C48 | C49 | 129.0(6) | O56 | C55 | O64 | 123.6(7) |
| C49 | C48 | C47 | 129.0(6) | O64 | C55 | O56 | 123.6(7) |
| C47 | C48 | H481 | 114.9 | C55 | O56 | C57 | 114.1(6) |
| H481 | C48 | C47 | 114.9 | C57 | O56 | C55 | 114.1(6) |
| C49 | C48 | H481 | 116.1 | O56 | C57 | C58 | 109.4(6) |
| H481 | C48 | C49 | 116.1 | C58 | C57 | O56 | 109.4(6) |
| C48 | C49 | C50 | 123.1(6) | O56 | C57 | H571 | 109.4 |
| C50 | C49 | C48 | 123.1(6) | H571 | C57 | O56 | 109.4 |
| C48 | C49 | C54 | 119.6(6) | O56 | C57 | H572 | 109.6 |
| C54 | C49 | C48 | 119.6(6) | H572 | C57 | O56 | 109.6 |
| C50 | C49 | C54 | 117.2(6) | C58 | C57 | H571 | 109.1 |
| C54 | C49 | C50 | 117.2(6) | H571 | C57 | C58 | 109.1 |
| C49 | C50 | C51 | 121.3(7) | C58 | C57 | H572 | 109.9 |
| C51 | C50 | C49 | 121.3(7) | H572 | C57 | C58 | 109.9 |
| C49 | C50 | H501 | 118.9 | H571 | C57 | H572 | 109.4 |
| H501 | C50 | C49 | 118.9 | H572 | C57 | H571 | 109.4 |
| C51 | C50 | H501 | 119.7 | C57 | C58 | C59 | 122.0(6) |
| H501 | C50 | C51 | 119.7 | C59 | C58 | C57 | 122.0(6) |
| C50 | C51 | C52 | 120.3(7) | C57 | C58 | C63 | 120.8(6) |
| C52 | C51 | C50 | 120.3(7) | C63 | C58 | C57 | 120.8(6) |
| C50 | C51 | H511 | 119.9 | C59 | C58 | C63 | 117.0(7) |
| H511 | C51 | C50 | 119.9 | C63 | C58 | C59 | 117.0(7) |
| C52 | C51 | H511 | 119.7 | C58 | C59 | C60 | 122.6(7) |
| H511 | C51 | C52 | 119.7 | C60 | C59 | C58 | 122.6(7) |
| C51 | C52 | C53 | 120.2(7) | C58 | C59 | H591 | 117.7 |
| C53 | C52 | C51 | 120.2(7) | H591 | C59 | C58 | 117.7 |
| C51 | C52 | C55 | 122.7(7) | C60 | C59 | H591 | 119.6 |
| C55 | C52 | C51 | 122.7(7) | H591 | C59 | C60 | 119.6 |
| C53 | C52 | C55 | 117.1(7) | C59 | C60 | C61 | 117.7(8) |
| C55 | C52 | C53 | 117.1(7) | C61 | C60 | C59 | 117.7(8) |
| C52 | C53 | C54 | 119.4(7) | C59 | C60 | H601 | 120.1 |
| C54 | C53 | C52 | 119.4(7) | H601 | C60 | C59 | 120.1 |
| C52 | C53 | H531 | 120.6 | C61 | C60 | H601 | 122.1 |
| H531 | C53 | C52 | 120.6 | H601 | C60 | C61 | 122.1 |
| C54 | C53 | H531 | 120.0 | C60 | C61 | C62 | 123.0(9) |
| H531 | C53 | C54 | 120.0 | C62 | C61 | C60 | 123.0(9) |
| C49 | C54 | C53 | 121.5(7) | C60 | C61 | H611 | 118.1 |
| C53 | C54 | C49 | 121.5(7) | H611 | C61 | C60 | 118.1 |
| C49 | C54 | H541 | 119.2 | C62 | C61 | H611 | 118.9 |
| H541 | C54 | C49 | 119.2 | H611 | C61 | C62 | 118.9 |
| C53 | C54 | H541 | 119.3 | C61 | C62 | C63 | 117.2(9) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C63 | C62 | C61 | 117.2(9) | C73 | C70 | C71 | 120.2(8) |
| C61 | C62 | H621 | 121.8 | C70 | C71 | C72 | 121.0(7) |
| H621 | C62 | C61 | 121.8 | C72 | C71 | C70 | 121.0(7) |
| C63 | C62 | H621 | 120.9 | C70 | C71 | H711 | 119.5 |
| H621 | C62 | C63 | 120.9 | H711 | C71 | C70 | 119.5 |
| C58 | C63 | C62 | 122.3(8) | C72 | C71 | H711 | 119.5 |
| C62 | C63 | C58 | 122.3(8) | H711 | C71 | C72 | 119.5 |
| C58 | C63 | H631 | 118.2 | C67 | C72 | C71 | 119.6(7) |
| H631 | C63 | C58 | 118.2 | C71 | C72 | C67 | 119.6(7) |
| C62 | C63 | H631 | 119.3 | C67 | C72 | H721 | 119.9 |
| H631 | C63 | C62 | 119.3 | H721 | C72 | C67 | 119.9 |
| Si1 | C65 | C66 | 128.9(5) | C71 | C72 | H721 | 120.6 |
| C66 | C65 | Si1 | 128.9(5) | H721 | C72 | C71 | 120.6 |
| Si1 | C65 | H651 | 115.6 | C70 | C73 | O74 | 124(1) |
| H651 | C65 | Si1 | 115.6 | O74 | C73 | C70 | 124(1) |
| C66 | C65 | H651 | 115.5 | C70 | C73 | O75 | 111.5(9) |
| H651 | C65 | C66 | 115.5 | O75 | C73 | C70 | 111.5(9) |
| C65 | C66 | C67 | 126.2(6) | O74 | C73 | O75 | 124(1) |
| C67 | C66 | C65 | 126.2(6) | O75 | C73 | O74 | 124(1) |
| C65 | C66 | H661 | 117.0 | C73 | O75 | C76 | 119.7(9) |
| H661 | C66 | C65 | 117.0 | C76 | O75 | C73 | 119.7(9) |
| C67 | C66 | H661 | 116.8 | O75 | C76 | C77 | 111.6(9) |
| H661 | C66 | C67 | 116.8 | C77 | C76 | O75 | 111.6(9) |
| C66 | C67 | C68 | 121.2(6) | O75 | C76 | H761 | 109 |
| C68 | C67 | C66 | 121.2(6) | H761 | C76 | O75 | 109 |
| C66 | C67 | C72 | 119.6(6) | O75 | C76 | H762 | 109 |
| C72 | C67 | C66 | 119.6(6) | H762 | C76 | O75 | 109 |
| C68 | C67 | C72 | 119.2(6) | C77 | C76 | H761 | 108 |
| C72 | C67 | C68 | 119.2(6) | H761 | C76 | C77 | 108 |
| C67 | C68 | C69 | 121.2(6) | C77 | C76 | H762 | 110 |
| C69 | C68 | C67 | 121.2(6) | H762 | C76 | C77 | 110 |
| C67 | C68 | H681 | 118.3 | H761 | C76 | H762 | 109 |
| H681 | C68 | C67 | 118.3 | H762 | C76 | H761 | 109 |
| C69 | C68 | H681 | 120.5 | C76 | C77 | C78 | 117.5(9) |
| H681 | C68 | C69 | 120.5 | C78 | C77 | C76 | 117.5(9) |
| C68 | C69 | C70 | 119.7(7) | C76 | C77 | C82 | 121.8(9) |
| C70 | C69 | C68 | 119.7(7) | C82 | C77 | C76 | 121.8(9) |
| C68 | C69 | H691 | 119.9 | C78 | C77 | C82 | 120.4(9) |
| H691 | C69 | C68 | 119.9 | C82 | C77 | C78 | 120.4(9) |
| C70 | C69 | H691 | 120.4 | C77 | C78 | C79 | 120.3(9) |
| H691 | C69 | C70 | 120.4 | C79 | C78 | C77 | 120.3(9) |
| C69 | C70 | C71 | 119.2(7) | C77 | C78 | H781 | 120 |
| C71 | C70 | C69 | 119.2(7) | H781 | C78 | C77 | 120 |
| C69 | C70 | C73 | 120.5(8) | C79 | C78 | H781 | 120 |
| C73 | C70 | C69 | 120.5(8) | H781 | C78 | C79 | 120 |
| C71 | C70 | C73 | 120.2(8) | C78 | C79 | C80 | 119.3(9) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C80 | C79 | C78 | 119.3(9) | C82 | C81 | C80 | 120.4(9) |
| C78 | C79 | H791 | 122 | C80 | C81 | H811 | 121 |
| H791 | C79 | C78 | 122 | H811 | C81 | C80 | 121 |
| C80 | C79 | H791 | 119 | C82 | C81 | H811 | 119 |
| H791 | C79 | C80 | 119 | H811 | C81 | C82 | 119 |
| C79 | C80 | C81 | 120.4(9) | C77 | C82 | C81 | 119.2(9) |
| C81 | C80 | C79 | 120.4(9) | C81 | C82 | C77 | 119.2(9) |
| C79 | C80 | H801 | 122 | C77 | C82 | H821 | 120.2 |
| H801 | C80 | C79 | 122 | H821 | C82 | C77 | 120.2 |
| C81 | C80 | H801 | 118 | C81 | C82 | H821 | 121 |
| H801 | C80 | C81 | 118 | H821 | C82 | C81 | 121 |
| C80 | C81 | C82 | 120.4(9) | | | | |

## 4) Octa-[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] $T_8$ silsesquioxane octa-acid

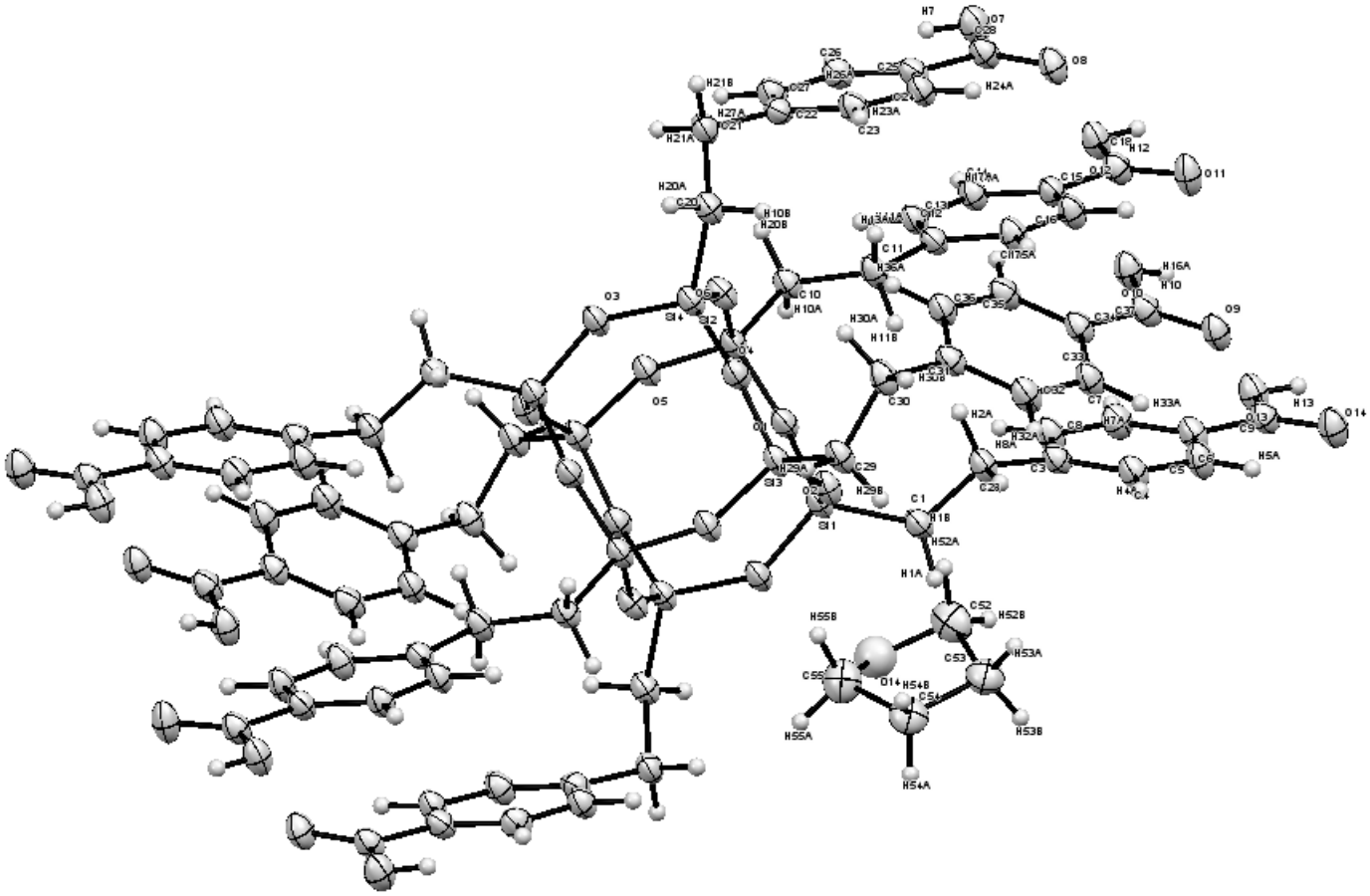


*Figure 38 : Représentation ORTEP de l'octa-[2-(p-carboxyphenyl)ethyl] $T_8$ silsesquioxane octa-acid.*

**Données cristallographiques et affinements structuraux :**

| | |
|---|---|
| **Formule** | $C_{76}H_{80}O_{29}Si_8$, 0.6753 $C_4H_8O$ |
| ***T* (K)** | 100 |
| **groupe d'espace** | *P*-1 |
| **système cristallin** | triclinique |
| ***a* (Å)** | 10.894(3) |
| ***b* (Å)** | 12.114(3) |
| ***c* (Å)** | 15.800(3) |
| ***α* (°)** | 85.936(10) |
| ***β*(°)** | 76.182(19) |
| ***γ*(°)** | 78.08(2) |
| ***V* (Å$^3$)** | 1980.6(8) |
| ***Z*** | 1 |
| ***ρ*(gcm$^{-3}$)** | 1.471 |

| | |
|---|---|
| $M_r$ (gmol$^{-1}$) | 1754.22 |
| $\mu$ (mm$^{-1}$) | 0.224 |
| $R_{int}$ | 0.0712 |
| $\theta$ (º) | 31.583 |
| resolution (Å) | 0.88 |
| $N_{ref}$ (measured) | 19447 |
| $N_{ref}$ ($I$>4$s$($I$)) | 4132 |
| $N_{ref}$ (unique) | 5792 |
| $N_{par}$ | 528 |
| $R_1$ ($I$>2$s$($I$)) | 0.0586 |
| $wR_2$ ($I$>2$s$($I$)) | 0.1254 |
| $R_1$ (all) | 0.1262 |
| $wR_2$ (all) | 0.1826 |
| GOF | 1.026 |

**Table des paramètres de position :**

| Label | x | y | z | H2B | 0.5570 | 0.3360 | 0.6093 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si1 | 0.83814(10) | 0.35674(9) | 0.51412(6) | C3 | 0.5723(4) | 0.1795(3) | 0.6697(2) |
| Si2 | 1.02623(10) | 0.36583(9) | 0.64083(6) | C4 | 0.4407(4) | 0.1786(4) | 0.6873(3) |
| Si3 | 0.75367(9) | 0.61532(9) | 0.51872(7) | H4A | 0.3847 | 0.2394 | 0.6661 |
| Si4 | 0.94117(10) | 0.62491(9) | 0.64567(6) | C5 | 0.3897(4) | 0.0920(4) | 0.7345(3) |
| O1 | 0.9301(2) | 0.3452(2) | 0.58197(15) | H5A | 0.2995 | 0.0942 | 0.7461 |
| O2 | 0.7474(2) | 0.4825(2) | 0.52253(16) | C6 | 0.4700(4) | 0.0008(3) | 0.7653(2) |
| O3 | 1.0711(2) | 0.6599(2) | 0.58410(15) | C7 | 0.6020(4) | -0.0014(4) | 0.7472(3) |
| O4 | 0.8329(2) | 0.6388(2) | 0.58840(16) | H7A | 0.6579 | -0.0629 | 0.7676 |
| O5 | 1.1712(2) | 0.3536(2) | 0.57869(15) | C8 | 0.6515(4) | 0.0864(4) | 0.6992(3) |
| O6 | 0.9775(2) | 0.4947(2) | 0.67664(16) | H8A | 0.7419 | 0.0831 | 0.6860 |
| O7 | 0.7991(3) | 0.2528(3) | 1.07328(18) | C9 | 0.4156(4) | -0.0905(4) | 0.8184(2) |
| H7 | 0.8756 | 0.2556 | 1.0479 | C10 | 1.0230(4) | 0.2626(3) | 0.7325(2) |
| O8 | 0.6021(3) | 0.3326(2) | 1.05713(18) | H10A | 1.0669 | 0.1868 | 0.7103 |
| O9 | 0.2433(2) | 0.3364(2) | 0.85126(17) | H10B | 1.0697 | 0.2835 | 0.7737 |
| O10 | 0.4385(2) | 0.2925(2) | 0.88240(18) | C11 | 0.8832(4) | 0.2598(4) | 0.7801(2) |
| H10 | 0.4155 | 0.2308 | 0.8983 | H11A | 0.8478 | 0.3309 | 0.8123 |
| O11 | 0.6378(3) | -0.1174(3) | 1.0372(2) | H11B | 0.8332 | 0.2602 | 0.7353 |
| O12 | 0.8437(2) | -0.1807(2) | 1.04030(17) | C12 | 0.8577(4) | 0.1626(3) | 0.8438(2) |
| H12 | 0.8116 | -0.2305 | 1.0728 | C13 | 0.9532(4) | 0.0764(3) | 0.8645(2) |
| O13 | 0.4948(3) | -0.1717(2) | 0.84519(18) | H13A | 1.0413 | 0.0782 | 0.8399 |
| H13 | 0.4538 | -0.2185 | 0.8746 | C14 | 0.9214(4) | -0.0116(3) | 0.9204(2) |
| O14 | 0.2951(3) | -0.0868(3) | 0.83580(19) | H14A | 0.9874 | -0.0696 | 0.9342 |
| C1 | 0.7354(4) | 0.2503(3) | 0.5419(2) | C15 | 0.7923(4) | -0.0152(3) | 0.9565(2) |
| H1A | 0.6959 | 0.2443 | 0.4925 | C16 | 0.6966(4) | 0.0708(4) | 0.9366(2) |
| H1B | 0.7896 | 0.1759 | 0.5506 | H17A | 0.6084 | 0.0687 | 0.9606 |
| C2 | 0.6278(4) | 0.2789(3) | 0.6249(2) | C17 | 0.7295(4) | 0.1587(4) | 0.8823(3) |
| H2A | 0.6623 | 0.3136 | 0.6668 | H16A | 0.6634 | 0.2183 | 0.8707 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C18** | 0.7524(4) | -0.1088(4) | 1.0142(2) | **H7** | 1.1244 | 0.7444 | -0.0479 |
| **C20** | 0.8792(4) | 0.7181(3) | 0.7404(2) | **O8** | 1.3979(3) | 0.6674(2) | -0.05713(18) |
| **H20A** | 0.8953 | 0.7943 | 0.7209 | **O9** | 1.7567(2) | 0.6636(2) | 0.14874(17) |
| **H20B** | 0.7846 | 0.7241 | 0.7580 | **O11** | 1.3622(3) | 1.1174(3) | -0.0372(2) |
| **C21** | 0.9339(4) | 0.6844(4) | 0.8226(2) | **O12** | 1.1563(2) | 1.1807(2) | -0.04030(17) |
| **H21A** | 1.0286 | 0.6596 | 0.8041 | **H12** | 1.1884 | 1.2305 | -0.0728 |
| **H21B** | 0.9165 | 0.7518 | 0.8588 | **C1** | 1.2646(4) | 0.7497(3) | 0.4581(2) |
| **C22** | 0.8775(4) | 0.5907(3) | 0.8780(2) | **H1A** | 1.3041 | 0.7557 | 0.5075 |
| **C23** | 0.7452(4) | 0.6015(4) | 0.9109(2) | **H1B** | 1.2104 | 0.8241 | 0.4494 |
| **H23A** | 0.6889 | 0.6679 | 0.8974 | **C2** | 1.3722(4) | 0.7211(3) | 0.3751(2) |
| **C24** | 0.6938(4) | 0.5173(4) | 0.9629(2) | **H2A** | 1.3377 | 0.6864 | 0.3332 |
| **H24A** | 0.6030 | 0.5249 | 0.9827 | **H2B** | 1.4430 | 0.6640 | 0.3907 |
| **C25** | 0.7757(4) | 0.4214(3) | 0.9860(2) | **C3** | 1.4277(4) | 0.8205(3) | 0.3303(2) |
| **C26** | 0.9083(4) | 0.4109(4) | 0.9548(2) | **C10** | 0.9770(4) | 0.7374(3) | 0.2675(2) |
| **H26A** | 0.9649 | 0.3466 | 0.9711 | **H10A** | 0.9331 | 0.8132 | 0.2897 |
| **C27** | 0.9579(4) | 0.4930(4) | 0.9008(2) | **H10B** | 0.9303 | 0.7165 | 0.2263 |
| **H27A** | 1.0485 | 0.4832 | 0.8786 | **C11** | 1.1168(4) | 0.7402(4) | 0.2199(2) |
| **C28** | 0.7220(4) | 0.3308(4) | 1.0419(2) | **H11A** | 1.1522 | 0.6691 | 0.1877 |
| **C29** | 0.5905(4) | 0.7050(4) | 0.5413(2) | **H11B** | 1.1668 | 0.7398 | 0.2647 |
| **H29A** | 0.5958 | 0.7774 | 0.5086 | **C12** | 1.1423(4) | 0.8374(3) | 0.1562(2) |
| **H29B** | 0.5340 | 0.6676 | 0.5172 | **C13** | 1.0468(4) | 0.9236(3) | 0.1355(2) |
| **C30** | 0.5240(4) | 0.7323(3) | 0.6373(3) | **H13A** | 0.9587 | 0.9218 | 0.1601 |
| **H30A** | 0.5842 | 0.7608 | 0.6644 | **C14** | 1.0786(4) | 1.0116(3) | 0.0796(2) |
| **H30B** | 0.4476 | 0.7935 | 0.6389 | **H14A** | 1.0126 | 1.0696 | 0.0658 |
| **C31** | 0.4822(4) | 0.6338(4) | 0.6905(2) | **C15** | 1.2077(4) | 1.0152(3) | 0.0435(2) |
| **C32** | 0.3651(4) | 0.6035(4) | 0.6881(3) | **C16** | 1.3034(4) | 0.9292(4) | 0.0634(2) |
| **H32A** | 0.3135 | 0.6458 | 0.6517 | **H17A** | 1.3916 | 0.9313 | 0.0394 |
| **C33** | 0.3232(4) | 0.5137(4) | 0.7374(3) | **C17** | 1.2705(4) | 0.8413(4) | 0.1177(3) |
| **H33A** | 0.2439 | 0.4948 | 0.7348 | **H16A** | 1.3366 | 0.7817 | 0.1293 |
| **C34** | 0.3984(4) | 0.4509(3) | 0.7912(2) | **C18** | 1.2476(4) | 1.1088(4) | -0.0142(2) |
| **C35** | 0.5154(4) | 0.4785(4) | 0.7929(2) | **C20** | 1.1208(4) | 0.2819(3) | 0.2596(2) |
| **H35A** | 0.5682 | 0.4349 | 0.8280 | **H20A** | 1.1047 | 0.2057 | 0.2791 |
| **C36** | 0.5553(4) | 0.5690(4) | 0.7438(2) | **H20B** | 1.2154 | 0.2759 | 0.2420 |
| **H36A** | 0.6348 | 0.5874 | 0.7466 | **C21** | 1.0661(4) | 0.3156(4) | 0.1774(2) |
| **C37** | 0.3538(4) | 0.3560(4) | 0.8437(2) | **H21A** | 0.9714 | 0.3404 | 0.1959 |
| **Si1** | 1.16186(10) | 0.64326(9) | 0.48588(6) | **H21B** | 1.0835 | 0.2482 | 0.1412 |
| **Si2** | 0.97377(10) | 0.63417(9) | 0.35917(6) | **C22** | 1.1225(4) | 0.4093(3) | 0.1220(2) |
| **Si3** | 1.24633(9) | 0.38468(9) | 0.48128(7) | **C23** | 1.2548(4) | 0.3985(4) | 0.0891(2) |
| **Si4** | 1.05883(10) | 0.37509(9) | 0.35433(6) | **H23A** | 1.3111 | 0.3321 | 0.1026 |
| **O1** | 1.0699(2) | 0.6548(2) | 0.41803(15) | **C24** | 1.3062(4) | 0.4827(4) | 0.0371(2) |
| **O2** | 1.2526(2) | 0.5175(2) | 0.47747(16) | **H24A** | 1.3970 | 0.4751 | 0.0173 |
| **O3** | 0.9289(2) | 0.3401(2) | 0.41590(15) | **C25** | 1.2243(4) | 0.5786(3) | 0.0140(2) |
| **O4** | 1.1671(2) | 0.3612(2) | 0.41160(16) | **C26** | 1.0917(4) | 0.5891(4) | 0.0452(2) |
| **O5** | 0.8288(2) | 0.6464(2) | 0.42131(15) | **H26A** | 1.0351 | 0.6534 | 0.0289 |
| **O6** | 1.0225(2) | 0.5053(2) | 0.32336(16) | **C27** | 1.0421(4) | 0.5070(4) | 0.0992(2) |
| **O7** | 1.2009(3) | 0.7472(3) | -0.07328(18) | **H27A** | 0.9515 | 0.5168 | 0.1214 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C28** | 1.2780(4) | 0.6692(4) | -0.0419(2) | **C5** | 1.6103(4) | 0.9080(4) | 0.2655(3) |
| **C29** | 1.4095(4) | 0.2950(4) | 0.4587(2) | **H5A** | 1.7005 | 0.9058 | 0.2539 |
| **H29A** | 1.4042 | 0.2226 | 0.4914 | **C6** | 1.5300(4) | 0.9992(3) | 0.2347(2) |
| **H29B** | 1.4660 | 0.3324 | 0.4828 | **C7** | 1.3980(4) | 1.0014(4) | 0.2528(3) |
| **C30** | 1.4760(4) | 0.2677(3) | 0.3627(3) | **H7A** | 1.3421 | 1.0629 | 0.2324 |
| **H30A** | 1.4158 | 0.2392 | 0.3356 | **C8** | 1.3485(4) | 0.9136(4) | 0.3008(3) |
| **H30B** | 1.5524 | 0.2065 | 0.3611 | **H8A** | 1.2581 | 0.9169 | 0.3140 |
| **C31** | 1.5178(4) | 0.3662(4) | 0.3095(2) | **C9** | 1.5844(4) | 1.0905(4) | 0.1816(2) |
| **C32** | 1.6349(4) | 0.3965(4) | 0.3119(3) | **O10** | 1.5615(2) | 0.7075(2) | 0.11760(18) |
| **H32A** | 1.6865 | 0.3542 | 0.3483 | **H10** | 1.5845 | 0.7692 | 0.1017 |
| **C33** | 1.6768(4) | 0.4863(4) | 0.2626(3) | **14** | 0.9782(6) | -0.0724(5) | 0.4142(4) |
| **H33A** | 1.7561 | 0.5052 | 0.2652 | **C52** | 0.8585(8) | -0.0672(7) | 0.4806(5) |
| **C34** | 1.6016(4) | 0.5491(3) | 0.2088(2) | **H52A** | 0.8569 | -0.0192 | 0.5291 |
| **C35** | 1.4846(4) | 0.5215(4) | 0.2071(2) | **H52B** | 0.8485 | -0.1436 | 0.5041 |
| **H35A** | 1.4318 | 0.5651 | 0.1720 | **C53** | 0.7526(7) | -0.0164(6) | 0.4341(4) |
| **C36** | 1.4447(4) | 0.4310(4) | 0.2562(2) | **H53A** | 0.6804 | 0.0325 | 0.4733 |
| **H36A** | 1.3652 | 0.4126 | 0.2534 | **H53B** | 0.7193 | -0.0759 | 0.4119 |
| **C37** | 1.6462(4) | 0.6440(4) | 0.1563(2) | **C54** | 0.8217(6) | 0.0539(6) | 0.3577(5) |
| **O13** | 1.5052(3) | 1.1717(2) | 0.15481(18) | **H54A** | 0.8168 | 0.0286 | 0.3006 |
| **H13** | 1.5462 | 1.2185 | 0.1254 | **H54B** | 0.7834 | 0.1354 | 0.3633 |
| **O14** | 1.7049(3) | 1.0868(3) | 0.16420(19) | **C55** | 0.9581(7) | 0.0306(6) | 0.3677(5) |
| **C4** | 1.5593(4) | 0.8214(4) | 0.3127(3) | **H55A** | 1.0186 | 0.0256 | 0.3097 |
| **H4A** | 1.6153 | 0.7606 | 0.3339 | **H55B** | 0.9728 | 0.0921 | 0.3998 |

## Table des paramètres de déplacements anisotropiques (Å$^2$) :

| Label | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | Uequiv |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Si1** | 0.0299 | 0.0483 | 0.0322 | -0.0034 | -0.0014 | 0.0082 | 0.0389 |
| **Si2** | 0.0309 | 0.0470 | 0.0307 | -0.0020 | -0.0013 | 0.0082 | 0.0385 |
| **Si3** | 0.0287 | 0.0476 | 0.0344 | -0.0015 | -0.0012 | 0.0091 | 0.0393 |
| **Si4** | 0.0324 | 0.0477 | 0.0312 | -0.0030 | -0.0007 | 0.0072 | 0.0394 |
| **O1** | 0.0338 | 0.0588 | 0.0309 | -0.0054 | -0.0028 | 0.0083 | 0.0430 |
| **O2** | 0.0308 | 0.0451 | 0.0418 | -0.0019 | -0.0022 | 0.0123 | 0.0418 |
| **O3** | 0.0334 | 0.0578 | 0.0320 | -0.0063 | -0.0012 | 0.0092 | 0.0431 |
| **O4** | 0.0342 | 0.0530 | 0.0363 | -0.0045 | -0.0034 | 0.0057 | 0.0429 |
| **O5** | 0.0320 | 0.0498 | 0.0346 | -0.0035 | -0.0005 | 0.0078 | 0.0411 |
| **O6** | 0.0414 | 0.0434 | 0.0350 | -0.0011 | -0.0004 | 0.0063 | 0.0428 |
| **O7** | 0.0409 | 0.0630 | 0.0530 | -0.0033 | -0.0085 | 0.0126 | 0.0544 |
| **H7** | 0.0810 | | | | | | |
| **O8** | 0.0346 | 0.0577 | 0.0520 | -0.0032 | 0.0009 | 0.0036 | 0.0511 |
| **O9** | 0.0329 | 0.0580 | 0.0477 | -0.0040 | -0.0038 | 0.0134 | 0.0486 |
| **O10** | 0.0348 | 0.0567 | 0.0548 | -0.0051 | -0.0062 | 0.0155 | 0.0509 |
| **H10** | 0.0760 | | | | | | |
| **O11** | 0.0334 | 0.0613 | 0.0645 | -0.0078 | -0.0062 | 0.0238 | 0.0554 |
| **O12** | 0.0346 | 0.0570 | 0.0493 | -0.0017 | -0.0048 | 0.0177 | 0.0498 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H12** | 0.0750 | | | | | | |
| **O13** | 0.0438 | 0.0521 | 0.0546 | -0.0053 | -0.0017 | 0.0140 | 0.0532 |
| **H13** | 0.0800 | | | | | | |
| **O14** | 0.0369 | 0.0640 | 0.0591 | -0.0059 | -0.0057 | 0.0152 | 0.0557 |
| **C1** | 0.0390 | 0.0540 | 0.0350 | -0.0065 | -0.0035 | 0.0034 | 0.0441 |
| **H1A** | 0.0530 | | | | | | |
| **H1B** | 0.0530 | | | | | | |
| **C2** | 0.0370 | 0.0490 | 0.0390 | -0.0036 | -0.0011 | 0.0110 | 0.0443 |
| **H2A** | 0.0530 | | | | | | |
| **H2B** | 0.0530 | | | | | | |
| **C3** | 0.0350 | 0.0510 | 0.0350 | -0.0016 | -0.0036 | 0.0014 | 0.0422 |
| **C4** | 0.0380 | 0.0570 | 0.0420 | -0.0033 | -0.0029 | 0.0091 | 0.0481 |
| **H4A** | 0.0580 | | | | | | |
| **C5** | 0.0330 | 0.0590 | 0.0540 | -0.0046 | -0.0033 | 0.0110 | 0.0511 |
| **H5A** | 0.0610 | | | | | | |
| **C6** | 0.0380 | 0.0480 | 0.0400 | -0.0018 | -0.0001 | 0.0084 | 0.0450 |
| **C7** | 0.0380 | 0.0560 | 0.0470 | -0.0001 | -0.0070 | 0.0090 | 0.0493 |
| **H7A** | 0.0590 | | | | | | |
| **C8** | 0.0340 | 0.0570 | 0.0470 | -0.0022 | -0.0034 | 0.0140 | 0.0488 |
| **H8A** | 0.0580 | | | | | | |
| **C9** | 0.0370 | 0.0520 | 0.0400 | -0.0027 | -0.0038 | 0.0044 | 0.0450 |
| **C10** | 0.0340 | 0.0470 | 0.0360 | -0.0026 | -0.0036 | 0.0041 | 0.0408 |
| **H10A** | 0.0490 | | | | | | |
| **H10B** | 0.0490 | | | | | | |
| **C11** | 0.0360 | 0.0550 | 0.0370 | -0.0028 | -0.0046 | 0.0127 | 0.0449 |
| **H11A** | 0.0540 | | | | | | |
| **H11B** | 0.0540 | | | | | | |
| **C12** | 0.0370 | 0.0510 | 0.0301 | -0.0055 | -0.0031 | 0.0028 | 0.0408 |
| **C13** | 0.0300 | 0.0570 | 0.0350 | -0.0042 | -0.0013 | 0.0058 | 0.0427 |
| **H13A** | 0.0520 | | | | | | |
| **C14** | 0.0340 | 0.0480 | 0.0380 | -0.0035 | -0.0055 | 0.0061 | 0.0415 |
| **H14A** | 0.0500 | | | | | | |
| **C15** | 0.0360 | 0.0510 | 0.0336 | -0.0051 | -0.0053 | 0.0059 | 0.0415 |
| **C16** | 0.0300 | 0.0600 | 0.0430 | -0.0028 | -0.0043 | 0.0130 | 0.0466 |
| **H17A** | 0.0560 | | | | | | |
| **C17** | 0.0360 | 0.0510 | 0.0460 | -0.0011 | -0.0039 | 0.0105 | 0.0470 |
| **H16A** | 0.0560 | | | | | | |
| **C18** | 0.0340 | 0.0520 | 0.0400 | -0.0012 | -0.0039 | 0.0052 | 0.0442 |
| **C20** | 0.0390 | 0.0490 | 0.0380 | -0.0055 | -0.0016 | 0.0057 | 0.0440 |
| **H20A** | 0.0530 | | | | | | |
| **H20B** | 0.0530 | | | | | | |
| **C21** | 0.0380 | 0.0580 | 0.0370 | -0.0123 | -0.0020 | 0.0035 | 0.0453 |
| **H21A** | 0.0540 | | | | | | |
| **H21B** | 0.0540 | | | | | | |
| **C22** | 0.0370 | 0.0510 | 0.0312 | -0.0057 | -0.0067 | -0.0022 | 0.0403 |
| **C23** | 0.0390 | 0.0500 | 0.0390 | -0.0019 | -0.0062 | 0.0071 | 0.0446 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H23A** | 0.0530 | | | | | | |
| **C24** | 0.0340 | 0.0570 | 0.0370 | -0.0055 | -0.0024 | 0.0069 | 0.0446 |
| **H24A** | 0.0530 | | | | | | |
| **C25** | 0.0410 | 0.0510 | 0.0320 | -0.0039 | -0.0056 | 0.0034 | 0.0428 |
| **C26** | 0.0370 | 0.0530 | 0.0410 | -0.0001 | -0.0119 | 0.0046 | 0.0447 |
| **H26A** | 0.0540 | | | | | | |
| **C27** | 0.0360 | 0.0580 | 0.0390 | -0.0051 | -0.0044 | 0.0037 | 0.0459 |
| **H27A** | 0.0550 | | | | | | |
| **C28** | 0.0360 | 0.0530 | 0.0360 | -0.0004 | -0.0046 | 0.0047 | 0.0438 |
| **C29** | 0.0330 | 0.0540 | 0.0380 | 0.0011 | -0.0015 | 0.0114 | 0.0449 |
| **H29A** | 0.0540 | | | | | | |
| **H29B** | 0.0540 | | | | | | |
| **C30** | 0.0350 | 0.0490 | 0.0460 | 0.0011 | -0.0014 | 0.0084 | 0.0465 |
| **H30A** | 0.0560 | | | | | | |
| **H30B** | 0.0560 | | | | | | |
| **C31** | 0.0360 | 0.0530 | 0.0360 | 0.0002 | -0.0007 | 0.0030 | 0.0445 |
| **C32** | 0.0360 | 0.0610 | 0.0430 | 0.0017 | -0.0048 | 0.0140 | 0.0498 |
| **H32A** | 0.0600 | | | | | | |
| **C33** | 0.0330 | 0.0620 | 0.0450 | -0.0036 | -0.0021 | 0.0100 | 0.0492 |
| **H33A** | 0.0590 | | | | | | |
| **C34** | 0.0330 | 0.0510 | 0.0380 | -0.0006 | -0.0003 | 0.0029 | 0.0433 |
| **C35** | 0.0360 | 0.0600 | 0.0380 | 0.0029 | -0.0048 | 0.0049 | 0.0474 |
| **H35A** | 0.0570 | | | | | | |
| **C36** | 0.0350 | 0.0570 | 0.0390 | -0.0067 | -0.0016 | 0.0091 | 0.0457 |
| **H36A** | 0.0550 | | | | | | |
| **C37** | 0.0350 | 0.0540 | 0.0400 | 0.0024 | -0.0038 | 0.0058 | 0.0458 |
| **Si1** | 0.0299 | 0.0483 | 0.0322 | -0.0034 | -0.0014 | 0.0082 | 0.0389 |
| **Si2** | 0.0309 | 0.0470 | 0.0307 | -0.0020 | -0.0013 | 0.0082 | 0.0385 |
| **Si3** | 0.0287 | 0.0476 | 0.0344 | -0.0015 | -0.0012 | 0.0091 | 0.0393 |
| **Si4** | 0.0324 | 0.0477 | 0.0312 | -0.0030 | -0.0007 | 0.0072 | 0.0394 |
| **O1** | 0.0338 | 0.0588 | 0.0309 | -0.0054 | -0.0028 | 0.0083 | 0.0430 |
| **O2** | 0.0308 | 0.0451 | 0.0418 | -0.0019 | -0.0022 | 0.0123 | 0.0418 |
| **O3** | 0.0334 | 0.0578 | 0.0320 | -0.0063 | -0.0012 | 0.0092 | 0.0431 |
| **O4** | 0.0342 | 0.0530 | 0.0363 | -0.0045 | -0.0034 | 0.0057 | 0.0429 |
| **O5** | 0.0320 | 0.0498 | 0.0346 | -0.0035 | -0.0005 | 0.0078 | 0.0411 |
| **O6** | 0.0414 | 0.0434 | 0.0350 | -0.0011 | -0.0004 | 0.0063 | 0.0428 |
| **O7** | 0.0409 | 0.0630 | 0.0530 | -0.0033 | -0.0085 | 0.0126 | 0.0544 |
| **H7** | 0.0810 | | | | | | |
| **O8** | 0.0346 | 0.0577 | 0.0520 | -0.0032 | 0.0009 | 0.0036 | 0.0511 |
| **O9** | 0.0329 | 0.0580 | 0.0477 | -0.0040 | -0.0038 | 0.0134 | 0.0486 |
| **O11** | 0.0334 | 0.0613 | 0.0645 | -0.0078 | -0.0062 | 0.0238 | 0.0554 |
| **O12** | 0.0346 | 0.0570 | 0.0493 | -0.0017 | -0.0048 | 0.0177 | 0.0498 |
| **H12** | 0.0750 | | | | | | |
| **C1** | 0.0390 | 0.0540 | 0.0350 | -0.0065 | -0.0035 | 0.0034 | 0.0441 |
| **H1A** | 0.0530 | | | | | | |
| **H1B** | 0.0530 | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C2** | 0.0370 | 0.0490 | 0.0390 | -0.0036 | -0.0011 | 0.0110 | 0.0443 |
| **H2A** | 0.0530 | | | | | | |
| **H2B** | 0.0530 | | | | | | |
| **C3** | 0.0350 | 0.0510 | 0.0350 | -0.0016 | -0.0036 | 0.0014 | 0.0422 |
| **C10** | 0.0340 | 0.0470 | 0.0360 | -0.0026 | -0.0036 | 0.0041 | 0.0408 |
| **H10A** | 0.0490 | | | | | | |
| **H10B** | 0.0490 | | | | | | |
| **C11** | 0.0360 | 0.0550 | 0.0370 | -0.0028 | -0.0046 | 0.0127 | 0.0449 |
| **H11A** | 0.0540 | | | | | | |
| **H11B** | 0.0540 | | | | | | |
| **C12** | 0.0370 | 0.0510 | 0.0301 | -0.0055 | -0.0031 | 0.0028 | 0.0408 |
| **C13** | 0.0300 | 0.0570 | 0.0350 | -0.0042 | -0.0013 | 0.0058 | 0.0427 |
| **H13A** | 0.0520 | | | | | | |
| **C14** | 0.0340 | 0.0480 | 0.0380 | -0.0035 | -0.0055 | 0.0061 | 0.0415 |
| **H14A** | 0.0500 | | | | | | |
| **C15** | 0.0360 | 0.0510 | 0.0336 | -0.0051 | -0.0053 | 0.0059 | 0.0415 |
| **C16** | 0.0300 | 0.0600 | 0.0430 | -0.0028 | -0.0043 | 0.0130 | 0.0466 |
| **H17A** | 0.0560 | | | | | | |
| **C17** | 0.0360 | 0.0510 | 0.0460 | -0.0011 | -0.0039 | 0.0105 | 0.0470 |
| **H16A** | 0.0560 | | | | | | |
| **C18** | 0.0340 | 0.0520 | 0.0400 | -0.0012 | -0.0039 | 0.0052 | 0.0442 |
| **C20** | 0.0390 | 0.0490 | 0.0380 | -0.0055 | -0.0016 | 0.0057 | 0.0440 |
| **H20A** | 0.0530 | | | | | | |
| **H20B** | 0.0530 | | | | | | |
| **C21** | 0.0380 | 0.0580 | 0.0370 | -0.0123 | -0.0020 | 0.0035 | 0.0453 |
| **H21A** | 0.0540 | | | | | | |
| **H21B** | 0.0540 | | | | | | |
| **C22** | 0.0370 | 0.0510 | 0.0312 | -0.0057 | -0.0067 | -0.0022 | 0.0403 |
| **C23** | 0.0390 | 0.0500 | 0.0390 | -0.0019 | -0.0062 | 0.0071 | 0.0446 |
| **H23A** | 0.0530 | | | | | | |
| **C24** | 0.0340 | 0.0570 | 0.0370 | -0.0055 | -0.0024 | 0.0069 | 0.0446 |
| **H24A** | 0.0530 | | | | | | |
| **C25** | 0.0410 | 0.0510 | 0.0320 | -0.0039 | -0.0056 | 0.0034 | 0.0428 |
| **C26** | 0.0370 | 0.0530 | 0.0410 | -0.0001 | -0.0119 | 0.0046 | 0.0447 |
| **H26A** | 0.0540 | | | | | | |
| **C27** | 0.0360 | 0.0580 | 0.0390 | -0.0051 | -0.0044 | 0.0037 | 0.0459 |
| **H27A** | 0.0550 | | | | | | |
| **C28** | 0.0360 | 0.0530 | 0.0360 | -0.0004 | -0.0046 | 0.0047 | 0.0438 |
| **C29** | 0.0330 | 0.0540 | 0.0380 | 0.0011 | -0.0015 | 0.0114 | 0.0449 |
| **H29A** | 0.0540 | | | | | | |
| **H29B** | 0.0540 | | | | | | |
| **C30** | 0.0350 | 0.0490 | 0.0460 | 0.0011 | -0.0014 | 0.0084 | 0.0465 |
| **H30A** | 0.0560 | | | | | | |
| **H30B** | 0.0560 | | | | | | |
| **C31** | 0.0360 | 0.0530 | 0.0360 | 0.0002 | -0.0007 | 0.0030 | 0.0445 |
| **C32** | 0.0360 | 0.0610 | 0.0430 | 0.0017 | -0.0048 | 0.0140 | 0.0498 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H32A** | 0.0600 | | | | | | |
| **C33** | 0.0330 | 0.0620 | 0.0450 | -0.0036 | -0.0021 | 0.0100 | 0.0492 |
| **H33A** | 0.0590 | | | | | | |
| **C34** | 0.0330 | 0.0510 | 0.0380 | -0.0006 | -0.0003 | 0.0029 | 0.0433 |
| **C35** | 0.0360 | 0.0600 | 0.0380 | 0.0029 | -0.0048 | 0.0049 | 0.0474 |
| **H35A** | 0.0570 | | | | | | |
| **C36** | 0.0350 | 0.0570 | 0.0390 | -0.0067 | -0.0016 | 0.0091 | 0.0457 |
| **H36A** | 0.0550 | | | | | | |
| **C37** | 0.0350 | 0.0540 | 0.0400 | 0.0024 | -0.0038 | 0.0058 | 0.0458 |
| **O13** | 0.0438 | 0.0521 | 0.0546 | -0.0053 | -0.0017 | 0.0140 | 0.0532 |
| **H13** | 0.0800 | | | | | | |
| **O14** | 0.0369 | 0.0640 | 0.0591 | -0.0059 | -0.0057 | 0.0152 | 0.0557 |
| **C4** | 0.0380 | 0.0570 | 0.0420 | -0.0033 | -0.0029 | 0.0091 | 0.0481 |
| **H4A** | 0.0580 | | | | | | |
| **C5** | 0.0330 | 0.0590 | 0.0540 | -0.0046 | -0.0033 | 0.0110 | 0.0511 |
| **H5A** | 0.0610 | | | | | | |
| **C6** | 0.0380 | 0.0480 | 0.0400 | -0.0018 | -0.0001 | 0.0084 | 0.0450 |
| **C7** | 0.0380 | 0.0560 | 0.0470 | -0.0001 | -0.0070 | 0.0090 | 0.0493 |
| **H7A** | 0.0590 | | | | | | |
| **C8** | 0.0340 | 0.0570 | 0.0470 | -0.0022 | -0.0034 | 0.0140 | 0.0488 |
| **H8A** | 0.0580 | | | | | | |
| **C9** | 0.0370 | 0.0520 | 0.0400 | -0.0027 | -0.0038 | 0.0044 | 0.0450 |
| **O10** | 0.0348 | 0.0567 | 0.0548 | -0.0051 | -0.0062 | 0.0155 | 0.0509 |
| **H10** | 0.0760 | | | | | | |
| **14** | 0.0836 | | | | | | |
| **C52** | 0.0850 | 0.0560 | 0.0690 | -0.0090 | -0.0120 | 0.0040 | 0.0720 |
| **H52A** | 0.0860 | | | | | | |
| **H52B** | 0.0860 | | | | | | |
| **C53** | 0.0660 | 0.0600 | 0.0600 | -0.0070 | -0.0110 | -0.0090 | 0.0630 |
| **H53A** | 0.0760 | | | | | | |
| **H53B** | 0.0760 | | | | | | |
| **C54** | 0.0580 | 0.0450 | 0.0660 | 0.0050 | -0.0110 | -0.0090 | 0.0587 |
| **H54A** | 0.0700 | | | | | | |
| **H54B** | 0.0700 | | | | | | |
| **C55** | 0.0650 | 0.0550 | 0.0860 | -0.0070 | -0.0140 | -0.0010 | 0.0700 |
| **H55A** | 0.0840 | | | | | | |
| **H55B** | 0.0840 | | | | | | |

## Table des longueurs de liaisons (Å) :

| **Atome 1** | **Atome 2** | **longueur de liaison** |
|---|---|---|
| Si1 | O1 | 1.614(3) |
| O1 | Si1 | 1.614(3) |
| Si1 | O2 | 1.631(2) |
| O2 | Si1 | 1.631(2) |
| Si1 | C1 | 1.841(4) |
| C1 | Si1 | 1.841(4) |
| Si1 | O3 | 1.630(2) |
| O3 | Si1 | 1.630(2) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Si2 | O1 | 1.622(3) | O13 | H13 | 0.840 |
| O1 | Si2 | 1.622(3) | H13 | O13 | 0.840 |
| Si2 | O5 | 1.632(2) | O13 | C9 | 1.287(5) |
| O5 | Si2 | 1.632(2) | C9 | O13 | 1.287(5) |
| Si2 | O6 | 1.637(3) | O14 | C9 | 1.267(5) |
| O6 | Si2 | 1.637(3) | C9 | O14 | 1.267(5) |
| Si2 | C10 | 1.844(3) | C1 | H1A | 0.990 |
| C10 | Si2 | 1.844(3) | H1A | C1 | 0.990 |
| Si3 | O2 | 1.621(3) | C1 | H1B | 0.991 |
| O2 | Si3 | 1.621(3) | H1B | C1 | 0.991 |
| Si3 | O4 | 1.624(3) | C1 | C2 | 1.541(4) |
| O4 | Si3 | 1.624(3) | C2 | C1 | 1.541(4) |
| Si3 | C29 | 1.850(4) | C2 | H2A | 0.990 |
| C29 | Si3 | 1.850(4) | H2A | C2 | 0.990 |
| Si3 | O5 | 1.620(2) | C2 | H2B | 0.990 |
| O5 | Si3 | 1.620(2) | H2B | C2 | 0.990 |
| Si4 | O3 | 1.631(2) | C2 | C3 | 1.514(5) |
| O3 | Si4 | 1.631(2) | C3 | C2 | 1.514(5) |
| Si4 | O4 | 1.626(3) | C3 | C4 | 1.396(6) |
| O4 | Si4 | 1.626(3) | C4 | C3 | 1.396(6) |
| Si4 | O6 | 1.615(3) | C3 | C8 | 1.396(6) |
| O6 | Si4 | 1.615(3) | C8 | C3 | 1.396(6) |
| Si4 | C20 | 1.847(3) | C4 | H4A | 0.951 |
| C20 | Si4 | 1.847(3) | H4A | C4 | 0.951 |
| O3 | Si1 | 1.630(2) | C4 | C5 | 1.377(7) |
| Si1 | O3 | 1.630(2) | C5 | C4 | 1.377(7) |
| O5 | Si3 | 1.620(2) | C5 | H5A | 0.951 |
| Si3 | O5 | 1.620(2) | H5A | C5 | 0.951 |
| O7 | H7 | 0.841 | C5 | C6 | 1.397(6) |
| H7 | O7 | 0.841 | C6 | C5 | 1.397(6) |
| O7 | C28 | 1.284(5) | C6 | C7 | 1.393(6) |
| C28 | O7 | 1.284(5) | C7 | C6 | 1.393(6) |
| O8 | C28 | 1.266(5) | C6 | C9 | 1.477(6) |
| C28 | O8 | 1.266(5) | C9 | C6 | 1.477(6) |
| O9 | C37 | 1.251(5) | C7 | H7A | 0.950 |
| C37 | O9 | 1.251(5) | H7A | C7 | 0.950 |
| O10 | H10 | 0.840 | C7 | C8 | 1.387(7) |
| H10 | O10 | 0.840 | C8 | C7 | 1.387(7) |
| O10 | C37 | 1.314(5) | C8 | H8A | 0.950 |
| C37 | O10 | 1.314(5) | H8A | C8 | 0.950 |
| O11 | C18 | 1.238(5) | C10 | H10A | 0.989 |
| C18 | O11 | 1.238(5) | H10A | C10 | 0.989 |
| O12 | H12 | 0.841 | C10 | H10B | 0.991 |
| H12 | O12 | 0.841 | H10B | C10 | 0.991 |
| O12 | C18 | 1.306(5) | C10 | C11 | 1.535(6) |
| C18 | O12 | 1.306(5) | C11 | C10 | 1.535(6) |

| | | |
|---|---|---|
| C11 | H11A | 0.990 |
| H11A | C11 | 0.990 |
| C11 | H11B | 0.990 |
| H11B | C11 | 0.990 |
| C11 | C12 | 1.520(5) |
| C12 | C11 | 1.520(5) |
| C12 | C13 | 1.395(5) |
| C13 | C12 | 1.395(5) |
| C12 | C17 | 1.393(6) |
| C17 | C12 | 1.393(6) |
| C13 | H13A | 0.950 |
| H13A | C13 | 0.950 |
| C13 | C14 | 1.382(5) |
| C14 | C13 | 1.382(5) |
| C14 | H14A | 0.950 |
| H14A | C14 | 0.950 |
| C14 | C15 | 1.394(6) |
| C15 | C14 | 1.394(6) |
| C15 | C16 | 1.390(6) |
| C16 | C15 | 1.390(6) |
| C15 | C18 | 1.474(6) |
| C18 | C15 | 1.474(6) |
| C16 | H17A | 0.950 |
| H17A | C16 | 0.950 |
| C16 | C17 | 1.371(6) |
| C17 | C16 | 1.371(6) |
| C17 | H16A | 0.950 |
| H16A | C17 | 0.950 |
| C20 | H20A | 0.989 |
| H20A | C20 | 0.989 |
| C20 | H20B | 0.990 |
| H20B | C20 | 0.990 |
| C20 | C21 | 1.550(5) |
| C21 | C20 | 1.550(5) |
| C21 | H21A | 0.990 |
| H21A | C21 | 0.990 |
| C21 | H21B | 0.990 |
| H21B | C21 | 0.990 |
| C21 | C22 | 1.524(6) |
| C22 | C21 | 1.524(6) |
| C22 | C23 | 1.392(6) |
| C23 | C22 | 1.392(6) |
| C22 | C27 | 1.400(6) |
| C27 | C22 | 1.400(6) |
| C23 | H23A | 0.950 |
| H23A | C23 | 0.950 |

| | | |
|---|---|---|
| C23 | C24 | 1.388(6) |
| C24 | C23 | 1.388(6) |
| C24 | H24A | 0.951 |
| H24A | C24 | 0.951 |
| C24 | C25 | 1.395(6) |
| C25 | C24 | 1.395(6) |
| C25 | C26 | 1.392(6) |
| C26 | C25 | 1.392(6) |
| C25 | C28 | 1.486(6) |
| C28 | C25 | 1.486(6) |
| C26 | H26A | 0.950 |
| H26A | C26 | 0.950 |
| C26 | C27 | 1.375(6) |
| C27 | C26 | 1.375(6) |
| C27 | H27A | 0.950 |
| H27A | C27 | 0.950 |
| C29 | H29A | 0.991 |
| H29A | C29 | 0.991 |
| C29 | H29B | 0.990 |
| H29B | C29 | 0.990 |
| C29 | C30 | 1.543(5) |
| C30 | C29 | 1.543(5) |
| C30 | H30A | 0.991 |
| H30A | C30 | 0.991 |
| C30 | H30B | 0.990 |
| H30B | C30 | 0.990 |
| C30 | C31 | 1.496(6) |
| C31 | C30 | 1.496(6) |
| C31 | C32 | 1.408(7) |
| C32 | C31 | 1.408(7) |
| C31 | C36 | 1.389(6) |
| C36 | C31 | 1.389(6) |
| C32 | H32A | 0.950 |
| H32A | C32 | 0.950 |
| C32 | C33 | 1.383(7) |
| C33 | C32 | 1.383(7) |
| C33 | H33A | 0.949 |
| H33A | C33 | 0.949 |
| C33 | C34 | 1.399(6) |
| C34 | C33 | 1.399(6) |
| C34 | C35 | 1.390(7) |
| C35 | C34 | 1.390(7) |
| C34 | C37 | 1.466(6) |
| C37 | C34 | 1.466(6) |
| C35 | H35A | 0.950 |
| H35A | C35 | 0.950 |

| | | |
|---|---|---|
| C35 | C36 | 1.381(6) |
| C36 | C35 | 1.381(6) |
| C36 | H36A | 0.949 |
| H36A | C36 | 0.949 |
| Si1 | O1 | 1.614(3) |
| O1 | Si1 | 1.614(3) |
| Si1 | O2 | 1.631(2) |
| O2 | Si1 | 1.631(2) |
| Si1 | C1 | 1.841(4) |
| C1 | Si1 | 1.841(4) |
| Si2 | O1 | 1.622(3) |
| O1 | Si2 | 1.622(3) |
| Si2 | O5 | 1.632(2) |
| O5 | Si2 | 1.632(2) |
| Si2 | O6 | 1.637(3) |
| O6 | Si2 | 1.637(3) |
| Si2 | C10 | 1.844(3) |
| C10 | Si2 | 1.844(3) |
| Si3 | O2 | 1.621(3) |
| O2 | Si3 | 1.621(3) |
| Si3 | O4 | 1.624(3) |
| O4 | Si3 | 1.624(3) |
| Si3 | C29 | 1.850(4) |
| C29 | Si3 | 1.850(4) |
| Si4 | O3 | 1.631(2) |
| O3 | Si4 | 1.631(2) |
| Si4 | O4 | 1.626(3) |
| O4 | Si4 | 1.626(3) |
| Si4 | O6 | 1.615(3) |
| O6 | Si4 | 1.615(3) |
| Si4 | C20 | 1.847(3) |
| C20 | Si4 | 1.847(3) |
| O7 | H7 | 0.841 |
| H7 | O7 | 0.841 |
| O7 | C28 | 1.284(5) |
| C28 | O7 | 1.284(5) |
| O8 | C28 | 1.266(5) |
| C28 | O8 | 1.266(5) |
| O9 | C37 | 1.251(5) |
| C37 | O9 | 1.251(5) |
| O11 | C18 | 1.238(5) |
| C18 | O11 | 1.238(5) |
| O12 | H12 | 0.841 |
| H12 | O12 | 0.841 |
| O12 | C18 | 1.306(5) |
| C18 | O12 | 1.306(5) |

| | | |
|---|---|---|
| C1 | H1A | 0.990 |
| H1A | C1 | 0.990 |
| C1 | H1B | 0.991 |
| H1B | C1 | 0.991 |
| C1 | C2 | 1.541(4) |
| C2 | C1 | 1.541(4) |
| C2 | H2A | 0.990 |
| H2A | C2 | 0.990 |
| C2 | H2B | 0.990 |
| H2B | C2 | 0.990 |
| C2 | C3 | 1.514(5) |
| C3 | C2 | 1.514(5) |
| C3 | C4 | 1.396(6) |
| C4 | C3 | 1.396(6) |
| C3 | C8 | 1.396(6) |
| C8 | C3 | 1.396(6) |
| C10 | H10A | 0.989 |
| H10A | C10 | 0.989 |
| C10 | H10B | 0.991 |
| H10B | C10 | 0.991 |
| C10 | C11 | 1.535(6) |
| C11 | C10 | 1.535(6) |
| C11 | H11A | 0.990 |
| H11A | C11 | 0.990 |
| C11 | H11B | 0.990 |
| H11B | C11 | 0.990 |
| C11 | C12 | 1.520(5) |
| C12 | C11 | 1.520(5) |
| C12 | C13 | 1.395(5) |
| C13 | C12 | 1.395(5) |
| C12 | C17 | 1.393(6) |
| C17 | C12 | 1.393(6) |
| C13 | H13A | 0.950 |
| H13A | C13 | 0.950 |
| C13 | C14 | 1.382(5) |
| C14 | C13 | 1.382(5) |
| C14 | H14A | 0.950 |
| H14A | C14 | 0.950 |
| C14 | C15 | 1.394(6) |
| C15 | C14 | 1.394(6) |
| C15 | C16 | 1.390(6) |
| C16 | C15 | 1.390(6) |
| C15 | C18 | 1.474(6) |
| C18 | C15 | 1.474(6) |
| C16 | H17A | 0.950 |
| H17A | C16 | 0.950 |

| | | |
|---|---|---|
| C16 | C17 | 1.371(6) |
| C17 | C16 | 1.371(6) |
| C17 | H16A | 0.950 |
| H16A | C17 | 0.950 |
| C20 | H20A | 0.989 |
| H20A | C20 | 0.989 |
| C20 | H20B | 0.990 |
| H20B | C20 | 0.990 |
| C20 | C21 | 1.550(5) |
| C21 | C20 | 1.550(5) |
| C21 | H21A | 0.990 |
| H21A | C21 | 0.990 |
| C21 | H21B | 0.990 |
| H21B | C21 | 0.990 |
| C21 | C22 | 1.524(6) |
| C22 | C21 | 1.524(6) |
| C22 | C23 | 1.392(6) |
| C23 | C22 | 1.392(6) |
| C22 | C27 | 1.400(6) |
| C27 | C22 | 1.400(6) |
| C23 | H23A | 0.950 |
| H23A | C23 | 0.950 |
| C23 | C24 | 1.388(6) |
| C24 | C23 | 1.388(6) |
| C24 | H24A | 0.951 |
| H24A | C24 | 0.951 |
| C24 | C25 | 1.395(6) |
| C25 | C24 | 1.395(6) |
| C25 | C26 | 1.392(6) |
| C26 | C25 | 1.392(6) |
| C25 | C28 | 1.486(6) |
| C28 | C25 | 1.486(6) |
| C26 | H26A | 0.950 |
| H26A | C26 | 0.950 |
| C26 | C27 | 1.375(6) |
| C27 | C26 | 1.375(6) |
| C27 | H27A | 0.950 |
| H27A | C27 | 0.950 |
| C29 | H29A | 0.991 |
| H29A | C29 | 0.991 |
| C29 | H29B | 0.990 |
| H29B | C29 | 0.990 |
| C29 | C30 | 1.543(5) |
| C30 | C29 | 1.543(5) |
| C30 | H30A | 0.991 |
| H30A | C30 | 0.991 |
| C30 | H30B | 0.990 |
| H30B | C30 | 0.990 |
| C30 | C31 | 1.496(6) |
| C31 | C30 | 1.496(6) |
| C31 | C32 | 1.408(7) |
| C32 | C31 | 1.408(7) |
| C31 | C36 | 1.389(6) |
| C36 | C31 | 1.389(6) |
| C32 | H32A | 0.950 |
| H32A | C32 | 0.950 |
| C32 | C33 | 1.383(7) |
| C33 | C32 | 1.383(7) |
| C33 | H33A | 0.949 |
| H33A | C33 | 0.949 |
| C33 | C34 | 1.399(6) |
| C34 | C33 | 1.399(6) |
| C34 | C35 | 1.390(7) |
| C35 | C34 | 1.390(7) |
| C34 | C37 | 1.466(6) |
| C37 | C34 | 1.466(6) |
| C35 | H35A | 0.950 |
| H35A | C35 | 0.950 |
| C35 | C36 | 1.381(6) |
| C36 | C35 | 1.381(6) |
| C36 | H36A | 0.949 |
| H36A | C36 | 0.949 |
| C37 | O10 | 1.314(5) |
| O10 | C37 | 1.314(5) |
| O13 | H13 | 0.840 |
| H13 | O13 | 0.840 |
| O13 | C9 | 1.287(5) |
| C9 | O13 | 1.287(5) |
| O14 | C9 | 1.267(5) |
| C9 | O14 | 1.267(5) |
| C4 | H4A | 0.951 |
| H4A | C4 | 0.951 |
| C4 | C5 | 1.377(7) |
| C5 | C4 | 1.377(7) |
| C5 | H5A | 0.951 |
| H5A | C5 | 0.951 |
| C5 | C6 | 1.397(6) |
| C6 | C5 | 1.397(6) |
| C6 | C7 | 1.393(6) |
| C7 | C6 | 1.393(6) |
| C6 | C9 | 1.477(6) |
| C9 | C6 | 1.477(6) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C7 | H7A | 0.950 | C53 | C52 | 1.52(1) |
| H7A | C7 | 0.950 | C53 | H53A | 0.990 |
| C7 | C8 | 1.387(7) | H53A | C53 | 0.990 |
| C8 | C7 | 1.387(7) | C53 | H53B | 0.989 |
| C8 | H8A | 0.950 | H53B | C53 | 0.989 |
| H8A | C8 | 0.950 | C53 | C54 | 1.56(1) |
| O10 | H10 | 0.840 | C54 | C53 | 1.56(1) |
| H10 | O10 | 0.840 | C54 | H54A | 0.990 |
| 14 | C52 | 1.458(9) | H54A | C54 | 0.990 |
| C52 | 14 | 1.458(9) | C54 | H54B | 0.991 |
| 14 | C55 | 1.407(9) | H54B | C54 | 0.991 |
| C55 | 14 | 1.407(9) | C54 | C55 | 1.50(1) |
| C52 | H52A | 0.989 | C55 | C54 | 1.50(1) |
| H52A | C52 | 0.989 | C55 | H55A | 0.990 |
| C52 | H52B | 0.990 | H55A | C55 | 0.990 |
| H52B | C52 | 0.990 | C55 | H55B | 0.990 |
| C52 | C53 | 1.52(1) | H55B | C55 | 0.990 |

## Table des angles de liaisons (°) :

| **Atome 1** | **Atome 2** | **Atome 3** | **Angle** | O2 | Si3 | O4 | 109.3(1) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O1 | Si1 | O2 | 108.2(1) | O4 | Si3 | O2 | 109.3(1) |
| O2 | Si1 | O1 | 108.2(1) | O2 | Si3 | C29 | 111.5(2) |
| O1 | Si1 | C1 | 109.4(2) | C29 | Si3 | O2 | 111.5(2) |
| C1 | Si1 | O1 | 109.4(2) | O2 | Si3 | O5 | 108.1(1) |
| O1 | Si1 | O3 | 108.5(1) | O5 | Si3 | O2 | 108.1(1) |
| O3 | Si1 | O1 | 108.5(1) | O4 | Si3 | C29 | 110.4(2) |
| O2 | Si1 | C1 | 109.3(2) | C29 | Si3 | O4 | 110.4(2) |
| C1 | Si1 | O2 | 109.3(2) | O4 | Si3 | O5 | 109.3(1) |
| O2 | Si1 | O3 | 110.0(1) | O5 | Si3 | O4 | 109.3(1) |
| O3 | Si1 | O2 | 110.0(1) | C29 | Si3 | O5 | 108.2(2) |
| C1 | Si1 | O3 | 111.3(2) | O5 | Si3 | C29 | 108.2(2) |
| O3 | Si1 | C1 | 111.3(2) | O3 | Si4 | O4 | 108.5(1) |
| O1 | Si2 | O5 | 108.3(1) | O4 | Si4 | O3 | 108.5(1) |
| O5 | Si2 | O1 | 108.3(1) | O3 | Si4 | O6 | 108.0(1) |
| O1 | Si2 | O6 | 107.7(1) | O6 | Si4 | O3 | 108.0(1) |
| O6 | Si2 | O1 | 107.7(1) | O3 | Si4 | C20 | 110.0(2) |
| O1 | Si2 | C10 | 110.0(2) | C20 | Si4 | O3 | 110.0(2) |
| C10 | Si2 | O1 | 110.0(2) | O4 | Si4 | O6 | 109.9(1) |
| O5 | Si2 | O6 | 109.2(1) | O6 | Si4 | O4 | 109.9(1) |
| O6 | Si2 | O5 | 109.2(1) | O4 | Si4 | C20 | 109.4(2) |
| O5 | Si2 | C10 | 110.9(2) | C20 | Si4 | O4 | 109.4(2) |
| C10 | Si2 | O5 | 110.9(2) | O6 | Si4 | C20 | 111.0(2) |
| O6 | Si2 | C10 | 110.7(2) | C20 | Si4 | O6 | 111.0(2) |
| C10 | Si2 | O6 | 110.7(2) | Si1 | O1 | Si2 | 165.3(2) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si2 | O1 | Si1 | 165.3(2) | C8 | C3 | C2 | 120.6(3) |
| Si1 | O2 | Si3 | 142.4(2) | C4 | C3 | C8 | 117.1(4) |
| Si3 | O2 | Si1 | 142.4(2) | C8 | C3 | C4 | 117.1(4) |
| Si4 | O3 | Si1 | 140.9(2) | C3 | C4 | H4A | 119.1 |
| Si1 | O3 | Si4 | 140.9(2) | H4A | C4 | C3 | 119.1 |
| Si3 | O4 | Si4 | 161.7(2) | C3 | C4 | C5 | 121.8(4) |
| Si4 | O4 | Si3 | 161.7(2) | C5 | C4 | C3 | 121.8(4) |
| Si2 | O5 | Si3 | 141.3(2) | H4A | C4 | C5 | 119.1 |
| Si3 | O5 | Si2 | 141.3(2) | C5 | C4 | H4A | 119.1 |
| Si2 | O6 | Si4 | 143.1(2) | C4 | C5 | H5A | 119.9 |
| Si4 | O6 | Si2 | 143.1(2) | H5A | C5 | C4 | 119.9 |
| H7 | O7 | C28 | 109.4 | C4 | C5 | C6 | 120.3(4) |
| C28 | O7 | H7 | 109.4 | C6 | C5 | C4 | 120.3(4) |
| H10 | O10 | C37 | 109.4 | H5A | C5 | C6 | 119.8 |
| C37 | O10 | H10 | 109.4 | C6 | C5 | H5A | 119.8 |
| H12 | O12 | C18 | 109.5 | C5 | C6 | C7 | 119.0(4) |
| C18 | O12 | H12 | 109.5 | C7 | C6 | C5 | 119.0(4) |
| H13 | O13 | C9 | 109.5 | C5 | C6 | C9 | 120.6(4) |
| C9 | O13 | H13 | 109.5 | C9 | C6 | C5 | 120.6(4) |
| Si1 | C1 | H1A | 109.1 | C7 | C6 | C9 | 120.3(4) |
| H1A | C1 | Si1 | 109.1 | C9 | C6 | C7 | 120.3(4) |
| Si1 | C1 | H1B | 109.1 | C6 | C7 | H7A | 120.1 |
| H1B | C1 | Si1 | 109.1 | H7A | C7 | C6 | 120.1 |
| Si1 | C1 | C2 | 112.6(3) | C6 | C7 | C8 | 119.8(4) |
| C2 | C1 | Si1 | 112.6(3) | C8 | C7 | C6 | 119.8(4) |
| H1A | C1 | H1B | 107.8 | H7A | C7 | C8 | 120.2 |
| H1B | C1 | H1A | 107.8 | C8 | C7 | H7A | 120.2 |
| H1A | C1 | C2 | 109.1 | C3 | C8 | C7 | 121.9(4) |
| C2 | C1 | H1A | 109.1 | C7 | C8 | C3 | 121.9(4) |
| H1B | C1 | C2 | 109.0 | C3 | C8 | H8A | 119.0 |
| C2 | C1 | H1B | 109.0 | H8A | C8 | C3 | 119.0 |
| C1 | C2 | H2A | 108.6 | C7 | C8 | H8A | 119.1 |
| H2A | C2 | C1 | 108.6 | H8A | C8 | C7 | 119.1 |
| C1 | C2 | H2B | 108.5 | O13 | C9 | O14 | 122.6(4) |
| H2B | C2 | C1 | 108.5 | O14 | C9 | O13 | 122.6(4) |
| C1 | C2 | C3 | 115.0(3) | O13 | C9 | C6 | 117.5(4) |
| C3 | C2 | C1 | 115.0(3) | C6 | C9 | O13 | 117.5(4) |
| H2A | C2 | H2B | 107.5 | O14 | C9 | C6 | 119.9(4) |
| H2B | C2 | H2A | 107.5 | C6 | C9 | O14 | 119.9(4) |
| H2A | C2 | C3 | 108.6 | Si2 | C10 | H10A | 109.6 |
| C3 | C2 | H2A | 108.6 | H10A | C10 | Si2 | 109.6 |
| H2B | C2 | C3 | 108.5 | Si2 | C10 | H10B | 109.6 |
| C3 | C2 | H2B | 108.5 | H10B | C10 | Si2 | 109.6 |
| C2 | C3 | C4 | 122.3(3) | Si2 | C10 | C11 | 110.2(3) |
| C4 | C3 | C2 | 122.3(3) | C11 | C10 | Si2 | 110.2(3) |
| C2 | C3 | C8 | 120.6(3) | H10A | C10 | H10B | 108.2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H10B | C10 | H10A | 108.2 | C17 | C16 | H17A | 120.0 |
| H10A | C10 | C11 | 109.6 | C12 | C17 | C16 | 121.5(4) |
| C11 | C10 | H10A | 109.6 | C16 | C17 | C12 | 121.5(4) |
| H10B | C10 | C11 | 109.6 | C12 | C17 | H16A | 119.3 |
| C11 | C10 | H10B | 109.6 | H16A | C17 | C12 | 119.3 |
| C10 | C11 | H11A | 107.7 | C16 | C17 | H16A | 119.3 |
| H11A | C11 | C10 | 107.7 | H16A | C17 | C16 | 119.3 |
| C10 | C11 | H11B | 107.7 | O11 | C18 | O12 | 122.1(4) |
| H11B | C11 | C10 | 107.7 | O12 | C18 | O11 | 122.1(4) |
| C10 | C11 | C12 | 118.4(3) | O11 | C18 | C15 | 121.3(4) |
| C12 | C11 | C10 | 118.4(3) | C15 | C18 | O11 | 121.3(4) |
| H11A | C11 | H11B | 107.0 | O12 | C18 | C15 | 116.6(3) |
| H11B | C11 | H11A | 107.0 | C15 | C18 | O12 | 116.6(3) |
| H11A | C11 | C12 | 107.7 | Si4 | C20 | H20A | 107.9 |
| C12 | C11 | H11A | 107.7 | H20A | C20 | Si4 | 107.9 |
| H11B | C11 | C12 | 107.8 | Si4 | C20 | H20B | 107.8 |
| C12 | C11 | H11B | 107.8 | H20B | C20 | Si4 | 107.8 |
| C11 | C12 | C13 | 124.6(3) | Si4 | C20 | C21 | 117.9(3) |
| C13 | C12 | C11 | 124.6(3) | C21 | C20 | Si4 | 117.9(3) |
| C11 | C12 | C17 | 117.2(4) | H20A | C20 | H20B | 107.2 |
| C17 | C12 | C11 | 117.2(4) | H20B | C20 | H20A | 107.2 |
| C13 | C12 | C17 | 118.2(4) | H20A | C20 | C21 | 107.8 |
| C17 | C12 | C13 | 118.2(4) | C21 | C20 | H20A | 107.8 |
| C12 | C13 | H13A | 119.6 | H20B | C20 | C21 | 107.8 |
| H13A | C13 | C12 | 119.6 | C21 | C20 | H20B | 107.8 |
| C12 | C13 | C14 | 120.9(3) | C20 | C21 | H21A | 108.7 |
| C14 | C13 | C12 | 120.9(3) | H21A | C21 | C20 | 108.7 |
| H13A | C13 | C14 | 119.5 | C20 | C21 | H21B | 108.8 |
| C14 | C13 | H13A | 119.5 | H21B | C21 | C20 | 108.8 |
| C13 | C14 | H14A | 120.1 | C20 | C21 | C22 | 113.7(3) |
| H14A | C14 | C13 | 120.1 | C22 | C21 | C20 | 113.7(3) |
| C13 | C14 | C15 | 119.9(3) | H21A | C21 | H21B | 107.6 |
| C15 | C14 | C13 | 119.9(3) | H21B | C21 | H21A | 107.6 |
| H14A | C14 | C15 | 120.0 | H21A | C21 | C22 | 108.9 |
| C15 | C14 | H14A | 120.0 | C22 | C21 | H21A | 108.9 |
| C14 | C15 | C16 | 119.5(3) | H21B | C21 | C22 | 108.9 |
| C16 | C15 | C14 | 119.5(3) | C22 | C21 | H21B | 108.9 |
| C14 | C15 | C18 | 122.4(3) | C21 | C22 | C23 | 121.3(3) |
| C18 | C15 | C14 | 122.4(3) | C23 | C22 | C21 | 121.3(3) |
| C16 | C15 | C18 | 118.1(3) | C21 | C22 | C27 | 120.8(3) |
| C18 | C15 | C16 | 118.1(3) | C27 | C22 | C21 | 120.8(3) |
| C15 | C16 | H17A | 120.0 | C23 | C22 | C27 | 117.8(4) |
| H17A | C16 | C15 | 120.0 | C27 | C22 | C23 | 117.8(4) |
| C15 | C16 | C17 | 120.0(4) | C22 | C23 | H23A | 119.3 |
| C17 | C16 | C15 | 120.0(4) | H23A | C23 | C22 | 119.3 |
| H17A | C16 | C17 | 120.0 | C22 | C23 | C24 | 121.4(4) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C24 | C23 | C22 | 121.4(4) | H30A | C30 | C29 | 108.8 |
| H23A | C23 | C24 | 119.3 | C29 | C30 | H30B | 108.8 |
| C24 | C23 | H23A | 119.3 | H30B | C30 | C29 | 108.8 |
| C23 | C24 | H24A | 120.1 | C29 | C30 | C31 | 114.0(3) |
| H24A | C24 | C23 | 120.1 | C31 | C30 | C29 | 114.0(3) |
| C23 | C24 | C25 | 119.9(4) | H30A | C30 | H30B | 107.6 |
| C25 | C24 | C23 | 119.9(4) | H30B | C30 | H30A | 107.6 |
| H24A | C24 | C25 | 120.0 | H30A | C30 | C31 | 108.7 |
| C25 | C24 | H24A | 120.0 | C31 | C30 | H30A | 108.7 |
| C24 | C25 | C26 | 119.1(4) | H30B | C30 | C31 | 108.8 |
| C26 | C25 | C24 | 119.1(4) | C31 | C30 | H30B | 108.8 |
| C24 | C25 | C28 | 120.4(3) | C30 | C31 | C32 | 120.4(4) |
| C28 | C25 | C24 | 120.4(3) | C32 | C31 | C30 | 120.4(4) |
| C26 | C25 | C28 | 120.5(3) | C30 | C31 | C36 | 122.3(4) |
| C28 | C25 | C26 | 120.5(3) | C36 | C31 | C30 | 122.3(4) |
| C25 | C26 | H26A | 119.7 | C32 | C31 | C36 | 117.3(4) |
| H26A | C26 | C25 | 119.7 | C36 | C31 | C32 | 117.3(4) |
| C25 | C26 | C27 | 120.5(4) | C31 | C32 | H32A | 119.2 |
| C27 | C26 | C25 | 120.5(4) | H32A | C32 | C31 | 119.2 |
| H26A | C26 | C27 | 119.8 | C31 | C32 | C33 | 121.7(4) |
| C27 | C26 | H26A | 119.8 | C33 | C32 | C31 | 121.7(4) |
| C22 | C27 | C26 | 121.2(4) | H32A | C32 | C33 | 119.1 |
| C26 | C27 | C22 | 121.2(4) | C33 | C32 | H32A | 119.1 |
| C22 | C27 | H27A | 119.4 | C32 | C33 | H33A | 120.3 |
| H27A | C27 | C22 | 119.4 | H33A | C33 | C32 | 120.3 |
| C26 | C27 | H27A | 119.3 | C32 | C33 | C34 | 119.6(4) |
| H27A | C27 | C26 | 119.3 | C34 | C33 | C32 | 119.6(4) |
| O7 | C28 | O8 | 122.0(4) | H33A | C33 | C34 | 120.1 |
| O8 | C28 | O7 | 122.0(4) | C34 | C33 | H33A | 120.1 |
| O7 | C28 | C25 | 118.7(4) | C33 | C34 | C35 | 119.3(4) |
| C25 | C28 | O7 | 118.7(4) | C35 | C34 | C33 | 119.3(4) |
| O8 | C28 | C25 | 119.3(4) | C33 | C34 | C37 | 119.6(4) |
| C25 | C28 | O8 | 119.3(4) | C37 | C34 | C33 | 119.6(4) |
| Si3 | C29 | H29A | 107.9 | C35 | C34 | C37 | 121.1(3) |
| H29A | C29 | Si3 | 107.9 | C37 | C34 | C35 | 121.1(3) |
| Si3 | C29 | H29B | 107.9 | C34 | C35 | H35A | 119.8 |
| H29B | C29 | Si3 | 107.9 | H35A | C35 | C34 | 119.8 |
| Si3 | C29 | C30 | 117.6(3) | C34 | C35 | C36 | 120.3(4) |
| C30 | C29 | Si3 | 117.6(3) | C36 | C35 | C34 | 120.3(4) |
| H29A | C29 | H29B | 107.2 | H35A | C35 | C36 | 119.9 |
| H29B | C29 | H29A | 107.2 | C36 | C35 | H35A | 119.9 |
| H29A | C29 | C30 | 107.9 | C31 | C36 | C35 | 121.8(4) |
| C30 | C29 | H29A | 107.9 | C35 | C36 | C31 | 121.8(4) |
| H29B | C29 | C30 | 107.9 | C31 | C36 | H36A | 119.1 |
| C30 | C29 | H29B | 107.9 | H36A | C36 | C31 | 119.1 |
| C29 | C30 | H30A | 108.8 | C35 | C36 | H36A | 119.1 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H36A | C36 | C35 | 119.1 | O6 | Si4 | O3 | 108.0(1) |
| O9 | C37 | O10 | 122.2(4) | O3 | Si4 | C20 | 110.0(2) |
| O10 | C37 | O9 | 122.2(4) | C20 | Si4 | O3 | 110.0(2) |
| O9 | C37 | C34 | 122.7(4) | O4 | Si4 | O6 | 109.9(1) |
| C34 | C37 | O9 | 122.7(4) | O6 | Si4 | O4 | 109.9(1) |
| O10 | C37 | C34 | 115.1(3) | O4 | Si4 | C20 | 109.4(2) |
| C34 | C37 | O10 | 115.1(3) | C20 | Si4 | O4 | 109.4(2) |
| O3 | Si1 | O1 | 108.5(1) | O6 | Si4 | C20 | 111.0(2) |
| O1 | Si1 | O3 | 108.5(1) | C20 | Si4 | O6 | 111.0(2) |
| O3 | Si1 | O2 | 110.0(1) | Si1 | O1 | Si2 | 165.3(2) |
| O2 | Si1 | O3 | 110.0(1) | Si2 | O1 | Si1 | 165.3(2) |
| O3 | Si1 | C1 | 111.3(2) | Si1 | O2 | Si3 | 142.4(2) |
| C1 | Si1 | O3 | 111.3(2) | Si3 | O2 | Si1 | 142.4(2) |
| O1 | Si1 | O2 | 108.2(1) | Si1 | O3 | Si4 | 140.9(2) |
| O2 | Si1 | O1 | 108.2(1) | Si4 | O3 | Si1 | 140.9(2) |
| O1 | Si1 | C1 | 109.4(2) | Si3 | O4 | Si4 | 161.7(2) |
| C1 | Si1 | O1 | 109.4(2) | Si4 | O4 | Si3 | 161.7(2) |
| O2 | Si1 | C1 | 109.3(2) | Si3 | O5 | Si2 | 141.3(2) |
| C1 | Si1 | O2 | 109.3(2) | Si2 | O5 | Si3 | 141.3(2) |
| O1 | Si2 | O5 | 108.3(1) | Si2 | O6 | Si4 | 143.1(2) |
| O5 | Si2 | O1 | 108.3(1) | Si4 | O6 | Si2 | 143.1(2) |
| O1 | Si2 | O6 | 107.7(1) | H7 | O7 | C28 | 109.4 |
| O6 | Si2 | O1 | 107.7(1) | C28 | O7 | H7 | 109.4 |
| O1 | Si2 | C10 | 110.0(2) | H12 | O12 | C18 | 109.5 |
| C10 | Si2 | O1 | 110.0(2) | C18 | O12 | H12 | 109.5 |
| O5 | Si2 | O6 | 109.2(1) | Si1 | C1 | H1A | 109.1 |
| O6 | Si2 | O5 | 109.2(1) | H1A | C1 | Si1 | 109.1 |
| O5 | Si2 | C10 | 110.9(2) | Si1 | C1 | H1B | 109.1 |
| C10 | Si2 | O5 | 110.9(2) | H1B | C1 | Si1 | 109.1 |
| O6 | Si2 | C10 | 110.7(2) | Si1 | C1 | C2 | 112.6(3) |
| C10 | Si2 | O6 | 110.7(2) | C2 | C1 | Si1 | 112.6(3) |
| O5 | Si3 | O2 | 108.1(1) | H1A | C1 | H1B | 107.8 |
| O2 | Si3 | O5 | 108.1(1) | H1B | C1 | H1A | 107.8 |
| O5 | Si3 | O4 | 109.3(1) | H1A | C1 | C2 | 109.1 |
| O4 | Si3 | O5 | 109.3(1) | C2 | C1 | H1A | 109.1 |
| O5 | Si3 | C29 | 108.2(2) | H1B | C1 | C2 | 109.0 |
| C29 | Si3 | O5 | 108.2(2) | C2 | C1 | H1B | 109.0 |
| O2 | Si3 | O4 | 109.3(1) | C1 | C2 | H2A | 108.6 |
| O4 | Si3 | O2 | 109.3(1) | H2A | C2 | C1 | 108.6 |
| O2 | Si3 | C29 | 111.5(2) | C1 | C2 | H2B | 108.5 |
| C29 | Si3 | O2 | 111.5(2) | H2B | C2 | C1 | 108.5 |
| O4 | Si3 | C29 | 110.4(2) | C1 | C2 | C3 | 115.0(3) |
| C29 | Si3 | O4 | 110.4(2) | C3 | C2 | C1 | 115.0(3) |
| O3 | Si4 | O4 | 108.5(1) | H2A | C2 | H2B | 107.5 |
| O4 | Si4 | O3 | 108.5(1) | H2B | C2 | H2A | 107.5 |
| O3 | Si4 | O6 | 108.0(1) | H2A | C2 | C3 | 108.6 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C3 | C2 | H2A | 108.6 | H14A | C14 | C13 | 120.1 |
| H2B | C2 | C3 | 108.5 | C13 | C14 | C15 | 119.9(3) |
| C3 | C2 | H2B | 108.5 | C15 | C14 | C13 | 119.9(3) |
| C2 | C3 | C4 | 122.3(3) | H14A | C14 | C15 | 120.0 |
| C4 | C3 | C2 | 122.3(3) | C15 | C14 | H14A | 120.0 |
| C2 | C3 | C8 | 120.6(3) | C14 | C15 | C16 | 119.5(3) |
| C8 | C3 | C2 | 120.6(3) | C16 | C15 | C14 | 119.5(3) |
| C4 | C3 | C8 | 117.1(4) | C14 | C15 | C18 | 122.4(3) |
| C8 | C3 | C4 | 117.1(4) | C18 | C15 | C14 | 122.4(3) |
| Si2 | C10 | H10A | 109.6 | C16 | C15 | C18 | 118.1(3) |
| H10A | C10 | Si2 | 109.6 | C18 | C15 | C16 | 118.1(3) |
| Si2 | C10 | H10B | 109.6 | C15 | C16 | H17A | 120.0 |
| H10B | C10 | Si2 | 109.6 | H17A | C16 | C15 | 120.0 |
| Si2 | C10 | C11 | 110.2(3) | C15 | C16 | C17 | 120.0(4) |
| C11 | C10 | Si2 | 110.2(3) | C17 | C16 | C15 | 120.0(4) |
| H10A | C10 | H10B | 108.2 | H17A | C16 | C17 | 120.0 |
| H10B | C10 | H10A | 108.2 | C17 | C16 | H17A | 120.0 |
| H10A | C10 | C11 | 109.6 | C12 | C17 | C16 | 121.5(4) |
| C11 | C10 | H10A | 109.6 | C16 | C17 | C12 | 121.5(4) |
| H10B | C10 | C11 | 109.6 | C12 | C17 | H16A | 119.3 |
| C11 | C10 | H10B | 109.6 | H16A | C17 | C12 | 119.3 |
| C10 | C11 | H11A | 107.7 | C16 | C17 | H16A | 119.3 |
| H11A | C11 | C10 | 107.7 | H16A | C17 | C16 | 119.3 |
| C10 | C11 | H11B | 107.7 | O11 | C18 | O12 | 122.1(4) |
| H11B | C11 | C10 | 107.7 | O12 | C18 | O11 | 122.1(4) |
| C10 | C11 | C12 | 118.4(3) | O11 | C18 | C15 | 121.3(4) |
| C12 | C11 | C10 | 118.4(3) | C15 | C18 | O11 | 121.3(4) |
| H11A | C11 | H11B | 107.0 | O12 | C18 | C15 | 116.6(3) |
| H11B | C11 | H11A | 107.0 | C15 | C18 | O12 | 116.6(3) |
| H11A | C11 | C12 | 107.7 | Si4 | C20 | H20A | 107.9 |
| C12 | C11 | H11A | 107.7 | H20A | C20 | Si4 | 107.9 |
| H11B | C11 | C12 | 107.8 | Si4 | C20 | H20B | 107.8 |
| C12 | C11 | H11B | 107.8 | H20B | C20 | Si4 | 107.8 |
| C11 | C12 | C13 | 124.6(3) | Si4 | C20 | C21 | 117.9(3) |
| C13 | C12 | C11 | 124.6(3) | C21 | C20 | Si4 | 117.9(3) |
| C11 | C12 | C17 | 117.2(4) | H20A | C20 | H20B | 107.2 |
| C17 | C12 | C11 | 117.2(4) | H20B | C20 | H20A | 107.2 |
| C13 | C12 | C17 | 118.2(4) | H20A | C20 | C21 | 107.8 |
| C17 | C12 | C13 | 118.2(4) | C21 | C20 | H20A | 107.8 |
| C12 | C13 | H13A | 119.6 | H20B | C20 | C21 | 107.8 |
| H13A | C13 | C12 | 119.6 | C21 | C20 | H20B | 107.8 |
| C12 | C13 | C14 | 120.9(3) | C20 | C21 | H21A | 108.7 |
| C14 | C13 | C12 | 120.9(3) | H21A | C21 | C20 | 108.7 |
| H13A | C13 | C14 | 119.5 | C20 | C21 | H21B | 108.8 |
| C14 | C13 | H13A | 119.5 | H21B | C21 | C20 | 108.8 |
| C13 | C14 | H14A | 120.1 | C20 | C21 | C22 | 113.7(3) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C22 | C21 | C20 | 113.7(3) | C25 | C28 | O7 | 118.7(4) |
| H21A | C21 | H21B | 107.6 | O8 | C28 | C25 | 119.3(4) |
| H21B | C21 | H21A | 107.6 | C25 | C28 | O8 | 119.3(4) |
| H21A | C21 | C22 | 108.9 | Si3 | C29 | H29A | 107.9 |
| C22 | C21 | H21A | 108.9 | H29A | C29 | Si3 | 107.9 |
| H21B | C21 | C22 | 108.9 | Si3 | C29 | H29B | 107.9 |
| C22 | C21 | H21B | 108.9 | H29B | C29 | Si3 | 107.9 |
| C21 | C22 | C23 | 121.3(3) | Si3 | C29 | C30 | 117.6(3) |
| C23 | C22 | C21 | 121.3(3) | C30 | C29 | Si3 | 117.6(3) |
| C21 | C22 | C27 | 120.8(3) | H29A | C29 | H29B | 107.2 |
| C27 | C22 | C21 | 120.8(3) | H29B | C29 | H29A | 107.2 |
| C23 | C22 | C27 | 117.8(4) | H29A | C29 | C30 | 107.9 |
| C27 | C22 | C23 | 117.8(4) | C30 | C29 | H29A | 107.9 |
| C22 | C23 | H23A | 119.3 | H29B | C29 | C30 | 107.9 |
| H23A | C23 | C22 | 119.3 | C30 | C29 | H29B | 107.9 |
| C22 | C23 | C24 | 121.4(4) | C29 | C30 | H30A | 108.8 |
| C24 | C23 | C22 | 121.4(4) | H30A | C30 | C29 | 108.8 |
| H23A | C23 | C24 | 119.3 | C29 | C30 | H30B | 108.8 |
| C24 | C23 | H23A | 119.3 | H30B | C30 | C29 | 108.8 |
| C23 | C24 | H24A | 120.1 | C29 | C30 | C31 | 114.0(3) |
| H24A | C24 | C23 | 120.1 | C31 | C30 | C29 | 114.0(3) |
| C23 | C24 | C25 | 119.9(4) | H30A | C30 | H30B | 107.6 |
| C25 | C24 | C23 | 119.9(4) | H30B | C30 | H30A | 107.6 |
| H24A | C24 | C25 | 120.0 | H30A | C30 | C31 | 108.7 |
| C25 | C24 | H24A | 120.0 | C31 | C30 | H30A | 108.7 |
| C24 | C25 | C26 | 119.1(4) | H30B | C30 | C31 | 108.8 |
| C26 | C25 | C24 | 119.1(4) | C31 | C30 | H30B | 108.8 |
| C24 | C25 | C28 | 120.4(3) | C30 | C31 | C32 | 120.4(4) |
| C28 | C25 | C24 | 120.4(3) | C32 | C31 | C30 | 120.4(4) |
| C26 | C25 | C28 | 120.5(3) | C30 | C31 | C36 | 122.3(4) |
| C28 | C25 | C26 | 120.5(3) | C36 | C31 | C30 | 122.3(4) |
| C25 | C26 | H26A | 119.7 | C32 | C31 | C36 | 117.3(4) |
| H26A | C26 | C25 | 119.7 | C36 | C31 | C32 | 117.3(4) |
| C25 | C26 | C27 | 120.5(4) | C31 | C32 | H32A | 119.2 |
| C27 | C26 | C25 | 120.5(4) | H32A | C32 | C31 | 119.2 |
| H26A | C26 | C27 | 119.8 | C31 | C32 | C33 | 121.7(4) |
| C27 | C26 | H26A | 119.8 | C33 | C32 | C31 | 121.7(4) |
| C22 | C27 | C26 | 121.2(4) | H32A | C32 | C33 | 119.1 |
| C26 | C27 | C22 | 121.2(4) | C33 | C32 | H32A | 119.1 |
| C22 | C27 | H27A | 119.4 | C32 | C33 | H33A | 120.3 |
| H27A | C27 | C22 | 119.4 | H33A | C33 | C32 | 120.3 |
| C26 | C27 | H27A | 119.3 | C32 | C33 | C34 | 119.6(4) |
| H27A | C27 | C26 | 119.3 | C34 | C33 | C32 | 119.6(4) |
| O7 | C28 | O8 | 122.0(4) | H33A | C33 | C34 | 120.1 |
| O8 | C28 | O7 | 122.0(4) | C34 | C33 | H33A | 120.1 |
| O7 | C28 | C25 | 118.7(4) | C33 | C34 | C35 | 119.3(4) |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C35 | C34 | C33 | 119.3(4) | C8 | C7 | C6 | 119.8(4) |
| C33 | C34 | C37 | 119.6(4) | H7A | C7 | C8 | 120.2 |
| C37 | C34 | C33 | 119.6(4) | C8 | C7 | H7A | 120.2 |
| C35 | C34 | C37 | 121.1(3) | C3 | C8 | C7 | 121.9(4) |
| C37 | C34 | C35 | 121.1(3) | C7 | C8 | C3 | 121.9(4) |
| C34 | C35 | H35A | 119.8 | C3 | C8 | H8A | 119.0 |
| H35A | C35 | C34 | 119.8 | H8A | C8 | C3 | 119.0 |
| C34 | C35 | C36 | 120.3(4) | C7 | C8 | H8A | 119.1 |
| C36 | C35 | C34 | 120.3(4) | H8A | C8 | C7 | 119.1 |
| H35A | C35 | C36 | 119.9 | O13 | C9 | O14 | 122.6(4) |
| C36 | C35 | H35A | 119.9 | O14 | C9 | O13 | 122.6(4) |
| C31 | C36 | C35 | 121.8(4) | O13 | C9 | C6 | 117.5(4) |
| C35 | C36 | C31 | 121.8(4) | C6 | C9 | O13 | 117.5(4) |
| C31 | C36 | H36A | 119.1 | O14 | C9 | C6 | 119.9(4) |
| H36A | C36 | C31 | 119.1 | C6 | C9 | O14 | 119.9(4) |
| C35 | C36 | H36A | 119.1 | C37 | O10 | H10 | 109.4 |
| H36A | C36 | C35 | 119.1 | H10 | O10 | C37 | 109.4 |
| O9 | C37 | C34 | 122.7(4) | C52 | 14 | C55 | 103.6(6) |
| C34 | C37 | O9 | 122.7(4) | C55 | 14 | C52 | 103.6(6) |
| O9 | C37 | O10 | 122.2(4) | 14 | C52 | H52A | 110.7 |
| O10 | C37 | O9 | 122.2(4) | H52A | C52 | 14 | 110.7 |
| C34 | C37 | O10 | 115.1(3) | 14 | C52 | H52B | 110.7 |
| O10 | C37 | C34 | 115.1(3) | H52B | C52 | 14 | 110.7 |
| H13 | O13 | C9 | 109.5 | 14 | C52 | C53 | 105.0(6) |
| C9 | O13 | H13 | 109.5 | C53 | C52 | 14 | 105.0(6) |
| C3 | C4 | H4A | 119.1 | H52A | C52 | H52B | 108.9 |
| H4A | C4 | C3 | 119.1 | H52B | C52 | H52A | 108.9 |
| C3 | C4 | C5 | 121.8(4) | H52A | C52 | C53 | 110.7 |
| C5 | C4 | C3 | 121.8(4) | C53 | C52 | H52A | 110.7 |
| H4A | C4 | C5 | 119.1 | H52B | C52 | C53 | 110.6 |
| C5 | C4 | H4A | 119.1 | C53 | C52 | H52B | 110.6 |
| C4 | C5 | H5A | 119.9 | C52 | C53 | H53A | 111.1 |
| H5A | C5 | C4 | 119.9 | H53A | C53 | C52 | 111.1 |
| C4 | C5 | C6 | 120.3(4) | C52 | C53 | H53B | 111.1 |
| C6 | C5 | C4 | 120.3(4) | H53B | C53 | C52 | 111.1 |
| H5A | C5 | C6 | 119.8 | C52 | C53 | C54 | 103.2(6) |
| C6 | C5 | H5A | 119.8 | C54 | C53 | C52 | 103.2(6) |
| C5 | C6 | C7 | 119.0(4) | H53A | C53 | H53B | 109.1 |
| C7 | C6 | C5 | 119.0(4) | H53B | C53 | H53A | 109.1 |
| C5 | C6 | C9 | 120.6(4) | H53A | C53 | C54 | 111.1 |
| C9 | C6 | C5 | 120.6(4) | C54 | C53 | H53A | 111.1 |
| C7 | C6 | C9 | 120.3(4) | H53B | C53 | C54 | 111.2 |
| C9 | C6 | C7 | 120.3(4) | C54 | C53 | H53B | 111.2 |
| C6 | C7 | H7A | 120.1 | C53 | C54 | H54A | 111.1 |
| H7A | C7 | C6 | 120.1 | H54A | C54 | C53 | 111.1 |
| C6 | C7 | C8 | 119.8(4) | C53 | C54 | H54B | 111.1 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| H54B | C54 | C53 | 111.1 |
| C53 | C54 | C55 | 103.3(6) |
| C55 | C54 | C53 | 103.3(6) |
| H54A | C54 | H54B | 109.1 |
| H54B | C54 | H54A | 109.1 |
| H54A | C54 | C55 | 111.1 |
| C55 | C54 | H54A | 111.1 |
| H54B | C54 | C55 | 111.0 |
| C55 | C54 | H54B | 111.0 |
| 14 | C55 | C54 | 107.6(6) |
| C54 | C55 | 14 | 107.6(6) |
| 14 | C55 | H55A | 110.2 |
| H55A | C55 | 14 | 110.2 |
| 14 | C55 | H55B | 110.2 |
| H55B | C55 | 14 | 110.2 |
| C54 | C55 | H55A | 110.2 |
| H55A | C55 | C54 | 110.2 |
| C54 | C55 | H55B | 110.2 |
| H55B | C55 | C54 | 110.2 |
| H55A | C55 | H55B | 108.5 |
| H55B | C55 | H55A | 108.5 |

# ANNEXE B :

# Caractériasations des molécules

## 1) Octa-(p-carboxaldéhyde styryl) POSS :

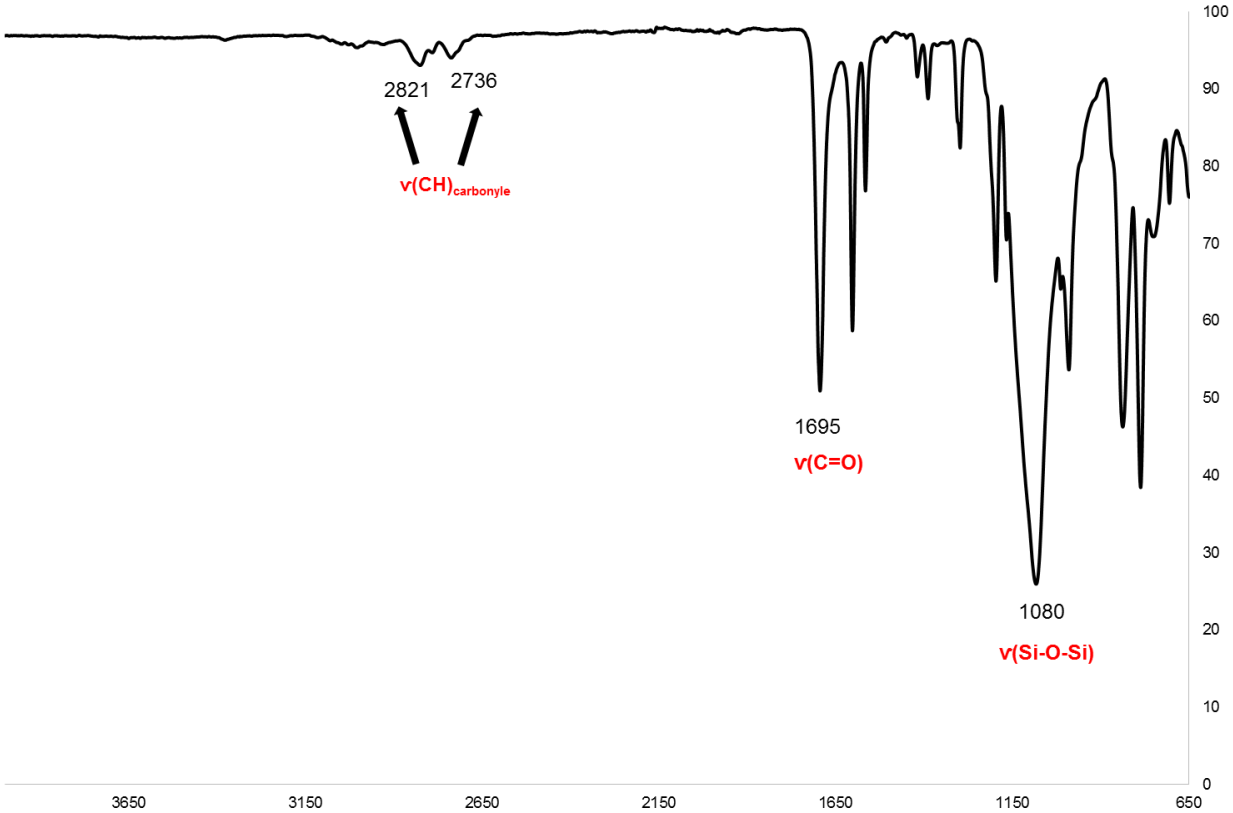



*Figure 39 : Spectre infrarouge de l'octa(p-carboxaldéhyde styryl) POSS.*

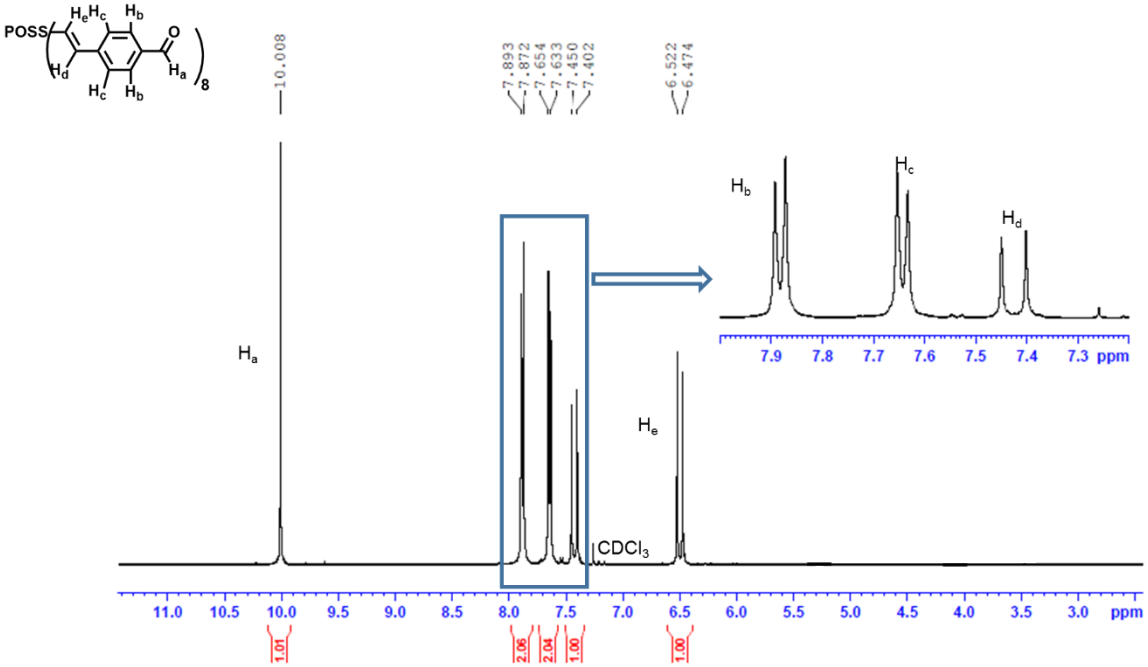



*Figure 40 : Spectre RMN $^1H$ dans le $CDCl_3$ de l'octa(p-carboxaldéhyde styryl) POSS.*

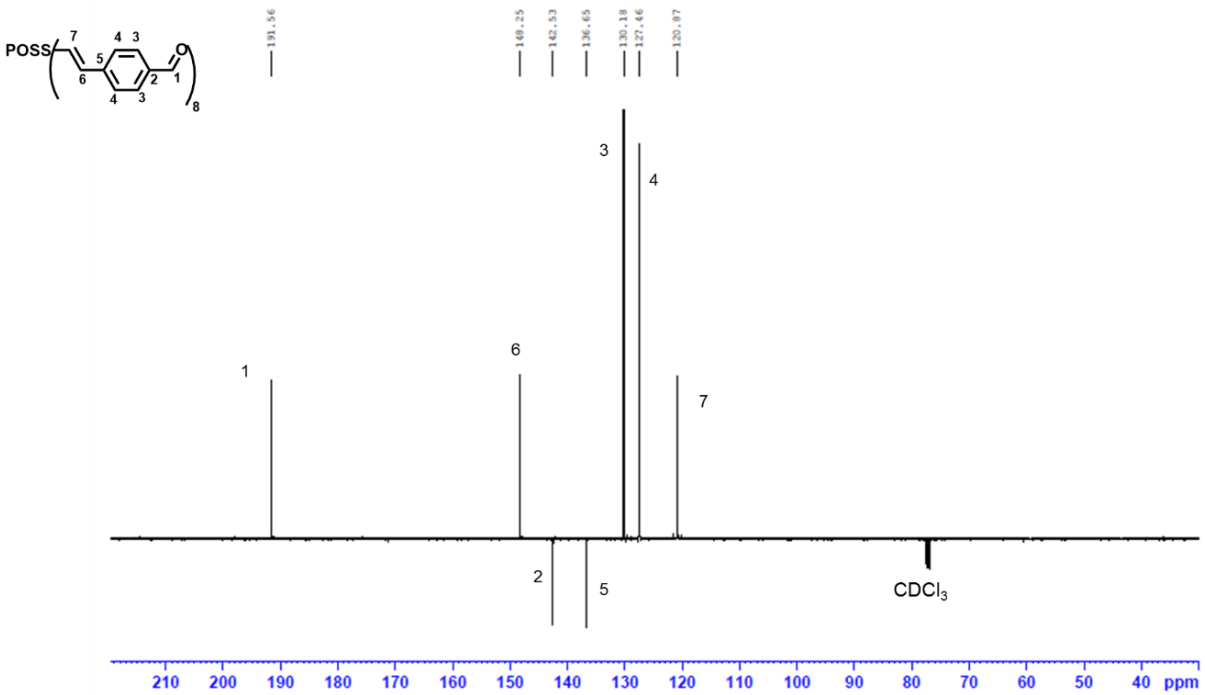



*Figure 41 :* *Spectre RMN $^{13}C$ dans le $CDCl_3$ de l'octa(p-carboxaldéhyde styryl) POSS.*

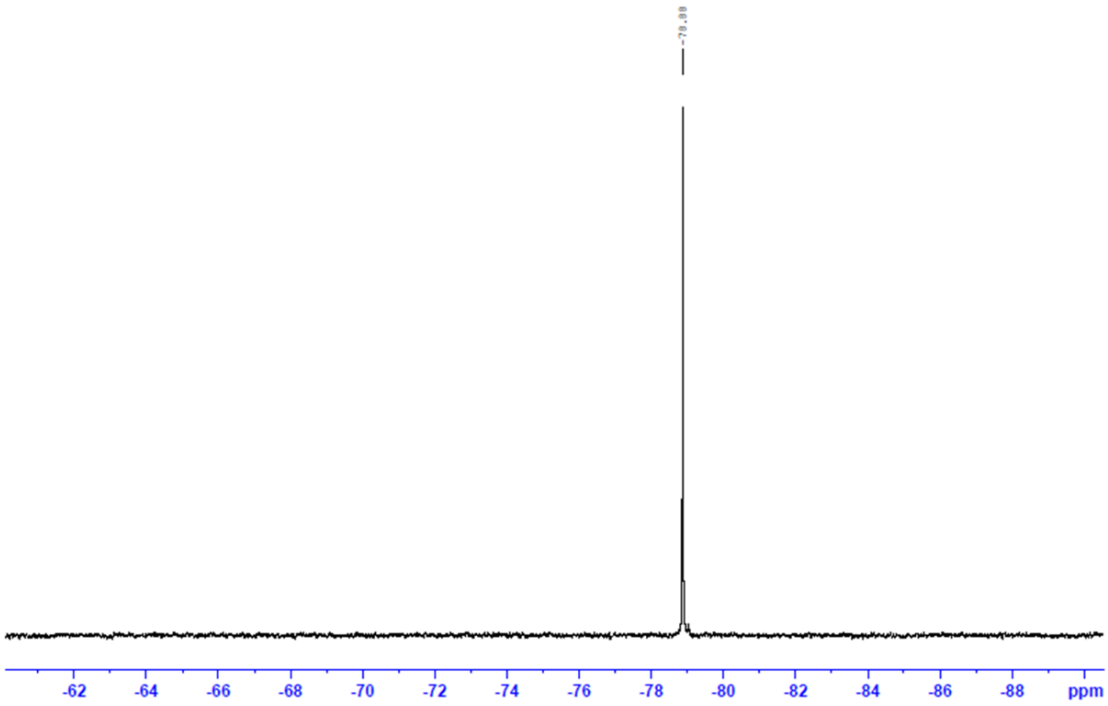



*Figure 42 :* *Spectre RMN $^{29}Si$ dans le $CDCl_3$ de l'octa(p-carboxaldéhyde styryl) POSS.*

## 2) Octa-[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS

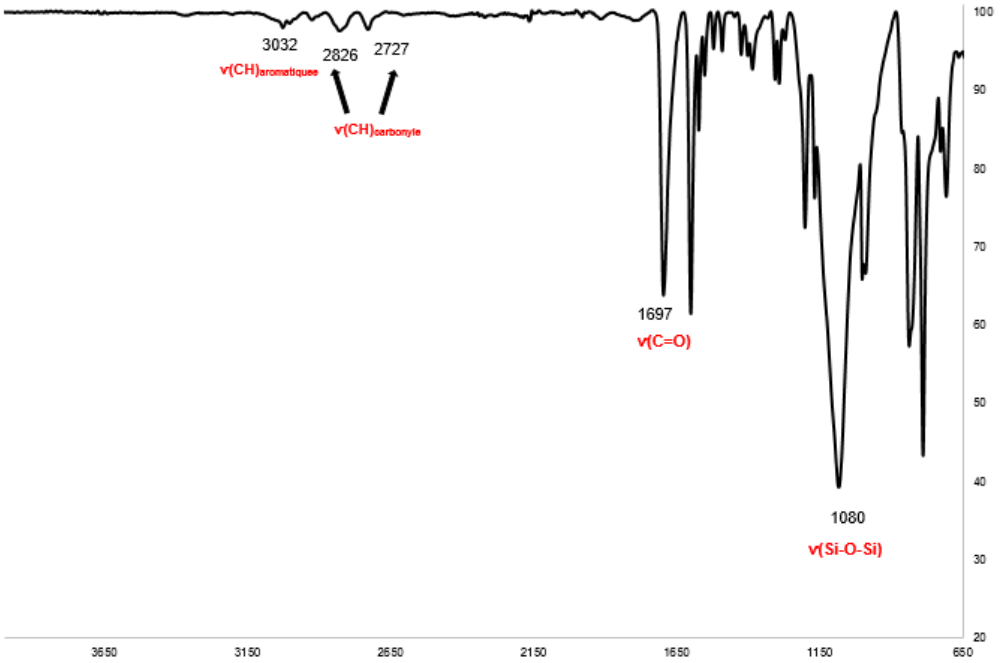



*Figure 43 : Spectre infrarouge de l'octa[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

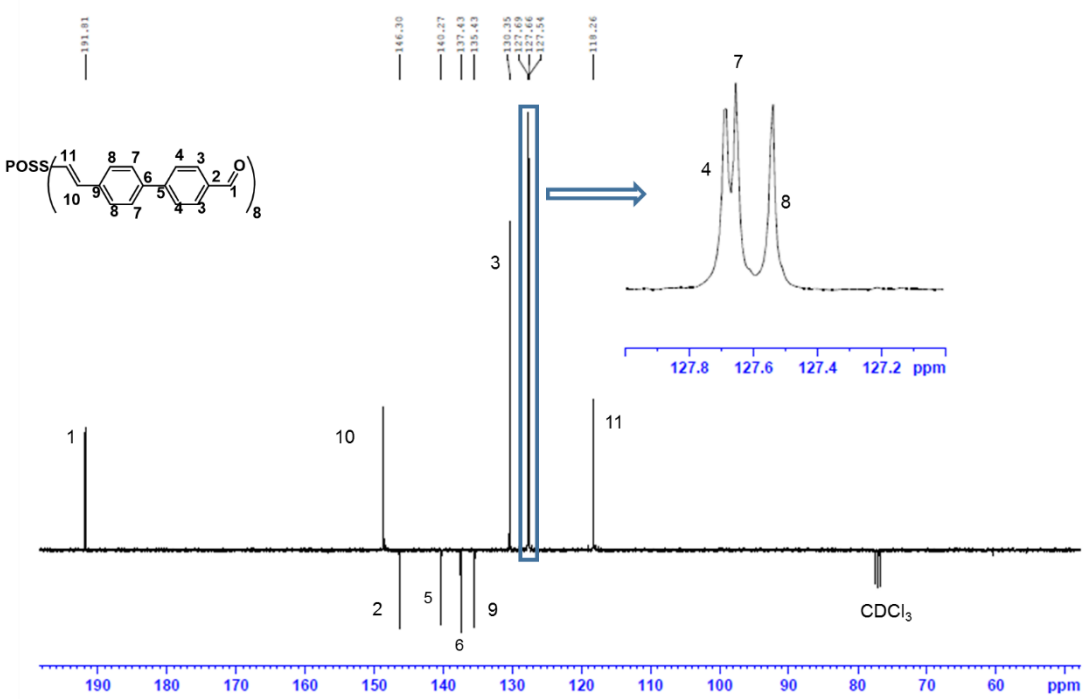



*Figure 44 :Spectre RMN 1H dans le $CDCl_3$ de l'octa[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

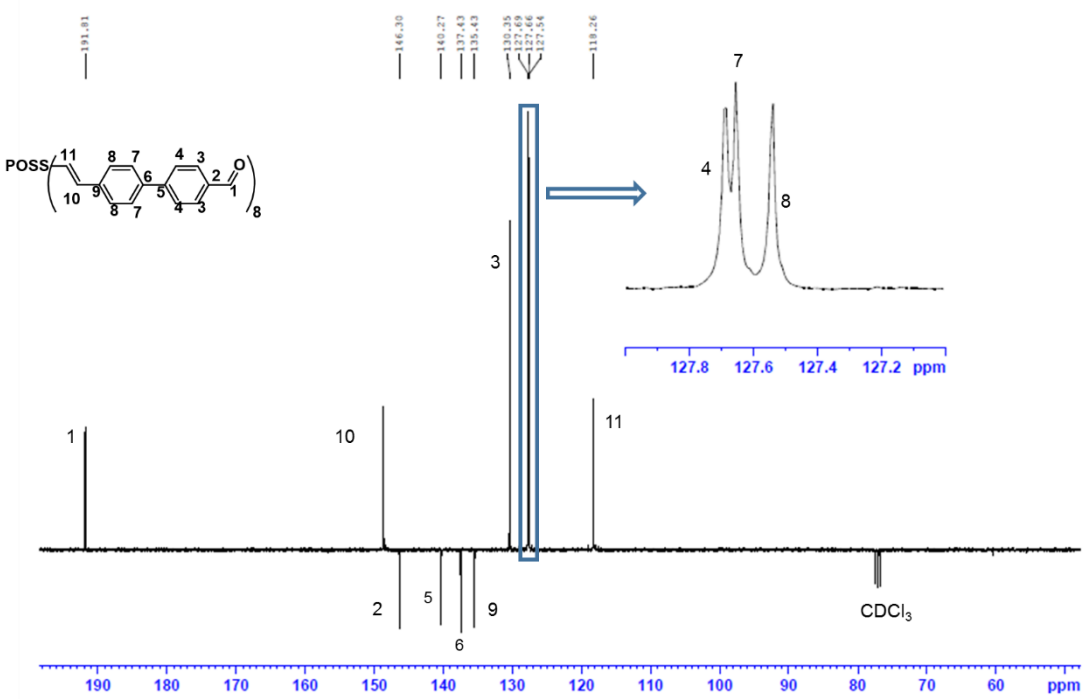



*Figure 45 : Spectre RMN $^{13}C$ dans le $CDCl_3$ de l'octa[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

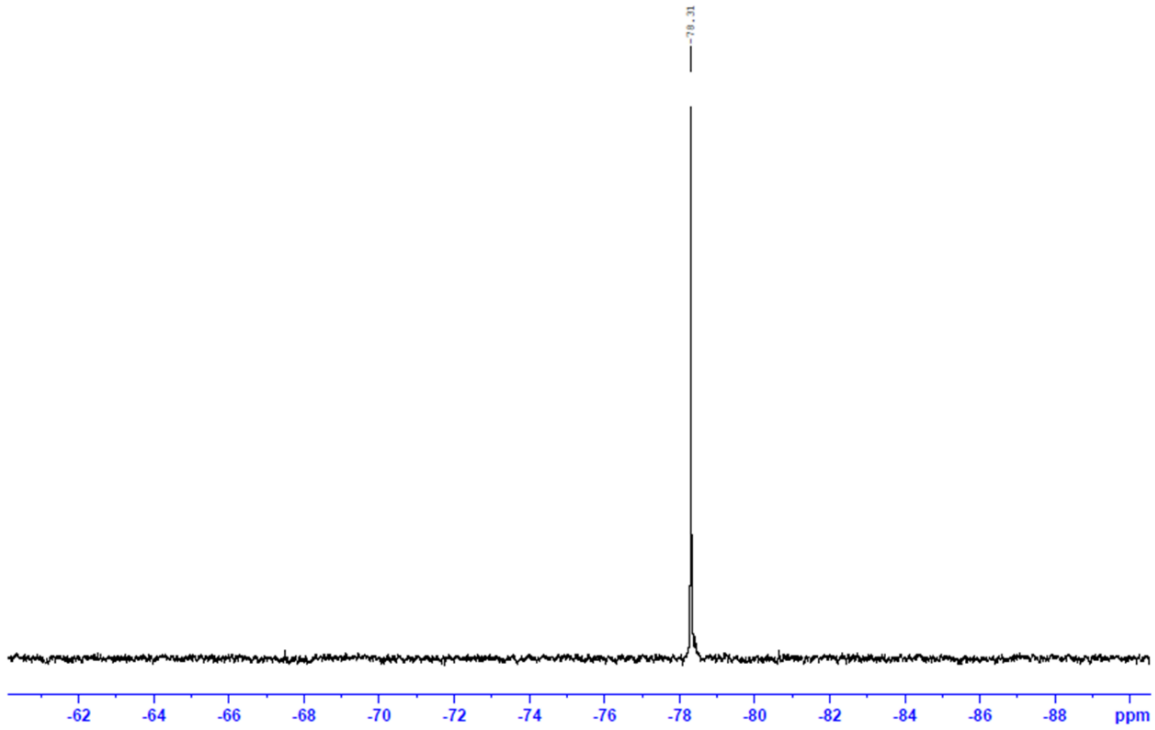



*Figure 46 : Spectre RMN $^{29}Si$ dans le $CDCl_3$ de l'octa[2-(4-carboxaldéhyde-(1,1'-biphenyl)-4'-vinylène] POSS.*

## 3) Octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS :

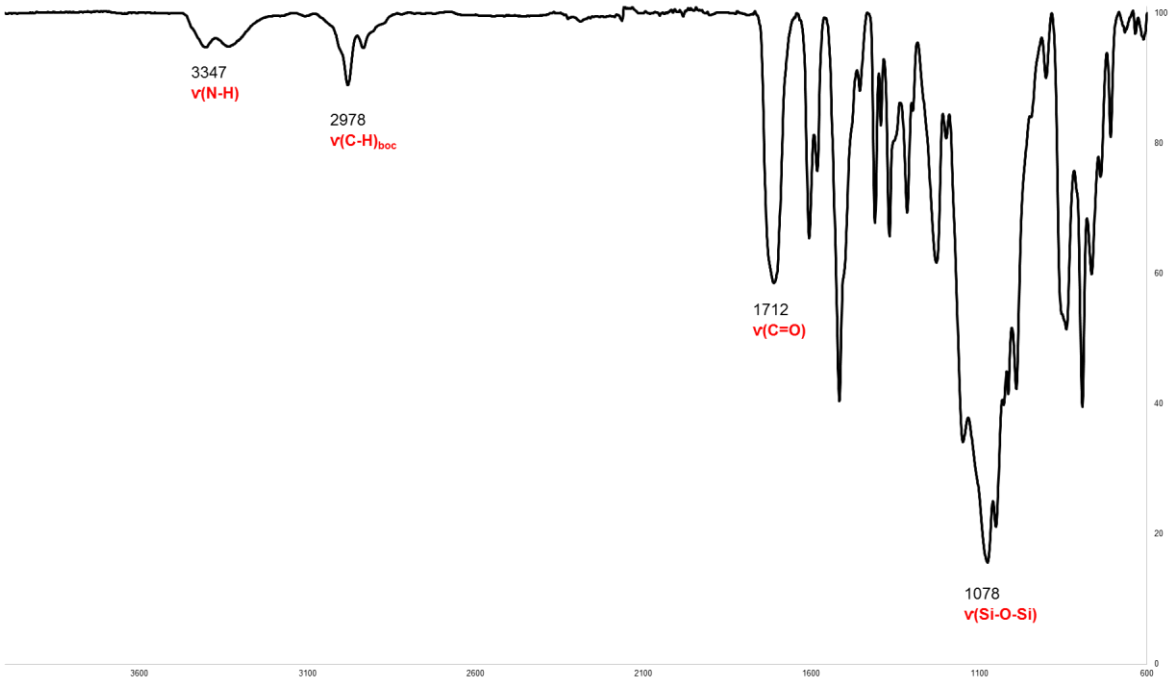



*Figure 47 : Spectre infrarouge de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

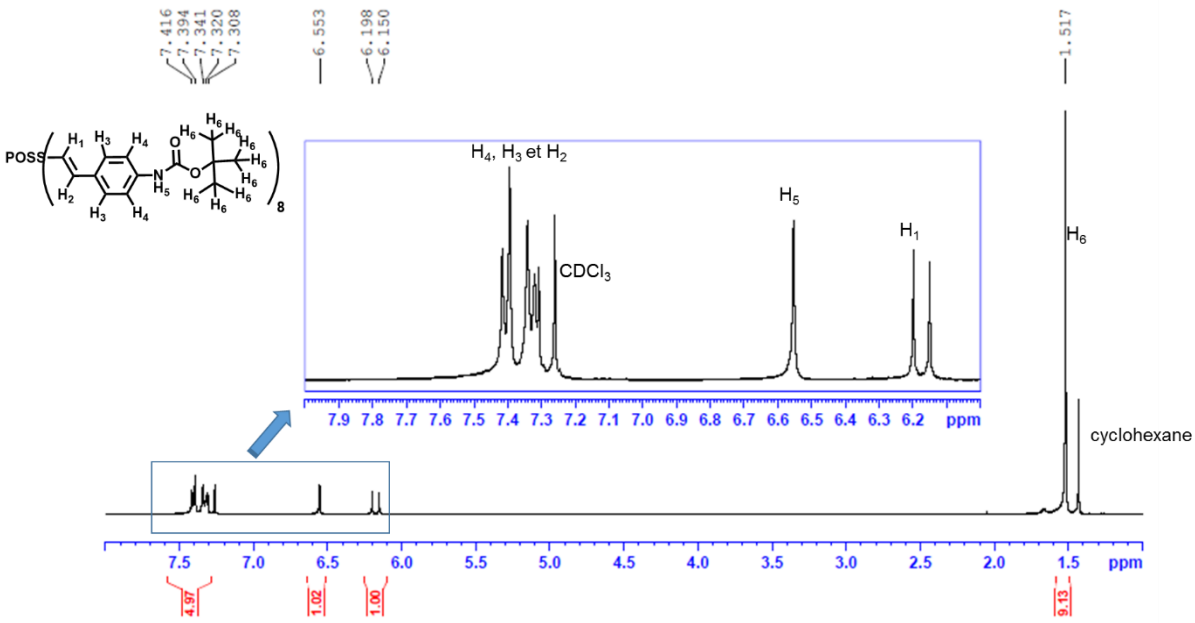



*Figure 48: Spectre RMN $^1H$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

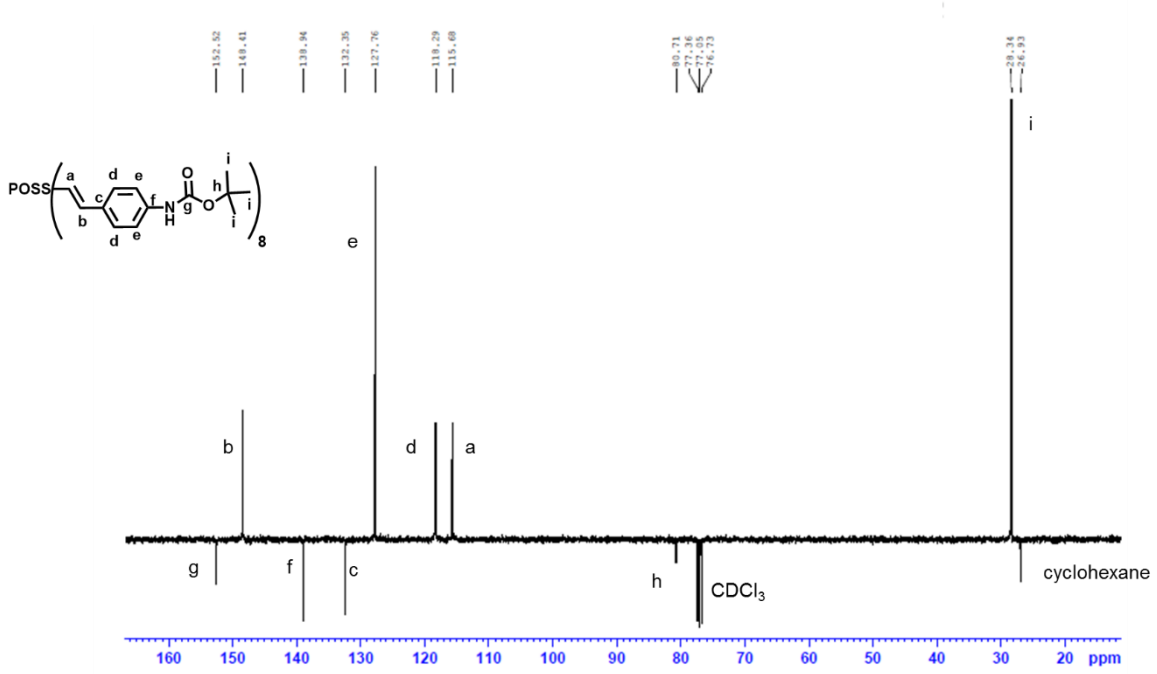



*Figure 49 :* *Spectre RMN $^{13}C$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl).*

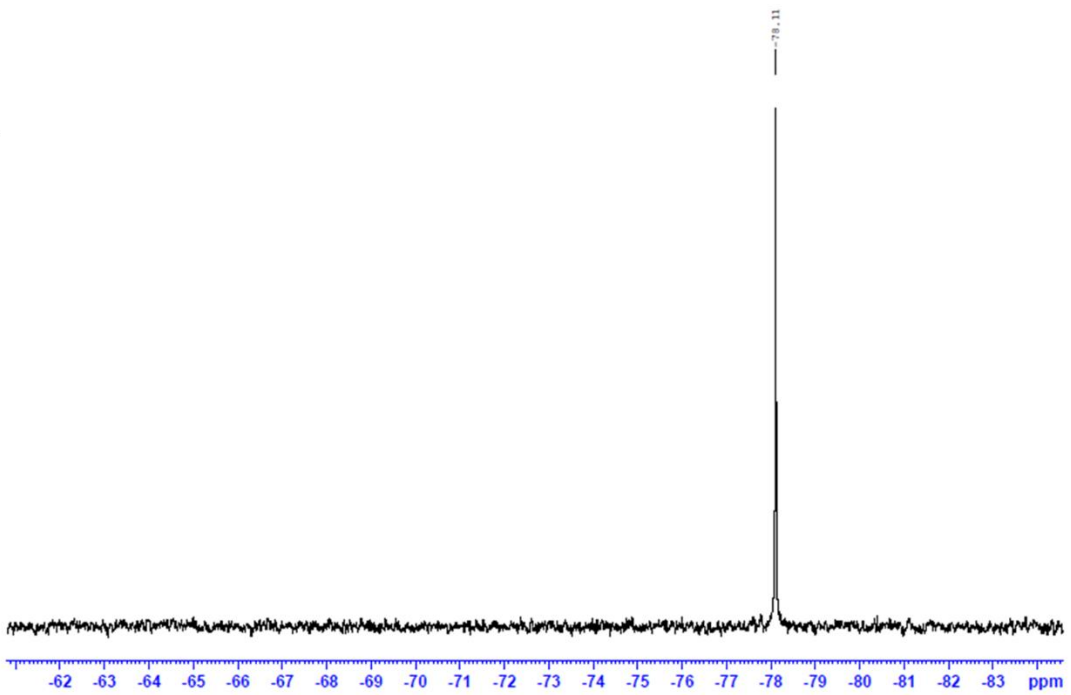



*Figure 50 :* *Spectre RMN $^{29}Si$ dans le $CDCl^3$ de l'octa-(p-BOC-amino-β-styryl) POSS.*

## 4) Octa-(4NCbz-β-styrl) POSS :

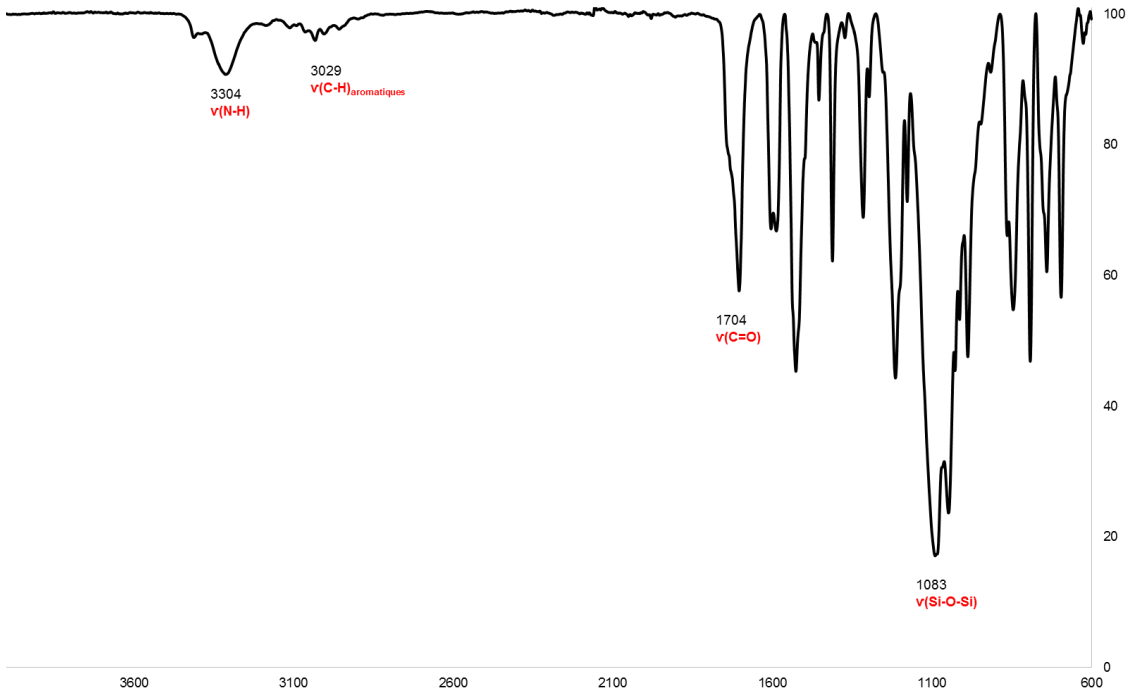



***Figure 51 : Spectre infrarouge de l'octa-(4NCbz-β-styrl) POSS.***

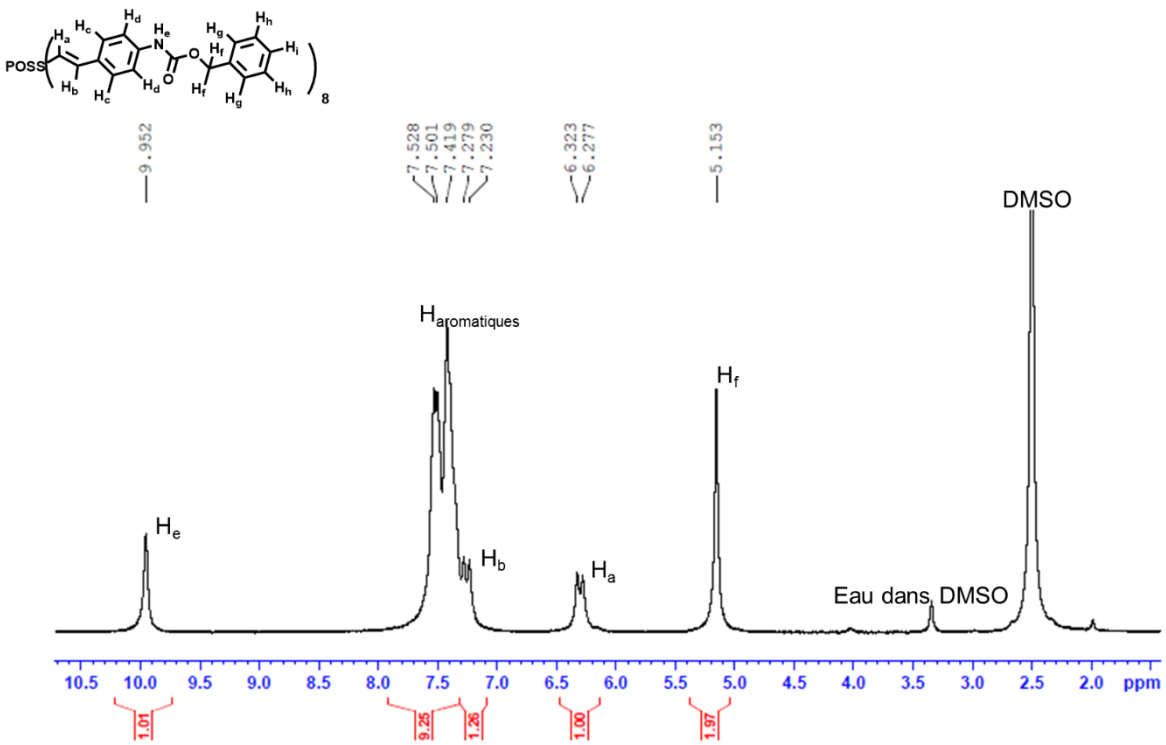



***Figure 52 : Spectre RMN $^1$H dans le DMSO-d$_6$ de l'octa-(4NCbz-β-styrl) POSS.***

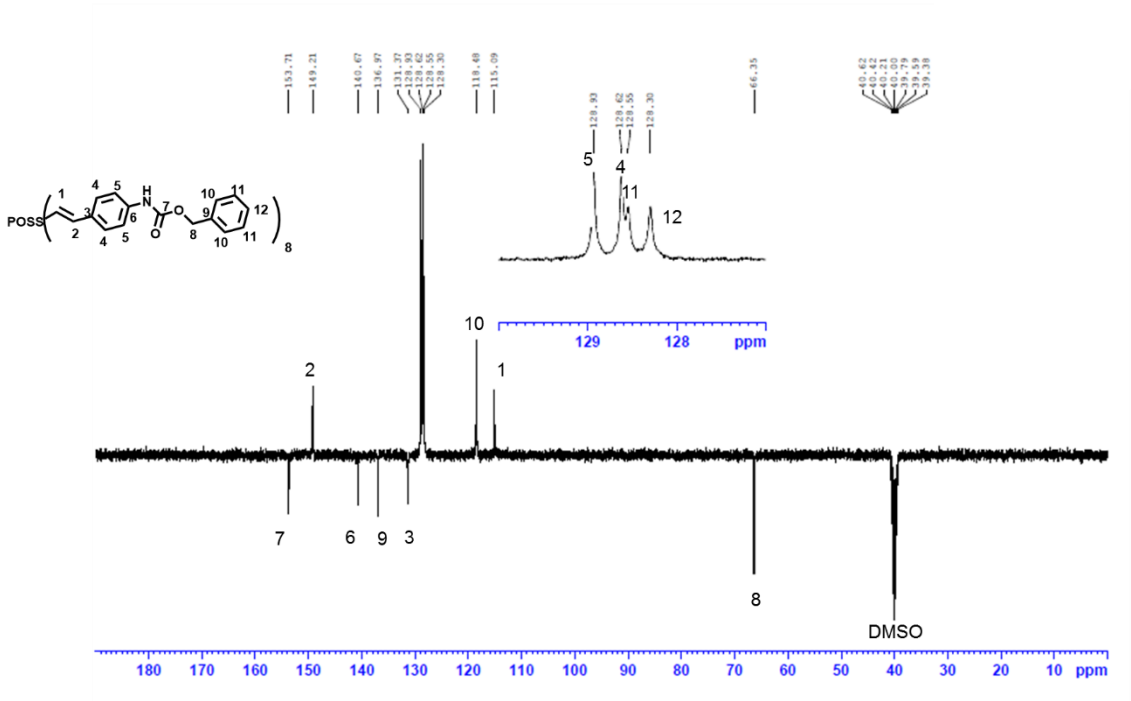



Figure 53 : Spectre RMN $^{13}C$ dans le DMSO-$d_6$ de l'octa-(4NCbz-β-styrl) POSS.

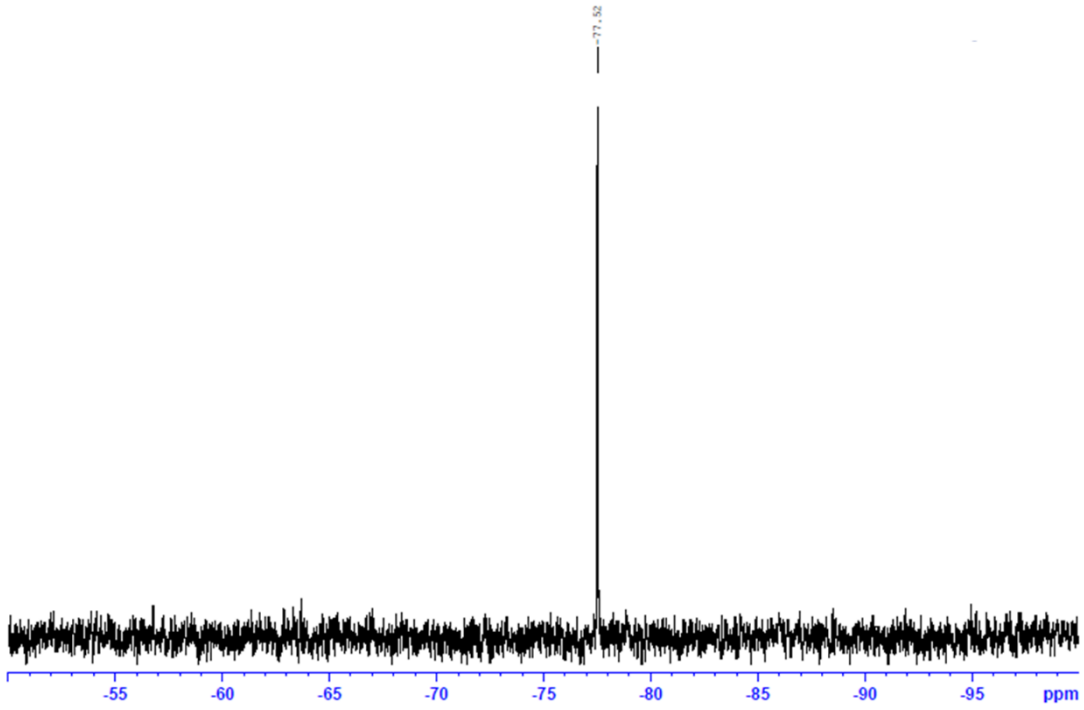



Figure 54 : Spectre RMN $^{29}Si$ dans le DMSO-$d_6$ de l'octa-(4NCbz-β-styrl) POSS.

## 5) Octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS :

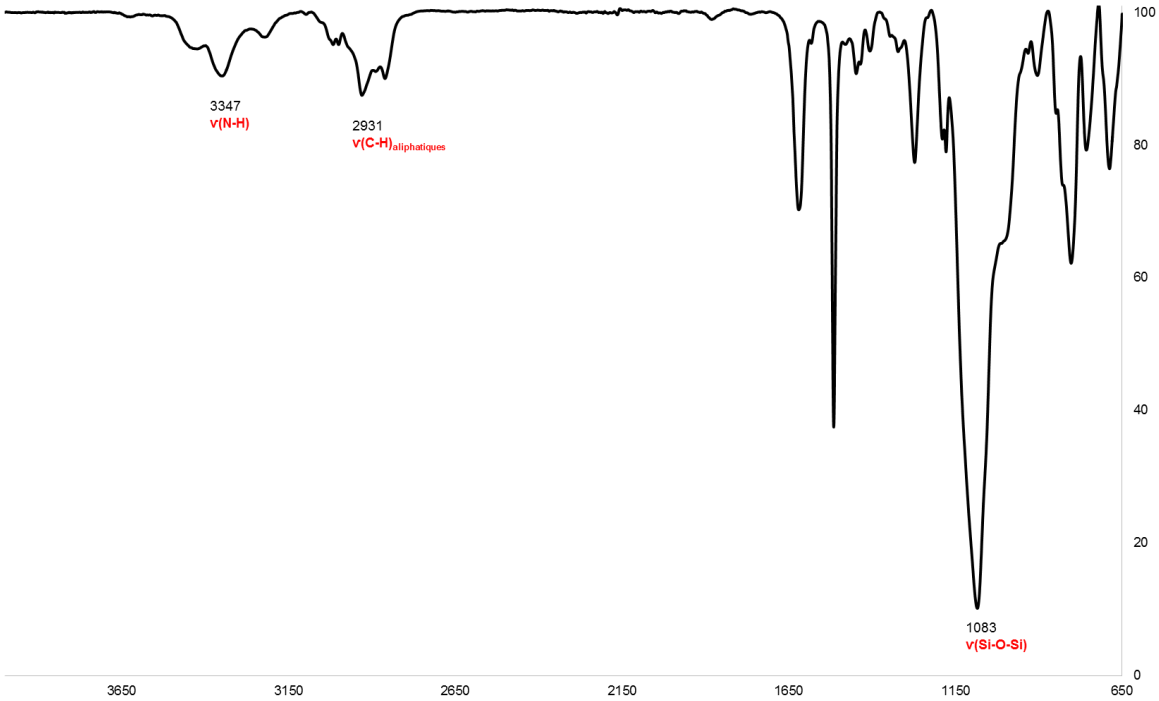



*Figure 55 : Spectre infrarouge de l'octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS.*

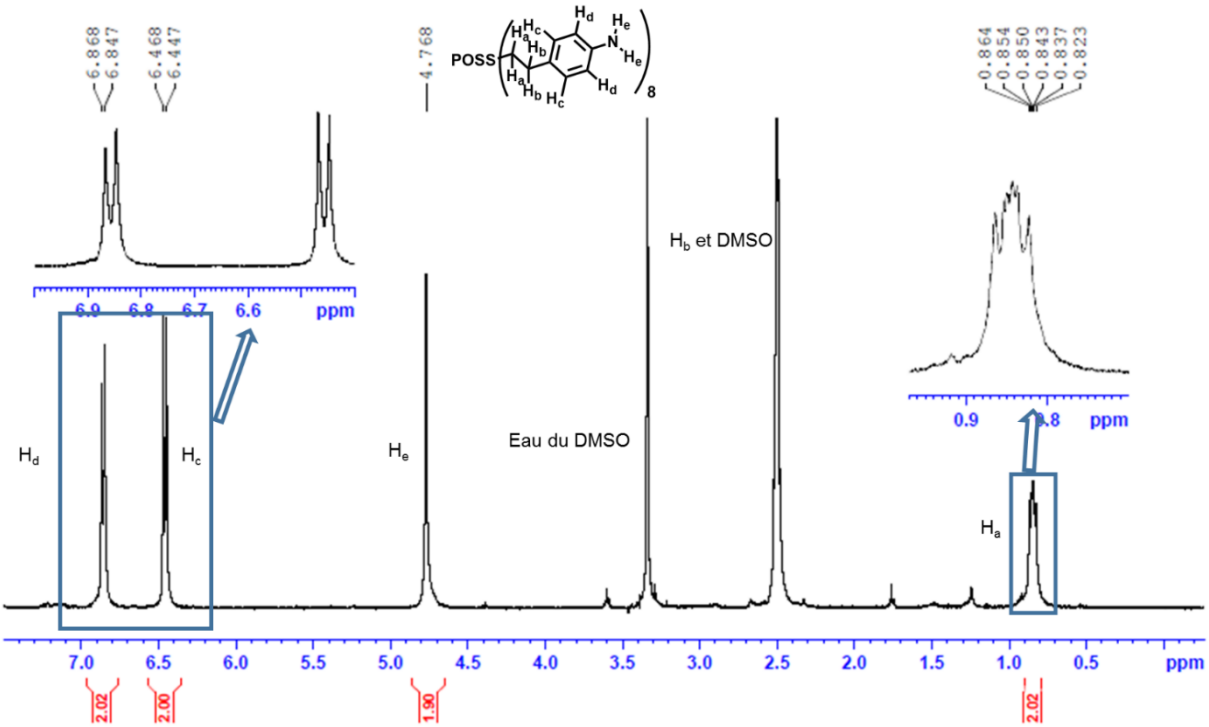



*Figure 56 : Spectre RMN $^1H$ dans le DMSO-$d_6$ de l' octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS.*

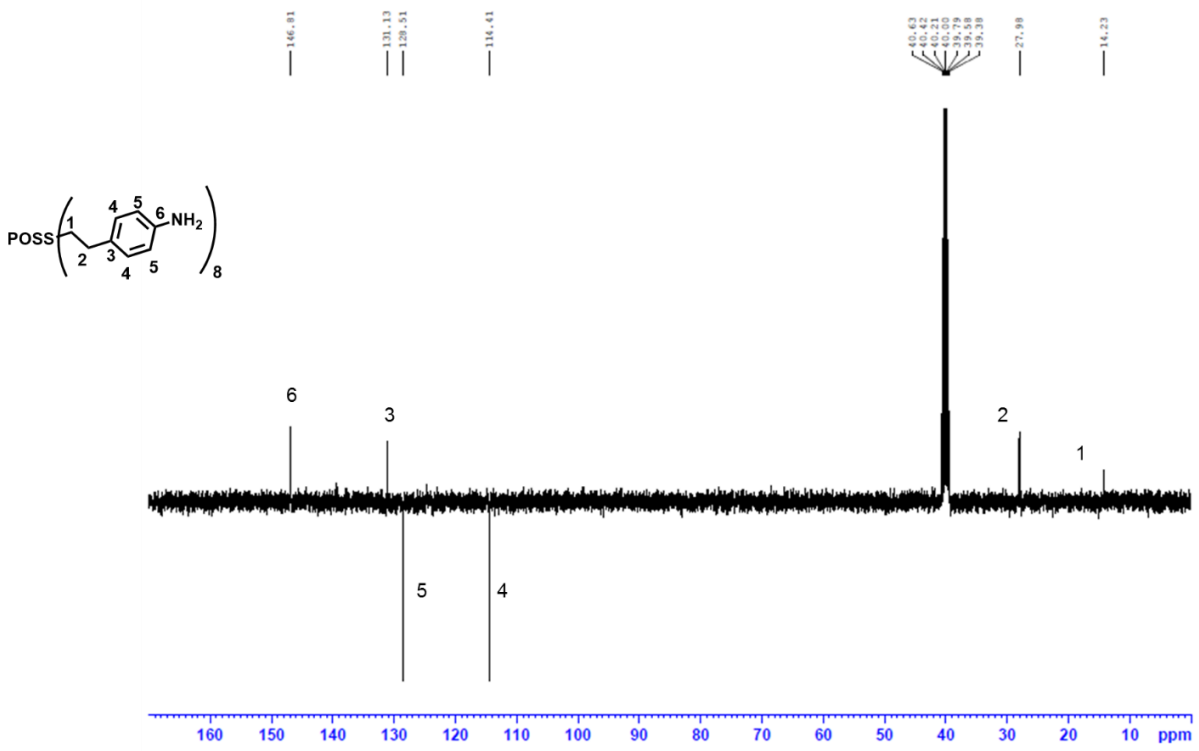



*Figure 57* : *Spectre RMN $^{13}C$ dans le DMSO-$d_6$ de l' octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS.*

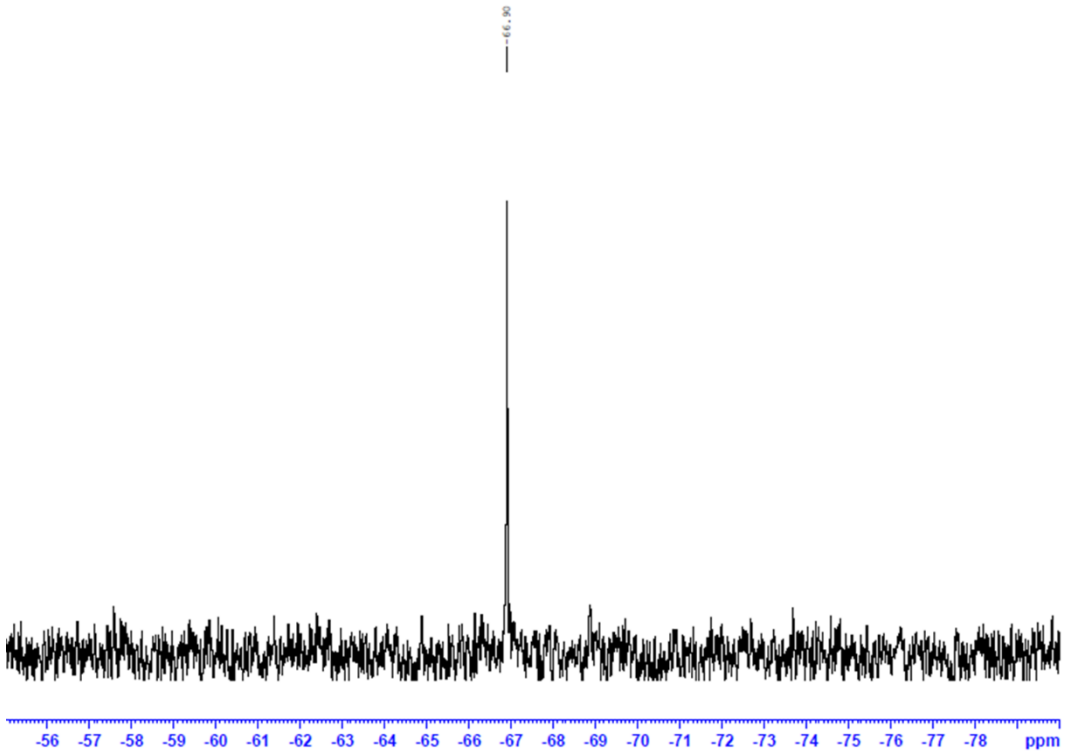



*Figure 58* : *Spectre RMN $^{29}Si$ dans le DMSO-$d_6$ de l' octa-(p-amino-phenyl-2-éthyl) POSS.*

## 6) Octa-imino POSS :

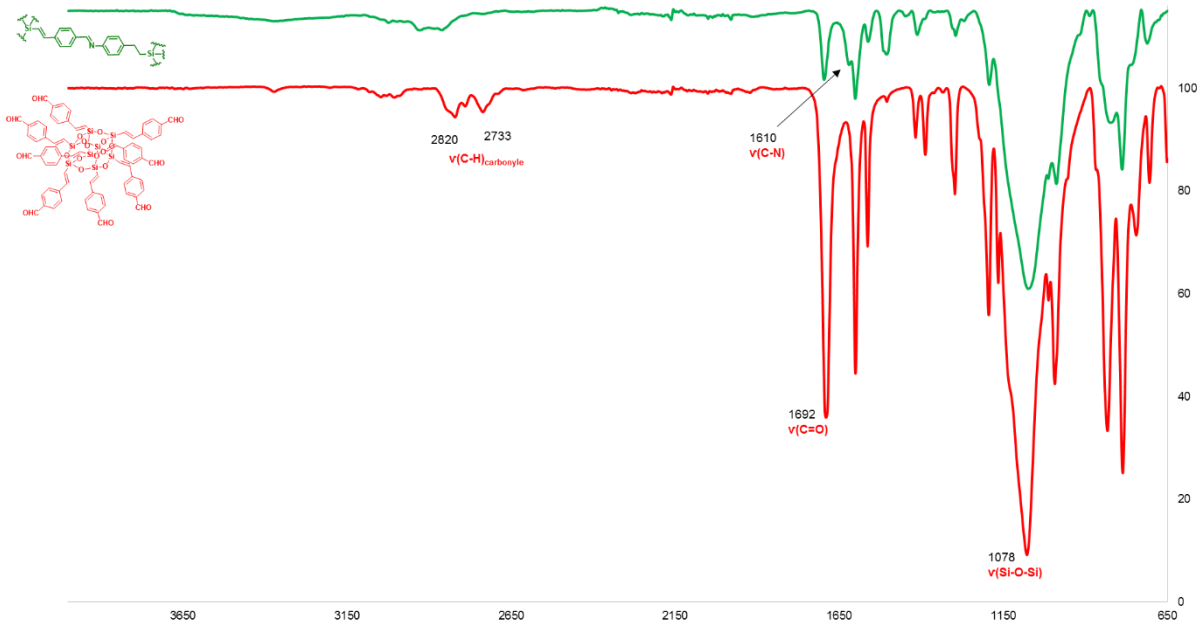



*Figure 59 : Spectres infrarouge de l'octa-(p-carboxaldéhyde styryl) POSS et de l'octa-imino POSS.*

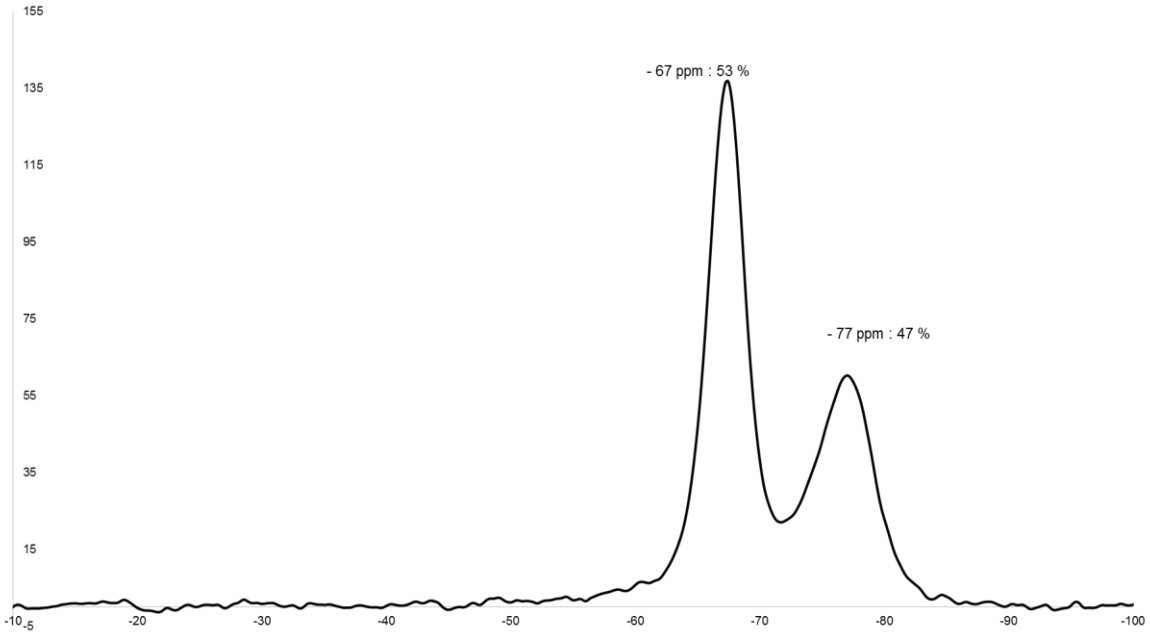



*Figure 60 : Spectre RMN 29Si à l'état solide de l'octa-imino POSS.*

## 7) Octa-(1-(4-éthylphényl)-3-octylureido) POSS :

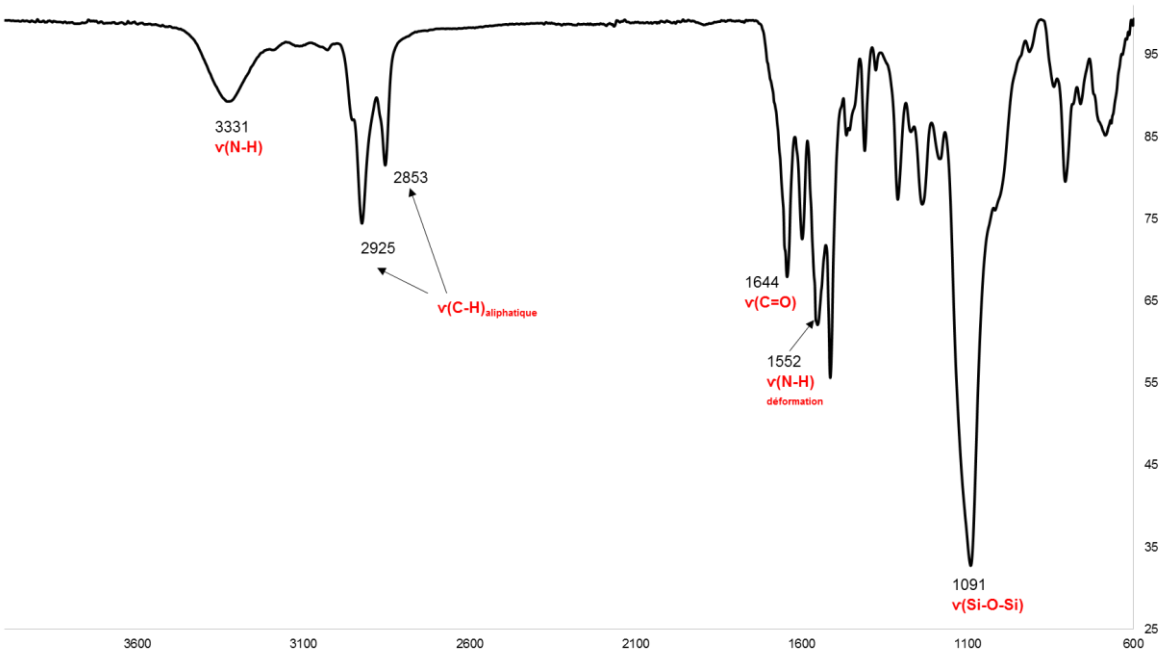



*Figure 61 : Spectre infrarouge de l'octa-(1-(4-éthylphényl)-3-octylureido) POSS.*

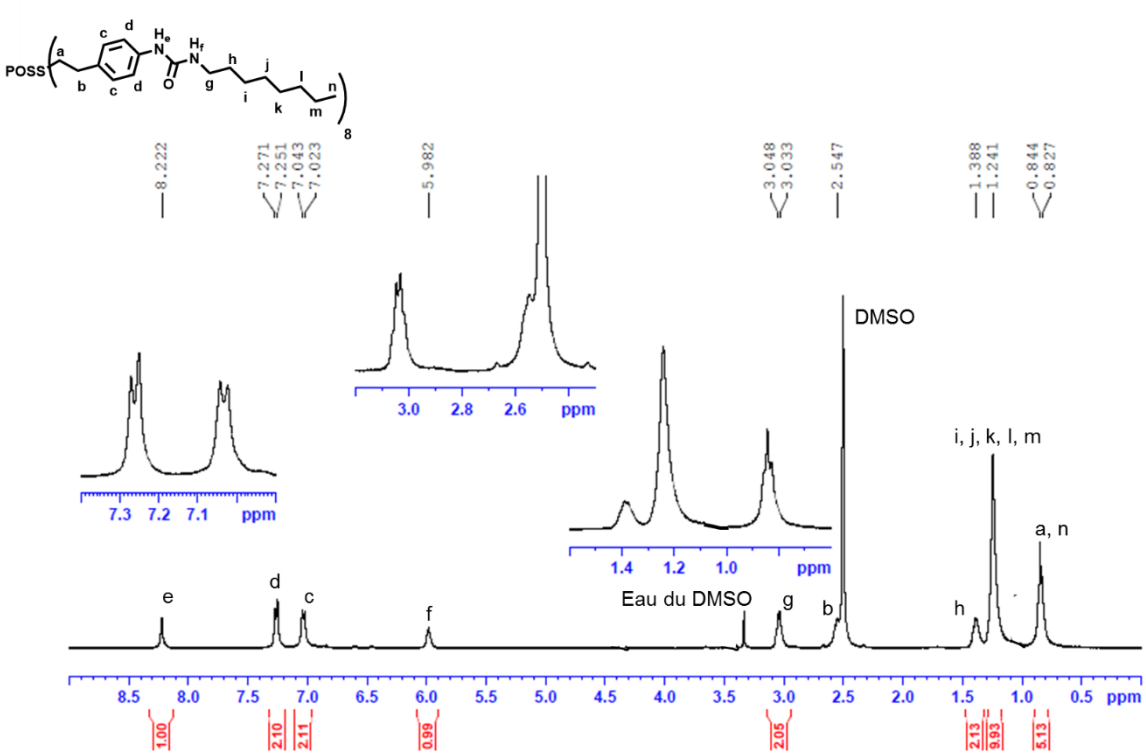



*Figure 62 : Spectre RMN $^1$H dans le DMSO-$d_6$ de l'octa-(1-(4-éthylphényl)-3-octylureido).*

## 8) Octa-(1-(4-éthylphenyl-3-phenylureido) POSS :

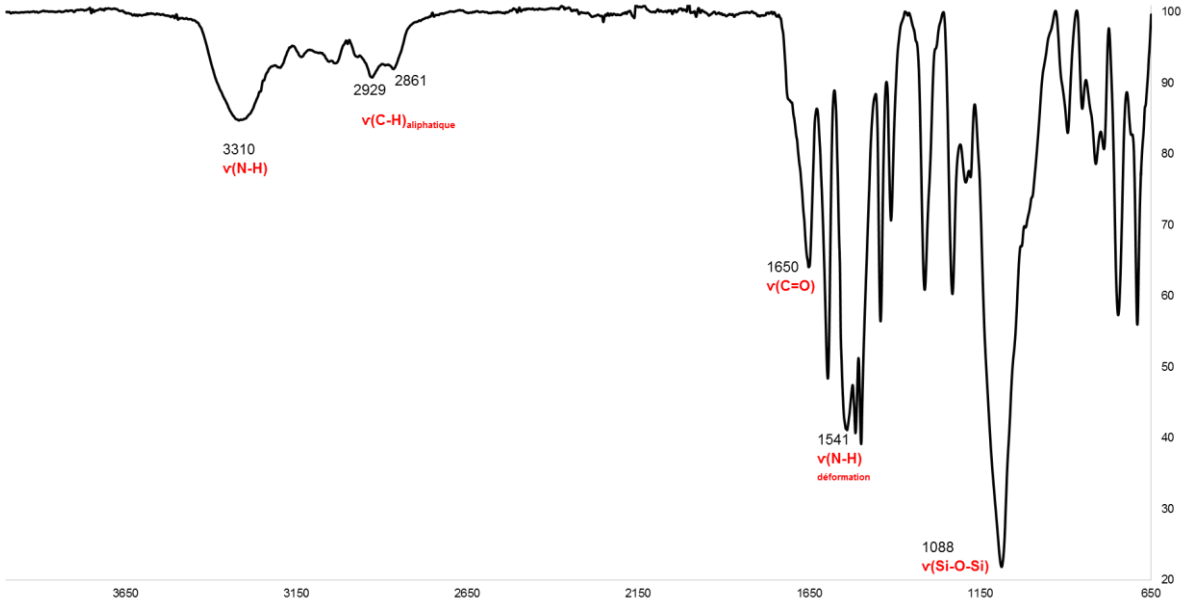



*Figure 63 : Spectre infrarouge de l' octa-(1-(4-éthylphenyl-3-phenylureido) POSS.*

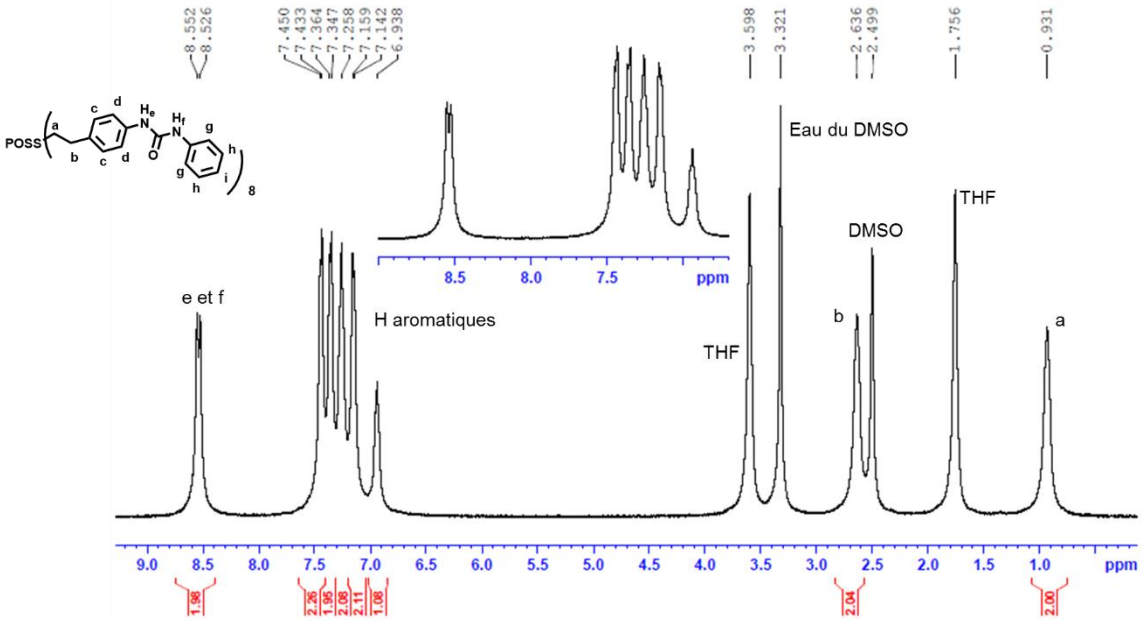



*Figure 64 : Spectre RMN $^1H$ dans le DMSO-$d_6$ de l' octa-(1-(4-éthylphenyl-3-phenylureido) POSS.*

## 9) Octa-di-ureido POSS :

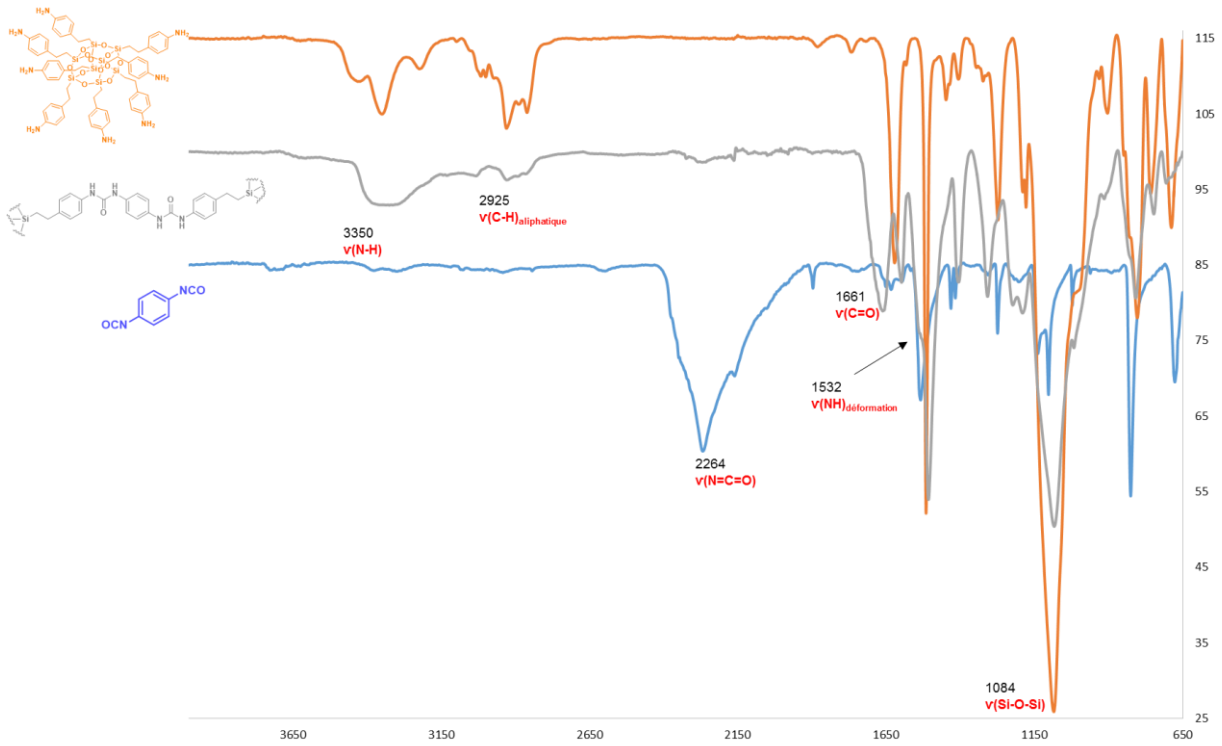



*Figure 65 : Spectre Infrarouge de l' octa-di-ureido POSS.*

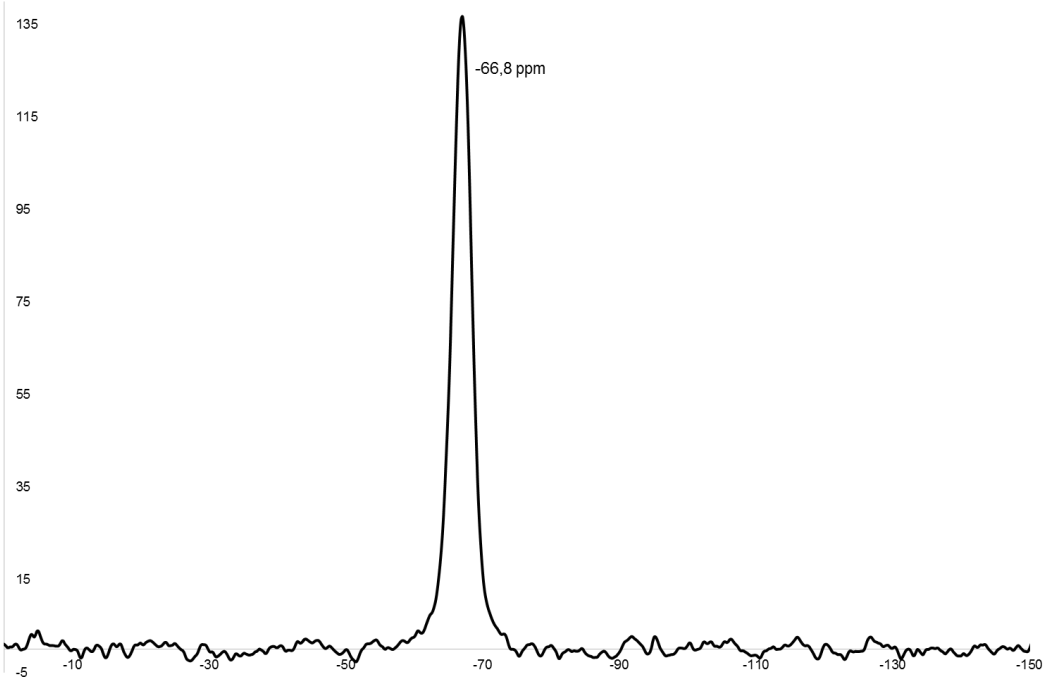



*Figure 66 : Spectre RMN 29Si à l'état solide de l' octa-di-ureido POSS.*

## 10)Octa-[benzyl-4-vinylbenzoate) POSS :

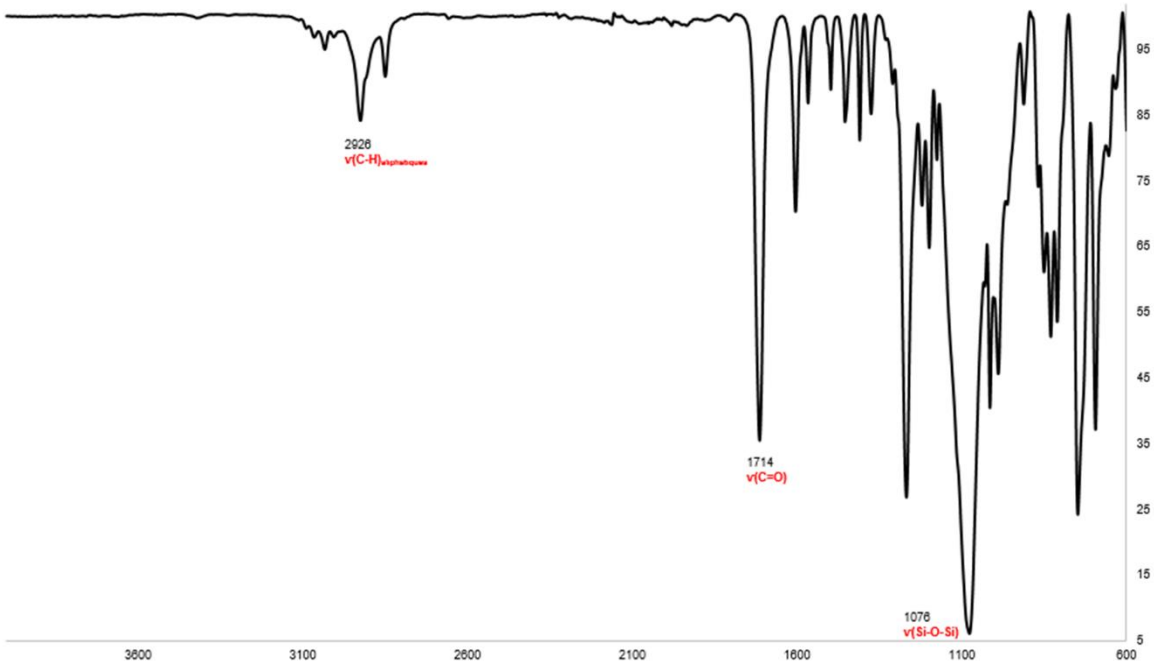



*Figure 67 :* *Spectre infrarouge de l'octa-[benzyl-4-vinylbenzoate) POSS.*

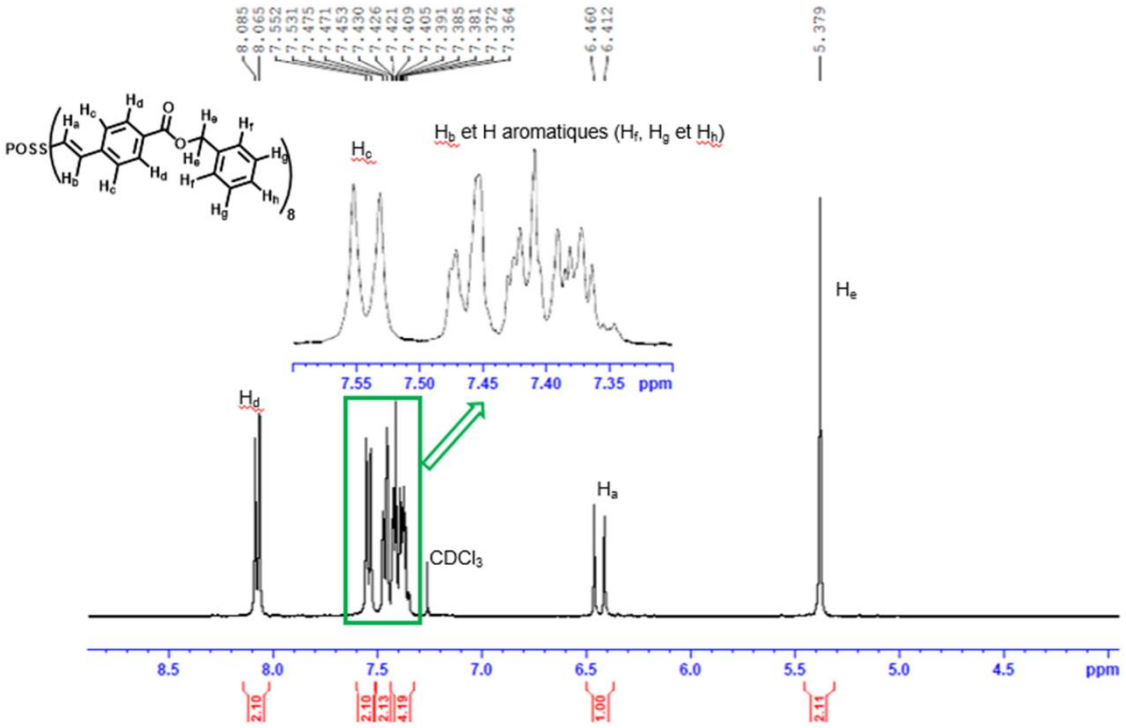



*Figure 68 : Spectre RMN $^1H$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-[benzyl-4-vinylbenzoate) POSS.*

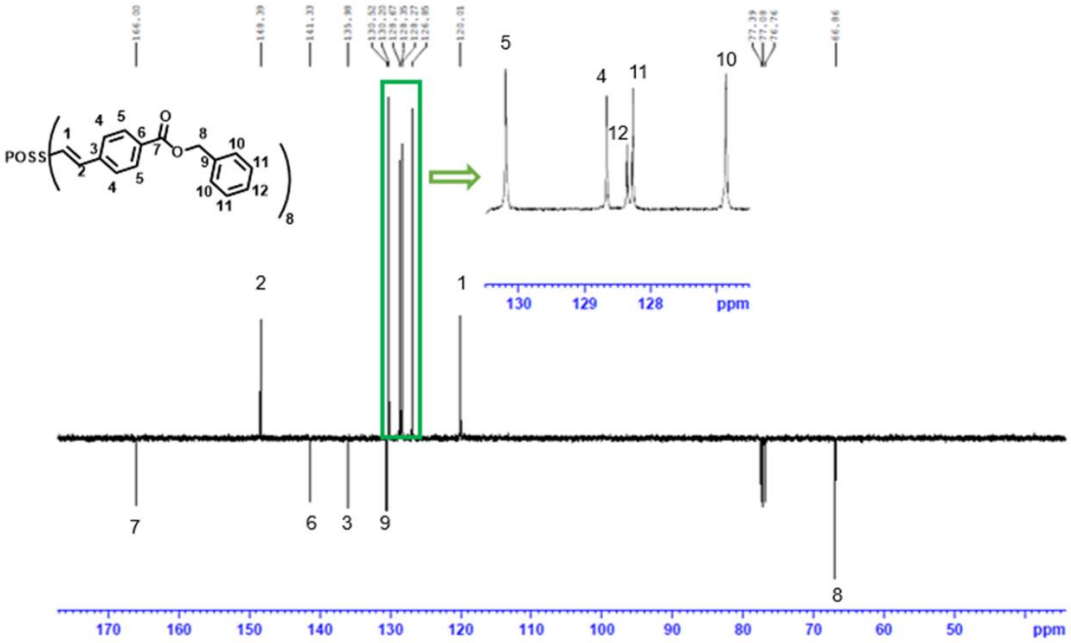



*Figure 69 : Spectre RMN $^{13}C$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-[benzyl-4-vinylbenzoate) POSS.*

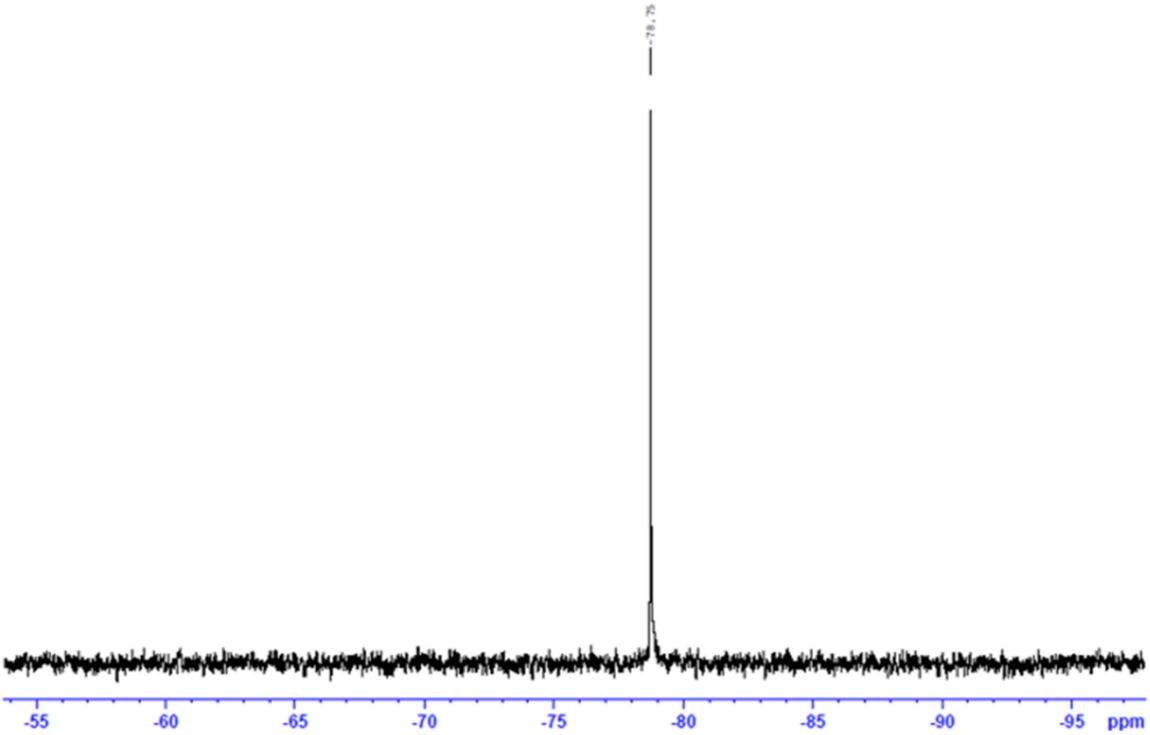



*Figure 70 : Spectre RMN $^{29}Si$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-[benzyl-4-vinylbenzoate) POSS.*

## 11)Acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS :

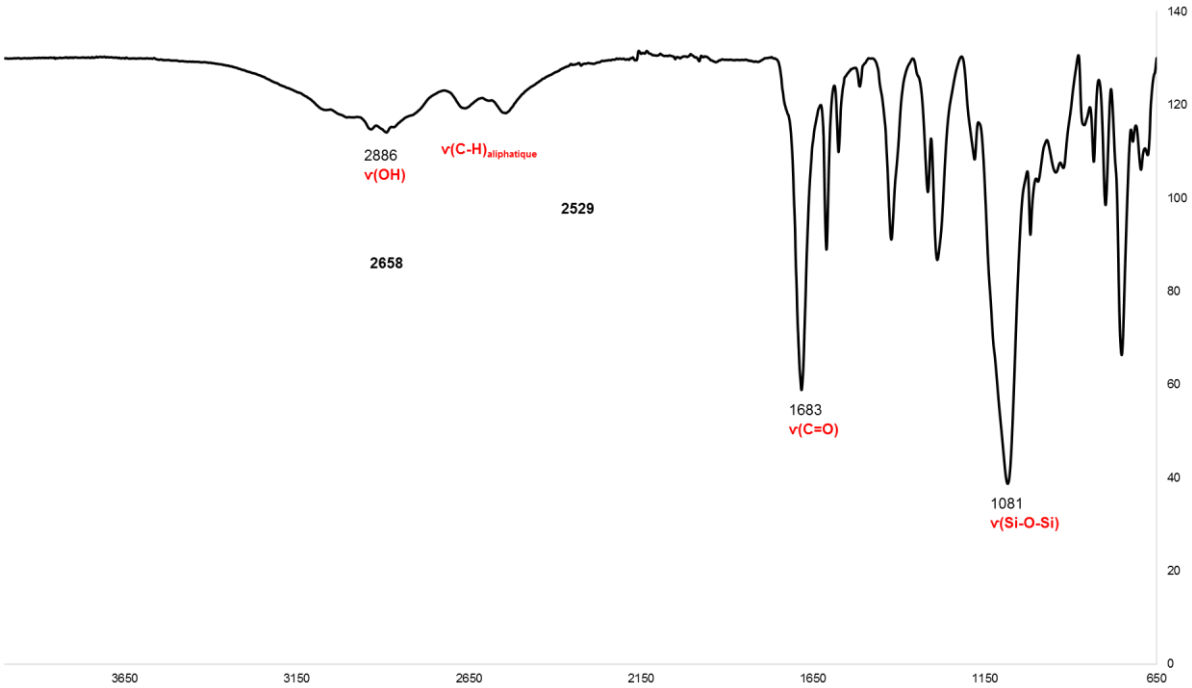



Figure 71 : Spectre infrarouge de l'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS.

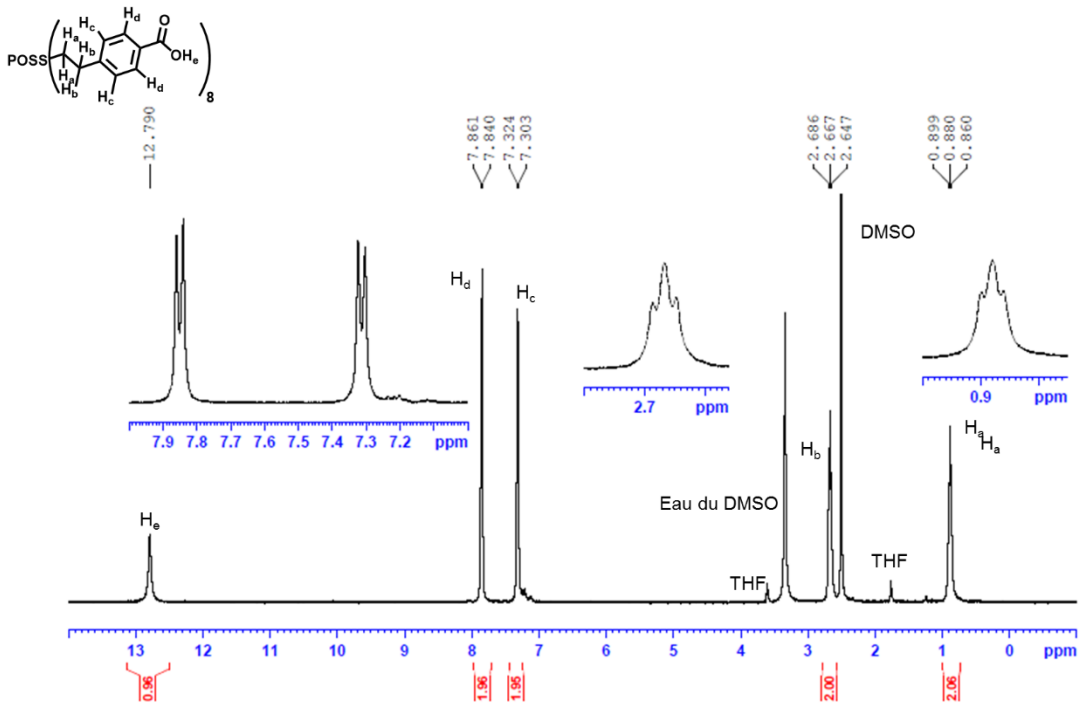



Figure 72 : Spectre RMN $^1$H dans le DMSO-$d_6$ de l'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS.

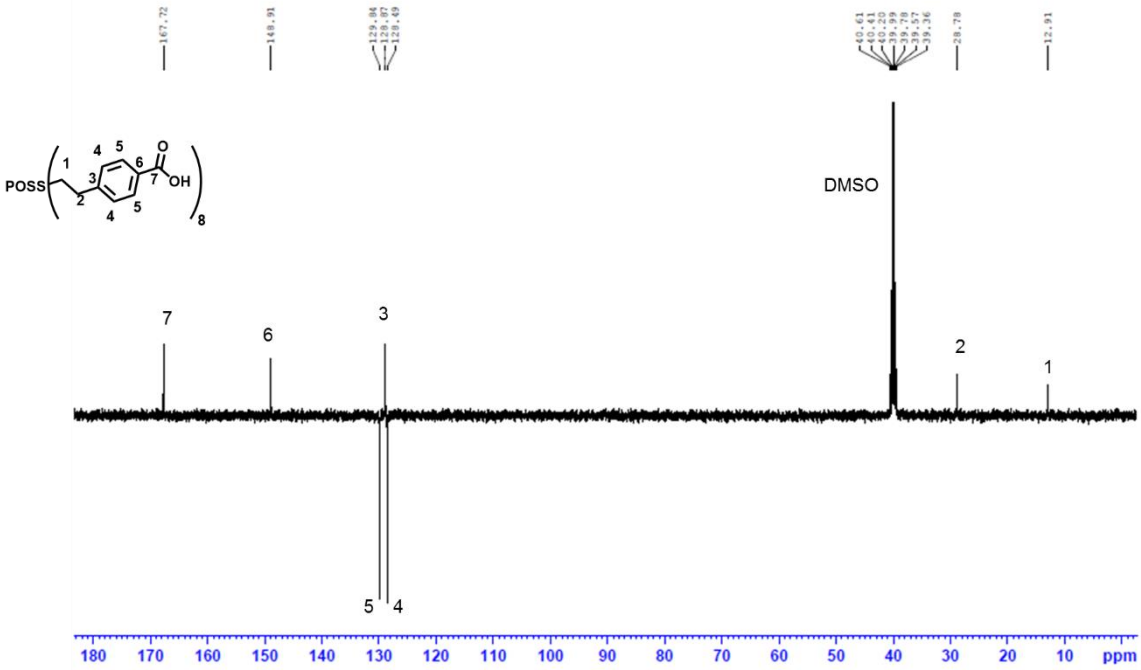



*Figure 73 : Spectre RMN $^{13}C$ dans le DMSO-$d_6$ de l'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS.*

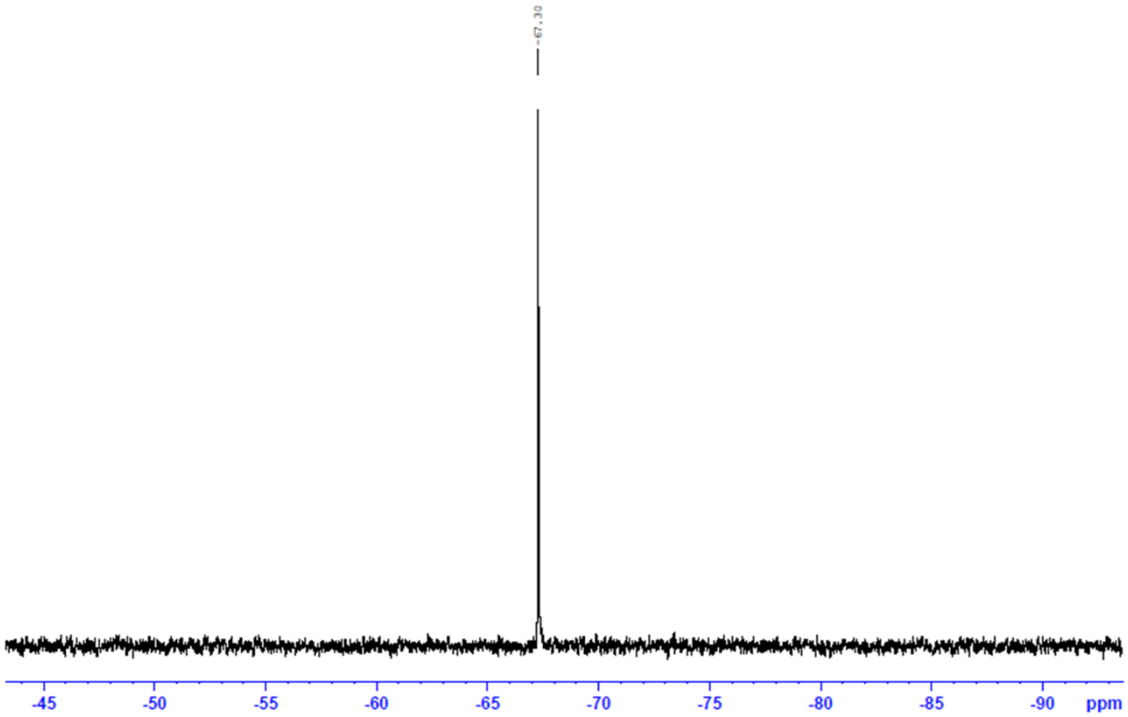



*Figure 74 : Spectre RMN $^{29}Si$ dans le DMSO-$d_6$ de l'acide octa-[4-ethylbenzoique] POSS.*

## 12)Octa-(sodium-4-éthylbenzoate) POSS :

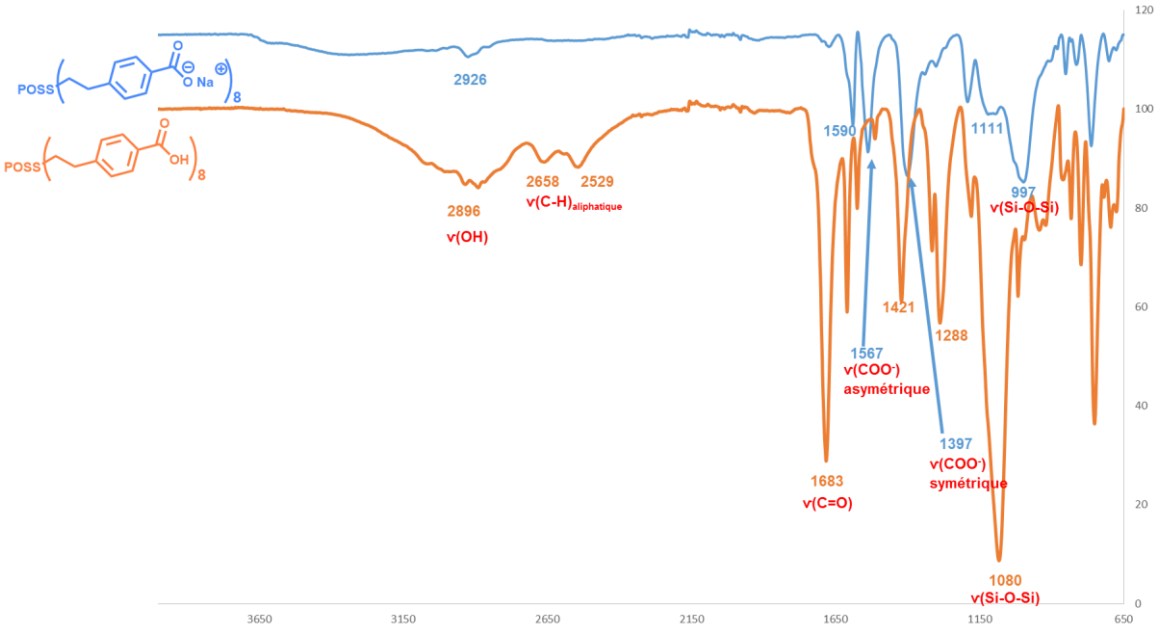



*Figure 75 : Spectre infrarouge de l'octa-(sodium-4-éthylbenzoate) POSS.*

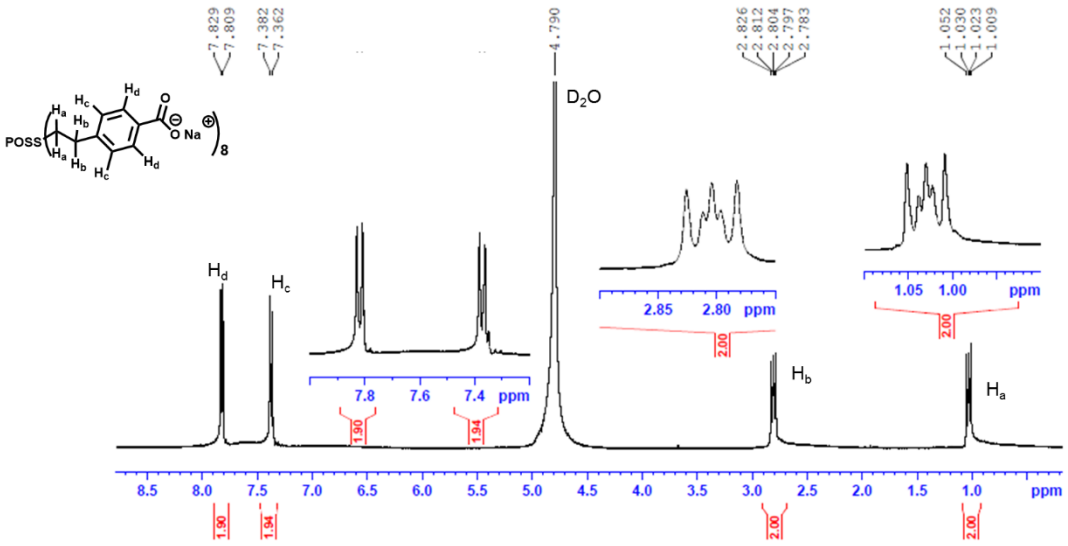



*Figure 76 : Spectre RMN $^1H$ dans le $D_2O$ de l'octa-(sodium-4-éthylbenzoate) POSS.*

## 13)Octa-[benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate]) POSS :

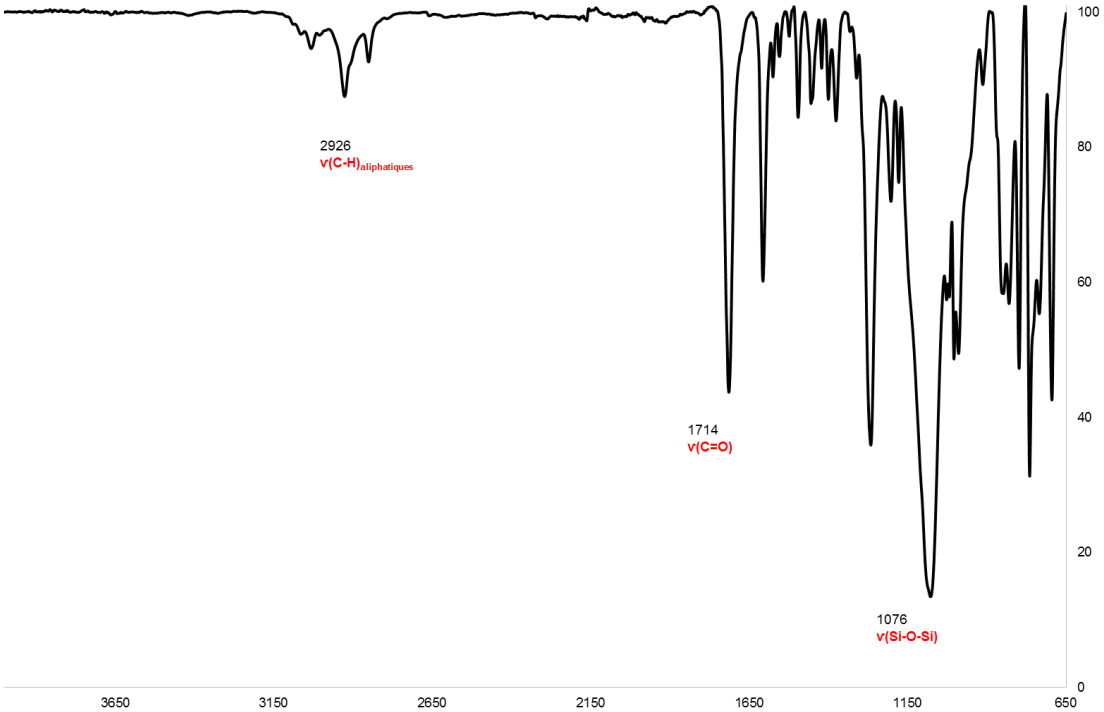



*Figure 77 : Spectre infrarouge de l'octa-[benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate]) POSS.*

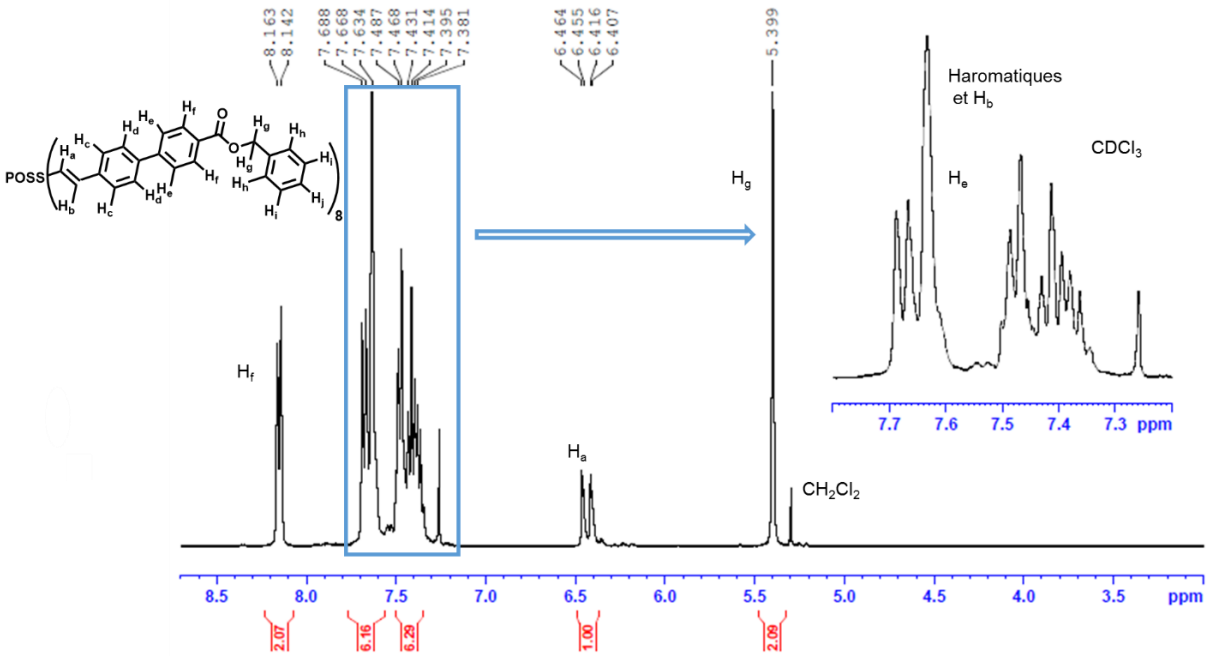



*Figure 78 : Spectre RMN $^1H$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-[benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate]) POSS.*

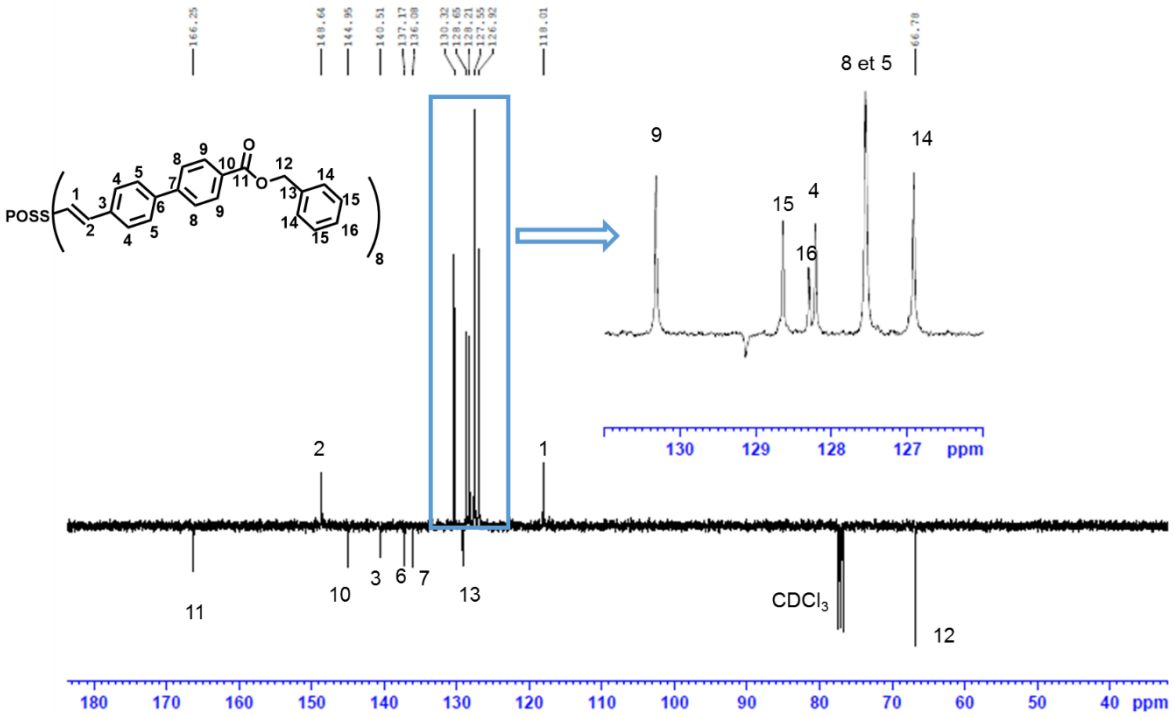



*Figure 79 : Spectre RMN $^{13}C$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-[benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate]) POSS.*

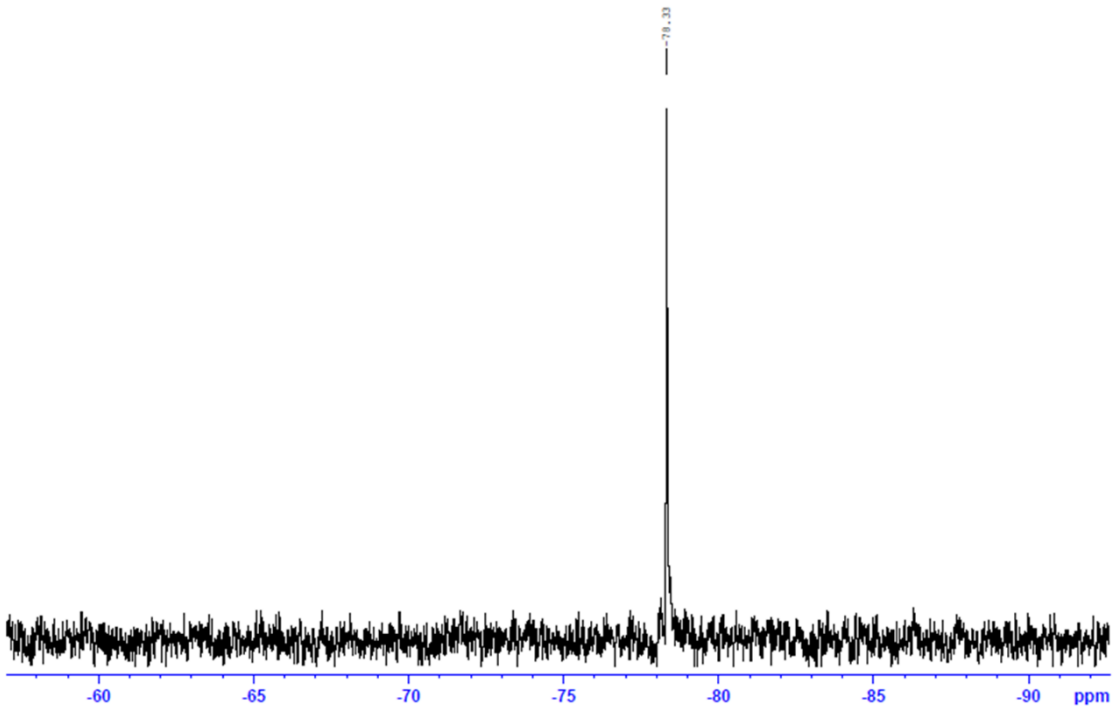



*Figure 80 : Spectre $^{29}Si$ dans le $CDCl_3$ de l'octa-[benzyl 4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate]) POSS.*

## 14) Acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic] POSS :

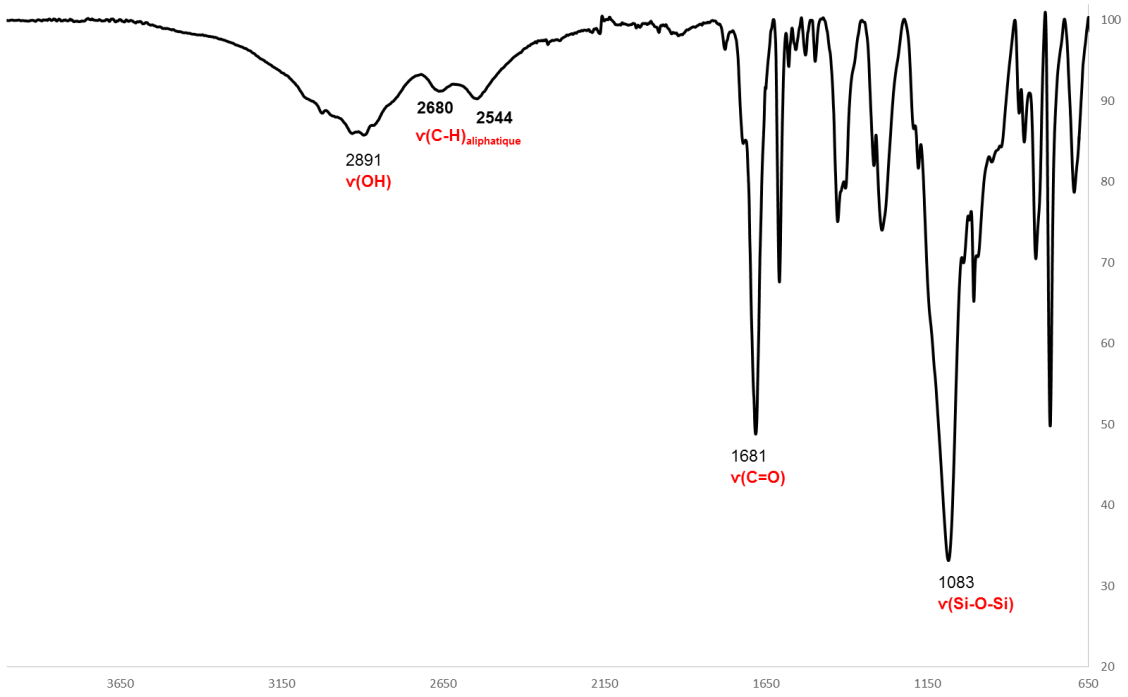



*Figure 81 : Spectre infrarouge de l'acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic] POSS.*

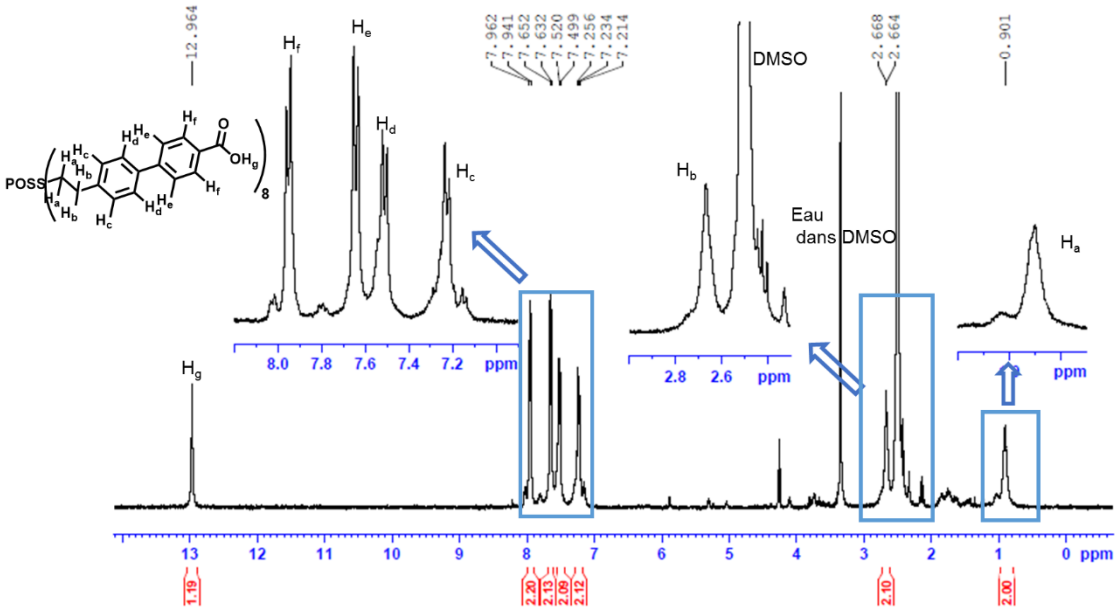



*Figure 82 : Spectre RMN $^1H$ dans le DMSO-$d_6$ de l'acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic] POSS.*

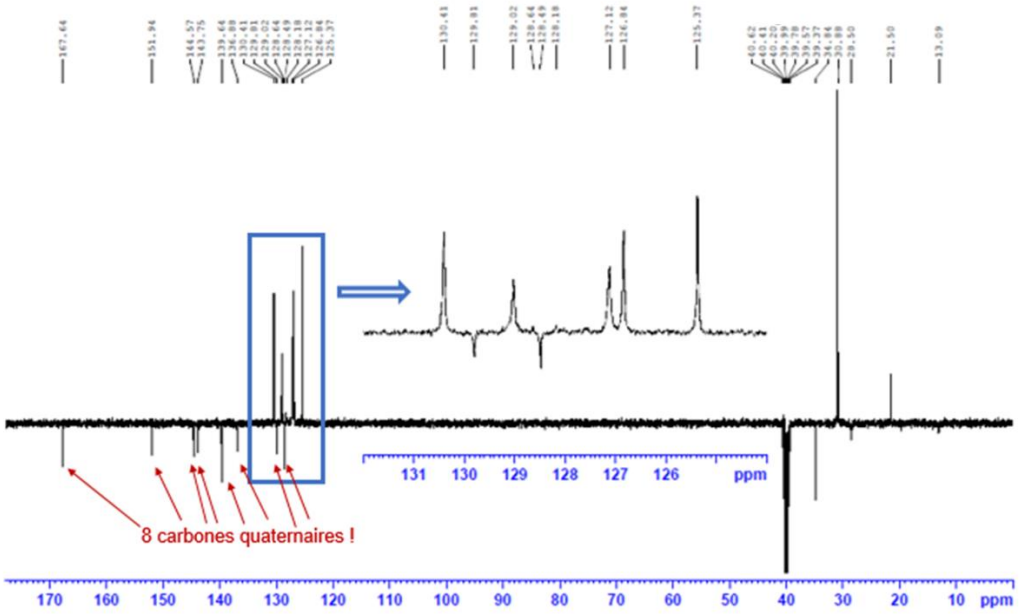



*Figure 83 : Spectre RMN $^{13}C$ dans le DMSO-$d_6$ de l'acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic] POSS.*

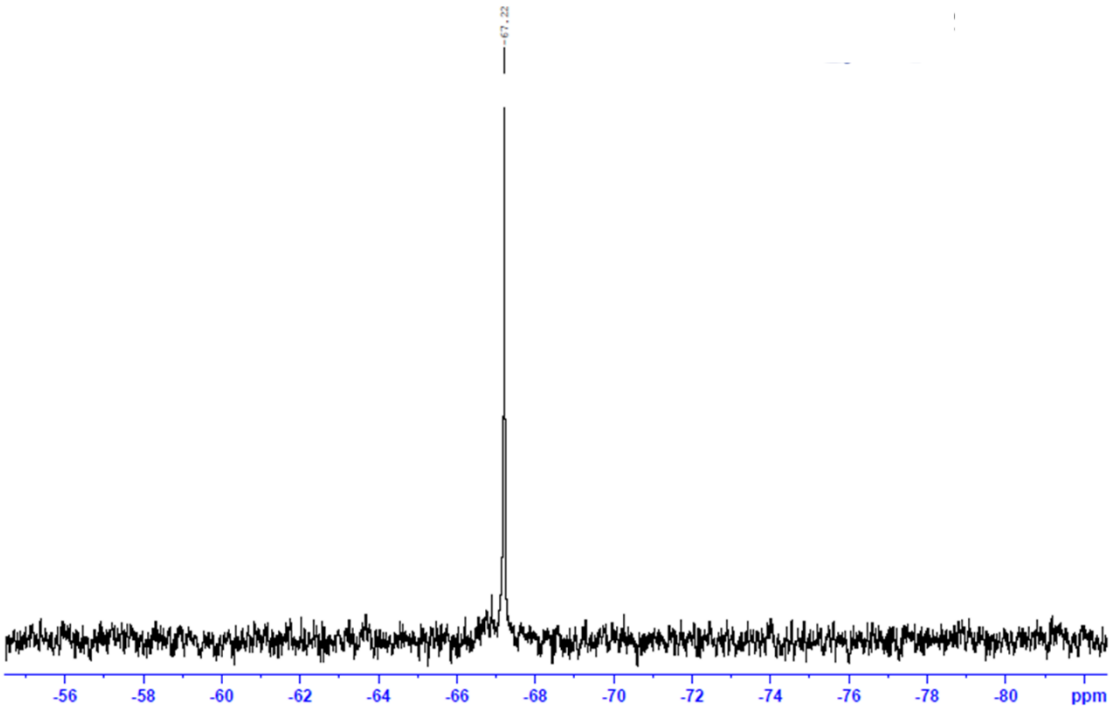



*Figure 84 : Spectre RMN 29Si dans le DMSO-$d_6$ de l'acide octa-[4'-ethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylic] POSS.*

***Résumé :***

Le présent travail vise la synthèse d'organosilices nano-structurées à partir de briques élémentaires de silsesquioxanes polyédriques fonctionnalisées ($T_8$-POSS) de structure cube $(RSiO_{1,5})_8$. L'assemblage de briques fonctionnelles $T_8$-POSS a été étudié selon deux voies : par des interactions fortes en formant des liaisons covalentes et par des interactions faibles en formant des liaisons hydrogène.

La première partie décrit la formation de réseaux hybrides covalents à partir de structure $T_8$ POSS portant huit fonctions aldéhydes. La synthèse et la structure cristalline de ces « cubes » fonctionnalisés sont décrites et la réactivité des fonctions aldéhydes est examinée. La formation de liaisons C=N par réaction d'amines conduit à des réseaux tridimensionnels grâce à la formation de ponts organiques bis-imines joignant les unités silsesquioxanes. Bien que la formation d'imine soit réversible, les solides obtenus ne présentent pas d'ordre à longue distance. La formation de liaisons C=C, dans des conditions de synthèse non réversibles, par réaction de bis-ylures de phosphonium avec les aldéhydes a également été étudiée. Ces réactions de type Wittig engendrent la formation de réseaux hybrides amorphes contenant des sous-structures phenylène-vinylènes dotées de propriétés de fluorescence.

La deuxième partie décrit la synthèse de nouvelles molécules de T8-POSS, possédant des fonctions organiques amines ou acides carboxyliques capables d'interactions intermoléculaires grâce à des liaisons hydrogène. Ces interactions permettent l'assemblage des dérivés du T8-POSS fonctionnalisés par huit fonctions acides carboxyliques en un réseau 3D ordonné. Les briques élémentaires T8- POSS s'auto-assemblent par dimérisation des fonctions acides pour engendrer des silices hybrides cristallines. Les structures ont été déterminées par diffraction de rayons X. Les fonctions acides carboxyliques sont intéressantes non seulement par leur capacité à former des liaisons hydrogènes mais également par leur aptitude à former des carboxylates métalliques. Ces derniers ouvrent des perspectives pour la formation de réseaux d'oragnosilices incorporant des métaux.

Mots-clefs : Organosilices, Silsesquioxane, T8-POSS, auto-assemblage.

**Structuration of Organosilicas: Covalent Assembly and Self-Organisation of Octa-Functionalised T8 - Silsesquioxanes.**

***Abstract :***

The present work aimed at synthesising nano-structured organosilicas using polyhedral silsesquioxane building blocks (T8-POSS) having a cube structure. The assembly of T8-POSS building blocks to form a 3D network was studied in two ways: first by formation of strong covalent bonds and secondly by formation of weak hydrogen bonds.

The first part described the formation of covalent hybrid networks from T8-POSS structures with eight aldehyde functional groups. The synthesis and crystal structure of these functionalised silsesquioxane cubes is described and the reactivity of the aldehyde groups is studied. The formation of C=N bonds upon reaction with amines lead to tree-dimensional networks upon formation of bis-imine bridges linking the silsesquioxane units. Despite the imine formation was reversible, the resulting solids were amorphous materials and exhibited no long distance order. The formation of C=C bonds, under non-reversible reaction conditions, was achieved by reaction of phosphonium bis-ylides. The Wittig type reactions generated amorphous hybrid networks containing bridging phenylene-vinylene substructures with fluorescence properties.

The second part described the synthesis of new functionalised T8-POSS cubes with eight amine or carboxylic acid functions capable of intermolecular interactions by hydrogen bonding. It allowed the assembly of the octa-carboxylique acid cubes to form an ordered 3D hybrid network. The T8-POSS building blocks self-assembled upon dimerization of the acid groups and generated crystalline hybrid silicas. The crystal structures were determined by X-ray diffraction. The use carboxylic acid groups is interesting because of its ability to form hydrogen bonds and also because of its ability to form metal carboxylate derivatives. It could lead to hybrid metal organic silica frameworks.

Key-words: Organosilicas, Silsesquioxane, T8-POSS, self-assembly.

ANNEE : 2016
AUTEUR : Doria VOISIN
ICG de Montpellier UMR 5253
ENSCM AM2N
8 rue de l'Ecole Normale
34296 Montpellier cedex 05