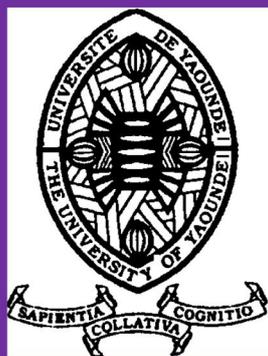


UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIES ET  
GÉOSCIENCES

UNITÉ DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY  
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND  
POSTGRADUATE TRAINING  
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS  
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE  
*APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

## Synthèse, structure, comportement thermique et propriétés magnétiques de polymères de coordination basés sur le ligand oxalato(2-)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 30 avril 2021 par :

**NANA NKWENTO Augustin**  
(*Matricule 08T0371*)

*Master en Chimie Inorganique (UYI)*  
*En vue de l'obtention du diplôme de :*  
**Doctorat/PhD en Chimie Inorganique**

**Option : Chimie de Coordination**



Devant le jury composé de :

**Président :** KETCHA MBADCAM Joseph, Professeur, Université de Yaoundé I

**Rapporteur :** NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I

**Membres :** DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I  
NJOYA DAYIROU, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I  
BIKELE MAMA Désiré, Maître de Conférences, Université de Douala.

**Année 2021**

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIES ET  
GÉOSCIENCES

UNITÉ DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE  
I FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE

RESEARCH AND  
POSTGRADUATE TRAINING  
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS  
APPLICATIONS

## ATTESTATION DE CORRECTION

Nous soussignés, attestons que cette thèse a été corrigée conformément aux critiques et suggestions faites par le jury.

En foi de quoi la présente attestation est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le... 24/05/2021

Un examinateur

DJOUFAC WOUMFO E.  
*Professeur*  
Université de Yaoundé I

Le président du jury

KETCHA MBADCAMA Joseph  
*Professeur*  
Université de Yaoundé I

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIES ET  
GÉOSCIENCES

UNITÉ DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY  
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND  
POSTGRADUATE TRAINING  
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS  
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE  
*APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

# Synthèse, structure, comportement thermique et propriétés magnétiques de polymères de coordination basés sur le ligand oxalato(2-)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 30 avril 2021 par :

**NANA NKWENTO Augustin (Matricule 08T0371)**

*Master en Chimie Inorganique (UYI)*

*En vue de l'obtention du diplôme de :*

**Doctorat/PhD en Chimie Inorganique**

**Option : Chimie de Coordination**

Devant le jury composé de :

**Président :** KETCHA MBADCAM Joseph, Professeur, Université de Yaoundé I

**Rapporteur :** NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I

**Membres :** DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

NJOYA DAYIROU, Maitre de Conférences, Université de Yaoundé I

BIKELE MAMA Désiré, Maitre de Conférences, Université de Douala.

Année 2021

Dédicace

*Je dédie très affectueusement ce travail à:*

*Njokoua Régine, ma maman*

*&*

*Nkwento Lazare, mon Papa de regretté mémoire*

# Remerciements

*Merci !*

*Quel plaisir de pouvoir enfin exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et encadré au cours de ces cinq années de thèse !*

*Je tiens à remercier le Professeur Justin Nenwa qui m'a accueilli depuis mon travail de Master en 2013 au sein de l'équipe de recherche "Chimie de Coordination" du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée (LCIA). Il m'a proposé ce sujet de recherche stimulant et enrichissant. Ses enseignements dans le domaine de la Chimie des Complexes m'ont été grandement profitables. Je le remercie tout particulièrement pour l'aide et le soutien qu'il a toujours su m'apporter depuis que je l'ai connu, en jouant pleinement son rôle non seulement d'encadreur de cette thèse, mais aussi de père de famille.*

*Je remercie de tout cœur les membres de jury d'avoir accepté de sacrifier leur précieux temps pour examiner et prendre part à la soutenance de cette thèse.*

*Un merci chaleureux à l'endroit de tous les enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique, pour leurs enseignements et leurs encadrements reçus durant toutes mes années d'étude au sein de l'Université de Yaoundé I.*

*Je tiens à remercier chaleureusement nos partenaires étrangers, en particulier les Professeurs Boniface P. T. Fokwa de l'Université de la Californie (Etats Unis), Delia A. Haynes de l'Université de Stellenbosch (Afrique du Sud) et Hervé Vezin de l'Université de Lille en France pour leur précieuse collaboration dans les caractérisations structurales et physicochimiques des composés obtenus dans ce travail de thèse.*

*Je tiens également à remercier nos collaborateurs locaux, les Professeurs Emmanuel Ngameni, responsable du Laboratoire de Chimie Physique Théorique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique pour la réalisation des spectres IR; le regretté Professeur Kengne N.I. Magloire, Maître de Conférences, responsable du Laboratoire de Biologie Végétale et Environnementale de l'Université de Yaoundé I, qui m'a aidé à enregistrer les spectres UV-Vis sur les échantillons synthétisés ; Le Professeur Elimbi Antoine qui a effectué les analyses thermogravimétriques de mes échantillons, et le Docteur Acayanka Elie qui m'a facilité la tâche pour les mesures de conductimétrie.*

*J'exprime toute ma gratitude à mes aînés de laboratoire, Dr. Ndosiri B. Ndoye, Dr. Paboudam Awawou, Dr. Nyamen Linda, Dr. Nchimi N. Katia, Dr. Djonwouo P. Lionel, Dr. Signé Martin,*

*Dr. Eboga T. Clémence, et mes camarades de laboratoire pour leur franche collaboration et encouragement.*

*Je me dois absolument d'exprimer toute ma gratitude à Papa Kejupia J. L. Marie pour tout ce qu'il a fait pour moi : son soutien financier inlassable, ses conseils et ses encouragements. Il m'a tenu la main et m'a fait comprendre le sens de la vie. S'il existe un mot sur la terre pour lui exprimer le sentiment de gratitude qui m'anime pendant que je rédige ce travail, c'est Merci ! Merci Papa, merci pour tout.*

*J'adresse un merci spécial à tous les membres de ma famille qui ont su chacun à leur façon me soutenir et m'encourager pendant la réalisation de ce travail de thèse de Doctorat/PhD.*

*A tous ceux que j'ai omis de citer et qui m'ont aidé de près ou de loin à aller jusqu'au bout avec ce travail de thèse, je leur dis : Merci de tout cœur.*

# Sommaire

	Pages
<b>Dédicace</b> .....	<b>i</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>ii</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abréviations et symboles</b> .....	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>x</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>xii</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>xviii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xix</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Revue de la littérature</b> .....	<b>4</b>
1.1 Généralités sur les polymères .....	4
1.1.1 Concepts de base.....	4
1.1.2 Polymères organiques et classification.....	4
1.2 Polymères de coordination .....	7
1.2.1 Historique.....	7
1.2.2 Eléments constitutifs .....	10
1.2.3 Motifs des polymères de coordination.....	14
1.2.4 Synthèse et caractérisation.....	15
1.2.5 Classification des polymères de coordination.....	15
1.2.6 Intérêt et applications des polymères de coordination .....	24
1.3 Acide oxalique et anion oxalate(2-) .....	24
1.3.1 Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique .....	24
1.3.2 Modes de coordination du dianion oxalate $C_2O_4^{2-}$ .....	25
1.3.3 Chimie des oxalates des métaux de transition .....	27
1.3.4 Intérêt des complexes oxalatométalate(III).....	28
1.4 Chiralité moléculaire .....	28
1.4.1 Définition .....	28
1.4.2 Importance .....	30
I. 5 Magnétisme moléculaire.....	30
1.5.1 Origine du magnétisme .....	30

1.5.2 Différents comportements magnétiques des solides .....	31
a) Diamagnétisme .....	31
b) Paramagnétisme .....	32
c) Ferromagnétisme .....	33
d) Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme .....	38
1.5.3 Résonance paramagnétique électronique «RPE» .....	41
1.6 Généralités sur les polymères de coordination nanocanalisés.....	46
1.7 Polymères de coordination non-moléculaires et déficitaires en ions argent.....	48
1.7.1 Généralités.....	48
1.7.2 Polymères de coordination non-moléculaires oxalatochromate(III) à structure nanocanalisée.....	49
1.8 Conclusion.....	52
<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale.....</b>	<b>55</b>
2.1 Précisions préalables .....	55
2.2 Réactifs et solvants .....	55
2.3 Matériel .....	55
2.4 Synthèses.....	56
2.4.1 Précurseur $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	56
2.4.2 Matériau cible $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ « <b>Sr<sub>0.75</sub>Ag<sub>1.5</sub>Crox</b> ».....	57
2.4.3 Matériau cible $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ « <b>SrAgCrox</b> » .....	58
2.4.4 Matériau cible $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ « <b>SrK<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>Crox</b> ».....	59
2.5 Techniques de caractérisation .....	60
2.5.1 Mesure du point de fusion .....	60
2.5.2 Mesure de la conductimétrie.....	60
2.5.3 Spectroscopie Infrarouge (IR) .....	60
2.5.4 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) .....	61
2.5.5 Analyses thermiques (ATG/ATD) .....	62
2.5.6 Analyse microélémentaire .....	62
2.5.7 Diffractométrie des rayons-X sur poudre .....	63
2.5.8 Diffractométrie des rayons-X sur monocristal .....	63
2.5.9 Mesure de la susceptibilité magnétique ( $\chi_M$ ) .....	65
2.5.10 Mesure de la résonance paramagnétique électronique (RPE).....	66

2.5.11 Conclusion.....	66
<b>Chapitre 3 : Résultats et discussion.....</b>	<b>67</b>
3.1 Caractérisation du précurseur $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	67
3.1.1 Résultats de l'analyse microélémentaire.....	67
3.1.2 Spectre infrarouge ....	67
3.1.3 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre.....	69
3.2 Caractérisation du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) .....	69
3.2.1 Formation et description (1) .....	69
3.2.2 Point de fusion (1) .....	70
3.2.3 Résultats de l'analyse microélémentaire (1).....	70
3.2.4 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre (1).....	71
3.2.5 Résultat de la mesure conductimétrique (1) .....	71
3.2.6 Spectre infrarouge (1) .....	72
3.2.7 Spectre électronique ultraviolet-visible (1) .....	74
3.2.8 Résultats de l'analyse thermique (1) .....	75
3.2.9 Structure cristalline (1) .....	77
3.2.10 Comportement magnétique (1) .....	85
3.2.11 Résultat de la résonance paramagnétique électronique (1) .....	86
3.2.12 Discussion sur le composé (1) .....	87
3.3 Caractérisation du composé $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) .....	87
3.3.1 Formation et description (2) .....	87
3.3.2 Point de fusion (2) .....	88
3.3.3 Résultats de l'analyse microélémentaire (2) .....	88
3.3.4 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre (2).....	88
3.3.5 Résultat de la mesure conductimétrique (2) .....	89
3.3.6 Spectre infrarouge (IR) (2) .....	90
3.3.7 Spectre électronique ultraviolet-visible (UV-Vis) (2).....	91
3.3.8 Résultat de l'analyse thermique (2).....	91
3.3.9 Structure cristalline (2) .....	93
3.3.10 Comportement magnétique (2) .....	102
3.3.11 Résultat de la résonance paramagnétique électronique (2) .....	103

3.3.12 Discussion sur le composé (2) .....	103
<b>3.4 Caractérisation du composé SrK<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (3) .....</b>	<b>104</b>
3.4.1 Formation et description (3) .....	104
3.4.2 Point de fusion (3) .....	105
3.4.3 Résultat de l'analyse microélémentaire (3) .....	105
3.4.4 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre (3) .....	105
3.4.5 Résultat de la mesure conductimétrique (3) .....	106
3.4.6 Spectre infrarouge (IR) (3) .....	107
3.4.7 Spectre électronique ultraviolet-visible (UV-Vis) (3).....	108
3.4.8 Résultat de l'analyse thermique (3).....	109
3.4.9 Structure cristalline (3) .....	110
3.4.10 Comportement magnétique (3) .....	117
3.4.11 Résultat de la résonance paramagnétique électronique (3) .....	118
3.4.12 Discussion sur le composé (3) .....	118
<b>3.5 Conclusion.....</b>	<b>118</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>119</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>121</b>
<b>Annexes : Autres données cristallographiques .....</b>	<b>138</b>
Annexe I : Autres données cristallographiques du composé (1).....	139
Annexe II : Autres données cristallographiques du composé (2).....	141
Annexe III : Autres données cristallographiques du composé (3).....	143
<b>Publication issue de la thèse .....</b>	<b>144</b>

## Abréviations et symboles

$R_2^2(8)$	:	motif des dimères d'acide carboxylique
BC	:	benzène carboxylique
B-1,4-DC	:	benzène-1,4-dicarboxylique
B-1,3-DC	:	benzène-1,3-dicarboxylique
B-1,3,5-TC	:	benzène-1,3,5-tricarboxylique
Bipy	:	2,2-bipyridine
KSrcrox	:	$\{K(H_2O)_2Sr(H_2O)[Cr(C_2O_4)_3]\}_n$
$C_2O_4$	:	oxalato(2-)
H <sub>2</sub> oxado	:	oxamide dioxime
Phen	:	phénanthroline
Opba	:	ortho-phenylènebis(oxamato)
$[Fe(C_5Me_5)_2]^+$	:	cation décaméthylferrocénium
DMSO	:	diméthylsulfonylamide
(Ph) <sub>4</sub> P	:	ion tétraphénylphosphonium
(H <sub>2</sub> An) <sup>2-</sup>	:	ligand anilato(2-)
VCEPR	:	répulsion des paires électroniques de la couche de valence
RSE	:	résonance de spin électronique
RPE	:	résonance paramagnétique électronique
DRXP	:	diffraction des rayons-x sur poudre
DRX	:	diffraction des rayons-x sur monocristal
IR	:	infrarouge
UV-Vis	:	ultraviolet-visible
UICPA	:	union internationale de chimie pur et appliquée

Listes des tableaux

<b>Tableau I</b>	: Grilles réticulaires, charge compensatrice, déficit total en ions argent et groupe d'espace des polymères de coordination nanocanalés Ag(I)/Cr(III)-oxalate .....	50
<b>Tableau II</b>	: Réactifs et solvants utilisés.....	55
<b>Tableau III</b>	: Pourcentages massiques de C et H dans Ag <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O (M = 693,7 g/mol) .....	67
<b>Tableau IV</b>	: Principales bandes d'absorption IR du précurseur Ag <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O .....	78
<b>Tableau V</b>	: Pourcentages massiques des éléments C et H dans le composé (1).....	70
<b>Tableau VI</b>	: Conductivité électrique du composé (1).....	72
<b>Tableau VII</b>	: Relation entre la conductance molaire $\Lambda_m$ et le nombre d'ions en solution aqueuse.....	72
<b>Tableau VIII</b>	: Principales bandes d'absorption IR du composé (1).....	73
<b>Tableau IX</b>	: Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé (1).....	76
<b>Tableau X</b>	: Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure du composé (1).....	77
<b>Tableau XI</b>	: Longueurs des liaisons dans le composé (1).....	83
<b>Tableau XII</b>	: Valeurs des angles dans le composé (1).....	84
<b>Tableau XIII</b>	: Pourcentages massiques des éléments C et H dans le composé (2).....	88
<b>Tableau XIV</b>	: Conductivité électrique du composé (2).....	89
<b>Tableau XV</b>	: Principales bandes d'absorption IR du composé (2).....	90
<b>Tableau XVI</b>	: Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé (2).....	92
<b>Tableau XVII</b>	: Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure du composé (2).....	94
<b>Tableau XVIII</b>	: Quelques valeurs de longueurs des liaisons des centres métalliques dans le composé (2).....	99

<b>Tableau XIX</b>	: Quelques valeurs des angles sélectionnées dans le composé (2).....	100
<b>Tableau XX</b>	: Valeurs des distances et angles des interactions hydrogènes dans le composé (2).....	101
<b>Tableau XXI</b>	: Pourcentages massiques des éléments C et H dans le composé (3).....	105
<b>Tableau XXII</b>	: Conductivité électrique du composé (3).....	106
<b>Tableau XXIII</b>	: Principales bandes d'absorption IR du composé (3).....	107
<b>Tableau XXIV</b>	: Interprétation de la perte de masse observée au cours de l'analyse thermique du composé (3).....	109
<b>Tableau XXV</b>	: Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure du composé (3).....	110
<b>Tableau XXVI</b>	: Quelques valeurs de longueurs des liaisons des centres métalliques dans le composé (3).....	116
<b>Tableau XXVII</b>	: Quelques valeurs des angles sélectionnées dans le composé (3).....	117
<b>Tableau XXVIII</b>	: Paramètres atomique pour le composé $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1).....	139
<b>Tableau XXIX</b>	: Paramètres de déplacement anisotrope pour le composé $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) .....	140
<b>Tableau XXX</b>	: Paramètres atomique pour le composé $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)...	141
<b>Tableau XXXI</b>	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2).....	142
<b>Tableau XXXII</b>	: Paramètres atomique pour le composé $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (3).....	144
<b>Tableau XXXIII</b>	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (3).....	144

## Liste des figures

<b>Figure 1</b>	: Dimère de BC (a), Chaîne linéaire de B-1,4-DC (b), Chaîne en zig-zag de B-1,3-DC (c), et édifice supramoléculaire en feuillets formé d'unités d'acide de B-1,3,5-TC (d).....	6
<b>Figure 2</b>	: Synthons et tectons dans un polymère organique.....	6
<b>Figure 3</b>	: Dimensionnalité des polymères de coordination .....	9
<b>Figure 4</b>	: Différentes géométries de coordination autour d'un ion métallique .....	11
<b>Figure 5</b>	: Ligands organiques les plus communs pour les polymères de coordination.....	12
<b>Figure 6</b>	: Représentation schématique de la synthèse de polymères hétérométallide métalloligands.....	13
<b>Figure 7</b>	: Principaux motifs des polymères de coordination construits à partir de différents Nœuds .....	14
<b>Figure 8</b>	: Etablissement d'une interaction de van der Waals au niveau d'un récepteur par un ligand approprié (a) et complexe à base du fer(III) présentant des interactions de van der Waals entre les différents éléments chimiques (b)...	18
<b>Figure 9</b>	: Images de l'unité asymétrique du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (a) montrant les interactions $\pi-\pi$ entre les molécules de 2-amino-4,6-diméthylpyridinium (b).....	19
<b>Figure 10</b>	: Différents types de liaisons-H: a) Liaison-H à 3 centres (simple); b) Liaison-H à 4 centres (bifurquée) et c) Liaison-H à 5 centres (trifurquée).....	20

<b>Figure 11</b>	: Images de l'unité asymétrique du $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (a) et de sa maille élémentaire faisant ressortir les liaisons hydrogènes entre les molécules (b).....	20
<b>Figure 12</b>	: Architecture supramoléculaire unidimensionnelle du $[Mn\{Cr(bipy)(C_2O_4)_2\}_2]_n$ .....	21
<b>Figure 13</b>	: Unité asymétrique de $[Ba(H_2O)\{Cr(bipy)(C_2O_4)_2\}_2] \cdot H_2O$ (a) et sa polymérisation bidimensionnelle (b) .....	22
<b>Figure 14</b>	: Unité asymétrique du KSrcrox (a) et polymère de coordination tridimensionnelle le long de l'axe c (b).....	23
<b>Figure 15</b>	: Structure schématique de l'anion oxalate .....	25
<b>Figure 16</b>	: Modes de coordination possible pour le ligand oxalate.....	26
<b>Figure 17</b>	: Unité asymétrique du composé $Ba_3[Fe(C_2O_4)_3]_2$ avec un seul et même ligand oxalate ( $C_2O_4$ ).....	27
<b>Figure 18</b>	: Image ORTEP du composé $[Cu(C_2O_4)(H_2oxado)(H_2O)]_2$ qui présent trois ligands différents : oxamide dioxime ( $H_2oxado$ ), oxalate ( $C_2O_4$ ) et aqua ( $H_2O$ ).....	28
<b>Figure 19</b>	: Isomères Delta et Lambda pour un complexe octaédrique chiral .....	29
<b>Figure 20</b>	: Allure d'une susceptibilité magnétique négative (a) et un comportement diamagnétique (b) au sein d'un composé .....	32
<b>Figure 21</b>	: Schéma illustrant la Susceptibilité paramagnétique par rapport à la température .....	33
<b>Figure 22</b>	: Courbe montrant un comportement paramagnétique du composé $[(Ph)_4P]_3[Cr(H_2An)_3] \cdot 6H_2O$ .....	33
<b>Figure 23</b>	: Allure de toutes les courbes ferromagnétiques de première aimantation (a) et de leurs susceptibilités par rapport à la température (b) .....	34

<b>Figure 24</b> : Représentation schématique du Di-hydroxobis[tetrakis(isothiocyanato)-chromate(III) avec des atomes à sphères ellipsoïdales (a) ainsi que la courbes de sa susceptibilité magnétique (b).....	35
<b>Figure 25</b> : Allure du cycle d’hystérésis d’un matériau ferromagnétique.....	36
<b>Figure 26</b> : Courbe illustratif du cycle d’hystérésis d’un matériau ferromagnétique dur.....	36
<b>Figure 27</b> : Courbe illustratif du cycle d’hystérésis d’un matériau ferromagnétique doux .....	37
<b>Figure 28</b> : Courbe d’hystérésis du chrome(III) dans le composé.....	37
<b>Figure 29</b> : Allure de la courbe d’un matériau antiferromagnétique .....	39
<b>Figure 30</b> : Allure de la courbe d’un matériau ferrimagnétique .....	39
<b>Figure 31</b> : Courbe $\chi_m T$ en fonction de T du composé $[\{Mn(bipy)(H_2O)\}_2(C_2O_4)\{Cr(phen)(C_2O_4)_2\}_2] \cdot 6H_2O$ (a) et du composé $[Fe(C_5Me_5)_2]_2Mn_2[Cu(opba)]_3(DMSO)_5(H_2O)_4$ (b) présentant respectivement un comportement antiferromagnétique et ferrimagnétique .....	40
<b>Figure 32</b> : Shéma d’interaction entre le champ magnétique $B_0$ et le moment magnétique permanent $\mu$ .....	41
<b>Figure 33</b> : Shéma du principe de la résonance paramagnétique électronique .....	42
<b>Figure 34</b> : Spectre RPE : amplitude $A_{pp}$ et largeur $\Delta H_{pp}$ du spectre .....	42
<b>Figure 35</b> : Transitions Zeeman électronique et hyperfine, couplage entre un électron célibataire et un noyau de spin nucléaire $I = 1/2$ .....	43
<b>Figure 36</b> : Schéma qui présente le phénomène de résonance électronique .....	44
<b>Figure 37</b> : Structure cristalline (a) et spectre EPR (b) du picolinate de Cr (III).....	46

<b>Figure 38</b> : Classification des matériaux poreux .....	46
<b>Figure 39</b> : Exemple d'une structure zéolitique mettant en exergue des pores dans le complexe $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .....	47
<b>Figure 40</b> : Structure de $\text{K}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ montrant la polymérisation en couches ....	48
<b>Figure 41</b> : Forme structurale des composés obtenus par Dean et collaborateur .....	50
<b>Figure 42</b> : Maille élémentaire du composé $\text{Ba}_{0,50}[\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{ox})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ projetée sur le plan <i>ab</i> .....	52
<b>Figure 43</b> : Spectre infrarouge du $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	68
<b>Figure 44</b> : Pics du $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu par Dean et al (a) et celui du précurseur synthétisé (b).....	69
<b>Figure 45</b> : Photographie des cristaux du composé <b>1</b> .....	70
<b>Figure 46</b> : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP du composé <b>1</b> .....	71
<b>Figure 47</b> : Spectre infrarouge du composé <b>1</b> .....	73
<b>Figure 48</b> : Spectre ultraviolet-visible du composé <b>1</b> .....	74
<b>Figure 49</b> : Thermogrammes du composé $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> ).....	75
<b>Figure 50</b> : Unité asymétrique du composé $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> ).....	78
<b>Figure 51</b> : Mailles élémentaires du composé <b>1</b> projetées suivant les axes cristallographiques <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> respectivement.....	79
<b>Figure 52</b> : Maille élémentaire du composé <b>1</b> qui présente les canaux contenant des molécules d'eau (a) et sans molécules d'eau (b) suivant l'axe <i>c</i> .....	81
<b>Figure 53</b> : Environnement géométrique des centres métalliques $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (a), $\text{Ag}^+$ (b) et $\text{Sr}^{2+}$ (c) dans le composé <b>1</b> .....	82

<b>Figure 54</b> : Superposition des courbes $X_m T$ et $X_m$ en fonction de T du composé (1).....	85
<b>Figure 55</b> : Spectre RPE du composé (1) en fonction de la température .....	86
<b>Figure 56</b> : Photographie des cristaux du composé 2.....	87
<b>Figure 57</b> : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP du composé 2 .....	89
<b>Figure 58</b> : Spectre infrarouge du composé 2.....	90
<b>Figure 59</b> : Spectre ultraviolet-visible du composé 2.....	91
<b>Figure 60</b> : Thermogrammes du composé $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2).....	92
<b>Figure 61</b> : Unité asymétrique du composé $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2).....	95
<b>Figure 62</b> : Maille élémentaire du composé 2 suivant respectivement les axes cristallographiques $a$ , $b$ et $c$ .....	96
<b>Figure 63</b> : Maille élémentaire du composé 2 constitués des molécules d'eau dans les canaux (a) et sans molécules d'eau dans les canaux (b) projetée selon le plan (ac).....	97
<b>Figure 64</b> : Environnements géométriques des centres métalliques Cr1 (a), Ag1 (b) et Sr1 (c) dans le composé 2. ....	98
<b>Figure 65</b> : Maille élémentaire du composé 2 montrant les liaisons hydrogènes représenté en pointillé noir projetée suivant l'axe cristallographique $b$ .....	101
<b>Figure 66</b> : Superposition des courbes $X_m T$ et $X_m$ en fonction de T du composé (2)...	102
<b>Figure 67</b> : Spectre RPE du composé (2) en fonction de la température .....	103
<b>Figure 68</b> : Photographie des cristaux du composé 3.....	104
<b>Figure 69</b> : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP du composé 3.....	106
<b>Figure 70</b> : Spectre infrarouge du composé 3.....	107

<b>Figure 71</b>	: Spectre ultraviolet-visible du composé <b>3</b> .....	108
<b>Figure 72</b>	: Thermogrammes du composé $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ( <b>3</b> ).....	109
<b>Figure 73</b>	: Unité asymétrique du composé $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ( <b>3</b> ).....	112
<b>Figure 74</b>	: Maille élémentaire du composé <b>3</b> suivant respectivement les axes cristallographiques <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> .....	113
<b>Figure 75</b>	: Maille élémentaire du composé <b>3</b> constitués des cations $\text{Sr}^{2+}$ et $\text{K}^+$ dans les canaux (a) et avec les canaux vides (b) suivant l'axe cristallographique <i>b</i> .....	114
<b>Figure 76</b>	: Environnements géométriques des centres métalliques Cr1 (a), Sr1 (b), Ag1 (c) et K1 (d) dans le composé <b>3</b> .....	115
<b>Figure 77</b>	: Superposition des courbes $X_mT$ et $X_m$ en fonction de T du composé ( <b>3</b> )...	117
<b>Figure 78</b>	: Spectre RPE du composé ( <b>3</b> ) en fonction de la température.....	118

## Résumé

## Résumé

Dans le présent travail de thèse, trois nouveaux polymères de coordination non-moléculaires déficitaires en ions Ag(I) et à structures nanocanalisesées, de formules chimiques respectives  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) et  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**3**) ont été synthétisés et caractérisés par diverses techniques d'analyse: les mesure du point de fusion, conductimétrie, spectroscopies infrarouge et ultraviolette-visible, analyses microélémentaire et thermogravimétrique, diffractions de rayons X sur poudre (PXRD) et sur monocristal (XRD), résonance paramagnétique électronique (RPE) et susceptibilité magnétique.

Les composés **1** et **2** cristallisent dans un système monoclinique, de groupe d'espace centrosymétrique  $C2/c$  et  $P2_1/c$ , respectivement, tandis que le composé **3** cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace  $Fdd2$ .

L'architecture structurale des composés **1** et **2** est caractérisée par l'interconnexion *via* les atomes d'oxygènes des anions tris-chelatés,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , aux sites cationiques  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ , formant ainsi une grille réticulaire anionique hôte  $[\text{Ag}_{1,5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{1,5-}$  pour **1** et  $[\text{AgCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  pour **2**. Le déficit en ions argent(I) est  $x = 1,5$  pour le composé **1** et  $x = 2,0$  pour le composé **2**. Ce déficit est compensé par  $0,75 \text{ Sr}^{2+}$  et  $1 \text{ Sr}^{2+}$ , respectivement. Les canaux des composés **1** et **2** sont occupés par les molécules d'eau de cristallisation liées entre elles par des liaisons hydrogènes.

La structure cristalline du composé **3** met en exergue la grille anionique hôte  $[\text{Ag}_{0,5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2,5-}$ , qui présente un déficit  $x = 2,5$  en ions argent(I) compensé par l'association d'un cation monovalent et divalent ( $0,5 \text{ K}^+ + 1 \text{ Sr}^{2+}$ ). Ce déficit est à ce jour la plus grande proportion connue pour cette famille de polymères de coordination non-moléculaire et nanocanalisesés. Les canaux sont occupés par les cations  $\text{Ag}^+$  et  $\text{K}^+$ .

Les courbes d'analyse thermique de ces trois polymères de coordination non-moléculaires, montrent que les composés **1** et **2** sont stables jusqu'à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  et le composé **3** est stable jusqu'à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'étude des propriétés magnétiques des composés **1**, **2** et **3** révèle un comportement antiferromagnétique desdits matériaux dû à la décroissance significative des courbes  $X_M T = f(T)$  à basse température ( $T < 5 \text{ K}$ ).

**Mots-clés** : Polymères de coordination, Complexes tris(oxalato)chromate(III), Nanocanaux, Déficit en ions argent(I), Analyse thermique, Structure cristalline, Magnétisme.



Abstract

## ***Abstract***

Within the framework of this thesis, three new nanochanneled silver-deficiency non-molecular coordination polymers namely  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**3**) were synthesized and characterized by various analytical techniques: melting point, conductimetry, vibrational IR and UV-Vis spectroscopies, elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray powder diffraction, single crystal X-ray diffraction, electron paramagnetic resonance (EPR) and susceptibility measurements.

Compounds **1** and **2** crystallize in the monoclinic system, with centrosymmetric space group  $\text{C2}/c$  and  $\text{P2}_1/c$ , respectively, whereas compound **3** crystallizes in orthorhombic system with space group  $\text{Fdd2}$ .

The structural architecture of compounds **1** and **2** is characterized by a network of anionic  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  units connected to  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  sites through the O atoms of oxalate anions, forming negative host lattice grids,  $[\text{Ag}_{1.5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{1.5-}$  for **1** and  $[\text{AgCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  for **2**. The silver deficiencies are  $x = 1.5$  in **1** and  $x = 2.0$  in **2**. For the two compounds, these silver-deficiencies are compensated by  $0.75 \text{ Sr}^{2+}$  cations (in **1**) and  $1 \text{ Sr}^{2+}$  cations (in **2**). Channels of the both compounds are occupied by hydrogen-bonded guest water molecules.

The crystal structure of compound **3** highlights a host lattice grid  $[\text{Ag}_{0.5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2.5-}$ , accusing a deficiency of 2.5 in  $\text{Ag}^+$  ion per formula unit, which is offset by an equivalent charge from the association of monovalent and divalent cations ( $0.5\text{K}^+ + 1\text{Sr}^{2+}$ ). This deficit is the highest amount known so far for this family of nanochanneled non-molecular coordination polymers. The channels are occupied by  $\text{Ag}^+$  and  $\text{K}^+$  cations.

TGA diagrams show that these nanochanneled silver-deficient non-molecular coordination polymers are stable up to  $90^\circ\text{C}$  (for compound **1** and **2**) and  $250^\circ\text{C}$  for compound **3**.

The magnetic properties have been investigated in the temperature range 2-300 K. The decrease of  $X_M T$  observed at low temperatures for **1**, **2** and **3**, revealed weak antiferromagnetic interactions in the three compounds.

**Keywords:** Coordination polymers, Tris(oxalato)chromate(III) complexes, Nanochannels, Silver-deficient salts, Thermal analysis, Crystal structure, magnetism.

# Introduction générale

## ***Introduction générale***

De nos jours, les nouvelles technologies suscitent un très grand intérêt et stimulent davantage l'activité scientifique des nombreux chercheurs à l'échelle planétaire. Dans ce contexte, la conception et l'élaboration de nouveaux matériaux solides dénommés polymères de coordination occupent une place de choix aussi bien dans les études scientifiques de base que dans les applications technologiques [1-5].

Ces composés sont construits à partir des entités anioniques et cationiques qui interagissent entre elles à travers des liaisons iono-covalentes pour former des réseaux à une, deux ou trois dimensions [6-7]. L'architecture de ces matériaux dépend d'une part de la nature de l'ion métallique et d'autre part, de celle du ligand utilisé (espaceur, nombre et nature des fonctions complexantes...) et des conditions de synthèse. De par la nature de ces composés polymères, ils sont souvent considérés comme des candidats prometteurs pour une large gamme d'applications telles que la catalyse, le stockage et la séparation des gaz, le magnétisme, l'optique non-linéaire [8-12] et l'électronique [13].

L'élaboration de tels composés implique généralement l'utilisation de nombreux ligands. Un exemple qui fait l'objet d'une attention particulière de la part des chercheurs depuis quelques décennies est le ligand oxalato(2-), pour plusieurs raisons : i) la possibilité d'établir des ponts hydrogènes à travers ses hétéroatomes ; ii) sa grande capacité à servir de pont et de médiateur d'interactions magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques, quand bien même ceux-ci seraient séparés par des distances dépassant 5,5 Å ; iii) sa capacité de s'associer aux autres ligands au sein d'un même système solide [14-17].

Ce ligand forme avec les ions métalliques  $M^{3+}$ , des ions complexes tris(oxalato)métalate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ , à l'exemple du tris(oxalato)chromate(III),  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ , qui est une brique moléculaire anionique très stable en milieu aqueux et qui se trouve impliquée dans des systèmes matériels chiraux [18–20].

Dean et al [21] ont utilisé l'entité anionique tris(oxalato)métalate(III) pour synthétiser une famille de composés dénommés polymères de coordination non-moléculaires, déficitaires en ions  $Ag^+$ , de formule générale  $[(M_xAg_{0,5-x})(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(C_2O_4)_3]$  ( $M = K, Cs, Ag, 0 \leq x \leq 0,5$ ). Ces composés renferment chacun, une grille réticulaire anionique hôte de formule  $[Ag_{3-x}Cr^{III}(C_2O_4)_3]^{x-}$ , avec  $x$  représentant le déficit en ions argent(I). Ce déficit est compensé par une fraction équivalente d'un autre type de cations. Ces composés ont également cette particularité

d'avoir une structure nanocanalisée. Dans ces canaux, l'on peut retrouver soit des molécules d'eau de cristallisation, soit des cations compensateurs de la grille anionique déficitaire en ions argent(I) comme les protons  $H^+$  et d'autres ions métalliques [21-23].

Au regard de la large gamme d'applications que ces composés de coordination présentent [8-13], l'équipe de recherche de Chimie de Coordination du Laboratoire de Chimie Inorganique appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1 a focalisé une de ses thématiques de recherche sur cette famille de composés. Ils ont pour formule générale  $M_x[Ag_{3-x}M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  ( avec  $M_x = K^+, Cs^+, Ag^+; Ba^{2+}; M^{III} = Cr, Co$ ), exhibant un déficit en ions  $Ag^+$  variant entre 0 et 1 [22-27].

Bien que de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à la conception et l'élaboration des polymères de coordination non-moléculaire oxalatométalate(III) et déficitaires en ions  $Ag(I)$ , force est de constater que le plus grand déficit obtenu de la grille réticulaire anionique hôte  $[Ag_{3-x}M^{III}(C_2O_4)_3]^{x-}$  révélé par la littérature est de 1 ( $x = 1$ ). Il s'agit du composé  $Ba_{0,50}[Ag_2Cr(ox)_3] \cdot 5H_2O$ , élaboré par Eboga et al [26]. A notre connaissance, l'intérêt manifeste d'accroître ce déficit de charge ( $x > 1$ ) ainsi que l'étude des propriétés magnétiques de cette famille de polymères restent encore inexplorés. Pourtant, il serait très intéressant de s'y investir afin de voir si l'augmentation du déficit en ions argent a une influence sur l'architecture structurale des composés obtenus et de connaître leurs comportements magnétiques.

De ce fait, l'obtention des matériaux ayant des déficits supérieurs à 1 ( $x > 1$ ) pourrait faire non seulement l'objet d'une étude fondamentale approfondie (notamment la compréhension de la phénoménologie chimique que sur celui de leur utilité), mais également l'extension des composés nouveaux de cette famille particulière de polymère. D'où l'idée de chercher des voies subtiles qui permettront de fabriquer de nouveaux membres de ces composés nanostructurés.

Le présent travail de recherche a pour objectif principal la synthèse et caractérisation des polymères de coordination non-moléculaires, nanocanalisés et déficitaires en ions  $Ag^+$  de formulation  $Sr_xK_yAg_{3-(2x+y)}[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  avec ( $x = 0,75$  ou  $1$  ;  $y = 0$  ou  $0,5$  et  $n$  le nombre de molécule d'eau de cristallisation).

A l'issue des travaux effectués, trois nouveaux membres de cette famille de polymères de coordination non-moléculaires et nanocanalisés ont été obtenus et caractérisés:  $Sr_{0,75}Ag_{1,5}[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  (**1**),  $SrAg[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$  (**2**) et  $SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$  (**3**). Les déficits en ions  $Ag^+$  sont de 1,5 (pour le composé **1**), 2,0 (pour le composé **2**) et 2,5 (pour le

composé **3**). Chacune de ces grilles est compensée respectivement par  $0,75 \text{ Sr}^{2+}$ ,  $1 \text{ Sr}^{2+}$ , et  $(1 \text{ Sr}^{2+} + 0,5 \text{ K}^+)$ . A notre connaissance, ces valeurs de déficit sont les plus élevées connues jusqu'à ce jour pour cette famille de composés.

Le présent manuscrit de thèse s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre est de nature bibliographique, il débute par des généralités sur les polymères de coordination. Un aperçu sur l'acide oxalique, l'anion oxalate et la chimie des oxalates est également présenté. Ensuite, des polymères de coordination à structure nanocanalisée et déficitaires en ions argent sont élucidés.

Le deuxième chapitre de nature expérimentale, est essentiellement focalisé sur la description sommaire des différentes méthodes de synthèse effectuées, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées pour identifier les matériaux obtenus dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord, il traite de la caractérisation du composé précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, sont respectivement présentés les trois composés cibles obtenus à savoir:  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) et  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**3**). La description de chacun d'eux est faite séparément pour des besoins de clarté. Cette description porte sur l'aspect physique, le point de fusion, l'analyse microélémentaire, les spectres vibrationnels et électroniques, les analyses thermiques, les propriétés magnétiques, la diffraction de rayons-X sur poudre et la détermination des structures cristallines par diffraction de rayons-X sur monocristal.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale rappelant les résultats saillants obtenus ainsi que les perspectives que ces résultats soulèvent.

# Chapitre 1 : Revue de la littérature

## ***Chapitre 1: Revue de la littérature***

Dans ce chapitre, nous présentons quelques éléments de la littérature relatifs à la thématique de ce travail de thèse. Tout d'abord, une brève historique sur les polymères en général et sur les polymères de coordination en particulier, appuyées par des exemples tirés de la littérature. Ensuite, quelques généralités sur l'anion oxalate(2-) et quelques-uns de ses complexes métalliques. Un accent particulier est porté sur les polymères de coordination nanocanalés déficitaires en ions argent(I) et impliquant la brique moléculaire anionique tris(oxalato)chromate(III). À l'issue des investigations bibliographiques en rapport avec cette famille de composés nanocanalés, nous présentons dans ce travail, notre contribution originale à l'effet d'enrichir ce domaine d'étude. Ce chapitre se termine par la présentation de la problématique du sujet, de l'objectif principal et les objectifs spécifiques.

### **1.1 Généralités sur les polymères**

#### **1.1.1 Concepts de base**

Au cours de ces quinze dernières années, le nombre de travaux concernant les polymères a considérablement augmenté, grâce, notamment, à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications [8-13].

Le terme "*polymère*" a été employé pour la première fois par Berzelius J. J. en 1833 pour décrire tout composé pouvant être constitué d'entités multiples à partir d'une unité moléculaire de base [28]. Selon IUPAC, un "*polymère*" est toute substance composée de macromolécules [29]. Les polymères organiques les plus conventionnels ont été conçus en 1922 lorsque H. Staudinger proposa que les matériaux précédemment connus comme des colloïdes tels que les bakélites étaient en fait des monomères liés entre eux par des liaisons covalentes pour former ce qu'on appelle de nos jours polymères organiques [28].

#### **1.1.2 Polymères organiques et classification**

En chimie organique, un polymère est une molécule géante constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères), reliées par des liaisons covalentes. Le mot polymère vient du grec «*polus*» plusieurs, et «*meros*» partie.

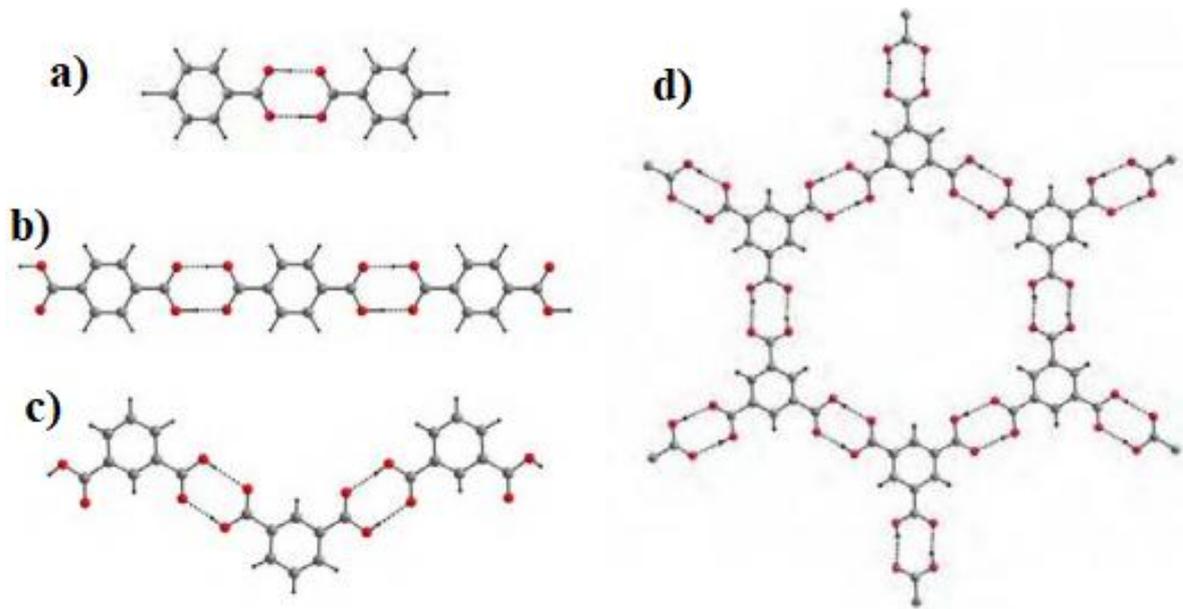
Un monomère comparativement à un polymère a une faible masse moléculaire. Il est constitué principalement d'atomes C, H, O et N. La macromolécule suivante ...D-D-D-D-D... =  $[-D-]_n$  possède une unité constitutive qui est "D"; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se

répète. Les réactions chimiques qui favorisent le passage d'un monomère D à la macromolécule  $[-D-]_n$  s'appellent polymérisations. Ainsi, le tétrafluoroéthylène  $CF_2=CF_2$  (monomère) conduit par ouverture de la double liaison au polyfluorotétraéthylène (polymère)  $[-CF_2-CF_2-]_n$ . Un polymère organique peut comporter près de 50 000 atomes de carbone et pour de nombreux polymères commerciaux, la masse molaire peut souvent atteindre  $1\ 000\ 000\ g\cdot mol^{-1}$ .

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère comporte au moins deux motifs monomères différents. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

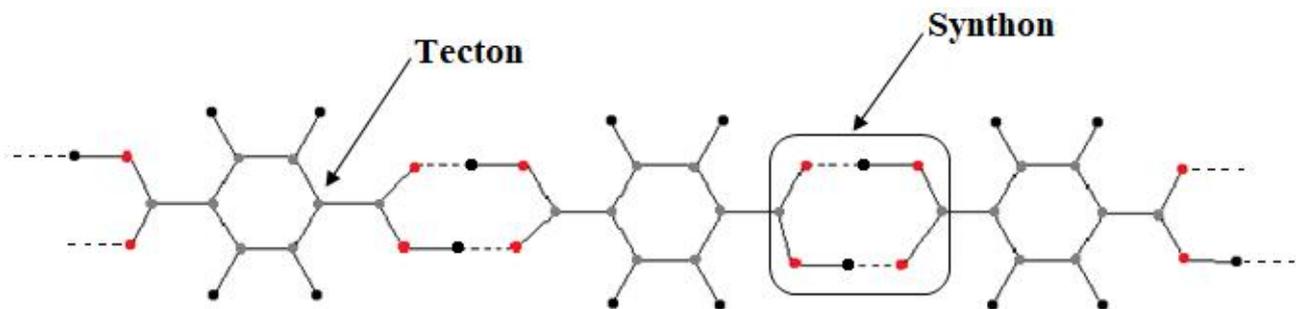
L'ingénierie cristalline est un domaine de la science qui s'attèle à comprendre comment un réseau cristallin se forme à partir de l'associations des molécules. Ce domaine est d'autant plus important que les propriétés des matériaux sont souvent gouvernées par la manière dont ses molécules constitutives sont rangées dans le réseau. Dans certains cristaux organiques, ce sont les liaisons hydrogènes qui sont des interactions plus faibles par rapport aux liaisons covalentes qui favorisent l'interaction entre les molécules. Par exemple, l'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique, communément appelé acide trimésique, cristallise sous forme de feuillets hexagonaux dans lesquels les molécules sont liées par un pontage hydrogène étendu [30].

A l'état solide, les molécules d'acide benzène carboxylique (BC) sont associées en dimères via des motifs de type  $R_2^2(8)$ . L'introduction d'une seconde fonction d'acide carboxylique sur le noyau phényle de la molécule permet d'utiliser ce motif de reconnaissance pour développer des chaînes (réseaux 1D). Ces chaînes sont linéaires dans le cas de l'acide benzène-1,4-dicarboxylique (B-1,4-DC) et en zigzag dans le cas de son isomère de position B-1,3-DC. Une architecture supramoléculaire présentant un réseau de liaisons-H 2D correspondant à l'interconnexion de chaînes en zigzag par des motifs  $R_2^2(8)$  est obtenue au travers de l'association de molécules d'acide benzène-1,3,5-dicarboxylique (B-1,3,5-TC). Une illustration de ces feuillets hexagonaux est présentée à la Figure 1, où les liaisons hydrogènes sont représentées par des pointillés dans une molécule de symétrie trigonale pouvant s'assembler en hexamères par la formation de dimères d'acide carboxylique [30-36].



**Figure 1:** Dimère de BC (a), Chaîne linéaire de B-1,4-DC (b), Chaîne en zig-zag de B-1,3-DC (c), et édifice supramoléculaire en feuillets formé d'unités d'acide de B-1,3,5-TC (d).  
Code couleurs : C : gris, H : noir, O : rouge.

Cette Figure met en exergue les interactions entre les molécules, responsables de l'arrangement dans le réseau. Il s'agit des pontages hydrogènes communément appelés des "*synthons supramoléculaires*" et les entités (ou briques moléculaires) utilisées pour construire l'architecture structurale sont appelées "*tectons*" [34]. Le schéma de la Figure 2 ci-dessous illustre clairement ces deux concepts:



**Figure 2 :** Synthons et tectons dans un polymère organique.

Les polymères organiques sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. C'est ainsi qu'on distingue :

- a) les polymères thermoplastiques, qui deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme;
- b) les élastomères, qui sont déformables de manière réversible;
- c) les élastomères thermoplastiques (ETP);
- d) les polymères thermodurcissables: ils durcissent de façon irréversible, le plus souvent sous l'action de la chaleur en présence des réactifs bien déterminés.

La science des polymères s'intéresse traditionnellement aux polymères édifiés par la formation de liaisons covalentes [36]. Ce type de polymères présente une distribution moléculaire massique bien définie statistiquement, décrivant efficacement les propriétés du matériau considéré.

## **1.2 Polymères de coordination**

En chimie inorganique, on peut définir un composé de coordination comme étant un édifice polyatomique constitué d'un métal central entouré d'un ou de plusieurs entités (ions ou molécules neutres) communément appelés ligands (molécules organiques ou inorganiques) et qui ont la propriété essentielle de posséder des doublets d'électrons non-liants. Le composé résultant de l'action d'un ligand sur un cation prend le nom de composé de coordination ou complexe. La chimie qui s'intéresse à l'étude des liaisons entre les ligands et les cations est la chimie de coordination ou chimie des complexes.

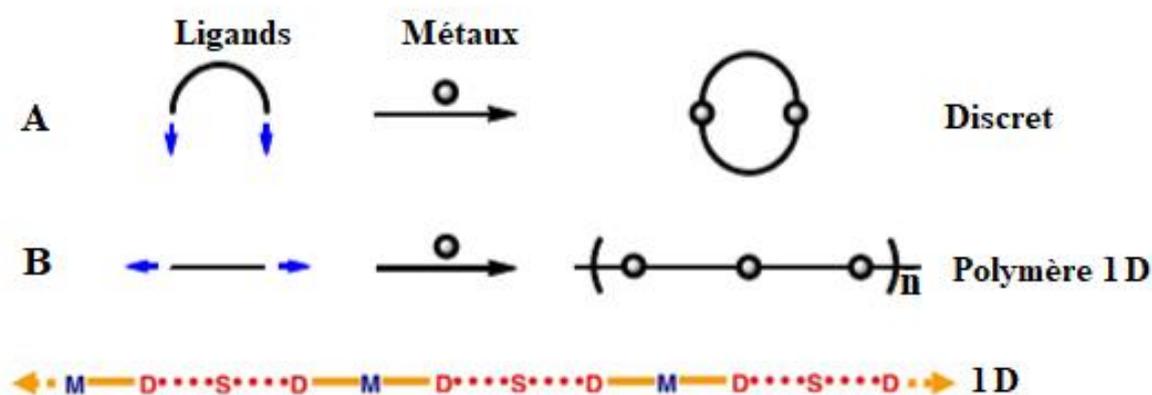
### **1.2.1 Historique**

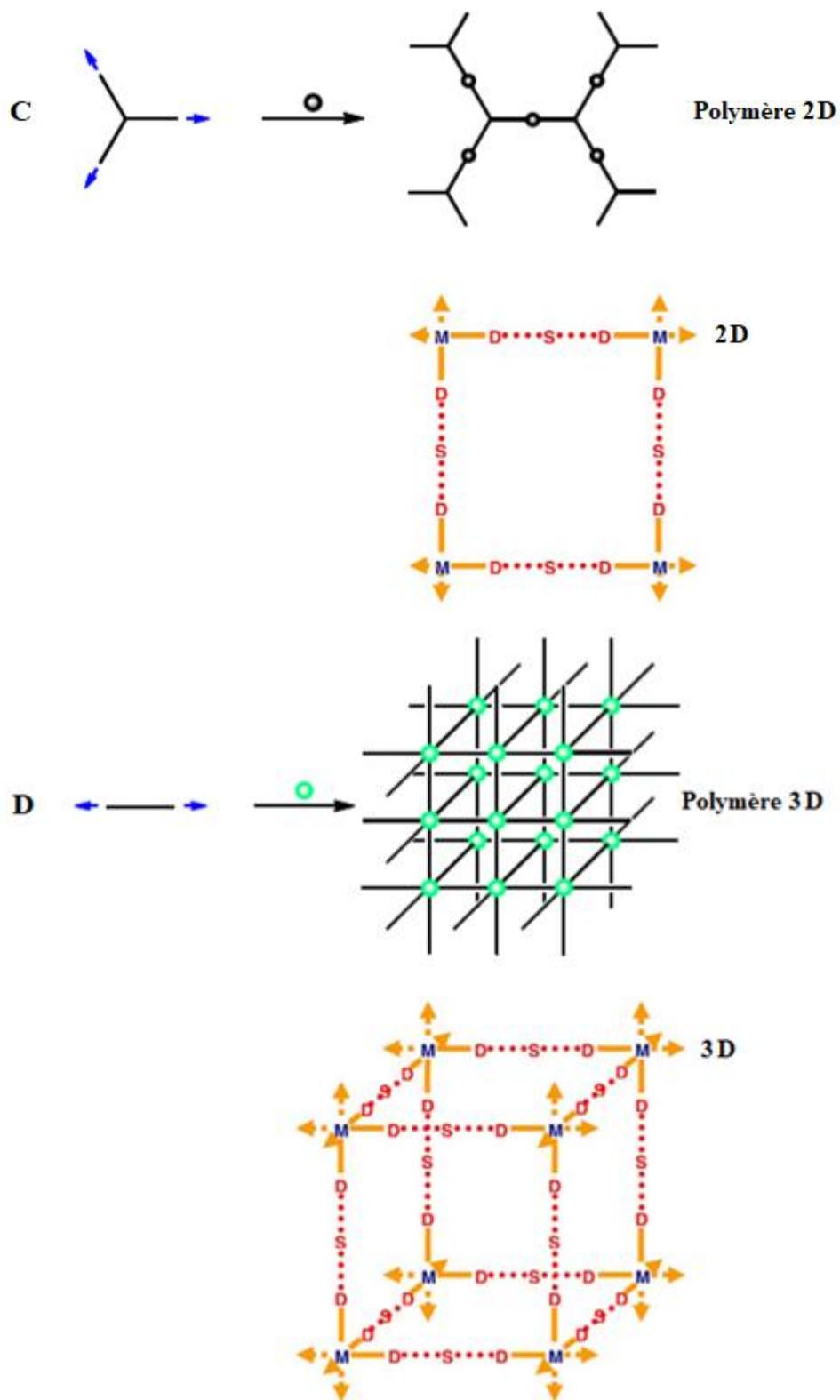
Shibata en 1916 utilise pour la première fois le terme "Polymères de coordination" dans le but de décrire des dimères et trimères des complexes variés de cobalt(II) amine nitrates. En 1964, cette appellation va prendre de l'ampleur et le chercheur Bailar sorti la toute première publication concernant ce type de matériaux. Bailar dans sa revue établit une différence entre les polymères organiques et des composés inorganiques. Il élabore les différentes caractéristiques auxquelles devraient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques [37-38].

Durant cette dernière décennie, les polymères de coordination ont été largement développés, à cause notamment de leur chimie très variée et à leurs nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques tels que la chimie organique et inorganique, la biologie, la science des

matériaux, l'électrochimie et la pharmacologie [39]. Les polymères de coordination (Coordination polymers, CPs) et les assemblages métallo-organiques (Metal-organic frameworks, MOFs) sont parmi les domaines de recherche les plus prolifiques en chimie et en ingénierie cristalline. L'une des principales raisons de l'accroissement vertigineux dans la préparation, la caractérisation et l'étude de cette classe de nouveaux matériaux est incontestablement leurs exceptionnelles grandes porosités permanentes [40] qui les prédestinent à une large gamme d'utilisations potentielles à l'instar du stockage des gaz, les processus de séparation et la catalyse [41]. Egalement, la grande marge de variabilité des unités métalliques et des entités organiques qui leur sont associées permet de produire de milliers de composés dans ce domaine pluridisciplinaire où interviennent plusieurs groupes de chercheurs à savoir les biologistes, les biochimistes, les chimistes, les physiciens.

A cet effet, un problème de nomenclature et de terminologie s'est posé et des précisions sur les termes comme "Polymères de Coordination" (Coordination Polymers, CPs), "Réseaux de Coordination" (Coordination Networks, CNs) et "Assemblages métallo-organiques" (Metal-Organic Frameworks, MOFs) se sont avérées nécessaires [42]. Dans le cas de structures ordonnées, ils sont des systèmes infinis construits à partir d'ions métalliques et de ligands organiques [43]. Ils peuvent s'étendre dans une, deux ou trois dimensions (respectivement 1D, 2D ou 3D) (Figure 3) via des liaisons de coordination mais aussi des liaisons chimiques faibles telles que les liaisons hydrogènes, les interactions de Van der Waals ou les interactions  $\pi$ - $\pi$  [44].





**Figure 3** : Dimensionnalité des polymères de coordination (M, ion métallique ; D, groupe-ment donneur du ligand ; S, espaceur au sein du ligand [43].

Les polymères de coordination doivent répondre à certains critères. Tout d'abord, le ligand organique doit posséder au moins un atome de carbone et jouer le rôle de « pont » entre les ions métalliques, généralement désignés en tant que « nœuds » du réseau (Figure 3) [43]. Le ligand organique joue un rôle très important dans l'élaboration de polymères de coordination, et permet notamment une grande diversité de topologies.

### 1.2.2 Eléments constitutifs

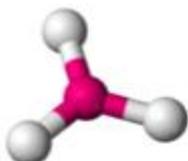
Les polymères de coordination sont constitués de quatre éléments de base (« nœuds » du réseau, élément pontant, molécules de solvant et contre-ions ), ayant chacun une grande influence sur les caractéristiques et les propriétés du composé final.

#### Ion métallique

Les métaux de transition sont les métaux les plus utilisés pour la mise au point de polymères de coordination. Ils sont souvent utilisés comme des connecteurs versatiles dans la construction des polymères de coordination. Selon l'élément métallique et sa valence, il peut y avoir diverses géométries de coordination : linéaire, trigonale plane, tétraédrique, plan carré, pyramide à base carrée, trigonale bipyramidale, octaédrique, pentagonale bipyramidale, carré antiprismatique et en forme de T, comme présenté à la Figure 4.



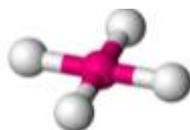
Linéaire



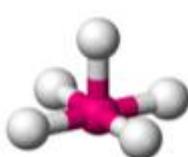
Trigonale plane



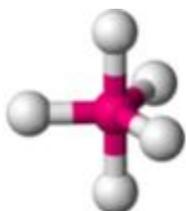
Tétraédrique



Plan carré



Pyramide à base carrée



Trigonale bipyramidale



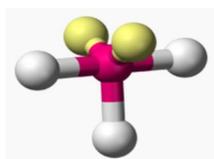
Octaédrique



Pentagonale bipyramidal



Carré antiprismatique



En forme de T

**Figure 4** : Différentes géométries de coordination autour d'un ion métallique.

Ces différentes formes géométriques de coordination autour d'un ion métallique émanent de la théorie de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VCEPR) initié par Sidgwick et Powell puis développé par Ronald Sydney Nyholm et Ronald Gillespie en 1957. Cette théorie est basée sur l'inventaire des paires liantes et non liantes des atomes. Elle permet de prévoir l'orientation relative des liaisons, en faisant l'hypothèse que toutes les paires se repoussent mutuellement. Elles se localisent dans l'espace de façon à se placer aussi loin que possible les unes des autres. L'arrangement dans l'espace de ces paires est décrit par la figure de répulsion. La forme de la figure de répulsion permet alors de déterminer l'arrangement des liaisons autour de chaque atome. La forme de la figure de répulsion décrivant un atome dans une molécule dépend du nombre d'atomes auxquels il se lie (les ligands) et du nombre de ses paires libres.

Les atomes d'une molécule sont ainsi classés suivant leur type VCEPR, selon la formule générale :

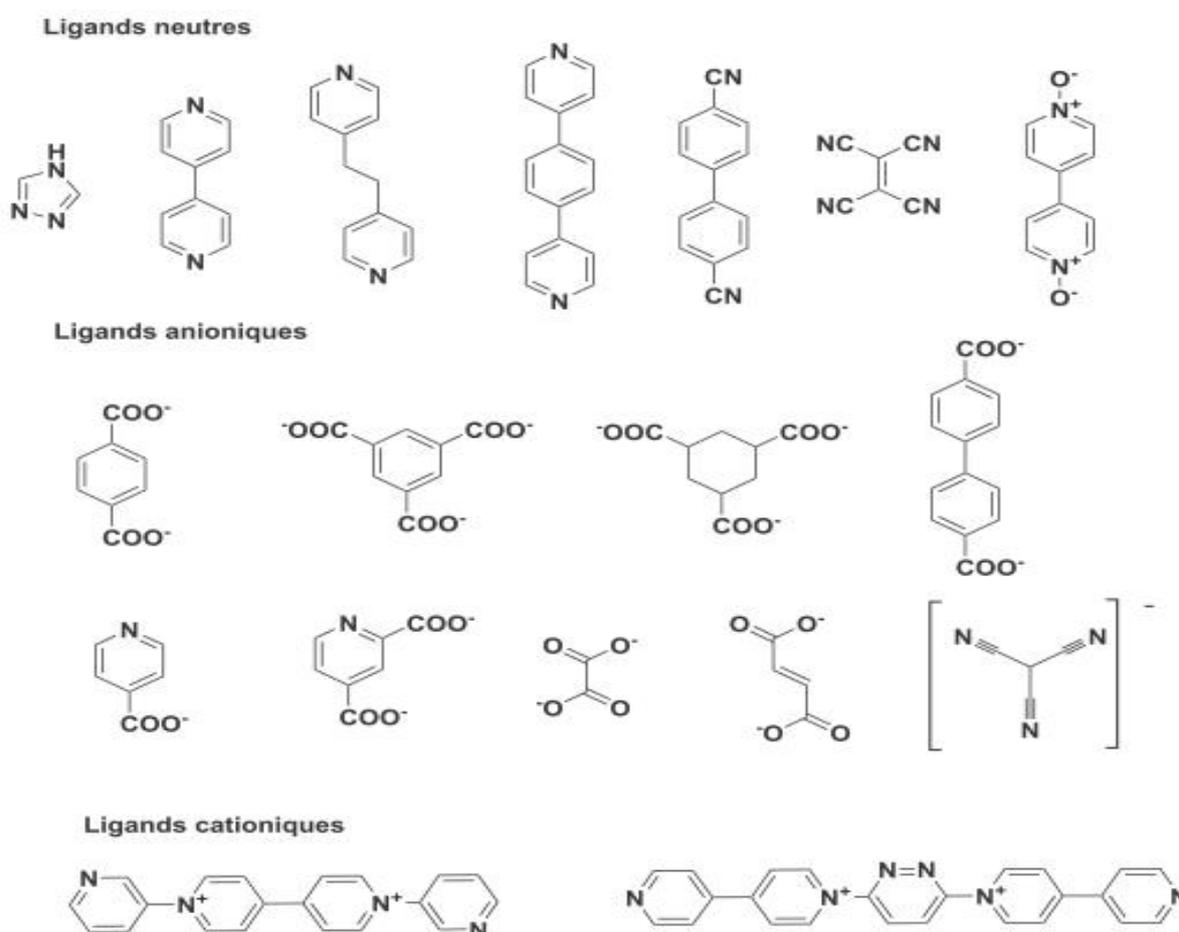


où A représenté l'atome, X symbolise les ligands et E les doublets non liants, n le nombre de ligand et m le nombre de doublet non liant.

Les ligands peuvent former une liaison simple, double ou triple avec l'atome central. Cela revient à considérer les liaisons doubles ou triples de la même façon que des liaisons simples.

## Ligand organique

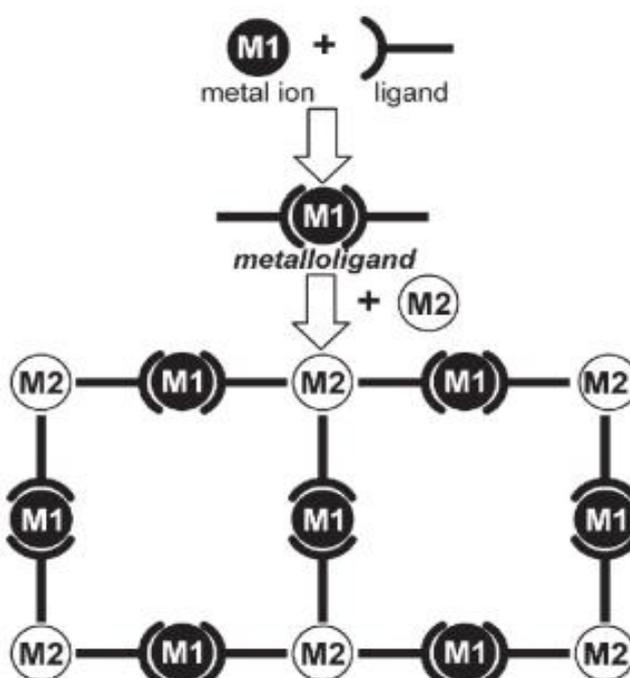
Dans les polymères de coordination, le ligand joue le rôle de « pont » entre les ions métalliques. Pour que l'expansion infinie soit possible, le ligand doit être multidenté. Ses autres caractéristiques vont avoir des conséquences très importantes sur la structure ainsi que sur les propriétés du réseau final. Ainsi, par exemple, sa longueur va déterminer la distance entre les sites de coordination et son architecture va favoriser la formation de réseaux plus ou moins flexibles, de dimensionnalités différentes. S'il possède des substituants (dérivés halogénés, cycles aromatiques, chaînes alkyles...), ces derniers pourront interagir avec les autres molécules présentes au sein du réseau, par le biais des liaisons faibles. Les ligands organiques les plus communément utilisés pour la mise au point de polymères de coordination sont présentés à la Figure 5. La grande majorité de ces ligands est rigide et de type hétérocyclique.



**Figure 5** : Ligands organiques les plus communs pour les polymères de coordination [38].

## Métalloligand

Un deuxième type de « pont » est parfois utilisé pour relier les ions métalliques : les métalloligands. Ces derniers sont des systèmes hybrides organiques-inorganiques, en général composés d'un ou plusieurs ligands organiques et d'un ion métallique. L'addition d'un deuxième ion métallique permet alors l'assemblage de complexes infinis (Figure 5). Les métalloligands présentent le grand avantage de pouvoir mettre au point des polymères hétérométalliques dont les propriétés sont plus facilement contrôlées [45-47].



**Figure 6** : Représentation schématique de la synthèse de polymères hétéro-métallique métalloligands.

## Contre-ions

Selon leur nature plus ou moins coordinante, ils peuvent influencer l'environnement de l'ion métallique mais aussi la structure globale du polymère, en interagissant avec ce dernier par des liaisons faibles ou en jouant le rôle de molécules hôtes dans des cavités du réseau. Les polymères de coordination possédant des anions au sein de leur chaîne peuvent présenter des propriétés d'échange d'anions [48, 49].

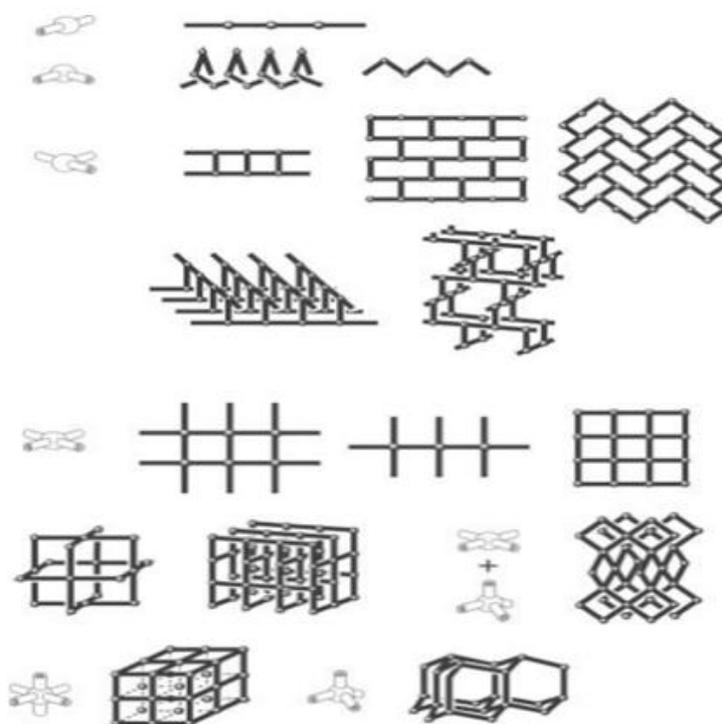
## Molécules de solvant

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

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

### 1.2.3 Motifs des polymères de coordination

Nous avons vu précédemment que les polymères de coordination pouvaient présenter des structures à 1, 2 ou 3 dimensions. Les principaux motifs des structures obtenues avec des métaux d sont présentés à la figure 7 ci-dessous.



**Figure 7:** Principaux motifs des polymères de coordination construits à partir de différents Nœuds [49].

Dans tous les cas, la géométrie du ligand ainsi que le mode de coordination de l'ion métallique jouent un rôle primordial. Ces réseaux peuvent montrer une répétition de motifs de coordination

sur une, deux ou trois dimensions et contenir de plus d'autres interactions non covalentes de plus faible énergie (liaisons hydrogène, interactions  $\pi$ - $\pi$  ou de van der Waals) qui ne sont généralement pas considérées pour définir la dimensionnalité du réseau.

#### **1.2.4 Synthèse et caractérisation**

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

Deux méthodes de synthèse principales peuvent être répertoriées dans la littérature pour l'obtention de monocristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X [44].

#### **Méthode hydro(solvo)thermale**

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

La méthode micro-onde, fondée sur le même principe que la méthode précédente, reste encore peu exploitée. Elle permet de réduire les temps de réaction et de cristallisation de manière drastique, et surtout favorise la formation de composés ne pouvant pas être obtenus par la méthode hydrothermale traditionnelle.

#### **Autoassemblage en conditions douces**

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

- Diffusion de contre-solvant
- Diffusion lente des réactifs

La diffusion à travers des gels est parfois utilisée, essentiellement pour ralentir le processus de diffusion. Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de

crystallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou les solvants ...). En revanche, l'obtention de monocristaux dans ces conditions est plus difficile.

### 1.2.5 Classification des polymères de coordination

Les polymères de coordination inorganiques peuvent être définis comme étant des matériaux chimiques construits par auto-assemblage d'ions homo ou hétérométalliques avec des groupements organiques ou inorganiques pontants, c'est-à-dire qui disposent d'au moins deux atomes donneurs d'électrons. Très souvent, ces atomes donneurs sont l'oxygène, l'azote [50] et, dans une moindre mesure, le soufre [51]. Ils sont classés en deux principaux groupes : les polymères moléculaires de coordination et les polymères non-moléculaires de coordination.

a) Les "*polymères moléculaires de coordination* " ou "*édifices supramoléculaires*" dans lesquels interviennent essentiellement les interactions intermoléculaires faibles ou interactions non-covalentes (forces de Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc).

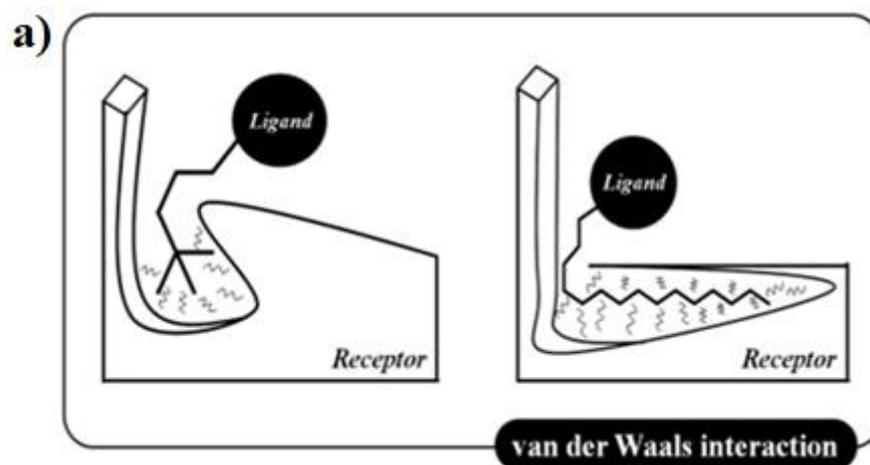
Ils ont des molécules complexes individuelles qui sont connectées en un réseau. Cette famille de composés est également appelée "édifices supramoléculaires". Une supramolécule est un ensemble comportant deux ou plusieurs entités moléculaires organisées et maintenues ensemble par des interactions intermoléculaires non-covalentes. Les travaux de Lehn J. M. [52] ont mené progressivement au développement de ce nouveau domaine de la chimie, qu'il a proposé d'appeler chimie supramoléculaire parce qu'elle s'intéresse aux entités complexes formées par l'association d'espèces chimiques liées entre elles par des forces intermoléculaires qui sont généralement faibles. L'auto-assemblage de ligands polydentés autour de centres métalliques est une méthode efficace pour la préparation rationnelle d'édifices supramoléculaires de taille et de géométrie variées [53, 54]. La branche de la chimie supramoléculaire qui a pour objectif la maîtrise des interactions inter-motifs à l'état solide est appelée tectonique moléculaire. Cette branche de la chimie traite de la construction d'architectures moléculaires organisées de grande taille, par un processus d'auto-assemblage de briques moléculaires ou tectons (du grec Tektos : élément de construction) par le biais d'interactions non-covalentes. Les interactions non-covalentes apportent une certaine stabilité aux structures obtenues. Nous allons aborder ces interactions suivant un ordre croissant d'énergie.

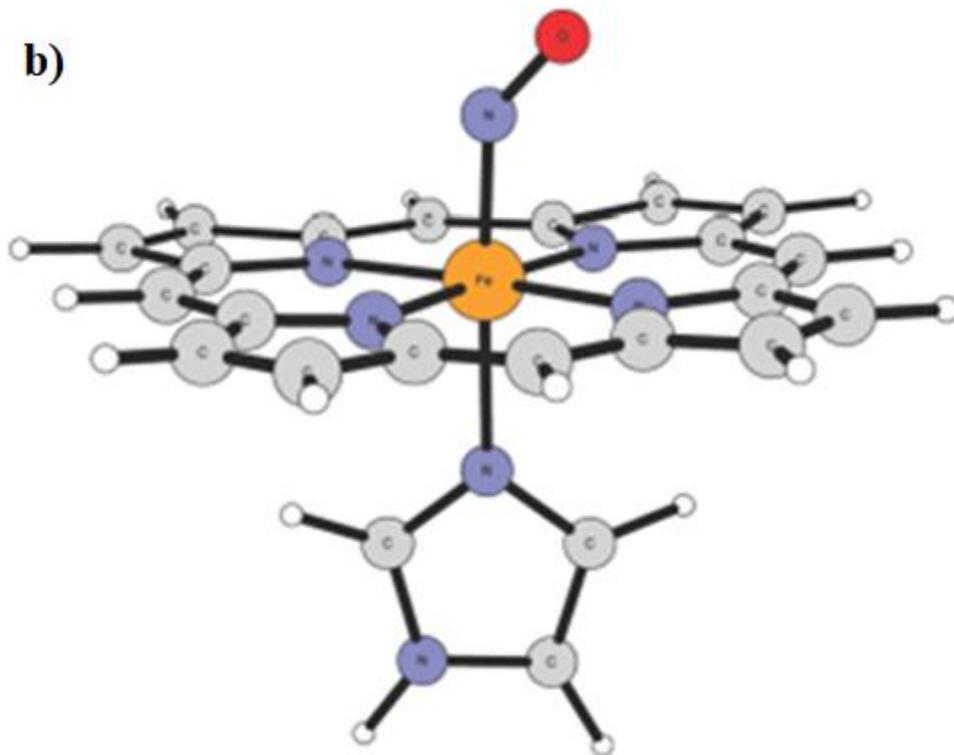
#### **Les interactions de van der Waals :**

Une interaction de van der Waals est une force relativement faible allant de 0,5 à 1 kcal / mol et est de nature non ionique. Les molécules neutres contenant des atomes électronégatifs, comme

l'oxygène et l'azote, ont tendance à attirer le nuage d'électrons vers lui via la liaison covalente de son atome voisin moins électronégatif. Un tel phénomène institue une nature dipolaire dans la molécule, créant une dispersion de charge; c'est-à-dire une charge partielle positive ( $\delta^+$ ) ainsi qu'une charge partielle négative ( $\delta^-$ ) à l'intérieur de la même molécule. Une faible force d'interaction s'établit entre des charges opposées ( $\delta^+$  et  $\delta^-$ ) de deux molécules participantes lorsqu'elles sont placées l'une à côté de l'autre en alignant l'extrémité positive d'une molécule près de l'extrémité négative de l'autre. Maintenant, ces forces peuvent être classées en fonction du type de mécanisme de dispersion de charge dans les molécules participantes et de leur connexion établie. Les molécules permettant une telle distribution de charge partielle par elles-mêmes parce qu'elles ont de forts atomes électronégatifs, sont considérées comme établissant un dipôle permanent [55].

Les agents dipolaires permanents peuvent persuader une nature dipolaire dans une molécule voisine, connue sous le nom de dipôle induit, puis l'interaction entre les deux est possible. Si la connexion se produit entre deux de ces dipôles permanents, l'interaction ressemble beaucoup à celle de la mode ionique, bien que possédant beaucoup moins de force. Dans ce cas, la force impliquée est reconnue comme une force Keesom. Alors que si un dipôle permanent polarise le nuage d'électrons dans sa molécule voisine, c'est-à-dire un dipôle induit et établit une interaction, la force est appelée force de Debye. Une autre force de ce genre, la force de Londres (dipôle induit-dipôle induit), agit entre deux espèces neutres voisines (par exemple, les hydrocarbures aliphatiques) par l'induction d'une distribution de charge partielle. La force londonienne explique la fluidité et la cohésion des membranes biologiques dans des conditions normales. La Figure 8 ci-dessous décrit l'établissement d'une interaction de van der Waals et une illustration des interactions de van der Waals au sein d'un complexe à base du fer (III) [56].



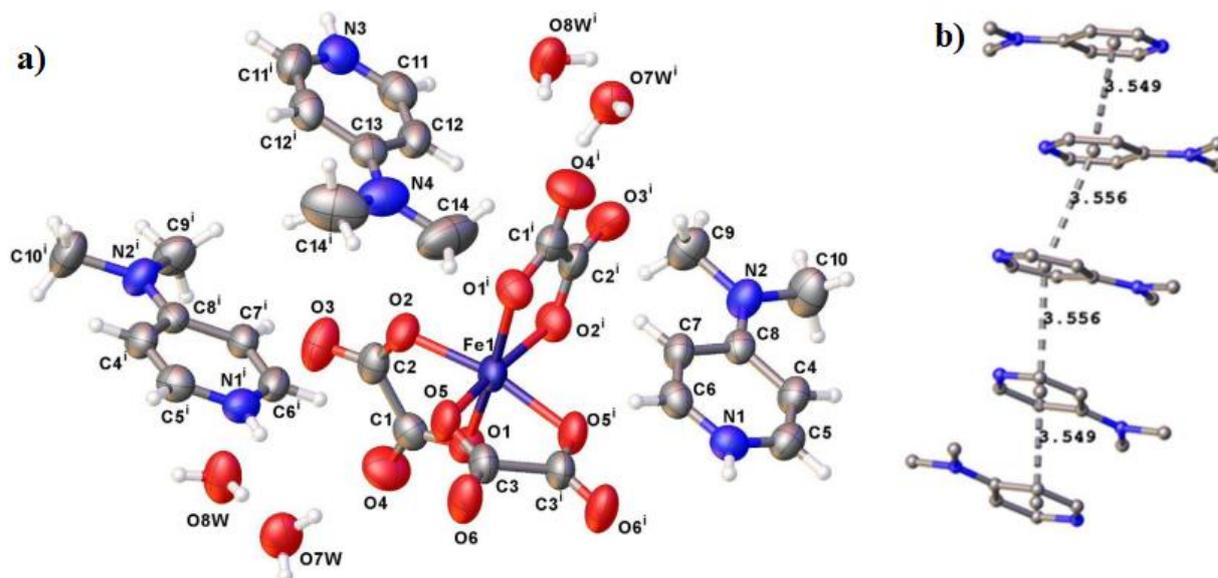


**Figure 8:** Etablissement d'une interaction de van der Waals au niveau d'un recepteur par un ligand approprié (a) et complexe à base du fer(III) présentant des interactions de van der Waals entre les différents éléments chimiques (b) [56].

Les effets de van der Waals se sont révélés assez importants pour des études sur les mécanismes enzymatiques. Dans la plupart des cas, ils apparaissent à l'étape où un substrat se lie au cofacteur métallique. En dehors de cette étape, les effets de van der Waals sont normalement faibles.

#### **Les interactions $\pi$ - $\pi$ :**

Aussi appelées interactions par  $\pi$ -stacking, ce sont des interactions entre des molécules distantes de moins de 3,5 Å et qui possèdent des liaisons  $\pi$ . Avec une énergie de l'ordre de 10 kJ/mol, elles sont à peine plus fortes que les interactions de van der Waals. Dans le cas d'un recouvrement parallèle face à face, les interactions  $\pi$ - $\pi$  étendues permettent effectivement la formation des réseaux par auto-assemblage [51]. Un exemple illustratif des interactions  $\pi$ - $\pi$  est présenté à la Figure 9 ci-dessous [57].



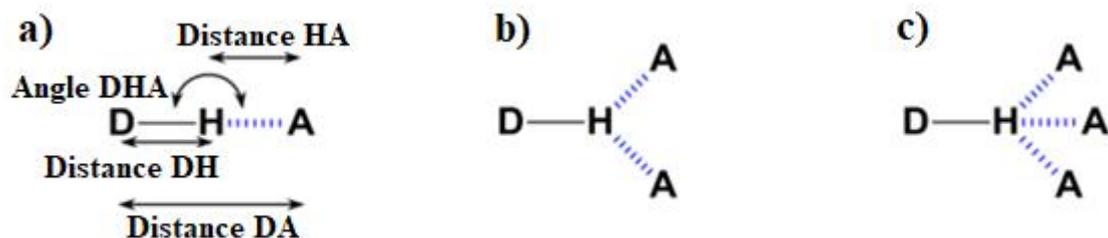
**Figure 9:** Images de l'unité asymétrique du composé  $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  (a) montrant les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules de 2-amino-4,6-diméthylpyridinium (b)

La Figure 9 b montre les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques. Ces interactions favorisent la stabilisation de la molécule tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) tétrahydrate.

### Les liaisons hydrogènes

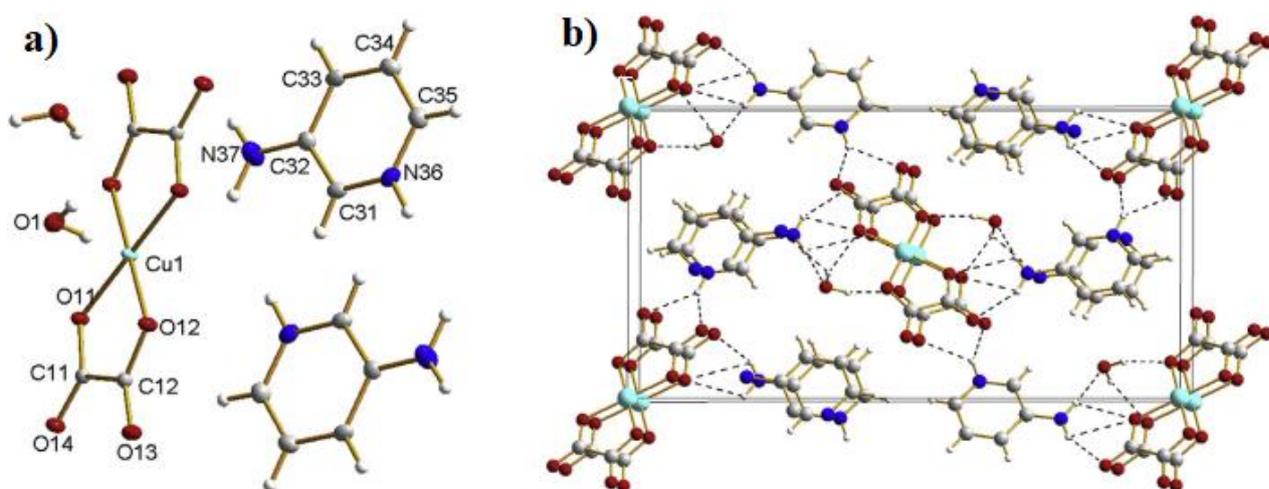
D'énergie comprise entre 10 et 65 kJ/mol, la liaison d'hydrogène est une interaction non-covalente de type dipôle-dipôle, à caractère électrostatique, qui s'établit entre un atome fortement électro-négatif (oxygène, azote, fluor...) et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome plus électro-négatif que lui. De force variable selon les électro-négativités des atomes mis en jeu, la liaison hydrogène présente une directionnalité variable, l'angle oscillant entre  $120^\circ$  et  $180^\circ$ . Elle fait intervenir un atome donneur D et un atome accepteur A d'après le schéma représenté par la figure 10. La liaison hydrogène est une interaction de faible énergie, environ 20 fois plus faible que l'énergie d'une liaison covalente classique et presque 10 fois plus forte que les forces de van der Waals [58]. Une liaison hydrogène intermoléculaire a lieu entre deux molécules distinctes, tandis que la liaison intramoléculaire est celle qui a lieu au sein d'une même molécule.

Un seul et même fragment donneur peut parfois être impliqué dans la formation de liaison-H impliquant plusieurs accepteurs.



**Figure 10** : Différents types de liaisons-H: a) Liaison-H à 3 centres (simple); b) Liaison-H à 4 centres (bifurquée) et c) Liaison-H à 5 centres (trifurquée) [59, 60].

Alors que la liaison-H que l'on peut considérer comme simple présentera 3 centres (D, H et A), certaines liaisons pourront impliquer 4 ou même 5 centres selon les cas (on dira qu'il s'agit de liaison-H bifurquée et trifurquée respectivement, voir Figure 10) [61]. Comme présenté en exemple à la figure 10 b, les liaisons hydrogènes jouent un rôle essentiel dans la cohésion du réseau cristallin. L'intensité de ces interactions varie de très faible ( $1-2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) à de très forte ( $162 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Selon Pimentel et *al.* et Hamilton et *al.*, les liaisons hydrogènes de type O—H...O sont établies lorsque les distances O—O sont comprises dans le domaine ( $2.4 - 3.2 \text{ \AA}$ ), alors que celles de type N—H...O sont trouvées lorsque les distances O—N varient dans l'intervalle ( $2.5 - 3.4 \text{ \AA}$ ). Ces liaisons sont d'autant plus fortes que les distances O—O ou N—O sont plus courtes. La liaison hydrogène est un élément de choix pour la construction des réseaux 1D, 2D ou 3D comme le démontre l'abondante littérature à propos de ce sujet [62-63]. La Figure 11 est un exemple de complexe qui présente les liaisons hydrogènes représentées en pointillés.

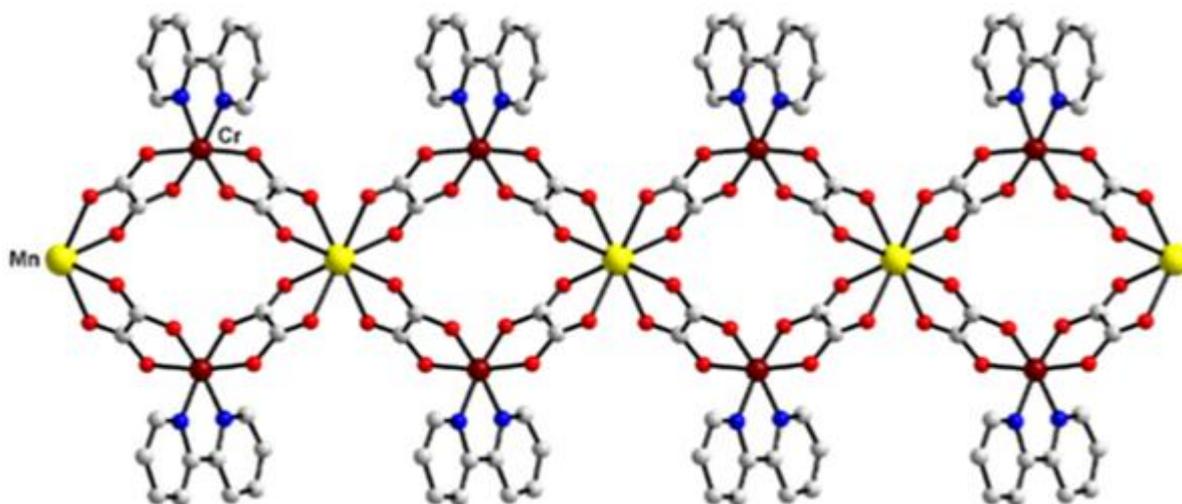


**Figure 11** : Images de l'unité asymétrique du  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) et de sa maille élémentaire faisant ressortir les liaisons hydrogènes entre les molécules (b) [64].

L'utilisation d'interactions comme les liaisons-H peut permettre la formation d'assemblages moléculaires cristallins. La faiblesse relative des interactions s'établissant au moment de la formation de l'architecture moléculaire et le caractère réversible de ces interactions permettent la correction d'éventuels défauts structuraux pouvant intervenir lors de l'auto-assemblage. En outre, le caractère directionnel et régiospécifique de ce mode d'interactions peut autoriser, dans certains cas, la prédiction des associations moléculaires formées. L'utilisation de la liaison-H pour la conception et l'élaboration d'architectures moléculaires s'inscrit dans une des branches supramoléculaires décrites par Mann comme étant une tectonique moléculaire [65, 66].

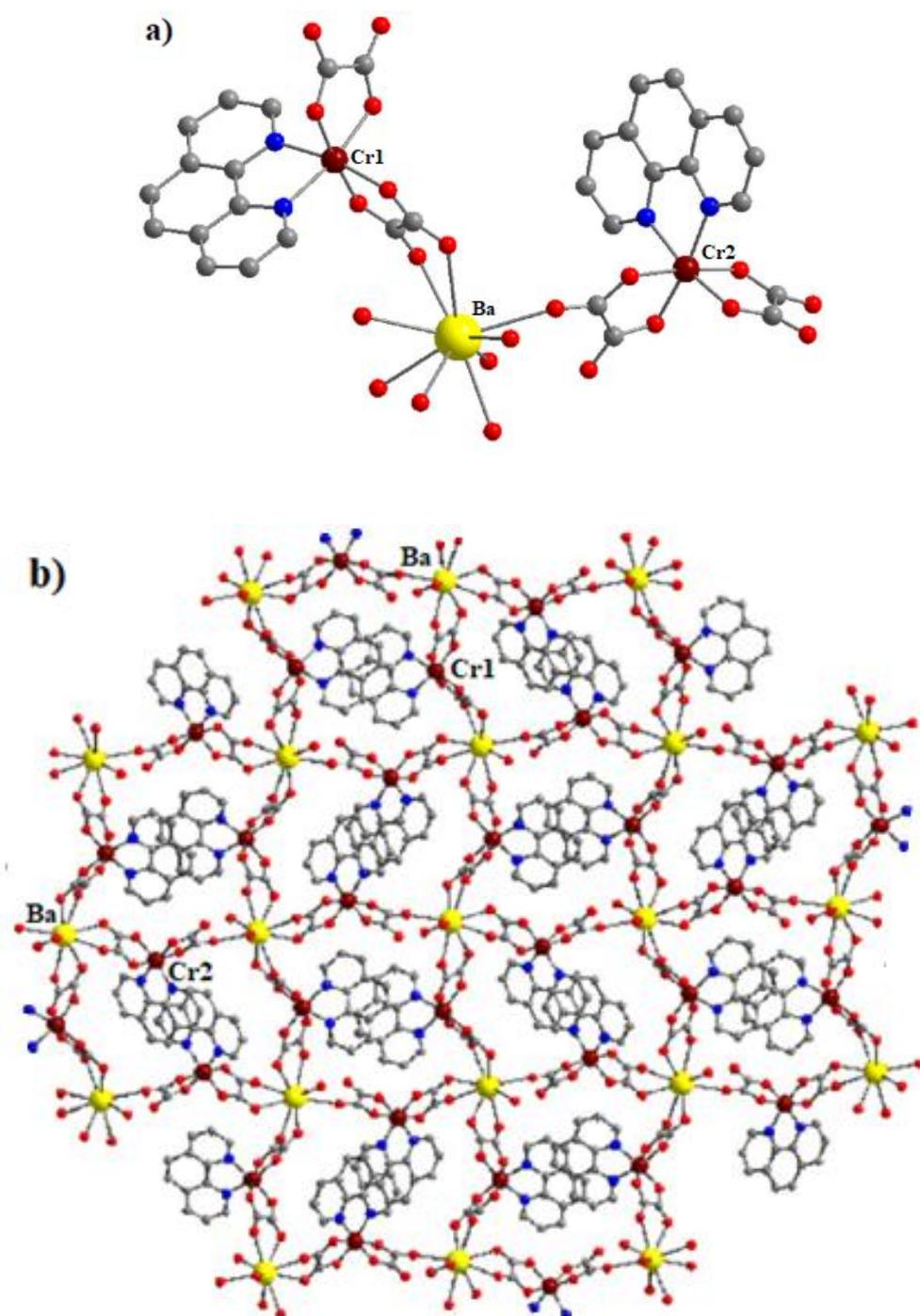
b) Les "*polymères non-moléculaires de coordination*" dans lesquels prédominent les liaisons métal-ligand.

Dans les deux groupes, on distingue des réseaux cristallins quasi-unidimensionnels où la cristallisation est préférentiellement favorisée le long d'un axe spatial (Figure 12), bidimensionnels (en couches) où la cristallisation est favorisée le long de deux axes spatiaux (Figure 12), tridimensionnels où le processus de cristallisation ne discrimine aucun des trois axes de l'espace cartésien (Figure 13).



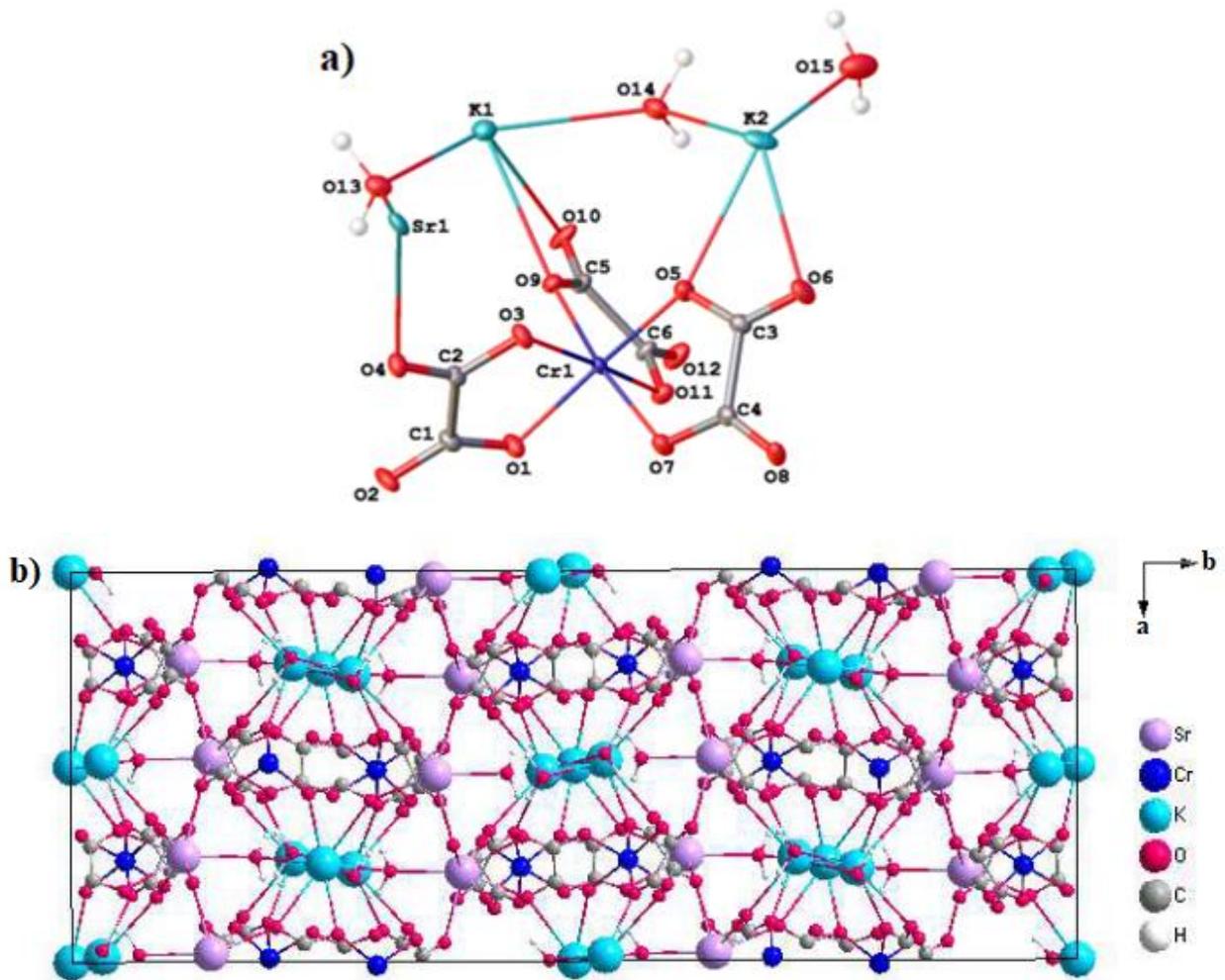
**Figure 12:** Architecture supramoléculaire unidimensionnelle du  $[Mn\{Cr(bipy)(C_2O_4)_2\}_2]_n$  [67].

La Figure 12 est un polymère unidimensionnel où seules les liaisons covalentes métal-ligand interviennent au sein de la molécule pour assurer la polymérisation. De plus, le métal chrome(III) et manganèse(II) ont respectivement une coordinence de 6 et 8.



**Figure 13:** Unité asymétrique de  $[\{Ba(H_2O)\}\{Cr(bipy)(C_2O_4)_2\}] \cdot H_2O$  (a) et sa polymérisation bidimensionnelle (b) [68].

La Figure 13 b montre que la polymérisation se fait uniquement à travers les liaisons de coordination métal-ligand. La structure s'étend sur plus d'une dimension. Il s'agit bien d'un polymère à deux dimensions.



**Figure 14:** Unité asymétrique du KSrcox (a) et polymère de coordination tridimensionnelle le long de l'axe c (b) [69].

Ce composé est un polymère à trois dimensions et donc la cohésion structurale est assurée par le biais de liaison métal-ligand. Toutes les interconnexions dans ce composé sont de type liaisons de coordination. Les polymères non-moléculaires de coordination sont peu solubles dans l'eau à cause des liaisons de coordination fortes qui consolident le réseau cristallin.

Le terme "polymères non-moléculaires de coordination" désigne tout assemblage périodique inorganique ou organométallique formé par répétition de centres métalliques reliés entre eux par des ligands. Ces polymères sont réalisés par le truchement de liaisons de coordination interconnectant une infinité de centres métalliques en un réseau cristallin macroscopique, sans qu'il soit possible, dans bien de cas, de distinguer nettement les limites des complexes moléculaires individuels. Contrairement aux polymères moléculaires dans lesquels ce sont les

interactions non-covalentes qui assurent la polymérisation, dans les polymères non-moléculaires, ce sont les liaisons de coordination métal-ligand qui sont responsables de la polymérisation. La différence entre les deux de polymères est donc nette. La dimensionnalité de l'édifice (réseau 1-D, 2-D ou 3-D) dépend à la fois de la géométrie du ligand organique ou inorganique, de sa connectivité, ainsi que de la géométrie de coordination qu'adopte l'ion métallique. Le ligand doit nécessairement être polydenté, capable de faire un pont entre les centres métalliques. Ici, les tectons sont constitués d'ions métalliques et de ligands tandis que les synthons représentent les liaisons de coordination métal-atome donneur du ligand. [38].

### 1.2.6 Intérêt et applications des polymères de coordination

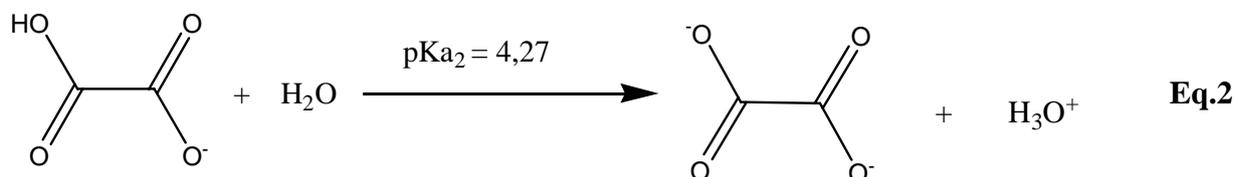
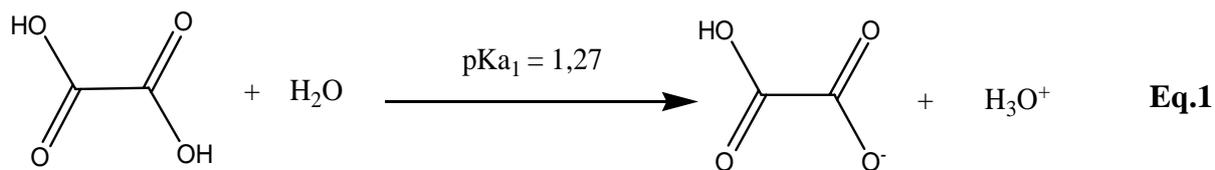
Les polymères de coordination sont d'une importance capitale, que ce soit dans le domaine de la recherche fondamentale ou dans le domaine des applications. Du point de vue des compositions et de la flexibilité de leurs structures, ils ouvrent de nouvelles perspectives au niveau des propriétés chimiques (catalyse, photochimie, microstructures) et physiques (magnétisme, électronique). La combinaison des propriétés physico-chimiques du métal et du ligand organique permet d'accéder à une large gamme de nouveaux matériaux moléculaires recherchés pour le développement des nouvelles technologies. Dans le domaine de la chimie par exemple, ils sont utilisés pour la séparation et le stockage des gaz [70], le magnétisme [71-73], l'optique non-linéaire [74,75], la catalyse hétérogène [76,77], la synthèse de réseaux chiraux [78] etc.

## 1.3 Acide oxalique et anion oxalate(2-)

### 1.3.1 Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique

L'acide oxalique, est un composé organique de la famille des acides carboxyliques. Encore connu sous le nom d'acide éthanedioïque, sa formule semi-développée est HOOC—COOH. C'est le plus simple des acides di-carboxyliques aliphatiques.

L'acide oxalique se comporte comme un acide en solution aqueuse, de ce fait, il libère les ions hydroniums ( $H_3O^+$ ). Les couples acide/base correspondants sont : acide oxalique/hydrogenoxalate ( $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$ ) et hydrogénéoxalate/oxalate ( $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ ). Les valeurs de son pKa de 1,27 et 4,27 permet de dire qu'il est parmi les acides les plus forts des composés organiques acides. Les équations (**Eq.1** et **Eq.2**) présentent comment ce diacide est mise en solution.



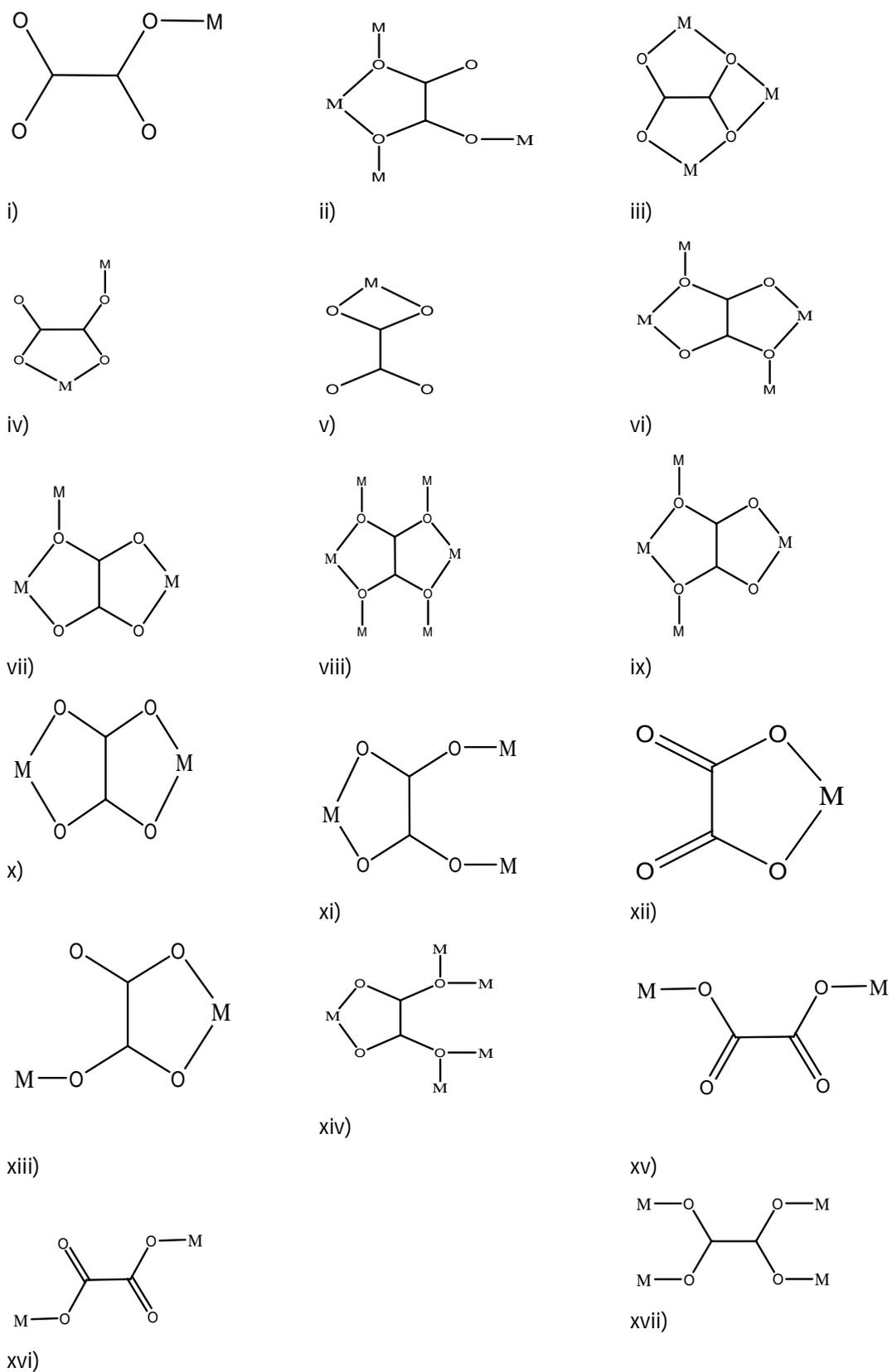
### 1.3.2 Modes de coordination du dianion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Le plus souvent, le dianion oxalate,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est utilisé comme ligand polydenté avec ses quatre sites potentiels de coordination et la délocalisation des électrons  $\pi$  des groupes carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) comme illustré à la Figure 15.



**Figure 15:** Structure schématique de l'anion oxalate

L'anion oxalate est un ligand qui forme avec un grand nombre d'ions métalliques, des composés de coordination possédant différentes caractéristiques structurales. L'intérêt premier de ce ligand ne réside pas uniquement dans son aptitude à servir comme bon donneur d'électrons dans la formation des complexes, mais également à sa grande capacité à servir de pont et de médiateur d'interactions magnétiques fortes entre les centres métalliques paramagnétiques, quand bien même ceux-ci seraient séparés par des distances dépassant  $5,5 \text{ \AA}$  [79, 80]. La Figure 16 présente les différents modes possibles de coordination pour l'anion oxalate avec le métal M [81].



**Figure16:** Modes de coordination possible pour le ligand oxalate [81].

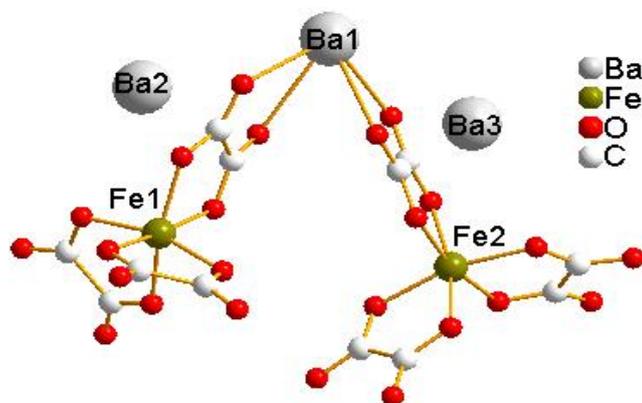
### 1.3.3 Chimie des oxalates des métaux de transition

Le ligand oxalato(2-) réagit très facilement selon les conditions réactionnelles avec les métaux de transition à l'état d'oxydation (+II) ou (+III), pour donner des complexes métalliques anioniques. Ces complexes peuvent être regroupés en deux grands groupes : les complexes homoleptiques et les complexes hétéroleptiques.

#### Complexes homoleptiques à base d'oxalate

Dans ce groupe de complexes à base d'oxalate, la famille la plus répandue est celle des complexes anioniques chiraux tris-chélatés que sont les tris(oxalato)métalate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$

Dans ces complexes, l'anion oxalate est disposé suivant une géométrie hélicoïdale autour du métal central ce qui lui confère une absence d'éléments de symétrie miroir. Les anions complexes obtenus sont chiraux. Leur utilisation dans la synthèse de nouveaux matériaux est justifiée par la possibilité de faire coexister dans le même composé au moins deux propriétés à l'instar des propriétés de chiralité et de magnétisme [82, 83]. Un exemple de complexe homoleptique est présenté à la Figure 17 ci-contre:

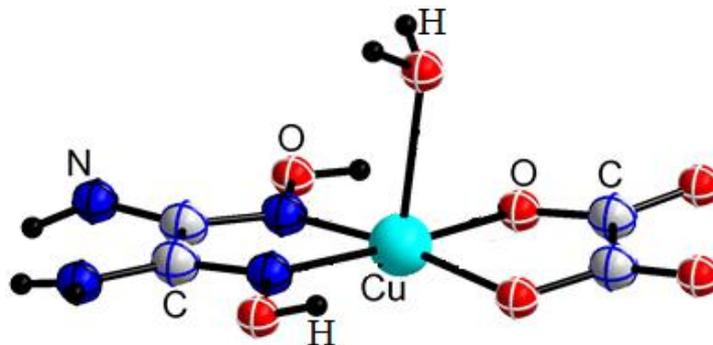


**Figure17** : Unité asymétrique du composé  $Ba_3[Fe(C_2O_4)_3]_2$  avec un seul et même ligand oxalate ( $C_2O_4$ ) [84].

#### Complexes hétéroleptiques à base d'oxalate

Les complexes hétéroleptiques sont des complexes de métaux de transition dans lesquels on retrouve aux moins deux types différents de ligands (Figure 18). Ceux à base du ligand oxalate ont dans la sphère de coordination du métal central un autre ligand en plus du ligand oxalate. Si les complexes bis-chélatés des métaux(III) à base d'oxalate s'obtiennent plus ou moins

facilement dans les conditions stœchiométriques, leurs homologues bis-chélatés des métaux(II) s'obtiennent plus difficilement [85].



**Figure 18:** Image ORTEP du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{oxado})(\text{H}_2\text{O})]_2$  qui présente trois ligands différents : oxamide dioxime ( $\text{H}_2\text{oxado}$ ), oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4$ ) et aqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [86].

L'intérêt croissant dans la conception et la synthèse de nouveaux complexes de métaux de transition à base du ligand oxalate en chimie de coordination est dû aux architectures structurales inédites obtenus avec ce ligand et aux multiples applications potentielles des complexes obtenus [87].

### 1.3.4 Intérêt des complexes obtenus à base des oxalatométallate(III)

Depuis 1990, les anions  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  sont au centre d'une intense activité de recherche visant à obtenir des matériaux moléculaires multifonctionnels [88]. En effet, parce qu'ils sont chiraux pour la plupart, ces ions peuvent être utilisés comme briques moléculaires dans la synthèse de matériaux cumulant plusieurs fonctionnalités à l'instar du magnétisme [89, 90], de la conduction électrique métallique [91], du photochromisme [92] ou de l'optique non linéaire [93-95]. Plus intéressant encore, la brique moléculaire  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  offre la possibilité de synthétiser des complexes homo ou hétérométalliques qui sont d'excellents précurseurs d'oxydes métalliques composites, d'intérêt dans les céramiques, les composants électroniques et l'élaboration des catalyseurs [96].

## 1.4 Chiralité moléculaire

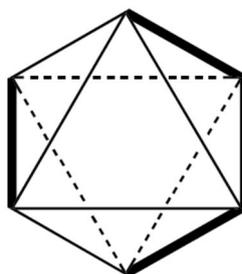
### 1.4.1 Définition

La chiralité vient du mot grec «  $\kappa\theta\iota\rho$  » qui signifie main. C'est une propriété géométrique caractéristique de tout objet ayant une image non identique dans un miroir et incompatible avec

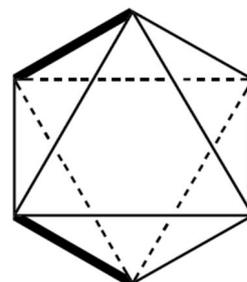
la présence de certains éléments de symétrie qui sont: un plan de symétrie, un centre de symétrie, ou un axe impropre de symétrie qui est une combinaison d'une rotation autour d'un axe et d'une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe. La présence d'axe de symétrie d'ordre 3 est habituellement compatible avec la chiralité [97].

En chimie organique, il y a d'autres types de chiralité qui sont planaires, l'aptoisomérisme, et les molécules ayant des axes stéréochimiques. Toutes ces molécules ne sont pas superposables à leur image dans un miroir et ne repose pas sur la présence d'un atome de carbone tétragonal ayant quatre substituant différents. La chiralité la plus connue et la plus étudiée est celle liée à un atome de carbone tétraédrique. [97].

En chimie de coordination, lorsque trois ligands bidentés sont coordonnés de manière octaédrique à un atome métallique central, deux isomères optiquement actifs peuvent advenir. Ces isomères sont appelés formes delta ( $\Delta$ ) ou lambda ( $\Lambda$ ) selon l'orientation des lignes obliques qui définissent une hélice tournant soit dans le sens des aiguilles d'une montre pour la forme delta, ou dans le sens contraire pour la forme lambda (Figure 19).



**Delta ( $\Delta$ ), Right-handed screw sense**



**Lambda ( $\Lambda$ ), Left-handed-screw sense**

**Figure 19:** Isomères Delta et Lambda pour un complexe octaédrique chiral [97].

Depuis les années 1970, les descripteurs delta ( $\Delta$ ), lambda ( $\Lambda$ ) ont été adoptés universellement par l'UICPA pour étiqueter les configurations chirales des complexes tris-chelatés octaédriques, ceci dans le but de faire une distinction entre une configuration et son image dans un miroir plan.

En ce qui concernent les composés constitués des composantes achirales, la chiralité moléculaire peut être induite par l'arrangement du ligand asymétrique, la géométrie du polymère ou encore par la formation naturelle d'une topologie chirale. Cependant, l'obtention d'un échantillon cristallin résultant de la résolution macroscopique du cristal est un véritable challenge.

Très souvent, l'on observe une formation régulière de mélange racémique de cristaux. Autrement dit, c'est la résultante d'un jumelage des énantiomères, contenant des quantités équivalentes des énantiomères main gauche et main droite ou delta ( $\Delta$ ) et lambda ( $\Lambda$ ) qui peuvent conduire à l'obtention des cristaux [97].

### **1.4.2 Importance de la chiralité**

En dehors des études fondamentales et pertinentes des composés chiraux, ils sont d'une importance capitale car, constituent de potentielles applications technologiques telles que la séparation des isomères pour les industries pharmaceutiques ou alimentaires, l'utilisation de ces composés comme des catalyseurs énantiosélectifs ou l'obtention des énantiomères des solutions racémiques à travers l'adsorption énantioselective [98]. De tels matériaux peuvent être obtenus, aussi bien à partir des composantes achirales qu'à partir de ligands chiraux.

## **I.5 Magnétisme moléculaire**

### **1.5.1 Origine du magnétisme**

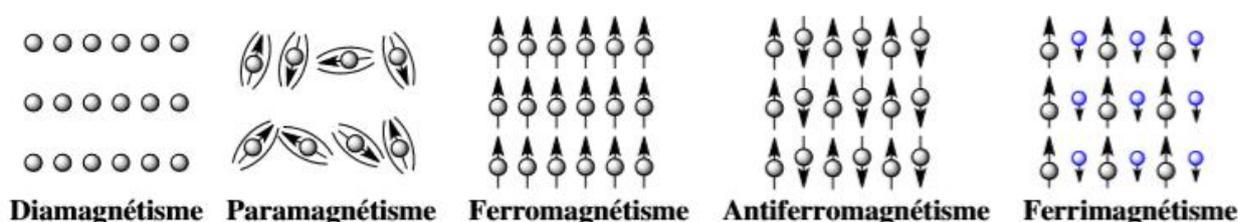
Le magnétisme est un phénomène physique qui passionne l'humanité depuis plusieurs millénaires. La découverte en 1925 du spin de l'électron et de la nature électrostatique des interactions magnétiques responsables de l'ordre magnétique représentaient la contribution décisive de la physique quantique qui permit l'expansion importante de l'étude des propriétés magnétiques de la matière. L'une des propriétés fondamentales d'un électron (à part le fait qu'il porte une charge) est qu'il possède un moment dipolaire magnétique (i.e. il se comporte comme un petit aimant). Ce moment dipolaire vient d'une propriété plus fondamentale de l'électron et qui dit qu'il possède un spin quantique. De par sa nature quantique le spin ne peut se trouver que dans deux états « up » ou « down » selon l'orientation du champ magnétique. Le spin des électrons dans les atomes est la source principale du magnétisme, bien qu'il y ait aussi une contribution du moment angulaire orbital de l'électron par rapport au noyau. Quand les dipôles magnétiques s'alignent dans un morceau de matière, leurs champs magnétiques individuels s'ajoutent pour créer un champ bien plus grand et perceptible à l'échelle macroscopique au sein d'une molécule: on parle donc d'un magnétisme moléculaire. [99, 100].

Le magnétisme moléculaire est un domaine pluridisciplinaire qui regroupe l'étude des propriétés magnétiques de molécules isolées ou d'ensembles de molécules. L'extrême majorité des molécules étudiées comportent un ou plusieurs électrons célibataires, provenant soit de

centres métalliques dont les électrons des couches électroniques d ou f ne sont pas tous appariés, soit de groupements organiques de nature radicalaire. Ces molécules peuvent posséder simultanément plusieurs sources d'électrons célibataires qui pourront alors interagir ou non. En plus des complexes mononucléaires, on trouve une grande variété de complexes de coordinations pontés dont le nombre de centres métalliques varie de deux à plusieurs dizaines. Les molécules étudiées le sont le plus souvent sous la forme de réseaux cristallins montrant des interactions intermoléculaires faibles, bien que de nombreux systèmes étendus existent sous la forme d'assemblages de briques de bases avec pour intention d'obtenir des propriétés magnétiques issues de la coopération de l'ensemble des molécules. Le champ du magnétisme moléculaire nécessite le travail concerté de chimistes synthétistes, dont l'un des plus grands défis est de mettre au point de nouveaux systèmes dont les propriétés magnétiques auront été prédites, et de théoriciens pour identifier les mécanismes sous-jacents aux phénomènes étudiés.

À ce jour plusieurs modèles rendant compte des échanges magnétiques ont été proposés sans atteindre ni consensus ni de modèles prédictifs à large portée. Vu la prévalence de la physique quantique dans les interactions magnétiques, les effets macroscopiques produits par le magnétisme moléculaire ne sauraient être analysés uniquement par la physique classique [101].

A l'approche du milieu du 20<sup>ième</sup> siècle, cinq états magnétiques classiques étaient connus :

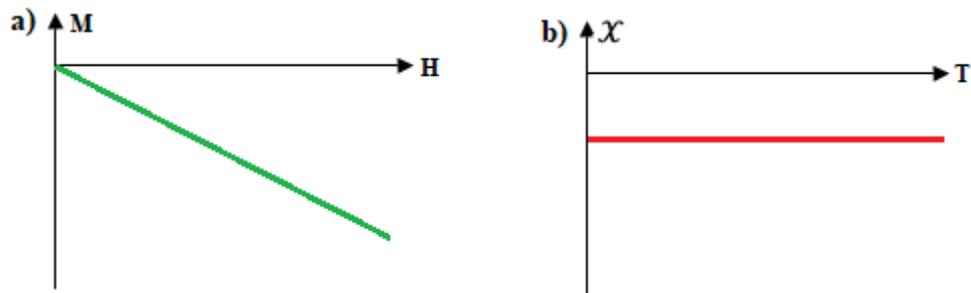


## 1.5.2 Différents comportements magnétiques des solides

### a) Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière, elle est l'expression de la réponse à un champ magnétique extérieur des électrons appariés et montre une susceptibilité magnétique  $\chi \leq 0$  (Figure 20 a) de faible amplitude, généralement d'un ordre de grandeur de  $10^{-5}$ , indépendant de la température. La susceptibilité magnétique est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique et est sans dimension. Le signe négatif de la susceptibilité indique la création d'un moment magnétique contraire au champ extérieur. Le

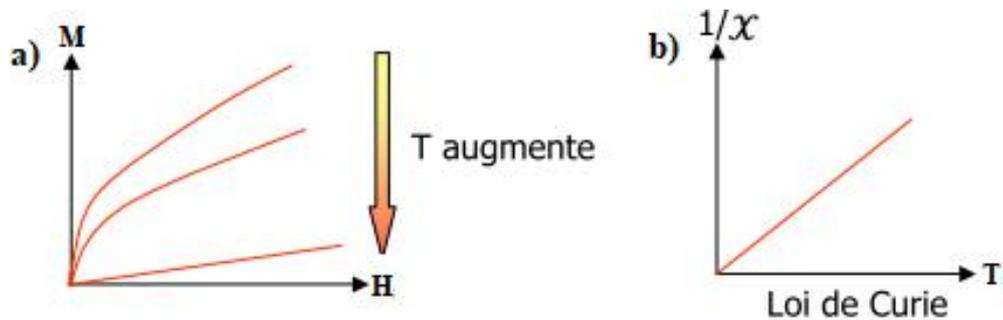
diamagnétisme suscite donc une répulsion de la matière par les champs magnétiques. Les matériaux supraconducteurs peuvent être considérés comme possédant un diamagnétisme parfait ( $\chi = -1$ ) comme présenté à la Figure 20 b. Ainsi au sein de la matière supraconductrice le champ magnétique externe sera annulé parfaitement et la répulsion peut engendrer par exemple une sustentation magnétique (ou lévitation magnétique) sans dépense d'énergie. Étant issue des électrons appariés, la réponse magnétique de tous les matériaux comprend une composante diamagnétique mais celle-ci est le plus souvent bien plus faible (de quelques ordres de grandeurs) que les composantes issues des électrons célibataires dont les effets occultent ceux du diamagnétisme.



**Figure 20:** Allure d'une susceptibilité magnétique négative (a) et un comportement diamagnétique (b) au sein d'un composé.

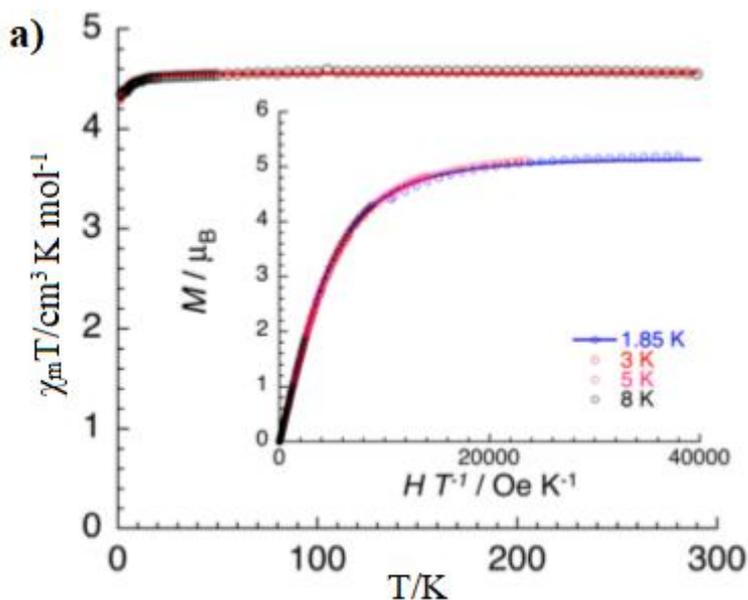
### b) Paramagnétisme

Le paramagnétisme est issu de la réponse des électrons célibataires, au sein d'un matériau, à un champ magnétique extérieur. L'orientation du spin de ces électrons aura tendance à s'aligner suivant l'axe du champ appliqué. Le matériau montre ainsi un moment magnétique colinéaire avec le champ externe et une attraction vis-à-vis des zones de champs magnétiques les plus fortes. Le champ induit est plutôt faible et cesse sitôt que le champ externe est coupé. Il est inversement proportionnel à la température car l'alignement des spins selon l'axe du champ externe s'oppose à l'agitation thermique. Ces propriétés rendent compte d'une susceptibilité magnétique positive ( $\chi > 0$ ), lorsque le champ n'est pas trop puissant la susceptibilité magnétique augmente linéairement avec la température selon la loi de Curie :  $\chi H = \frac{C}{T} H$  avec H le champ magnétique externe et C la constante de Curie (Figure 21) [100].



**Figure 21:** Schéma illustrant la Susceptibilité paramagnétique par rapport à la température [100].

Un exemple de composé ayant un comportement paramagnétique est présenté à la Figure 22 ci-contre :



**Figure 22:** Courbe montrant un comportement paramagnétique du composé  $[(\text{Ph})_4\text{P}]_3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{An})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [102].

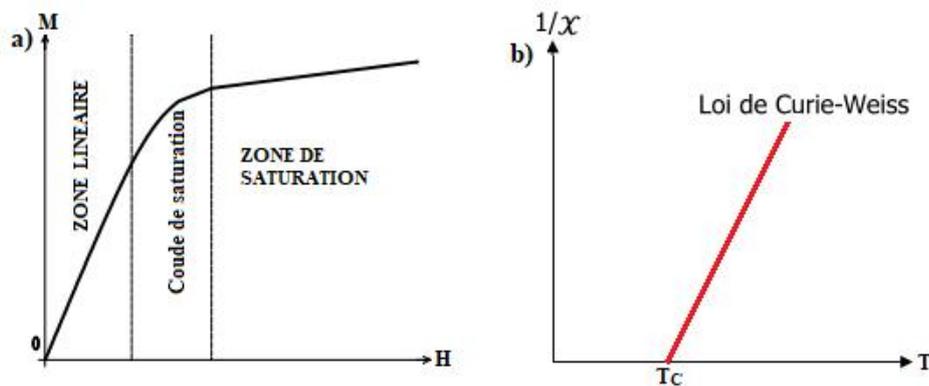
Les propriétés magnétiques de ce composé montrent un comportement paramagnétique typique. La courbe  $X_m T$  en fonction de  $T$  reste constante lorsqu'on part de 300K à presque 2K avant de chuter sur l'axe des ordonnées (à environ  $4,27 \text{ cm}^3 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

### c) Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est issu de la réponse coopérative de spins d'électrons célibataires à un champ magnétique externe, cette coopération mène à un alignement des spins pouvant subsister

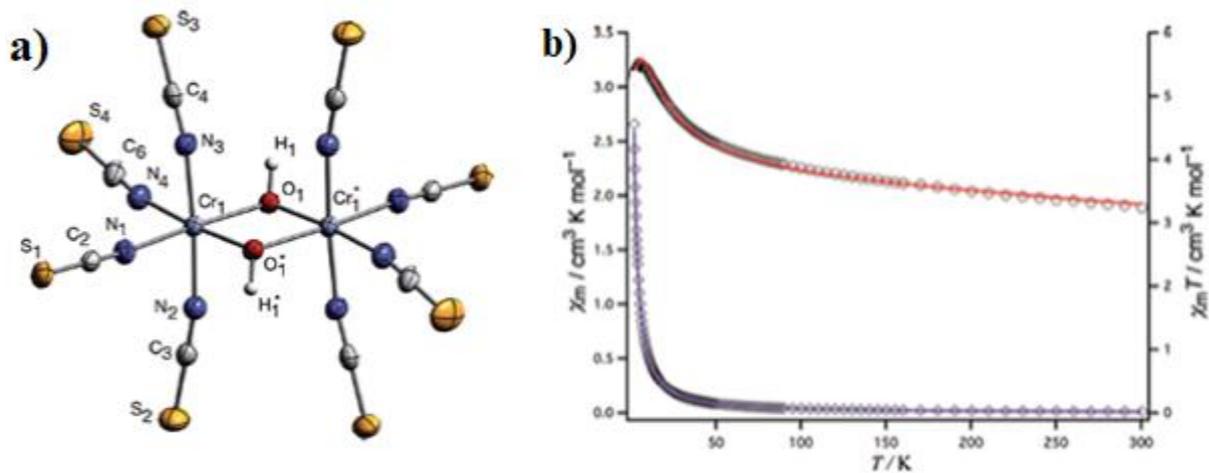
en absence de champs externes conduisant à une aimantation permanente pouvant présenter par ailleurs une hystérèse de l'aimantation. L'alignement parallèle (ferromagnétisme) des spins est issue de l'effet quantique appelé interaction d'échange ayant lieu entre deux particules identiques. Cet effet est lié au principe d'exclusion de Pauli, stipulant que deux fermions (toutes particules à spin demi entier) identiques ne peuvent occuper le même état quantique simultanément ( $n, \ell, m\ell$  et  $m_s$ ). Ainsi lorsque les fonctions d'onde de plusieurs électrons se superposent, un ou plusieurs d'entre eux vont augmenter ou diminuer en énergie. Les différences d'énergie entre plusieurs états de spins d'un système avec des électrons couplés est rendu compte par l'hamiltonien d'Heisenberg :  $\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$ . Avec  $S$  l'opérateur de spin électronique des deux atomes dont les électrons sont couplés et  $J$  la constante d'échange magnétique dont le signe rend compte du type d'échange magnétique et la valeur de l'intensité de cet échange.

Le ferromagnétisme correspond ainsi à un état fondamental où les spins sont alignés. Cet alignement entre en compétition avec l'agitation thermique. Ainsi, au-delà d'une certaine température, dite de Curie ( $\chi = \frac{C}{T}$ ) ou une loi de Curie-Weiss ( $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ ) avec  $\theta$  très grand ( $\theta \approx 1000\text{K}$ ) dépendante de la force du couplage ferromagnétique, la susceptibilité va diminuer progressivement avec la température et l'agitation thermique doit s'opposer à l'alignement des spins, puis diminuer très rapidement aux abords de la température de Curie (Figure 23) [100].



**Figure 23:** Allure de toutes les courbes ferromagnétiques de première aimantation (a) et de leurs susceptibilités par rapport à la température (b).

Un exemple de composé dont sa propriété magnétique a été étudiée est illustré à la Figure 24. Il s'agit du Di- $\mu$ -hydroxobis[tetrakis(isothiocyanato)chromate(III)].



**Figure 24:** Image du Di-hydroxobis[tetrakis(isothiocyanato)chromate(III)] avec des atomes à sphères ellipsoïdales (a) ainsi que la courbes de sa susceptibilité magnétique (b) [103].

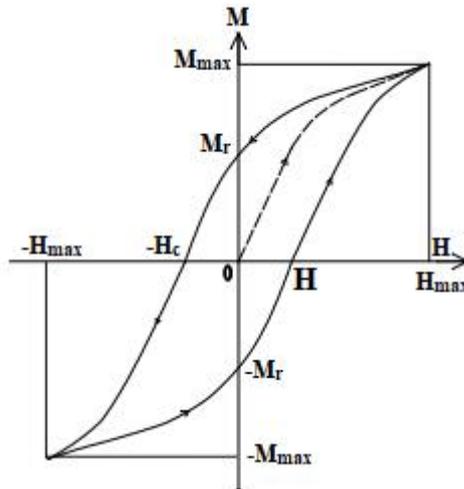
L'étude de propriété magnétique de ce composé a révélé qu'il renferme un comportement ferromagnétique que l'on observe sur ces deux courbes, dont l'une est celle de  $\chi T$  représentée en fonction de T (violette) et l'autre est celle de  $\chi_m T$  représentée en fonction de T (noir-violacée),

Les matériaux ayant des propriétés ferromagnétiques renferment pour la plupart des courbes d'aimantation encore appelés cycle d'hystérésis.

### Hystérésis magnétique

L'hystérésis magnétique désigne le dédoublement de la courbe d'aimantation  $M = f(H)$  mettant en évidence le retard à la désaimantation des matériaux ferromagnétiques. Le phénomène d'hystérésis est responsable de l'échauffement des tôles des circuits magnétiques soumis à des champs variables. Ainsi, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à un matériau ferromagnétique tel le fer par exemple, les dipôles électriques atomiques s'alignent en fonction de ce dernier. Lorsque le champ est retiré, une partie de l'alignement demeure au sein du matériau. Ce dernier a été aimanté [100].

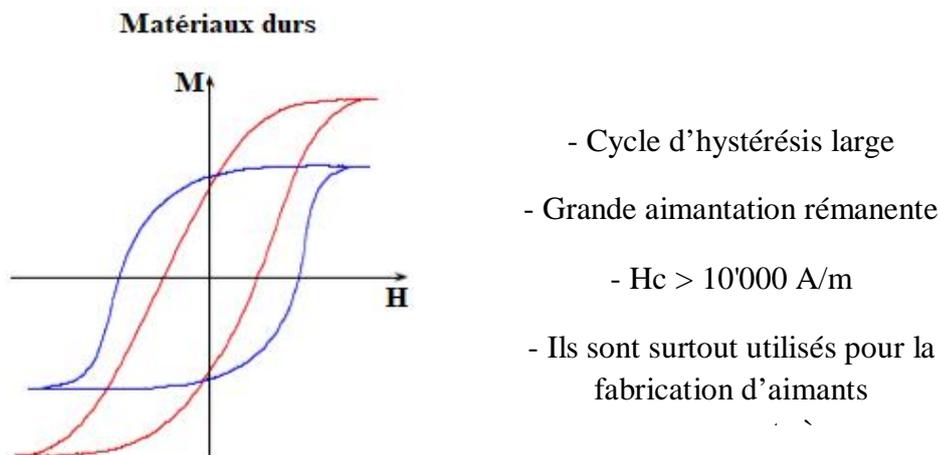
La relation entre la force du champ (H) et l'aimantation (M) n'est pas linéaire. Ainsi, si le matériau est démagnétisé ( $H = M = 0$ ), alors la courbe d'aimantation initiale augmente rapidement au début, puis devient asymptotique en atteignant le point de saturation magnétique. Si, par la suite, le champ magnétique est réduit de manière monotone, alors M suit une courbe différente, d'où le phénomène d'hystérésis comme le présente la Figure 25. Lorsque le champ devient nul, l'aimantation est décalée de l'origine d'une valeur égale à la rémanence [104].



**Figure 25:** Allure du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Les matériaux ferromagnétiques sont de deux types:

- **Les matériaux ferromagnétiques durs:** Ces matériaux ont une aimantation rémanente et un champ coercitif élevés. L'aimantation croît lentement avec le champ appliqué. Ici,  $M_r$  est faible alors que  $H_c$  est plutôt élevé. La démagnétisation est difficile : application aux aimants permanents. Quant à la surface du cycle d'hystérésis grande, on note des pertes magnétiques (proportionnelles à l'aire du cycle) assez importantes. C'est l'exemple de la magnétite, des aciers spéciaux. Ils sont utilisés pour fabriquer les aimants permanents. La Figure 26 est la Courbe illustratif du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dur [105].

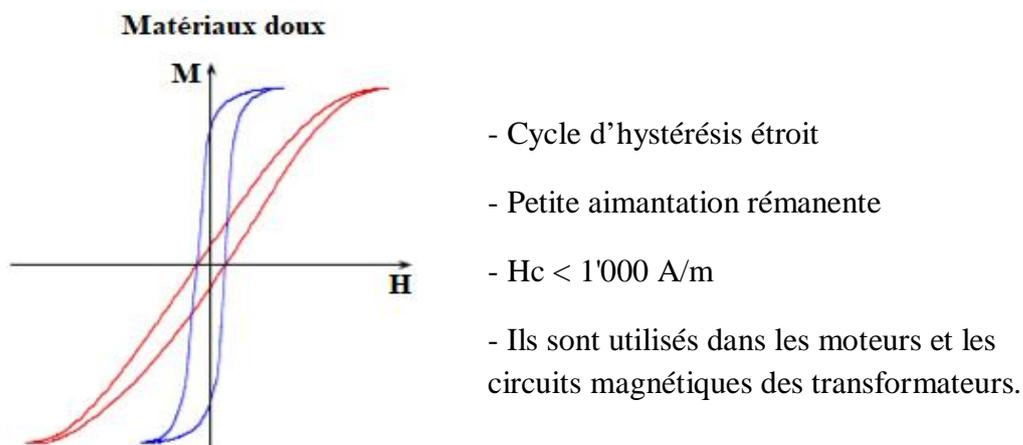


**Figure 26:** Courbe illustratif du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dur

- **Les matériaux ferromagnétiques doux:** Ils ont un champ coercitif très faible et une très forte susceptibilité. Le cycle est donc très étroit. L'aire représentée à l'intérieur du cycle

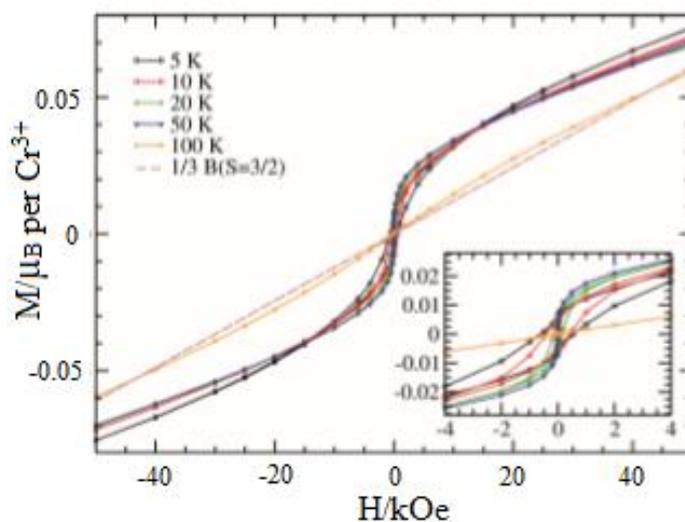
correspond aux pertes magnétiques lorsque le matériau effectue un cycle complet. Cette perte magnétique se traduit en émission de chaleur. Ces émissions de chaleur sont problématiques pour un grand nombre d'applications. On comprend donc que ces matériaux sont utilisés pour des applications travaillant en fréquence car leur cycle est étroit et donc les pertes sont minimisées [105].

L'aimantation croît rapidement avec le champ appliqué,  $M_r$  est plutôt élevée alors que  $H_c$  est faible. La démagnétisation est aisée et la surface du cycle d'hystérésis faible. C'est l'exemple du fer très pur, certains aciers de fer et nickel, des ferrites. La Figure 27 est une illustration du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dur [106, 107].



**Figure 27:** Courbe illustratif du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique doux.

Un exemple de composé de coordination à base du métal central chrome(III) qui présente un cycle d'hystérésis est présenté à la Figure 28 suivante :



**Figure 28 :** Courbe d'hystérésis du chrome(III) dans le composé [108]

A partir de cette figure, nous voyons que les courbes d'aimantation ont été mesurées à différentes températures et ont exactement les mêmes allures. L'étroitesse de ces courbes nous laisseraient penser qu'il s'agit d'un matériau ferromagnétique doux.

### **Importance pratique du ferromagnétisme:**

Les matériaux ferromagnétiques sont d'une importance capitale dans le domaine technologique. Ils sont utilisés pour la constitution des appareils à courant alternatif afin de favoriser l'échange d'énergie entre deux enroulements électriques (transformateurs, moteur à courant continu, alternateurs...). Les matériaux doux comme le fer pur ( $H_C < 1 \text{ A.m}^{-1}$ ) sont les plus indiqués pour de telles applications. L'utilisation de ces matériaux doux loin de la saturation ( $H \ll H_{\text{sat}}$ ) les rends totalement linéaires. Cette quasi-linéarité est très recherchée en électronique pour la fabrication des amplificateurs, alimentations, bobines à noyau de fer...).

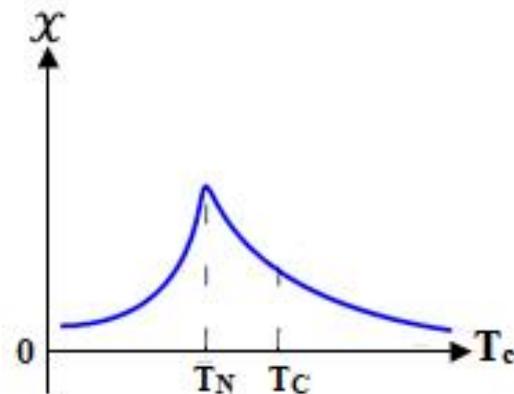
Les matériaux ferromagnétiques sont également utilisés pour la fabrication des forces portantes ou aimants permanents comme des électroaimants (contacteurs, relais, vibreurs, levage), des sustentations (paliers magnétiques, train à sustentation magnétique), des champs tournants (machine asynchrone, machine synchrone). Dans ce cas, ce sont des matériaux durs comme les aciers (alliage fer-carbone) qui sont recherchés. Alors, l'excitation coercitive ( $H_C \sim 1,3 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-1}$ ) doit être la plus élevée possible afin d'éviter leur désaimantation accidentelle [100].

### **d) Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme**

Si l'intégrale d'échange de Heisenberg est telle qu'une configuration de spins, antiparallèle, soit plus stable qu'une configuration ferro, il est alors possible de voir se créer dans un cristal des sous-réseaux magnétiques qui se différencient par l'orientation des moments magnétiques dans des directions différentes:

- Si les aimantations des deux sous-réseaux sont égales et opposées, l'aimantation résultante est nulle, le composé est alors antiferromagnétique. Donc, l'antiferromagnétisme résulte de l'alignement antiparallèle des spins, dont les effets sont visibles en deçà d'une température dite de Néel ( $T_N$ ) au-dessus de laquelle le comportement du matériau est paramagnétique. La susceptibilité augmente ainsi linéairement avec l'inverse de la température jusqu'à atteindre un maximum à  $T_N$  puis diminue rapidement pour tendre vers zéro à très basse température, lorsque

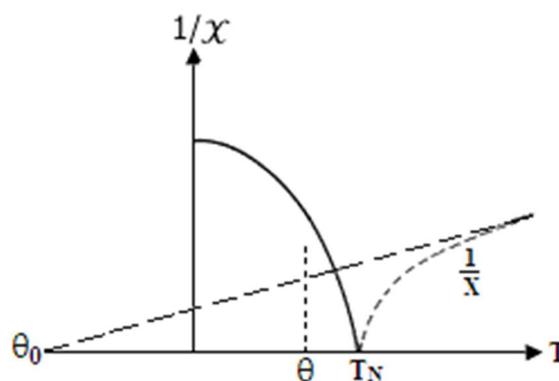
l'agitation thermique ne s'oppose presque plus à l'arrangement antiparallèle des spins (Figure 29) [109].



**Figure 29:** Allure de la courbe d'un matériau antiferromagnétique

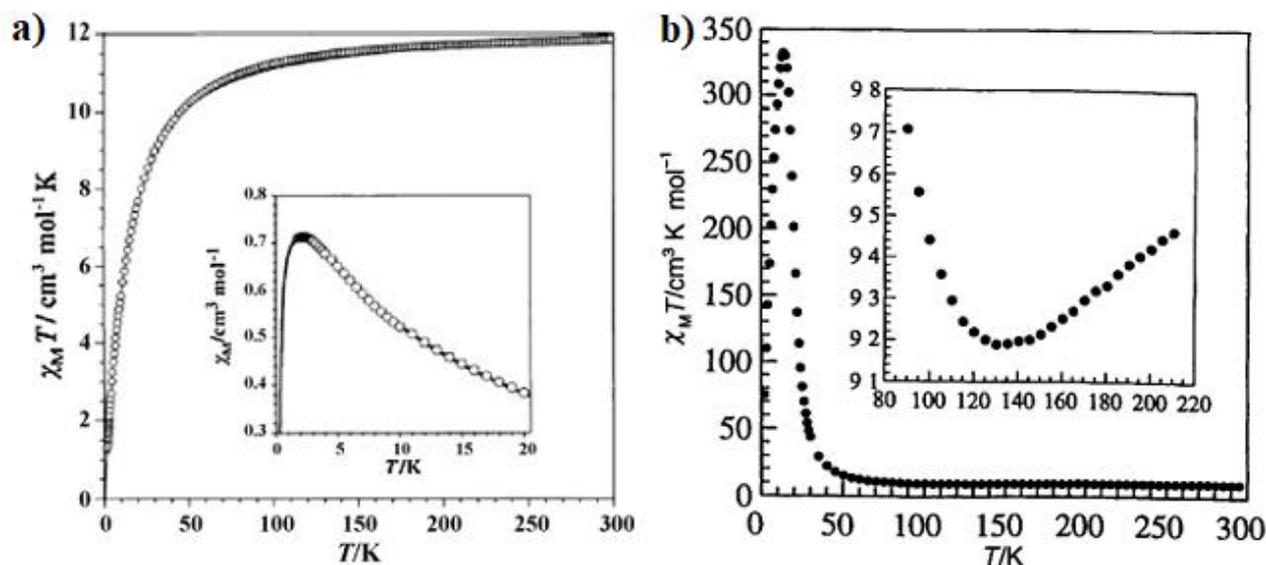
- Si les aimantations des deux sous réseaux sont inégales, l'aimantation observée est la différence des deux aimantations: le composé est ferrimagnétique.

Le ferrimagnétisme est donc une forme particulière de l'antiferromagnétisme montrant des propriétés macroscopiques proches des matériaux ferromagnétiques dont une aimantation spontanée. On peut voir ces systèmes comme un assemblage de deux réseaux contenant deux types d'ions paramagnétiques distincts. Les spins de chaque réseau sont couplés ferromagnétiquement et les deux réseaux couplés antiferromagnétiquement de telle sorte que le spin résultant total est non nul. La susceptibilité montre un comportement proche de celui du ferromagnétisme avec une phase paramagnétique au-dessus de la température de Curie et une forte augmentation en dessous avec un maximum lorsque la température tend vers 0 K (Figure 30) [110].



**Figure 30:** Allure de la courbe d'un matériau ferrimagnétique.

La Figure 31 ci-dessous est une illustration du comportement antiferromagnétique et ferrimagnétique respectivement des composés  $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_5(\text{H}_2\text{O})_4$ .



**Figure 31** : Courbe  $\chi_m T$  en fonction de  $T$  du composé  $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (a) et du composé  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_5(\text{H}_2\text{O})_4$  (b) présentant respectivement un comportement antiferromagnétique et ferrimagnétique [111, 112].

A la Figure 31 (a), la valeur de la courbe  $X_m T$  en fonction de  $T$  diminue fortement lors du refroidissement et atteint une valeur de  $1,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  à  $2,0 \text{ K}$ . La courbe de susceptibilité magnétique  $X_m$  représenté en fonction de  $T$  présente un maximum naissant à  $2,5 \text{ K}$  (voir la figure 31 a encadrée). Ces fonctionnalités sont indicatifs de la survenue d'un comportement antiferromagnétique global du complexe  $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Quant à la Figure 31 (b), la valeur de la courbe  $X_m T$  est de  $9,77 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à la température ambiante. Lorsque la température  $T$  baisse de  $300\text{-}132 \text{ K}$  environ,  $X_m T$  diminue lentement et présente un minimum autour de  $9,18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , puis elle augmente très rapidement jusqu'à un maximum de  $332 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à  $14 \text{ K}$ . A cette température, elle chute jusqu'à  $75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  correspondant à  $0\text{K}$ . Ce type de comportement est caractéristique des matériaux ferrimagnétiques.

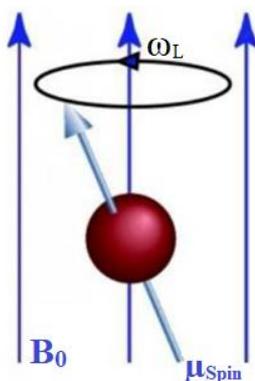
### 1.5.3 Résonance paramagnétique électronique « RPE »

La première observation d'un pic de résonance paramagnétique électronique remonte à 1945 quand le physicien E. Zavoisky (URSS), de l'Université de Kazan en Russie, détecte une raie d'absorption radiofréquence dans le composé  $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [113]. Il trouve un champ de résonance de 4,76 mT pour une fréquence de 133 MHz et une valeur de facteur de  $g = 2$ . Ce n'est pas un hasard si la RPE s'est développée après la seconde guerre mondiale. En effet, durant cette période, de grands progrès ont été réalisés dans le domaine des micro-ondes pour le développement de la technologie de radars.

En 1952, un groupe du laboratoire Clarendon à Oxford propose la base de la théorie de la spectroscopie par résonance magnétique. Presque simultanément, des études RPE ont été menées aux Etats-Unis par Cumberow et Halliday [114], et en Angleterre par Bagguley et Griffiths [115].

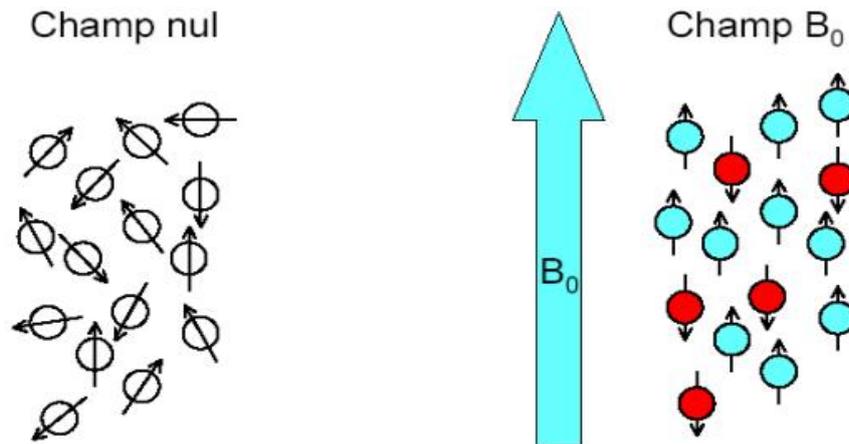
Entre 1960 et 1980, la RPE en onde continue a été intensivement développée, et la RPE pulsée a été principalement étudiée par le laboratoire Bell. Au départ, la RPE pulsée était appliquée aux radicaux libres organiques. En 1980, le premier spectromètre RPE en onde pulsée est commercialisé et de nombreuses études sont réalisées dans le domaine de la biologie, la médecine, etc.

Par définition, comme présenté à la Figure 32, la résonance paramagnétique électronique (RPE) ou encore la résonance de spin électronique (RSE) est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction d'un champ magnétique ( $B_0$ ) et d'un moment magnétique permanent d'origine électronique ( $\mu$ ). Elle ne concerne que les espèces paramagnétiques, comme les radicaux libres, les métaux de transition (ex :  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ...)



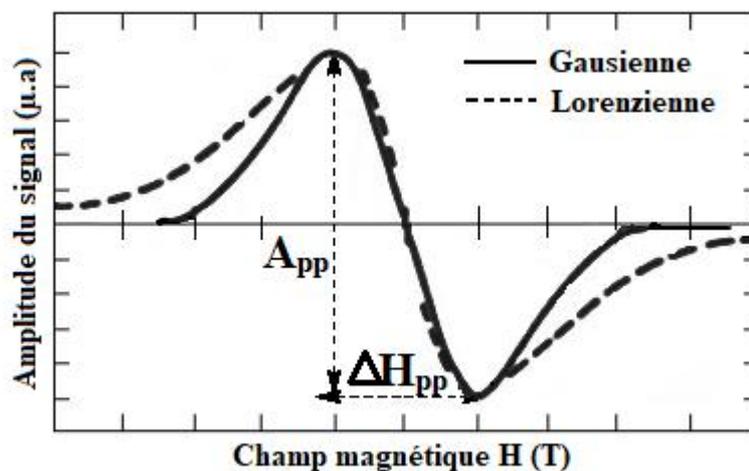
**Figure 32:** Schéma d'interaction entre le champ magnétique  $B_0$  et le moment magnétique permanent  $\mu$ .

Le principe de la résonance paramagnétique électronique repose sur "l'effet Zeeman": l'électron se comporte comme un barreau aimanté qui, placé dans un champ magnétique ( $B_0$ ), s'aligne sur l'axe du champ. Deux populations existent, une de basse énergie alignée au champ et une de plus haute énergie opposée au champ comme présenté à la Figure 33.



**Figure 33:** Schéma du principe de la résonance paramagnétique électronique.

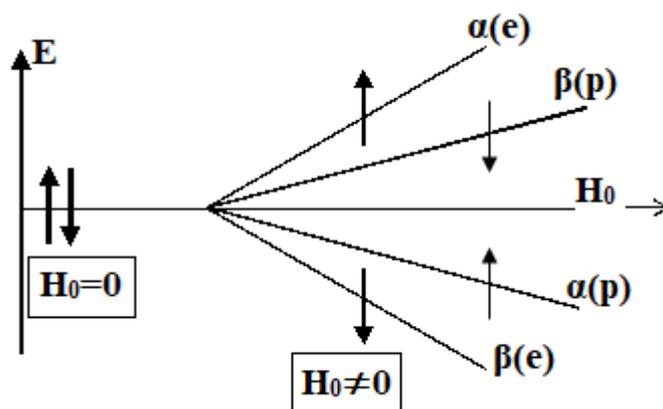
Le spectre RPE est caractérisé par sa forme, sa position, sa largeur ( $\Delta H_{pp}$ ) et son amplitude ( $A_{pp}$ ) (Figure 34). Un spectre RPE peut comporter plus d'une raie d'absorption. Ceci s'explique par différentes interactions magnétiques entre l'électron et son environnement. Plusieurs données peuvent être obtenues à partir d'un spectre RPE : la position de la raie permet de déduire le facteur  $g$  et donc le couplage entre l'électron et le champ magnétique ; la largeur  $\Delta H_{pp}$ , la forme et l'amplitude  $A_{pp}$  de la raie donnent quant à elles des informations sur le type d'interaction et le mouvement des spins.



**Figure 34:** Spectre RPE : amplitude  $A_{pp}$  et largeur  $\Delta H_{pp}$  du spectre [116].

Selon l'effet Zeeman, un signal de RPE peut présenter une structure complexe résultant de différentes interactions magnétiques. Les niveaux d'énergie électronique sont perturbés et de nouvelles transitions apparaissent. Celles-ci se traduisent sur le spectre RPE par l'apparition de raies supplémentaires. Dans un système paramagnétique placé dans un champ magnétique, un électron non apparié peut interagir avec l'induction magnétique (effet Zeeman électronique), avec les spins nucléaires du radical les plus proches (interactions hyperfines) ainsi qu'avec les spins nucléaires des atomes ou des ions les plus proches du radical (interaction superhyperfine) ou avec un autre électron (interaction dipolaire). Lorsque le composé paramagnétique possède plus d'un électron célibataire, le couplage spin-orbite entraîne l'apparition de niveaux d'énergie même en l'absence de champ externe (interaction fine) [117, 118]. Les spins nucléaires du système peuvent interagir avec le champ appliqué donnant l'interaction Zeeman nucléaire. Nous observons sur les spectres des matériaux étudiés l'interaction hyperfine (Figure 35).

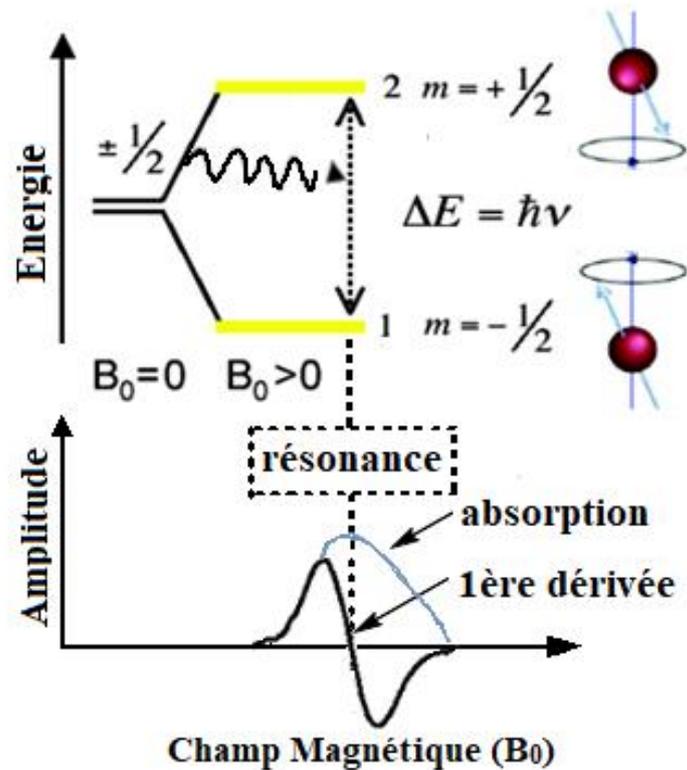
A l'intérieur d'une molécule, les électrons célibataires interagissent avec les protons et autres atomes les plus proches. Cette interaction entraîne une multiplicité des raies spectrales. La constante de couplage hyperfin représente la mesure de l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires. Cette constante varie selon le type de noyau. Le nombre de raies hyperfines correspond aux transitions permises.



**Figure 35:** Transitions Zeeman électronique et hyperfine, couplage entre un électron célibataire et un noyau de spin nucléaire  $I= 1/2$  [119].

L'analyse du nombre de raies, de leur intensité relative et de l'intervalle qui les sépare (couplage) peut permettre de déterminer le nombre et le type de spins nucléaires qui interagissent avec l'électron et donc la structure du radical. Le nombre de raies et l'intensité relative de chaque raie dépend du nombre de noyaux dans la molécule. Le couplage entre le spin électronique et le

spin nucléaire résulte d'une interaction entre les moments magnétiques, entraînant une structure hyperfine [119]. Par exemple, les spectres RPE présentant des raies dont le rapport d'intensité est de 1:1, 1:2:1 ou 1:3:3:1 résultent de l'interaction entre un électron célibataire et 1, 2 ou 3 noyaux de spin nucléaire  $I = 1/2$  respectivement (Figure 36). L'interaction Zeeman électronique est l'interaction prépondérante tandis que les autres interactions sont des termes dits de perturbation.



**Figure 36** : Schéma qui présente le phénomène de résonance électronique [119].

Le champ magnétique  $B_0$  obtenu permet de trouver l'énergie variée  $\Delta E$  au cours de l'expérience selon la formule suivante :

$$\Delta E = \hbar \nu = g \beta B_0$$

Facteur g : 2,002319304386  
 magnéton de Bohr :  $9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$   
 champ magnétique : G ou mT  
 Cte. de Planck :  $6,626075510^{-34} \text{ J s}$   
 Fréquence : GHz or MHz

La résonance paramagnétique électronique a de potentiel applications parmi lesquelles nous pouvons citer:

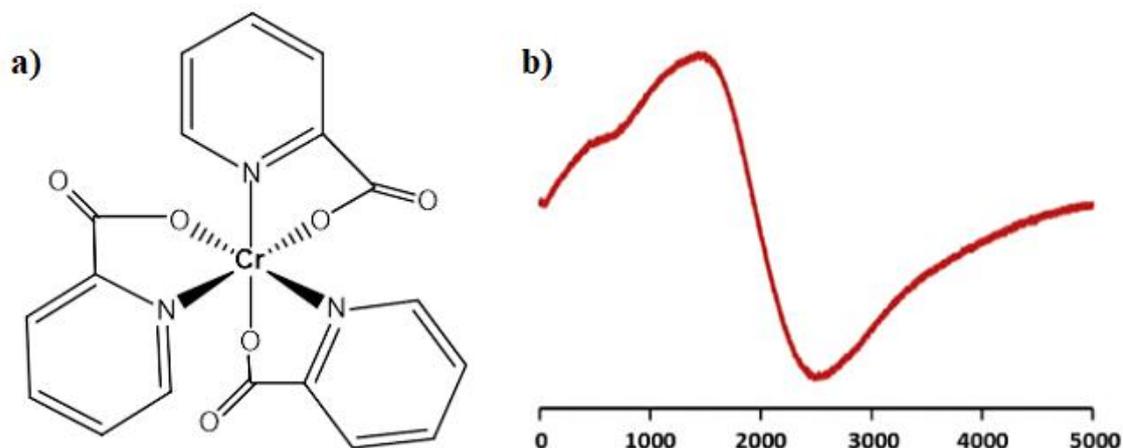
L'analyse des matériaux où elle est utile pour l'étude de la structure locale de l'ensemble des matériaux pouvant présenter en leur sein un élément paramagnétique, utile pour pouvoir décrire l'environnement local. Elle peut servir à l'étude, par exemple, de défauts créés par le passage d'un rayonnement ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , particules chargées...), donnant ainsi une mesure absolue de leur concentration dans la structure (à condition d'avoir un étalon). On peut étudier des ions paramagnétiques dans les structures de complexes dans les composés organiques ou de minéraux. De nombreux objets peuvent ainsi être étudiés grâce à cette technique, allant des matériaux désordonnés (verres) à des structures cristallines (minéraux) en passant par des matériaux organiques [120].

La datation archéologique où elle est également utilisée dans le cadre de datations en archéologie préhistorique. Alors que la thermoluminescence s'applique aux cristaux de quartz et de feldspath, la RSE s'applique aux cristaux de quartz, calcite, apatite (os et dents), sulfates et phosphates qui ont subi des bombardements radioactifs naturels, venant des sols (sédiments et roches ambiants), endommageant les mailles cristallines de minéraux cristallisés en déplaçant des électrons qui sont ensuite piégés dans d'autres défauts de la maille. Ces cristaux, chauffés (par action naturelle ou humaine), exposés à la lumière (cas des sédiments avant enfouissement) ou nés d'une nouvelle cristallisation, ont leurs pièges vidés, ce qui remet l'horloge à zéro. La datation consiste à mesurer l'accumulation, qui est fonction du temps, des électrons à nouveau piégés. La RSE s'applique en particulier à l'émail dentaire de grands mammifères fossiles, à des grains de quartz extraits de sédiments archéologiques ou à des carbonates (stalagmites, coraux, etc). Son champ d'application est très étendu, d'environ 20 000 ans à un million d'années [121].

L'étude des mécanismes réactionnels où elle permet de sonder les intermédiaires réactionnels lors de réactions chimiques par voie radicalaire. Cela permet de progresser dans la connaissance des mécanismes réactionnels.

C'est une technique de choix pour déterminer les paramètres associés à la fluidité membranaire. Elle a été utilisée pour mesurer la quantité d'énergie appliquée à l'échelle moléculaire lors des réactions mécano-chimiques [122, 123].

La Figure 37 est un exemple complexe (a) avec sa résonance paramagnétique électronique (b).

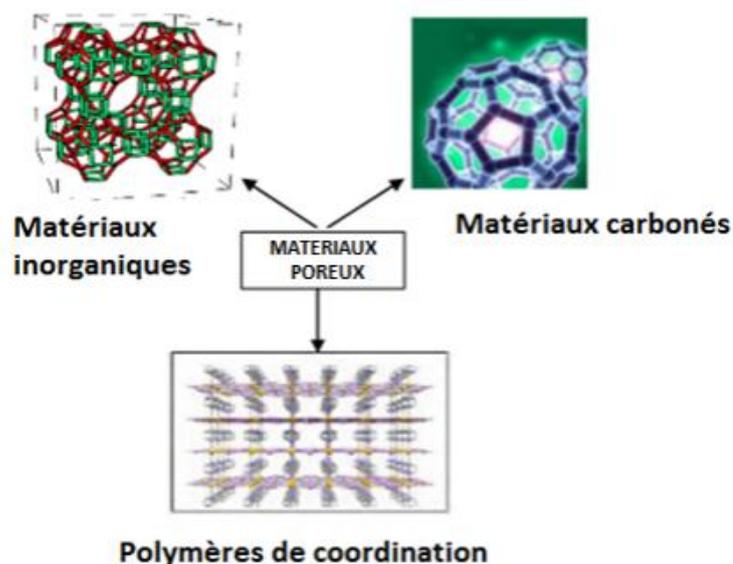


**Figure 37** : Structure cristalline (a) et spectre EPR (b) du picolinate de Cr (III) [124].

Le large signal EPR du complexe  $[\text{Cr}(\text{pic})_3]$  a une valeur  $g$  de 3,45 à température ambiante à 298 K. Cela suggère qu'il n'y a aucun changement dans l'environnement de coordination entre solide et solution. La valeur du spin élevé  $S=3/2$  qui présente des corrélations de fractionnement avec les forces du champ ligandaire est caractéristique des complexes de chrome(III).

### 1.6 Généralités sur les polymères de coordination nanocanalés

Aussi considérés comme des MOFs (Metal-Organic Framework), les polymères nanocanalés sont des composés dont les structures présentent des nanocanaux. La Figure 38 présente comment sont regroupés les matériaux poreux: a) les matériaux inorganiques; b) les matériaux carbonés et c) les polymères de coordination [125].

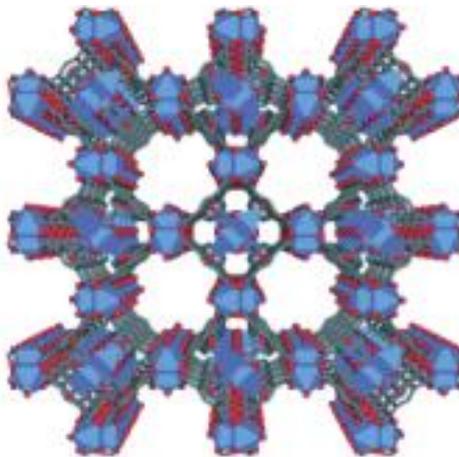


**Figure 38** : Classification des matériaux poreux.

Dans ces matériaux inorganiques, les espaces vides peuvent être occupés par des cations ou par des molécules d'eau qui sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet d'une part des échanges ioniques, et d'autre part une déshydratation partielle réversible et la possibilité de remplacer l'eau par une autre phase adsorbée.

Quant aux matériaux carbonés, ils possèdent une grande porosité et une aire surfacique très élevée; néanmoins leur structure est très désordonnée. La structure de ces matériaux consiste en des édifices à base de plans d'atomes de carbone réticulés grâce aux groupes aliphatiques pontants.

Les matériaux poreux attirent toujours l'attention des scientifiques pour l'intérêt que suscitent leurs cavités à l'échelle nanométriques et les phénomènes de piégeage de molécules invitées associés. D'autre part, du point de vu commercial, ces matériaux sont très prometteurs dans les domaines du stockage, de la séparation, de la catalyse hétérogène et des capteurs. Un exemple de composé poreux est présenté à la Figure 39.



**Figure 39** : Exemple d'une structure zéolitique mettant en exergue des pores dans le complexe  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  [126].

Il s'agit d'un polymère de coordination poreux connu sous le nom de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  de formule chimique  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$  (avec BTC = 1,3,5-benzène tricarboxylate). C'est l'un des MOFs les plus célèbres découverts par *Chui et al* en 1999. Il est construit à partir de dimères d'ions cuivre (II) de type « roue à aube » reliés à quatre ligands 1,3,5-benzène tricarboxylate [127].

Durant cette dernière décennie, parmi les polymères de coordinations fortement développés, les polymères de coordination non-moléculaires déficitaires en ions argent(I) ont marqué une attention particulière en raison de leurs plus grandes variétés d'applications potentielles [8-13].

## 1.7 Polymères de coordination non-moléculaires et déficitaires en ions argent

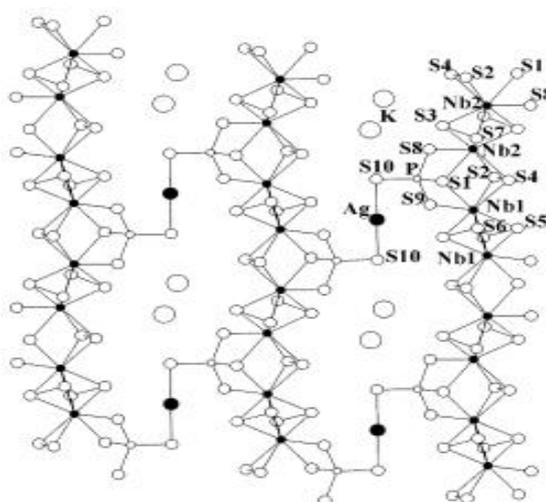
### 1.7.1 Généralités

De nombreux polymères de coordination non-moléculaires et généralement nanocanalisés sont beaucoup plus obtenus avec les ions  $\text{Ag}^+$  [21-27]. Le choix de l'ion  $\text{Ag}^+$  est dû à la grande flexibilité de sa sphère de coordination, lui conférant ainsi une coordinance variant généralement entre 2 et 6 dans les complexes au sein desquels il est impliqué [21], ce qui donne lieu à une grande diversité structurale des complexes dudit cation.

Les sels d'argent réagissent avec des ligands et/ou autres sels pour conduire à la formation de nombreux complexes de coordination, présentant parfois des déficits en ions argent. Ces déficits sont pour la plupart compensés par des charges partielles (un ou plusieurs cations) et des ions hydrogènes ou protons ( $\text{H}^+$ ) [21].

Ce sont des composés qui ont tous la particularité de disposer des canaux de taille nanométrique, renfermant des molécules d'eau de cristallisation et autres suivant des axes bien précis. Ils cristallisent le plus souvent dans un système monoclinique ou hexagonal.

Toutefois, il est à noter qu'il y'a des composés d'argent obtenus à partir des alliages métalliques dopés au soufre et qui cristallisent généralement en couches. Exemple de  $\text{K}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$  [132] et  $\text{Rb}_{0,38}\text{Ag}_{0,5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$  [133]. La Figure 40 en est une illustration.



**Figure 40:** Structure de  $\text{K}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$  montrant la polymérisation en couches [132].

Généralement dans ce type de composé, la rigidité du réseau est assurée essentiellement par les forces de van der Waals. Ce sont des structures qui ne sont pas nanocanalisées. Par contre, un autre type de polymères de coordination non-moléculaire à structure nanocanalisée est décrit dans la littérature [21-27].

### 1.7.2 Polymères de coordination non-moléculaires oxalatochromate(III) à structure nanocanalisée.

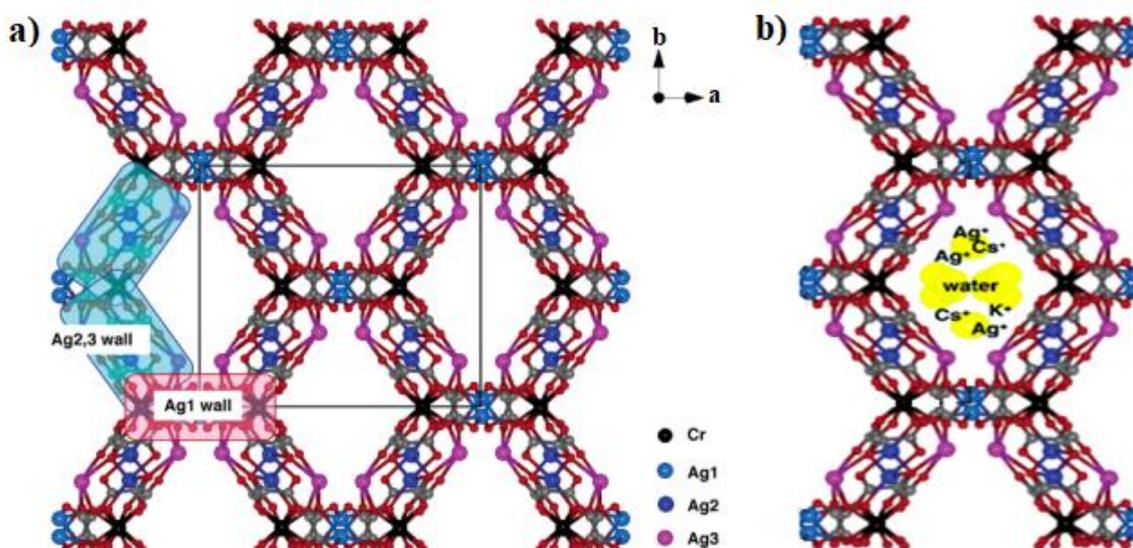
Les polymères de coordination non-moléculaires ont cette particularité de cristalliser dans un réseau tridimensionnel. D'une manière générale, leur grille réticulaire anionique obtenues à partir de la liaison entre les ions  $\text{Ag}^+$  et la brique anionique  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  se présente sous cette forme :  $[\text{Ag}_{3-x}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{x-}$  (avec  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ ). Grâce à leur grande flexibilité, elle délimite des nanocanaux qui hébergent d'une part, des cations compensateurs de la charge anionique et d'autre part des molécules d'eau liées entre elles par des ponts hydrogènes étendus.

Cette famille de composé a vu le jour grâce aux chercheurs Dean et al [21]. A l'issue de leur travaux, les composés qu'ils obtiennent ont pour formulation générale  $[(\text{M}_x\text{Ag}_{0,5-x})(\text{H}_2\text{O})_3]@[\text{Ag}_{2,5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  où  $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}$  ;  $0 \leq x \leq 0,5$ . Leur travaux de recherche vont donc conduire à l'obtention de 5 polymères de coordination non-moléculaire et nanocanalisés :

- a)  $\text{Ag}_{0,50}[\text{Ag}_{2,50}\text{Cr}(\text{ox})_3](\text{H}_2\text{O})_3$
- b)  $\text{K}_{0,28}\text{Ag}_{0,22}[\text{Ag}_{2,50}\text{Cr}(\text{ox})_3](\text{H}_2\text{O})_3$
- c)  $\text{Cs}_{0,19}\text{Ag}_{0,31}[\text{Ag}_{2,50}\text{Cr}(\text{ox})_3](\text{H}_2\text{O})_3$
- d)  $\text{Cs}_{0,41}\text{Ag}_{0,09}[\text{Ag}_{2,50}\text{Cr}(\text{ox})_3](\text{H}_2\text{O})_3$
- e)  $\text{Cs}_{0,43}\text{Ag}_{0,07}[\text{Ag}_{2,50}\text{Cr}(\text{ox})_3](\text{H}_2\text{O})_3$

Ces composés cristallisent dans un système monoclinique, de groupe d'espace  $\text{C}2/c$ . Leurs paramètres de maille sont très voisins de valeurs moyennes :  $a = 18,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,6 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,3 \text{ \AA}$  et  $\beta = 113$ . Les conditions réactionnelles utilisées ici ont donné lieu à des déficits  $x$  en ions argent(I) faibles variant dans l'intervalle  $0 < x \leq 0,5$ .

La Figure 41 ci-dessous présente la forme structurale des composés obtenus par Dean et collaborateurs:



**Figure 41** : Forme structurale des composés obtenus par Dean et *al* [21].

A la Figure 41 (a), on observe les nanocanaux vides formés par la grille réticulaire de formulation  $[Ag_{3-x}M^{III}(ox)_3]^{x-}$  (avec  $M = Cr, Co$ ). La Figure 41 (b) montre comment ces nanocanaux logent les ions  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$  et des molécules d'eau qui sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes [21].

A la suite des travaux effectués par Dean et collaborateurs, d'autres chercheurs [21-27] se sont ensuite investis à cette famille de composé et ont obtenu de nouveaux membres de ces matériaux. Ils ont même amélioré la valeur du déficit en ions argent(I) qui désormais devient supérieur à 0,5 ( $x > 0,5$ ).

Le tableau I récapitule dans l'ordre croissant de déficit en ions  $Ag^+$  l'ensemble des Polymères de coordination non-moléculaires oxalatométallate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  et à structure nanocanalisée.

**Tableau I**: Grilles réticulaires, charge compensatrice, déficit total en ions argent et groupe d'espace des polymères de coordination nanocanalisés Ag(I)/Cr(III)-oxalate.

Composé	Grille réticulaire	Charge compensatrice	Déficit total en ions $Ag^+$	Groupe d'espace	Réfs.
$[Ag_3Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_3Cr(C_2O_4)_3]^{0,00-}$	0,00	0,00	$C_2/c$	[21]

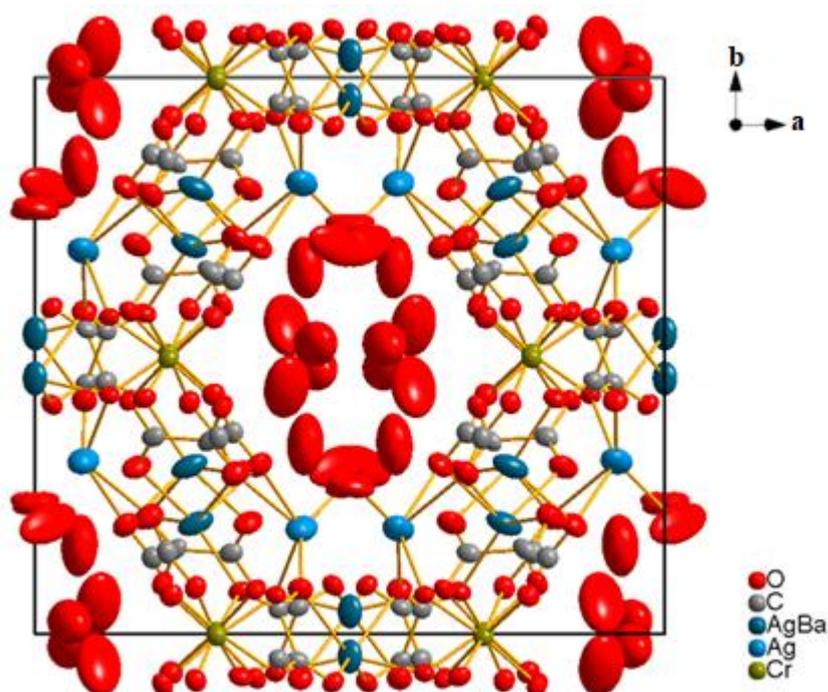
$H_{0,10}[Ag_{2,90}Cr(ox)_3] \cdot 3,75H_2O$	$[Ag_{2,90}Cr(C_2O_4)_3]^{0,10-}$	$H_{0,1}^+$	0,10	$P2_1/n$	[22]
$CS_{0,19}[Ag_{2,81}Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,81}Cr(C_2O_4)_3]^{0,19-}$	$CS_{0,19}^+$	0,19	$C_2/c$	[21]
$K_{0,24}[Ag_{2,76}Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,76}Cr(C_2O_4)_3]^{0,24-}$	$K_{0,24}^+$	0,24	$C_2/c$	[25]
$K_{0,28}[Ag_{2,72}Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,72}Cr(C_2O_4)_3]^{0,28-}$	$K_{0,28}^+$	0,28	$C_2/c$	[21]
$CS_{0,41}[Ag_{2,59}Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,59}Cr(C_2O_4)_3]^{0,41-}$	$CS_{0,41}^+$	0,41	$C_2/c$	[21]
$CS_{0,43}[Ag_{2,57}Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,57}Cr(C_2O_4)_3]^{0,43-}$	$CS_{0,43}^+$	0,43	$C_2/c$	[21]
$H_{0,50}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3] \cdot 5H_2O$	$[Ag_{2,50}Cr(C_2O_4)_3]^{0,50-}$	$H_{0,50}^+$	0,50	$C_2/c$	[27]
$K_{0,70}[Ag_{2,30}Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,30}Co(C_2O_4)_3]^{0,7-}$	$K_{0,70}^+$	0,70	$C_2/c$	[22]
$Cr_{0,25}[Ag_{2,25}Cr(ox)_3] \cdot 5H_2O$	$[Ag_{2,25}Cr(C_2O_4)_3]^{0,75-}$	$Cr_{0,25}^{3+}$	0,75	$C_2/c$	[23]
$Ba_{0,50}[Ag_2Cr(ox)_3] \cdot 5H_2O$	$[Ag_2Cr(C_2O_4)_3]^-$	$Ba_{0,50}^{2+}$	1,00	$C_2/c$	[26]

ox: oxalate dianion  $C_2O_4^{2-}$ .

On remarque qu'en dehors du  $[Ag_3Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ , tous ces polymères de coordination non-moléculaires et nanocanalés accusent des déficits en ion  $Ag^+$ . Ces déficits sont compensés par des charges ioniques équivalentes. L'existence de plusieurs sites métalliques de degrés d'oxydations différentes, fait de ces matériaux de potentiel conducteur redox par « hopping », qui correspond à une conduction par des sauts d'électrons de proche en proche.

Les canaux que possèdent ces matériaux favorisent leur application dans des domaines différents. Nous pouvons citer entre autre la séparation et le stockage des gaz [135], la catalyse [136]. De plus, le fait que ces composés renferment parfois dans les nanocanaux des protons  $H^+$ , favorise l'étude de la « *conduction protonique unidimensionnelle au sein du solide* » [136].

Suivant l'ordre établi dans le tableau I, nous constatons que depuis 2004, année de découverte d'une nouvelle famille de polymère de coordination non-moléculaire, déficitaire en ion argent et nanocanalée, le plus grand déficit crée en ion argent est de 1 : il s'agit du composé  $Ba_{0,50}[Ag_2Cr(ox)_3] \cdot 5H_2O$  obtenu par Eboga et collaborateurs en 2016 [25]. La Figure 42 présente une projection de la maille élémentaire de ce composé nanocanalé.



**Figure 42** : Maille élémentaire du composé  $\text{Ba}_{0,50}[\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  projetée sur le plan  $ab$ .

Ce polymère de coordination non-moléculaire cristallise dans une structure nanoporeuse dans laquelle les canaux infinis, unidimensionnels sont parallèles à l'axe cristallographique  $c$ . Chaque canal de diamètre 8,27 Å environ, est isolé de ses plus proches voisins par des murs épais tridimensionnels formés par l'association des ions  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . Des molécules d'eau associées par le biais des liaisons hydrogènes sont logées à l'intérieur des canaux. La forme ellipsoïdale des atomes d'oxygène de ces molécules d'eau suggère leur caractère désordonné.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'élargir davantage la famille de polymères de coordination nanocanalés déficitaires en ions  $\text{Ag}^+$ , l'accent étant mis sur l'augmentation substantielle du déficit en ions  $\text{Ag}^+$  ( $x > 1$ ) d'une part. D'autre part, il est question de connaître l'influence de l'augmentation de ce déficit de charge sur l'architecture structurale des matériaux cibles et étudier leur comportement magnétique.

## 1.8 Conclusion

La formation des polymères de coordination est un sujet d'étude très prisé parce que le centre métallique permet d'y introduire de nombreuses propriétés physiques (optique, redox, magnétique...). Ceci expliquerait entre autres raisons, que beaucoup de travaux de recherche

soient actuellement consacrés à ce type de matériaux. Ce chapitre a permis d'établir la différence fondamentale entre les polymères de coordination moléculaires dans lesquels interviennent en premier chef les interactions intermoléculaires faibles (ponts hydrogènes, liaisons  $\pi$ ) et les polymères de coordination non- moléculaires dans lesquels la liaison métal-ligand est primordiale.

Un intérêt particulier a été porté sur les polymères de coordination non-moléculaires nanocanalés déficitaires en ions argent(I). Ils constituent le thème central du présent travail de recherche. Ensuite, la problématique, l'objectif principal et les objectifs spécifiques de ce travail de thèse ont été ressorti.

Le chapitre 2 suivant parlera des méthodes expérimentales, du schéma réactionnel de synthèse et ensuite la présentation des techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des matériaux obtenus.

A purple rectangular box with rounded corners and a thin white border, centered on the page. It contains the chapter title in white text.

## Chapitre 2 : Partie expérimentale

## Chapitre 2 : Partie expérimentale

### 2.1 Précisions préalables

Il est présenté dans ce chapitre les réactifs, les solvants et le matériel utilisés pour effectuer les différentes synthèses entreprises dans le cadre de ce travail de recherche. Ce chapitre élucide également les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'identification de chaque matériau obtenu et ensuite une description des techniques utilisées pour les caractériser.

### 2.2 Réactifs, solvants utilisés

Les réactifs et solvants de synthèse sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucune purification préalable. Ils sont résumés dans le **Tableau II**.

**Tableau II:** Réactifs et solvants utilisés

Réactifs et solvants	Formule	Pureté (%)	Firme
Acide oxalique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,0	Prolabo
Dipotassium oxalate monohydrate	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,0	Riedel-de Haën
Dipotassium dichromate	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	99,5	Riedel-de Haën
Argent nitrate	$\text{AgNO}_3$	99,0	Prolabo
Chrome(III) trichlorure hexahydrate	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5	Riedel-de Haën
Strontium chlorure hexahydrate	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich
Potassium chlorure	$\text{KCl}$	99,5	Riedel-de Haën
Eau distillée	$\text{H}_2\text{O}$		

### 2.3 Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'ensemble des synthèses des matériaux est la suivante:

- une balance de marque KERN-PLS de précision 1/100<sup>e</sup> ;
- des barreaux aimantés ;
- une gamme de béchers allant de 30 à 250 mL;

- des pissettes;
- une étuve;
- des entonnoirs de diamètres variés;
- un statif;
- une hotte aspirante;
- une plaque chauffante à agitation magnétique;
- du papier-filtre;
- une spatule.
- Des verres de montre

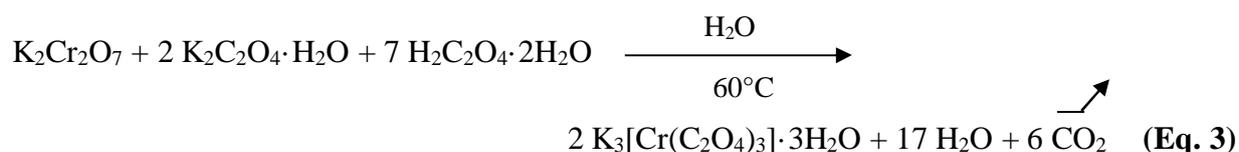
## 2.4 Synthèses

Les synthèses ont été réalisées sous la hotte, à l'air libre, en solution aqueuse et dans les conditions de chimie douce (température des synthèses inférieure à 70 °C).

### 2.4.1 Synthèse du précurseur $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , «Agcrox »

Pour effectuer la synthèse de notre composé précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nous avons utilisé la méthode de Dean and al [21]. Mais préalablement, nous avons d'abord obtenu la synthèse du sel  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , compte tenu du fait qu'il n'est pas disponible dans le commerce. Sa synthèse a été effectuée selon la méthode décrite par Bailar et Jones [138].

**Equation bilan de synthèse du  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Eq. 3) :**



#### *Mode opératoire*

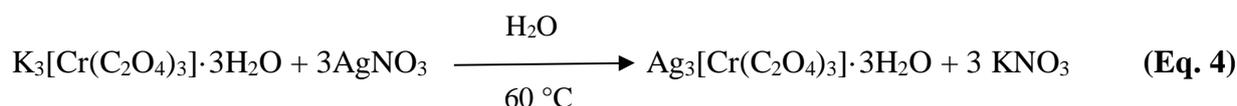
Dans un bécher contenant 40 mL d'eau distillée, est préalablement dissout 17,65 g (140 mmol) de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . À cette solution, est ajouté 7,37 g (40 mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Après homogénéisation complète de la solution, il est ajouté troisièmement et par petites portions 5,88 g (20 mmol) de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Le mélange de ces trois réactifs se fait à une température de 60 °C. Après chaque ajout, un dégagement de  $\text{CO}_2$  est observé, suivi d'un changement de couleur de la solution qui vire du jaune-orangé au bleu-violacé. Une fois que le mélange réactionnel est

terminé, le chauffage est arrêté et la solution obtenue est laissée sous agitation magnétique pendant une heure et trente minutes. Ensuite, elle est filtrée et le filtrat est laissé sous la hotte à température ambiante pour évaporation lente. Deux semaines après, des gros cristaux brillants ayant une forme allongée de couleur bleu-violacée sont séparés par filtration, séchés entre papiers filtres à température ambiante. C'est ainsi que le composé obtenu est utilisé pour la synthèse de notre sel précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  selon la méthode tirée de la littérature [21].

### Synthèse du sel précurseur $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , «Agcrox »

La synthèse de ce sel précurseur de nom de code, «Agcrox» se fait par réaction de substitution totale des ions  $\text{K}^+$  par les ions  $\text{Ag}^+$  provenant de l'argent nitrate.

#### Equation bilan de synthèse du $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Eq. 4)

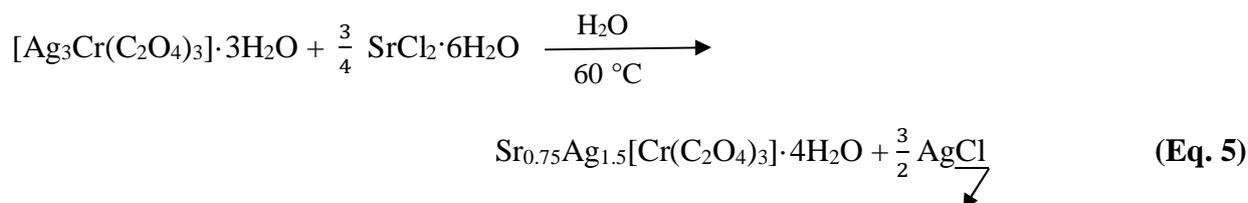


#### Mode opératoire

Dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée, est dissout 2,44 g (5 mmol) de  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, est ajouté 2,55 g (15 mmol) de  $\text{AgNO}_3$ . Après que la solution soit complètement homogène avec une température autour de 60 °C, le chauffage est arrêté et la solution obtenue est laissée sous agitation magnétique durant une heure de temps environ. La solution est filtrée et le filtrat obtenu est laissé sous la hotte à température ambiante pour évaporation lente. Deux à trois jours après, des cristaux bien brillants sous forme allongé et mince de couleur violacée sont récoltés.

### 2.4.2 Synthèse du matériau cible à anion complexe chiral de chrome(III) à pont oxalato et déficitaire en ions argent, $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , « $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}\text{Crox}$ ».

La synthèse de ce matériau cible de nom de code, «  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}\text{Crox}$  » se fait par réaction de substitution partielle entre les ions  $\text{Ag}^+$  provenant du sel précurseur  $[\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et les ions  $\text{Sr}^{2+}$  provenant du sel de  $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . L'équation de synthèse est la suivante :

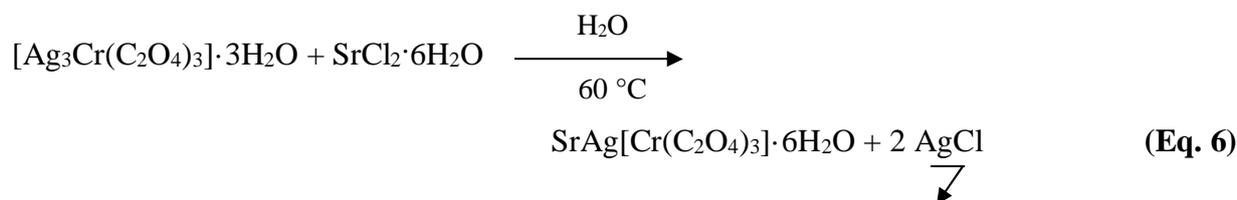


### Mode opératoire

Dans un bécher de 50 mL contenant 10 mL d'eau distillée, est dissout 2,08 g (3 mmol) de  $[\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (solution 1). Elle est laissée sous agitation magnétique pendant cinq à dix minutes. Dans un autre bécher de 10 mL contenant 5 mL d'eau distillée, est dissout 0,33 g (2,25 mmol) de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (solution 2). Après cinq minutes d'attente pour dissolution complète, on y ajoute par petites portions et de manière progressives la solution 2 dans la solution 1. Une fois le mélange effectué, l'ensemble est laissé sous agitation magnétique pendant une heure et trente minutes autour de 60 °C maximum. La solution ainsi obtenue est refroidie lentement jusqu'à la température ambiante puis elle est filtrée dans un cristalliseur et laissée sous la hotte pour la culture des cristaux pendant 02 à 6 mois environ. Les cristaux de couleur rouge-violacée obtenus sont sous forme de grain de riz et ont un éclat argenté. La masse du matériau obtenue est de 1,25 g. Le rendement par rapport à la quantité de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  attendue est de 73,53 %.

### 2.4.3 Synthèse du matériau cible à anion complexe chiral de chrome(III) à pont oxalato et déficitaire en ions argent, $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , « SrAgCrox ».

La synthèse de ce matériau cible de nom de code, « SrAgCrox » se fait par réaction de substitution partielle entre les ions  $\text{Ag}^+$  provenant du sel précurseur  $[\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et les ions  $\text{Sr}^{2+}$  provenant du sel de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . L'équation de synthèse est la suivante :



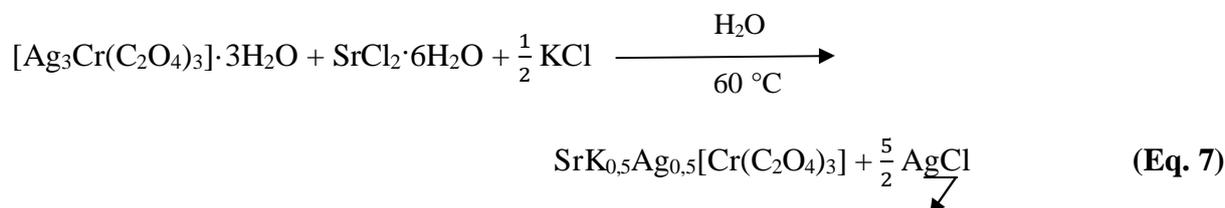
### Mode opératoire

Dans un bécher de 250 mL contenant 25 mL d'eau distillée, est dissout 0,69 g (1 mmol) de  $[\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (solution 1). Elle est laissée sous agitation magnétique pendant cinq à dix

minutes. Dans un autre bécher de 250 mL contenant 25 mL d'eau distillée, on dissout 0,14 g (1 mmol) de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (solution 2). Après cinq minutes d'attente pour dissolution complète, on y ajoute par petites portions et de manière progressives la solution 2 dans la solution 1. Une fois le mélange effectué, l'ensemble est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures. La solution ainsi obtenue est filtrée dans un cristalliseur et laissée sous la hotte pour la culture des cristaux. Après très exactement deux mois, on observe le dépôt des cristaux au fond du bécher. Ils ont une couleur rouge-violacée et sont sous forme de grain de riz avec un éclat argenté. La masse du matériau obtenue est de 1,02 g. Le rendement par rapport à la quantité de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  attendue est 82,25 %.

#### 2.4.4 Synthèse du matériau cible à anion complexe chiral de chrome(III) à pont oxalato et déficitaire en ions argent, $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ « $\text{SrKAg}_{0,5}\text{Crox}$ ».

L'idée centrale qui sous-tend la synthèse du complexe  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  est d'obtenir un composé oxalatochrome(III) présentant un maximum de déficit x en ions  $\text{Ag}^+$ . Évidemment, la valeur maximale de ce déficit est  $x = 2.5$ . La réaction de synthèse de ce complexe a reposé sur l'équation-bilan (Eq. 7) :



#### *Mode opératoire*

Pour cette synthèse, les réactifs  $[\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,69 g; 1 mmol),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,14 g; 1 mmol) et KCl (0,04 g; 0,5 mmol) sont dissous séparément, chacun dans un bécher contenant respectivement 25 mL, 15 mL et 10 mL d'eau distillée. Après dissolution complète de chaque réactif, la solution contenant le sel de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est portée à un même mélange avec la solution contenant le sel de KCl. Ensuite, le mélange obtenu sera filtré et ajouté progressivement en petite portion dans la solution contenant le sel précurseur  $[\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La réaction a lieu à chaud et à une température comprise autour de 60 °C. La solution homogène est laissée sous agitation magnétique pendant 2 heures de temps environ. À l'aide d'un papier filtre, elle est filtrée et le filtrat de couleur rouge-violacée est laissé sous la hotte aspirante pour évaporation lente à la

température ambiante. Trois mois plus tard, un dépôt solide constitué de cristaux rouge-violacés est obtenu. Sa masse est de 0.43 g, soit un rendement de 82,3 % par rapport au sel de potassium chlorure.

## **2.5 Techniques de caractérisation**

Dans le cadre de la présente thèse, les composés synthétisés ont été caractérisés systématiquement dans plusieurs institutions universitaires. Un résumé succinct des techniques de caractérisations et appareils utilisés fait l'objet de cette partie.

### **2.5.1 Mesure du point de fusion**

Cette technique est une méthode d'analyse physique, qui permet de montrer si le composé chimique analysé fond (passe de l'état solide à l'état liquide) ou non à une température bien précise.

La mesure du point de fusion des matériaux a été réalisée au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, sur un appareil de marque ELECTROTHERMAL model IA9100, la gamme de températures balayée va de l'ambiante à 360 °C.

### **2.5.2 Mesure de la conductimétrie**

La conductivité électrique permet de mettre en évidence le nombre d'ions en solution que peut avoir un matériau cible. Il a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique et Analytique de l'Université de Yaoundé I, sur un multimètre de marque HANNA HI 9811-5, capable de mesurer le pH, la température, la conductivité et les sels totaux dissous. Dans le cadre de cette thèse, pour réaliser l'analyse des trois composés, une solution a été préparée pour chacun de manière respective :  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $C_1 = 7.85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V = 40 \text{ mL}$ ),  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $C_1 = 7.85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V = 40 \text{ mL}$ ),  $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  ( $C_1 = 7.85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V = 40 \text{ mL}$ ).

### **2.5.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)**

La spectroscopie vibrationnelle donne des informations sur les différents groupements fonctionnels présents dans un composé. De plus, certaines valeurs d'énergie permettent de

confirmer l'existence ou non des liaisons de coordination au sein du matériau.

Cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$ ) par l'échantillon analysé. En effet, comme l'énergie apportée par l'onde électromagnétique est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et l'intensité réfléchi ou transmise diminuera. Ainsi, pour un échantillon donné, on obtiendra un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la nature des liaisons chimiques dans le matériau. La courbe  $A = f(\nu)$  exprime l'absorbance  $A$  en fonction du nombre d'onde  $\nu$  (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ): les pics d'absorption ont leurs sommets pointés vers le haut. Par contre, la courbe  $T = f(\nu)$  traduit la transmittance en fonction du nombre d'onde  $\nu$  et dans ce cas, les pics ont leurs sommets dirigés vers le bas.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés par un spectrophotomètre de marque *Alpha-P*, de l'Unité de Recherche Chimie Analytique du Laboratoire de Chimie-physique Thorique et Analytique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, Cameroun. Le domaine de balayage en nombre d'ondes s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.5.4 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible permet de confirmer que le matériau possède des transitions électroniques dans le domaine du visible. Elle assure une prévision de l'état d'oxydation du métal central et voire des transferts de charge pouvant exister au sein du matériau. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée dans le domaine de l'UV et du visible. Le domaine UV-Visible s'étend de 800 à 10 nm, alors que ceux du visible de 800 à 400 nm, du proche-UV de 400 à 200 nm et de l'UV-lointain de 200 à 10 nm. Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

La bande d'absorption observée dans le domaine de l'UV-Visible est caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  en nm et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{max}}$  selon la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon l C$  avec :

- A : absorbance ;
- $\epsilon$ : le coefficient d'absorption molaire en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$  ;
- l : la largeur de la cuve en cm ;
- C : la concentration de la solution en mol/L.

La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.

Les spectres UV- Visibles des matériaux **1**, **2** et **3**, ont été enregistrés au Laboratoire de Biotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, Cameroun à l'aide d'un spectrophotomètre de marque *HACH*, et de numéro de série *DR 3900*. Le balayage en longueur d'onde couvre un domaine de 400 à 800 nm.

### **2.5.5 Analyses thermiques (ATG/DSC)**

L'analyse thermique constitue un ensemble de techniques pour lesquelles une propriété physique de l'échantillon analysé est mesurée en fonction de la température. Elle est généralement mesurée comme une fonction dynamique de la température. L'analyse thermique est utilisée pour établir les propriétés thermodynamiques, essentielles pour la compréhension du comportement des matériaux sous différentes vitesses de chauffage ou de refroidissement sous atmosphère inerte. Parmi les différents types d'analyse thermique, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie à balayage différentielle (CBD) ont été utilisées pour l'étude des composés synthétisés.

Les analyses thermiques ATG et CBD effectuées sur les composés **1**, **2** et **3** ont été réalisées au Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, au moyen d'un appareil d'analyse thermique de marque LINSEIS STA PT-1000. Le domaine de chauffage s'étend de 20 à 1000 °C. Les échantillons ont été chauffés dans un creuset en céramique sous atmosphère d'air à une vitesse constante de chauffage de 10 °C/min.

### **2.5.6 Analyse microélémentaire**

L'analyse microélémentaire est une technique utilisée pour déterminer les proportions relatives des éléments carbone, hydrogène, soufre, phosphore, ou halogène, constitutifs du matériau analysé.

Le principe de dosage de ces éléments est de provoquer la combustion de quelques milligrammes de composé en le portant à température élevée en présence de dioxygène, O<sub>2</sub>. Les éléments présents sont récupérés sous forme de produits d'oxydation gazeux, sont séparés physiquement de la matrice et caractérisés par les analyseurs.

Lorsque les résultats de cette technique d'analyse confirment les révélations structurales à partir des rayons X, on peut dire que le monocristal utilisé pour réaliser la structure cristalline est bel et bien représentatif de l'ensemble des monocristaux du matériau synthétisé. C'est donc une technique qui est d'une importance capitale pour un chimiste de matériaux puisqu'elle permet de vérifier la pureté du matériau obtenu.

L'analyse microélémentaire a été réalisée à l'institut de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Aachen (Allemagne) à l'aide d'un analyseur de type **Fisons-EA 1108 CHN**.

### **2.5.7 Diffractométrie des rayons-X sur poudre**

La diffraction des rayons-X est une technique qui permet d'analyser des phases cristallines contenues dans un échantillon. Des informations sur la microstructure de celui-ci (taille des cristallites, micro contraintes) peuvent également être extraites. La diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme, qui permet de:

- identifier/quantifier les phases.
- calculer les paramètres cristallographiques.
- déterminer la taille moyenne des cristallites par différentes méthodes (Scherrer, Williamson-Hall).

Les données de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) du composé **1** et **3** ont été enregistrées avec un diffractomètre de marque Bruker D2 Phaser benchtop à 40 kV et 40 mA pour un tube à cible Cu ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ), au Laboratoire du département de chimie et science des polymères de l'Université Stellenbosch en Afrique du Sud. tandis que celles du composé **2** ont été enregistrées avec un diffractomètre de marque Bruker D8 Advance à 40 kV et 40 mA pour un tube à cible Cu ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), au Laboratoire du département de chimie de l' Université de Riverside en California aux Etats Unis d'Amérique.

### **2.5.8 Diffractométrie des rayons-X sur monocristal**

La diffraction des rayons-X sur monocristal est une technique d'analyse qui permet la détermination de la structure des solides cristallisés. Elle donne des informations exactes non

seulement sur le mode d'agencement des atomes dans un cristal, mais aussi sur les différents paramètres structuraux (positions atomiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , paramètres de déplacement isotrope ( $U_{iso}$ ) ou anisotrope ( $U_{aniso}$ ) et occupation statique des sites cristallographiques). Lorsque les données expérimentales collectées sont bien traitées, on peut prévoir à partir de la structure cristalline obtenue, certaines propriétés physicochimiques étant donné qu'il existe une relation intime entre les propriétés et la structure d'un matériau.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre la limite du rayonnement gamma (0,1 Å) et l'ultraviolet lointain (100 Å). La diffractométrie des rayons-X repose sur le principe selon lequel l'interaction de ces radiations avec les électrons de la matière est une interaction élastique, ce qui donne lieu à une diffusion dite cohérente. Dans ce cas précis, le rayonnement X après avoir interagi avec les électrons de la matière, conserve sa longueur d'onde. La longueur d'onde des rayons-X est de même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides, et cette condition est nécessaire pour qu'une onde électromagnétique diffractée par les entités chimiques placées aux nœuds d'un cristal forme une figure de diffraction. Le dépouillement systématique de cette figure de diffraction permet alors d'établir la « carte d'identité » du cristal. D'une manière générale, le schéma résumant les principales étapes de détermination de la structure cristalline d'un composé à partir d'une analyse par les rayons X sur monocristal est le suivant:

- Sélection du cristal
- Collecte des images de diffraction
- Traitement des images de diffraction
- Résolution de la structure
- Affinement de la structure
- Obtention de la structure définitive.

Une étude par diffraction des rayons-X sur monocristal ne peut être envisageable que si les cristaux sélectionnés sont de taille suffisante (en général au minimum 25  $\mu\text{m}$  environ de côté). Les cristaux doivent également être sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Il convient de noter que les cristaux de très petites tailles donnent de très faibles intensités de diffraction et les cristaux très gros posent un problème d'absorptions énormes, ce qui complique la résolution des données collectées.

Un examen au microscope optique ordinaire permet de sélectionner un cristal dont la taille est appropriée à la diffraction des rayons-X. Ce cristal supposé idéal est choisi et monté sur la tête du goniomètre du diffractomètre pour la collecte des données.

Les données de diffraction des rayons X monocristallin des composés **1**, **2** et **3** ont été enregistrées avec un diffractomètre de marque Bruker Smart Apex II au Laboratoire du département de chimie de l'Université de Riverside en California aux Etats Unis d'Amérique. Cet appareil équipé d'un détecteur bidimensionnel utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à 293 K

Les trois structures ont été résolues par des méthodes directes et affiné sur  $F^2$  par des techniques de moindres carrés à matrice complète utilisant un logiciel SHELXTL-2015 [139, 140]. Tous les atomes différents de l'hydrogène ont été affinées de manière anisotropique. Les positions des atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été attribuées à partir de la densité électronique générés par la différence de Fourier. Le programme DIAMOND a été utilisé pour visualiser les structures cristallines après leur résolution.

### **2.5.9 Mesure de la susceptibilité magnétique**

La susceptibilité magnétique ( $\chi_m$ ) est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. La réaction est de deux types: aimantation du matériau s'accompagnant de l'apparition d'une force mécanique

Le principe de la mesure consiste à quantifier un flux magnétique traversant une boucle supraconductrice. Les mesures ont été réalisées en flux statique (DC). Dans ce cas, le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines génératrices des champs magnétiques.

Dans la pratique, l'échantillon solide analysé (20 mg environ) est placé dans une gélule pharmaceutique disposée dans une paille en plastique suspendue au bout d'une tige. L'ensemble est introduit dans le compartiment échantillon et accroché à une unité de transport assurant le mouvement de l'échantillon. La gélule contenant le composé doit être centrée exactement entre les bobines captrices. Ce compartiment est maintenu sous une pression de 5 mm de Hg afin d'assurer le contact avec le système de régulation thermique disposé autour du compartiment échantillon. Les bobines servant à générer le champ magnétique DC et le détecteur SQUID sont plongées dans l'hélium liquide en permanence. L'appareil est entièrement automatisé et est piloté par un micro-ordinateur gérant la régulation de la température, le champ magnétique et le système

de détection SQUID. Le fichier informatique de sortie donne l'aimantation  $M$  de l'échantillon à une température  $T$  et un champ magnétique  $H$  donné.

L'ensemble des mesures magnétiques présentées dans le travail a été réalisé à l'aide du magnétomètre à détecteur SQUID (Supraconducting Quantum Interference Device) de modèle MPMS de l'Université de Lille en France. Ces magnétomètres MPMS Quantum Design (SQUID) utilisés sont équipés d'un cryostat permettant de couvrir une gamme de température allant de 400 à 2 K.

### **2.5.10 Mesure de la résonance paramagnétique électronique (RPE)**

La RPE est une technique non destructive, très utile pour déterminer l'état de spin d'une espèce paramagnétique. Un spectromètre RPE mesure la première dérivée de la résonance par rapport au champ magnétique.

Les radicaux libres et les ions de métaux de transition peuvent être identifiés et quantifiés dans les solides, les liquides, les gaz, les cellules et in vivo. Les informations structurales de la structure chimique aux interactions intermoléculaires sont obtenues à partir des techniques des ondes continues et Pulse RPE (Relaxation et Simulation).

Les spectres RPE ont été collectés à l'aide d'un appareil de marque Brüker ELEXYS E500 fonctionnant à 9 GHz. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avec une puissance micro-ondes de 0,3 mW et une modulation d'amplitude de 3G.

### **2.5.11 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes synthèses effectuées ainsi que les techniques d'analyse utilisées. Les synthèses des trois composés **1**, **2** et **3** ont été effectuées en solution aqueuse à l'air libre et à une température comprise autour de 60 °C. Les techniques utilisées pour leur caractérisation ont été également décrites: les mesures du point de fusion et de conductimétrie, les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et ultraviolet visible, les analyses microélémentaire et thermogravimétrique, les diffractions des rayons X sur poudre (PXRD) et sur monocristal (DRX).

Dans le chapitre suivant (chapitre 3), les différents résultats expérimentaux issus des caractérisations diverses seront présentés et assortis des interprétations.

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

### Chapitre 3: Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les principaux résultats expérimentaux obtenus. Les trois nouveaux composés obtenus suite aux différentes synthèses effectuées sont identifiés. De prime à bord, les résultats de la caractérisation du matériau précurseur seront présentés.

#### 3.1 Caractérisation du précurseur $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Le précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , de couleur rouge-violacée n'existe pas dans le commerce. Nous l'avons synthétisé par la méthode tirée de la littérature [21]. Nous avons pensé qu'il était nécessaire de le caractériser pour avoir l'assurance qu'il s'agit bel et bien du réactif que nous recherchons. Ainsi, ce précurseur a été caractérisé et les résultats obtenus sont les suivantes :

##### 3.1.1 Résultats de l'analyse microélémentaire du $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'analyse microélémentaire du précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  synthétisé a donné les résultats consignés dans le tableau III. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques calculées.

**Tableau III** : Pourcentages massiques de C et H dans  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 693,7$  g/mol)

Pourcentage théorique (%)	<b>C</b> = 10,37	<b>H</b> = 0,86
Pourcentage expérimental (%)	<b>C</b> = 10,31	<b>H</b> = 0,84

Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques du C et H calculées à partir de la formule brute  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{15}\text{Ag}_3\text{Cr}$ . Il ressort de ce tableau que les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C et H sont concordants. L'analyse microélémentaire confirme ainsi qu'il s'agit du précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  synthétisé.

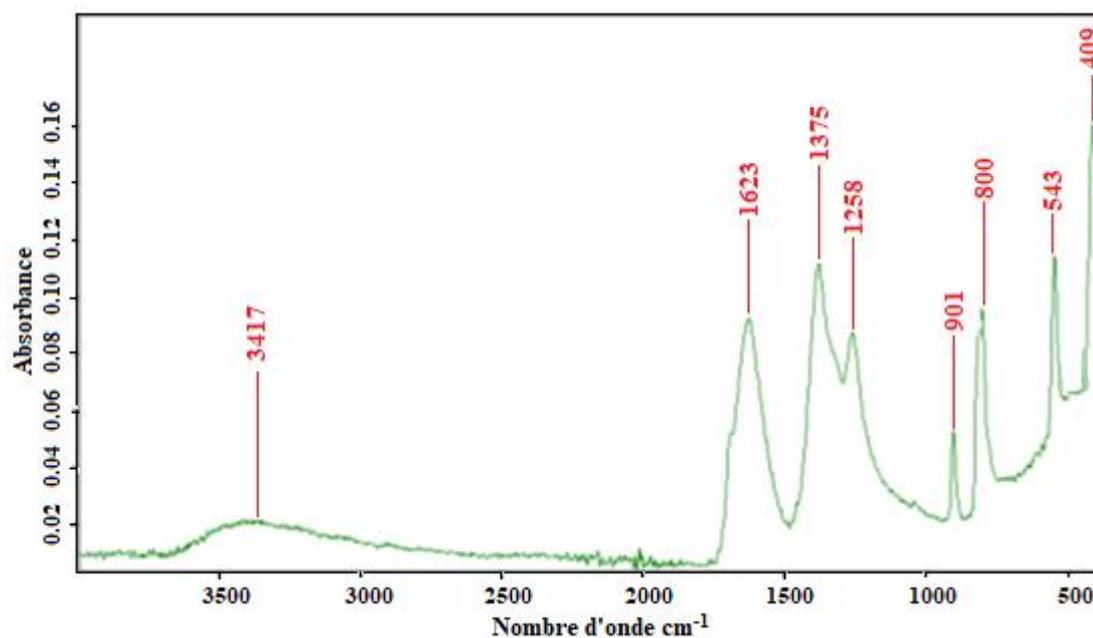
##### 3.1.2 Spectre infrarouge du $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les principales bandes d'absorption tirées du spectre infrarouge du précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ainsi que leurs interprétations sont résumées dans le tableau IV.

**Tableau VI :** Principales bandes d'absorption IR du précurseur  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	3500-3400	1623	1375	1258	800	543	409
Identifications	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{Cr-O}}$	$\nu_{\text{Ag-O}}$

Le spectre infrarouge enregistré de ce précurseur est présenté à la Figure 43.



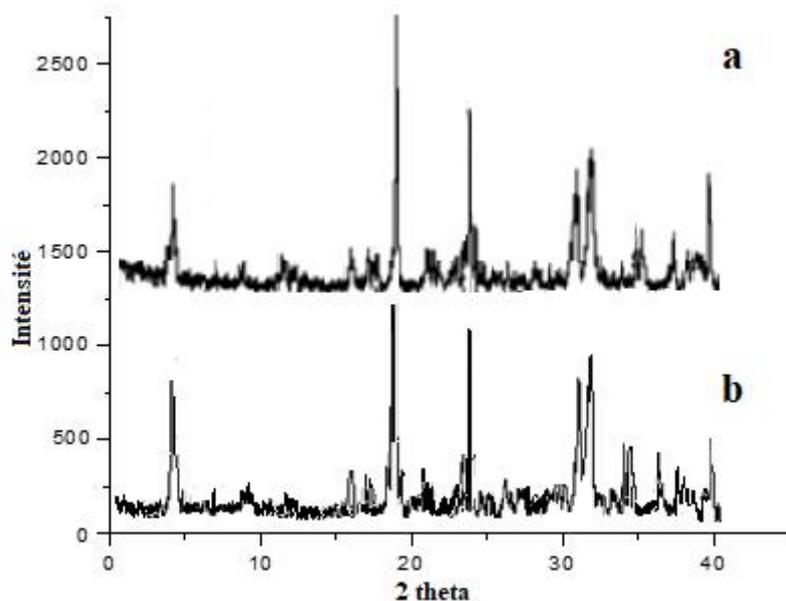
**Figure 43:** Spectre infrarouge du  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Le spectre infrarouge montre qu'autour de  $3417 \text{ cm}^{-1}$ , il y'a une large bande d'absorption attribuable à la vibration de valence  $\nu_{\text{O-H}}$  des molécules d'eau de cristallisation. A  $1623 \text{ cm}^{-1}$ , il y'a une vibration de valence  $\nu_{\text{C=O}}$  qui correspond au ligand oxalato(2-) [141]. La bande située autour de  $1375 \text{ cm}^{-1}$  est assignable à la vibration  $\nu_{\text{C-O}}$  [142]. Les bandes centrées autour de  $1258$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$  sont celles des vibrations  $\nu_{\text{C-C}}$ . Entre  $543$  et  $409 \text{ cm}^{-1}$ , ce sont des absorptions de très faibles énergies attribuables aux vibrations Cr-O et Ag-O respectivement [143].

Ces différentes bandes d'absorption du spectre infrarouge de ce matériau montrent la présence des molécules d'eau, du ligand oxalato(2-), du métal central Cr ainsi que le  $\text{Ag}^+$  dans le composé. Ce qui nous laisse penser qu'il s'agirait bien du précurseur recherché.

### 3.1.3 Résultats de la diffraction des rayons-x sur poudre du $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Le résultat de la diffraction des rayons-x sur poudre du précurseur synthétisé est présenté à la Figure 44 (b). Ceci nous a permis de vérifier sa pureté par rapport à celle obtenue par Dean et *al* en 2004 [21].



**Figure 44:** Pics du  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenu par Dean et *al* (a), [21] et celui du précurseur synthétisé (b).

Au regard de l'allure des deux diagrammes de phase (a et b) superposés, leurs pics sont quasi-identiques. Cela signifie que le composé b est conforme à celui décrit dans la littérature (a). Ainsi, nous pouvons dire sans risque de nous tromper que le précurseur synthétisé est pur.

## 3.2 Caractérisation du composé $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)

### 3.2.1 Formation et description (1)

Les monocristaux de taille convenable du composé **1** ont été obtenus en milieu aqueux et à la température ambiante. Un aperçu de son image est présenté à la Figure 45.



**Figure 45** : Photographie des cristaux du composé **1**.

Ils se présentent sous forme de cristaux minces et allongés, de coloration violacée. Cette coloration suggère que le matériau absorberait des radiations dans le domaine du visible.

### 3.2.2 Point de fusion (1)

La mesure du point de fusion montre que le composé **1** ne fond pas et ne se dégrade pas jusqu'à 300 °C, température limite de l'appareil de mesure utilisé. Donc le matériau reste stable jusqu'à cette valeur de température.

### 3.2.3 Résultats de l'analyse microélémentaire (1)

L'analyse microélémentaire de ce matériau de formule brute  $C_6H_8O_{16}CrAg_{1,5}Sr_{0,75}$  ( $M = 538,28$  g/mol) obtenue a donné les résultats consignés dans le tableau V.

**Tableau V** : Pourcentages massiques des éléments C et H dans le composé **1**.

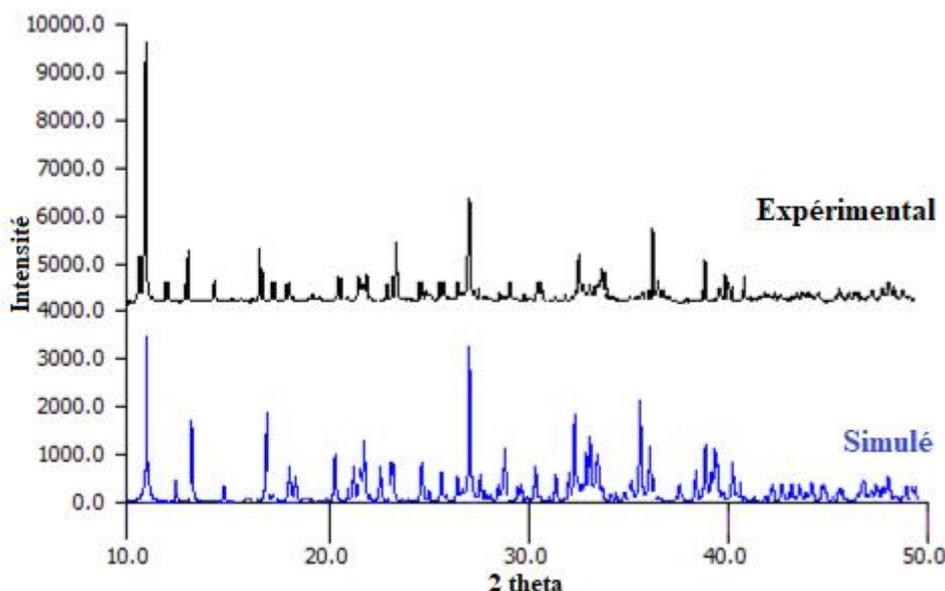
Eléments	C	H
Pourcentages théoriques (%)	10,69	1,19
Pourcentages expérimentaux (%)	10,65	1,18

Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques de C et H calculées à partir de la formule  $C_6H_8O_{16}CrAg_{1,5}Sr_{0,75}$ . Il ressort de ce tableau que les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C et H sont concordants. L'analyse microélémentaire confirme non

seulement la formule brute du composé obtenu, mais également sa pureté. Donc le monocristal utilisé pour effectuer cette analyse est représentatif de l'ensemble des cristaux obtenus.

### 3.2.4 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre (1)

Le résultat de la diffraction des rayons-x sur poudre du composé **1** est présenté à la Figure 46.



**Figure 46** : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP du composé **1**.

Il ressort de cette figure que les pics les plus intenses du résultat expérimental et simulé de ce matériau sont pratiquement identiques. Cela montre que le composé **1** obtenu est quasi pur. Ce qui va en étroite conformité avec les résultats révélés par l'analyse microélémentaire.

### 3.2.5 Résultat de la mesure conductimétrique (1)

La conductance molaire  $\Lambda_m$  ( $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ ) est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000KL}{C}$$

Avec  $k$  = constante de la cellule en  $cm^{-1}$ ,  $L$  = la conductance mesurée en ( $\Omega^{-1}$  ou  $S$ ),  $C$  = la molarité de la solution ( $mol/L$ ).

Le Tableau VI présente le résultat de la mesure de la conductivité électrique d'un échantillon du matériau obtenu de concentration  $C = 4.034 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , de masse 0.1 g et de volume 40 mL.

**Tableau VI** : Conductivité électrique du composé **1**.

Echantillon	Conductivité électrique $\sigma = KL (\mu\text{s.cm}^{-1})$	Conductance molaire $\Lambda_m (\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Nombre d'ions probables
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ag}_{1.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	980	242	3

Ce Tableau présente une gamme de valeurs de la conductance molaire  $\Lambda_m$  en relation avec le nombre d'ions dans une solution aqueuse à 25 °C comme le présente le tableau VII.

**Tableau VII** : Relation entre la conductance molaire  $\Lambda_m$  et le nombre d'ions en solution aqueuse [144].

Conductance molaire ( $\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )	Nombres d'ions probables
118-131	2
235-273	3
408-435	4
~560	5

Il ressort du **Tableau VI** que la valeur de la conductance molaire est de  $242 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Au vue du **Tableau VII** de référence, le composé **1** est donc ionique en solution. Ce résultat révèle que le matériau obtenu est à caractère ionique car il est constitué de trois (03) ions, à savoir : une entité anionique tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et deux entités cationiques  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ .

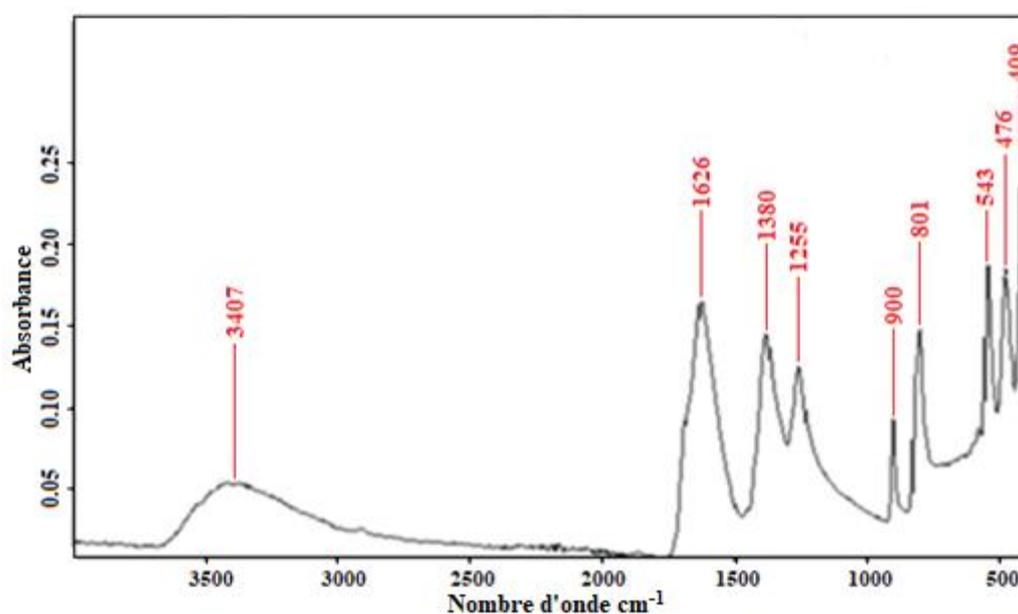
### 3.2.6 Spectre infrarouge (1)

Les principales bandes d'absorption extraites du spectre infrarouge du composé **1** sont présentées dans le Tableau VIII ainsi que leurs interprétations respectives.

**Tableau VIII** : Principales bandes d'absorption IR du composé **1**.

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	3407	1626	1380	1255	543	476	409
Identifications	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{Cr-O}}$	$\nu_{\text{Sr-O}}$	$\nu_{\text{Ag-O}}$

Le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon du composé (**1**) est présenté à la Figure 47.



**Figure 47**: Spectre infrarouge du composé **1**.

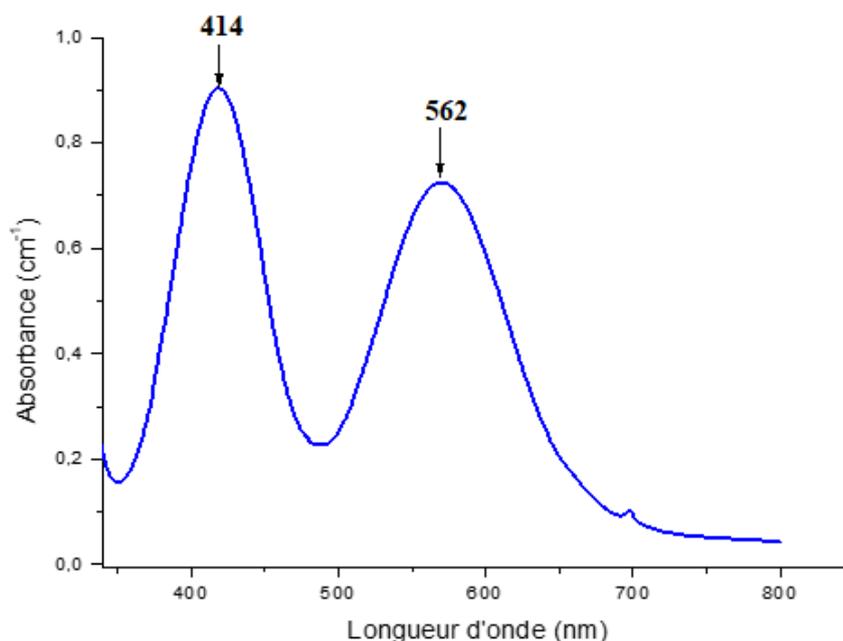
Ce spectre infrarouge nous révèle une large bande d'absorption autour de  $3407 \text{ cm}^{-1}$ , attribuable à la vibration de valence  $\nu_{\text{O-H}}$  des molécules d'eau de cristallisation [145]. La bande centrée à  $1626 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence  $\nu_{\text{C=O}}$  du ligand oxalate coordonné [141]. Dans l'oxalate non coordonné, cette bande est souvent centrée autour de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Cette délocalisation est due aux électrons  $\pi$  au sein de la fonction carboxyle des carboxylates [145]. Il est donc clair que la coordination des oxalates a provoqué le déplacement de la bande C=O vers une fréquence d'énergie plus faible. La bande située autour de  $1380 \text{ cm}^{-1}$  est assignable à la vibration  $\nu_{\text{C-O}}$  [142]. Les bandes centrées autour de  $1255$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$  sont celles des vibrations  $\nu_{\text{C-C}}$ . La fonction O-C=O est caractérisée par des bandes de fréquences  $900$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuables aux vibrations de déformation  $\delta_{\text{O-C}}$  [141, 142]. Les absorptions de très faibles

énergies 543, 476 et 409  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations des liaisons Cr-O, Sr-O et Ag-O respectivement [141-145].

Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle reconstituent ainsi les liaisons C=O, C-C, C-O, O-H, Cr-O, Sr-O et Ag-O en présence dans le matériau  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Donc marquent la présence du ligand oxalato, des molécules d'eau de cristallisation et l'insertion des ions  $\text{Sr}^{2+}$  dans le milieu à travers les vibrations de type Sr-O.

### 3.2.7 Spectre électronique ultraviolet-visible (1)

Le spectre ultraviolet-visible du composé **1** est présenté à la Figure 48.



**Figure 48** : Spectre ultraviolet-visible du composé **1**.

On note deux bandes d'absorptions, l'une à  $\lambda_1 = 414 \text{ nm}$  ( $\bar{\nu}_1 = 24152 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre à  $\lambda_2 = 562 \text{ nm}$  ( $\bar{\nu}_2 = 17794 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes peuvent être attribuables aux transitions électroniques permises au sein de l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

Ces longueurs d'onde absorbées se situent entre le violet et le bleu pour la première bande et entre le jaune et le vert pour la deuxième bande, ce qui justifie bel et bien l'aspect rouge-violacée tendant des cristaux obtenus, de commun accord avec les complexes de métaux de chrome(III) dans de pareils environnements [146, 147]. La géométrie octaédrique du chrome(III) ( $3d^3$ ) montre que quelque soit le champ d'un ligand donné, on obtient un peuplement  $t_{2g}^3 e_g^0$ . Les deux

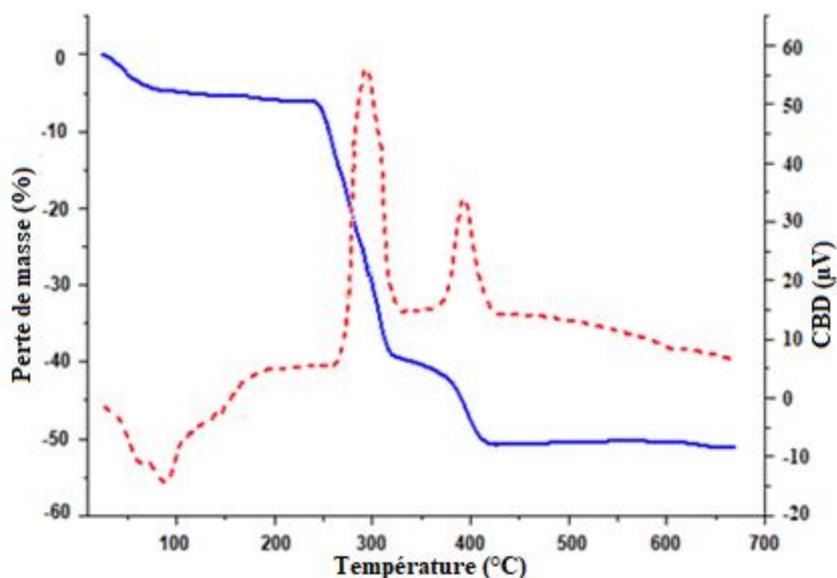
bandes d'absorption 24152 et 17794  $\text{cm}^{-1}$  sont d'après la règle de Laporte des transitions d-d permises de spin. Dans le complexe anionique, le chrome a un état d'oxydation +3 correspondant à un  $d^3$ . Les transitions possibles avec spin inchangé du chrome(III) dans le domaine du visible sont de deux types:

- La première est de  ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F)$
- La deuxième est de  ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(F)$ .

Donc, ces transitions électroniques dans le matériau  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  insinuent une existence de pouvoir magnétique en son sein.

### 3.2.8 Résultats de l'analyse thermique (1)

Les courbes d'analyse thermiques (ATG/DSC) enregistrées sur un échantillon du composé (1) sont présentées à la Figure 49. La courbe en bleu est la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) alors que celle en rouge est l'analyse calorimétrique à balayage différentielle (DSC). L'examen de cette courbe présente trois étapes successives importantes de décomposition du matériau  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1). L'analyse de ces thermogrammes montre trois paliers de perte de masse qui surviennent autour de 100 °C, 300 °C et 390 °C avec les pourcentages de perte de masse de 12,90 %, 24,52 % et 8,56 % respectivement.



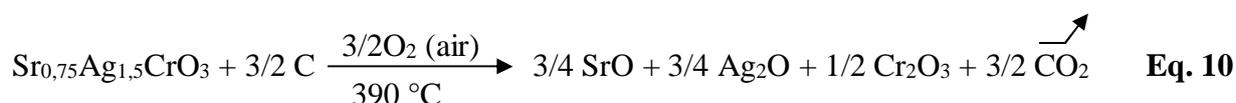
**Figure 49** : Thermogrammes du composé  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1).

Les pertes de masse expérimentales et théoriques correspondantes sont résumés les différents domaines de température dans le Tableau VIX.

**Tableau IX** : Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé (1).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
50-150 °C	69,70 (12,95 %)	72,00 (13,37 %)	Départ de : 4 H <sub>2</sub> O
250-320 °C	198,08 (36,80 %)	198,00 (36,78 %)	Départ de : 9/2 CO <sub>2</sub>
320-430 °C	46,07 (8,56 %)	44,00 (8,17 %)	Départ de : 3/2 CO <sub>2</sub>

Les transformations probables décrivant les différentes étapes de décomposition thermique de ce composé (1) sont décrites par les équations Eq. 8, Eq. 9, Eq. 10.



Le processus thermique observé entre 50-150 °C est endothermique et correspond à la perte de quatre molécules d'eau par le matériau (Eq. 8).

La deuxième étape qui va de 250-320 °C est un phénomène exothermique. Cela engendre une destruction du composé Sr<sub>0,75</sub>Ag<sub>1,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], à l'issue de laquelle la molécule d'oxalate est dissociée et un départ de 4,5 molécules de CO<sub>2</sub> est observé (Eq.9).

La troisième étape qui va de 320-430 °C est un phénomène endothermique qui se traduit par le départ de 1,5 molécule de CO<sub>2</sub>, dû au carbone restant (3/2 C) qui a fixé 1,5 molécule de dioxygène (3/2 O<sub>2</sub>) (Eq.10).

A la fin de cette étape, le solide restant est un mélange de chrome(III) oxyde (1/2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'argent(I) oxyde (3/4 Ag<sub>2</sub>O) et de strontium(II) oxyde (3/4 SrO) [27, 53], donnant une masse expérimentale de 103,1 g en conformité avec la masse théorique restante (103,6 g). En résumé, l'étude thermique montre que le matériau (1) reste stable jusqu'à 90 °C.

### 3.2.9 Structure cristalline (1)

La diffraction des rayons X sur monocristal a permis d'obtenir la structure exacte du composé  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure est consigné dans le Tableau X.

**Tableau X:** Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure du composé (1).

Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ag}_{1,5}\text{CrO}_{16}\text{Sr}_{0,75}$
Masse molaire [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	538,28
Température [K]	293(2)
Taille du cristal étudié [ $\text{mm}^3$ ]	0,12 x 0,15 x 0,02
Longueur d'onde utilisée [Å]	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$ (15)
$a$ / Å	18,312(97)
$b$ / Å	14,613(67)
$c$ / Å	12,284(56)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	114,17(6)
$\gamma$ / °	90
$a/b$	1,253
$b/c$	1,189
$c/a$	0,671
$V$ / Å <sup>3</sup>	299,29(84)
$Z$	4
Densité calculée [ $\text{Mg}/\text{m}^{-3}$ ]	2,98
Theta (°)	2,850 – 33,261
$F(000)$	1125
Indices limites	$-13 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 10$ $-22 \leq l \leq 28$
Nombre de réflexions collectées	5668

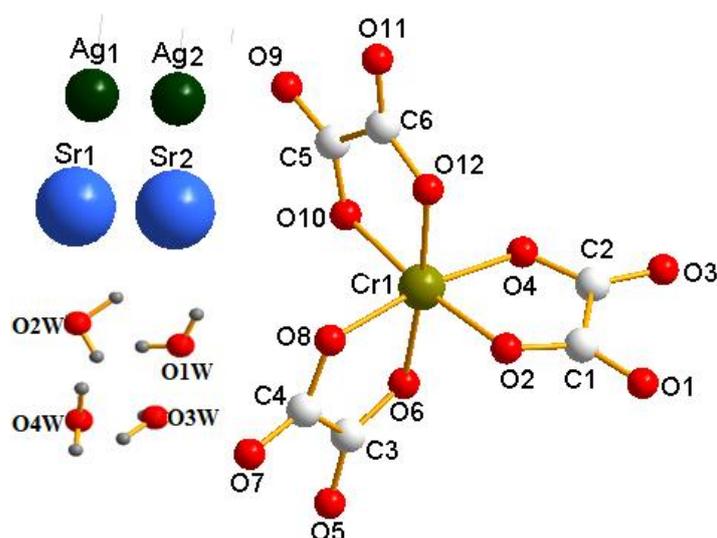
Nombre de réflexions indépendantes ( $R_{int}$ )	2174 [0,058]
Méthode d'affinement	Moindre carré sur $F^2$
Données/contraintes/paramètres	2174/ 12 / 245
Goodness-du-fit sur $F^2$	1,330
Indices finaux $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0970$ , $wR_2 = 0,2183$
Indices R (toutes les données)	$R_1 = 0,1382$ , $wR_2 = 1,331$
Densité électronique résiduelle ( $e.\text{\AA}^{-3}$ )	1,972 et -1,109

Il ressort du Tableau X que le monocristal utilisé pour obtenir la structure exacte du composé (1) était de dimensions 0,12 x 0,15 x 0,02 mm<sup>3</sup>. Les données cristallographiques ont été collectées à une température  $T = 293(2)$  K, cela, pour réduire au minimum les problèmes d'agitation thermique. Sur 5668 réflexions totales collectées, seules 2174 ont été effectivement utilisées pour résoudre et affiner la structure, ce qui a permis d'obtenir un indice final R ( $R_1 = 0,0970$ ,  $wR_2 = 0,2183$ ).

La fiabilité de l'affinement (Goodness of fit) est de 1,33, valeur qui confirme la bonne résolution structurale obtenue.

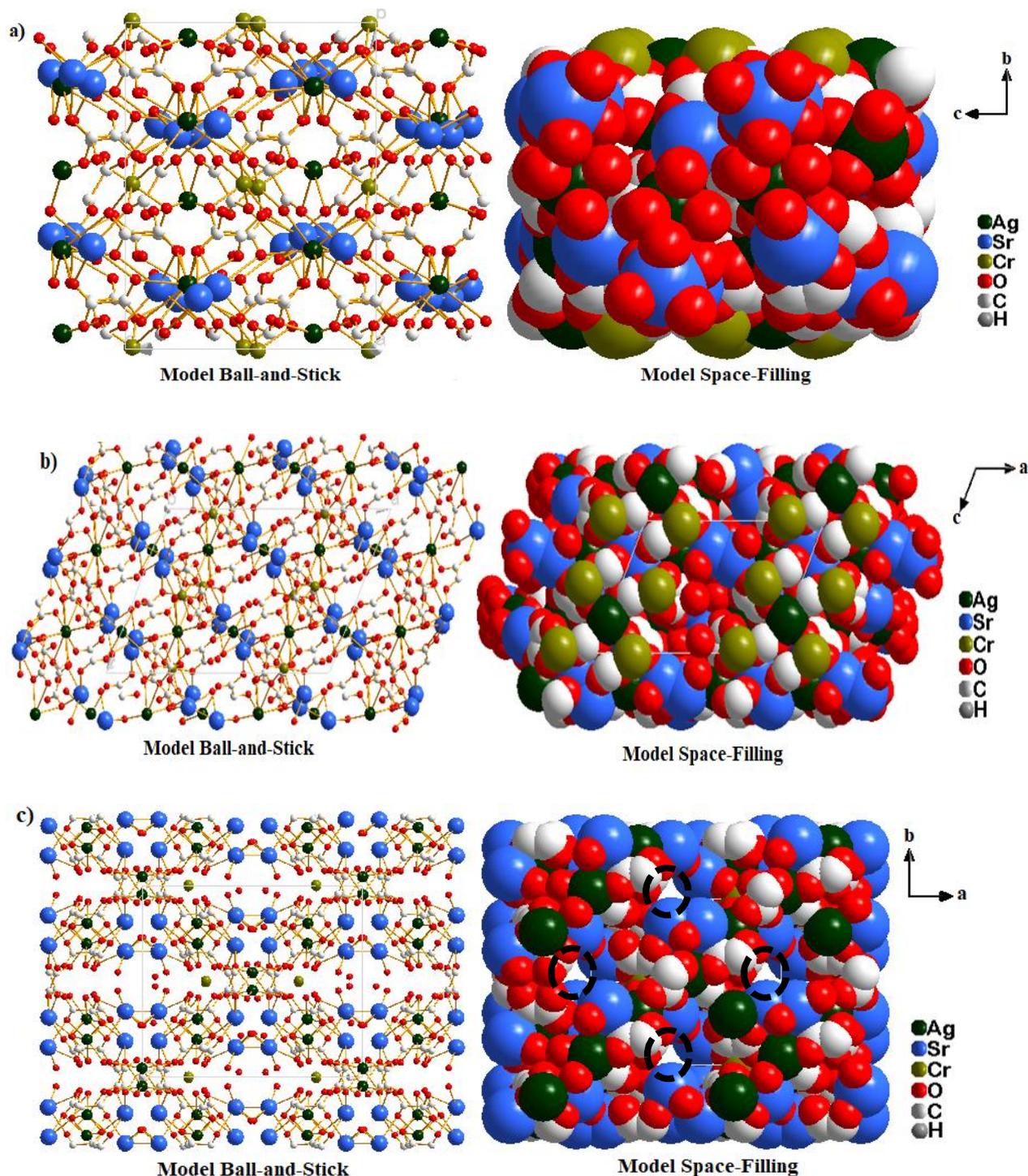
La formule brute du composé (1) est  $C_6H_8O_{16}CrAg_{1,5}Sr_{0,75}$  et sa masse molaire est de 538,28 g/mol. Il cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace  $C2_1/c$ . Ses paramètres de maille sont :  $a = 18,312(97)$  Å,  $b = 14,613(67)$  Å,  $c = 12,284(56)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 114,17(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  et  $V = 299,29(84)$  Å<sup>3</sup>.

La collection de l'ensemble de ces données cristallographiques a favorisé le raffinement de la structure cristalline du composé (1) dont son unité asymétrique est présentée à la Figure 50.



**Figure 50** : Unité asymétrique du composé  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1)

Cette image montre que le composé est formé d'une brique anionique oxalatochrome(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , de deux cations ( $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ) et quatre molécules d'eau de cristallisation. Ces entités anioniques et cationiques sont des éléments constitutifs des mailles élémentaires projetées suivant les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  présentées à la Figure 51.

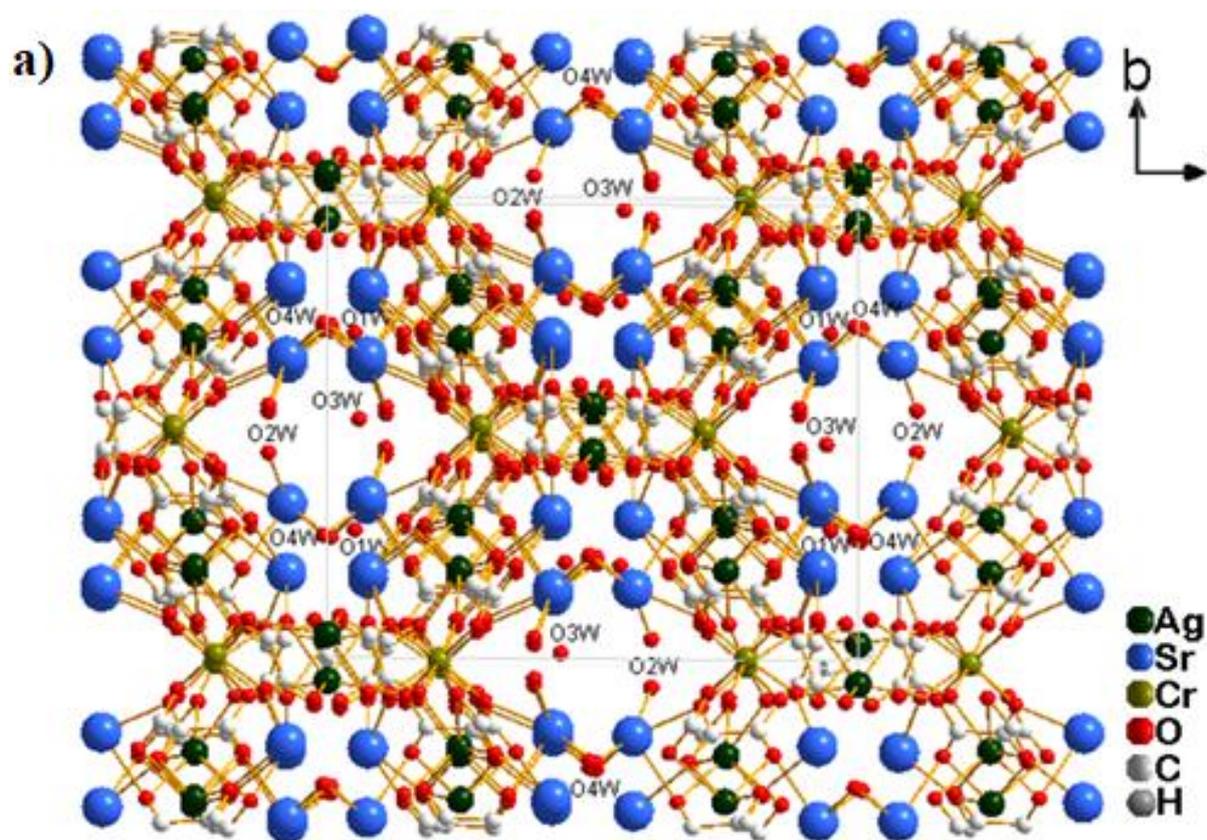


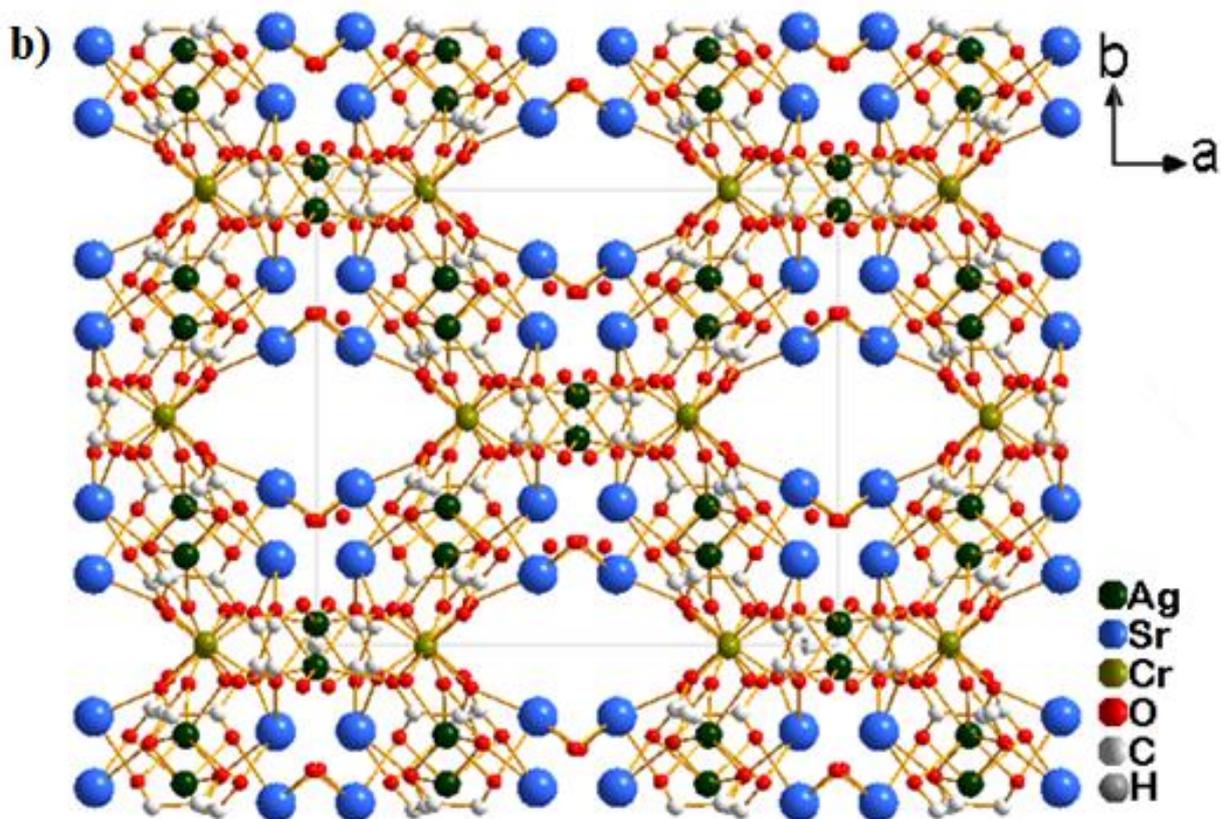
**Figure 51** : Mailles élémentaires du composé 1 projetées suivant les axes cristallographiques

*a*, *b* et *c* respectivement.

Les Figure 51 a, b et c représentées selon les modèles Ball-and-Stick et Space-Filling nous renseignent sur l'axe cristallographique qui permet d'observer les canaux que renferme le composé **1**. De ce fait, la figure a et b nous laisse penser qu'il y'a des canaux dans le plan (*bc*) et (*ac*) selon le modèle Ball-and-Stick. Mais le modèle Space-Filling nous montre qu'il en n'est rien. A la figure 51 c, on observe quatre canaux bien définis d'après le modèle Ball-and-Stick, et confirmé par le modèle Space-Filling où l'on observe clairement de part et d'autres quatre vides encerclés en noir avec des formes triangulaires. Donc, les canaux du composé **1** sont aperçus suivant l'axe cristallographique *c* (plan *ab*).

La Figure 52 est celle de la maille élémentaire projetée suivant le plan (*ab*) qui montre clairement les canaux évoqués à la figure 49 c.

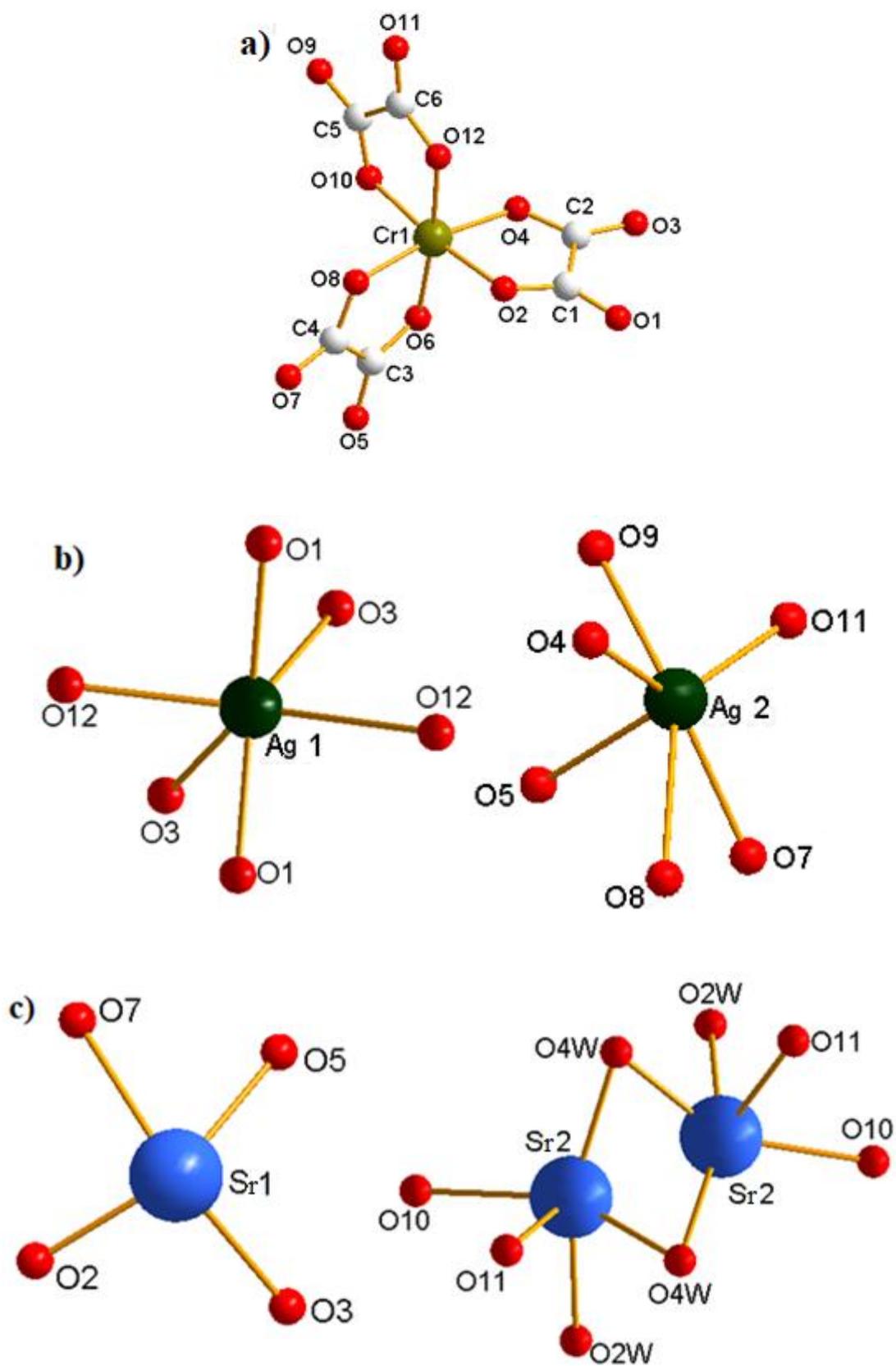




**Figure 52** : Maille élémentaire du composé **1** qui présente les canaux contenant des molécules d'eau (a) et sans molécules d'eau (b) suivant l'axe *c*.

Le  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) est un polymère de coordination non-moléculaire qui cristallise dans une structure nanoporeuse dans laquelle les canaux infinis et unidimensionnels sont parallèles à l'axe cristallographique *c*. Chaque canal de diamètre 8,26 Å environ, est isolé de ses plus proches voisins par des murs épais tridimensionnels formés par l'association des ions  $\text{Sr}^{2+}$  et de la grille anionique  $[\text{Ag}_{1,5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{1,5-}$ . On observe à la figure (52 a) des canaux qui regorgent des molécules d'eau de cristallisation liées par le biais des liaisons hydrogènes. La Figure (52 b) a été dépourvue de ses molécules d'eau. Ce qui permet de mieux apprécier la forme des canaux.

On observe clairement à travers ces figures que les éléments constitutifs de la structure sont liés entre eux par les liaisons de type métal-ligand. L'environnement géométrique des centres métalliques dans ce composé **1** est présenté à la Figure 53.



**Figure 53:** Environnement géométrique des centres métalliques Cr<sup>III+</sup> (a), Ag<sup>+</sup> (b) et Sr<sup>2+</sup> (c) dans le composé 1.

La Figure (53 a) montre que le métal central chrome(III) est lié à six atomes d'oxygènes différents (O2, O4, O6, O8, O10 et O12) qui proviennent des molécules du ligand oxalato(2-). Ainsi, sa coordinence est de six avec une sphère géométriquement octaédrique. Cette cohésion entre le chrome(III) et les oxygènes de l'oxalate vont donc créer des liaisons de genre Cr-O ainsi que des angles O-Cr-O dont les valeurs sont similaires à celles observées dans la littérature [20-22].

La figure (53 b) montre qu'il y'a deux sites d'atomes d'argent dans la structure. Le premier site Ag1 est lié à six atomes d'oxygènes deux à deux identiques (O1, O1<sup>i</sup>, O3, O3<sup>i</sup>, O12 et O12<sup>i</sup>) et le second site Ag2 est lié à six atomes d'oxygènes différents (O4, O5, O7, O8, O9 et O11). Donc la géométrie de coordination autour de Ag1/Ag2 est un octaèdre. La variation des longueurs des liaisons Ag-O (2,393-2,586 Å) et des angles O-Ag-O (68,96°-160,55°) est en accord parfait avec celles décrite dans la littérature [21-27].

La Figure (53 c) montre également deux sites d'atome de strontium Sr1 et Sr2 dans la structure. Sr1 est coordiné à quatre atomes d'oxygènes (O2, O3, O5, O7) et Sr2 est coordiné à cinq atomes d'oxygènes (O10, O11, O2W, O4W, O4W<sup>i</sup>). Donc le site cristallographique Sr1 et Sr2 exhibe une tétracoordination et une pentacoordination respectivement. La liaison existante entre Sr2 et les atomes O2W, O4W et O4W<sup>i</sup> renseigne à suffisance qu'il y'a des molécules d'eau de coordination au sein de la structure.

Toutes les informations sur les paramètres géométriques (longueurs des liaisons et valeurs des angles) sont données dans les Tableaux XI et XII respectivement.

**Tableau XI** : Longueurs des liaisons dans le composé (1)

Atomes 1,2	d 1,2[Å]	Atomes 1,2	d 1,2[Å]
Ag1-O12	2.586(1)	O8-C4	1.2920(4)
Ag2-O7	2.3365(8)	O4-C2	1.2910(6)
Sr1-O2	2.393(1)	O11-C6	1.2377(4)
Cr1-O2	1.9708(8)	O9-C5	1.2418(4)
Cr1-O6	1.9794(6)	C6-C5	1.5504(7)
Cr1-O12	1.9682(6)	C1-O1	1.2290(5)
Cr1-O10	1.9683(8)	C1-C2	1.5580(6)
Cr1-O8	1.9752 (6)	O5-C3	1.2556(4)
Cr1-O4	1.9812(6)	O7-C4	1.2332(4)
O2-C1	1.2860(4)	C3-C4	1.5353(8)
O6-C3	1.2897(4)	O3-C2	1.2377(4)
O12-C6	1.2941 (4)	O4W-Sr2	2.2678(8)

O10–C5	1.3011(5)	Sr2–O2W	2.5521(8)
O10–Sr2	2.5649(9)		

**Tableau XII** : Valeurs des angles dans le composé 1.

Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3[°]	Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3[°]
O2–Cr1–O6	91.72	O7–Ag2–O4	130.41
O2–Cr1–O12	92.57	O7–Ag2–O11	92.15
O2–Cr1–O10	173.56	O7–Ag2–O9	144.60
O2–Cr1–O8	91.03	O7–Ag2–O5	78.53
O2–Cr1–O4	81.56	O4–Ag2–O11	130.90
O6–Cr1–O12	174.59	O4–Ag2–O9	81.88
O6–Cr1–O10	92.95	O4–Ag2–O5	104.97
O6–Cr1–O8	82.61	O11–Ag2–O9	68.96
O6–Cr1–O4	91.57	O11–Ag2–O5	106.91
O12–Cr1–O10	83.04	O9–Ag2–O5	78.92
O12–Cr1–O8	94.01	O7–Ag2–O4	130.41
O12–Cr1–O4	92.33	O7–Ag2–O11	92.15
O10–Cr1–O8	93.96	O7–Ag2–O9	144.60
O10–Cr1–O4	93.88	O7–Ag2–O5	78.53
O8–Cr1–O4	170.46	O4–Ag2–O11	130.90
O2–Cr1–O6	91.72	O4–Ag2–O9	81.88
O2–Cr1–O12	92.57	O4–Ag2–O5	104.97
O2–Cr1–O10	173.56	O11–Ag2–O9	68.96
O2–Cr1–O8	91.03	O11–Ag2–O5	106.91
O2–Cr1–O4	81.56	O9–Ag2–O5	78.92
O6–Cr1–O12	174.59	O2–Sr1–O5	135.53
O6–Cr1–O10	92.95	O2–Sr1–O7	84.48
O6–Cr1–O8	82.61	O2–Sr1–O3	91.67
O6–Cr1–O4	91.57	O5–Sr1–O3	143.31
O12–Cr1–O10	83.04	O5–Sr1–O7	66.39
O12–Cr1–O8	94.01	O7–Sr1–O3	144.39
O12–Cr1–O4	92.33	O2–Sr1–O5	135.53
O10–Cr1–O8	93.96	O2–Sr1–O7	84.48
O10–Cr1–O4	93.88	O2–Sr1–O3	91.67
O3–Ag1–O1	70.29	O2–Sr1–O3	78.42
O12–Ag1–O1	84.53	O5–Sr1–O7	66.39
O12–Ag1–O3	121.33	O5–Sr1–O3	143.31
O3–Ag1–O1	70.29	O7–Sr1–O3	136.55
O3–Ag1–O1	70.29	O10–Sr2–O4W	152.70
O11–Ag2–O9	68.96	O10–Sr2–O2W	83.93
O4–Ag2–O11	130.90	O10–Sr2–O11	87.24
O4–Ag2–O11	130.90	O10–Sr2–O4W	108.99
O5–Ag2–O7	78.53	O4W–Sr2–O2W	81.07
O5–Ag2–O7	78.53	O4W–Sr2–O11	72.83
O4W–Sr2–O4W	92.90	O10–Sr2–SR2	145.29

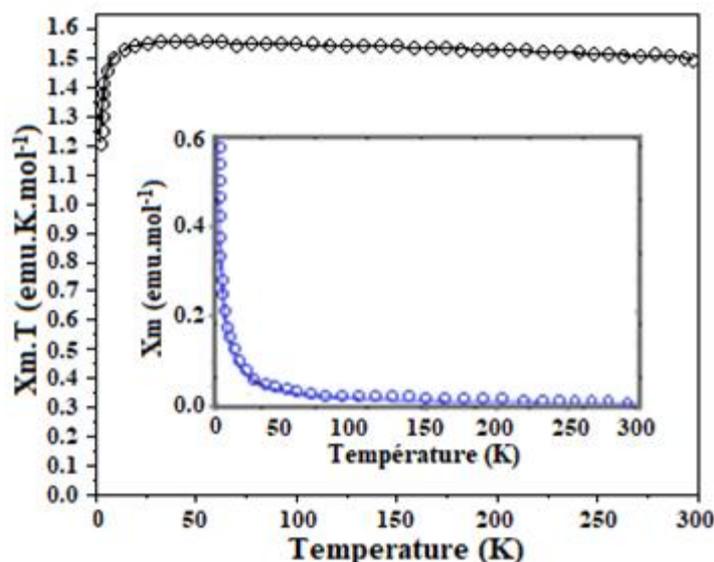
O2W –Sr2 –O11	98.96	O4W– Sr2– O2W	81.07
O2W –Sr2 –O4W	157.84	O4W –Sr2– O11	72.83
O11 –Sr2– O4W	99.57	O4W –Sr2 –O4W	92.90
O10 –Sr2– O4W	152.70	O2W– Sr2– O11	98.96
O10 –Sr2 –O2W	83.93	O2W –Sr2 –O4W	157.84
O10 –Sr2– O11	87.24	O11 –Sr2 –O4W	99.57
O10 –Sr2– O4W	108.99		

Codes de symétrie :

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

### 3.2.10 Comportement magnétique (1)

L'étude du comportement magnétique du composé (1) a permis d'obtenir deux courbes. Celles de  $X_m T$  et de la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  représentées en fonction d'une variation de température allant de 2–300 K à 0,1 T. La Figure 54 est une superposition de la représentation de ces deux courbes.



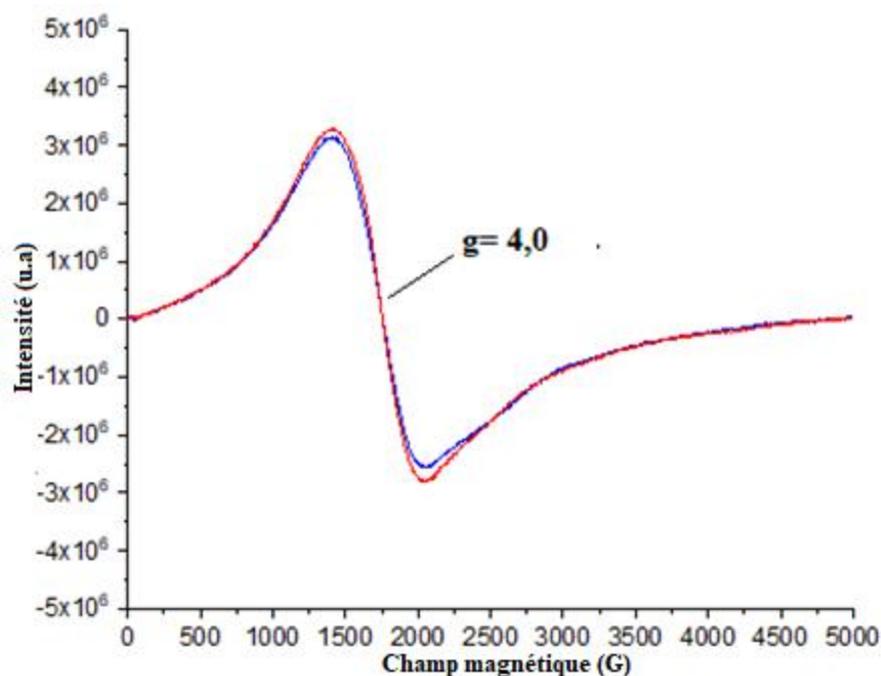
**Figure 54** : Superposition des courbes  $X_m T$  et  $X_m$  en fonction de T du composé (1)

La Figure 54 montre que le diagramme de susceptibilité magnétique  $X_m$  croît au fur et à mesure que la température décroît jusqu'à 50 K, puis augmente rapidement et atteint un maximum de 0,6 emu.mol<sup>-1</sup>. Quant à la courbe  $X_m T = f(T)$ , elle part d'une valeur de 1,5 emu.K.mol<sup>-1</sup> à T= 300 K, augmente progressivement et atteint un maximum de 1,55 emu.K.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> à T= 20 K, puis chute pour se retrouver à une valeur de 1,2 emu.K.mol<sup>-1</sup> à T= 2 K. Ces informations expliquent à suffisance qu'il y'a une faible interaction antiferromagnétique entre les spins du composé **(1)** [148]. Ce comportement magnétique du matériau est généré globalement par des électrons célibataires du cation métallique central chrome(III). Ce magnétisme est d'ailleurs bien appréciable dans la répartition des trois électrons à spins parallèles logés dans les trois orbitales dégénérées t<sub>2g</sub>, donnant droit à deux transitions à spins inchangés éventuellement possibles dans le domaine du visible et dans les deux orbitales dégénérées e<sub>g</sub>.

### 3.2.11 Résultat de la résonance paramagnétique électronique (1)

La résonance paramagnétique électronique du composé **(1)** a été mesurée à la température ambiante. La Figure 55 montre l'allure de la courbe obtenue



**Figure 55:** Spectre RPE du composé **(1)** en fonction du champ magnétique.

Les spectres RPE du composé **1** montre une raie très large avec un facteur  $g= 4,0$ . Cela montre le caractère typique caractéristique du spin élevé  $S= 3/2$  pour le chrome de degré d'oxydation (+III), Cr<sup>III+</sup>.

### 3.2.12 Discussion sur le composé (1)

Le nouveau composé  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) obtenu dans ce travail a pour grille réticulaire anionique hôte  $[\text{Ag}_{1,5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{1,5-}$  qui présente un déficit  $x= 1,5$  en ion argent compensé par  $0,75 \text{ Sr}^{2+}$ . L'un des intérêts de ce matériau est qu'il est assez thermiquement stable jusqu'à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  environ en dehors des molécules d'eau de cristallisation qui sont perdues autour de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Au sein de la maille élémentaire, on note plusieurs sites métalliques indépendants: Cr1, Ag1, Ag2, Sr1 et Sr2, ce qui donnerait à ce composé un pouvoir de conductivité redox bien prononcé, étant donné que nous avons à faire à un métallopolymère dont la matrice est suffisamment poreuse pour laisser les contre-ions migrer afin d'équilibrer la charge électrique. Ce pouvoir est rendu possible grâce aux liaisons fortes existantes entre les métaux Cr, Ag, Sr et les ligands oxalato(2-), qui impliquent en eux une délocalisation électronique.

## 3.3 Caractérisation du composé $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

### 3.3.1 Formation et description (2)

Les monocristaux de taille convenable du composé 2 ont été obtenus en milieu aqueux et à la température ambiante. Un aperçu de son image est présenté à la Figure 56.



**Figure 56** : Photographie des cristaux du composé 2.

Ces cristaux sont semblables à ceux du composé 1 avec des formes minces et allongés, de couleur violette sombre. Leurs formes laissent présager de l'existence d'un axe préférentiel de

crystallisation. Ce sont des cristaux stables à l'air libre et très peu soluble dans l'eau à température ambiante (25 °C).

### 3.3.2 Point de fusion (2)

La mesure du point de fusion effectuée sur le composé **2** a permis de savoir que le composé ne fond pas et ne se dégrade non plus jusqu'à 300 °C, degré seuil de l'appareil de mesure utilisé. Preuve de la stabilité du matériau synthétisé jusqu'à cette température.

### 3.3.3 Résultats de l'analyse microélémentaire (2)

Le résultat de l'analyse microélémentaire de ce composé de formule brute  $C_6H_{12}O_{18}CrAgSr$  ( $M = 619,65$  g/mol) obtenue a donné les résultats consignés dans le tableau XIII.

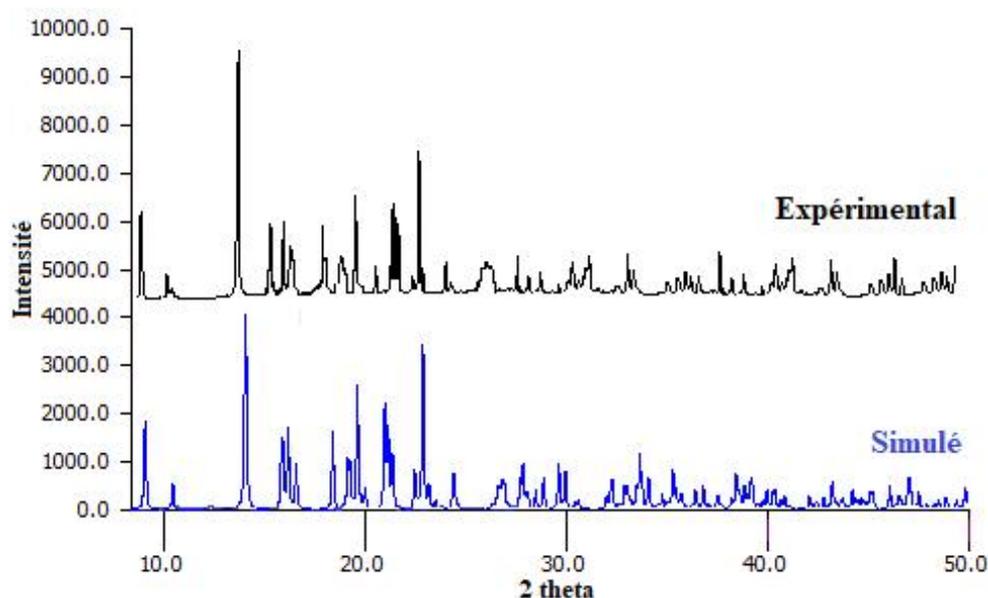
**Tableau XIII** : Pourcentages massiques des éléments C et H dans le composé **2**.

<b>Eléments</b>	<b>C</b>	<b>H</b>
Pourcentages théoriques (%)	11,62	1,94
Pourcentages expérimentaux (%)	11,56	1,95

Les résultats de ce tableau montrent que les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C et H sont pratiquement identiques. Ainsi, l'analyse microélémentaire confirme la formule brute de ce composé révélée par la structure cristalline déterminée par les rayons-X sur monocristal. Donc le monocristal utilisé pour effectuer cette analyse est bel et bien représentatif de l'ensemble des cristaux obtenus.

### 3.3.4 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre (2)

Le résultat de la diffraction des rayons-x sur poudre du composé **2** est présenté à la Figure 57.



**Figure 57** : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP du composé **2**

La technique de diffraction des rayons X sur poudre (PXR) du composé **2** a été réalisée à température ambiante. D'une manière globale, on se rend compte que les phases cristallines du résultat expérimental et celles du résultat simulé sont bien semblables. Ces résultats concordants suggèrent donc que le composé **2** est pur.

### 3.3.5 Résultat de la mesure conductimétrique (2)

Le Tableau XIV présente le résultat de mesure de la conductivité électrique du composé **2** de concentration  $C = 4.034 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , de masse 0.1 g et de volume 40 mL.

**Tableau XIV** : Conductivité électrique du composé **2**

Echantillon	Conductivité électrique $\sigma = KL (\mu\text{s.cm}^{-1})$	Conductance molaire $\Lambda_m (\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Nombre d'ions probables
$\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1101	272	3

Il ressort de ce tableau que la valeur de la conductance molaire est de  $272 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Se fiant au tableau de référence sus-évoqué dans le cas du composé **1**, mettant en relation les valeurs de la conductance molaire  $\Lambda_m$  avec le nombre d'ions dans une solution aqueuse à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [174],

on peut dire sans risque de se tromper que le composé **2** est ionique en solution. Il est constitué de trois (03) ions, à savoir : une entité anionique tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et deux entités cationiques  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ .

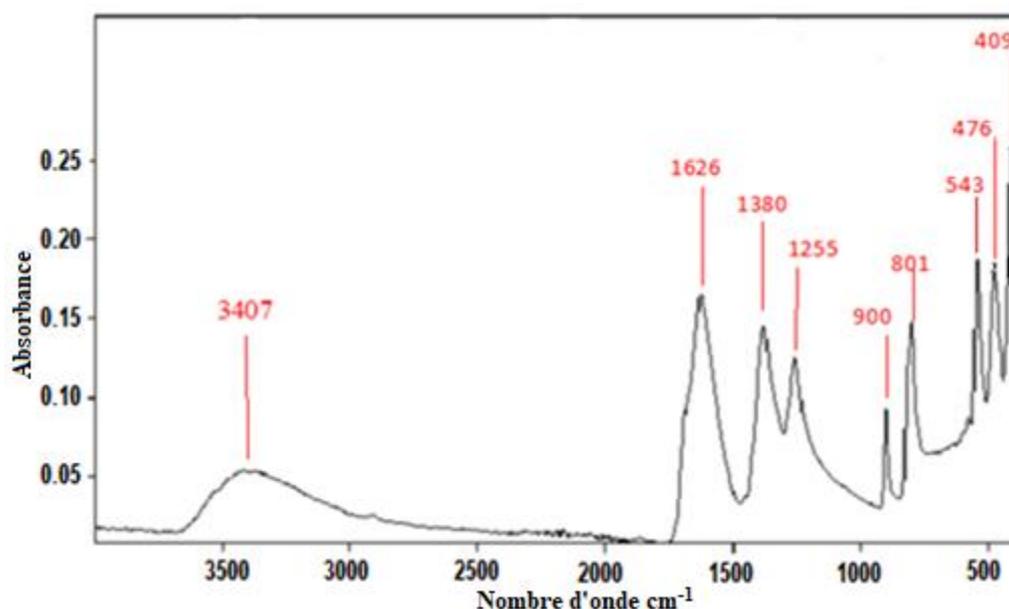
### 3.3.6 Spectre infrarouge (2)

Les principales bandes d'absorption extraites du spectre infrarouge du composé **2** sont présentées dans le Tableau XV ainsi que leurs interprétations respectives.

**Tableau XV:** Principales bandes d'absorption IR du composé **2**

<b>Bandes (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	3407	1626	1380	1255	543	476	409
<b>Identification</b>	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{Cr-O}}$	$\nu_{\text{Sr-O}}$	$\nu_{\text{Ag-O}}$

Le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon du composé (**2**) est présenté à la Figure 58.



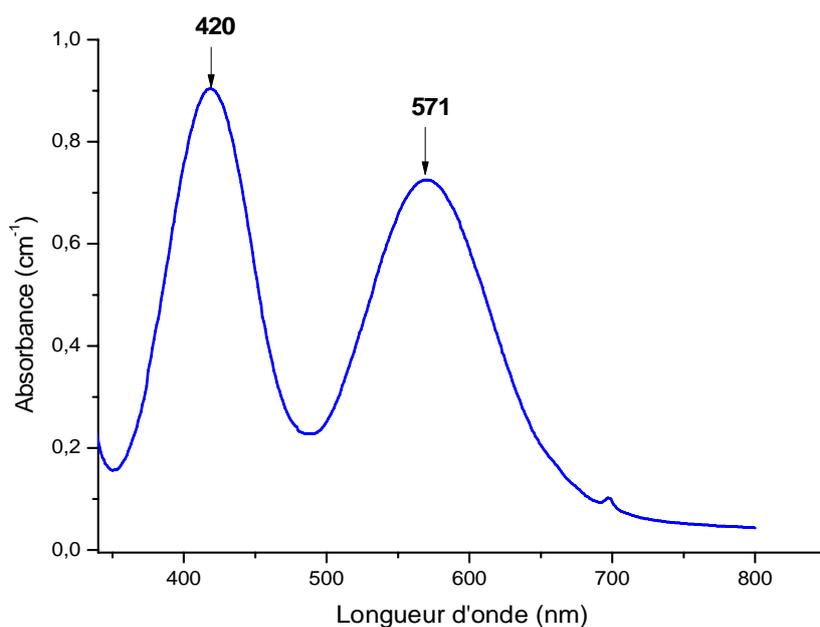
**Figure 58:** Spectre infrarouge du composé **2**

A partir des principales bandes d'absorption regroupées dans le tableau XV et du spectre infrarouge de la Figure 58, on constate que l'IR du composé **2** est totalement identique à celui du

composé **1**. Cela peut s'expliquer par le fait que les deux composés **1** et **2** ont les mêmes éléments constitutifs à savoir les cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ , le métal central  $\text{Cr}^{3+}$ , le ligand oxalato(2-),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , les molécules d'eau de coordination et de cristallisation.

### 3.3.7 Spectre électronique ultraviolet-visible (2)

Le spectre ultraviolet-visible du composé **2** est présenté à la Figure 59.



**Figure 59** : Spectre ultraviolet-visible du composé **2**

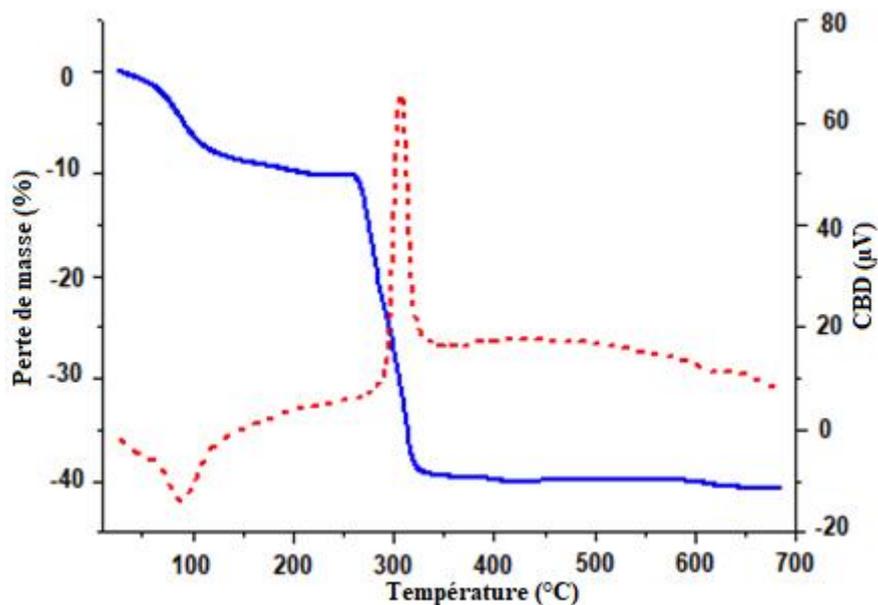
Ce spectre met en exergue deux bandes d'absorption respectivement à 420 et 571 nm, caractéristiques des ions chrome(III) dans un environnement octaédrique. Ces bandes d'absorption sont, comme on devrait s'y attendre, similaires à celles du composé **1**. Elles représentent les transitions suivantes :

- La première va de  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$
- La deuxième va de  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ .

### 3.3.8 Résultats de l'analyse thermique (2)

Le comportement thermique du composé **2** a été étudié dans un domaine de température allant de 25-700 °C. Les courbes d'analyse thermiques (ATG/DSC) enregistrées sur un échantillon du composé (**2**) sont présentées à la Figure 60. La courbe en bleu est la courbe de l'analyse

thermogravimétrie (ATG) alors que celle en rouge est l'analyse calorimétrique à balayage différentielle (DSC). L'examen de cette courbe présente deux étapes successives importantes de décomposition du matériau  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2). L'analyse de ces thermogrammes montre deux paliers de perte de masse qui surviennent autour de 100 °C et 300 °C avec les pourcentages de perte de masse de 9 % et 31,9 % respectivement.



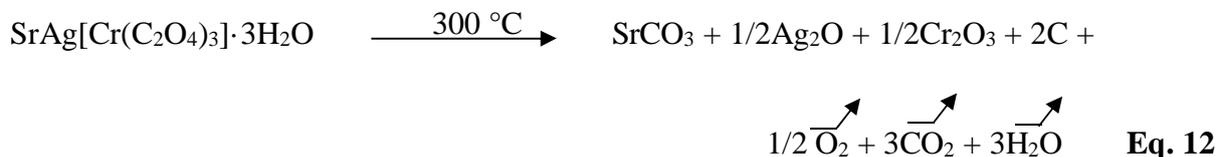
**Figure 60** : Thermogrammes du composé  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2).

Les pertes de masse expérimentales et théoriques correspondantes ainsi que les différents domaines de température sont résumés dans le Tableau VXI.

**Tableau VXI** : Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé (2).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
50-100 °C	55,77 (9,00 %)	54,00 (8,80 %)	Départ de : 3 H <sub>2</sub> O
250-320 °C	197,67 (31,90 %)	202 (32,59 %)	Départ de : 3 CO <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O

Les transformations probables décrivant les différentes étapes de décomposition thermique de ce composé (2) sont décrites par les équations Eq. 11, Eq. 12.



Le processus thermique observé entre 50-100 °C est endothermique et correspond à la perte de trois molécules d'eau de cristallisation par le matériau (**Eq. 11**).

La deuxième étape qui va de 250-320 °C est un phénomène exothermique. On assiste à une décomposition progressive du composé  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , à l'issue de laquelle il y'a départ de trois molécules d'eau, suivit de la dissociation de la molécule d'oxalate qui engendre le départ de 3 molécules de carbone dioxyde (**Eq.12**).

A la fin de cette étape, le solide restant est un mélange de chrome(III) oxyde ( $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), d'argent(I) oxyde ( $1/2 \text{Ag}_2\text{O}$ ), de strontium(II) carbonate ( $\text{SrCO}_3$ ) et du carbone (C) [27, 53, 151, 152], donnant une masse expérimentale restante de 366,21 g en conformité avec la masse théorique restante qui est de 365,52 g.

L'étude thermique de ce composé **2** montre qu'il commence à se décomposer graduellement à partir de 90 °C.

### 3.3.9 Structure cristalline (2)

La diffraction des rayons X sur monocristal a permis d'obtenir la structure cristalline du composé  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les données cristallographiques du composé **2** ont été collectées à la température  $T = 293(2)$  K. À cette température ambiante, les problèmes d'agitation thermique sont très faibles pour pouvoir perturber la collecte des données structurales. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure est consigné dans le Tableau XVII.

**Tableau XVII:** Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure du composé (2).

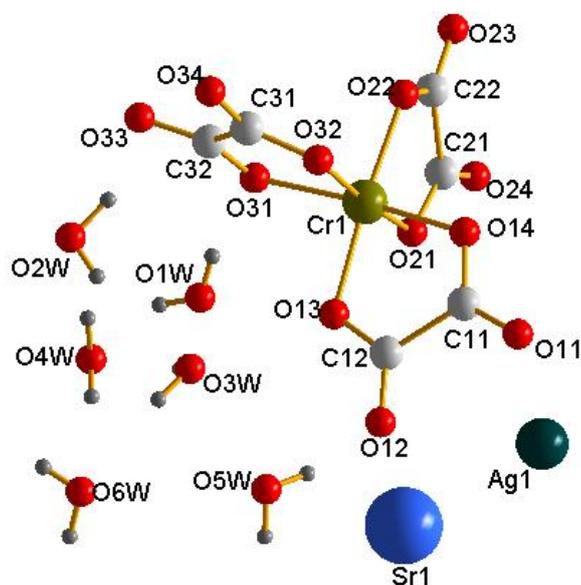
Formule brute	$C_6H_{12}AgCrO_{18}Sr$
Masse molaire [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	619,65
Température [K]	293(2)
Taille du cristal étudié [ $mm^3$ ]	0,18 x 0,30 x 0,30
Longueur d'onde utilisée [Å]	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (14)
$a$ / Å	8,3584(5)
$b$ / Å	11,0370(7)
$c$ / Å	19,2301(10)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	91,285(5)
$\gamma$ / °	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	1773,56(18)
$Z$	4
Densité calculée [ $Mg/m^3$ ]	4,782
Theta (°)	2,810 – 33,526
$F(000)$	1204
Indices limites	$-12 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-26 \leq l \leq 29$
Nombre de réflexions collectées	5568
Nombre de réflexions indépendantes ( $R_{int}$ )	2691 [0,0356]
Méthode d'affinement	Moindre carré sur $F^2$
Données/contraintes/paramètres	6568/ 15 / 292
Goodness-du-fit sur $F^2$	1,015
Indices finaux $R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0284$ , $wR_2 = 0,0671$
Indices $R$ (toutes les données)	$R_1 = 0,0912$ , $wR_2 = 1,016$
Densité électronique résiduelle ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1,897 et -2,787

Le monocristal utilisé pour obtenir la structure cristalline du composé (2) est de dimensions 0,18 x 0,30 x 0,30 mm<sup>3</sup>. On observe que sur 6568 réflexions totales collectées, seules 2691 ont été effectivement utilisées pour résoudre et affiner la structure, ce qui a permis d'obtenir un indice final R inférieur à 10 % ( $R_1 = 0,0284$ ,  $wR_2 = 0,0671$ ).

La fiabilité de l'affinement (Goodness of fit) est de 1,015 ; valeur qui confirme la bonne résolution structurale obtenue.

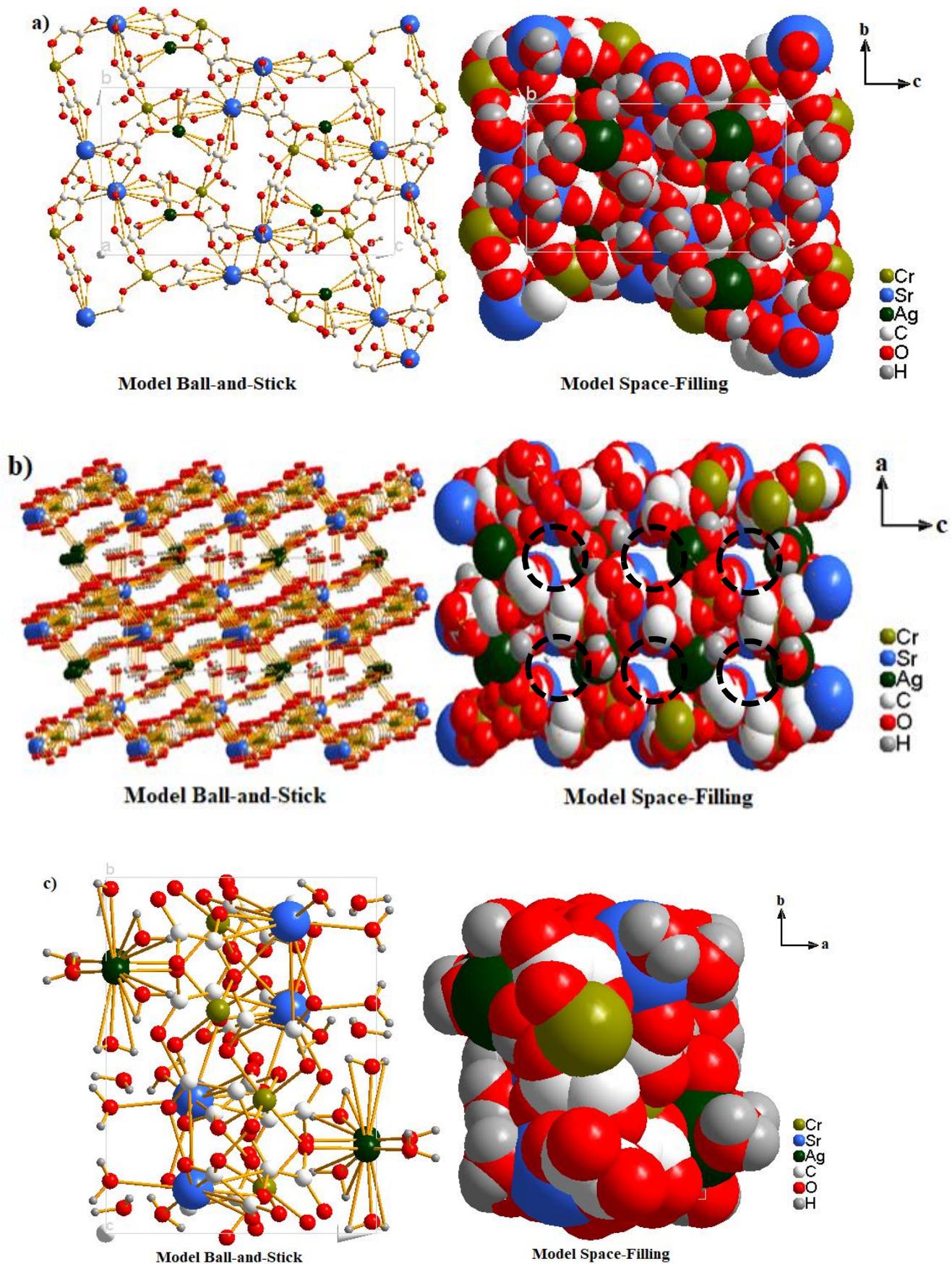
La formule brute du composé (2) est C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>AgCrO<sub>18</sub>Sr et sa masse molaire est de 619,65 g/mol. Il cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Ses paramètres de maille sont :  $a = 8,3584(5)$  Å,  $b = 11,0370(7)$  Å,  $c = 19,2301(10)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91,285(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  et  $V = 1773,56(18)$  Å<sup>3</sup>.

L'ensemble de ces données cristallographiques correspond aux différents éléments constitutifs du composé (2) dont l'unité asymétrique est présentée à la Figure 61.



**Figure 61** : Unité asymétrique du composé SrAg[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O (2).

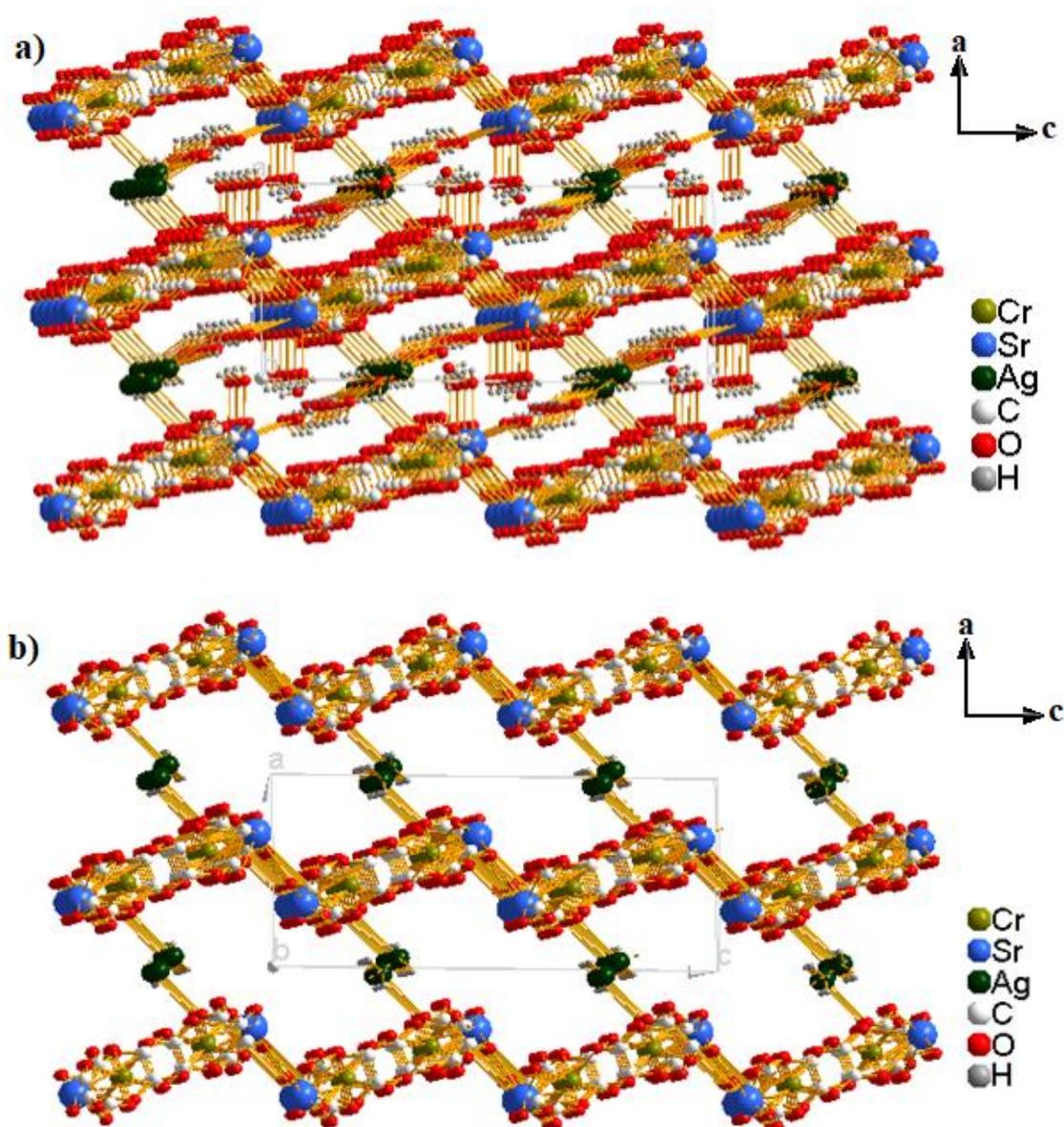
Cette image montre que le composé est formé d'une brique anionique oxalatochrome(III), [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, de deux cations (Sr<sup>2+</sup> et Ag<sup>+</sup>) et de six molécules d'eau (O1W, O2W, O3W, O4W, O5W et O6W). Les mailles élémentaires projetées suivant les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  constituées de ces éléments sont présentées à la Figure 62.



**Figure 62** : Maille élémentaire du composé **2** suivant respectivement les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

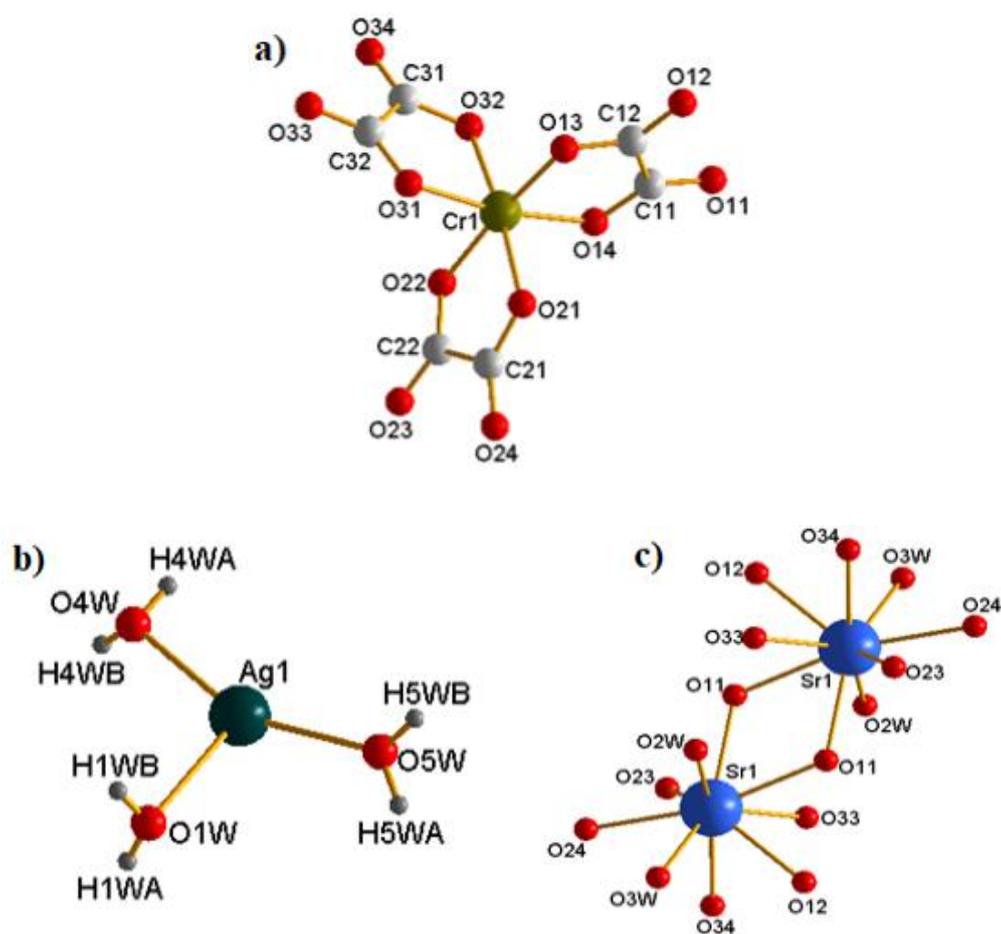
A l'observation de cette Figure 62, le model Ball-and -Stick prête à confusion par rapport à la direction de l'axe cristallographique qui définit les canaux au sein de la structure du composé **2**. On pourrait penser que ces deux cas de Figure (62 a et 62 b) renferment les canaux. Cependant, la représentation du model Space-Filling permet de dire sans aucun doute que c'est la Figure (62 b) qui montre clairement la disposition des canaux au sein de la structure suivant le plan (ac) ou axe *b*. Quant à la Figure (62 c), les deux models (Ball-and -Stick et Space-Filling) montrent qu'il n'y a pas de canaux suivant le plan (ab).

La Figure 63 est celle de la maille élémentaire projetée suivant le plan (ac) qui montre clairement les canaux évoqués à la Figure 62 b.



**Figure 63** : Maille élémentaire du composé **2** constitués des molécules d'eau dans les canaux (a) et sans molécules d'eau dans les canaux (b) projetée selon le plan (ac).

La structure cristalline du composé **2** révélée par la diffraction des rayons-X sur monocristal de formule chimique  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) est un polymère de coordination non-moléculaire et nanocanalisé. Elle est constituée de grilles anioniques  $[\text{AgCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ . La charge négative (2-) de cette grille est compensée par un équivalent de 1  $\text{Sr}^{2+}$ . Cette grille anionique hôte forme avec le centre métallique  $\text{Sr}^{2+}$  des murs qui délimitent les canaux qui sont parallèles à l'axe cristallographique *b* et de diamètre d'environ 8,60 Å. On observe à la figure (63 a) des canaux qui contiennent des molécules d'eau de cristallisation liées par le biais des liaisons hydrogènes. La figure (63 b) dépourvue de ses molécules d'eau, permet de bien apprécier la forme de ces canaux. Ce polymère de dimension 3 (3D) est réalisé par l'interconnexion chimique des centres métalliques (Cr, Sr et Ag) à travers les atomes d'oxygènes des oxalates et des molécules d'eau. La Figure 64 présente les différents modes de coordination de ces centres métalliques.



**Figure 64:** Environnements géométriques des centres métalliques Cr1 (a), Ag1 (b) et Sr1 (c) dans le composé **2**.

Il ressort de cette figure que le métal central Cr<sup>III</sup> de l'anion complexe (64 a) est coordonné par six atomes d'oxygènes (O13, O14, O21, O22, O31, O32) provenant de trois ligands chélatant oxalato(2-) dans une sphère de coordination octaédrique légèrement déformée (2 + 2 + 2). Les longueurs des liaisons Cr–O varient de 1,964 (3) à 1,985 (3) Å (tableau XVIII) et les angles O – Cr – O, de 90,54 (13) ° à 95,65 (13) ° (tableau XIX). Ces paramètres géométriques sont très similaires à ceux décrites dans la littérature concernant les sels à anions complexes tris(oxalato)chromate(III), [Cr (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> [149].

La Figure 64 b révèle que le site Ag1 a trois coordonnées, car lié à trois atomes d'oxygènes (O1W, O4W, O5W) de molécules d'eau avec différentes distances de liaison Ag1–O4W = 2,300 (4), Ag–O5W = 2,330 (4) et Ag1–O1W = 2,555 (6) Å (Tableau XVIII) ainsi que les angles O4W–Ag1–O1W= 109,14 (18) ° ; O4W–Ag1–O5W= 157,11 (18) ° ; O5W–Ag1–O1W= 89,50 (16) ° (tableau XIX).

La Figure 64 c montre que Sr1 a une coordination égale à neuf, car étant lié de manière monodentée à sept atomes d'oxygène (O11, O11i, O12, O23, O24, O33, O34) des ligands oxalates et deux atomes d'oxygène (O2W, O3W) des molécules d'eau de coordination. Deux sites Sr1 voisins forment une unité [Sr<sub>2</sub>O<sub>18</sub>] avec une symétrie d'inversion. Preuve de la présence d'un centre de symétrie au sein de la structure. Les longueurs des liaisons Sr–O vont de 2,571 (4) à 2,692 (3) Å (Tableau XVIII), et les angles O–Sr–O, de 63,11 (11) ° à 83,15 (13) ° (Tableau XIX).

Les paramètres géométriques (longueurs des liaisons et valeurs des angles) du composé **2** sont regroupés dans les Tableaux XVIII et XIX respectivement.

**Tableau XVIII** : Quelques valeurs de longueurs des liaisons des centres métalliques dans le composé (**2**)

Atomes <b>1,2</b>	d <b>1,2</b> [Å]	Atomes <b>1,2</b>	d <b>1,2</b> [Å]
Cr1–O32	1.964(3)	Sr1–O3W	2.571(4)
Cr1–O14	1.965(3)	Sr1–O2W	2.600(3)
Cr1–O22	1.968(3)	Sr1–O34 <sup>i</sup>	2.638(3)
Cr1–O13	1.975(3)	Sr1–O24 <sup>ii</sup>	2.646(3)
Cr1–O21	1.979(3)	Sr1–O11 <sup>iii</sup>	2.646(3)
Cr1–O31	1.985(3)	Sr1–O33 <sup>i</sup>	2.647(3)

Ag1–O4W	2.300(4)	Sr1–O12	2.687(3)
Ag1–O5W	2.330(4)	Sr1–O11	2.692(3)
Ag1–O1W	2.555(6)	Sr1–O23 <sup>ii</sup>	2.756(3)

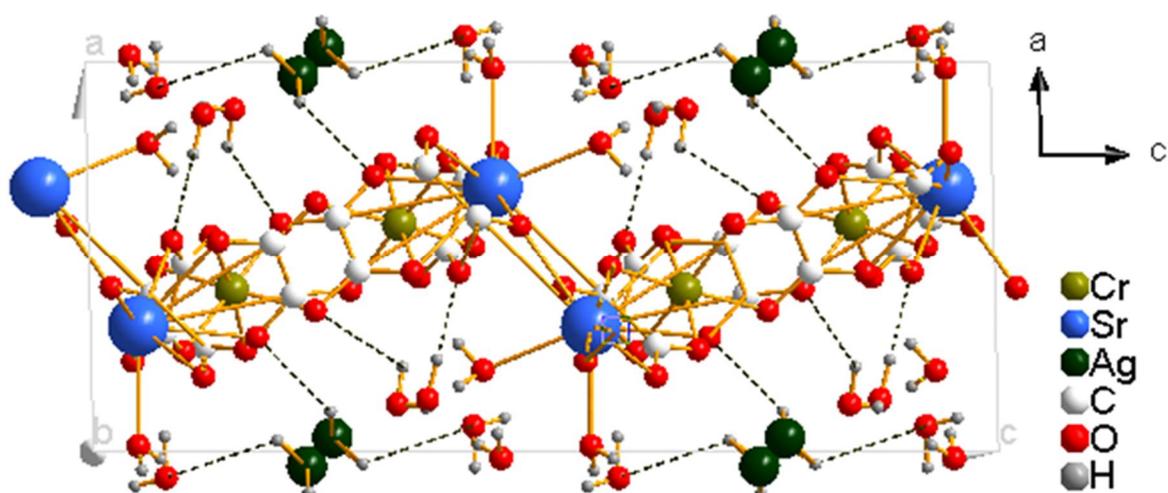
**Tableau XIX** : Quelques valeurs des angles sélectionnées dans le composé **2**.

Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3[°]	Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3[°]
O32–Cr1–O14	90.54(13)	O3W–Sr1–C21 <sup>ii</sup>	82.35(12)
O14–Cr1–O22	95.17(13)	O3W–Sr1–O2W	70.63(13)
O32–Cr1–O22	91.53(13)	O3W–Sr1–O34 <sup>i</sup>	83.15(13)
O13–Cr1–O31	91.41(13)	O3W–Sr1–O24 <sup>ii</sup>	68.06(12)
O21–Cr1–O31	95.65(13)	O2W–Sr1–O11 <sup>iii</sup>	76.46(10)
O22–Cr1–O31	91.09(14)	O11 <sup>iii</sup> –Sr1–O33 <sup>i</sup>	77.02(10)
O4W–Ag1–O1W	109.14(18)	O3W–Sr1–O12	71.17(13)
O4W–Ag1–O5W	157.11(18)	O11 <sup>iii</sup> –Sr1–O11	63.11(11)
O5W–Ag1–O1W	89.50(16)	O34 <sup>i</sup> –Sr1–O23 <sup>ii</sup>	67.29(11)

*Codes de symétrie :*

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

Deux types de molécules d'eau se distinguent à l'intérieur des canaux du composé **2**: celles coordonnées (O1W, O2W, O3W, O4W et O5W) aux centres métalliques (Ag et Sr) qui sont des molécules d'eau de coordination et une molécule d'eau de cristallisation (O6W). La Figure 65 présente les liaisons hydrogènes dans le composé **2**.



**Figure 65** : Maille élémentaire du composé **2** montrant les liaisons hydrogènes représenté en pointillé noir projetée suivant l'axe cristallographique *b*.

Les liaisons hydrogènes au sein du composé **2** sont de types O–H···O. Elles favorisent la stabilité du réseau cristallin et génèrent un système tridimensionnel dont la maille est projetée à la Figure 63. Les empilements denses, continus et bien discernables notés au sein de composé renforce la cohésion structurale et participe à l'obtention d'un polymère de coordination.

Le Tableau XX est celui qui montre les différentes valeurs des distances et angles des interactions hydrogènes dans le composé **2**.

**Tableau XX** : Valeurs des distances et angles des interactions hydrogènes dans le composé **2**.

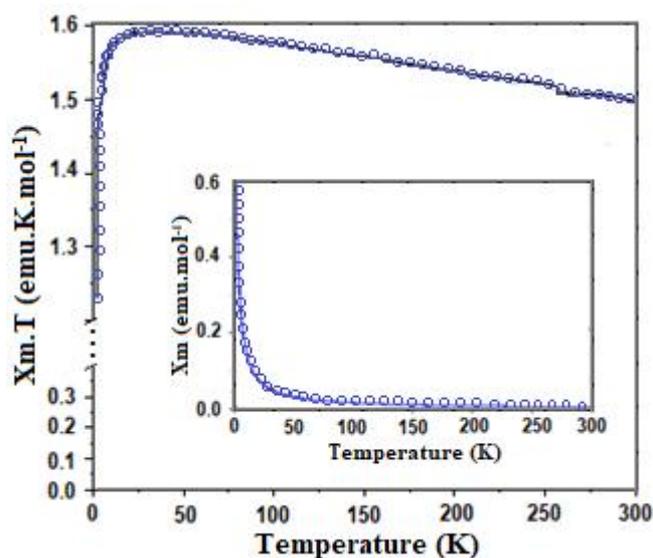
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
O1W–H1WA···O31	0.75(7)	2.24(7)	2.912(6)	149(9)
O1W–H1WB···O12 <sup>i</sup>	0.74(7)	2.25(7)	2.975(6)	167(8)
O2W–H2WA···O5W <sup>ii</sup>	0.79(4)	2.03(5)	2.800(5)	165(5)
O2W–H2WB···O33 <sup>iii</sup>	0.88(5)	1.92(6)	2.784(4)	167(5)
O3W–H3WA···O2W <sup>ii</sup>	0.81(4)	2.11(4)	2.912(6)	176(7)
O3W–H3WB···O4W <sup>iv</sup>	0.80(4)	2.05(7)	2.842(6)	171(3)
O4W–H4WA···O6W <sup>v</sup>	0.78(7)	2.20(7)	2.901(7)	150(7)
O4W–H4WB···O22 <sup>vi</sup>	0.87(8)	2.51(9)	3.142(5)	130(6)
O4W–H4WB···O23 <sup>vi</sup>	0.87(8)	1.95(7)	2.816(5)	171(8)

O5W–H5WA...O6W <sup>vii</sup>	0.86(5)	1.94(3)	2.737(7)	155(5)
O5W–H5WB...O32 <sup>ix</sup>	0.84(4)	2.21(10)	2.734(5)	121(9)
O6W–H6WA...O21 <sup>vii</sup>	0.89(4)	1.88(11)	2.753(5)	166(10)
O6W–H6WB...O24 <sup>viii</sup>	0.73(5)	2.18(11)	2.882(6)	159(12)

Code de symétrie (D, donneur; A, accepteur): (i)  $-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, 3/2-y, -1/2+z$ ; (iv)  $-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (v)  $x, 1/2-y, -1/2+z$ ; (vi)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (vii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $x, -1+y, 1+z$ ; (ix)  $-1+x, y, z$ .

### 3.3.10 Comportement magnétique (2)

L'étude du comportement magnétique du composé (2) a permis d'obtenir deux courbes. Celles de  $X_m T$  et de la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  représentées en fonction d'une variation de température allant de 2–300 K à 0,1 T. La Figure 66 est une superposition de la représentation de ces deux courbes.



**Figure 66:** Superposition des courbes  $X_m T$  et  $X_m$  en fonction de T du composé (2)

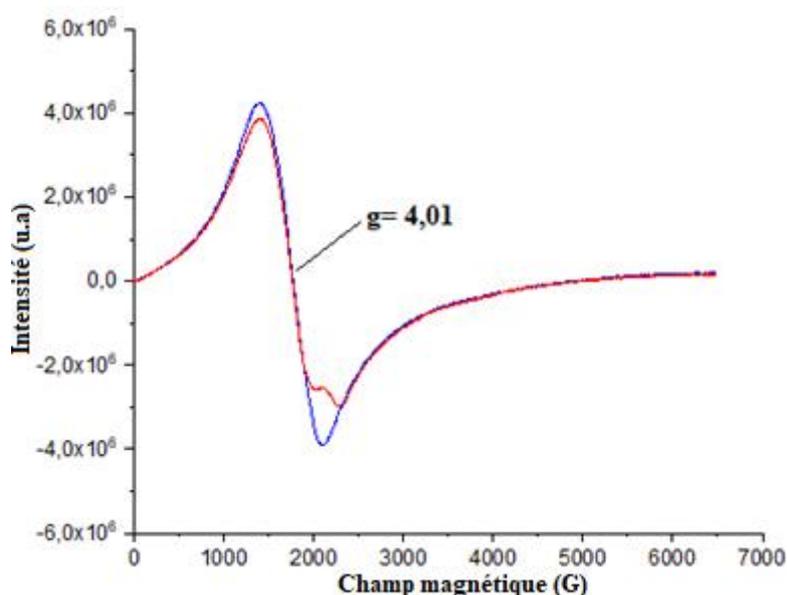
L'étude du comportement magnétique du composé 2 montre que partant d'une température  $T= 300$  K, le diagramme de la susceptibilité magnétique  $X_m$  augmente progressivement lorsque la température décroît jusqu'à 50 K, puis croît rapidement et atteint son maximum.

La courbe  $X_m T$  représenté en fonction de T part d'une valeur de  $1,5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  à  $T= 300$  K croît également de manière progressive et atteint un maximum de  $1,6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  à  $T= 20$  K,

température à laquelle elle chute pour se retrouver à une valeur de  $1,2 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  à  $T= 2 \text{ K}$ . De ce fait, le comportement magnétique du matériau, généré par des électrons célibataires du cation métallique central chrome(III) est une faible interaction antiferromagnétique entre les spins du composé (2) [148]. Les spins parallèles de chacun de ces trois électrons logés dans trois orbitales dégénérées  $t_{2g}$ , donnent droit à deux transitions à spins inchangés éventuellement possibles dans le domaine du visible et dans les deux orbitales dégénérées  $e_g$ .

### 3.3.11 Résultat de la résonance paramagnétique électronique (2)

La résonance paramagnétique électronique du composé (2) a été mesurée à la température ambiante. La Figure 67 montre l'allure de la courbe obtenue



**Figure 67** : Spectre RPE du composé (2) en fonction de la température.

L'allure de la courbe de résonance paramagnétique électronique du composé 2 est pratiquement la même que celle du composé 1. Elle montre une raie très large avec un facteur  $g= 4,01$ . Cela prouve d'avantage qu'il s'agit bien du  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  à caractère spécifique de spin élevé  $S= 3/2$  [150].

### 3.3.12 Discussion sur le composé (2)

Le nouveau composé  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2) obtenu dans ce travail a pour grille réticulaire anionique hôte  $[\text{AgCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  qui présente un déficit  $x = 2$  en ion argent compensé

par 1  $\text{Sr}^{2+}$ , comparativement au composé **1** où la charge déficitaire de la grille réticulaire  $[\text{Ag}_{1,5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{1,5-}$  est  $x = 1,5$  compensée par  $0,75 \text{Sr}^{2+}$ . La similitude entre ces deux composés est qu'ils possèdent des molécules d'eau de cristallisation et de coordination qui sont logés dans leur nanocanaux. Le comportement magnétique de faible interaction antiferromagnétique du composé **2** est le même que celui du composé **1**. Thermiquement, ces matériaux se décomposent proprement dit autour de  $300 \text{ °C}$ .

Dans la dernière partie de ce travail, nous présentons un autre matériau cible, membre de cette même famille de polymères de coordination non-moléculaires déficitaires en ions argent et à structure nanocanalisée. Il s'agit du composé  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**3**) obtenu en milieu aqueux.

### 3.4 Caractérisation du composé $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**)

#### 3.4.1 Formation et description (**3**)

Les monocristaux de taille convenable du composé **3** ont été obtenus en milieu aqueux et à la température ambiante. Un aperçu de son image est présenté à la Figure 68.



**Figure 68:** Photographie des cristaux du composé **3**.

Ces cristaux ont été obtenus à partir d'une solution aqueuse, à l'air libre et à la température comprise autour de  $60 \text{ °C}$ . Ils sont sous formes de grain de riz avec un éclat argenté et de couleur rouge-violacée. Leurs formes laissent présager de l'existence d'un axe préférentiel de

crystallisation. Ce sont des cristaux stables à l'air libre et très peu soluble dans l'eau à température ambiante (25 °C).

### 3.4.2 Point de fusion (3)

La mesure du point de fusion effectué sur le composé **3** a permis de savoir que le composé ne fond pas et ne se dégrade pas jusqu'à 300 °C, température seuil de l'appareil de mesure utilisé. Cela montre que le matériau synthétisé est stable jusqu'à cette valeur de température.

### 3.4.3 Résultats de l'analyse microélémentaire (3)

L'analyse microélémentaire du composé **3** de formule brute  $C_6O_{12}CrSrAg_{0,5}K_{0,5}$  ( $M = 479,39$  g/mol) obtenue a donné les résultats consignés dans le Tableau XXI.

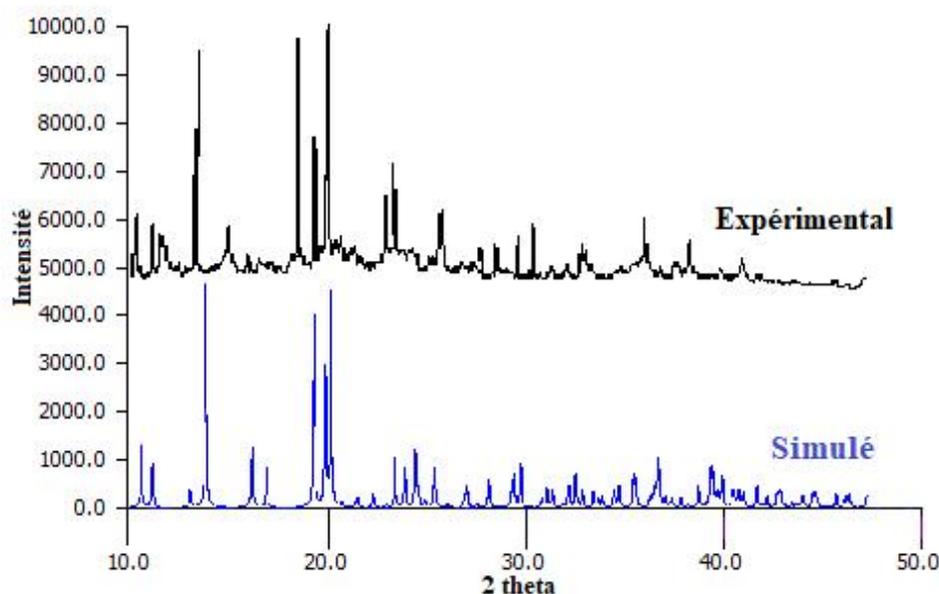
**Tableau XXI** : Pourcentages massiques des éléments C et H dans le composé **3**

Eléments	C	H
Pourcentages théoriques (%)	15,02	0,00
Pourcentages expérimentaux (%)	14,98	0,00

Les résultats de ce tableau montrent que les pourcentages théoriques et expérimentaux de l'élément carbone sont similaires. Par contre, les atomes d'hydrogènes ne figurent pas dans le composé **3**. Cela est confirmé par le résultat du calcul du pourcentage théorique et expérimental. Ainsi, l'analyse microélémentaire confirme la formule brute révélée par la structure cristalline déterminée par les rayons-X sur monocristal. Donc le monocristal utilisé pour effectuer cette analyse est bel et bien représentatif de l'ensemble des cristaux obtenus.

### 3.4.4 Résultats de l'analyse de diffraction des rayons-X sur poudre (3)

L'analyse de diffraction des rayons-x sur poudre du composé **3** a permis d'obtenir le résultat présenté à la Figure 69.



**Figure 69** : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP du composé **3**.

L'analyse de diffraction des rayons X sur poudre (PXR) du composé **3** a été effectuée à température ambiante. La superposition des phases cristallines du résultat expérimental et simulé sont étant semblables, montre que le composé obtenu est pur.

### 3.4.5 Résultat de la mesure conductimétrique (3)

Le Tableau XXII présente le résultat de mesure de la conductivité électrique du composé **3** avec pour concentration  $C = 4.034 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , de masse 0.1 g et de volume 40 mL.

**Tableau XXII** : Conductivité électrique du composé **3**

Echantillon	Conductivité électrique $\sigma = KL (\mu\text{s.cm}^{-1})$	Conductance molaire $\Lambda_m (\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Nombre d'ions probables
$\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	880	421	4

Il ressort de ce tableau que la valeur de la conductance molaire du composé **3** est de  $421 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . En comparant ce résultat au Tableau VII de référence évoqué dans le cas du composé **1**, mettant en relation les valeurs de la conductance molaire  $\Lambda_m$  avec le nombre d'ions dans une solution aqueuse à  $25^\circ\text{C}$  [144], on comprend que le matériau synthétisé est ionique en solution.

Ce résultat révèle que le matériau obtenu comporte quatre (04) ions, à savoir : une entité anionique tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et trois cations compensateurs  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ag}^+$ . Ce résultat est en harmonie avec celui révélé par l'analyse de la diffraction des rayons-x sur monocristal.

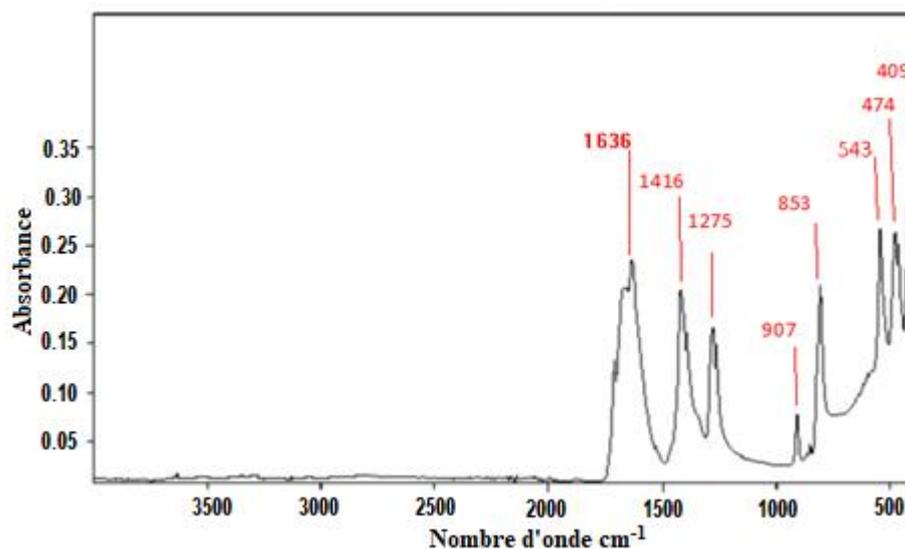
### 3.4.6 Spectre infrarouge (3)

Les principales bandes d'absorption extraites du spectre infrarouge du composé **3** sont présentées dans le Tableau XXIII ainsi que leurs interprétations respectives.

**Tableau XXIII:** Principales bandes d'absorption IR du composé **3**.

<b>Bandes (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	1636	1416	1275	853	543	474	409
<b>Identification</b>	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{K}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Cr}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Sr}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Ag}-\text{O}}$

Le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon du composé (**3**) est présenté à la Figure 70.



**Figure 70:** Spectre infrarouge du composé **3**

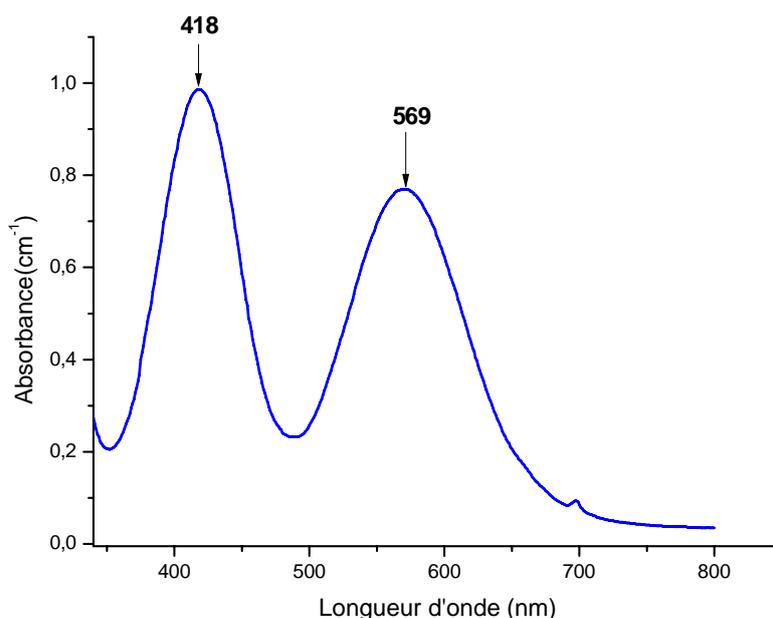
La bande d'absorption observée autour de  $1636 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration de valence  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  des fonctions carboxyles. Les bandes autour de  $1416$  et  $1275 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuables aux fréquences de vibration des liaisons  $\text{C}-\text{C}$  et  $\text{C}-\text{O}$  du ligand oxalato(2-) [142].

Entre 900 et 800  $\text{cm}^{-1}$ , l'on note une fine bande caractéristique des vibrations d'élongation symétrique des groupements  $\text{COO}^-$  [142]. Les quatre bandes d'absorption autour de 853, 543, 475 et 409  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence métal-oxygène à savoir : K-O, Cr-O, Sr-O et Ag-O respectivement [143].

Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle reconstituent ainsi les liaisons C=O, C-C, C-O, Sr-O, Cr-O, K-O et Ag-O en présence dans le matériau «  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{crox}$  ». Donc marquent la présence du ligand oxalato(2-) et l'insertion de l'ion potassium dans le milieu à travers les vibrations de type K-O, contrairement au composé **1** et **2** où nous avons plutôt les squelettes du matériaux «  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}\text{Crox}$  » et «  $\text{SrAgcrox}$  » respectivement.

### 3.4.7 Spectre électronique ultraviolet-visible (3)

Le spectre d'absorption électronique enregistré sur un échantillon du **3** est illustré par la figure 71.

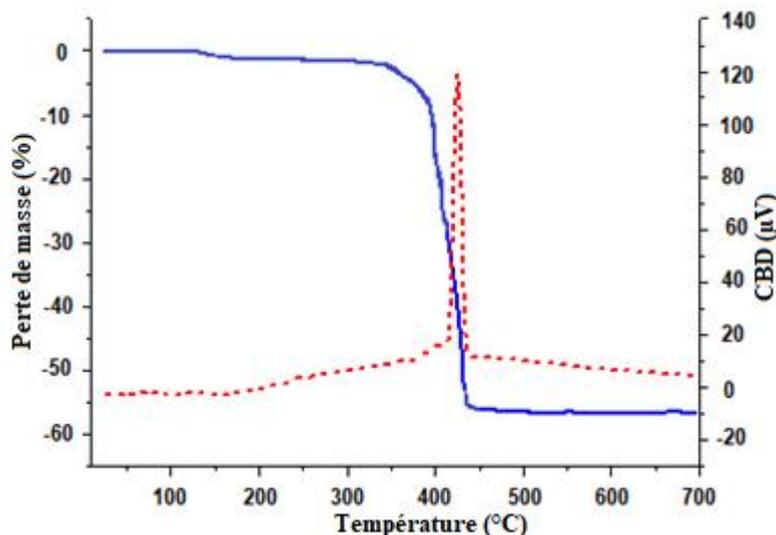


**Figure 71** : Spectre ultraviolet-visible du composé **3**.

Ce spectre met en exergue deux bandes d'absorption respectivement à 418 ( $23923 \text{ cm}^{-1}$ ) et 569 nm ( $17574 \text{ cm}^{-1}$ ), caractéristiques des ions chrome(III) dans un environnement octaédrique. Elles représentent respectivement les transitions  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  et  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ . Comme on devrait s'y attendre, ces bandes d'absorption sont similaires à celles du composé **1** et **2**.

### 3.4.8 Résultats de l'analyse thermique (3)

La stabilité thermique du composé **3** a été examinée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie à balayage différentiel (CBD) dans une atmosphère d'air (O<sub>2</sub>), avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup> et dans un domaine de températures allant de 25 à 700 °C. La courbe en bleu est celle de l'ATG et la courbe en rouge est celle la CBD. La Figure 72 présente les courbes issues de ces différentes analyses.



**Figure 72** : Thermogrammes du composé **SrK<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (3)**

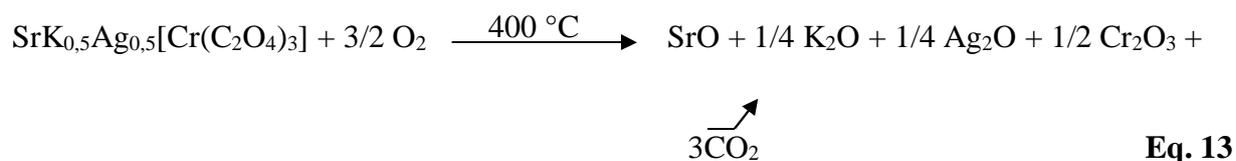
L'examen de cette courbe présente un grand accident thermique lors de décomposition du matériau **SrK<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (3)**. L'analyse de ces thermogrammes montre un palier de perte de masse qui survient entre 350 °C et 450 °C avec un pourcentage de 55,4 % expérimentalement. Le fait qu'on n'observe pas de perte de masse jusqu'à 250 °C confirme l'absence des molécules d'eau dans la structure du composé **3**.

Le Tableau XXIV présente la perte de masse expérimentale et théorique ainsi que l'intervalle de température correspondante.

**Tableau XXIV** : Interprétation de la perte de masse observée au cours de l'analyse thermique du composé **(3)**.

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
250-450 °C	265,58 (55,4 %)	264,14 (55,1 %)	Départ de : 6 CO <sub>2</sub>

L'étape de décomposition thermique de ce composé (**3**) est décrite par l'équation Eq. 13.



La perte de masse unique de 55,4 % expérimental (55,1 % théorique) est associée à un effet exothermique qui s'est produit entre 350 et 450 °C, correspondant à la décomposition de la structure du composé **3**. Le résidu final est un mélange de chrome(III) oxyde (1/2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'argent(I) oxyde (1/4 Ag<sub>2</sub>O), de strontium(II) oxyde (SrO) et du potassium(I) oxyde (1/4 K<sub>2</sub>O) [27, 53, 151, 152], donnant une masse expérimentale restante de 213,81 g en conformité avec la masse théorique restante qui est de 212,37 g.

L'étude thermique de ce composé **3** montre qu'il commence à se décomposer graduellement à partir de 350 °C, preuve de sa bonne stabilité.

### 3.4.9 Structure cristalline (**3**)

La structure cristalline du composé **SrK<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (**3**) a été obtenue grâce à la diffraction des rayons X sur monocristal. Ses données cristallographiques ont été collectées à la température T = 293(2) K. Le Tableau XXV résume ces données cristallographiques et l'affinement de la structure.**

**Tableau XXV:** Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure du composé (**3**).

Formule brute	C <sub>6</sub> Ag <sub>0,5</sub> CrK <sub>0,5</sub> O <sub>12</sub> Sr
Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	479,39
Température [K]	293(2)
Taille du cristal étudié [mm <sup>3</sup> ]	0,09 x 0,10 x 0,17
Longueur d'onde utilisée [Å]	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Fdd2</i> (43)
<i>a</i> / Å	36,092(3)

$b / \text{\AA}$	14,225(2)
$c / \text{\AA}$	11,0832(10)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	5690,2(11)
$Z$	16
Densité calculée [ $\text{Mg}/\text{m}^{-3}$ ]	5,383
Theta ( $^\circ$ )	2,880 – 33,679
$F(000)$	3622
Indices limites	$-55 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 21$ $-16 \leq l \leq 12$
Nombre de réflexions collectées	3832
Nombre de réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}}$ )	2395 [0,0682]
Méthode d'affinement	Moindre carré sur $F^2$
Données/contraintes/paramètres	3832/ 2 / 215
Goodness-du-fit sur $F^2$	1,226
Indices finaux $R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0830$ , $wR2 = 0,1983$
Indices R (toutes les données)	$R1 = 0,1284$ , $wR2 = 1,225$
Densité électronique résiduelle ( $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	1,951 et -1,274
Paramètre de flack	0,39(2)

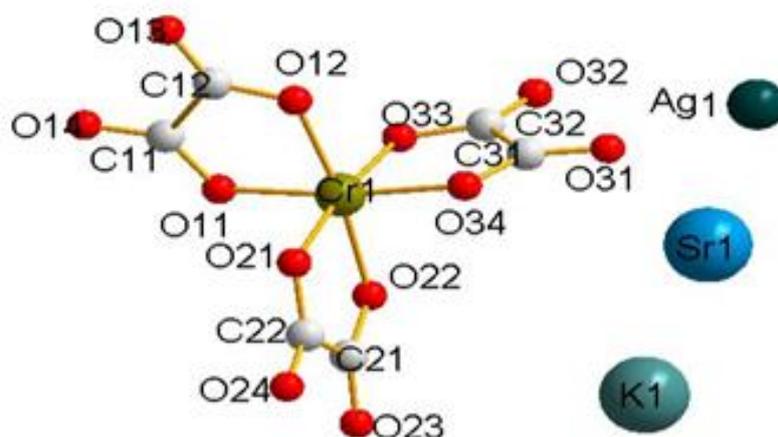
Le monocristal utilisé pour obtenir la structure cristalline du composé (**3**) est de dimensions  $0,09 \times 0,10 \times 0,17 \text{mm}^3$ . On observe que sur 3832 réflexions totales collectées, seules 2395 ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure, ce qui a permis d'obtenir un indice final R ( $R1 = 0,0830$ ,  $wR2 = 0,1983$ ).

La fiabilité de l'affinement (Goodness of fit) est de 1,226 ; valeur qui confirme la bonne résolution structurale obtenue.

La formule brute du composé (**3**) est  $\text{C}_6\text{Ag}_{0,5}\text{CrK}_{0,5}\text{O}_{12}\text{Sr}$  et sa masse molaire est de 479,39 g/mol. Il cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $Fdd2$ . Ses paramètres de

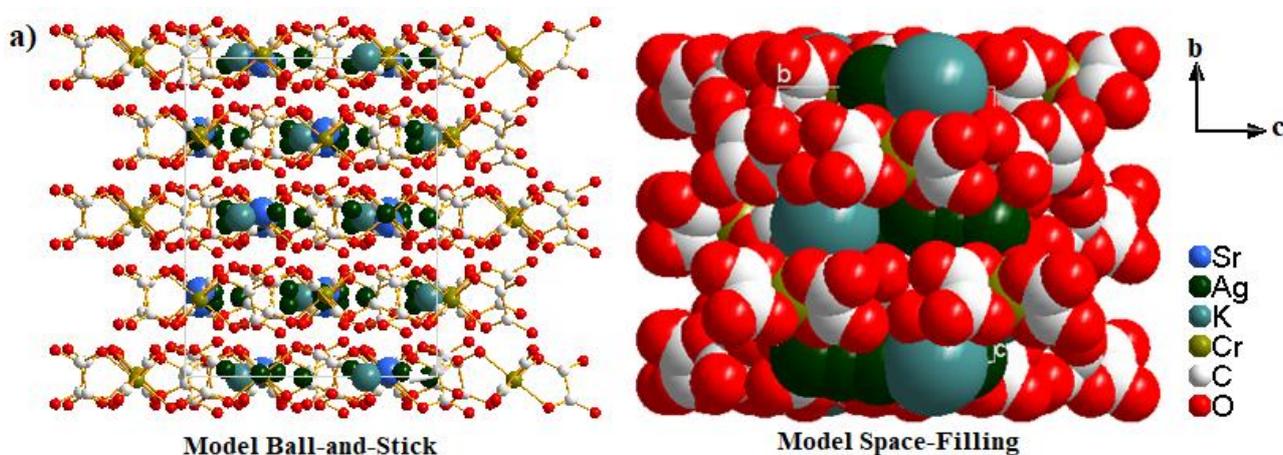
maille sont :  $a = 36,092(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,225(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,0832(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 16$  et  $V = 5690,2(11) \text{ \AA}^3$ .

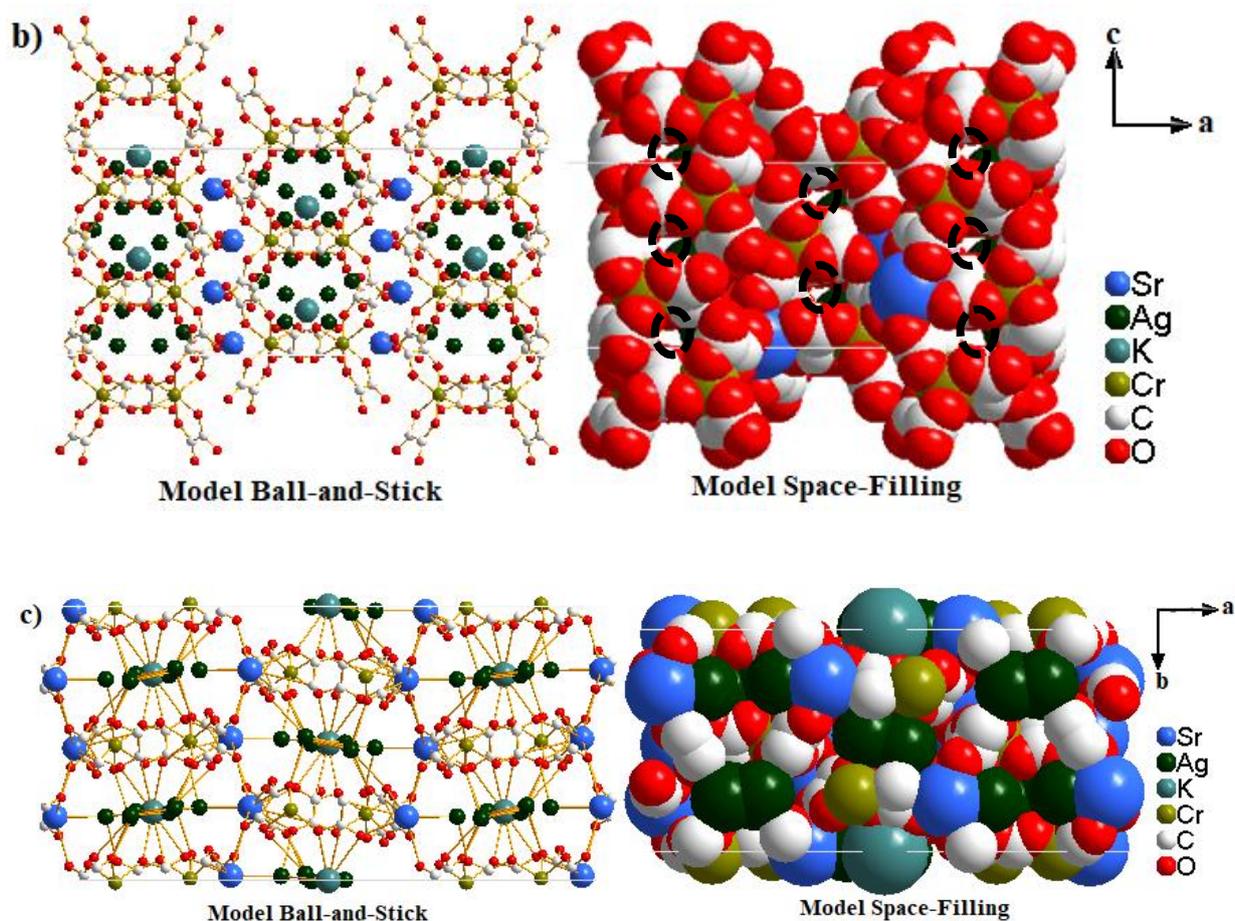
L'ensemble de ces données cristallographiques renvoie pour les différents éléments constitutifs du composé (3) dont l'unité asymétrique est présentée à la Figure 73.



**Figure 73** : Unité asymétrique du composé  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (3).

Cette image montre que le composé formé ne possède pas de molécules d'eau. Il est constitué d'une brique anionique oxalatochrome(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et des cations  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ag}^+$ . Les mailles élémentaires projetées suivant les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  constituées de ces éléments sont présentées à la Figure 74.

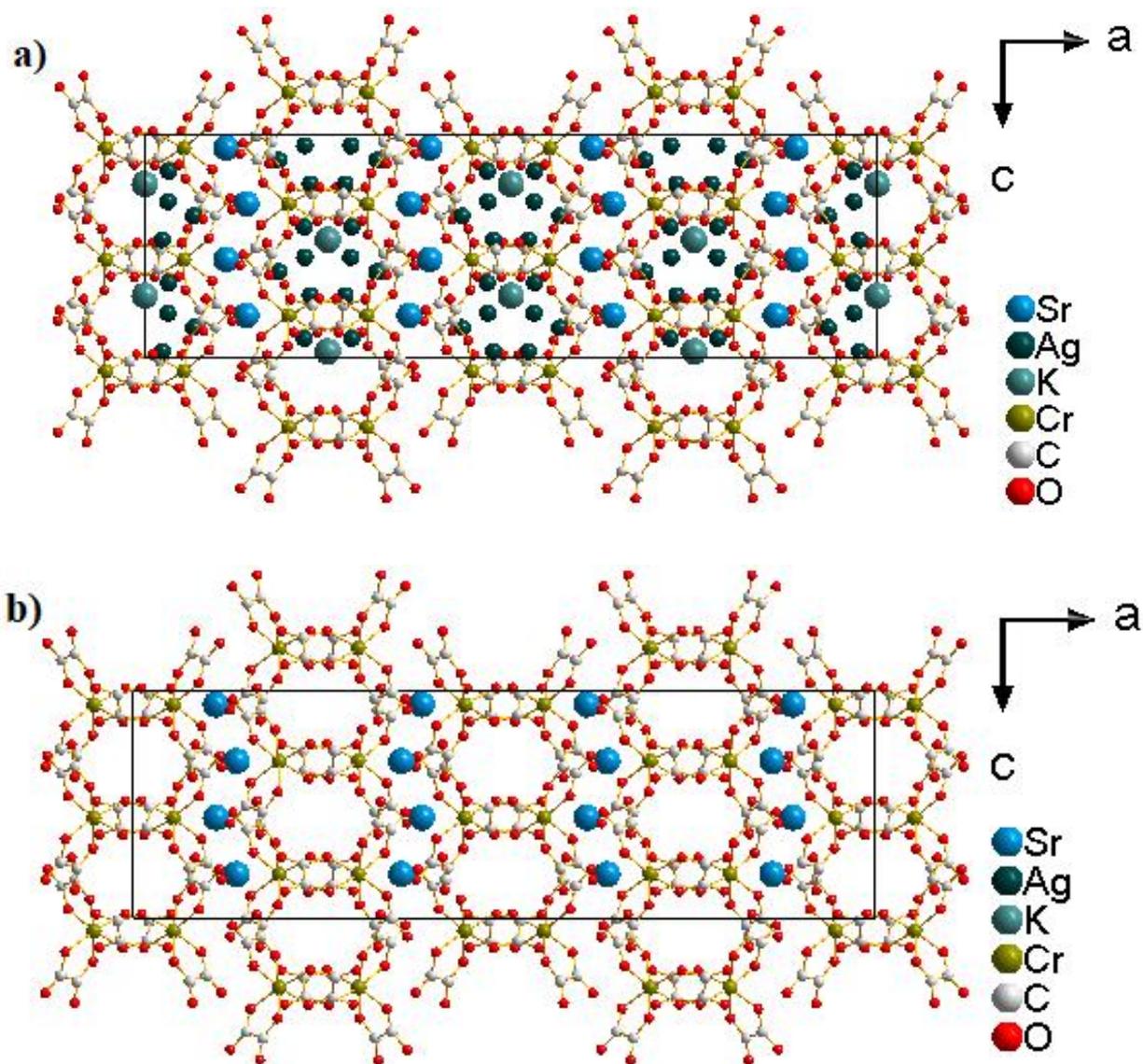




**Figure 74** : Maille élémentaire du composé **3** suivant respectivement les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

A l'observation de ces images a, b et c, il est sans doute clair que les canaux présents dans la structure du composé **3** sont suivant l'axe cristallographique  $b$  (image 74 b). L'image représentée selon le model Space-Filling (74 b) nous présente ces vides encerclés en noir, absents dans les images 74 a et 74 c.

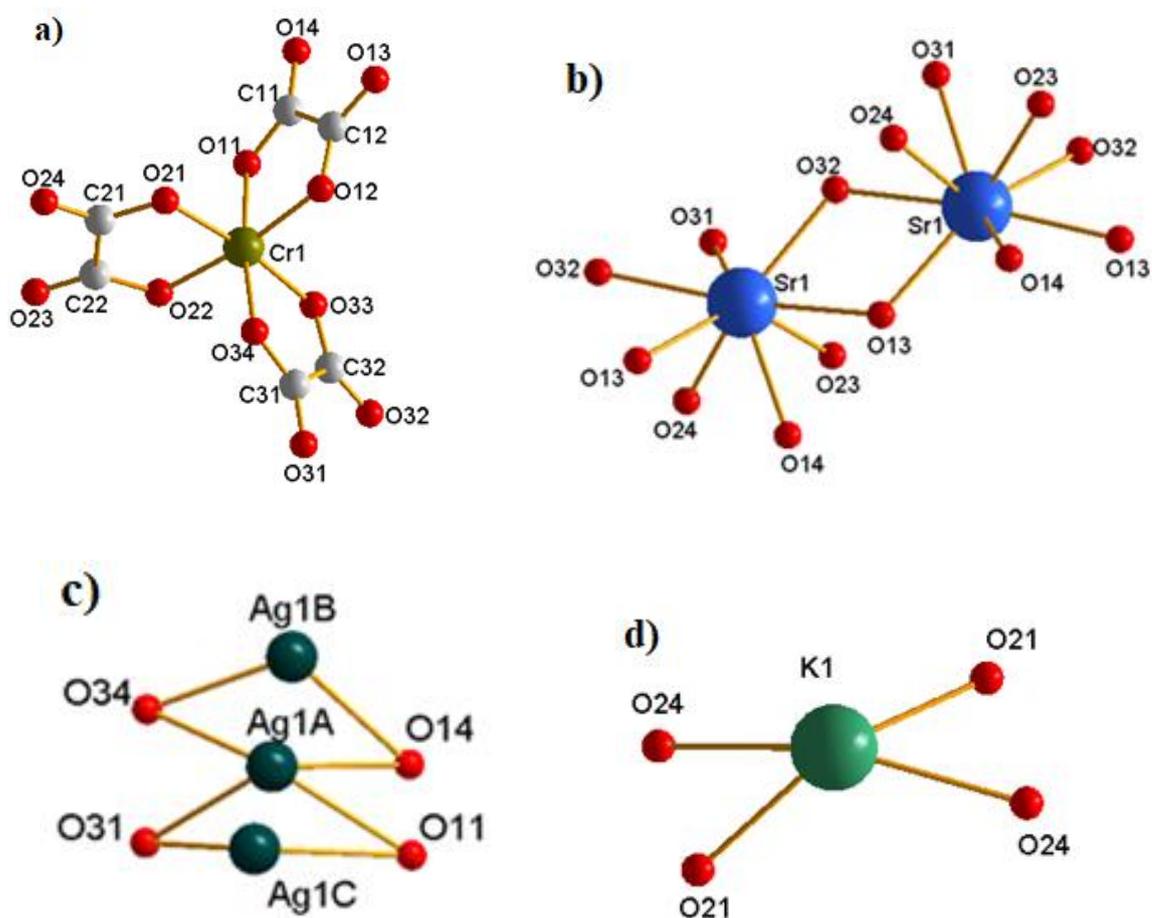
La Figure 75 ressort clairement cette maille élémentaire montrant les canaux qui sont parallèle à l'axe cristallographique  $b$ .



**Figure 75** : Maille élémentaire du composé **3** constitués des cations Sr<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> dans les canaux (a) et avec les canaux vides (b) suivant l'axe cristallographique *b*.

Le composé (**3**) est un polymère de coordination non-moléculaire et nanocanalisée. il est constitué de grilles anioniques  $[Ag_{0,5}Cr(C_2O_4)_3]^{2,5-}$ . Cette grille présente un déficit en ion argent  $x= 2,5$ , qui est compensé par un équivalent d'association d'ions ( $1 Sr^{2+} + 0,5K^+$ ). La brique anionique Trisoxalatochromate(III) qui forme les canaux se présentent sous forme de nids d'abeilles. Les atomes de strontium sont situés entre les murs qui délimitent les canaux. A l'intérieur de ces canaux, logent les ions Ag<sup>+</sup> et k<sup>+</sup> (Figure 75 a). Ces canaux sont parallèles à l'axe cristallographique *b* et de diamètre d'environ 6,7 Å. La Figure (75 b) montre clairement la forme de ces canaux lorsqu'ils sont dépourvus des cations Sr<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup>. La structure de ce composé montre que c'est un polymère tridimensionnel (3D), formé par l'interconnexion chimique des centres métalliques (Cr, Sr et Ag) à travers les atomes d'oxygènes des oxalates via les liaisons

métal-ligands. La Figure 76 présente les différents modes de coordination de ces centres métalliques.



**Figure 76:** Environnements géométriques des centres métalliques Cr1 (a), Sr1 (b), Ag1 (c) et K1 (d) dans le composé **3**.

Le métal central Cr<sup>III</sup> (figure 76 a) de l'anion complexe est coordonné par six atomes d'oxygènes (O11, O12, O21, O22, O33, O34) provenant de trois ligands oxalato(2-) chélatant dans une sphère de coordination octaédrique légèrement déformée (2 + 2 + 2). Les paramètres structuraux au sein des ions [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> en ce qui concerne leur géométrie, les longueurs de liaison (Tableau XXVI) et les angles de liaison (Tableau XXVII), sont similaires à ceux trouvés dans le composé **1** et **2**.

Le centre métallique Sr1 (figure 76 b) a une coordinence égale à huit, étant lié de manière monodenté aux atomes d'oxygène (O13, O13i, O14, O23, O24, O31, O32, O32i) des ligands oxalato(2-). On observe un pseudo-dimère formé par deux atomes de strontium Sr<sup>2+</sup> qui sont

voisins. Ce dimère avec ses deux sites Sr peut être visualisé de manière adéquate comme l'association de deux monomères asymétriques non identiques, raison pour laquelle il est surnommé "pseudo-dimère". Ce qui fait penser que le composé **3** ne possède pas de centre de symétrie. Les longueurs des liaisons Sr–O vont de 2,632 (10) à 2,726 (9) Å (Tableau XXVI) et les angles O–Sr–O de 62,8 (3) à 134,5 (3) ° (Tableau XXVII).

Le centre métallique Ag1 occupe trois positions Ag1A, Ag1B et Ag1C (Figure 76 c). Ag1A est tétracoordiné à quatre atomes d'oxygènes d'oxalate (O11, O14, O31, O34) avec des longueurs de liaison Ag–O allant de 2,71 (3) à 2,96 (3) Å. Ag1B et Ag1C sont liés à deux atomes d'oxygènes d'oxalate (O14, O34) et (O11, O31) respectivement. Cette occupation d'un même atome à des sites différents s'expliquent par sa nature désordonnée.

Le centre métallique K1 (Figure 76 d) est tétracoordiné par quatre atomes d'oxalate (O21, O21i, O24, O24i) avec des distances de liaison K1–O21 = 2,792 (10) Å et K1–O21 = 3,019 (10) Å.

Les paramètres géométriques (longueurs des liaisons et valeurs des angles) du composé **3** sont regroupés dans les Tableaux XXVI et XXVII respectivement.

**Tableau XXVI** : Quelques valeurs de longueurs des liaisons des centres métalliques dans le composé (**3**).

Atomes 1,2	d 1,2[Å]	Atomes 1,2	d 1,2[Å]
Cr1–O11 <sup>x</sup>	1.952(9)	Sr1–O13	2.672(10)
Cr1–O33	1.966(10)	Sr1–O32	2.726(9)
Cr1–O34	1.972(10)	K1–O21	2.792(10)
Cr1–O21 <sup>xi</sup>	1.978(10)	K1–O24	3.019(10)
Cr1–O22 <sup>xi</sup>	1.979(10)	Ag1A–O11	2.77(3)
Cr1–O12 <sup>xii</sup>	1.981(10)	Ag1A–O14	2.90(3)
Sr1–O23	2.632(10)	Ag1A–O31	2.96(3)
Sr1–O31	2.640(12)	Ag1A–O34	2.82(3)
Sr1–O14	2.641(11)	Ag1B–O14	2.96(3)
Sr1–O24	2.667(9)	Ag1C–O11	2.71(3)

**Tableau XXVII** : Quelques valeurs des angles sélectionnées dans le composé **3**.

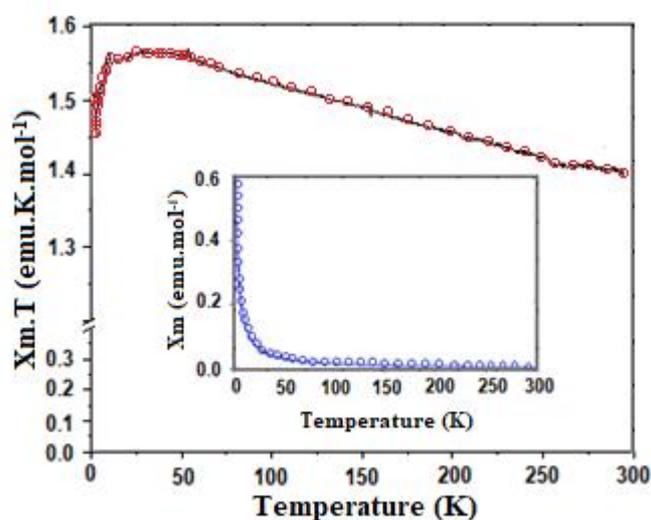
Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3[°]	Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3[°]
O11 <sup>x</sup> -Cr1-O33	92.7(4)	O13-Sr1-O32	62.4(3)
O33-Cr1-O22 <sup>xi</sup>	90.4(4)	O23-Sr1-O32	120.9(3)
O33-Cr1-O34	82.4(4)	O21-K1-O24	44.3(3)
O11 <sup>x</sup> -Cr1-O21 <sup>xi</sup>	92.2(5)	O21-K1-O24 <sup>v</sup>	120.1(3)
O11 <sup>x</sup> -Cr1-O22 <sup>xi</sup>	92.6(4)	O11-Ag1A-O31	110.2(3)
O22 <sup>xi</sup> -Cr1-O12 <sup>xii</sup>	172.2(4)	O14-Ag1A-O11	46.4(3)
O23-Sr1-O31	70.1(4)	O34-Ag1A-O31	45.4(3)
O31-Sr1-O24	68.8(3)	O14-Ag1A-O34	103.4(3)
O14-Sr1-O13	73.0(3)	O14-Ag1B-O34	101.6(7)
O14-Sr1-O24	70.9(3)	O11-Ag1C-O31	115.5(8)

Codes de symétrie :

(ii) -x, -y, z; (x) x, y, 1+z; ; (v) -x, 1-y, z; (xi) -x, 1/2-y, 1/2+z; (xii) 1/4-x, -1/4+y, 3/4+z

### 3.4.10 Comportement magnétique (3)

La Figure 77 est le résultat de l'étude du comportement magnétique du composé (**3**), qui met en exergue une superposition de la représentation des courbes  $X_m T$  et de la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  représentées en fonction d'une variation de température allant de 2–300 K à 0,1 T.

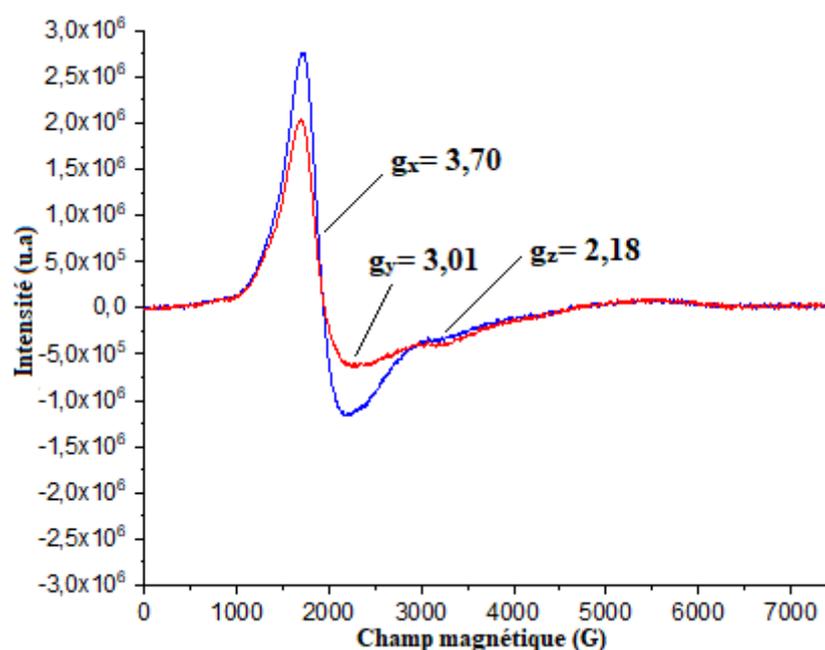


**Figure 77** : Superposition des courbes  $X_m T$  et  $X_m$  en fonction de T du composé (**3**)

Le comportement magnétique du composé **3** est similaire à celui du composé **2**. Les courbes  $X_m T$  et de la susceptibilité magnétique  $X_m$  se comportent pareillement comme dans le composé **2**. Donc, le composé **3** est antiferromagnétique.

### 3.4.11 Résultat de la résonance paramagnétique électronique (3)

La Figure 78 montre l'allure de la courbe de la résonance paramagnétique électronique du composé **3** mesurée à la température ambiante.



**Figure 78** : Spectre RPE du composé (**3**) en fonction de la température.

L'allure de la courbe de résonance paramagnétique électronique du composé **3** est similaire à celle du composé **1** et **2**. Mais on relève trois valeurs du facteur g ( $g_x=3,70$ ;  $g_y=3,01$  et  $g_z=2,18$ ). Cela signifie que le composé **3** est anisotrope, car il a cette capacité optique, physique et mécaniques qui varient selon une direction précise. Ces trois valeurs propres du facteur g indiquent une distorsion octaédrique.

### 3.4.12 Discussion sur le composé (3)

Le nouveau composé  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**3**) a une structure nanocanalisée et polymérisée où les différents constituants sont liés par des liaisons non-covalentes fortes dans

un réseau tridimensionnel. La polymérisation a lieu en son sein par le biais des liaisons de coordination. Ce composé présente la valeur la plus élevée de déficit en argent ( $x = 2,5$ ) connue à ce jour pour les sels d'oxalatochromate(III) déficitaires en ions argent à structures nanocanalises [21-27]. Notons qu'aucun composé de cette famille de polymères de coordination nanocanalises n'a été obtenu avec un groupe d'espace  $Fdd2$  et un système orthorhombique.

À la lumière de la structure nanocanalisee et déficitaire en ions  $Ag^+$ ,  $SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$ , nos recherches futures pourraient davantage viser l'obtention de matériaux avec un déficit plus élevé en ions  $Ag^+$  afin de voir si effectivement, l'argent a une influence significative sur l'architecture structurale de ces familles de composés.

### 3.5 Conclusion

Avant le début de ce travail de recherche sur les polymères de coordination non-moléculaire oxalatochromate(III) déficitaire en ions argent, l'unique membre de cette famille de composé qui présentait la plus grande valeur de déficit en ion  $Ag^+$  était le  $Ba_{0,50}[Ag_2Cr(ox)_3] \cdot 5H_2O$ , obtenu par Eboga et collaborateurs en 2016 [26]. Dans ce composé, il se dégage une grille réticulaire  $[Ag_2Cr(C_2O_4)_3]^-$  où la charge déficitaire est ( $x = 1$ ). Dans le souci d'agrandir ce déficit de charge négative en ion argent, nous avons cherché les voies et moyens adéquates afin de fabriquer de nouveaux membres de cette famille de composé de formulation générale  $Sr_xK_yAg_{3-(2x+y)}[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  avec ( $x = 0,75$  et  $1$  ;  $y = 0$  et  $0,5$  ;  $n$  le nombre de molécules d'eau de cristallisation).

Les composés cibles  $Sr_{0,75}Ag_{1,5}[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  (**1**),  $SrAg[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$  (**2**) et  $SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$  (**3**) obtenus dans le cadre de ce travail, viennent combler nos attentes. On note des proportions élevées de déficit en ion  $Ag^+$ , notamment de 1,5 ; 2,0 et 2,5 respectivement. Ainsi, l'hypothèse de cette recherche est bel et bien vérifiée.

## Conclusion générale et perspectives

## *Conclusion générale et perspectives*

Le présent travail de thèse qui s'inscrit dans la thématique "*conception et développement de nouveaux polymères de coordination non-moléculaires nanocanalés et déficitaires en ions argent*" avait pour objectif de synthétiser et caractériser par le biais d'un ligand polydentate et pontant à l'instar de l'anion versatile oxalate(2-), de nouvelles architectures structurales, avec les cations ou les molécules d'eau logés dans les canaux. Leur formule générale étant  $Sr_xK_yAg_{3-(2x+y)}[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  avec ( $x = 0,75$  et  $1$  ;  $y = 0$  et  $0,5$  ;  $n$  le nombre de molécules d'eau de cristallisation). Pour atteindre cet objectif, un processus en deux étapes a été envisagé:

a) Synthétiser le composé précurseur nanocanalé,  $Ag_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ , qui comporte une grille réticulaire anionique déficitaire en ions  $Ag^+$ ,  $[Ag_{3-x}Cr(C_2O_4)_3]^{x-}$ . Le déficit ( $x$ ) est compensé par un ou plusieurs cation(s) d'un élément alcalin ou alcalino-terreux, choisi à dessein et faisant partie du réseau nanocanalé ;

b) Utiliser ce précurseur pour obtenir les matériaux cibles ;

Les réactions ont eu lieu dans des conditions douces et en solution aqueuse. Les résultats suivants ont été obtenus :

Le premier composé a pour formule  $Sr_{0,75}Ag_{1,5}[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  (**1**). Sa structure cristalline met en évidence la grille anionique hôte  $[Ag_{1,5}Cr(C_2O_4)_3]^{1,5-}$  qui accuse un déficit de charge négative ( $x = 1,5$ ). Ce déficit est compensé par  $0,75$  ions  $Sr^{2+}$  pour former un réseau nanocanalé neutre. Cette neutralité du réseau impose que dans les canaux parallèles à l'axe cristallographique  $c$ , seules des espèces neutres existent : les molécules d'eau liées entre elles par des ponts hydrogènes  $H-O \cdots H$ .

Le second composé a pour formule  $SrAg[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$  (**2**). Il ressort de sa structure cristalline une grille anionique hôte  $[AgCr(C_2O_4)_3]^{2-}$ , avec un déficit ( $x = 2$ ) en ions  $Ag^+$ . Ce déficit de charge négative est compensé par un cation  $Sr^{2+}$ . Ce qui favorise la formation d'un réseau nanocanalé neutre, où l'on retrouve uniquement dans les canaux parallèle à l'axe cristallographique  $b$  les molécules d'eau liées entre elles par des ponts hydrogènes  $H-O \cdots H$ .

Le troisième composé obtenu dans le cadre de ce travail a pour formule  $SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$  (**3**). Sa structure cristalline met en exergue une grille réticulaire anionique de composition chimique  $[Ag_{0,5}Cr(C_2O_4)_3]^{2,5-}$ , avec un déficit en ions  $Ag^+$   $x = 2,5$ . Ce déficit de

charge est compensé par l'association d'un cation monovalent et d'un cation divalent ( $0.5 K^+ + Sr^{2+}$ ). Ce composé ne renferme aucune molécule d'eau dans ses canaux contrairement aux deux premiers composés (**1**) et (**2**) obtenus. Dans ses nanocanaux, on trouve plutôt les cations  $K^+$  et  $Ag^+$ . À notre connaissance, le déficit créé en ions  $Ag^+$  égal à 2,5 représente la plus grande proportion connue jusqu'à nos jours pour cette famille de composés. C'est un aspect fondamental qui mérite d'être relevé dans ce travail.

Les courbes d'analyse thermique de ces trois polymères de coordination non-moléculaires, montrent que les composés **1** et **2** sont stables jusqu'à 90 °C et le composé **3** est stable jusqu'à 250 °C. Les mesures de leur susceptibilité magnétique en fonction de la température ont révélé de faibles interactions antiferromagnétiques à très basses températures. L'étude de leur résonance paramagnétique électronique a confirmé l'état de spin  $S = 3/2$ , caractéristique des complexes de chrome(III).

Les trois nouveaux composés obtenus ont permis d'agrandir cette famille de polymères de coordination nanocanalés oxalatochrome(III) et déficitaires en ions argent d'une part et d'autres part offrirait de nombreuses perspectives au regard de la grille anionique hôte,  $[Ag_3 \cdot xCr(C_2O_4)_3]^{x-}$  hautement flexible, qui peut être varier différemment d'un système à un autre.

Nous envisageons dans le futur étendre cette famille de matériaux à chaîne variable Ag- $M^{III}$ -Oxalate (avec  $M^{III} = Al, Fe, Ru, Rh, etc$ ) en remplaçant les cations alcalino-terreux diamagnétiques dans ces composés par les cations des métaux de transitions paramagnétiques afin d'étudier les structures cristallines et les propriétés magnétiques exhibantes.

L'observation d'un éclat métallique très prononcé à la surface de ces cristaux laisserait présager une conductivité électrique considérable en leur sein. Ce qui ajoute une valeur supplémentaire à la recherche et au développement de cette catégorie de matériaux. Cette propriété fera l'objet d'une investigation future.

Plusieurs autres propriétés fondamentales de ces polymères de coordination peuvent encore être développées. Ainsi, l'étude des propriétés telles que la catalyse, le photochromisme, l'optique non-linéaire viendraient parfaitement enrichir ce travail. De plus, les oxydes de métaux de ces matériaux pourraient être d'un intérêt capital dans le domaine de l'imagerie médicale. En définitive, les perspectives de recherche à la suite des résultats obtenus dans ce travail sont immenses et les voies de leurs réalisations aussi multiples que diverses.

## Références bibliographiques

## ***Références bibliographiques***

- [1] Gaspar A. B., Ksenofontov V., Seredyuk M. and Gütllich P., "Multifunctionality in Spin Crossover Materials", *Coord. Chem. Rev.*, 249, 2661–2676, (2005).
- [2] Jeffrey R.L. and Yaghi O.M., "The Pervasive Chemistry of Metal Organic Frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1213–1214, (2009).
- [3] Coronado E., Forment A.A., Galán-Mascarós J.R., Giménez-Saiz C., Gómez-García C.J., Martínéz-Ferrero E., Nuez A. and Romero F.M., "Multifunctional Molecular Materials", *Solid State Sci.*, 5, 917–924, (2003).
- [4] Johannes A.A.W.E., Shengbin L., and Feyter S. D., "Molecular and Supramolecular Networks on Surfaces: From Two-Dimensional Crystal Engineering to Reactivity" *Angew. Chem. Int.*, 48, 7298 – 7332 (2009).
- [5] Clair S., Abel M., Porte L., "Mesoscopic Arrays from Supramolecular Self-Assembly", *Angew. Chem. Int.*, 49, 8237 –8239 (2010).
- [6] Huang Y.L., Chen W., Wee A.T.S., "Molecular Trapping on Two-Dimensional Binary Supramolecular Networks" *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 820–825 (2011).
- [7] Griessl S., Lackinger M., Edelwirth M., Hietschold M., Heckl W.M., "Self-Assembled Two-Dimensional Molecular Host-Guest Architectures From Trimesic Acid" *Single Mol.*, 3, 25–31, (2002).
- [8] Yaghi O. M., O’Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H. K., Eddaoudi M. and Kim J., "Reticular Synthesis and the Design of New Materials", *Nature*, 423, 705–714, (2003).
- [9] Duchamp D.J., Marsh R.E., "The Crystal Structure of Trimesic Acid (Benzene-1, 3, 5-tricarboxylic Acid)" *Acta Crystallogr. Sect. B*, 25, 5–19, (1969).
- [5] Lee M., Day P., Clegg W., Harrington R.W., Horton P.N., Bingham A., Hursthouse M.B. and McMilan P., "Multi-Layered Molecular Charge-Transfer Salts Containing Alkali Metal Ions", *J. Mater. Chem.*, 17, 3324–3329, (2007).

- [6] Sun D., Zhang N., Xu Q. J., Wei Z. H., Huang R. B. and Zheng L. S., "Assembly of 1D, 2D and 3D Silver(I) Coordination Polymers with Nitrilotriacetate and 2-Aminopyrimidyl Mixed Ligands", *Inorg. Chim. Acta*, 368, 67–73, (2011).
- [7] Zhao X., Ye X. P., Chang L. M., Wei Z. Q., Liu W. J., Yue S. T., Liu Y. L., Mo H. H. and Cai Y. P., "Two Novel 3D Microporous Heterometallic 3d–4f Coordination Frameworks with Unique (7, 8)-Connected Topology: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties", *Inorg. Chem. Commun.*, 16, 95–99, (2012).
- [8] Faulmann C., Szilagyi P.A., Kane J., Chahine J. and Valade L., "Polymorphism and its Effect on the Magnetic Behavior of the [Fe(sal<sub>2</sub>-trien)][Ni(dmit)<sub>2</sub>] Spin-Crossover", *New J. Chem.*, 33, 1268–1276, (2009).
- [9] Rao C.N.R., Natarajan S. and Vaidhyanathan R., "Metal Carboxylates with Open Architectures", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1466–1496, (2004).
- [10] Toma L.M., Lescouëzec R., Pasàn J., Ruiz P.C., Vaissermann J., Cano J., Carrasco R., Wernsdorfer W., Lloret F. and Julve M., "[Fe(bpym)(CN)<sub>4</sub>]: A New Building Block for Designing Single-Chain Magnets", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4842–4853, (2006).
- [11] Clérac R., Miyasaka H., Yamashita M. and Coulon C., "Evidence for Single-Chain Magnet Behavior in a Mn<sup>III</sup>-Ni<sup>II</sup> Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12837–2844, (2002).
- [12] Yaghi O.M., Li H., Davis C., Richardson D. and Groy T.L., "Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids", *Acc. Chem. Res.*, 31, 474–484, (1998).
- [13] Constable E.C., "Silver Coordination Polymers-From Simple Complexes to Functional Networks", *Aust. J. Chem.*, 59, 1–2, (2006).
- [14] Decurtins S., Schmalle H. W., Oswald H. R., Linden A., Ensling J., Gütlich P. and Hauser A., "A Polymeric Two-dimensional Mixed-metal Network. Crystal Structure

- and Magnetic Properties of  $\{[P(Ph)_4][MnCr(ox)_3]\}$ ", *Inorg. Chim. Acta.*, 216, 65–73, (1994).
- [15] Kahn, O. and Jay-Martinez, C., "Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices", *Science*, 279, 44–48, (1998).
- [16] Hao Z. M., Li S. L. and Zhang X. M., "Spin Canting in a Novel (3,4)-Connected Mixed-valence Cobalt Coordination Polymer Based on Oxalates and  $[Co(Hbiim)_3]$  ( $H_2biim = 2,2'$ -Biimidazole) Building Blocks", *Inorg. Chem. Commun.*, 13, 1100–1102, (2010)
- [17] Muziol T. M., Wrzeszcz G. and Chrzaszcz L., "Hydrogen Bond and  $\pi$  Stacking Assisted Formation of Tris(Oxalato)Ferrate(III) Based Crystals of Heteronuclear Compounds", *Polyhedron*, 30, 169–177, (2011).
- [18] Nenwa J., Kaboré I., Mbiangué Y.A., Djonwouo P.L. and Ndifon P.T., "A Chiral Three Dimensional Potassium(I)/Strontium(II)/Chromium(III) Oxalato-Bridged Coordination Polymer: Synthesis, Characterization and Thermal Analysis", *Cryst. Struct. Th. and Appl.*, 3, 67–75, (2014).
- [19] Houga M. M. N., Capet F., Nenwa J., Gouet B. and Foulon M., "Crystal Structure of Tris[4-(Dimethylamino)Pyridinium]Tris(Oxalato- $\kappa^2O,O'$ )Chromate(III)Tetrahydrate", *Acta Cryst.*, E71, 1408–1410, (2015).
- [20] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Evina N. G., Mbomécallé I. M., Hey-Hawkins E., Lönnecke P. and Majoumo F., "Unusual Aquation of  $Ba^{2+}$  Ions in the Solid State Synthesis and X-ray Structural and Spectroscopic Characterization of the Novel Polymeric Complex Salt of Empirical Formula  $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Cr(ox)_3]_4\} \cdot 7H_2O$  (ox = Oxalate Dianion)", *Dalton Trans.*, 2117–2118, (2003).
- [21] Dean P. A. W., Craig D., Dance I., Russell V. and Scudder M., "A Variable Ag–Cr–Oxalate Channel Lattice:  $[M_xAg_{0.5-x}(H_2O)_3]@[Ag_{2.5}Cr(C_2O_4)_3]$ ,  $M = K, Cs, Ag$ ", *Inorg. Chem.*, 43, 443–449, (2004).

- [22] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Gouet B., Majoumo-Mbé F., Hey-Hawkins E. and Lönnecke P., "Water-filled pseudo-nanotubes  $\text{Ag}_{11.60}\text{H}_{0.40}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ : synthesis, characterization and X-ray structure", *Inorg. Chim. Acta*, 362, 1–4, (2009).
- [23] Bélombé M. M., Nenwa J., Tene O. T. and Fokwa B. P. T., "Synthesis, X-ray Structure and Thermal Behavior of Isomorphous Silver-Deficient Channel Lattice Frameworks with General Formula  $[(\text{Ag}_{0.25}/\text{M}_{0.25})(\text{H}_2\text{O})]@[\text{Ag}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$ )", *Glob. J. Inorg. Chem.*, 1, 34–41, (2010).
- [24] Nenwa J., Gouet Bebga., Djonwouo P. L. and Fokwa B. P. T., "Synthesis, X-ray Structure and Spectroscopic Characterization of the Non-stoichiometric Nanostructured Silver Salt Hosting Water-guest Molecules:  $\text{K}_{0.7}\text{Ag}_{2.3}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Res. J. Chem. Environ.*, 16(4), 111–115, (2012).
- [25] Gouet B., Signé M., Nenwa J., and Fokwa B. P. T., "Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of an Oxalato-Bridged Silver-Deficient Chromium(III) Salt with Water-Filled Nanochannels:  $\text{Ag}_{0.26}\text{K}_{0.24}[\text{Ag}_{2.5}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Res. J. Chem. Environ.*, 17(10), 57–63, (2013).
- [26] Tanke C.E., Ndosiri B.N., Mbiangué Y.A., Bebga G. and Nenwa J., "Synthesis, Characterization and X-Ray Structure of a Ba(II)/Ag(I)/Cr(III)-Oxalate Salt with Water-Filled Nanochannels", *Am. J. of Anal. Chem.*, 7, 99–106, (2016).
- [27] Eboga C.T., Bebga G., Mbiangué Y. A., Nfor E.N., Djonwouo, P. L., Bélombé M. M. and Nenwa J., "Anionic Nanochanneled Silver-Deficient Oxalatochromate(III) Complex with Hydroxonium as Counter Ion: Synthesis, Characterization and Crystal Structure", *Open J. of Inorg. Chem.*, 7, 75–87, (2017).
- [28] Bailar J.C.J., "Preparative Inorganic Reactions", *Interscience, New-York*, 1, 1–25, (1964).
- [29] Jenkins A.D., Kratochvil P., Stepto R.F.T. and Suter U.W., "Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996)", *Pure Appl. Chem.*, 68, 2287–2311, (1996).

- [30] Desiraju G.R., "Crystal Engineering. The Design of Organic Solids". *Elsevier*, 1–312, (1989).
- [31] Desiraju G.R., "Crystal Engineering: A Holistic View", *Angew. Chem. Int.*, 46, 8342–8356, (2007).
- [32] Desiraju G.R., "Supramolecular Synthons in Crystal Engineering: A New Organic Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2311–2327, (1995).
- [33] Marvel C.S., "The Place of Polymers in Beginning Organic Chemistry", *J. Chem. Educ.*, 42, 3–4, (1965).
- [34] Yaghi O.M., O’Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M. and Kim J., "Reticular Synthesis and the Design of New Materials", *Nature*, 423, 705–714, (2003).
- [35] Katharina M.F., "Coordination Polymer Networks With s-block Metal Ions", *Coord. Chem. Rev.*, 252, 856–885, (2008).
- [36] Zhou H.C., Long J R. and Yaghi O.M., "Introduction to Metal–Organic Frameworks", *Chem. Rev.*, 112, 673–674, (2012).
- [37] Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Martinez J.G., Kitagawa S., Öhrström.L., O’Keeffe M., Suh M.P. and Reedijk J., "Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines", *CrystEngComm.*, 14, 3001–3004, (2012).
- [38] Janiak C., "Engineering Coordination Polymers Towards Applications", *Dalton Trans.*, 14, 2781–2804, (2003).
- [39] Robin A.Y. and Fromm K.M., "Coordination Polymer Networks with O- and N-donors : What they are, why and how they are Made", *Coord. Chem. Rev.*, 250, 2127–2157, (2006).
- [40] Férey G., "Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future", *Chem. Soc. Rev.*, 37, 191–214, (2008).

- [41] Kitagawa S., Kitaura R. and Noro S.I., "Functional Porous Coordination Polymers", *Angew. Chem. Int.*, 116, 2388–2430, (2004).
- [42] Hill R.J., Long D.L., Hubberstey P., Schröder M. and Champness N.R., "Lanthanide co-Ordination Frameworks : Opportunities and Diversity", *J. Solid State Chem.*, 178, 2414–2419, (2005).
- [43] Kitagawa S. and Noro S.I., "Comprehensive Coordination Chemistry II", *Elsevier Ltd.: Oxford, U.K.*, 7, p 231, (2004).
- [44] Gheorghe R., Cucos P., Andruh M., Costes J.-P., Donnadieu B. and Shova S., "Oligonuclear 3d-4f Complexes as Tectons in Designing Supramolecular Solid-State Architectures : Impact of the Nature of Linkers on the Structural Diversity", *Chem. Eur. J.*, 12, 187–203, (2006).
- [45] He-Ping W., Janiak C., Rheinwald G. and Lang H., "5,5'-Dicyano-2,2'-Bipyridine Silver Complexes: Discrete Units or Coordination Polymers Through a Chelating and/or Bridging Metal–ligand Interaction", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, , 183–190, (1999).
- [46] Oxtoby N.S., Blake A.J., Champness N.R. and Wilson C., "Using Multimodal Ligands to Influence Network Topology in Silver(I) Coordination Polymers", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99, 4905–4910, (2002).
- [47] Do J. and Yun H., "Redetermination of AgNb<sub>2</sub>PS<sub>10</sub> Revealing a Silver Deficiency", *Acta Cryst.*, E65, i56–i57, (2009).
- [48] Lehn J.M., "Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives", *VCH, Weinheim*, 107, p 2617, (1995).
- [49] Steed J.W. and Atwood J.L., "Supramolecular Chemistry", *Wiley, Chichester*, 15, p 236, (2001).
- [50] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., DeCian A. and Fischer J., "Multicavitand IV: Synthesis of Linear Koilands Obtained by Fusion of Calix[4]arene Derivatives by Silicon Atoms", *Tet. Lett.*, 37, 1409–1412, (1996).

- [51] Hunter C.A. and Sanders J.K.M., "The Nature of pi-pi Interactions", *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5525–5534, (1990).
- [52] Gordon M.S. and Jensen J.H., "Understanding the Hydrogen Bond using Quantum Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, 29, 536–543, (1996).
- [53] Pimentel G.C. and McClellan A.L., "The Hydrogen Bond", *W. H. Freeman and Co., San Francisco, USA*, (1960).
- [54] Hamilton W.C. and Ibers J.A., "Hydrogen Bondings in Solids", *W. A. Benjamin Inc., New York, USA*, (1968).
- [55] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., DeCian A. and Fischer J., "Molecular Tectonics I : The First Synthesis and X-ray Analysis of a Linear Koilate Obtained by Self-Assembly of Linear Koilands and Hexadiyne ", *Tet. Lett.*, 37, 1401–1404, (1996).
- [56] Siegbahn P.E.M., Margareta R.A.B., and S.L., "Significant Van Der Waals Effects in Transition Metal Complexes" *J. Chem. Theory Comput.*, 6, 2040–2044, (2010).
- [57] Nguemdzi Carole F.N., Capet F., Ngouné J., Gouet B., Foulon M. and Nenwa J., "Two Tris(oxalato)ferrate(III) Hybrid Salts with Pyridinium Derivative Isomers as Counter Cations: Synthesis, Crystal Structures, Thermal Analyses, and Magnetic Properties", *J. Coord. Chem.*, 71, 1484–1496, (2018).
- [58] Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., Abraham F. and Grandjean S., "New Alkaline Earth-Zirconium Oxalates  $M_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$  (M = Ba, Sr, Ca). Synthesis, Crystal Structure and Thermal Analysis", *J. Solid State Chem.*, 177, 4269–4281, (2004).
- [59] Stoddart J.F., Lindoy L.F., Atkinson I.M., "in Self-Assembly in Supramolecular Systems, *R. Soc. Chem.*, 123, 1–6, (2000)".
- [60] Steiner T., "The Hydrogen Bond in the Solid State", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48–76, (2002).
- [61] Desiraju G.R., "A Bond by Any other Name", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 52–59, (2011)

- [62] Jeffrey G. A., "An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, Oxford", 120, p 5604, (1998).
- [63] Desiraju G.R., Steiner T., "The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology (International Union of Crystallography, Monographs on Crystallography, 9)", 123, 191–192 (2000).
- [64] Dazem C.L.F., Ndosiri B.N., Nfor E.N., Köferstein R., Shankhari P., Fokwa B.P.T., Nenwa J., "Synthesis, Structures, Thermal and Magnetic Properties of Two Bis(Oxalato)Cuprate(II) Hybrid Salts Containing Pyridinium Derivative Cations", 1203, 1–7, (2020).
- [65] Steiner T., Desiraju G.R., "Distinction Between the Weak Hydrogen Bond and the Van Der waals Interaction" *Chem. Commun.*, 891–892, (1998);
- [66] Mann S., "Molecular Tectonics in Biomineralization and Biomimetic Materials Chemistry", *Nature*, 365, 499–505, (1993)
- [67] Rochon F.D., Melanson R., Andruh M., "  $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ : A Versatile Building Block for the Design of Heteropolymetallic Systems. Crystal Structures of  $[\text{BaCr}_2(\text{bipy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MnCr}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_4]_n$  and  $[\text{CoCr}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *Inorg. Chem.*, 35, 6086–6092, (1996)
- [68] Marinescu G., Andruh M., Julve M., Lloret F., Llusar R., Uriel S., Vaissermann J., "Heteropolymetallic Supramolecular Solid-State Architectures Constructed from  $[\text{Cr}(\text{AA})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  Tectons and Sustained by Coordinative, Hydrogen Bond and  $\pi - \pi$  Stacking Interactions", *Cryst. Growth Des.*, 5, 261–267, (2005)
- [69] Nenwa J., Kaboré I., Mbiangué Y.A., Djonwouo P.L. and Ndifon P.T., "A Chiral Three Dimensional Potassium(I)/Strontium(II)/Chromium(III) Oxalato-Bridged Coordination Polymer: Synthesis, Characterization and Thermal Analysis", *Cryst. Struct. Th. and Appl.*, 3, 67–75, (2014)
- [70] Kitagawa S., Kitaura R. and Noro S.I., "Functional Porous Coordination Polymers", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 2334–2375, (2004).

- [71] Ballester G., Coronado E., Giménez-Saiz C. and Romero F.M., "Nitroxide Radicals as Templating Agents in the Synthesis of Magnets Based on Three-Dimensional Oxalato-Bridged Heterodimetallic Networks", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 113, 814–817, (2001).
- [72] Tamaki H., Zhong Z.J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M. Achiwa N., Hashimoto Y. and Okawa H., "Design of Metal-complex Magnets. Syntheses and Magnetic Properties of Mixed-metal Assemblies  $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{ox})_3]\}_x$  ( $\text{NBu}_4^+$  = tetra(n-butyl)ammonium ion;  $\text{ox}^{2-}$  = oxalate ion;  $\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6974–6979, (1992).
- [73] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Martínez-Agudo J.M., Martínez-Ferrero E., Waerenborgh J.C. and Almeida M., "Layered Molecule-Based Magnets Formed by Decamethylmetallocenium Cations and Two-Dimensional Bimetallic Complexes  $[\text{M}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  and  $\text{Zn}$ ;  $\text{ox}$  = oxalate)", *J. Solid State Chem.*, 159, 391–402, (2001).
- [74] Evans O.R. and Lin W., "Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal–Organic Coordination Networks", *Acc. Chem. Res.*, 35, 511–522, (2002).
- [75] Yan L., Gao L., Xing L. and Yong C., "Cation-Dependent Nonlinear Optical Behavior in an Octupolar 3D Anionic Metal Organic Open Framework", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 119, 6417–6420, (2007).
- [76] Wang A., Hsieh Y.P., Chen Y.F. and Mou C.Y., "Au-Ag Alloy Nanoparticle as Catalyst for CO Oxidation: Effect of Si/Al Ratio Mesoporous Support", *J. Cat.*, 237, 197–206, (2006).
- [77] Qian L.H., Wang K., Fang H.T., LiY. and Ma X.L., "Au Nanoparticles Enhance CO Oxidation onto  $\text{SnO}_2$  Nanobelt", *Mater. Chem. Phys.*, 103, 132–136, (2007).
- [78] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J. and Martínez-Agudo J.M., "Molecule-Based Magnets Formed by Bimetallic Three-Dimensional Oxalate Networks and Chiral Tris(bipyridyl) Complex Cations. The Series  $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{Z}^{\text{II}} = \text{Ru}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , and  $\text{Ni}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ , and  $\text{Zn}$ ;  $\text{ox}$  = Oxalate Dianion)", *Inorg. Chem.*, 40, 113–120, (2001).

- [79] Li Y.T., Yan C.W. and Guan H.S., "Synthesis and Magnetic Study of Oxalate-Bridged Copper(II)-Chromium(III)-Copper(II) and Copper(II)-Iron(III)-Copper(II) Heteronuclear Complexes", *Polyhedron*, 22, 3223–3230, (2003).
- [80] Kou H.Z., Tao J. and Sato O., "Assembly of a Two-Dimensional Oxalate-Bridged Heterometallic  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_2$  Coordination Polymer", *Dalton Trans.*, 3652–3554, (2008).
- [81] Marinescu G., Andruh M., Lloret F. and Julve M., "Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds", *Coord. Chem. Rev.*, 255, 161–185, (2011).
- [82] Butker K.R. and Snow M.R., "Absolute Configuration of the Tris(1,10-phenanthroline)nickel(II) and Tris(oxalato)cobaltate(III) Complex Ions by X-ray Structure Analysis", *J. Chem. Soc.*, 565–569, (1971).
- [83] Kauffman G.B., Takahashi L.T. and Sugisaka N., "Resolution of the Trioxalatocobaltate(III) Ion", *Inorg. Synth.*, 8, 207–210, (1996).
- [84] Zhang B., Zhang Y., Chang G., Gao Z., Wang D., Zhu D., "Synthesis, Crystal Structures and Characterization of Two Heterometallic Compounds:  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$  and  $\text{Ba}_{4.5}[\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_8](\text{H}_2\text{O})_{19}$ ", *Inorg. Chim. Acta*, 421, 399–404, (2014)
- [85] Coronado E. and Gatteschi D., "Trends and Challenges in Molecule-Based Magnetic Materials", *J. Mater. Chem.*, 16, 2513–2515, (2006).
- [86] Nenwa J., Djonwouo P.L., Nfor E.N., Bélombé E.J., Mbarki M., Fokwa B.P.T., "A Dimeric Copper(II) Complex of Oxalate and Oxamide Dioxime Ligands : Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties", *Z. Natur.*, 69b, 321-326, (2014).
- [87] Youngme S., Van A.G.A., Chaichit N., Gunnasoot P., Kongsaree P., Mutikainen I., Roubeau O., Reedijk J. and Turpeinen U., "Synthesis, Spectroscopic Characterization, X-ray Crystal Structure and Magnetic Properties of Oxalate-Bridged Copper(II) Dinuclear Complexes with Di-2-pyridylamine", *Inorg. Chim. Acta*, 353, 119–128, (2003).

- [88] Zhong Z.J., Matsumoto N., Ōkawa H. and Kida S., "Ferromagnetic Hetero-Metal Assemblies,  $\{\text{NBu}_4 [\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_x$  and  $\{[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Cr}(\text{ox})_3]\text{NO}_3\}_x$ ", *Chem. Lett.*, 19, 87–90(1990).
- [89] Alberola A., Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Giménez-Saiz C. and Gómez-García C.J., "A Molecular Metal Ferromagnet from the Organic Donor Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and Bimetallic Oxalate Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10774–10775, (2016).
- [90] Min K.S., Rhinegold A.L. and Miller J.S., "Synthesis, Structure, and Magnetic Ordering of Layered (2-D) V-Based Tris(oxalato)metalates", *Inorg. Chem.*, 44, 8433–8441, (2005).
- [91] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J. and Laukhin V., "Coexistence of Ferromagnetism and Metallic Conductivity in a Molecule-Based Layered Compound", *Nature*, 408, 447–449, (2000).
- [92] Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K. and Delouis J.F., "Photochromic Molecule-Based Magnet", *Chem. Mater.*, 13, 159–162, (2001).
- [93] Bénard S., Yu P., Audière J.P., Rivière E., Clément R., Guilhem J., Tchertanov L. and Nakatani K., "Structure and NLO Properties of Layered Bimetallic Oxalato-Bridged Ferromagnetic Networks Containing Stilbazolium-Shaped Chromophores", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9444–9454, (2000).
- [94] Ovanesyan N. S., Makhaev V.D., Aldoshin S.M., Gredin P., Boubekeur K., Train C. and Gruselle M., "Structure, Magnetism and Optical Properties of Achiral and Chiral Two-Dimensional Oxalate-Bridged Anionic Networks with Symmetric and Asymmetric Ammonium Cations", *Dalton Trans.*, 3101–3107, (2005).
- [95] Andrés R., Gruselle M., Malézieux B., Verdaguer M. and Vaissermann J., "Enantioselective Synthesis of Optically Active Polymeric Homo- and Bimetallic Oxalate-Bridged Networks  $[\text{M}_2(\text{ox})_3]_n$ ", *Inorg. Chem.*, 38, 4637–4646, (1999).

- [96] Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., Abraham F. and Grandjean S., "New Alkaline Earth-Zirconium Oxalates  $M_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$  ( $M = Ba, Sr, Ca$ ). Synthesis, Crystal Structure and Thermal Analysis", *J. Solid State Chem.*, 177, 4269–4281, (2004).
- [97] Connelly N.G., Hartshorn R.M., Damhus T. and Hutton A.T., "*Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*", RSC-Publishing, IUPAC, 1–377, (2005).
- [98] Purrello R., "Supramolecular Chemistry Lasting Chiral memory", *Nature Mater.*, 2, 216–217, (2003).
- [99] Lacheisserie T.d.É., Néel L., "Magnétisme I - Fondements"; *EDP Sciences*, 1, p 496, (2000).
- [100] Cullity B.D.; Graham C.D., "Introduction to Magnetic Materials"; *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 2 ed.; 1–544, (2008).
- [101] Khan O., "Molecular Magnetism", *VCH-Verlag, Weinheim, New York*, 78, p 1208, (1993).
- [102] Mercuri M.L., Congiu F., Concas G. and Sahadevan S.A., "Recent Advances on Anilato-Based Molecular Materials with Magnetic and/or Conducting Properties", *Magnetochemistry*, 3(17), 1–56, (2017)
- [103] Morsing T.J., Weihe H., and Bendix J., "Synthesis, Characterisation and Modelling of a Ferromagnetically Coupled Chromium(III) Dimer: Di- $\mu$ -hydroxobis[tetrakis(isothiocyanato)chromate(III)]", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 5990–5996, (2014).
- [104] Chuev M.A. and Hesse J., "Nanomagnetism: Extension of the Stoner–Wohlfarth model within Neel's Ideas and Useful Plots", *J. Phys: Condens. Matter*, 19, 1–18, (2007).
- [105] Bergqvist A.J., "A Simple Vector Generalization of the Jiles-Atherton Model of Hysteresis", *IEEE Trans. Magn.*, 32, 4213–4215, (1996).
- [106] Jiles D.C., Atherton D.L., "Theory of Ferromagnetic Hysteresis", *J. Appl. Phys.*, 55, 2115–2120, (1984).

- [107] Pulnikov A., Decoquer R., Permiakov V., Dupré L., Vandeveldel L., Petrov R., Melkebeek J., Houbaert Y., Gyselinck J., Wisselink H., "The Relation Between the Magnetostriction and the Hysteresis Losses in the Non-oriented Electrical Steels", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290, 1454–1456, (2005).
- [108] Andros L., Juric M., Popovic J., Pajic D., Zadro K., Molcanov K., Zilic D. and Planinic P., "1D Heterometallic Oxalate Compounds as Precursors for Mixed Ca–Cr Oxides – Synthesis, Structures, and Magnetic Studies", *Eur. J. Inorg. Chem*, 33, 5703–5713, (2014)
- [109] Li Y-M., Xiao C-Y., Zhang X-D., Xu Y-Q., Luna H-J. and Niu J.Y., "Mn<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> Coordination Polymers Showing Antiferromagnetism, and the Coexistence of Spin Frustration and Long Range Magnetic Ordering", *CrystEngComm*, 15, 7756–7762, (2013).
- [110] Yu P., Turner S.S., Fournes C., Miller I.S. and Kahn O., "Two-dimensional molecular-based ferrimagnets incorporating decamethylmetallocenium cations", *J. Mater. Chem.*, 6, 1521–1525, (1996).
- [111] Marinescu G., Andruh M., Lescouëzec R., Muñoz M.C., Cano J., Lloret F., Julve M., "[Cr(phen)(ox)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: a Versatile Bis-Oxalato Building Block for the Design of Heteropolymetallic Systems. Crystal Structures and Magnetic Properties of AsPh<sub>4</sub>[Cr(phen)(ox)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O, [NaCr(phen)(ox)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O and {[Cr(phen)(ox)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ox)]}·6H<sub>2</sub>O", *New J. Chem.*, 24, 527–536, (2000).
- [112] Pei Y., Turner S.S., Fournes L.C., Miller J.S. and Kahn O., "Two-dimensional Molecular-based Ferrimagnets Incorporating Decamethylmetallocenium Cations", *J. Mater. Chem.*, 6(9), 1521–1525, (1996)
- [113] Zavoisky E. K., "Spin-magnetic Resonance in Paramagnetics" *J Phys USSR*, 9, 211–245, (1945).
- [114] Cumberow R. L. and Halliday D., "Paramagnetic Losses in Two Manganous Salts", *Physical Review*, 70, p 433, (1946).

- [115] Bagguley D. M. S. and Griffiths J. H. E., "Paramagnetic Resonance and Magnetic Energy Levels in Chrome Alum", *Nature*, 160, 532–533, (1947).
- [116] Poole C.P.J., "Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", *Dover Publications*, p 780, (1983).
- [117] Patrick B., "La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique", *EDP Sciences*, 1–15, (2010).
- [118] Charlet L. and Karthein R., "Study of Inorganic Ligand-Chromium(III)-Surface Ternary Complexes by ESR Spectroscopy", *Aquatic Science*, 52, 93–102, (1990).
- [119] Jonas M., Concepts and Methods of ESR Dating, *Radiation Measurements*, 27, 943–973, (1997).
- [120] Schweiger A. and Jeschke G., "Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance ", *Oxford University Press, UK*, p 578, (2001).
- [121] Roth E., Poty B., Poupeau G., "Méthodes de Datation par Résonance de Spin Electronique", *Paris « Collection CEA », Éd. Masson, ,* p 631, (1985).
- [122] Baron M., Chamayou A., Marchioro L., Raffi J., "Radicalar probes to Measure the Action of Energy on Granular Materials". *Adv. Powder Technol*, 16, 199–212, (2005).
- [123] Kareus S.A., Kelley C., Walton H.S., Sinclair P.R., "Release of Cr(III) from Cr(III) Picolinate Upon Metabolic Activation", *J. Hazard Mater.*, 84, 163–174, (2001).
- [124] Uddin K. M., Alrawashdeh A.I., Debnath T., Aziz M.A., Poirier R.A., "Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Studies on the Substitution Reaction of Chromium(III) Picolinate", *J. Mol. Struct.*, 1189, 28–39, (2019).
- [125] Carlos B. M., "Polymères de coordination à Transition de Spin : Synthèse, Elaboration de Couches Minces, Nanostructuration et Propriétés Physiques", Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse et "la Universitat de València", France, p 233, (2010).

- [126] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., "Assembly of Metal–Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 8239–8247, (2001).
- [127] Khan N.A., Haque E. and Jhung S. H., "Rapid Syntheses of a Metal–organic Framework Material  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  Under Microwave: a Quantitative Analysis of Accelerated Syntheses", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 2625–2631, (2010).
- [128] Liang N., Cui Y., Yuan D., Li B. and Li H., Anion-controlled Four Silver Coordination Polymers with Flexible Bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane, *Inorg. Chim. Acta*, 376, 612–618, (2011).
- [129] Suenaga Y., Konaka H., Kitamura K., Sowa T. K., Maekawa M. and Munakata M., Two-dimensional silver(I) Coordination Polymer with Twisted Naphthalene Rings, *Inorg. Chim. Acta*, 351, 379–384, (2003).
- [130] Liang N., Wang J., Yuan D., Li B. and Li H., A Novel Three-dimensional Network Silver Coordination Polymer with Flexible Bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane, *Inorg. Chem. Commun.*, 13, 844–846, (2010).
- [131] Song Y. J., Chen X. and Han Z. B., "Crystal Structure of a New Coordination Polymer  $[\text{LaAg}(\text{Pydc})(\text{HPydc})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $\text{H}_2\text{Pydc}$  = Pyridine-3,5-dicarboxylic Acid)", *Russ. J. Coord. Chem.*, 35, 746–750, (2009).
- [132] Dong Y., Kim S., Yun H. and Lim H., "Synthesis and Crystal Structure of a New Pentanary Thiophosphate,  $\text{K}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ ", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 26, 309–311, (2005)
- [133] Dong Y., Kim S. and Yun H., "A New Thiophosphate,  $\text{Rb}_{0.38}\text{Ag}_{0.5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ ", *Acta Cryst.*, C61, i25–i26, (2005)
- [134] Munakata M., Wen M., Suenaga Y., Kuroda-Sowa T., Maekawa M. and Anahata M., "Silver(I) Complexes of Triazine Derivatives Having Stepped  $\pi$ – $\pi$  Interactions and 2D Sheets", *Polyhedron*, 20, 2037–2043, (2001).

- [135] Ying W., Ming F., Yi L., Jing L., Wei S., Jun C. and Peng C., "A Porous 3d-4f Heterometallic Metal-organic Framework for Hydrogen Storage", *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 8166–8170, (2010).
- [136] Song F., Zhang T., Wang C. and Lin W., "Chiral Porous Metal-organic Frameworks with Dual Active Sites for Sequential Asymmetric Catalysis", *Proc. R. Soc. A*, 6, 1–18, (2012).
- [137] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Gouet Bebga, Majoumo-Mbé F., Hey-Hawkins E. and Lönnecke P., "Water-filled Pseudo-nanotubes in  $\text{Ag}_{11.60}\text{H}_{0.40}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ : Synthesis, Characterization and X-ray Structure", *Inorg. Chem.*, , 362, 1–4, (2009).
- [138] Bailar J. C. and Jones E. M., "Tris(oxalato) Salts", *Inorg. Synth.*, 1, 35–38, (1939).
- [139] Sheldrick G.M., "A Short History of SHELX", *Acta Cryst.*, A64, 112–122, (2008) ;
- [140] Sheldrick G.M., "Crystal Structure Refinement with SHELXL", *Acta Cryst.*, C71, 3–8, (2015)
- [141] Chavarne M., Julien A. and Beaudouin G. J., "Chimie Organique Expérimentale", 2<sup>e</sup> Ed., *Flammand, Belin*, 374–395, (1991).
- [142] Nakamoto K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2<sup>nd</sup> ed., *Wiley-Interscience, New York*, 244–247, (1970).
- [143] Singh B. P. and Singh B., "Synthesis and Magnetic Properties of One-dimensional Metal Oxalate Networks as Molecular-based Magnets", *Bull. Mater. Sci.*, 23, 1, 11–16, (2000).
- [144] Levisalles J. and Jozefowicz M., "Composés Organiques Complexes", *Flammarion Sciences, Paris*, tome III, 1974.
- [145] Onggo D., Jahro I. S., Martak F. and Ismunandar, "Synthesis of Fe–Li–Cr Multinuclear Complexes as Molecular Magnet Materials", *ITB J. Sci.*, 1, 62–70, (2008).

- [146] Marinescu G., Andruh M., Lloret F. and Julve M., "Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds", *Coord. Chem. Rev.*, 255, 161–185, (2011).
- [147] Nenwa J., Befolo O., Gouet Bebga, Mbarki M. and Fokwa B. P. T., "Pyridinium *cis*-Diaquabis(oxalato- $\kappa^2$ O,O')chromate(III) ", *Acta Cryst.*, E68, m1434, (2012).
- [148] Dridi R., Dhieb C., Cherni S.N., Boudjaka N.C., Zouaoui N.S. and Zid M.F., "A New Supramolecular Chromium(III) Complex: Synthesis, Structural Determination, Optical Study, Magnetic and Antibacterial Activity", *J. Mol. Struct.*, 1152, 294-302, (2018).
- [149] Decurtins S., Gross M., Schmalte H.W. and Ferlay S., "Chiral, Three-Dimensional Supramolecular Compounds: Homo- and Bimetallic Oxalate- and 1,2-Dithiooxalate-Bridged Networks. A Structural and Photophysical Study", *Inorg. Chem.*, 37, 1451-1460 2443, (1998).
- [150] Sancier K.M. and Mills J.S., "Study of the Electron Spin Resonance of Chromium(III) Complexes in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem.*, 67, 1438-1442, (1962).
- [151] Nenwa J., Kaboré I., Mbiangué Y.A., Djonwouo P.L. and Ndifon P.T., "A Chiral Three Dimensional Potassium(I)/Strontium(II)/Chromium(III) Oxalato-Bridged Coordination Polymer: Synthesis, Characterization and Thermal Analysis", *Cryst. Struct. Appl.*, 3, 67-75, (2014).
- [152] Gillard R.D., Laurie S.H., and Mitchell P.R., "Observations on Trisoxalatometalate(III) Complexes", *J. Chem. Soc.*, A, 3006-3007, (1969).
- [153] Nidhuban D., "The Solid-state Thermal Decomposition of  $\text{Sr}_3[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  An Investigation Using TG–DTA in Air and DSC in Nitrogen", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 114, 261-267, (2013).

# Annexes

**Annexes I : Autres données cristallographiques de  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1)**

**Tableau XXVIII** : paramètres Atomique pour le composé  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

paramètres Atomique								
Atom	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [ $\text{\AA}^2$ ]	
Ag1	4 <sup>e</sup>	2		1/2	0.54685	1/4		
Ag2	8f	1		0.74884	0.30340	0.24751		
Sr1	8f	1		0.57674	0.31208	0.36784		
Cr1	8f	1		0.71070	0.50513	0.52796		
O2	8f	1		0.61731	0.42938	0.50948		
O6	8f	1		0.78211	0.43086	0.66495		
O12	8f	1		0.64814	0.57978	0.38709		
O10	8f	1		0.79607	0.59278	0.54373		
O8	8f	1		0.74391	0.41574	0.43640		
O4	8f	1		0.67259	0.57669	0.63149		
O11	8f	1		0.65933	0.70172	0.28371		
O9	8f	1		0.81972	0.71542	0.45102		
C6	8f	1		0.68716	0.64717	0.36783		
C1	8f	1		0.58016	0.45266	0.57421		
C5	8f	1		0.77548	0.65402	0.45957		
O2W	8f	1		0.88964	0.54835	0.84288		
O3W	8f	1		1.06000	0.47447	0.91077		
O4W	8f	1		1.00657	0.72659	0.61496		
Sr2	8f	1	0.5	1.07531	0.65604	0.79217		
O1W	8f	1		0.44797	0.21702	0.43123	0.0366	
O5	8f	1		0.85539	0.30092	0.70521		
O7	8f	1		0.81544	0.28788	0.45965		
C3	8f	1		0.81247	0.36082	0.63474		
C4	8f	1		0.79047	0.35181	0.50044		
O3	8f	1		0.57670	0.57831	0.70219		
O1	8f	1		0.52416	0.41123	0.58221		
C2	8f	1		0.61105	0.54372	0.64393		

**Tableau XXIX :** Paramètres de déplacement anisotrope pour le composé  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Anisotropic displacement parameters, in $\text{\AA}^2$						
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
AG1	0.01638	0.03621	0.01647	0.00000	0.01032	0.00000
AG2	0.04455	0.03516	0.01564	0.02114	0.01529	0.00710
SR1	0.02340	0.01882	0.01820	0.00064	0.00220	-0.00486
CR1	0.01332	0.02565	0.01192	-0.00149	0.00527	0.00164
O2	0.01702	0.01836	0.01584	-0.00078	0.00806	0.00036
O6	0.01938	0.03171	0.01454	0.00362	0.00540	0.00368
O12	0.01988	0.02283	0.01542	-0.00363	0.00655	0.00121
O10	0.01540	0.03980	0.01647	-0.00760	0.00451	0.00105
O8	0.02140	0.03241	0.01285	0.00514	0.00839	0.00404
O4	0.01900	0.02420	0.01730	-0.00419	0.00876	-0.00053
O11	0.03356	0.03328	0.01711	-0.00940	0.00689	0.00313
O9	0.03483	0.04030	0.02231	-0.01449	0.01617	-0.00301
C6	0.02115	0.02593	0.01344	-0.00405	0.00778	0.00022
C1	0.01600	0.01657	0.01379	0.00244	0.00504	0.00461
C5	0.01625	0.02932	0.02142	-0.00599	0.01025	-0.00221
O2W	0.10124	0.12409	0.05862	-0.04429	0.04390	-0.04918
O3W	0.06640	0.11532	0.10166	0.01271	0.04014	0.02374
O4W	0.27988	0.08058	0.11435	-0.04803	0.14527	-0.05725
SR2	0.02846	0.06492	0.05060	0.00974	0.00939	-0.00842
O5	0.02299	0.04106	0.01435	0.00956	0.00334	0.00454
O7	0.02012	0.03459	0.02019	0.00275	0.00760	-0.00034
C3	0.01488	0.02995	0.01793	0.00068	0.00512	0.00044
C4	0.01200	0.03816	0.01486	-0.00224	0.00381	0.00368
O3	0.02409	0.01979	0.01757	-0.00038	0.00871	-0.00271
O1	0.02063	0.01733	0.01533	0.00020	0.00854	0.00396
C2	0.01508	0.02114	0.00800	0.00014	0.00259	0.00066

**Annexes II : Autres données cristallographiques de SrAg[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O (2)**

**Tableau XXX** : paramètres Atomique pour du composé SrAg[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O.

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Cr1	0.41420(7)	0.87440(6)	0.15691(3)	
Sr1	0.32169(4)	0.37626(3)	0.05252(2)	
Ag1	0.03634(8)	0.73745(7)	0.26450(3)	
C11	0.3982(5)	0.6787(4)	0.06882(19)	
C12	0.2711(5)	0.6554(4)	0.1252(2)	
O11	0.4201(4)	0.6027(3)	0.02371(16)	
O12	0.1938(4)	0.5609(3)	0.12348(19)	
O13	0.2616(4)	0.7403(3)	0.17039(16)	
O14	0.4730(4)	0.7790(3)	0.07507(16)	
C21	0.3065(5)	1.0734(4)	0.0811(2)	
C22	0.4826(5)	1.1004(4)	0.1047(2)	
O21	0.2558(3)	0.9702(3)	0.10223(17)	
O22	0.5533(3)	1.0128(3)	0.13571(17)	
O23	0.5397(4)	1.2004(3)	0.09177(19)	
O24	0.2324(4)	1.1465(3)	0.04595(18)	
C31	0.5995(5)	0.8349(4)	0.2752(2)	
C32	0.4632(5)	0.9205(4)	0.2969(2)	
O31	0.3614(4)	0.9459(3)	0.24828(16)	
O32	0.5851(4)	0.7965(3)	0.21251(15)	
O33	0.4601(4)	0.9576(3)	0.35712(16)	
O34	0.7070(4)	0.8088(3)	0.31675(16)	
O1W	0.0175(6)	0.9685(6)	0.2659(3)	
O2W	0.2085(4)	0.4473(3)	-0.06775(17)	
O3W	0.0155(5)	0.3537(4)	0.0497(3)	
O4W	0.1351(5)	0.6714(5)	0.3704(2)	
O5W	-0.1219(4)	0.7340(4)	0.1632(2)	
O6W	0.0660(5)	0.0706(5)	0.9205(3)	
H1WA	0.103(9)	0.990(8)	0.263(4)	0.08(3)
H1WB	-0.030(8)	0.983(7)	0.297(4)	0.06(2)
H2WA	0.168(6)	0.401(5)	-0.0942(15)	0.028(15)
H2WB	0.277(8)	0.485(5)	-0.0945(18)	0.07(2)
H3WA	-0.047(3)	0.409(4)	0.053(4)	0.07(2)
H3WB	-0.018(3)	0.301(4)	0.074(3)	0.06(2)
H4WA	0.114(7)	0.602(6)	0.368(4)	0.04(2)
H4WB	0.236(9)	0.672(7)	0.382(4)	0.08(3)
H6WA	-0.039(13)	0.059(10)	0.921(6)	0.12(4)
H6WB	0.087(13)	0.097(11)	0.955(6)	0.13(5)
H5WA	-0.116(7)	0.780(6)	0.128(2)	0.09(3)
H5WB	-0.217(6)	0.711(10)	0.156(2)	0.16(5)

**Tableau XXXI** : Paramètres de déplacement anisotrope du composé SrAg[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].4H<sub>2</sub>O (2)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cr1	0.0194(3)	0.0153(3)	0.0197(3)	0.0007(2)	-0.0021(2)	-0.0016(2)
Sr1	0.02146(17)	0.01703(16)	0.01894(16)	- 0.00282(14)	- 0.00060(12)	0.00188(14)
Ag1	0.0699(4)	0.0911(5)	0.0518(3)	-0.0076(3)	-0.0135(3)	0.0049(3)
C11	0.0215(18)	0.0169(17)	0.0163(16)	0.0035(14)	0.0000(13)	0.0011(14)
C12	0.0227(18)	0.0161(17)	0.0226(18)	-0.0003(14)	0.0025(14)	0.0013(14)
O11	0.0336(16)	0.0168(14)	0.0235(14)	0.0005(12)	0.0049(12)	-0.0019(11)
O12	0.0321(16)	0.0202(15)	0.0438(19)	-0.0093(13)	0.0140(14)	-0.0051(14)
O13	0.0267(15)	0.0210(14)	0.0256(15)	-0.0040(12)	0.0097(11)	-0.0048(12)
O14	0.0268(14)	0.0198(14)	0.0247(14)	-0.0063(12)	0.0037(11)	-0.0026(11)
C21	0.0233(19)	0.0158(18)	0.027(2)	0.0017(15)	-0.0025(15)	-0.0028(15)
C22	0.0201(17)	0.0203(19)	0.0226(18)	-0.0008(14)	-0.0015(14)	-0.0020(14)
O21	0.0219(14)	0.0207(14)	0.0347(16)	-0.0041(12)	-0.0083(12)	0.0042(13)
O22	0.0193(13)	0.0213(14)	0.0373(17)	-0.0025(12)	-0.0057(12)	0.0038(13)
O23	0.0261(15)	0.0209(15)	0.0444(19)	-0.0059(13)	-0.0016(13)	0.0041(14)
O24	0.0317(16)	0.0201(15)	0.0375(18)	-0.0014(12)	-0.0131(13)	0.0046(13)
C31	0.0214(18)	0.0199(18)	0.0207(18)	0.0026(15)	0.0032(14)	-0.0016(15)
C32	0.0226(18)	0.0187(18)	0.0220(18)	0.0021(15)	0.0012(14)	-0.0018(15)
O31	0.0233(14)	0.0263(15)	0.0258(15)	0.0094(12)	-0.0019(11)	-0.0074(12)
O32	0.0252(14)	0.0250(15)	0.0196(13)	0.0085(12)	-0.0005(11)	-0.0030(11)
O33	0.0311(16)	0.0356(18)	0.0227(15)	0.0121(14)	-0.0014(12)	-0.0076(13)
O34	0.0274(15)	0.0394(19)	0.0237(15)	0.0114(14)	-0.0045(12)	-0.0051(14)
O1W	0.040(3)	0.082(4)	0.065(3)	-0.003(3)	0.015(2)	-0.022(3)
O2W	0.0288(16)	0.0374(19)	0.0246(15)	-0.0077(15)	-0.0016(13)	0.0038(14)
O3W	0.0277(18)	0.039(2)	0.073(3)	0.0001(17)	0.0076(18)	0.016(2)
O4W	0.029(2)	0.045(3)	0.061(3)	0.0065(18)	-0.0002(17)	0.004(2)
O5W	0.0266(18)	0.051(2)	0.045(2)	0.0016(17)	0.0074(15)	-0.0091(19)
O6W	0.034(2)	0.066(3)	0.054(3)	-0.009(2)	-0.0089(18)	-0.002(2)

**Annexes III : Autres données cristallographiques de SrK<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (3)**

**Tableau XXXII** : paramètres Atomique pour le composé SrK<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (3).

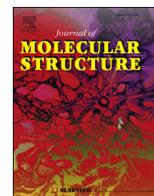
Atom	x/a	y/b	z/c
Sr1	0.11117(3)	0.2679(1)	0.05697(9)
Ag1A	0.0315(2)	0.0121(5)	0.2969(12)
Ag1B	0.0238(7)	-0.0025(15)	0.468(3)
Ag1C	0.0323(7)	0.0246(16)	0.161(3)
Ag2	0.1833(3)	0.2665(8)	0.1125(11)
K1	0	1/2	0.2188(6)
Cr1	0.05341(5)	0.25784(14)	0.5577(2)
C11	0.0760(3)	0.3198(10)	-0.2185(12)
C12	0.1519(4)	0.479(1)	0.0046(12)
O11	0.0551(3)	0.3444(7)	-0.3058(8)
O13	0.1308(3)	0.4479(7)	0.0823(8)
O12	0.1581(3)	0.4419(7)	-0.0970(9)
O14	0.0798(3)	0.3617(8)	-0.1216(10)
C21	0.0184(3)	0.2957(10)	0.1020(13)
C22	0.0210(4)	0.2109(11)	0.0133(12)
O21	-0.0141(3)	0.3186(7)	0.1339(10)
O22	-0.0111(2)	0.1755(8)	-0.0169(10)
O24	0.0464(2)	0.3369(7)	0.1321(10)
O23	0.0508(3)	0.1812(8)	-0.0161(11)
C31	0.0790(3)	0.2028(11)	0.3322(12)
C32	0.0966(4)	0.3004(10)	0.3599(12)
O31	0.0835(3)	0.1661(8)	0.2347(11)
O32	0.1165(3)	0.3373(7)	0.2855(8)
O33	0.0883(3)	0.3341(7)	0.4628(8)
O34	0.0588(3)	0.1712(7)	0.4199(9)

**Tableau XXXIII** : Paramètres de déplacement anisotrope du composé  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 

(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sr1	0.0320(5)	0.0486(8)	0.0200(5)	-0.0022(5)	0.0005(6)	-0.0073(6)
Ag1A	0.082(4)	0.048(3)	0.095(6)	-0.013(3)	0.016(5)	-0.020(4)
Ag1B	0.082(4)	0.048(3)	0.095(6)	-0.013(3)	0.016(5)	-0.020(4)
Ag1C	0.082(4)	0.048(3)	0.095(6)	-0.013(3)	0.016(5)	-0.020(4)
Ag2	0.069(7)	0.079(8)	0.064(7)	-0.005(5)	0.009(5)	-0.017(5)
K1	0.073(4)	0.044(3)	0.050(3)	-0.007(2)	0.00000	0.00000
Cr1	0.0286(7)	0.0392(11)	0.0163(7)	-0.0011(7)	0.0006(11)	0.0004(10)
C11	0.027(5)	0.043(8)	0.032(8)	0.012(5)	-0.001(5)	0.000(6)
C12	0.036(6)	0.049(9)	0.013(5)	-0.003(5)	-0.002(5)	-0.004(5)
O11	0.045(5)	0.039(5)	0.021(5)	0.013(4)	-0.004(4)	-0.011(4)
O13	0.042(5)	0.052(6)	0.018(5)	-0.009(4)	0.005(4)	-0.001(4)
O12	0.033(4)	0.046(6)	0.025(5)	-0.003(4)	0.003(4)	-0.006(4)
O14	0.055(6)	0.053(7)	0.025(5)	0.013(5)	-0.009(5)	-0.015(5)
C21	0.031(6)	0.040(8)	0.024(6)	0.005(5)	0.010(5)	0.003(6)
C22	0.035(6)	0.043(8)	0.016(5)	0.002(5)	0.013(5)	-0.008(6)
O21	0.042(5)	0.037(6)	0.030(5)	-0.006(4)	-0.002(4)	-0.009(4)
O22	0.031(4)	0.050(6)	0.030(5)	-0.002(4)	-0.001(4)	-0.009(5)
O24	0.032(5)	0.041(6)	0.041(6)	0.000(4)	0.000(4)	-0.017(5)
O23	0.035(5)	0.045(6)	0.049(7)	-0.002(4)	0.002(5)	-0.019(5)
C31	0.029(5)	0.050(8)	0.024(7)	-0.002(5)	0.003(5)	-0.018(6)
C32	0.035(6)	0.037(7)	0.024(7)	-0.002(5)	0.002(5)	0.005(6)
O31	0.058(7)	0.042(6)	0.032(6)	0.000(5)	0.008(5)	-0.007(5)
O32	0.060(6)	0.048(6)	0.012(5)	-0.016(5)	-0.010(4)	-0.011(4)
O33	0.042(5)	0.038(5)	0.017(4)	-0.010(4)	0.000(4)	-0.002(4)
O34	0.047(5)	0.045(6)	0.019(4)	-0.013(4)	0.007(4)	-0.004(4)

Publication issue de la  
thèse



# Nanochanneled silver-deficient tris(oxalato)chromate(III) coordination polymers: Synthesis, crystal structure, spectroscopy, thermal analysis and magnetism

Augustin N. Nana<sup>a</sup>, Delia Haynes<sup>b</sup>, Hervé Vezin<sup>c</sup>, Claire Minaud<sup>d</sup>, Pritam Shankhari<sup>e</sup>, Boniface P.T. Fokwa<sup>e, \*\*, \*</sup>, Justin Nenwa<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

<sup>b</sup> Department of Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University, P. Bag X1, Matieland, 7602, South Africa

<sup>c</sup> Université de Lille, LASIRE CNRS UMR 8516, 59655, Villeneuve d'Ascq, Lille, France

<sup>d</sup> Université de Lille, Institut Chevreul CNRS PR2638, 59655, Villeneuve d'Ascq, Lille, France

<sup>e</sup> Chemistry Department, University of California Riverside, 501 Big Springs Rd, Riverside, CA, 92521, USA

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 31 March 2020

Received in revised form

1 June 2020

Accepted 6 June 2020

Available online 16 June 2020

### Keywords:

Silver-deficient salts

Tris(oxalato)chromate(III) complexes

Coordination polymers

Nanochannels

Magnetic properties

## ABSTRACT

Two silver-deficient tris(oxalato)chromate(III) coordination polymers,  $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**1**) and  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) have been synthesized and fully characterized by elemental and TGA-DSC analyses, IR and UV-Vis spectroscopies, single-crystal X-ray diffraction and magnetic measurements. Salt **1** crystallizes in the orthorhombic polar space group *Fdd2*, whereas **2** crystallizes in the monoclinic space group *P2<sub>1</sub>/c*. Compared to the well-known salt  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with no silver deficiency, **1** and **2** can be seen as nanochanneled silver-deficient oxalatochromate(III) coordination polymers featuring silver deficiency values of 2.5 and 2.0, respectively. In **1**, nanochannels host  $\text{K}^+$  and  $\text{Ag}^+$  cations, whereas in **2**, they solely host hydrogen-bonded water molecules. The magnetic properties of **1** and **2** have been investigated in the temperature range 2–300 K. The decrease of  $\chi_{\text{MT}}$  observed at low temperatures for **1** and **2** revealed weak antiferromagnetic interactions in the two compounds.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Coordination polymers (CPs), pioneered by Robson, Kitagawa and Yaghi groups [1–4] represent a new class of crystalline materials obtained by the assembly of organic and/or inorganic ligands and metal ions. These CPs have gained increasing attention over the past few decades due to their fascinating structures and great potential applications in catalysis [5,6], magnetism [7,8], non-linear optics [9,10], gas storage and separation processes [11–13]. Recently, Constable introduced a *Research Front on silver CPs* [14] as an attractive area of study within the field of crystal engineering. He laid emphasis on the versatility of silver-containing CPs in respect of their many key features such as variable coordination numbers and geometries, differing modes of metal-ligand linkages, silver-silver interactions, photophysical, electronic, and biomedical

applications.

Dean et al. have described a family of CPs with a variable Ag–Cr-oxalate channel structures, formulated as  $[(\text{M}_x\text{Ag}_{0.50-x})(\text{H}_2\text{O})_3]@[\text{Ag}_{2.50}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ;  $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}$ ) [15]. These silver salts generally crystallize in a nonmolecular polymer framework with flexible deficiencies  $x$  of  $\text{Ag}^+$  ions. They thus generate negatively charged frameworks with chemical compositions  $[\text{Ag}_{3-x}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{x-}$ , where the negative charge ( $-x$ ) is offset by an equivalent charge from protons [16,17], cations ( $\text{M}^+$ ) from group 1 elements [15,18], cations ( $\text{M}^{2+}$ ) from group 2 elements [19] or from metal(III) ions [20]. These CPs share in their crystal structures the one-dimensional channel lattice as one of their characteristic features.

To date, authors have investigated mainly the structural aspects of these silver-deficient tris(oxalato)chromate(III) CPs, and very little attention has been paid to their magnetic properties so far [15–20]. For these reasons, in this paper, we aimed to widen the scope of this family of nanochanneled CPs, a special emphasis being set on the increase of silver deficiency  $x$  of the negatively charged lattice framework  $[\text{Ag}_{3-x}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{x-}$  and on the study of magnetic

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [bfokwa@ucr.edu](mailto:bfokwa@ucr.edu) (B.P.T. Fokwa), [jnenwa@yahoo.fr](mailto:jnenwa@yahoo.fr) (J. Nenwa).

properties of the resulting structures. Herein, we report two new members of this family of CPs, namely  $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**1**) and  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**), with silver deficiency values of 2.5 and 2.0 per formula unit, respectively. These silver deficiency values are the highest obtained so far for this family of salts. The thermal stability as well as the magnetic properties of the two salts have been examined in detail.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and measurements

All the chemicals were commercially available and used as received. The precursor salt  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  was prepared according to the literature procedure [15]. All the reactions were carried out in distilled water. Elemental analyses (C and H) were performed on a Fisons-EA 1108 CHN elemental analyzer. IR spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded using a PerkinElmer 2000 FT-IR spectrometer with KBr used as medium. UV/Vis spectra were performed with a Bruker HACH DR 3900 spectrophotometer, in water, in the range  $300\text{--}800\text{ nm}$ . Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out using a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyzer. The powdered sample (20 mg) was heated from  $25\text{ to }700\text{ }^\circ\text{C}$  with a rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  in flowing air. Powder X-ray diffraction PXRD data for **1** were collected using a Bruker D2 Phaser benchtop powder diffractometer equipped with a copper source ( $1.54183\text{ \AA}$  radiation). Data were collected from  $2\theta = 4\text{--}50^\circ$ . PXRD data for **2** were recorded with a Bruker D8Advance diffractometer at  $40\text{ kV}$  and  $40\text{ mA}$  for a Cu-target tube ( $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$ ). EPR spectra were collected using a Bruker ELEXYS E500 operating at  $9\text{ GHz}$ . The spectra were recorded at room temperature with a microwave power of  $0.3\text{ mW}$  and an amplitude modulation of  $3\text{G}$ . A Quantum Design MPMS-5XL SQUID magnetometer was used to collect magnetic susceptibility data. Measurements were done at  $0.1\text{ T}$  down to  $2\text{ K}$  on polycrystalline

samples. Diamagnetic corrections were made with Pascal's constants for all the constituent atoms as well as the contributions of samples holder [21].

### 2.2. Syntheses

#### 2.2.1. Synthesis of $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**)

A mixture of  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.69 g, 1 mmol),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.14 g, 1 mmol), KCl (0.04 g, 0.5 mmol) and water (50 mL) was stirred at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h in air under ambient conditions. The reaction mixture was gradually cooled to  $25\text{ }^\circ\text{C}$  and filtered. The purple filtrate was allowed to evaporate in a hood at room temperature. Purplish block-shaped crystals suitable for X-ray diffraction were collected after three months. Yield: 430 mg (0.90 mmol, 83%) based on KCl. Anal. calcd (%) for **1**: C, 15.02. Found (%): C, 14.98. IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1636 (s), 1416 (s), 1275 (m), 853 (s), 543 (s), 474 (s), 409 (s) (Fig. S1). UV-Vis ( $\text{H}_2\text{O}$  solution, nm): 418, 569 (Fig. S3).

#### 2.2.2. Synthesis of $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

A mixture of  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.69 g, 1 mmol),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.14 g, 1 mmol) and water (50 mL) was stirred at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h in air under ambient conditions. The reaction mixture was gradually cooled to  $25\text{ }^\circ\text{C}$  and filtered. The purple filtrate was allowed to evaporate in a hood at room temperature. Purplish block-shaped crystals suitable for X-ray diffraction were harvested after two months. Yield: 510 mg (0.82 mmol, 82%) based on  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Anal. calcd (%) for **2**: C, 11.62; H, 1.93. Found (%): C, 11.55; H, 1.95. IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3407 (w), 1626 (s), 1380 (s), 1255 (m), 543 (s), 476 (s), 409 (s) (Fig. S2). UV-Vis ( $\text{H}_2\text{O}$  solution, nm): 420, 571 (Fig. S4).

### 2.3. Crystal structure determination

Single crystal X-ray diffraction data for **1** and **2** were recorded with a Bruker Smart Apex II diffractometer with graphite-monochromated  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) at  $293\text{ K}$ .

**Table 1**  
Crystal data and structure refinements for **1** and **2**.

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_6\text{Ag}_{0.50}\text{CrK}_{0.50}\text{O}_{12}\text{Sr}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AgCrO}_{18}\text{Sr}$
Formula weight	479.39	619.65
$T$ (K)	293(2)	293(2)
$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$Fdd2$	$P2_1/c$
Unit Cell parameters $a$ ( $\text{\AA}$ )		
$a$ ( $\text{\AA}$ )	36.092(3)	8.3584(5)
$b$ ( $\text{\AA}$ )	14.225(2)	11.0370(7)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	11.0832(10)	19.2301(10)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90	90
$\beta$ ( $^\circ$ )	90	91.285(5)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90	90
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	5690.2(11)	1773.56(18)
$Z$	16	4
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	5.383	4.782
$F(0\ 0\ 0)$	3622	1204
Crystal size (mm)	$0.09 \times 0.10 \times 0.17$	$0.18 \times 0.30 \times 0.30$
$\theta$ range for data collection ( $^\circ$ )	$2.880\text{--}33.679$	$2.810\text{--}33.526$
Index ranges	$-55 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 21, -16 \leq l \leq 12$	$-12 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 29$
Total reflections	3832	6568
Unique reflections ( $R_{\text{int}}$ )	2395 (0.0682)	2691 (0.0356)
Refinement method	full-matrix least squares on $F^2$	full-matrix least squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	3832/2/215	6568/15/292
Goodness-of-fit (GOF) on $F^2$	1.226	1.015
$R$ factor [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0830, wR_2 = 0.1983$	$R_1 = 0.0284, wR_2 = 0.0671$
$R$ factor (all data)	$R_1 = 0.1284, wR_2 = 1.225$	$R_1 = 0.0912, wR_2 = 1.016$
Max and min residual electron density ( $e/\text{\AA}^3$ )	1.951 and $-1.274$	1.897 and $-2.787$
Flack parameter	0.39(2)	

Absorption corrections were applied using a semi-empirical procedure [22]. Both structures were solved by direct methods and refined on  $F^2$  by full-matrix least-square techniques using SHELXTL-2015 program package [23]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The positions of hydrogen atoms from the water molecules were assigned from the electronic density map generated by Fourier difference and they were refined freely. The DIAMOND program [24] was used to visualize the processed crystallographic data and to generate graphics. Details of the crystallographic data and structure refinement parameters for **1** and **2** are summarized in Table 1 and selected bond lengths and angles in Table 2.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Synthesis, IR and UV–Vis spectra of **1** and **2**

An obvious efficient method for the preparation of the target salts (in 82% yield) is shown in Scheme 1. In an aqueous solution, the precursor  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  reacts on one hand with  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and KCl to afford the salt  $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**1**) and, on the other hand, with  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to form the salt  $\text{SrAg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Crystals of these polymeric salts are stable in air at room temperature, but aging crystals exhibit a tremendous sheen at their surfaces. Elemental analysis results of the two salts are consistent with the single-crystal X-ray results.

In the IR spectrum of **1** (Fig. S1), there is practically no band in the region  $3450\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ , confirming the absence of water molecules in its structure. In **2** (Fig. S2), the broad band centered at ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the stretching vibrations of water molecules  $\nu(\text{O--H})$  [25]. In the region  $1650\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , FT–IR spectra are very similar for the two salts. The characteristic bands of the carboxylate groups in **1** and **2** appear in the usual region at  $1620\text{--}1639\text{ cm}^{-1}$  for the antisymmetric stretching vibrations and at  $1380\text{--}1416\text{ cm}^{-1}$  for the symmetric stretching vibrations, respectively [26]. In **1**, a medium band centered at ca.  $853\text{ cm}^{-1}$ , which is absent in **2**, is assigned to  $\nu(\text{K--O})$  [27]. Other bands centered at ca.  $543\text{ cm}^{-1}$ ,  $470\text{ cm}^{-1}$  ( $474\text{ cm}^{-1}$  for **1**,  $476\text{ cm}^{-1}$  for **2**) and  $409\text{ cm}^{-1}$  are ascribed to  $\nu(\text{Cr--O})$ ,  $\nu(\text{Sr--O})$  and  $\nu(\text{Ag--O})$ , respectively [28].

The UV–Vis spectra of **1** (Fig. S3) and **2** (Fig. S4) exhibit similar profiles characterized by two absorption bands, the peaks of which lie around 418 and 569 nm for **1**, and 420 and 571 nm for **2**. These absorptions are compatible with  $d\text{--}d$  electronic transitions within the octahedral complex ion  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  contained in **1** and **2** [29–31].

#### 3.2. Structure descriptions

##### 3.2.1. Structure description of **1**

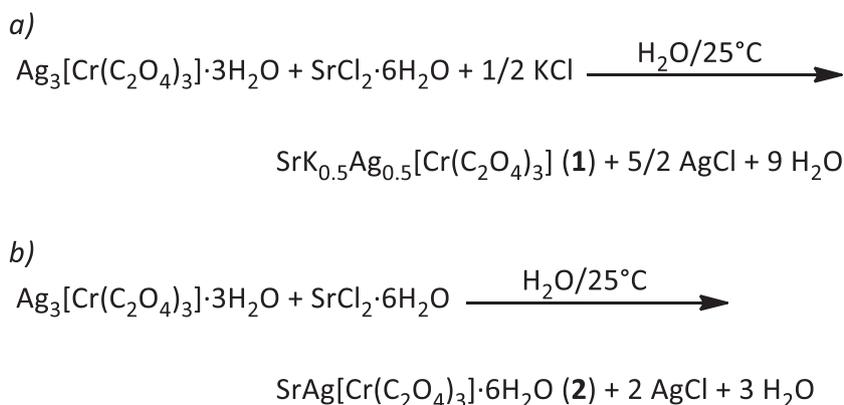
Salt **1** crystallizes in the orthorhombic polar space group  $Fdd_2$ . This space group is in contrast to the usual space group  $C2/c$  that

**Table 2**  
Selected bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ) within the coordination spheres around the metal centers in **1** and **2**.

Compound <b>1</b>			
Cr1–O11 <sup>x</sup>	1.952(9)	O11 <sup>x</sup> –Cr1–O33	92.7(4)
Cr1–O33	1.966(10)	O33–Cr1–O22 <sup>xi</sup>	90.4(4)
Cr1–O34	1.972(10)	O33–Cr1–O34	82.4(4)
Cr1–O21 <sup>xi</sup>	1.978(10)	O11 <sup>x</sup> –Cr1–O21 <sup>xi</sup>	92.2(5)
Cr1–O22 <sup>xi</sup>	1.979(10)	O11 <sup>x</sup> –Cr1–O22 <sup>xi</sup>	92.6(4)
Cr1–O12 <sup>xii</sup>	1.981(10)	O22 <sup>xi</sup> –Cr1–O12 <sup>xii</sup>	172.2(4)
Sr1–O23	2.632(10)	O23–Sr1–O31	70.1(4)
Sr1–O31	2.640(12)	O31–Sr1–O24	68.8(3)
Sr1–O14	2.641(11)	O14–Sr1–O13	73.0(3)
Sr1–O24	2.667(9)	O14–Sr1–O24	70.9(3)
Sr1–O13	2.672(10)	O13–Sr1–O32	62.4(3)
Sr1–O32	2.726(9)	O23–Sr1–O32	120.9(3)
K1–O21	2.792(10)	O21–K1–O24	44.3(3)
K1–O24	3.019(10)	O21–K1–O24 <sup>v</sup>	120.1(3)
Ag1A–O11	2.77(3)	O11–Ag1A–O31	110.2(3)
Ag1A–O14	2.90(3)	O14–Ag1A–O11	46.4(3)
Ag1A–O31	2.96(3)	O34–Ag1A–O31	45.4(3)
Ag1A–O34	2.82(3)	O14–Ag1A–O34	103.4(3)
Ag1B–O14	2.96(3)	O14–Ag1B–O34	101.6(7)
Ag1C–O11	2.71(3)	O11–Ag1C–O31	115.5(8)
Compound <b>2</b>			
Cr1–O32	1.964(3)	O32–Cr1–O14	90.54(13)
Cr1–O14	1.965(3)	O14–Cr1–O22	95.17(13)
Cr1–O22	1.968(3)	O32–Cr1–O22	91.53(13)
Cr1–O13	1.975(3)	O13–Cr1–O31	91.41(13)
Cr1–O21	1.979(3)	O21–Cr1–O31	95.65(13)
Cr1–O31	1.985(3)	O22–Cr1–O31	91.09(14)
Ag1–O4W	2.300(4)	O4W–Ag1–O1W	109.14(18)
Ag1–O5W	2.330(4)	O4W–Ag1–O5W	157.11(18)
Ag1–O1W	2.555(6)	O5W–Ag1–O1W	89.50(16)
Sr1–O3W	2.571(4)	O3W–Sr1–C21 <sup>ii</sup>	82.35(12)
Sr1–O2W	2.600(3)	O3W–Sr1–O2W	70.63(13)
Sr1–O34 <sup>i</sup>	2.638(3)	O3W–Sr1–O34 <sup>i</sup>	83.15(13)
Sr1–O24 <sup>ii</sup>	2.646(3)	O3W–Sr1–O24 <sup>ii</sup>	68.06(12)
Sr1–O11 <sup>iii</sup>	2.646(3)	O2W–Sr1–O11 <sup>iii</sup>	76.46(10)
Sr1–O33 <sup>i</sup>	2.647(3)	O11 <sup>iii</sup> –Sr1–O33 <sup>i</sup>	77.02(10)
Sr1–O12	2.687(3)	O3W–Sr1–O12	71.17(13)
Sr1–O11	2.692(3)	O11 <sup>iii</sup> –Sr1–O11	63.11(11)
Sr1–O23 <sup>ii</sup>	2.756(3)	O34 <sup>i</sup> –Sr1–O23 <sup>ii</sup>	67.29(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (ii)  $-x, -y, z$ ; (x)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $-x, 1-y, z$ ; (xi)  $-x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (xii)  $1/4-x, -1/4+y, 3/4+z$  for **1** and (i)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ .

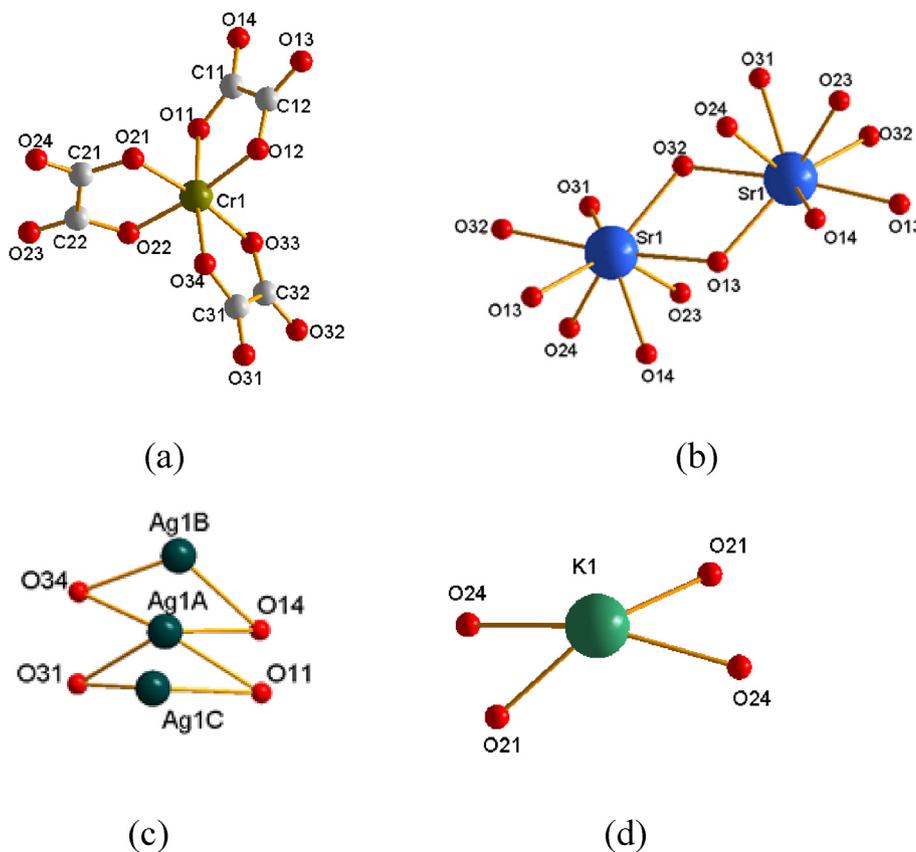
(ii)  $x, -1+y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, -z$  for **2**.



**Scheme 1.** Synthetic procedure of the target salts **1** (a) and **2** (b).

occurs for most of open-framework silver-deficient oxalatochromate(III) salts [15,17–20]. The asymmetric unit of **1** contains one  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  complex anion, one  $\text{Sr}^{2+}$  cation, one half  $\text{Ag}^+$  cation (disordered) and one half  $\text{K}^+$  cation (special position). The coordination polyhedra around the different metallic centers are highlighted in Fig. 1. The central  $\text{Cr}^{3+}$  ion of the complex anion (Fig. 1a) is coordinated by six O atoms (O11, O12, O21, O22, O33, O34) from three chelating oxalato(2-) ligands in a slightly distorted (2 + 2 + 2) octahedral coordination sphere. The structural parameters (Table 2) within the  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ions with respect to their geometry, bond lengths and bond angles, are similar to those found in salt **2**.

Each Sr1 site (Fig. 1b) is eight-coordinate, being linked in a monodentate manner to eight oxygen atoms (O13, O13', O14, O23, O24, O31, O32, O32') of oxalate ligands. Two neighboring  $\text{Sr}^{2+}$  form a pseudo-dimer. This dimer with its two Sr sites can be visualized adequately as the association of two non-identical, asymmetric monomers, the reason it is dubbed "pseudo-dimeric". Sr–O bond lengths range from 2.632(10) to 2.726(9) Å and the O–Sr–O angles from 62.8(3) to 134.5(3)°. The Ag atom (Fig. 1c) is in tetra-coordination of oxalato-O atoms (O11, O14, O31, O34) with Ag–O bond lengths ranging from 2.71(3) to 2.96(3) Å. Ag is highly disordered over four sites, three of which (Ag1A, Ag1B and Ag1C) are very close to each other with occupancies of 0.210(3), 0.076(4)



**Fig. 1.** Coordination environment of a)  $\text{Cr}^{3+}$ , b)  $\text{Sr}^{2+}$ , c)  $\text{Ag}^+$  and d)  $\text{K}^+$  ions in **1** with the atom numbering scheme.

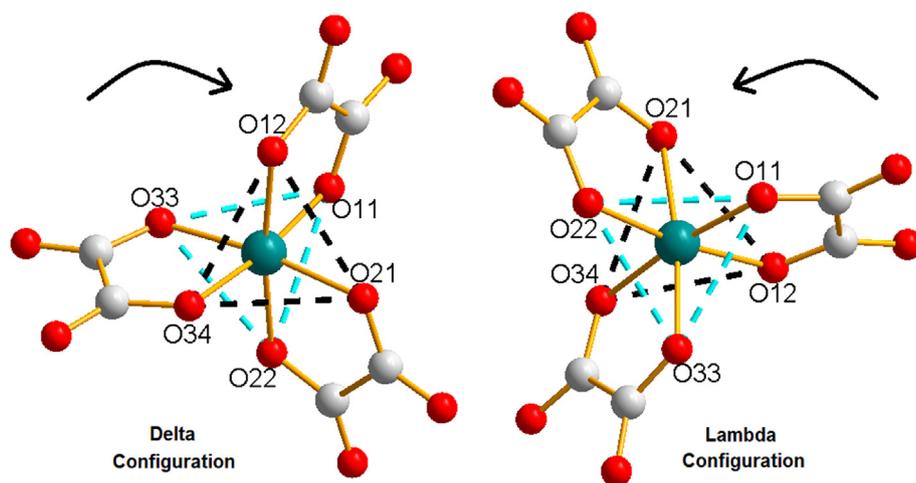


Fig. 2. The delta- and lambda-configurations of metal oxalates in the unit cell of 1.

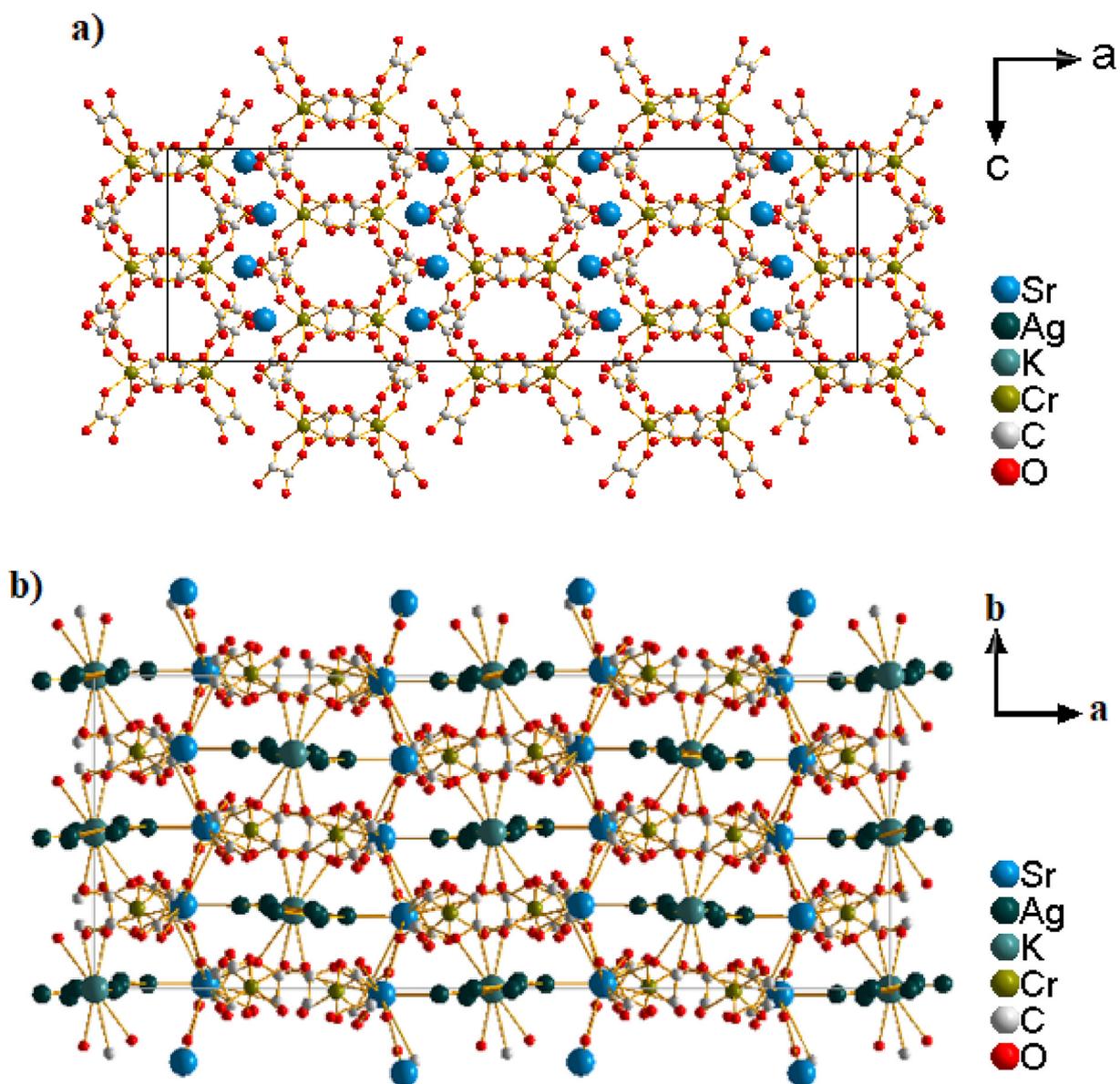


Fig. 3. a) Packing diagram of 1 showing nanochannels parallel to  $b$  axis.  $\text{Sr}^{2+}$  ions are in between nanochannels; b) the 3-dimensional interconnectivity between  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  complex anions,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  cations.

and 0.069(3) while the fourth (Ag2) sits at a farther position and has an occupancy of 0.146(4). The sum of all Ag occupancies matches the occupancy of K (special position 0, thereby accounting for the overall neutrality of the compound). The K atom (Fig. 1d) is tetracoordinated by oxalato-O atoms (O21, O21', O24, O24') with bond distances K1–O21 = 2.792(10) Å and K1–O21' = 3.019(10) Å. Fig. 2 shows the delta- and lambda-configurations of metal oxalates in the unit cell of salt **1**.

A packing diagram of **1** is depicted in Fig. 3. The anionic framework built exclusively from the tris(oxalato)chromate(III) complex anions,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , forms nanochannels (ca 6.7 Å) parallel to *b* axis (Fig. 3a). This anionic grid is counter-balanced by  $\text{K}^+$  and  $\text{Ag}^+$  cations located inside the channels and by  $\text{Sr}^{2+}$  cations located in between walls of neighboring channels. The 3-dimensional interconnectivity between  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  complex anions,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  cations is highlighted in Fig. 3b. Salt **1** exhibits the highest value of silver-deficiency ( $x = 2.5$ ) known so far for open-framework silver-deficient oxalatochromate(III) salts [15–20].

### 3.2.2. Structure description of **2**

Salt **2** crystallizes in the monoclinic system with space group  $P2_1/c$ . The asymmetric unit of **2** contains one tris(oxalato)chromate(III) complex anion,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , one  $\text{Ag}^+$  cation, one  $\text{Sr}^{2+}$  cation and six water molecules. The environment of the metallic centers in **2** is illustrated in Fig. 4. The central  $\text{Cr}^{3+}$  ion of the complex anion (Fig. 4a) is coordinated by six O atoms (O13, O14, O21, O22, O31, O32) from three chelating oxalato(2-) ligands in a slightly distorted ( $2 + 2 + 2$ ) octahedral coordination sphere. The Cr–O bond lengths range from 1.964(3) to 1.985(3) Å and the O–Cr–O angles, from 90.54(13) to 95.65(13)° (Table 2). These geometric parameters are very similar to those reported previously in salts involving the tris(oxalato)chromate(III) complex anions,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  [32–34]. Each Sr1 site (Fig. 4b) is nine-coordinate, being linked in a monodentate manner to seven oxygen atoms (O11, O11<sup>i</sup>, O12, O23, O24, O33, O34) of oxalate ligands and two oxygen atoms (O2W, O3W) of

water molecules. Two neighboring Sr1 sites form a  $[\text{Sr}_2\text{O}_{18}]$  unit with inversion symmetry. The Sr–O bond lengths range from 2.571(4) to 2.692(3) Å, and the O–Sr–O angles, from 63.11(11) to 83.15(13)° (Table 2). The Ag site (Fig. 4c) exhibits a three-coordinate mode of O atoms (O1W, O4W, O5W) to water molecules with different bond distances Ag1–O4W = 2.300(4), Ag1–O5W = 2.330(4) and Ag1–O1W = 2.555(6) Å.

The packing diagram of **2** is illustrated in Fig. 5. Salt **2** can be best described as a non-molecular coordination polymer where the 3-D unit cell framework is realized by the chemical interconnection of the metallic centers (Cr, Sr and Ag) through the O atoms of the oxalates and water molecules. The resulting rigid “skeleton” (Fig. 5a) delineates elliptic channels that extend parallel to *b* axis, hosting crystal water molecules. Two types of  $\text{H}_2\text{O}$ -guest molecules are distinguishable inside the channels: those coordinated to the metallic centers Sr (O2W, O3W) and Ag (O1W, O4W, O5W) and the O6W which actually represents the only crystal water in the formula unit of salt **2**. Compared to the well-known salt  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [15] with no silver-deficiency, salt **2** can be seen as a nanochanneled silver-deficient oxalatochromate(III) coordination polymer with a silver deficiency value  $x = 2$ .

Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) in **2** are shown in Table 3. The bulk structure (Fig. 5b) is consolidated by a network of hydrogen bonds of the type O–H...O [2.734(5) to 3.142(5) Å] linking water molecules and the surrounding oxalate O atoms.

Host lattice networks and silver-deficit values for some nanochanneled Ag(I)/Cr(III) oxalate coordination polymers are listed in Table 4. They confirm that silver-deficiencies values ( $x \geq 2$ ) found in compounds **1** and **2** are the highest obtained so far for this family of salts. Interestingly, crystals of **1** and **2** exhibit a tremendous metallic sheen at their surfaces, suggesting formation of a superficial metallic layer, much likely due to the reduction of the most external  $\text{Ag}^+$  ions. This observation lends good grounds to suspect considerable electrical conductivity in such crystals. This is an important result which is worth following up in future research.

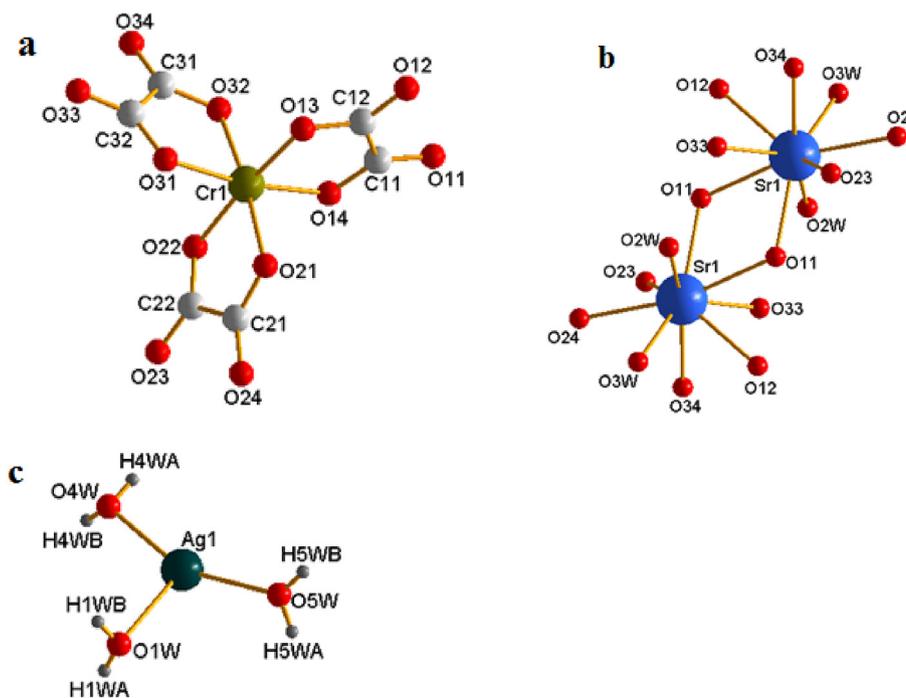


Fig. 4. Coordination environment of a)  $\text{Cr}^{3+}$ , b)  $\text{Sr}^{2+}$  and c)  $\text{Ag}^+$  ions in **2** with the atom numbering scheme.

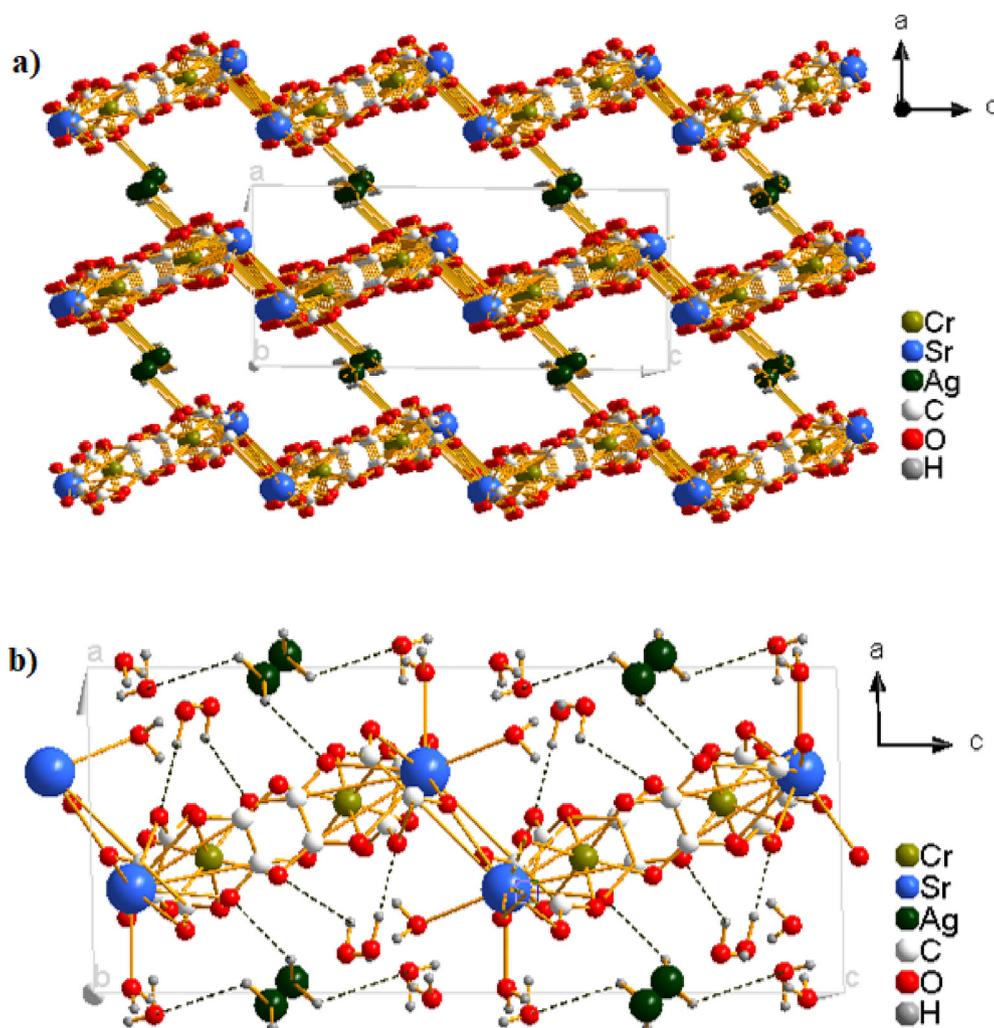


Fig. 5. Packing diagram of **2** highlighting a) nanochannels parallel to b axis and b) O–H...O hydrogen bonding interactions (dashed lines).

**Table 3**  
Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) in **2**.

D–H ... A	d(D–H)	d(H ... A)	d(D ... A)	<(DHA)
O1W–H1WA ... O31	0.75(7)	2.24(7)	2.912(6)	149
O1W–H1WB...O12 <sup>i</sup>	0.74(7)	2.25(7)	2.975(6)	167
O2W–H2WA ... O5W <sup>ii</sup>	0.79(4)	2.03(5)	2.800(5)	165
O2W–H2WB...O33 <sup>iii</sup>	0.88(5)	1.92(6)	2.784(4)	167
O3W–H3WA ... O2W <sup>ii</sup>	0.81(4)	2.11(4)	2.912(6)	176
O3W–H3WB...O4W <sup>iv</sup>	0.80(4)	2.05(7)	2.842(6)	171
O4W–H4WA ... O6W <sup>v</sup>	0.78(7)	2.20(7)	2.901(7)	150
O4W–H4WB...O22 <sup>vi</sup>	0.87(8)	2.51(9)	3.142(5)	130
O4W–H4WB...O23 <sup>vi</sup>	0.87(8)	1.95(7)	2.816(5)	171
O5W–H5WA ... O6W <sup>vii</sup>	0.86(5)	1.94(3)	2.737(7)	155
O5W–H5WB...O32 <sup>ix</sup>	0.84(4)	2.21(10)	2.734(5)	121
O6W–H6WA ... O21 <sup>viii</sup>	0.89(4)	1.88(11)	2.753(5)	166
O6W–H6WB...O24 <sup>viii</sup>	0.73(5)	2.18(11)	2.882(6)	159

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms (D, donor; A, acceptor).

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

$-1/2+z$ ; (vi)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (vii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $x, -1+y, 1+z$ ; (ix)  $-1+x, y, z,$

### 3.3. Powder XRD and thermal behavior of **1** and **2**

To check the phase purity of salts **1** and **2**, powder X-ray diffraction (PXRD) was carried out at room temperature. As shown in Fig. S5, for **2**, the PXRD pattern matches well with the simulated

pattern, confirming bulk phase purity. However, for **1** the pattern does not match that simulated from the single crystal structure. This could be because the crystals aged in the diffractometer due to heat inside the instrument.

The thermal behavior of salts **1** and **2** was examined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) in an air atmosphere with a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  in the temperature range of  $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 6). There is no apparent mass loss up to  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  in the TGA curve (Fig. 6a) of compound **1**, confirming the absence of crystal waters in its structure. The decomposition of the framework which is associated with an exothermic effect, finally occurs between  $250$  and  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  with release of  $6\text{ CO}_2$ , leading to  $55.4\%$  mass loss (calcd.  $55.1\%$ ). For compound **2**, the TGA curve (Fig. 6b) presents two major mass losses: the first endothermic mass loss of  $9.0\%$  (calcd.  $8.8\%$ ) occurs from room temperature up to around  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  and corresponds to the release of three water molecules. The decomposition of the framework which is associated with an exothermic effect, occurs between  $250$  and  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  with release of  $(3\text{ CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O})$  leading to  $31.9\%$  mass loss (calcd.  $31.6\%$ ).

### 3.4. Magnetic properties

EPR spectra for both compounds (Fig. 7) were measured at room temperature. The spectrum of **1** displays an anisotropy of g factor

**Table 4**  
Selected host lattice networks, silver deficits and space groups for nanochanneled Ag(I)/Cr(III) oxalate coordination polymers.

Compound	Host lattice network	Charge balance	Silver deficit	Space group	Ref.
Ag <sub>3</sub> [Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>3</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.00</sup>	0.00	0.00	C <sub>2</sub> /c	[15]
H <sub>0.10</sub> [Ag <sub>2.90</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3.75H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.90</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.10-</sup>	H <sub>0.1</sub> <sup>+</sup>	0.10	P2 <sub>1</sub> /n	[16]
Cs <sub>0.19</sub> [Ag <sub>2.81</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.81</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.19-</sup>	Cs <sub>0.19</sub> <sup>+</sup>	0.19	C <sub>2</sub> /c	[15]
K <sub>0.24</sub> [Ag <sub>2.76</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.76</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.24-</sup>	K <sub>0.24</sub> <sup>+</sup>	0.24	C <sub>2</sub> /c	[18]
K <sub>0.28</sub> [Ag <sub>2.72</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.72</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.28-</sup>	K <sub>0.28</sub> <sup>+</sup>	0.28	C <sub>2</sub> /c	[15]
Cs <sub>0.41</sub> [Ag <sub>2.59</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.59</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.41-</sup>	Cs <sub>0.41</sub> <sup>+</sup>	0.41	C <sub>2</sub> /c	[15]
Cs <sub>0.43</sub> [Ag <sub>2.57</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.57</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.43-</sup>	Cs <sub>0.43</sub> <sup>+</sup>	0.43	C <sub>2</sub> /c	[15]
H <sub>0.50</sub> [Ag <sub>2.50</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.50</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.50-</sup>	H <sub>0.50</sub> <sup>+</sup>	0.50	C <sub>2</sub> /c	[17]
Cr <sub>0.25</sub> [Ag <sub>2.25</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2.25</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>0.75-</sup>	Cr <sub>0.25</sub> <sup>3+</sup>	0.75	C <sub>2</sub> /c	[20]
Ba <sub>0.50</sub> [Ag <sub>2</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	[Ag <sub>2</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Ba <sub>0.50</sub> <sup>2+</sup>	1.00	C <sub>2</sub> /c	[19]
Sr[AgCr(ox) <sub>3</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	[AgCr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	2.00	P2 <sub>1</sub> /c	This work
SrK <sub>0.50</sub> [Ag <sub>0.5</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]	[Ag <sub>0.5</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>2.5-</sup>	Sr <sup>2+</sup> ; K <sup>+</sup>	2.50	Fdd2	This work

ox: oxalate dianion C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

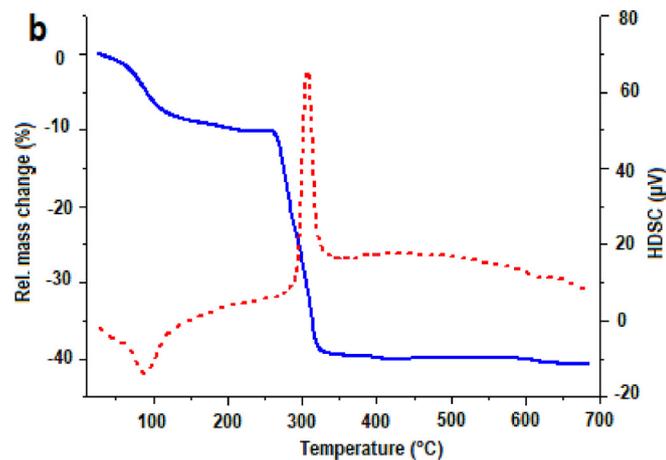
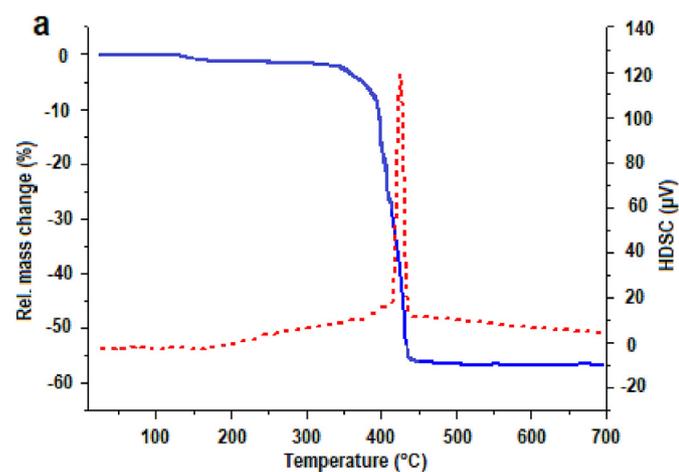


Fig. 6. TGA (blue) and DSC (red) diagrams for **1** (a) and **2** (b).

( $g_x = 3.70$ ,  $g_y = 3.01$  and  $g_z = 2.18$ ) whereas for compound **2**, the spectrum shows a very broad line with a g factor of 4.01. These spectra are typically characteristic of high spin  $S = 3/2$  Cr(III) complexes. For compound **1**, the g anisotropy with three different Eigen values indicates an octahedral distortion.

The direct-current (dc) magnetic properties of **1** and **2** in the form of  $\chi_M T$  vs T plots (with  $\chi_M$  being the molar magnetic susceptibility and T the temperature) are shown in Fig. 8.

The experimental data for compounds **1** and **2** show a gradual increase in the value of  $\chi_M T$  with decreasing temperature to reach a

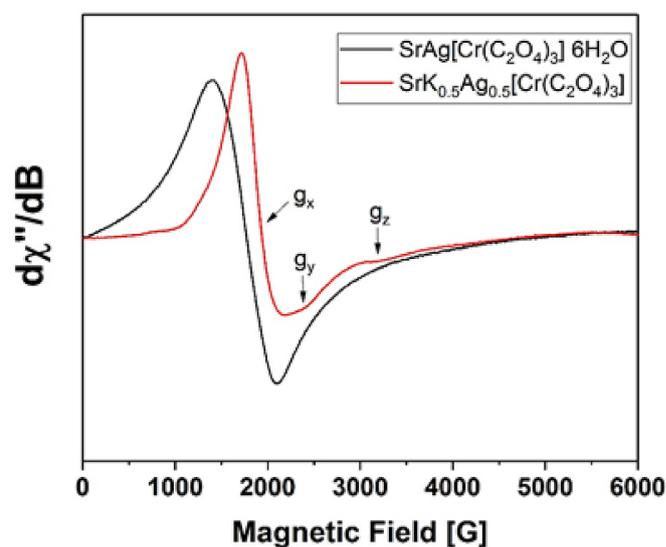


Fig. 7. Room temperature EPR spectra for **1** and **2**.

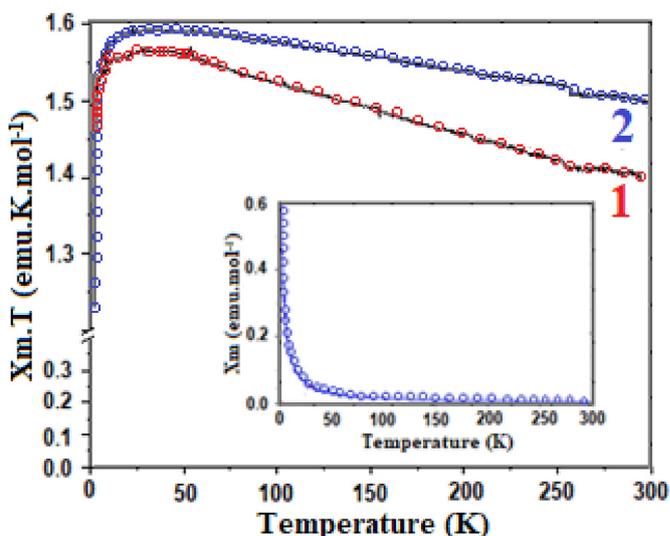


Fig. 8. Plots of the magnetic susceptibility,  $\chi_M$ , and  $\chi_M T$  as functions of temperature.

maximum at ~20 K and then decreases, indicative of weak anti-ferromagnetic interactions between isolated Cr<sup>III</sup> centers in the two compounds at low temperatures [35]. The magnetic exchange pathway takes place through oxalato-bridged Cr<sup>III</sup> units, the chromium-chromium spacings being 6.75 Å and 6.71 Å for **1** and **2**, respectively.

#### 4. Conclusion

Two nanochanneled silver-deficient coordination polymers, SrK<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (**1**) and SrAg[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O (**2**) have been synthesized and structurally, as well as magnetically characterized. The observation of higher silver-deficiencies ( $x \geq 2$ ) in this family of polymerized oxalatochromate(III) salts is unprecedented. XRD results confirmed the formation of a single phase of each synthesized salt. Magnetic susceptibility measurements revealed weak anti-ferromagnetic interactions between Cr(III) ions in **1** and **2**.

These findings not only expand the family of nanochanneled silver-deficient oxalatochromate(III) coordination polymers, but also further demonstrate the highly flexible and promising route to vary substantially the host framework [Ag<sub>3-x</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>x-</sup> from one system to the other. Furthermore, the results of this work suggest that the family of materials with variable Ag–Cr-oxalate channel frameworks may be extended to the Ag-M<sup>III</sup>-oxalate series, where M<sup>III</sup> = Al, Fe, Ru, Rh, etc. The realization of this objective now stands as a priority on the agenda of our forthcoming research.

It is worth noting finally, that crystals of **1** and **2** exhibit a tremendous metallic sheen at their surfaces, suggesting formation of a superficial metallic layer, much likely due to the reduction of the most external Ag<sup>+</sup> ions. This observation lends good grounds to suspect considerable electrical conductivity in such crystals which, indeed, adds some more value to the research and development of this category of materials.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was partially supported by the National Science Foundation Career Award to BPTF (no. DMR-1654780).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128642>.

#### References

- [1] S.R. Batterton, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1460.
- [2] R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3735.
- [3] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 140.
- [4] H.L. Li, M. Eddaoudi, M. O'keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* 402 (1999) 276.
- [5] J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450.
- [6] K. Ohara, M. Kawano, Y. Inokuma, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 30.
- [7] M.X. Yao, Q. Zheng, X.M. Cai, Y.Z. Li, Y. Song, J.L. Zuo, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 2140.
- [8] Q. Liu, L.L. Yu, Y. Wang, Y.Z. Ji, J. Horvat, M.L. Cheng, X.Y. Jia, G.X. Wang, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 2817.
- [9] O.R. Evans, R. Xiong, R. Wang, G.K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 536.
- [10] B.J. Coe, S.P. Foxon, E.C. Harper, M. Helliwell, J. Raftery, C.A. Swanson, B.S. Brunschwig, K. Clays, E. Franz, J. Garin, J. Orduna, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1706.
- [11] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 300 (2003) 1127.
- [12] B. Kesanli, Y. Cui, M.R. Smith, E.W. Bittner, B.C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 72.
- [13] P.K. Thallapally, J. Tian, M.R. Kishan, C.A. Fernandez, S.J. Dalgarno, P.B. McGrail, J.E. Warren, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16842.
- [14] E.C. Constable, *Aust. J. Chem.* 59 (2006) 1.
- [15] P.A.W. Dean, D. Craig, I. Dance, V. Russell, M. Scudder, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 443.
- [16] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, G. Bebga, F. Majoumo-Mbé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, *Inorg. Chim. Acta.* 362 (2009) 1.
- [17] C.T. Eboga, G. Bebga, Y.A. Mbiangué, E.N. Nfor, P.L. Djonwouo, M.M. Bélombé, J. Nenwa, *Open J. Inorg. Chem.* 7 (2017) 75.
- [18] G. Bebga, M. Signé, J. Nenwa, B.P.T. Fokwa, *Res. J. Chem. Environ.* 17 (2013) 57.
- [19] C.T. Eboga, B.N. Ndosiri, Y.A. Mbiangué, G. Bebga, J. Nenwa, *Am. J. Anal. Chem.* 7 (2016) 99.
- [20] M.M. Bélombé, J. Nenwa, O.T. Tene, B.P.T. Fokwa, *Glob. J. Inorg. Chem.* 1 (2010) 34.
- [21] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
- [22] G.M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2010.
- [23] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 3.
- [24] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112.
- [25] Z. Xiong, P. Yuan, Z. Xie, G. Li, *Supramol. Chem.* 26 (2014) 346.
- [26] F. Zhang, Z. Li, T. Ge, H. Yao, G. Li, H. Lu, Y. Zhu, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3776.
- [27] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [28] L.J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, New York, 1980.
- [29] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, G.E. Nnanga, I.M. Mbomékalé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, F. Majoumo-Mbé, *Dalton Trans.* (2003) 2117.
- [30] S. Decurtins, H.W. Schmalle, H.R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütllich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta.* 216 (1994) 65.
- [31] A. Roy, K. Nag, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 1501.
- [32] S. Decurtins, M. Gross, H.W. Schmalle, S. Ferlay, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2443.
- [33] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, F. Majoumo-Mbé, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* (2009) 4519.
- [34] N.M.M. Houga, F. Capet, J. Nenwa, G. Bebga, M. Foulon, *Acta Crystallogr. E* 71 (2015) 1408.
- [35] R. Dridi, C. Dhieb, S.N. Cherni, N.C. Boudjaka, N.S. Zouaoui, M.F. Zid, *J. Mol. Struct.* 1152 (2018) 294.