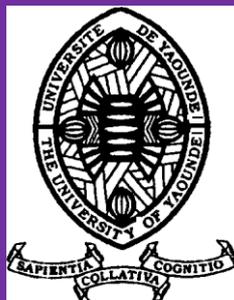


UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
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 APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**Sels hybrides organiques-inorganiques à base du tecton
anionique diaquabis(oxalato)chromate(III) : Synthèse,
caractérisation, propriétés magnétiques et électroniques et
activités antibactériennes**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 04 Janvier 2022 par :

NDONG Pierre Roméo

Matricule 14Y5283

Master en Chimie Inorganique (UYI)

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT/Ph.D en Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination



Devant le Jury composé de :

Président : ELIMBI Antoine, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : GOUET BEBGA, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Membres : NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I

DJOUFAC WOUMFO E., Professeur, Université de Yaoundé I

MBOUOMBOUO NDASSA I., Maître de Conférences, Université de
Yaoundé I

MAJOU MO Félicité épouse MBE, Maître de Conférences, Université
de Buea

Année 2022

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET DE
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
APPLICATIONS

Yaoundé, le 17 FFV 2022

ATTESTATION DE CORRECTION DE THÈSE DE DOCTORAT/Ph.D DE NDONG PIERRE ROMÉO

Matricule 14Y5283

Nous soussignés, les membres du jury, attestons que cette thèse a été effectivement corrigée conformément aux recommandations du jury devant lequel le travail intitulé : « **Sels hybrides organiques-inorganiques à base du tecton anionique diaquabis(oxalato)chromate(III) : Synthèse, caractérisation, propriétés magnétiques et électroniques et activités antibactériennes** » a été défendu publiquement le **mardi 04 Janvier 2022 à 14 heures dans la salle S01/S02** du nouveau bloc pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

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

Le Président du jury

ELIMBI Antoine
Professeur
Université de Yaoundé I

Un Examineur

NENWA Justin
Professeur
Université de Yaoundé I

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET DE
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
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**Sels hybrides organiques-inorganiques à base du tecton
anionique diaquabis(oxalato)chromate(III) : Synthèse,
caractérisation, propriétés magnétiques et électroniques et
activités antibactériennes**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 04 Janvier 2022 par :

NDONG Pierre Roméo

Matricule 14Y5283

Master en Chimie Inorganique (UYI)

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT/Ph. D en Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Devant le Jury composé de :

Président : ELIMBI Antoine, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : GOUET BEBGA, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Membres : NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I

DJOUFAC WOU MFO E., Professeur, Université de Yaoundé I

MBOUOMBOUO NDASSA I., Maître de Conférences, Université de
Yaoundé I

MAJOU MO Félicité épouse MBE, Maître de Conférences, Université
de Buea

Année 2022

Dédicace

Je dédie ce travail avec amour et reconnaissance

À

la mémoire de mes regrettés parents.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique du Département de Chimie de l'École Normale Supérieure et au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences, tous de l'Université de Yaoundé I. Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de certaines personnes.

Je souhaite tout d'abord adresser un grand et chaleureux merci au Professeur Gouet Bebga, mon directeur de thèse qui m'a accueilli avec bienveillance au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I, m'a proposé ce sujet de thèse et a suivi judicieusement l'évolution de ce travail. Ses idées, ses conseils et sa rigueur dans le travail m'ont édifié à la culture du discernement et de la persévérance. J'ai été sensible à ses qualités humaines et scientifiques, à sa grande disponibilité et sa capacité de travail ; je pense avoir à l'égard du Professeur Gouet Bebga une bien grande dette. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma très vive reconnaissance.

Mes pensées vont à l'endroit de tous les enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique de l'Université de Yaoundé I, pour leurs enseignements et leurs encadrements.

Je remercie infiniment tous les membres de l'unité de recherche Chimie de Coordination de l'Université de Yaoundé I, pour l'accueil chaleureux, la bonne ambiance de travail et leur contribution remarquable malgré leurs nombreuses occupations.

Je tiens à remercier de tout cœur les membres du jury pour m'avoir fait honneur de prendre part à cette soutenance de thèse en examinant ce travail.

Mes remerciements vont également à l'endroit du Professeur Agwara Moïse Ondoh, Chef de Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, pour son encouragement et sa disponibilité.

Je remercie vivement le Professeur Justin Nenwa de l'Université de Yaoundé I, pour ses enseignements, ses précieux conseils et ses discussions fructueuses. Merci Professeur pour votre disponibilité, votre sympathie et votre bonne humeur.

Que le Professeur Yves Alain Mbiangué du Département de Chimie de l'École Normale Supérieure de l'Université de Maroua et le Docteur Patrice Tsobnang Kenfack du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Dschang, veuillent trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur efficace contribution à la résolution des structures des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également :

- au Docteur Emmanuel Wenger, du CRM2 et CNRS de l'Université de Lorraine (France), pour la diffraction des rayons X sur monocristal des différents matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail ;

- au Professeur Elisa Barea du Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université de Granada (Espagne) pour les analyses thermiques et élémentaires ;

- aux responsables du Laboratoire de Chimie Physique Théorique et Analytique Appliquée, du Laboratoire de Biotechnologie et Environnement, du Laboratoire de Phytobiochimie et Étude des Plantes Médicinales de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I et du Laboratoire des Interfaces, Traitement, Organisation et Dynamique de Système (ITODYS), de l'Université Paris Diderot (France), pour la réalisation des spectroscopies infrarouge (IR) et ultraviolet-visible (UV-vis), de l'étude des propriétés biologiques et des simulations magnétique et électronique respectivement.

Il m'est agréable d'exprimer toute ma reconnaissance au Docteur Martin Signé, pour sa franche collaboration et son agréable compagnie.

Un vif merci au Docteur Thomas Beauregard Makon pour ses multiples conseils, remarques et encouragements.

Il m'est particulièrement agréable de remercier mes camarades de l'équipe de recherche, Ghislaine Élise Momha, Anne Michèle Massah et Daniel Missang pour l'amitié, l'esprit de partage et l'atmosphère joyeuse que nous avons partagée durant tous ces moments de travail.

Un grand merci à mes proches et en particulier à la famille Yana, ma tante Mme Colette Ngo Tonyé, mes cousins Éric Bohn et Bérenger Bohn et Mme Bohn née Christiane Essomba qui m'ont toujours soutenu.

Je n'oublie de remercier mes frères et sœurs pour leur soutien et leur affection inconditionnelle. Vous êtes ma source de réconfort.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Lydie Solange pour sa patience, son enthousiasme et son abnégation.

Je remercie enfin tous ceux dont la compétence a été mise à contribution à quelque degré que ce soit pour l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

	Pages
Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Abréviations et symboles.....	viii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	xi
Résumé.....	xiv
Abstract.....	xvi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue de la littérature, problématique du sujet et objectifs visés.....	5
I.1 Généralités.....	5
I.2 Ligands oxalato et aqua, molécule de triéthylamine et molécule de pipéridine.....	5
I.2.1 Ligand oxalato (2-).....	6
I.2.2 Ligand aqua.....	8
I.2.3 Molécule de triéthylamine et quelques dérivés	8
I.2.4 Molécule de pipéridine et quelques dérivés.....	9
I.3 Composés de coordination à base de la pipéridine et/ou ses dérivés.....	12
I.4 Matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.....	13
I.5 Chimie supramoléculaire.....	16
I.5.1 Concepts de base en chimie supramoléculaire.....	16
I.5.2 Tectonique moléculaire.....	17
I.6 Matériaux hybrides organiques-inorganiques.....	18
I.6.1 Domaines d'application.....	18
I.6.2 Modes de synthèse	18
I.7 Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes bis(oxalato)métalate.....	19
I.7.1 Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes diaquabis(oxalato)métalate(II) ou (III), $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$ { M = métal(II) ou (III), n = 1 ou 2}.....	20

I.7.2	Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes bis[oxalato(2-)]métalate(II) , $[M^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$ { M = métal }..	22
I.8	Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ { M = métal }.....	24
I.8.1	Matériaux hybrides organiques-inorganiques de type (Org-H ₃)- $[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ { M = métal }.....	25
I.8.2	Matériaux hybrides organiques-inorganiques de type (Org-H) ₃ - $[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ { M = métal }.....	26
I.9	Activités antibactériennes des complexes d'oxalates métalliques.....	28
I.10	Problématique du sujet.....	30
I.10.1	Question de recherche.....	31
I.10.2	Hypothèse de recherche.....	31
I.10.3	Objectif principal.....	31
I.10.4	Objectifs spécifiques.....	31
	Chapitre II : Partie expérimentale.....	33
II.1	Réactifs et solvants utilisés.....	33
II.2	Synthèses des matériaux.....	34
II.2.1	Synthèse de Pipéridinium <i>trans</i> -diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O,O'] chromate(III) Tétrahydrate, $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (1).	34
II.2.2	Synthèse du triéthylammonium <i>trans</i> -diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O,O'] chromate(III), $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (2).....	35
II.3	Caractérisations expérimentales	35
II.3.1	Mesure du point de fusion	35
II.3.2	Analyse microélémentaire	36
II.3.3	Spectroscopies infrarouge (IR) et ultraviolette-visible (UV-Vis).....	36
II.3.4	Analyse thermique	37
II.3.5	Analyse qualitative des résidus de la décomposition thermique des matériaux synthétisés.....	38
II.3.6	Diffraction des rayons X sur monocristal.....	38

II.4	Simulations magnétique et électronique par la méthode DFT	40
II.5	Évaluation de l'activité antibactérienne	40
II.5.1	Méthodologie de l'étude.....	40
II.5.2	Préparation des inocula bactériens.....	41
II.5.3	Préparation des solutions antibactériennes et des plaques.....	41
II.5.4	Disposition des solutions antibactériennes dans les puits contenant les inocula.....	42
Chapitre III : Résultats et discussion.....		43
III.1	Identification du matériau $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (1).....	43
III.1.1	Formation et aspect physique	43
III.1.2	Analyse microélémentaire.....	43
III.1.3	Point de fusion.....	44
III.1.4	Spectre infrarouge (IR).....	44
III.1.5	Spectre électronique ultraviolet-visible (UV-Vis).....	47
III.1.6	Courbes d'analyse thermique.....	48
III.1.7	Structure cristalline	52
III.1.8	Conclusion.....	65
III.2	Identification du matériau $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (2).....	66
III.2.1	Formation et aspect physique	66
III.2.2	Analyse microélémentaire.....	66
III.2.3	Point de fusion.....	66
III.2.4	Spectre infrarouge (IR).....	67
III.2.5	Spectre électronique ultraviolet-visible (UV-Vis).....	70
III.2.6	Courbes d'analyse thermique.....	71
III.2.7	Structure cristalline	75
III.2.8	Conclusion.....	88
III.3	Étude du comportement magnétique et électronique des matériaux $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$ codé « Kcroxu », 1 et 2 par la DFT.....	89
III.3.1	Énergie de stabilisation des matériaux.....	90

III.3.2	Vérification de la fiabilité de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans les matériaux « Kcroxu », 1 et 2	90
III.3.3	Calcul du moment magnétique par le programme Vienna <i>Ab-initio</i> Simulation Package (VASP).....	91
III.3.4	Influence des ligands sur le magnétisme des matériaux.....	93
III.3.5	Étude du comportement électronique de « Kcroxu », 1 et 2 à partir de la mesure de la densité des états.....	96
III.3.6	Conclusion.....	98
III.4	Évaluation de l'activité antibactérienne des matériaux 1 et 2.....	99
III.5	Étude comparative de quelques sels hybrides (oxalato)métalates de la littérature avec ceux synthétisés dans ce travail.....	100
III.5.1	Comparaison de structure, types d'interactions non covalentes et stabilité thermique de quelques sels hybrides (oxalato)métalates(III) de la littérature avec ceux synthétisés dans ce travail.....	100
III.5.2	Comparaison de l'activité antibactérienne de quelques sels hybrides (oxalato)métalates de la littérature avec ceux synthétisés (composés 1 et 2).....	103
	Conclusion générale et perspectives.....	105
	Références bibliographiques.....	107
	Annexes : Autres données cristallographiques.....	127
	Annexe 1 : Autres données cristallographiques de 1	127
	Annexe 2 : Autres données cristallographiques de 2	131
	Publications (02) issues de la thèse.....	135
	Publication N° 1.....	135
	Publication N° 2.....	147

Abréviations et symboles

@	: Interconnection
AESA	: Agence Européenne de Sécurité des Aliments
aq	: Aqueux
ATD	: Analyse thermique différentielle
ATG	: Analyse thermogravimétrique
CDB	: Calorimétrie différentielle à balayage
CMI	: Concentration minimale inhibitrice
DFT	: Density functional theory
DRX	: Diffractométrie des rayons X sur monocristal
DSC	: Differential scanning calorimetry
DTG	: Differential thermalgravimetry
éq	: Équation
Et ₃ N	: (C ₂ H ₅) ₃ N, triéthylamine
F	: Formule
H ₂ ox	: H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O, acide oxalique
IR	: Infrarouge
Kcroxu	: K[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·2OC(NH ₂) ₂ , potassium <i>trans</i> -diaquabis[oxalato(2-)] chromate(III) diurée
Métalox	: Sels contenant les complexes anioniques [M ^{III} (C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ , [M ^{III} (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ ou [M ^{II} (C ₂ O ₄) ₂] ²⁻ (M = métal)
OrgH ⁺	: Monocation organique
OrgH ₃ ³⁺	: Cation organique tripositif
ORTEP	: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
ox	: C ₂ O ₄ ²⁻ , dianion oxalate
PAW	: Projector-Augmented Wave
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
PBE + U	: Perdew-Burke-Ernzerhof + Coulomb interaction
UICPA	: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
UV-Vis	: Ultraviolet-visible
VASP	: Vienne <i>Ab-initio</i> Simulation Package

Liste des tableaux

Tableau I	: Réactifs et solvants utilisés.....	33
Tableau II	: Résultats de l'analyse élémentaire de 1	43
Tableau III	: Principales bandes d'absorption IR du composé 1	44
Tableau IV	: Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique du $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (1)	49
Tableau V	: Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure de 1	53
Tableau VI	: Valeurs de quelques longueurs de liaisons sélectionnées dans 1	56
Tableau VII	: Valeurs de quelques angles de liaisons sélectionnées dans 1	57
Tableau VIII	: Paramètres des liaisons hydrogènes dans 1	64
Tableau IX	: Résultats de l'analyse élémentaire de 2	66
Tableau X	: Principales bandes d'absorption IR du composé 2	67
Tableau XI	: Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique de $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (2).....	72
Tableau XII	: Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure de 2	76
Tableau XIII	: Valeurs de quelques longueurs de liaisons sélectionnées dans 2	79
Tableau XIV	: Valeurs de quelques angles de liaisons sélectionnées dans 2	80
Tableau XV	: Paramètres des liaisons hydrogènes dans 2	88
Tableau XVI	: Comparaison des paramètres de maille calculés et expérimentaux de « Kcroxu »	91
Tableau XVII	: Moment magnétique de « Kcroxu » et contribution locale de chacune des orbitales atomiques de ses constituants.....	92
Tableau XVIII	: Comparaison des valeurs des fréquences de vibration expérimentales à celles obtenues par la DFT.....	95

Tableau XIX	: Valeurs de concentration minimale inhibitrice ($\mu\text{g/mL}$) obtenues pour les composés 1 et 2 et niveau de sensibilité	99
Tableau XX	: Comparaison de structure, types d'interactions non covalentes et stabilité thermique entre les sels hybrides à tectons anioniques (oxalato)métalates(III) avec respectivement pour contre-ions les amines aromatiques hétérocycliques et les amines aliphatiques (cycliques ou acycliques) protonées.....	101
Tableau XXI	: Comparaison de l'activité antibactérienne de quelques sels hybrides (oxalato)métalates de la littérature avec ceux synthétisés (composés 1 et 2).....	104
Tableau XXII	: Coordonnées atomiques (\AA) et paramètres de déplacement isotropes (\AA^2) dans 1	127
Tableau XXIII	: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U_{II} dans 1	128
Tableau XXIV	: Paramètres de déplacement anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Le facteur exponentiel de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a \times b \times U^{12}]$ dans 1	129
Tableau XXV	: Angles de torsion ($^\circ$) dans 1	130
Tableau XXVI	: Coordonnées atomiques (\AA) et paramètres de déplacement isotropes (\AA^2) dans 2	131
Tableau XXVII	: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U_{II} dans 2	132
Tableau XXVIII	: Paramètres de déplacement anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Le facteur exponentiel de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a \times b \times U^{12}]$ dans 2	133
Tableau XXIX	: Angles de torsion ($^\circ$) dans 2	134

Liste des figures

Figure 1	: Ligand oxalato (a) et ses différents modes de coordination (b)-(o) et (p) . O-C-C (α) désigne l'angle de la pince intérieure et O-C-O (β) l'angle de la pince extérieure ; M = métal	7
Figure 2	: Structures moléculaires de Et ₃ NHCl (a) , Et ₃ NHBr (b) et Et ₃ NHI (c)	9
Figure 3	: Différentes classes et structures d'alcaloïdes	10
Figure 4	: Structures des molécules biologiquement actives comprenant la sous-unité pipéridine contenue dans différentes marques de médicaments.....	10
Figure 5	: Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du (C ₅ H ₁₂ N) ₃ HSO ₄ SO ₄ ...	11
Figure 6	: Équation de synthèse des complexes obtenus à partir du (1-Piperidino benzyl)benzamide et des métaux(II) de transition	12
Figure 7	: Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du [C ₅ H ₁₂ N][BO ₄ (C ₇ H ₄ O) ₂]	13
Figure 8	: Disposition des bandes de valence et de conduction dans un isolant, semi- conducteur et conducteur	14
Figure 9	: Représentation de la bande interdite(E _g) pour un isolant, un semi- conducteur et un conducteur.....	15
Figure 10	: Synthons et tectons dans un polymère de coordination.....	17
Figure 11	: Structure schématique des anions complexes [M(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁿ⁻ , M = métal(II) ou (III), n = 1 ou 2, forme <i>trans</i> - (a) et <i>cis</i> - (b)	20
Figure 12	: Image ORTEP de l'anion [Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ , forme <i>trans</i> - (a) et <i>cis</i> - (b) .	21
Figure 13	: Assemblages des entités anioniques, [Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ aux cations organiques 3-aminopyridinium et 2-amino-5-chloropyridinium respectivement	21

Figure 14	: Structure schématique de l'anion complexe $[M^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$, M = métal	22
Figure 15	: Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du $(CN_3H_6)_2[Cu(C_2O_4)_2]$..	23
Figure 16	: Structure schématique de l'anion complexe $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, M = métal	24
Figure 17	: Formule semi-développée du tIB = 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène (a) et unité asymétrique du composé $\{(H_3-tIB)[Al(C_2O_4)_3]\} \cdot 4H_2O \cdot EtOH$ (b) .	25
Figure 18	: Image des constituants moléculaires du $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	26
Figure 19	: Interactions π - π dans le matériau $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	27
Figure 20	: Unité asymétrique du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$	27
Figure 21	: Liaisons hydrogènes (a) et interactions π - π (b) dans $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$	28
Figure 22	: Spectres comparatifs IR de 1 avec ceux des réactifs de synthèse.....	45
Figure 23	: Spectre UV-Vis de 1	47
Figure 24	: Courbes d'analyse thermique de 1	48
Figure 25	: Image ORTEP de l'unité asymétrique de 1 , présentant l'environnement octaédrique du chrome(III) en configuration <i>trans</i> -, le cation pipéridinium en position chaise. Les petits cercles blancs représentent les atomes H.....	54
Figure 26	: Représentation des cations pipéridinium dans la maille de 1 projetée dans les plans <i>ac</i> (a) et <i>bc</i> (b)	59
Figure 27	: Représentation des anions complexes $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ et des molécules d'eau de cristallisation dans la maille de 1 projetée dans les plans <i>ac</i> (a) et <i>bc</i> (b)	60

Figure 28	: Projection de la maille élémentaire de 1 dans les plans <i>ac</i> (a) et <i>bc</i> (b).....	61
Figure 29	: Maille élémentaire de 1 vue respectivement le long des axes <i>b</i> (a) et <i>a</i> (b). Les anions complexes et cations pipéridinium sont orientés parallèlement le long de l'axe <i>a</i> et sont interconnectés par des ponts hydrogènes dans un réseau tridimensionnel (les liaisons hydrogènes sont en pointillés).....	62
Figure 30	: Spectres comparatifs IR de 2 et des réactifs de synthèse.....	68
Figure 31	: Spectre UV-Vis de 2	70
Figure 32	: Courbes d'analyse thermique de 2	71
Figure 33	: Image ORTEP des constituants du matériau 2 illustrant la planéité des ligands oxalato constituant le plan de symétrie des ligands aqua et le désordre dans $(C_2H_5)_3NH^+$	77
Figure 34	: Présentation de la disposition des cations triéthylammonium dans la maille de 2 projetée dans les plans <i>ac</i> (a) et <i>bc</i> (b).....	82
Figure 35	: Présentation de la disposition des anions complexes $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ dans la maille de 2 projetée dans les plans <i>ac</i> (a) et <i>bc</i> (b)	83
Figure 36	: Projection de la maille élémentaire de 2 dans les plans <i>ac</i> (a) et <i>bc</i> (b).....	84
Figure 37	: Maille élémentaire de 2 , vue le long des axes <i>b</i> (a), <i>c</i> (b) et <i>a</i> (c) et mettant en évidence l'interconnexion des composants dans un réseau tridimensionnel. Les liaisons hydrogènes sont en pointillés.....	86
Figure 38	: Densité des états des orbitales p des éléments O, N et K et des orbitales de l'ion métallique Cr^{III} contenus dans le matériau « Kcroxu ».....	96

Résumé

Dans le cadre de ce travail, deux nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de chrome(III) de formule générale (OrgH)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot nH₂O (OrgH⁺ = monocation organique d'amine aliphatique ; n \geq 0) ont été synthétisés et caractérisés : a) pipéridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) tétrahydrate, (C₅H₁₀NH₂)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot 4H₂O (**1**) ; b) triéthylammonium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III), [(C₂H₅)₃NH][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (**2**).

À l'état solide, les composés **1** et **2** se présentent sous forme de monocristaux prismatiques rouge-violacé peu solubles dans l'eau à la température ambiante.

1 cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace non-centrosymétrique *Cmc2₁* avec les paramètres de maille a = 7,4329 Å ; b = 9,9356 Å ; c = 23,6756 Å ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; Z = 4 et V = 1748,45 Å³. Son unité formulaire est constituée d'un anion monométallique [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻, d'un cation pipéridinium, C₅H₁₁NH⁺, et de quatre molécules d'eau de cristallisation. **2** cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace *Pbcn* avec les paramètres de la maille a = 11,1776 Å ; b = 7,6105 Å ; c = 17,5654 Å ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; Z = 4 et V = 1494,24 Å³. Son unité asymétrique est constituée du tecton anionique [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ et de l'ion triéthylammonium, Et₃NH⁺. Dans la structure cristalline de **2**, les cations triéthylammonium sont désordonnés entre deux orientations possibles avec les taux d'occupation autour de 50 %. Dans **1** et **2**, le métal central Cr^{III} de l'anion complexe se trouve dans un environnement octaédrique légèrement déformé, bischélaté par deux ligands oxalato situés dans le plan équatorial, les positions apicales étant occupées par deux ligands aqua.

L'analyse des structures cristallines de **1** et **2**, en accord avec les résultats des analyses microélémentaires, révèle que la cohésion tridimensionnelle des architectures réticulaires est renforcée par des pontages hydrogènes O-H \cdots O et N-H \cdots O étendus générant ainsi des polymères de coordination moléculaires. Les spectres IR des deux composés sont en cohérence avec la présence des différentes briques chimiques impliquées : le cation pipéridinium, l'anion complexe [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ et les molécules d'eau de cristallisation pour **1** ; le cation triéthylammonium et l'anion complexe [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ pour **2**. Les spectres respectifs UV-Vis de **1** et **2** montrent la présence de deux bandes d'absorption, transitions d-d, autour de 564 et 416 nm qui sont compatibles avec le complexe anionique de chrome(III) dans un environnement octaédrique et la couleur observée des matériaux.

L'analyse thermique révèle que les composés sont stables jusqu'à 90 et 210 °C respectivement et leur décomposition conduit à la formation d'un résidu de chrome(III) oxyde. Par ailleurs, cette étude confirme la présence des molécules d'eau de cristallisation dans **1** et le caractère anhydre de **2**.

Le nombre de molécules d'eau de cristallisation par unité formulaire de **1** apparaît être le plus grand obtenu jusqu'à lors dans cette famille de sels bis(oxalato)métalate(III).

Les matériaux **1** et **2** ont chacun un moment magnétique global $\mu \approx 3 \mu_B$ et sont semi-conducteurs avec un gap d'énergie $E_g = 2,5$ eV chacun dû aux orbitales d de l'ion métallique central chrome(III).

L'évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro* révèle que les composés **1** et **2** sont actifs sur les bactéries testées lorsque les valeurs de concentration minimale inhibitrice (CMI) sont égales à 31,25 ou 62,5 $\mu\text{g/mL}$, d'où leur effet thérapeutique potentiel.

Mots clés : *Sel hybride organique-inorganique, structure cristalline, complexe anionique diaquabis(oxalato)chromate(III), spectroscopie, analyse thermique, propriétés magnétiques et électroniques, activité antibactérienne, triéthylammonium.*

Abstract

Within the scope of this work, two new organic-inorganic hybrid salts involving anionic diaquabis(oxalato)chromate(III) of general formula $(\text{OrgH})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (OrgH^+ = aliphatic amine organic monocation; $n \geq 0$) were synthesized and characterized: a) piperidinium *trans*- diaquabis(oxalato)chromate(III) tétrahydrate, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**); b) triéthylammonium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**).

In the solid state, compounds **1** and **2** are in the form of prismatic purplish-red crystals. **1** crystallizes in the orthorhombic system, non-centrosymmetric space group $Cmc2_1$ with the unit cell parameters $a = 7.4329 \text{ \AA}$; $b = 9.9356 \text{ \AA}$; $c = 23.6756 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$ and $V = 1748.45 \text{ \AA}^3$. Its molecular structure is formed by $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ monometallic anion, piperidinium cation, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}^+$ in chair conformation and four water molecules of crystallization. **2** crystallizes in the orthorhombic system, $Pbcn$ space group with the unit cell parameters $a = 11.1776 \text{ \AA}$; $b = 7.6105 \text{ \AA}$; $c = 17.5654 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$ and $V = 1494.24 \text{ \AA}^3$. Its asymmetric unit consists of the $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ anionic complex and the triethylammonium ion, Et_3NH^+ . The triethylammonium are disordered among two possible orientations with occupancies rates around 50 %. In **1** and **2**, the central metal Cr^{III} of the complex anion is coordinated in a slightly distorted octahedral environment, bischelating by two oxalato ligands in the equatorial plane, and two aqua ligands occupying the apical positions.

X-ray analysis of the two structures is in agreement with the results of elemental analysis and reveals that the 3D packing of the lattice architectures is reinforced by extended $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ bridgings. The IR spectra of the two compounds are consistent with the presence of the various chemical bricks involved. The respective UV-Vis spectra of **1** and **2** show two absorption bands around 564 and 416 nm which are compatible with an anionic chromium(III) complex in an octahedral environment and the observed color of the materials.

Thermal analysis reveals that **1** and **2** are stable up to 90°C and 210°C respectively and their decomposition leads to the formation of a chromium(III) oxide residue. Furthermore, this study confirms the presence of the water molecules of crystallization in **1** and the anhydrous character of **2**. The number of solvent water molecules per formula unit in **1** seems to be the highest obtained so far for this family of bis(oxalato)metalate(III) salts.

Salts **1** and **2** have each a global magnetic moment around $\mu \approx 3 \mu\text{B}$ and are semiconductors with an energy gap of 2.5 eV each due to the d orbitals of the central metallic ion chromium(III).

The evaluation of the antibacterial activities *in vitro* reveals that compounds **1** and **2** are active on the bacteria tested when the minimum inhibitory concentration (MIC) values are equal to 31.25 or 62.5 µg/mL, hence their potential therapeutic effect.

Keywords: *Organic-inorganic hybrid salts, diaquabis(oxalato)chromate(III) anion complex, crystal structure, spectroscopy, thermal analysis, magnetic and electronic properties, antibacterial activity, triéthylammonium.*

Introduction générale

Riche en mutations technologiques, la période actuelle laisse entrevoir une véritable éclosion de matériaux destinés au monde de l'industrie [1, 2]. La recherche et les études portent donc sur des matériaux de plus en plus performants possédant simultanément plusieurs propriétés [3, 4]. Face à ces exigences technologiques de nos sociétés actuelles, les scientifiques de tous bords et en particulier, les chimistes s'investissent ardemment, de par le monde, dans de nombreux défis de conception et d'élaboration de nouvelles architectures cristallines multifonctionnelles aux applications technologiques diverses [5, 6].

Depuis quelques années, une classe particulière de matériaux est intensivement étudiée : il s'agit des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux hybrides font l'objet d'un intérêt sans cesse croissant car d'une part, permettent d'allier les propriétés des matériaux inorganiques et des molécules organiques qui les constituent [7-10] et d'autre part offrent une voie novatrice pour concevoir une variété de matériaux [9, 10]. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes est à l'origine de leurs diversités structurales et des applications potentielles dans des domaines variés tels que le stockage de gaz, l'échange d'ions, la catalyse, la photoluminescence, le magnétisme et le transfert d'énergie vu leurs intenses interactions intermoléculaires via les ponts hydrogènes [11-16], pour ne citer que ces quelques exemples.

Les études réalisées montrent que, la plupart de ces matériaux convoités sont des polymères de coordination cristallisant dans des réseaux tridimensionnels où la polymérisation est marquée par des liaisons non covalentes et/ou des ponts hydrogènes [17-19]. La polymérisation par des liaisons non covalentes, a conduit à l'élaboration de systèmes matériels polymères de coordination moléculaires [20-22]. Les ponts hydrogènes intermoléculaires, largement exploités dans le renforcement de la cohésion des réseaux cristallins des matériaux mais aussi dans l'auto-assemblage des entités ioniques dans les systèmes supramoléculaires se rencontrent dans de nombreux composés, notamment dans ceux qui comportent des groupements fonctionnels OH et NH [23].

Les matériaux hydrides organiques-inorganiques sont généralement obtenus à partir des briques moléculaires convenablement choisis, capables de générer dans le solide les propriétés physico-chimiques suscitées. Mais leur obtention n'est pas du tout aisée. Le défi à relever est de trouver des mécanismes fiables et efficaces pour la construction de tels systèmes d'importance capitale dans le développement des technologies émergentes [5, 6].

L'utilisation du ligand polydenté comme le dianion oxalate, $C_2O_4^{2-}$, intervient dans l'élaboration de cette classe de matériaux hydrides organiques-inorganiques. C'est ainsi qu'au cours de ces dernières années, la chimie de coordination des ligands oxalato ($C_2O_4^{2-}$) a connu une attention considérable de la part des chercheurs pour plusieurs raisons : a) c'est le plus simple des connecteurs ou briques chimiques, capable de complexer un grand nombre d'ions métalliques par des modes de coordination variés [24-26] ; b) sa 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 de 5,5 Å et plus [27] ; c) sa capacité de coexister avec d'autres ligands au sein d'un même système solide et son habilité à se combiner aisément avec les ions métalliques trivalents, M^{3+} , pour donner les anions diaquabis(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, très stables en milieu aqueux aux températures proches de l'ambiante [25, 26, 28, 29]. Ces qualités sont à l'origine des particularités attractives des matériaux à base du ligand oxalato, ce qui justifie son choix dans ce travail comme ligand chélatant.

En outre, les anions complexes diaquabis(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, ont été largement utilisés comme briques moléculaires de choix pour l'obtention des sels hybrides organiques-inorganiques [29-33]. Dans cette famille d'anions, figure en bonne place celle impliquant le métal chrome(III) de formule $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, pouvant conduire à l'obtention de quelques systèmes matériels salins très stables [33-37]. Parmi les cations organiques compensateurs de cette charge anionique, le cation pyridinium et ses dérivés utilisés pour la construction des architectures supramoléculaires est devenu un champ d'investigation extrêmement actif dans le monde [30, 32, 34, 35, 38, 39]. Toutefois, dans la continuité de la recherche de nouveaux membres de cette famille de matériaux, nous utiliserons d'autres cations issus des amines aliphatiques (linéaires, ramifiées ou cycliques) à l'instar des cations pipéridinium et triéthylammonium qui sont pourtant bien connus pour être utiles dans le domaine de la chimie bio-inorganique, mais aussi pour leurs grandes capacités à s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes [40-47].

Notre monde est confronté à de nombreux défis liés à la santé, d'où l'urgence de concevoir de nouveaux matériaux ayant des applications thérapeutiques. Depuis le succès du *cis*-diaminedichloroplatine(II) dans le traitement des tumeurs [48], les composés de coordination et particulièrement les sels hybrides organiques-inorganiques sont devenus un axe majeur de recherche en raison d'une part, de la combinaison de propriétés dissemblables des

deux composants au sein d'un seul et même matériau et d'autre part, de leurs applications biologiques.

Le contrôle de leurs structures et propriétés est basé sur la nature des ligands, du centre métallique et du contre cation. Le choix du ligand oxalato dans la synthèse de ces sels hybrides est fondamental car c'est l'un des ligands qui chélate les centres métalliques grâce à ces quatre atomes O-donneurs identiques. De plus, les études rapportées sur ce ligand en combinaison avec de nombreux ions métalliques tels que le palladium(II), le fer(III), le cuivre(II), le nickel(II) et le platine(II), ont révélé des propriétés biologiques dans le traitement du diabète, des ulcères, de l'arthrite, etc [49-51]. Les molécules organiques, pipéridine et triéthylamine, protonées et utilisées dans le cadre de cette thèse comme contre cations sont connus pour avoir des applications en biologie et en médecine.

Dans ce travail, nous nous intéressons au chrome. Si le chrome hexavalent est un polluant industriel fortement toxique, le chrome trivalent encore appelé chrome chlorure, chrome actif ou chrome de levure de bière, ne présente aucun effet toxique. C'est un oligo-élément qui contribue à préserver la santé et le bien-être du corps, mais prit à forte dose est susceptible d'entraver le bon fonctionnement du foie et des reins [52]. Selon l'Agence Européenne de Sécurité des Aliments (AESA), les apports nutritionnels conseillés pour les adultes se situent entre 50 et 70 μg par jour [52]. Le chrome se trouve essentiellement dans le foie du veau, la levure de bière, le haricot vert, la pomme de terre, la prune ou encore le champignon [52]. Bien que les complexes d'oxalates de chrome aient été étudiés [25, 37], la plupart de ces études portent sur la synthèse et la caractérisation structurale tandis que l'étude de l'activité antibactérienne est rarement rapportée. À cet égard, il nous semble donc intéressant de tester leurs effets antagonistes sur certaines bactéries afin de déterminer leurs potentiels thérapeutiques.

Dans le présent travail, nous nous sommes investis à la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques, polymères de coordination moléculaires dont la cohésion tridimensionnelle des architectures réticulaires est renforcée par des ponts hydrogènes, tous à base de ligands oxalato(2-) et aqua. Il s'agit donc de deux polymères de coordination moléculaires hétéroleptiques.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre dresse une revue de la littérature sur le métal, les réactifs de synthèse, les composés de coordination à base de la pipéridine ou ses dérivés et les sels hybrides

organiques-inorganiques d'une part, et d'autre part sur des polymères de coordination à base du ligand oxalato(2-). Un accent sur la chimie supramoléculaire et ses concepts de base est également fait pour permettre de mieux comprendre les aspects de la science fondamentale qui gouvernent la formation de ces systèmes chimiques. Ce chapitre permet en fait d'élucider les motivations qui sous-tendent nos hypothèses de recherche et précise la démarche scientifique optée.

Le deuxième chapitre décrit les synthèses réalisées, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier les matériaux obtenus ainsi que les caractéristiques de l'appareillage utilisé.

Le troisième chapitre présente et discute les différents résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord la formation et la description des matériaux sont détaillées. Ensuite les composés obtenus sont caractérisés par diverses techniques, en l'occurrence la mesure du point de fusion, les spectroscopies infrarouge et ultraviolet-visible, les analyses élémentaire et thermogravimétrique et la diffraction des rayons-X sur monocristal. Enfin sont étudiés les comportements magnétique et électronique desdits matériaux ainsi que leurs activités antibactériennes.

En conclusion, les principaux résultats obtenus sont rappelés et les principaux champs exploratoires de recherche qui s'ouvrent à la suite de ce travail sont indiqués.

Chapitre I :
Revue de la littérature,
problématique du sujet et objectifs
visés

Ce chapitre présente quelques éléments de la littérature relatifs à la thématique de la présente thèse. Nous donnons tout d'abord quelques généralités sur le ligand oxalato et sur les matériaux semi-conducteurs. Un accent sera mis sur les systèmes hybrides organiques-inorganiques polymères de coordination impliquant la brique moléculaire anionique diaqua-bis(oxalato)chromate(III). Au terme de cette revue bibliographique, la problématique du sujet, l'hypothèse de recherche ainsi que les objectifs visés dans ce travail seront présentés.

I.1 Généralités

Les composés organométalliques ou de coordination sont des matériaux obtenus à partir des réactifs de natures diverses : des métaux et/ou des sels métalliques, des ligands et des précurseurs dans des solvants délicatement choisis. La maîtrise des caractéristiques de chaque élément et des constituants intervenant dans une synthèse, est un atout capital pour envisager les matériaux susceptibles d'être formés afin d'en prévenir les risques. D'où l'importance accordée aux caractéristiques du chrome, des ligands oxalato et aqua, la triéthylamine, la pipéridine et ses dérivés et quelques complexes de coordination remarquables.

Le chrome(III), forme la plus stable et la plus répandue de ce métal, révèle la présence des orbitales 3d encore vides, donc disponibles pour acquérir des électrons supplémentaires. En outre le chrome trivalent forme avec des ligands, des complexes de coordination à champ ligandaire octaédrique et de stabilité très prononcée. La force du ligand n'ayant aucune influence sur la répartition des électrons dans les trois orbitales t_{2g} dégénérées [53-55]. Le chrome trouve un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs, mais aussi ses autres qualités qui sont sa solidité, sa dureté et sa résistance à la corrosion. Il est utilisé dans la fabrication de la vitamine K (potassium dichromate) et joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [1]. Toutes ces raisons ont conduit à utiliser le chrome comme l'un des métaux modèle dans nos synthèses.

I.2 Ligands oxalato et aqua, molécule de triéthylamine et molécule de pipéridine

Les propriétés physico-chimiques ont été longtemps réservées aux composés inorganiques. De nos jours, la théorie et l'expérience ont montré que des molécules et ions organiques spécifiques présentent des propriétés magnétiques et deviennent conducteurs ou supraconducteurs quand ils sont associés à d'autres espèces organiques ou inorganiques.

I.2.1 Ligand oxalato

Le ligand oxalato, encore appelé ion éthanedioate, en abrégé "ox" de formule chimique, $C_2O_4^{2-}$, découle de la double déprotonation de la molécule organique acide oxalique de formule : $HCOO-COOH \cdot 2H_2O$. Cet acide fut découvert par le suédois Carl Wilhelm Scheele lors de l'étude de l'oxydation du sucre en 1776 [2]. Il est synthétisé à partir du méthanoate de sodium à 400 °C, où l'intermédiaire réactionnel obtenu est traité tour à tour par du calcium dihydroxyde et de l'acide sulfurique concentré. Il se forme un sel blanc qui cristallise avec deux molécules d'eau en solution : acide oxalique ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) [56, 57].

L'enthousiasme des chercheurs à se retourner vers ce ligand est dû à ces quatre atomes d'oxygènes donneurs identiques, engendrés par la délocalisation des électrons pi des liaisons carbonyles (C=O). La **Figure 1** montre la forme résonnante stabilisée de ce dianion (**a**) et la coordination versatile de ce ligand (**b**)-(p) [58, 59]. Par ailleurs, la capacité de ce ligand à transmettre des effets électroniques et de ponter les centres métalliques pour servir de médiateur magnétique entre les centres paramagnétiques est d'une admiration vive [60-64].

En présence des ions métalliques et/ou autres précurseurs, l'anion oxalate est susceptible de former des composés de coordination moléculaires ou non moléculaires, chélates ou non-chélates, voire hétéroleptiques [65-73].

Bien que la chélation de l'anion oxalate n'aille pas de soi, il est intéressant de parler de cet effet. La chélation tire son origine du mot grec " *khêlê* " qui veut dire pince. Compte-tenu de la géométrie du ligand oxalato et des distances métal-oxygène usuelles, la chélation impose au niveau des angles O-C-C (α) ou O-C-O (β) de la pince (**Figure 1l**) une contrainte d'autant plus importante que la distance métal-oxygène est plus faible. En considérant l'angle de la pince « bite angle », il a été bien montré que ce ligand en présence des métaux de transition d tels que le Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, favoriserait la formation des complexes chélatant et très stables [65-73].

Les effets de la chélation sur le ligand oxalato apparaissent à l'examen des angles O-C-C ou O-C-O de la structure développée de la forme résonnante stabilisée de ce dianion (**Figure 1a**). Ces angles valent 120 ° dans des ligands oxalato non chélatants, c'est-à-dire dans le cas où le ligand se comporte comme un ligand mono ou pluri-monodentés (**Figure 1b-1g**). Dans le cas inverse, ils sont compris entre 113,7 ° et 114,1 ° à l'intérieur de la pince (l'angle α) et entre 124,1 ° et 126,3 ° à l'extérieur de la pince (l'angle β) [74].

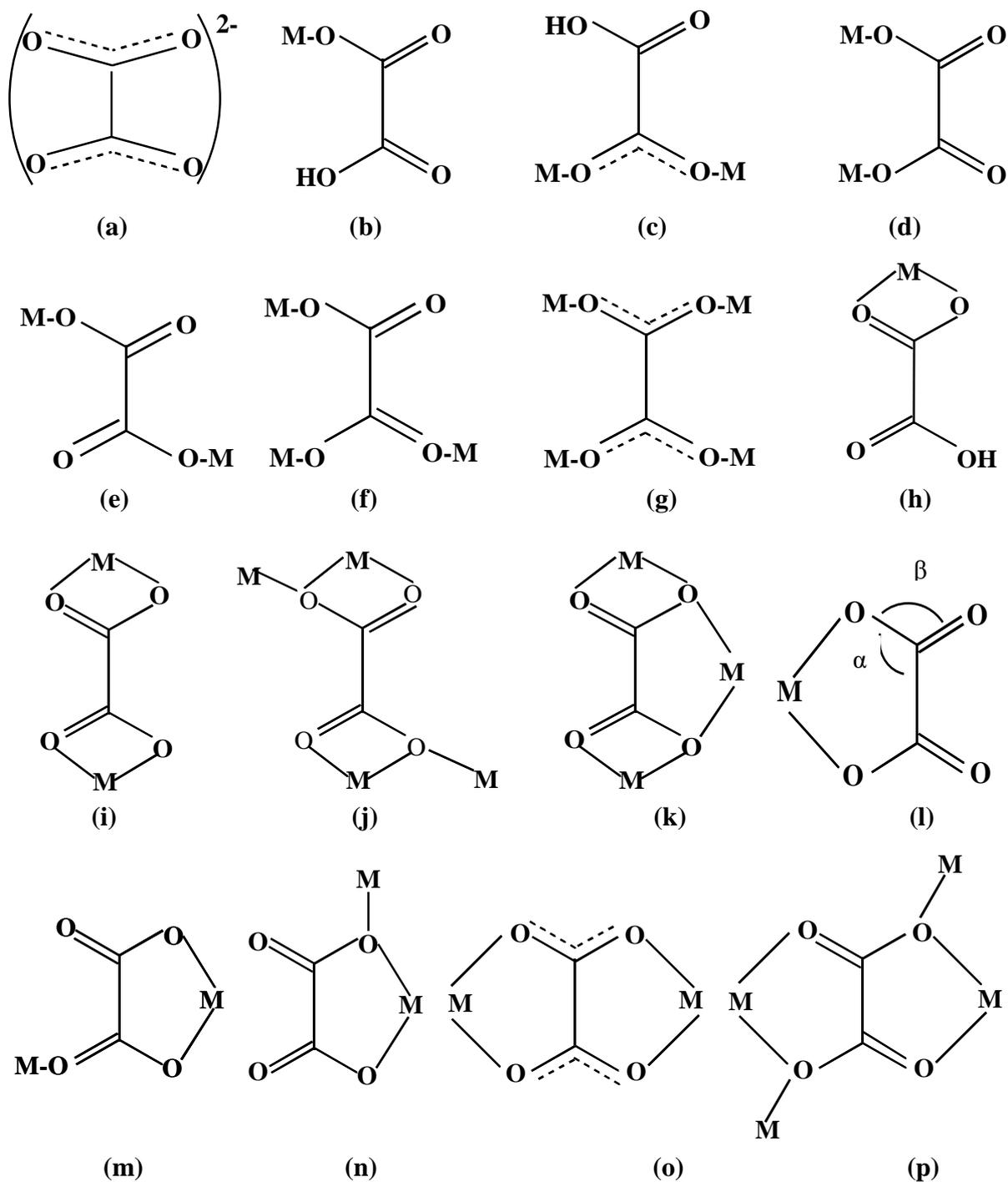


Figure 1 : Ligand oxalato (a) et ses différents modes de coordination (b)-(o) [58] et (p) [59]. O-C-C (α) désigne l'angle de la pince intérieure et O-C-O (β) l'angle de la pince extérieure ; M = métal.

I.2.2 Ligand aqua

Le ligand aqua est une molécule d'eau qui dispose d'une différence d'électronégativité prononcée entre l'atome d'oxygène et l'hydrogène, ce qui induit une forte polarisation de la liaison O-H. Cette molécule possède un seul hétéroatome qui est l'oxygène : c'est un membre de la famille des ligands monodentés. De même force que le ligand oxalato, elle se trouve dominer dans des compétitions aqua-oxalato suite au caractère chélatant de l'oxalate.

En plus de sa grande polarité, l'eau a un pouvoir dissociant élevé (sa constante diélectrique est $\epsilon = 80,4$) : c'est un solvant exceptionnel, efficace, abondant et moins coûteux d'où sa présence dans les différentes synthèses effectuées dans ce travail.

I.2.3 Molécule de triéthylamine et quelques dérivés

La triéthylamine ou encore N, N-diéthyléthanamine est une amine trisubstituée par trois groupements éthyle. Elle est rencontrée fréquemment en synthèse organique comme base puisqu'elle constitue l'amine tertiaire symétrique la plus simple. Liquide incolore, à température ambiante, elle présente une forte odeur de poisson proche de celle de l'ammoniac. La triéthylamine attaque le cuivre, l'aluminium, le plomb, l'étain, le zinc et leurs alliages, et certaines matières plastiques, surtout en présence d'humidité. Elle est stockée de préférence dans des récipients en verre et est utilisée comme solvant d'extraction, notamment pour la purification d'antibiotique, mais aussi comme catalyseur en synthèse organique. Elle est basique mais aussi très nucléophile et peut se combiner avec des acides (acide phosphorique, acide trifluoroacétique ou acide para-toluènesulfonique monohydrate) pour générer des sels de triéthylammonium [75] ou avec les dérivés halogénés pour former les triéthylammonium halogénures utilisés comme catalyseurs dans les réactions de condensations et comme intermédiaires dans la production des fongicides [76]. Parmi cette série de triéthylammonium halogénures, nous retrouvons, entre autres, Et_3NHCl , Et_3NHBr et Et_3NHI dont les images ORTEP sont représentées à la **Figure 2**.

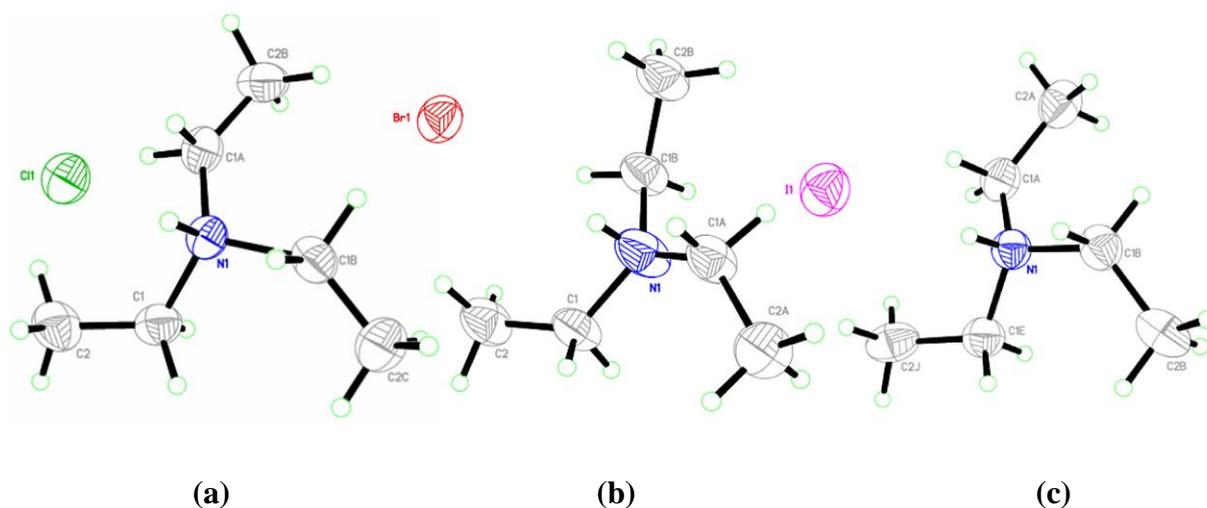


Figure 2 : Structures moléculaires de Et_3NHCl (a), Et_3NHBr (b) et Et_3NHI (c) [76]

Ces sels de triéthylammonium sont obtenus par réaction entre la triéthylamine et les dérivés halogénés HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) en présence de l'éthanol comme solvant. Les interactions coulombiennes entre les entités de signe opposées concourent à la stabilité de la structure cristalline. Bien que ces sels d'ammonium quaternaire aient des applications importantes dans la chimie, la biologie et la médecine, les travaux rapportant les études de ces composés sont encore rares [40-43] d'où son utilisation dans le présent travail.

I.2.4 Molécule de pipéridine et quelques dérivés

La chimie des composés azotés connaît un élan important en raison de la diversité de leurs propriétés induites par l'élément azote qui favorise une chimie de synthèse versatile. Ainsi, la pipéridine et ses dérivés sont devenus essentiels dans de nombreux domaines de la chimie des métaux de transition.

La pipéridine, encore appelée hexahydroazine ou pentaméthylèneimine ou hexahydropyridine est couramment retrouvée dans le poivre et constitue son principe actif. C'est un liquide jaune clair à température ambiante avec une odeur désagréable. Elle est miscible à l'eau, l'alcool, l'éther. Soluble dans le benzène et le chloroforme, elle est souvent utilisée comme solvant en synthèse organique [77-79]. L'hydrogénation électrolytique ou catalytique de la pyridine conduit à la formation d'un cycle saturé à cinq carbone et un azote : c'est la pipéridine [80, 81]. L'existence de cet atome d'azote sur le cycle fait de ce dernier un ligand monodenté : il est donc capable de fixer un acide quelconque pour former des sels de pipéridinium ou fixerait un métal ou un ion métallique pour générer des complexes de

coordination. La pipéridine est un motif structural présent dans de nombreux alcaloïdes comme la pipérine ou la quinine.

Les alcaloïdes, molécules organiques hétérocycliques azotées d'origine naturelle, font partie d'une famille de composés biologiquement actifs dont les membres ne cessent de s'élargir. Cette famille est composée de plus de 800 molécules, divisées en un peu plus de 20 classes. Parmi celles-ci, nous retrouvons, entre autres, les indolizidines **1**, les précoccinellines **2** et les histrionicotoxines **3** présentées à la (Figure 3) [82, 83].

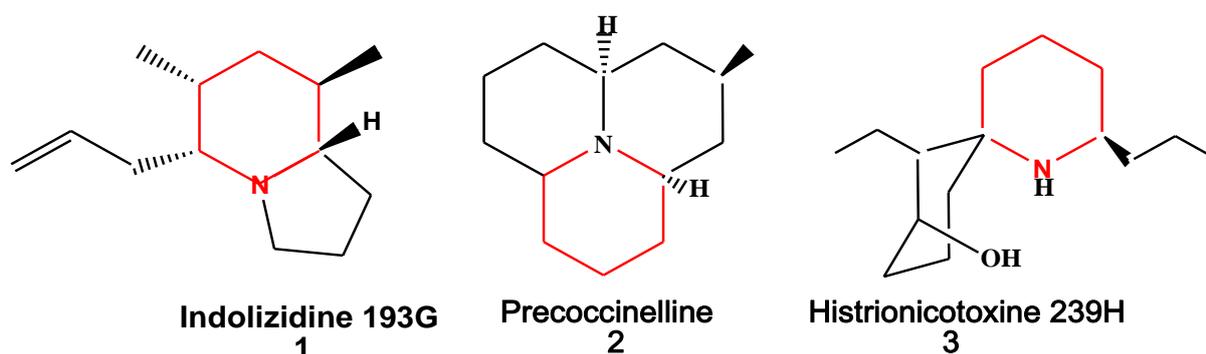


Figure 3 : Quelques classes et structures d'alcaloïdes [83]

Les pipéridines représentent une des sous-unités les plus communes dans plusieurs produits naturels de la famille des alcaloïdes. De plus, plusieurs molécules bioactives en chimie pharmaceutique contiennent cette sous-unité (Figure 4) et ces molécules sont utilisées comme ingrédients actifs dans différents traitements thérapeutiques [45, 82, 83].

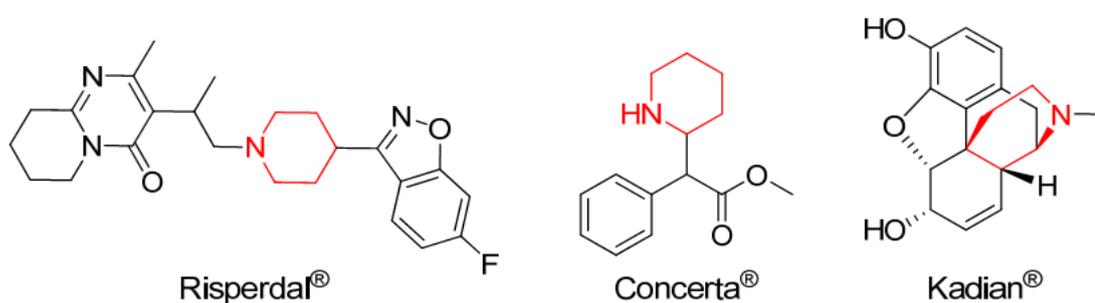


Figure 4 : Structures des molécules biologiquement actives comprenant la sous-unité pipéridine contenue dans différentes marques de médicaments [84]

À titre d'exemple, le Risperdal est un médicament qui traite la schizophrénie, la bipolarité et l'autisme, alors que le Concerta est utilisé dans le traitement de la perte de mémoire. Dans le cas du Kadian, il sert à traiter les douleurs chroniques modérées et sévères [45, 46, 84].

Au cours des dernières années, de nombreuses méthodes ont été développées pour préparer des unités pipéridines et ce, particulièrement pour la synthèse de pipéridines polysubstituées [47, 85-90] comme la tris(pipéridinium) hydrogénosulfate sulfate dont les images sont représentées à la **Figure 5**.

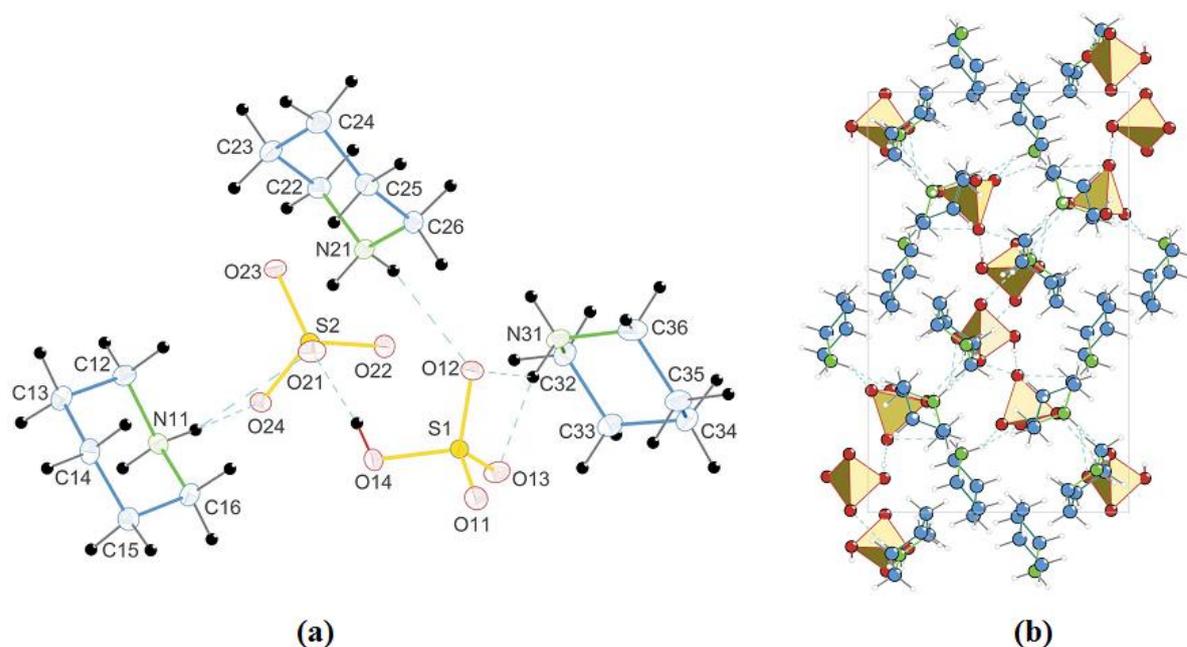


Figure 5 : Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du $(C_5H_{12}N)_3HSO_4SO_4$ [91].

Ce sel moléculaire de formule $3C_5H_{12}N^+ \cdot HSO_4^- \cdot SO_4^{2-}$, renferme trois cations pipéridinium adoptant chacun une forme chaise, un anion hydrogénosulfate et un anion sulfate [92]. Il est obtenu par réaction entre la pipéridine et la solution d'acide sulfurique à une température d'environ 323 K. Dans le cristal, l'ion hydrogénosulfate est connecté à l'ion sulfate par l'intermédiaire des forces électrostatiques et des interactions fortes de type $O-H \cdots O$ et forme avec deux cations pipéridinium plusieurs interactions fortes de type $N-H \cdots O$ [93-97].

Au regard des études faites, les pipéridines s'avèrent donc être des hétérocycles de grande importance pouvant conduire à l'obtention des polymères de coordination à pont hydrogène.

I.3 Composés de coordination à base de la pipéridine et/ou ses dérivés

Les recherches menées sur les complexes à base de la pipéridine comme ligand ou comme contre cation se sont révélées infructueuses. Cependant, il existe dans la littérature quelques composés de coordination renfermant des ligands constitués de l'entité pipéridinique. C'est le cas des complexes formés à base de la N-(1-Piperidinobenzyl)benzamide (PBB) et des métaux(II) de transition dont le schéma réactionnel est présenté à la **Figure 6**.

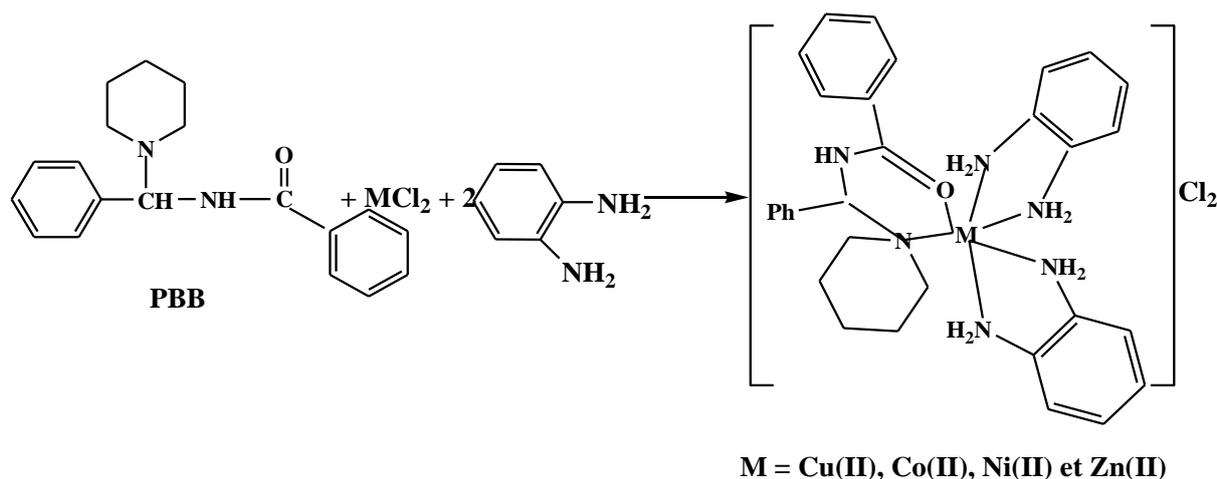


Figure 6 : Équation de synthèse des complexes obtenus à partir du (1-Piperidinobenzyl) benzamide et des métaux(II) de transition [98]

Ce complexe a été obtenu par réaction d'une base de Mannich, N-(1-Piperidinobenzyl) benzamide, précédemment obtenu par synthèse entre la benzamide, la pipéridine et le benzaldéhyde, 1,2-diaminobenzène et les sels de métaux(II), MCl_2 [98, 99].

La pipéridinium bis(2-oxidobenzoato)borate, $C_5H_{12}N^+ \cdot C_{14}H_8BO_6^-$ est un sel ionique qui cristallise dans un système monoclinique [100]. Il est obtenu par réaction entre l'acide borique, l'acide salicylique et une solution pipéridinique à une température d'environ 353 K pendant quatre heures d'agitation. L'unité asymétrique et la maille élémentaire de ce matériau sont représentées à la **Figure 7**.

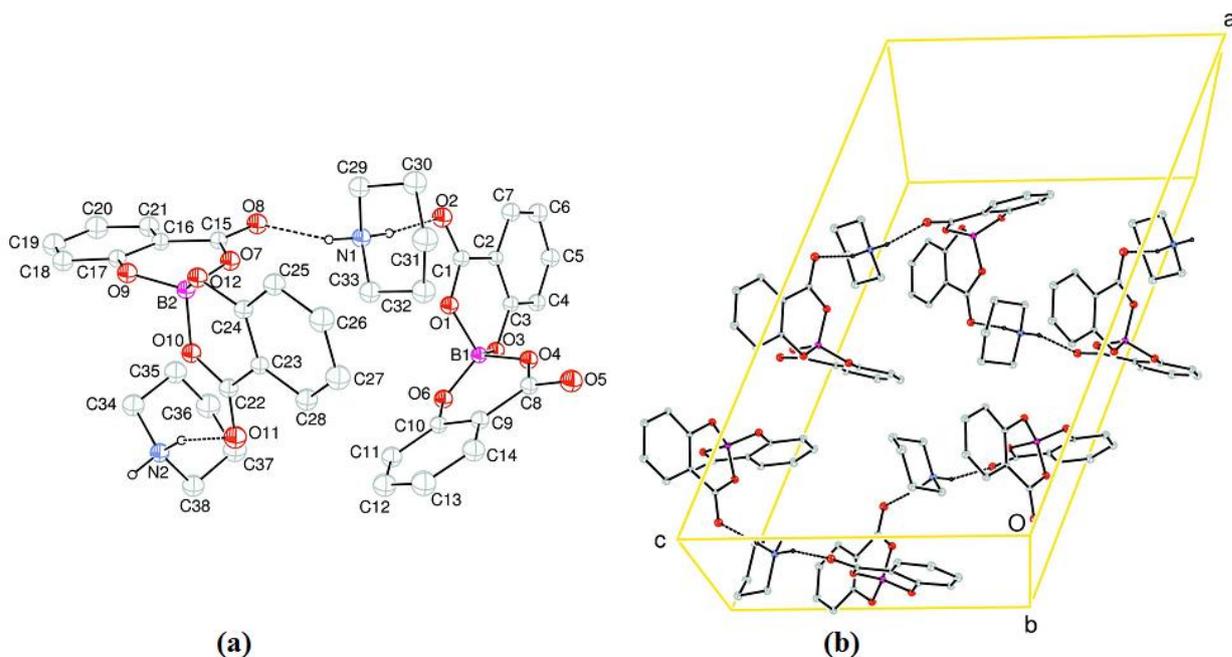


Figure 7 : Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du $[C_5H_{12}N][BO_4(C_7H_4O)_2]$ [100]

L'unité asymétrique contient deux cations pipéridinium adoptant une conformation chaise et deux anions bis(salicylato)borate [101, 102]. Dans l'anion, l'atome de bore hybridé sp^3 est lié à quatre atomes d'oxygène dans une géométrie tétraédrique déformée. Les liaisons entre les différentes entités dans le cristal sont assurées par les interactions intra- et intermoléculaires de types $N-H \cdots O$, qui favorisent en même temps la stabilité et la cohésion de la structure cristalline.

I.4 Matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable au cours de cette dernière décennie. Ils sont à la base de tous les composants électroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunications, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers, etc [103]. Parmi les matériaux semi-conducteurs, on peut citer : le silicium, le germanium, le gallium, le gallium arséniure et le silicium carbure, mais aussi les hybrides organiques-inorganiques [104].

On appelle semi-conducteur un matériau électriquement intermédiaire entre isolant et conducteur. Sa résistivité est comprise entre 10^{-3} et $10^4 \Omega \cdot cm$ [105]. Au sein des structures cristallines de la matière, les électrons ont des énergies distinctes qui appartiennent ou prennent

un ensemble de valeurs appelées bandes d'énergie. La bande de faible énergie appelée bande de valence correspond à des électrons participant au maintien de la structure cristalline tandis que la bande de haute énergie appelée bande de conduction correspond à des électrons quasi libres de se détacher de la structure et qui par conséquent peuvent participer à une conduction électrique. On distingue isolants et conducteurs par la différence d'énergie qui existe entre ces bandes appelée gap d'énergie. La **Figure 8** présente les bandes de valence et de conduction pour un conducteur, semi-conducteur et isolant.

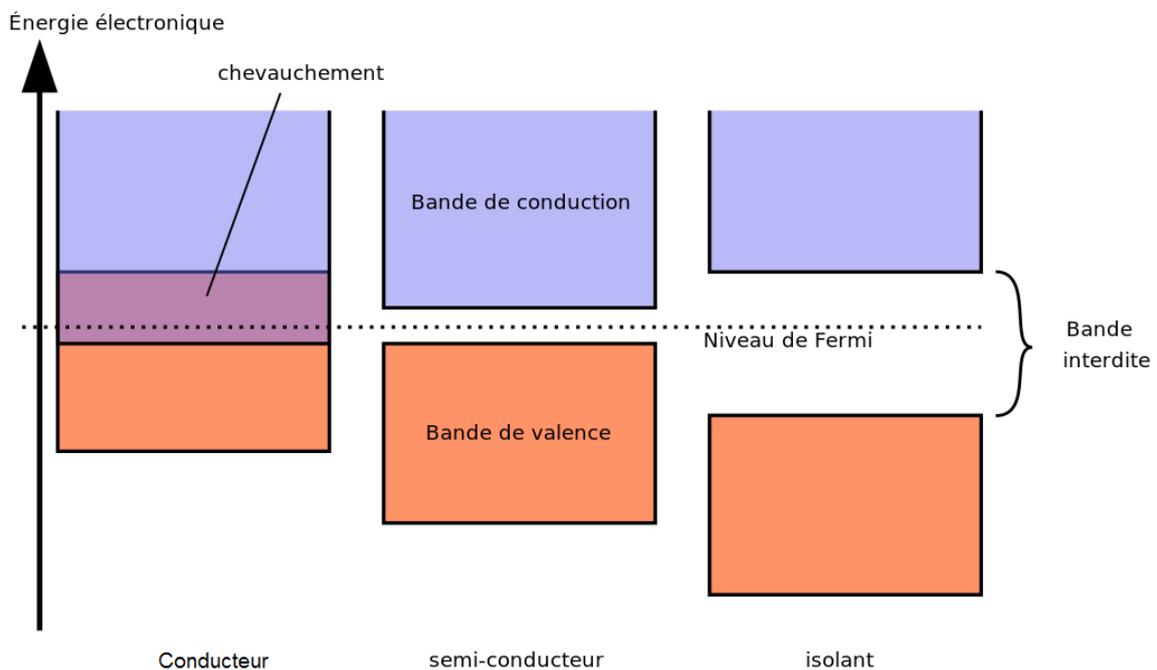


Figure 8 : Disposition des bandes de valence et de conduction dans un conducteur, semi conducteur et isolant [105]

Il ressort de cette **Figure 8** que :

- ❖ dans les isolants, la bande de conduction est vide car les électrons externes sont tous dans la bande de valence, les deux bandes sont séparées par un espace assez important appelé bande interdite. Ces matériaux ne peuvent donc pas conduire l'électricité ;
- ❖ dans les conducteurs, les électrons sont à la fois dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Les deux bandes s'interpénètrent et la bande interdite est nulle. Un tel matériau peut conduire le courant sans autre forme de traitement physico-chimique ;

- ❖ dans les semi-conducteurs, il existe aussi une bande interdite, mais très fine. Il suffit donc de fournir de l'énergie aux électrons pour que ceux-ci puissent passer de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi rendre le semi-conducteur plus conducteur.

La répartition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction dépend de la température, mais aussi de la pureté du matériau : l'introduction d'impuretés bien choisies permet de doper le matériau, en augmentant soit le nombre d'électrons dans la bande de conduction (dopage de type n), soit le nombre de trous dans la bande de valence (dopage de type p) [106].

Le facteur crucial, qui détermine le remplissage des bandes de valence et de conduction est la largeur de la bande interdite. La **Figure 9** présente les différentes valeurs ou intervalles d'énergie dans un conducteur, un semi-conducteur et un isolant.

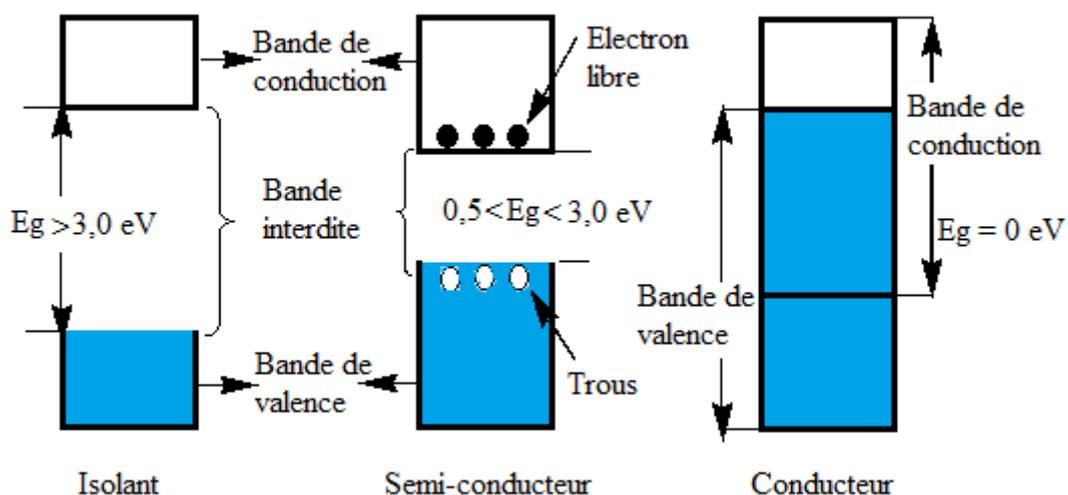


Figure 9 : Représentation de la bande interdite(E_g) pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [107]

Dans la **Figure 9**, pour le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3 \text{ eV}$) rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique. Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ puisque les bandes de valence et de conduction ne sont pas complètement pleines ou complètement vides. En effet, la bande interdite est étroite ($0,5 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.

Pour un conducteur, on note l'absence de la bande interdite. Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

Les semi-conducteurs hybrides organiques-inorganiques, contrairement aux autres semi-conducteurs sont plus avantageux vu la simplicité des techniques de synthèse moins coûteuse, les mises en œuvre de leur fabrication et la combinaison des propriétés physiques des sous réseaux organique et inorganique dans un matériau unique [104]. Ces caractères rendent ces matériaux accessibles à un large panel d'utilisateurs et leurs confèrent des propriétés optiques, notamment la forte luminescence dans le domaine du visible, mais aussi des propriétés magnétiques.

De nombreuses méthodes scientifiques ont été inspirées des principes de construction et de la beauté de notre monde. Ainsi, depuis la découverte en 1962 de la structure de l'ADN (formée d'une double hélice liée par liaisons hydrogène) [108], la communauté scientifique a nettement pris conscience de l'importance des interactions faibles et la chimie supramoléculaire a été créée.

I.5 Chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire est un domaine situé entre la chimie, la biochimie, la physique et la science des matériaux [109]. Ses fondements ont été établis en 1978 par Charles John Pedersen, Donal James Cran et Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie en 1987. À cette nouvelle discipline, Jean-Marie Lehn l'a défini comme étant la chimie des assemblages moléculaires et des liaisons intermoléculaires [110, 111]. En effet, tandis qu'en chimie classique les édifices moléculaires sont construits avec des liaisons covalentes, en chimie supramoléculaire, les interactions non covalentes dites liaisons secondaires sont utilisées.

I.5.1 Concepts de base en chimie supramoléculaire

La formation des architectures supramoléculaires nécessite la complémentarité et la reconnaissance entre les différentes molécules impliquées. La conception de telles architectures passe par plusieurs étapes : recherche des tectons appropriés ; identification de l'unité de construction (synthon) que l'on peut bâtir avec ces tectons et utilisation pour la construction

des architectures souhaitées. Ainsi, la chimie supramoléculaire offre une très grande marge de manœuvres pour concevoir à volonté des architectures moléculaires [112].

I.5.2 Tectonique moléculaire

La tectonique moléculaire est une branche de la chimie supramoléculaire qui repose sur les interactions non covalentes ou faibles entre atomes au sein d'une molécule ou entre molécules au sein d'une structure moléculaire. Le terme « tectonique » provient du mot grec « tektoniké » composé de « téchnè » qui signifie art et de « tektòn » qui signifie constructeur. La tectonique moléculaire est donc l'auto-assemblage moléculaire des briques de bases appelées tectons liés par des interactions non covalentes ou faibles pour façonner des architectures moléculaires ou réseaux moléculaires [113]. Les tectons sont les éléments de construction actifs d'une structure qui présentent des informations de reconnaissance et des caractéristiques géométriques permettant de générer des unités de construction appelées synthons et réitérer le processus (**Figure 10**) [114].

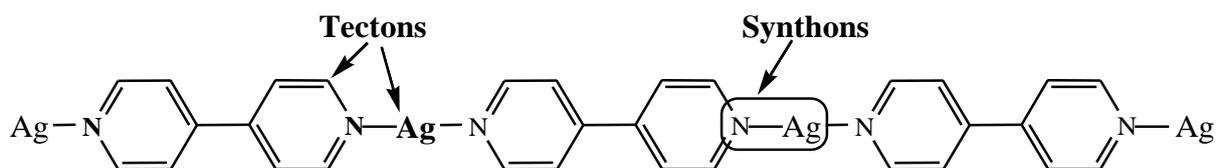


Figure 10 : Synthons et tectons dans un polymère de coordination [114]

Les composés supramoléculaires à base de tectons purement organiques sont synthétisés avec de bonnes propriétés isolantes. Cependant, la synthèse de ces tectons n'est pas toujours aisée. Les principales difficultés sont liées au coût de la synthèse, au rendement de la réaction et aux équipements nécessaires [114]. Il s'est alors avéré nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre. L'approche qui consiste à utiliser l'association métallo-tecton et tecton organique est nettement plus avantageuse [115]. De plus, l'introduction des métaux dans l'architecture peut contribuer à combiner d'autres propriétés (magnétisme, oxydation, réduction, propriétés optiques, électriques etc.) à celles du tecton organique. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques.

I.6 Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organique et inorganique. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [10, 11, 116].

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau :

- Les hybrides de classe I sont des matériaux dans lesquels les interactions organiques/inorganiques sont faibles (de type Van der Waals, électrostatiques, liaison hydrogène etc.) [25]. Les hybrides de cette classe présentent plusieurs avantages : non nécessité de précurseurs métallo-organiques ; facilité de synthèse du matériau ; facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique et création facilitée d'architectures fonctionnelles par auto-assemblage spontané. Les matériaux synthétisés dans le cadre de cette thèse répondraient à cette classe.
- Les hybrides de classe II sont des matériaux dans lesquels les interactions organiques/inorganiques sont fortes (de type covalentes, ou iono-covalentes) [117].

I.6.1 Domaines d'application des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous forme de composants pour batteries flexibles, cellules photovoltaïques, membranes pour piles à combustible. Les sciences environnementales ont déjà été impactées par ces matériaux hybrides au travers des domaines comme ceux concernant les capteurs et la catalyse. Dans le domaine médical et cosmétique, les hybrides sont développés sous la forme d'implants et de ciments dentaires, de prothèses, peuvent servir de particules d'encapsulation pour le transport de composés médicamenteux dans un organisme vivant, pour les soins et la protection du cheveu et de la peau [118, 119].

I.6.2 Modes de synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques

I.6.2.1 Évaporation lente

Si les composés ne sont pas sensibles aux conditions ambiantes, l'évaporation lente est l'une des techniques les plus simples pour obtenir des cristaux. Un récipient contenant une solution saturée ou presque saturée est placé sous la hotte à l'évaporation lente pour la

croissance cristalline. C'est la technique utilisée dans le cadre de ce travail. Elle est moins coûteuse et conduit aux meilleurs résultats avec un suivi régulier et rigoureux.

I.6.2.2 Synthèse solvothermale

Les matériaux hybrides sont souvent préparés par synthèse solvothermale. C'est une technique de cristallisation de substances à partir de la solution à haute température à des pressions élevées. Nombre de facteurs doivent être pris en considération lors de la planification d'une synthèse solvothermale : la stœchiométrie, la valeur du pH, la solubilité, la température et le temps de réaction. La synthèse hydrothermale est le cas particulier, lorsque le solvant est l'eau. Dans de nombreux cas, un mélange de solvants est utilisé pour favoriser la cristallisation. Le choix de la température de réaction et du solvant détermine le type de récipient qui peut être utilisé pour la réaction. Avec de l'eau comme solvant et à basse température (inférieure à 100 °C), les flacons peuvent être utilisés. Pour des températures supérieures à 100 °C, mais inférieures à 140 °C, des tubes de verre scellés peuvent être utilisés. Pour des températures supérieures à 140 °C, mais inférieures à 250 °C, des bombes en acier inoxydable sont utilisées. Les flacons, les tubes de verre et les bombes en acier inoxydable sont très utilisés dans la synthèse des réseaux hybrides.

I.7 Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes bis(oxalato)métalate

La littérature sur la chimie des systèmes salins hybrides présente une panoplie de matériaux aux propriétés physico-chimiques diverses [120-124]. Ces matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été ainsi développés dans le but de produire une grande palette de propriétés recherchées en technologie nouvelle. Pour cette raison, une nouvelle famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques, hétéroleptiques et bischélatés à base du ligand oxalato est en conquête. Ces matériaux généralement stabilisés par des ponts hydrogènes suscitent une curiosité accrue.

La chélation du ligand oxalato a été longtemps utilisée comme modèle en chimie de coordination et par conséquent les complexes à base de ce ligand ont été largement étudiés [1, 27, 125]. Le dianion oxalate se combine aisément avec des ions métalliques pour donner des anions tris(oxalato)métalate et bis(oxalato)métalate [16, 126-128]. Ces complexes anioniques (éventuellement paramagnétiques) que nous dénommons "métalox" constituent des briques moléculaires assez stables en milieux aqueux et dans les conditions ambiantes.

I.7.1 Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes diaqua bis(oxalato)métalate(II) ou (III), $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$ {M = métal(II) ou (III), n = 1 ou 2}

La synthèse des complexes hétéroleptiques à anions de type $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$ {M = métal(II) ou (III), n = 1 ou 2} est d'une avancée majeure donnant accès à une gamme très variée de complexes de contre cations divers. Deux stratégies de synthèse sont utilisées: la formation d'un sel par apport d'un cation inorganique [125, 129-131] ou par apport d'un cation organique [29-34].

Cette dernière stratégie est celle visée dans ce travail. Suivant le ratio des réactifs mis en solution aqueuse et/ou alcoolique, l'acide oxalique réagit simultanément avec des bases organiques et des sels métalliques. Ceci pour générer la nouvelle famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques hétéroleptiques, dont la formule générale est la suivante : $(OrgH)[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$, avec $OrgH^+$ = monocation organique ; M = métal(III) de transition d ; $n \geq 0$; B = H_2O ou urée, $OC(NH_2)_2$ [25, 35-37].

La **Figure 11** est une illustration schématique des différentes configurations d'isomérisme géométrique *trans*- (a) ou *cis*- (b) de ces anions complexes et la **Figure 12** une présentation des images ORTEP de ces isomérisme géométriques retrouvées dans la littérature [34, 35].

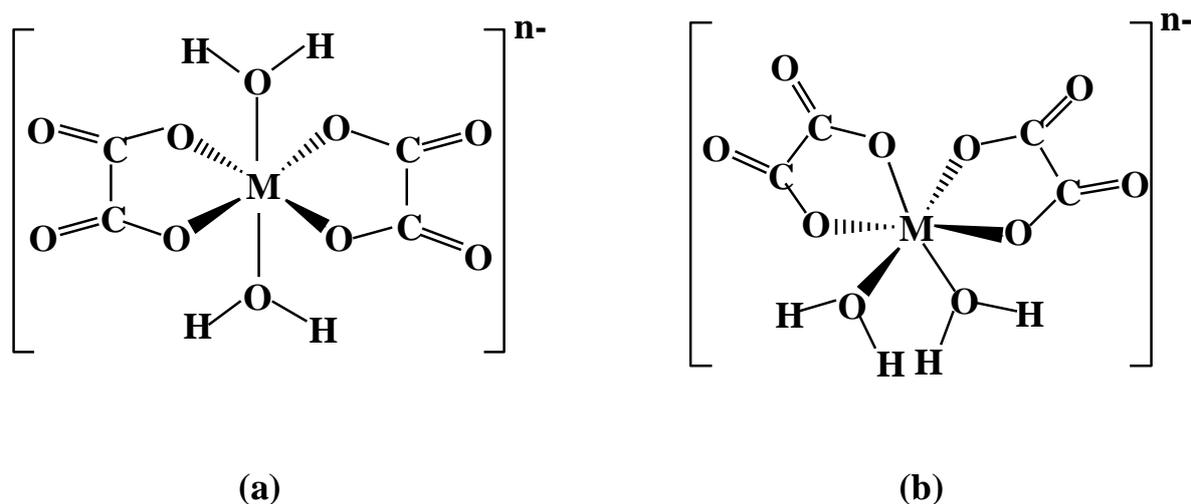


Figure 11 : Structure schématique des anions complexes $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$, M = métal(II) ou (III), forme *trans*- (a) et *cis*- (b)

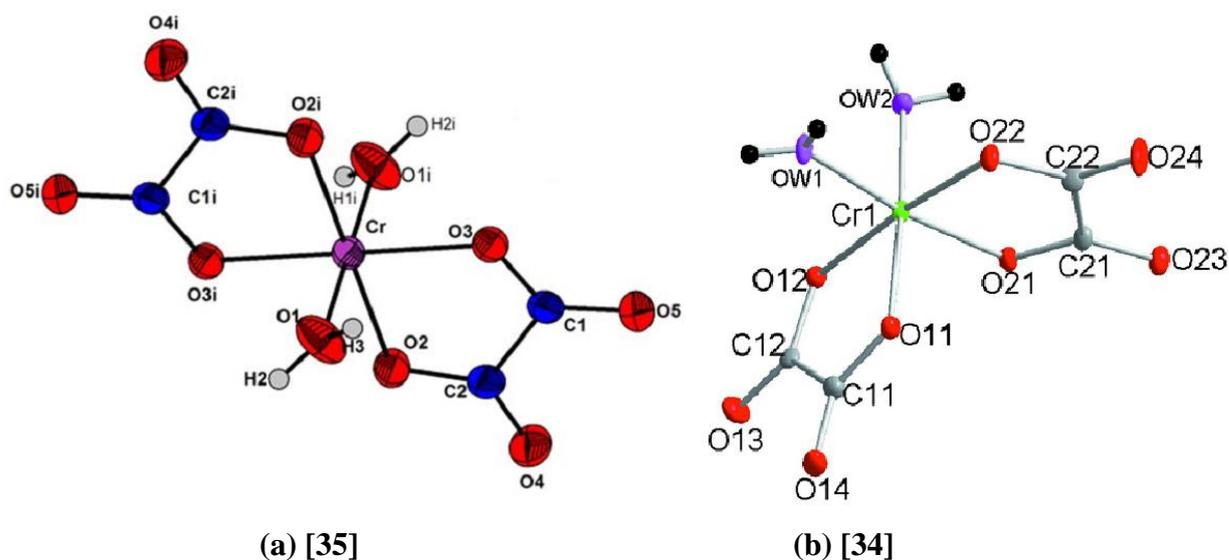


Figure 12 : Image ORTEP de l'anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, forme *trans*- (a) et *cis*- (b)

Ces matériaux dans lesquels l'environnement de l'ion métallique central a une géométrie octaédrique, cristallisent généralement dans un réseau tridimensionnel. La stabilité de la chaîne est assurée par des interactions fortes métal-ligand, des interactions π - π et des ponts hydrogènes étendus de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ qui assurent la polymérisation au sein du système comme présenté à la **Figure 13**.

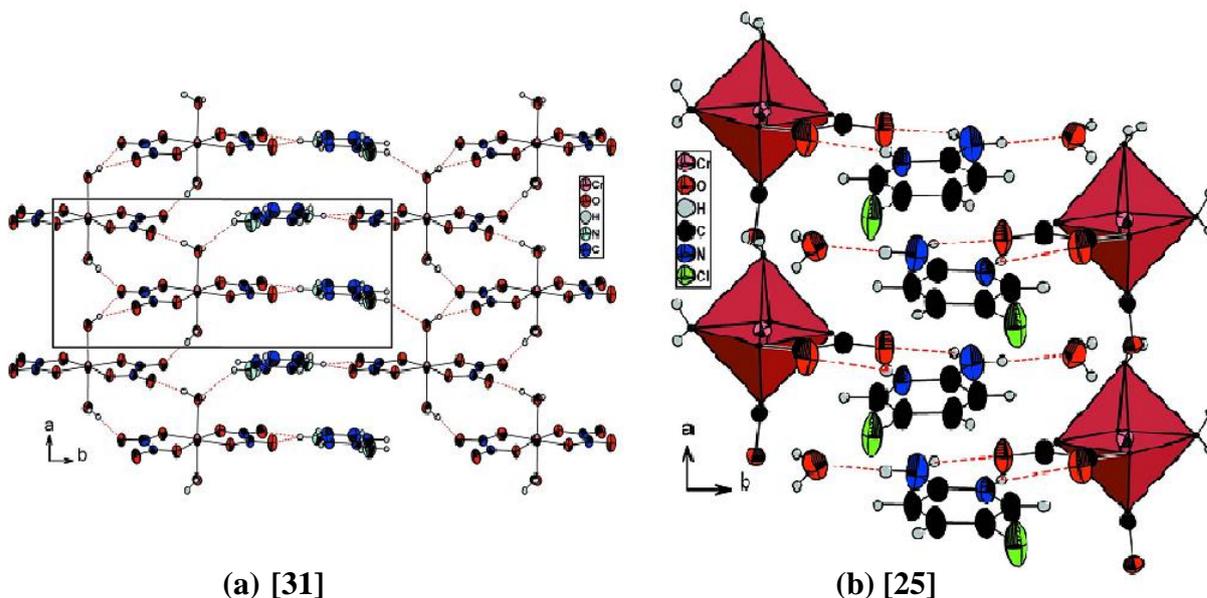


Figure 13 : Assemblages des entités anioniques, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ aux cations organiques 3-aminopyridinium et 2-amino-5-chloropyridinium respectivement

Ces complexes *cis*- ou *trans*-, de la **Figure 12** sont hexacoordinés par six atomes d'oxygène dont quatre proviennent de deux ligands oxalato(2-) dans le ratio 2 : 2 et les deux autres des deux ligands aqua dans le ratio 1:1. Les angles de liaisons O-Cr-O variant autour de 82,18-87,33 ° et 172,08-174,30 ° conduisent à la formation des octaèdres déformés. Les entités anioniques complexes et les cations sont liés par des forces d'attractions coulombiennes et des liaisons hydrogènes de types N-H...O et O-H...O qui induisent une forte stabilité des sels formés. Cette stabilité est marquée par une alternance de couches anioniques inorganiques $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et de couches cationiques organiques suivant l'axe cristallographique *b* (**Figure 13**).

Ces composés sont en fait des polymères de coordination moléculaires, car les différentes unités asymétriques sont connectées par des interactions faibles au sein de chaque maille élémentaire. Les travaux antérieurs décrivent que ces types de matériaux sont doués de multiples propriétés physico-chimiques dont les applications sont en électronique et en particulier dans le stockage des informations [132].

I.7.2 Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes bis[oxalato(2-)]métalate(II) , $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ { M = métal }

Les complexes des métaux de transition d tétracoordinés sont tétraédriques ou plan carré selon la force du ligand et l'énergie qui régie leurs stabilités. Dans la formule générale $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (M = métal), le métal est pincé par deux cycles en cinq du ligand chélatant oxalato(2-). L'illustration de la structure schématique de cet anion complexe est donnée à la **Figure 14**.

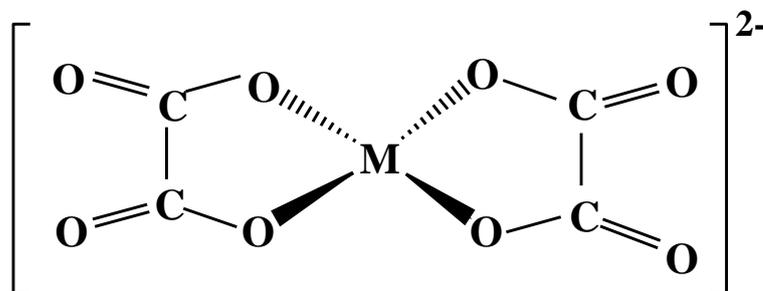


Figure 14 : Structure schématique de l'anion complexe $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, M = métal

La littérature décrit plusieurs types de ces anions dont la charge négative est compensée par un cation organique d'où le nom de matériaux hybrides organiques-inorganiques [21, 59, 133-138]. C'est le cas du complexe guanidinium bis(oxalato- $\kappa^2 O^1, O^2$)cuprate(II) dont l'image ORTEP (a) et la maille élémentaire (b) sont présentées à la **Figure 15**.

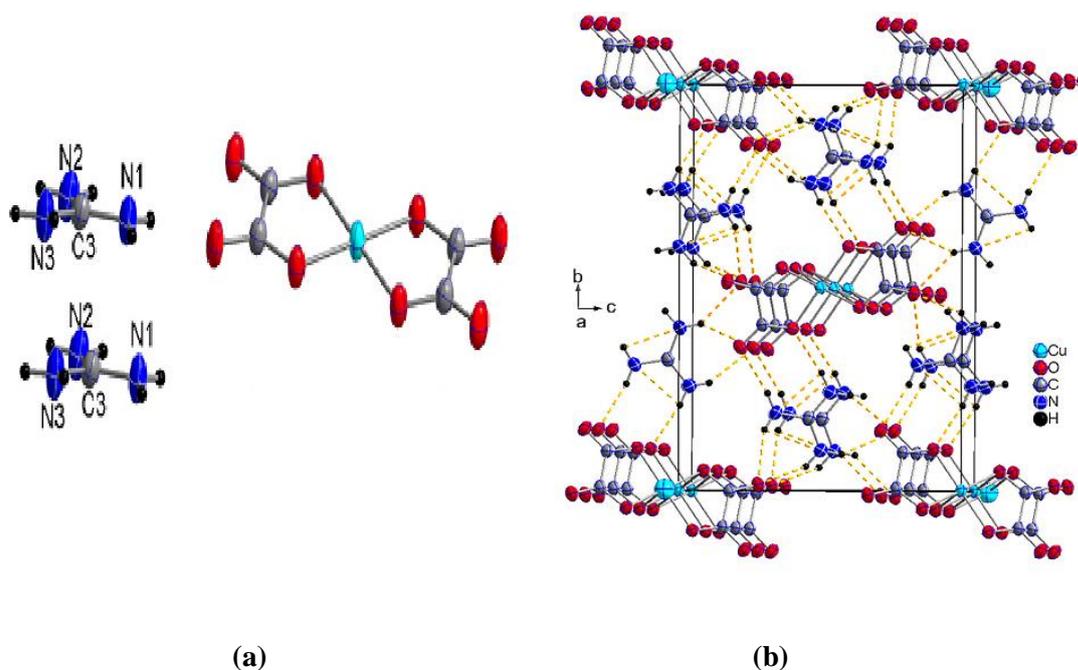


Figure 15 : Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du $(CN_3H_6)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ [133]

La structure cristalline est constituée d'un anion complexe oxalate de cuivre(II), $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ et de deux cations organiques guanidinium $(CN_3H_6)^+$. Dans la brique anionique, l'ion Cu^{2+} est le centre de symétrie fixé par quatre atomes d'oxygène de deux ligands oxalato (2-) dans une géométrie plan-carrée.

La maille élémentaire (**Figure 15b**) met en évidence les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de type $N-H \cdots N$ et $N-H \cdots O$ qui, associées aux interactions $\pi-\pi$ contribuent à la stabilisation et au renforcement de la cohésion du cristal dans le matériau.

Au regard des études faites sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques de cette famille, on note qu'ils sont en fait des polymères de coordination à ponts hydrogènes (moléculaires).

I.8 Matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'anions complexes tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ { M = métal }

Les anions tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, sont chiraux. Cette chiralité résulte de l'organisation systématique des ligands oxalato(2-) en forme d'hélices autour du métal central, ce qui exclue tout élément de symétrie de réflexion dans ces anions complexes. La synthèse de ces anions complexes homoleptiques a été décrite par Bailar et Jones en 1939 [126]. Elle implique la réaction directe à 70 °C environ, d'un sel de métal(III) de transition d et de l'acide oxalique. La **Figure 16** présente la structure schématique de l'anion complexe tris(oxalato)métalate(III).

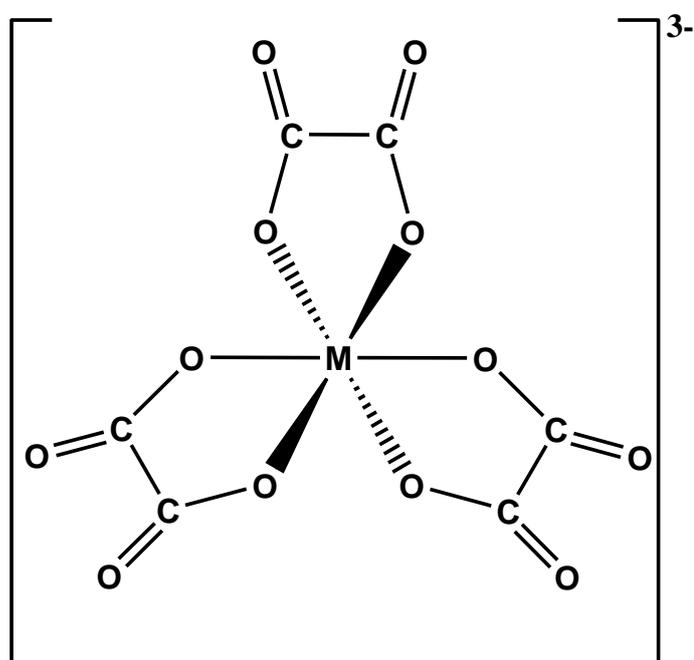


Figure 16 : Structure schématique de l'anion complexe $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, M = métal

L'habilité de l'anion $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ à fonctionner comme un précurseur, le prédestine comme une brique moléculaire de choix pour l'obtention des polymères de coordination moléculaires [139] ou non-moléculaires [67]. Au regard de la grande flexibilité de composition de cette grille réticulaire anionique $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, le champ d'investigation de nouvelles architectures hybrides organiques-inorganiques semble très vaste, donc toujours à explorer.

Nous présentons quelques sels hybrides organiques-inorganiques impliquant la brique moléculaire tris(oxalato)métalate(III) décrits à ce jour dans la littérature.

I.8.1 Matériaux hybrides organiques-inorganiques de type $(\text{Org-H}_3)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Dans les sels hybrides de type $(\text{Org-H}_3)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, une seule entité organique, (Org-H_3) , porte trois charges positives compensées par un anion $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. C'est le cas dans le sel $\{(\text{H}_3\text{-tIB})[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$ (tIB = 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène) [140]. La formule semi-développée de la molécule organique et l'unité asymétrique du matériau sont présentées à la **Figure 17**.

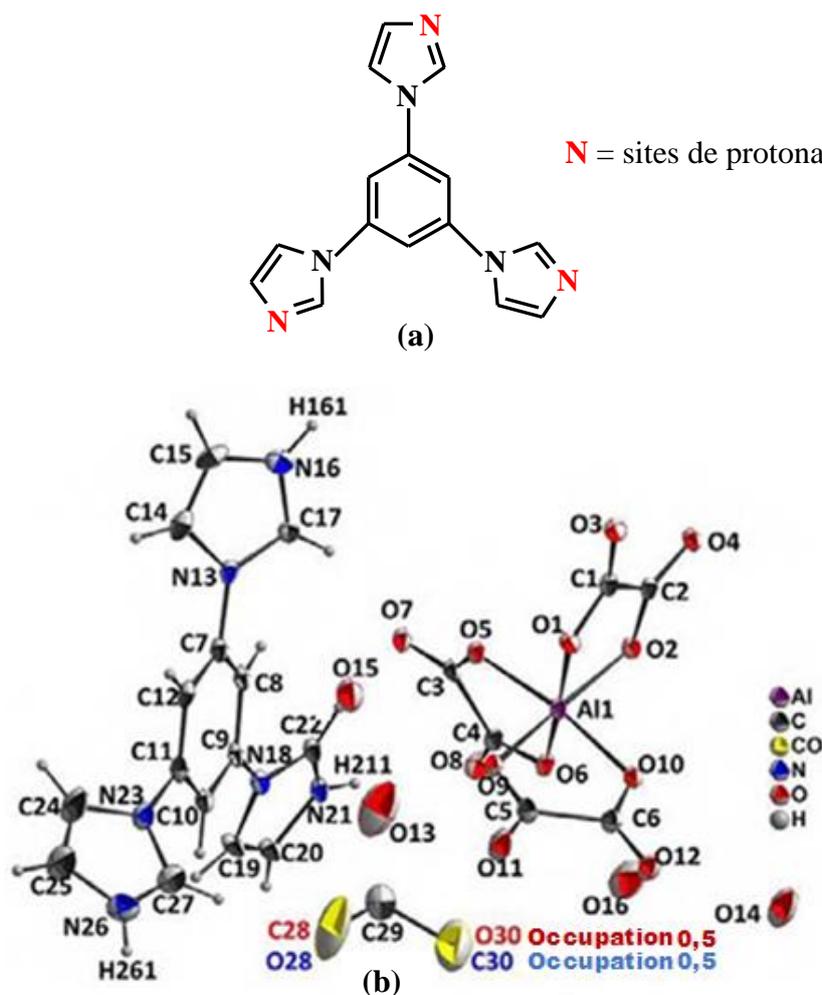


Figure 17 : Formule semi-développée du tIB = 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène (a) et unité asymétrique du composé $\{(\text{H}_3\text{-tIB})[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$ (b) [140]

Il ressort de la **Figure 17b** que, l'unité asymétrique du composé $\{(\text{H}_3\text{-tIB})[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$ est constituée d'une entité organique triplement protonée $(\text{H}_3\text{-tIB})^{3+}$, d'un anion $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, de quatre molécules d'eau de cristallisation et d'une molécule d'éthanol. Dans la littérature, ce type de sel est rare, étant donné le nombre réduit de molécules organiques qui peuvent se protoner triplement.

I.8.2 Matériaux hybrides organiques-inorganiques de type $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Parmi les cations organiques qui rentrent dans la formation des sels hybrides impliquant l'anion tris(oxalato)métalate(III), $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ceux dérivés du cation pyridinium sont caractérisés par leur double capacité à s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes étendues à travers le groupement iminium et la formation des empilements π - π entre les cycles pyridiniques adjacents [139, 141]. Ces sels hybrides basés sur l'anion tris-chélaté $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ répondant à la formule générale $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1, demeurent très peu connus. On peut tout de même en dénombrer quelques-uns dans la littérature.

Le sel hybride tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)chromate(III) tétrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dont l'image ORTEP est présentée à la **Figure 18**.

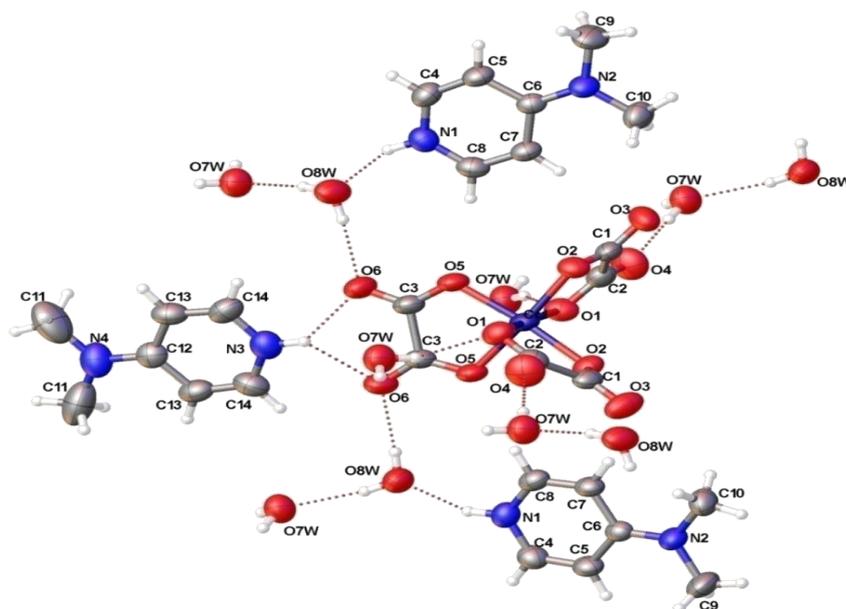


Figure 18 : Image des constituants moléculaires du $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [139]

Ce sel est constitué d'un anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, autour duquel sont placés trois entités cationiques identiques $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ et quatre molécules d'eau de cristallisation. Ces molécules d'eau forment des ponts hydrogènes de types $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ entre les entités cationiques et anioniques.

En plus des liaisons hydrogènes, les interactions π - π existent dans la structure comme le montre la **Figure 19**.

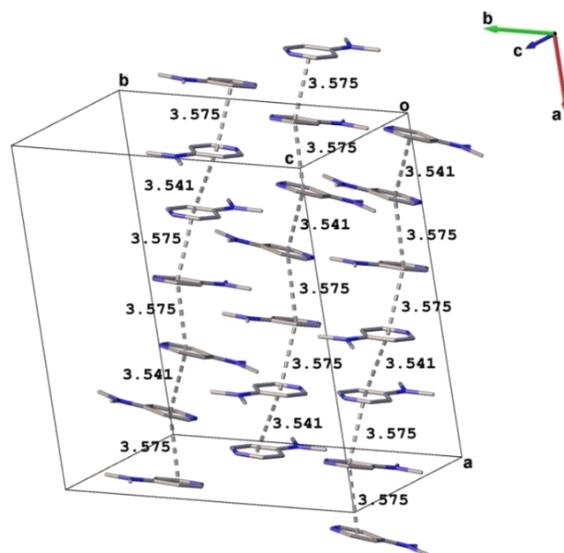


Figure 19 : Interactions π - π dans le matériau $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ [139]

Les cations organiques adjacents 4-diméthylaminopyridinium sont empilés de manière alternées en mode face à face et sont unis par des interactions π - π , les distances centroïde-centroïde variant de 3,541 à 3,575 Å.

Le matériau hybride tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalato)ferrate(III), $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$, est obtenu par remplacement des cations barium(II) du précurseur $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ par les cations iminium ($Org-H^+$), en l'occurrence le 2-amino-4,6-diméthylpyridinium [141]. La **Figure 20** présente l'image ORTEP des différentes entités constitutives du matériau.

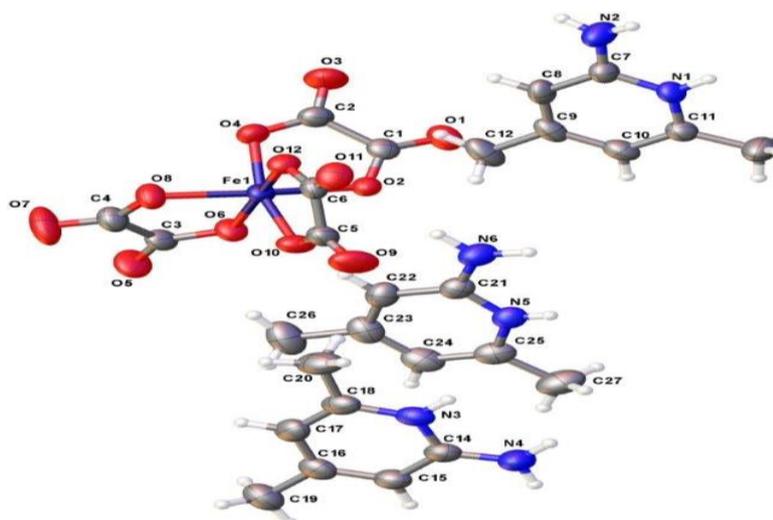


Figure 20 : Unité asymétrique du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ [141]

L'unité formulaire est constituée d'un anion complexe tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et de trois cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$. Dans l'entité anionique, l'ion $\text{Fe}(\text{III})$ est tris-coordiné par trois ligands oxalato dans une orientation hélicoïdale. La géométrie de coordination autour du métal central est octaédrique déformée de type (2 + 2 + 2).

La **Figure 21** présente les liaisons hydrogènes et les interactions π - π dans le réseau cristallin du $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

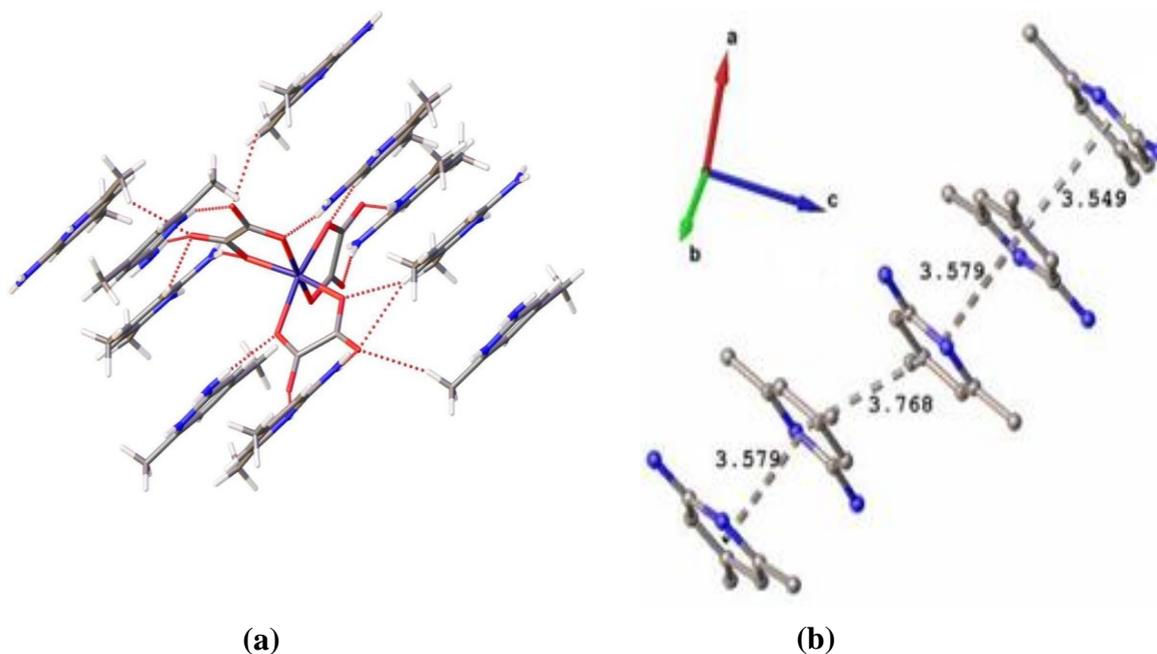


Figure 21 : Liaisons hydrogènes (a) et interactions π - π (b) dans $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [141]

Dans ce composé anhydre, cations et polyèdres de coordination forment des liaisons hydrogènes de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ variant de 2,744 à 3,050 Å (**Figure 21a**). En plus des liaisons hydrogène, on retrouve aussi dans la structure de ce composé des interactions π - π donnant lieu à des empilements de cations les uns sur les autres dont les distances centroïde-centroïde entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de 3,549 à 3,768 Å (**Figure 21b**). Toutes ces interactions contribuent au renforcement de la cohésion du réseau cristallin de ce composé.

I.9 Activités antibactériennes des complexes d'oxalates métalliques

Au fil des décennies, la chimie pharmaceutique a été largement rapportée dans le but de concevoir et de tester de nouveaux médicaments potentiellement utiles dans le traitement de nombreuses maladies [49-51]. La synthèse de nouveaux composés de coordination utilise une

combinaison de composés organiques potentiellement actifs avec un métal de transition approprié ou d'anions métalliques. Nombreux complexes de métaux de transition à savoir le fer (III), le cobalt(II), le nickel(II), le cuivre(II), le zinc(II), le palladium(II) et le platine(II) ont été préparés, caractérisés et testés *in vitro* pour leur activité antibactérienne. Bien que les complexes d'oxalates de chrome aient été étudiés [25, 37], la plupart de ces études portent sur la synthèse et la caractérisation structurale tandis que l'étude de l'activité antibactérienne est rarement rapportée. Néanmoins, il existe tout de même dans la littérature des études antibactériennes menées sur quelques systèmes (oxalato)métalates [49-51, 142].

Le matériau bis[4-(diméthylamino)pyridinium] aquabis(oxalato)oxidovanadate(IV) dihydrate, $(C_7H_{11}N_2)_2[VO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$, est obtenu par réaction entre l'acide oxalique dihydrate, l'oxyde de vanadium et la 4-(diméthylamino)pyridine en milieu aqueux et à une température comprise entre 70-80 °C. Il a été soumis à l'étude de l'activité antibactérienne sur quatre souches bactériennes : *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus agalactiae* et *Enterobacter cloacae*, par la méthode de microdilution [143] qui consiste à exprimer les résultats en fonction de la concentration minimale inhibitrice. Les résultats de l'évaluation antibactérienne *in vitro* révèlent que ce matériau a une activité sur les bactéries *Escherichia coli* et *Enterobacter cloacae* avec les valeurs de concentration minimale inhibitrice de 31 et 500 µg/mL respectivement. Par contre les bactéries *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus agalactiae* présentent une résistance face à ce matériau.

L'activité antibactérienne *in vitro* du complexe 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate, $(C_8H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ et de ses réactifs de synthèse, chrome(III) nitrate nonahydrate, acide oxalique dihydrate et 1,5-naphthyridine, a été évaluée sur les bactéries : *Listeria innocua*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Salmonella enterica*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*, par la méthode de diffusion sur disque et les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés en millimètre [144]. Les résultats de cette étude révèlent que le complexe est actif sur les bactéries *Listeria innocua*, *Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli* lorsque ses réactifs de synthèse sont également actifs sur ces bactéries ou lorsque le chrome(III) nitrate nonahydrate et la molécule organique 1,5-naphthyridine sont actifs sur ces bactéries. Le complexe présente une inactivité sur les bactéries *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri* et *Enterococcus faecalis* lorsque la 1,5-naphthyridine et l'acide oxalique dihydrate ou l'un des deux réactifs sont inactifs sur les bactéries. En définitive, il ressort que l'activité antibactérienne du sel hybride 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate est induite

non seulement par la coordination de l'ion chrome avec les ligands oxalato, mais aussi et surtout par le cation organique 1,5-naphthyridinium.

Le complexe potassium tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate a été obtenu par réaction entre le fer(III) chlorure hexahydrate et le potassium oxalate hydrate en milieu aqueux et à la température ambiante tandis que le complexe sodium bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate a été synthétisé par action du cuivre sulfate pentahydrate sur le sodium oxalate en milieu aqueux et à une température de 90 °C environ. Les activités antibactériennes des deux complexes, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ et $Na_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, ont été testées sur trois bactéries : *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*, en utilisant la méthode de diffusion basée sur la mesure du diamètre de la zone d'inhibition [144]. Les résultats obtenus montrent une activité antibactérienne des deux complexes sur *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* tandis qu'ils sont inactifs sur le *Staphylococcus aureus* [51]. Les résultats similaires ont été remarqués avec le complexe potassium diaquabis(oxalato)cobaltate(II) qui présente une activité sur les souches bactériennes *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae* [50].

I.10 Problématique du sujet

Jusqu'à présent, la synthèse et la caractérisation des sels hybrides organiques-inorganiques à base des (oxalato)métalates suscitent un intérêt considérable par le biais d'une stratégie de synthèse basée sur la chimie supramoléculaire et le processus d'auto-assemblage de deux composants élémentaires à la suite d'interactions spécifiques et locales entre ces composants [25, 26, 30, 31]. En effet, la combinaison des briques cationiques organiques et anioniques inorganiques devrait générer, au sein du même solide cristallisé cible, des propriétés physico-chimiques souhaitées induites par les briques chimiques mères. Ainsi, pour étudier de nouvelles architectures supramoléculaires contenant des briques moléculaires $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ou $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M = Cr^{III}, Fe^{III}$), de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des combinaisons de cations organiques ($OrgH^+$) avec les briques susvisées. Dans ce contexte, il est très souvent utilisé des anneaux d'amines aromatiques hétérocycliques (pyridine, pyrazole, imidazole, ainsi que leurs dérivés, etc.) comme cations organiques par protonation de leur groupe imine, pour fabriquer des sels hybrides tridimensionnels (oxalato)chromate(III) de formules générales $A[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$ (I) ou $A_3[M(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ (II) avec $A = OrgH^+ =$ monocation organique ; $B = H_2O$ ou urée, $CO(NH_2)_2$; $M = Cr^{III}, Fe^{III}$; $n \geq 0$ [139, 141, 29-37].

En effet, au meilleur de nos connaissances, il apparaît que dans les familles des composés (I) ou (II), les sels hybrides (oxalato)chromate(III) impliquant des chaînes d'amines

aliphatiques acycliques (linéaires, ramifiées) ou cycliques protonées comme briques cationiques organiques sont encore très peu étudiés en termes de leurs structures cristallines et propriétés physico-chimiques et biologiques à l'état solide.

I.10.1 Question de recherche

Dans le présent travail, les réactions en milieu acide entre des proportions souhaitées du ligand oxalato(2-), des sels métalliques de chrome(III) et des bases organiques à l'instar des amines aliphatiques dans un solvant approprié pourraient-elles générer de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques polymères de coordination moléculaires à base du tecton anionique bis(oxalato)chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$?

I.10.2 Hypothèse de recherche

Sur la base des travaux existants dans la littérature et en mettant à profit l'expérience acquise par l'Équipe de Recherche Chimie de Coordination du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, sur les matériaux hybrides, l'hypothèse suivante peut être émise dans le cadre de cette thèse : « Les chaînes d'amines aliphatiques protonées comme briques cationiques pourraient bien s'associer à l'anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ pour former de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques ».

I.10.3 Objectif principal

L'objectif principal visé dans le cadre du présent travail de thèse est d'étudier de nouveaux membres de la famille des sels hybrides bis(oxalato)chromate(III) de formule générale (**I**) en utilisant les briques cationiques organiques pipéridinium et triéthylammonium.

I.10.4 Objectifs spécifiques

Pour atteindre l'objectif principal visé, il est question dans le présent travail de :

- ❖ synthétiser les matériaux cibles selon les modes opératoires appropriés ;
- ❖ cultiver et isoler les monocristaux des matériaux cibles ;
- ❖ interpréter les résultats des analyses spectroscopiques (IR et UV-Visible) ;

- ❖ comparer les résultats expérimentaux d'analyse microélémentaire aux valeurs théoriques ;
- ❖ interpréter les courbes d'analyse thermique (ATG et DSC) ;
- ❖ maîtriser le domaine de stabilité thermique de chaque matériau synthétisé ;
- ❖ déterminer les structures cristallines des matériaux obtenus ;
- ❖ élargir cette famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques et polymères de coordination moléculaires (à ponts hydrogène) ;
- ❖ étudier les comportements magnétique et électronique des matériaux cibles par la méthode DFT ;
- ❖ évaluer l'activité antibactérienne des matériaux obtenus.

Dans ce travail, nous avons ainsi obtenu deux composés chimiques nouveaux dont nous décrivons les synthèses, les caractérisations expérimentales, les propriétés magnétiques et électroniques, ainsi que les activités antibactériennes dans les chapitres qui suivent.

Chapitre II :
Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les réactifs et solvants utilisés, nous décrivons les synthèses réalisées, les caractérisations expérimentales et la technique de diffraction des rayons X sur monocristaux des différents échantillons de matériaux obtenus, leurs simulations magnétique et électronique par la méthode DFT ainsi que la méthodologie de l'évaluation de leurs activités antibactériennes.

II.1 Réactifs et solvants utilisés

Les réactifs et solvants de synthèse sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucune purification préalable. Le **Tableau I** donne le nom, la formule, la pureté et la firme des différents réactifs et solvants.

Tableau I : Réactifs et solvants utilisés

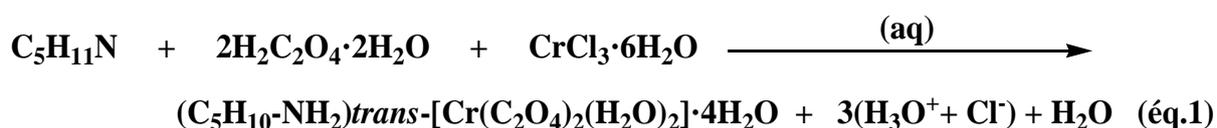
Réactifs et solvants	Formule	Pureté (%)	Firme
Acide chlorhydrique	HCl	98,0	Prolabo
Acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	99,0	Prolabo
Chrome(III) chlorure hexahydrate	CrCl ₃ ·6H ₂ O	99,5	Riedel-de Haën
Eau distillée	H ₂ O	/	ENS de Yaoundé
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	99,8	Sigma-Aldrich
Pipéridine	C ₅ H ₁₁ N	99,0	Prolabo
Sodium hydroxyde	NaOH	98	Merck
Sodium chlorure	NaCl	99,0	Prolabo
Sodium persulfate	Na ₂ S ₂ O ₈	98	Prolabo
Triéthylamine	(C ₂ H ₅) ₃ N	99,0	Riedel-de Haën

II.2 Synthèses des matériaux

Les matériaux obtenus dans ce travail ont été synthétisés en milieu aqueux ou éthanol /eau, à l'air libre et à la température ambiante. Ils ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I.

II.2.1 Synthèse de pipéridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)-κ²O,O']chromate(III) tétrahydrate, (C₅H₁₀NH₂)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·4H₂O (1)

La synthèse du matériau pipéridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)-κ²O,O']chromate (III) tétrahydrate (1) est basée sur le schéma réactionnel de l'équation ci-après (éq.1) :



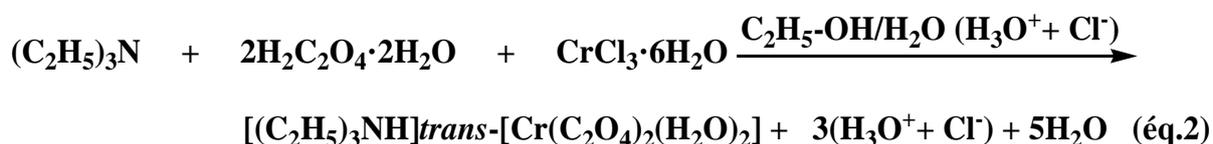
Mode opératoire

À 30 mL d'eau distillée, sont ajoutés en petites portions la pipéridine, C₅H₁₁N (6 mmol ; 0,43 g) et de cristaux blancs de H₂C₂O₄·2H₂O (12 mmol ; 1,52 g) : la solution passe au jaune.

À cette dernière, est versée goutte à goutte 40 mL d'une solution aqueuse verte de sel métallique CrCl₃·6H₂O (6 mmol ; 1,6 g) préalablement préparée. Le mélange réactionnel résultant vire au violet et est maintenu sous agitation magnétique à la température ambiante pendant environ cinq heures, puis filtré et la liqueur primitive est laissée sous la hotte à la température ambiante pour évaporation lente. Deux semaines plus tard une masse de 1,80 g de cristaux rouge-violacé, de dimensions appropriées pour la diffraction aux rayons X sur monocristal, est obtenue avec un rendement de 71,05 % par rapport au sel de chrome(III) utilisé.

II.2.2 Synthèse du triéthylammonium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)-κ²O,O']chromate(III), [(C₂H₅)₃NH][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (2)

Le composé triéthylammonium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)-κ²O,O']chromate(III) (2) est synthétisé conformément à l'équation basée sur le schéma réactionnel suivant (éq.2) :



Mode opératoire

À 30 mL d'un mélange eau/éthanol dans un ratio 1 : 2, sont ajoutés successivement et en petites portions la triéthylamine, (C₂H₅)₃N (10 mmol ; 1,01 g), 2 mL de la solution diluée à 0,05 M de (H₃O⁺ + Cl⁻) et de cristaux blancs de H₂C₂O₄·2H₂O (20 mmol ; 2,52 g) : la solution passe au jaune.

À cette dernière, est ajoutée graduellement 40 mL d'une solution aqueuse verte de sel métallique CrCl₃·6H₂O (10 mmol ; 2,70 g) préalablement préparée. Le mélange réactionnel résultant vire au violet et est maintenu sous agitation magnétique à la température ambiante pendant environ deux heures, puis filtré. Le filtrat est laissé à évaporation lente sous la hotte. Trois semaines plus tard, sont récoltés de cette liqueur primitive 2,71 g de cristaux rouge-violacé, de dimensions convenables pour la diffraction aux rayons X sur monocristal, avec un rendement de 73,0 % par rapport au sel métallique.

II.3 Caractérisations expérimentales

Les composés synthétisés dans le cadre de ce travail, ont été caractérisés dans plusieurs institutions universitaires. Nous donnons ici un résumé des techniques de caractérisation et des caractéristiques des appareils utilisés à cet effet.

II.3.1 Mesure du point de fusion

Cette technique est une méthode d'analyse physique, qui permet de montrer si l'échantillon analysé est pur ou non.

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, Cameroun, à

l'aide d'un appareil de marque **APPARATUS** ; la gamme de températures balayée va de l'ambiante à 300 °C. L'échantillon à analyser est rempli à l'une des extrémités d'un tube capillaire en verre. Ce bout plein est installé dans le milieu chaud de l'appareil muni d'un thermomètre. À l'aide d'une ouverture portant une loupe, le comportement du matériau est observé jusqu'à sa fusion.

II.3.2 Analyse microélémentaire

Cette analyse assure la détermination des pourcentages massiques ou pondéraux des éléments C, H, N et S à partir des prélèvements de l'ordre du milligramme d'un matériau. Elle permet de lever le doute sur la composition formulaire donnée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

L'analyse microélémentaire des matériaux a été réalisée au Centre d'Instrumentation Scientifique de l'Université de Granade en Espagne, à l'aide d'un appareil de marque **FLASH 2000** de Thermo Scientific pour l'analyse simultanée des éléments Carbone, Hydrogène et Azote.

Le principe de la détermination de la teneur en carbone, hydrogène et azote consiste à réaliser la combustion totale de quelques milligrammes du prélèvement analytique entre 1000-1100 °C sous courant d'hélium/oxygène et sous pression. Le carbone et l'hydrogène de l'échantillon sont respectivement transformés en carbone dioxyde et en eau alors que l'azote est transformé en divers oxydes d'azote qui sont réduits par la suite en azote moléculaire. Le mélange est séparé sur une colonne chromatographique du CO₂ et H₂O issus de la combustion, avant d'être quantifié par un détecteur à conductibilité thermique.

II.3.3 Spectroscopies infrarouge (IR) et ultraviolette-visible (UV-Vis)

II.3.3.1 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.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés par un spectrophotomètre de marque **ALPHA-P BRUKER**, de l'Unité de Recherche Chimie Analytique du Laboratoire de Chimie-physique Théorique et Analytique Appliquée de la Faculté de Sciences de l'Université de Yaoundé I. Le domaine de balayage en nombres d'onde s'étend de 4000 à 400 cm⁻¹.

La technique utilisée est celle des pastilles de KBr : on prélève une fraction de matériau à analyser qu'on écrase à l'aide d'un mortier avec un excès de potassium bromure et on presse. On obtient alors une mince couche formée de matériau et de KBr (appelée pastille de KBr). Le potassium bromure ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont donc propres au matériau analysé.

II.3.3.2 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)

Cette spectroscopie, 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.

Les spectres UV-Vis, ont été réalisés 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**, de numéro de série **DR 3900**. Le balayage en longueur d'onde couvre le domaine de 350 à 800 nm (domaine de l'ultraviolet proche et du visible).

II.3.4 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation). Dans le présent travail, elle a consisté à mesurer la perte de masse de chaque échantillon en fonction de la température.

Les mesures thermographiques (ATG) associées aux analyses thermiques différentielles (DSC), ont été réalisées au Centre d'Instrumentation Scientifique de l'Université de Granade en Espagne au moyen d'un thermoanalyseur de type Mettler Toledo TGA/DSC1 et au Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, Cameroun, à l'aide d'une étuve **STAPT-1000** de marque **LINSEIS**.

Les procédés utilisés sont similaires et consistent à utiliser une capsule en alumine préalablement lavée à l'acétone. Une masse d'échantillon (11,8090 mg) est déposée dans la capsule. L'analyse est réalisée sous un flux d'air sec de 40 mL/min. Une montée en température de 23 à 1000 °C est effectuée *via* une rampe linéaire de température de 10 °C/min.

II.3.5 Analyse qualitative des résidus de la décomposition thermique des matériaux synthétisés

Cette étude permet d'identifier par des tests chimiques la présence d'un élément ou ion dans un échantillon donné. Pour ce faire, le résidu issu de la décomposition thermique de chacun des matériaux **1** et **2** est dissous en milieu aqueux à une température de 70 °C environ. Ce test a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I, Cameroun.

Test au sodium persulfate

Ce test permet de mettre en évidence la présence des ions Cr^{3+} dans le matériau. Dans 2 mL environ d'une solution aqueuse contenant le produit de la décomposition thermique du matériau cible, ajouter une pincée de sodium persulfate et quelques pastilles de soude. On devrait observer la formation du précipité jaune caractéristique de la formation des ions chromate CrO_4^{2-} .

II.3.6 Diffraction des rayons X sur monocristal

II.3.6.1 Intérêt

La diffraction des rayons X sur monocristal de nos jours est la technique d'analyse structurale par excellence pour des matériaux cristallins. Elle donne des informations fiables et exactes sur la nature, l'environnement et le mode d'association de chaque atome dans un solide cristallisé.

II.3.6.2 Principe

La diffraction des rayons X sur monocristal est basée sur une interférence constructive des rayons X monochromatiques et un échantillon cristallin. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les cristaux, une onde électromagnétique diffractée par les entités chimiques placées aux nœuds d'un cristal forme une figure de diffraction. Cette étude structurale passe par plusieurs étapes.

II.3.6.3 Choix du monocristal

Un examen au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de forme et d'aspect. Le choix de la taille et de la forme d'un cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets d'absorption. Le cristal choisi est monté sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macles, il est rejeté.

II.3.6.4 Collecte et enregistrement des données

L'enregistrement des données cristallines (des composés étudiés dans cette thèse) a été réalisé à l'Université de Lorraine en France. Ceci grâce à un diffractomètre de marque **Agilent Super Nova ou Bruker D8 Quest** avec la radiation $K\alpha$ Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), équipé d'un détecteur bidimensionnel utilisant la radiation monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ à des températures de 100 K pour le matériau **1** et 293 K pour le matériau **2** respectivement. Plusieurs mesures sont réalisées, la première rapide pour déterminer la matrice d'orientation nécessaire à l'acquisition de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal, de déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données afin d'ajuster le temps d'exposition. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles qui sont accumulées sur plusieurs pixels successifs. L'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

II.3.6.5 Résolution structurale

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de différences de Fourier à l'aide des programmes SHELXS-97 [145]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x , y , z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$, à l'aide du programme SHELXL-2014 [146]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CrysAlis [147]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond [148]. Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord cristallographiques (R_1 ; wR) résumés par les formules (**F1**) et (**F2**).

$$R_1 = \frac{\Sigma||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\Sigma|F_{obs}|} \quad (\mathbf{F}_1)$$

$$wR = \sqrt{\frac{\Sigma w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\Sigma w(F_{obs}^2)^2}} \quad (\mathbf{F}_2)$$

$$w = \frac{4F_{obs}^2}{\sigma^2 (1)(P|F_{obs}|2)^2} \quad \text{et } 0,02 < P < 0,08 \text{ et } \sigma(I) \text{ étant l'écart type observée.}$$

II.4 Simulations magnétique et électronique par la méthode DFT

C'est une approche numérique basée sur des calculs quantiques, permettant de confirmer si le matériau a des comportements magnétique et électronique ou non et d'expliquer leurs origines.

Pour y parvenir, nous avons utilisé le logiciel VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) [149], contenant l'ensemble de base PAW "Projector-Augmented Wave" [150] proposés par Perdew et Wang (PW91) [151]. La plage de tension allant jusqu'à 500 eV, les différentes corrélations sont traitées par l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA). Les formules sont utilisées par interpolation de la relation de Vosko, Wilk et Nusair [152], alors que la zone de Brillouin est employée par utilisation de la chaîne 3×3×5 Monkhorst-Pack. Les forces interatomiques sont accordées pour des valeurs de 5×10⁻³ eV/Å et à une pression de 1kba. Les calculs quantiques ont été effectués au Laboratoire des Interfaces, Traitement, Organisation et Dynamique de Système (ITODYS), de l'Université Paris Diderot, France, au moyen des supercalculateurs.

II.5 Évaluation de l'activité antibactérienne

II.5.1 Méthodologie de l'étude

L'étude des propriétés antibactériennes a été réalisée au Laboratoire de Phytobiochimie et Étude des Plantes Médicinales de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, Cameroun, sur six souches bactériennes : *Escherichia coli* (responsable des infections urinaires), *Klebsiella pneumoniae* (responsable de la pneumonie), *Shigella flexneri* (responsable de la dysenterie), *Staphylococcus aureus* (responsable des maladies de la peau), *Salmonella typhi* et *Salmonella enterica anatum* (responsables de la typhoïde).

Les principaux paramètres utilisés *in vitro* pour quantifier l'activité antibactérienne d'un matériau sont : le diamètre de la zone d'inhibition (DZI) et la concentration minimale inhibitrice (CMI). Dans cette étude, les résultats ont été exprimés en mesurant la concentration minimale inhibitrice qui correspond à la plus petite concentration de l'agent antibactérien (échantillon de matériau dans notre cas) qui, dans les conditions *in vitro* définies, inhibe l'apparition d'une croissance visible d'un micro-organisme au cours d'une période pour chaque matériau. Cette mesure permet non seulement de classer la sensibilité de la bactérie vis-à-vis du matériau en catégories thérapeutiques (sensible, intermédiaire ou résistant), mais donne aussi de bonnes prédictions de la puissance de l'interaction matériau-bactérie [144, 153]. À chaque paramètre déterminé correspond une méthode. Les tests antibactériens des matériaux **1** et **2** ont été réalisés par la méthode de microdilution en bouillon (milieu liquide utilisé pour la croissance *in vitro* des bactéries) [143]. Cette méthode repose sur la mise en culture d'un inoculum bactérien standardisé ($1 \text{ à } 5 \times 10^5$ Unité Formant Colonie(UFC)/mL) en présence de séries de dilutions de matériau. Après 18 à 24 heures d'incubation à 37 °C, la lecture des résultats se fait par une évaluation visuelle de la turbidité des différents puits de la microplaque et la concentration minimale inhibitrice est déterminée. De manière générale, quel qu'en soit la méthode utilisée, trois éléments principaux sont pris en compte : la bactérie que l'on veut tester, le milieu de culture et l'agent antibactérien.

II.5.2 Préparation des inocula bactériens

Dans le but de toujours garder les souches disponibles, des opérations de repiquage sont réalisées. Les souches bactériennes conservées au laboratoire ont été revivifiées en faisant leurs ensemencements dans du bouillon puis incubées à 37 °C pendant 24 heures durant trois jours consécutifs. Le deuxième repiquage est effectué sur un milieu solide (gélose) à la veille de la réalisation du test antibactérien : l'ensemble est incubé à 37 °C pendant 18 heures pour avoir des cellules bactériennes à leur phase exponentielle de croissance. À partir de cette culture bactérienne fraîche, on prélève quelques colonies que l'on mélange avec de l'eau physiologique (eau distillée + NaCl à 0,9 %) de manière à obtenir une solution(inoculum) standard contenant environ 5×10^5 Unité Formant Colonie(UFC)/mL.

II.5.3 Préparation des solutions antibactériennes et des plaques

Avant leur utilisation, chaque matériau est préparé en dissolvant celui-ci dans une solution d'eau distillée de manière à obtenir des solutions antibactériennes à des concentrations

différentes soit : 31,25 ; 62,5 et 125 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Les plaques en matière plastique comportant des puits sont lavées avec des solutions antibactériennes et séchées à température ambiante pendant deux heures.

II.5.4 Disposition des solutions antibactériennes dans les puits contenant les inocula

L'inoculum préparé est reparti à l'aide d'une micropipette dans chacun des puits de la plaque. La solution antibactérienne à différentes concentrations est déposée sur chaque milieu ensemencé. La plaque est scellée à l'aide d'un ruban adhésif et incubée à 37 °C pendant 18 à 24 heures. À l'issue de cette incubation la lecture, facilitée par l'emploi d'une loupe, détermine le puit dépourvu de culture bactérienne visible (puits où aucun trouble n'est visible) : la concentration minimale inhibitrice du matériau correspond à la concentration de la solution du matériau où aucun trouble n'est observé.

Nous venons de décrire les différentes procédures de synthèses des matériaux ainsi que les appareils et instruments utilisés pour leur caractérisation. Il convient de rappeler à ce stade que les synthèses décrites ici visaient l'obtention des sels hybrides organiques-inorganiques **1** et **2** qui ont présentés des bons rendements. Ces rendements ont suscité en nous une assurance et un enthousiasme que nous pourrions bien avoir affaire aux composés cibles. Les échantillons de matériaux obtenus étaient bien cristallisés. Nous avons donc pu les caractériser entièrement, y compris par la diffraction des rayons X sur monocristal, et confirmer sans équivoque notre hypothèse de recherche. Les résultats des caractérisations expérimentales des diffractions des rayons X sur monocristaux des deux systèmes, des simulations de leurs comportements magnétique et électronique ainsi que de l'évaluation de leurs activités antibactériennes sont présentés dans le chapitre III.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Dans le présent chapitre, nous présentons et interprétons les différents résultats expérimentaux obtenus.

III.1 Identification du matériau $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (**1**)

III.1.1 Formation et aspect physique du matériau

Les monocristaux de taille convenable du matériau **1** ont été obtenus en milieu aqueux, à l'air libre et à la température ambiante. Ce matériau cible se présente sous forme de cristaux prismatiques, de coloration rouge-violacé. Cette coloration suggère que le matériau absorberait des radiations dans le domaine du visible. Il est peu soluble dans l'eau à la température ambiante et reste thermiquement stable jusqu'à 90 °C.

III.1.2 Analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire réalisée sur un échantillon du matériau **1**, de formule brute $C_9H_{24}NCrO_{14}$ ($M = 422,29$ g/mol) a donné les résultats consignés dans le **Tableau II**.

Tableau II : Résultats de l'analyse élémentaire de **1**

Éléments	C	H	N
Pourcentage théorique (%)	25,60	5,73	3,32
Pourcentage expérimental (%)	25,23	5,68	3,32

Ce tableau révèle que les valeurs expérimentales des pourcentages des éléments C, H et N sont en accord avec celles calculées théoriquement à partir de la formule chimique du matériau synthétisé.

III.1.3 Point de fusion

La mesure du point de fusion de **1**, est marquée par une décomposition thermique à partir de 90 ± 2 °C sans aucune fusion. Elle est caractérisée par le passage du matériau du rouge-violacé au vert aux températures supérieures à 250 °C.

III.1.4 Spectre infrarouge (IR)

Les principales bandes d'absorption extraites du spectre infrarouge du composé **1** sont présentées dans le **Tableau III** et assorties de leurs interprétations respectives.

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

Bandes (cm⁻¹)	3502	3393-3135	2960 et 1705	1400-1181	1081-875	622-482
Identification	ν_{N-H}	ν_{O-H}	ν_{C-H} et $\nu_{C=O}$	ν_{C-C} , ν_{C-N} et ν_{C-O}	ν_{C-C} et δ_{O-C} ,	ν_{C-O}

Les spectres infrarouges comparatifs du matériau **1** synthétisé avec ceux des réactifs de synthèse (acide oxalique et pipéridine) sont présentés à la **Figure 22**.

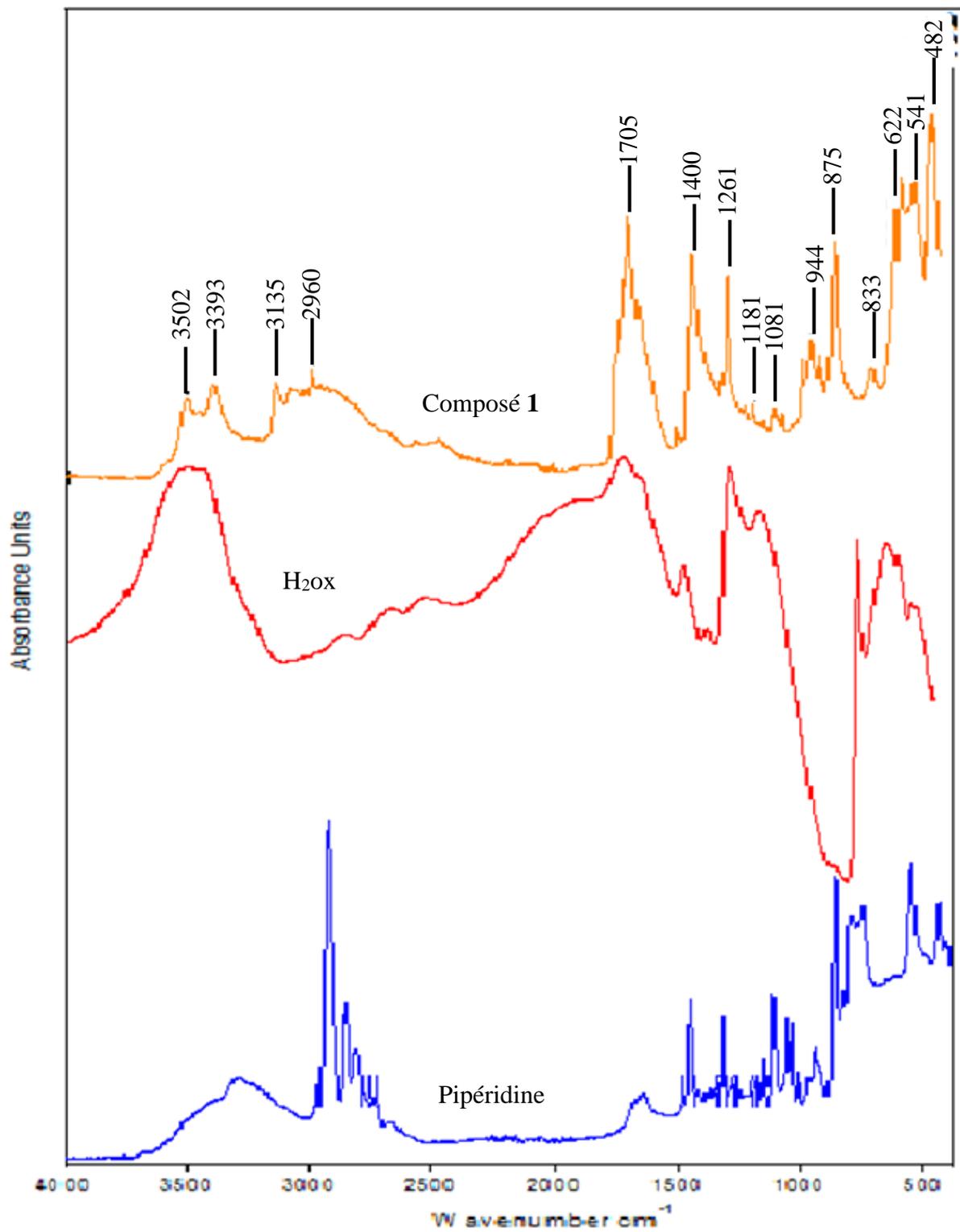


Figure 22 : Spectres comparatifs IR de **1** avec ceux des réactifs de synthèse

Une vue globale des spectres des réactifs met en exergue des signaux tous présents dans le matériau cible. L'analyse de ce dernier ressort :

- ❖ une bande d'absorption à 3502 cm^{-1} , caractéristique du mode de vibration de valence $\nu_{\text{N-H}}$ des liaisons $\text{N}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ dans le cation pipéridinium [98, 99, 154-159] ;
- ❖ entre $3393\text{-}3135\text{ cm}^{-1}$, on observe une large bande intense caractéristique de la vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ des liaisons O-H attribuables aux molécules de ligands aqua et de cristallisation [160-166] ;
- ❖ le signal large de valeur moyenne 2960 cm^{-1} , est celui de la vibration de valence $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ dans le cation pipéridinium [167, 168] ;
- ❖ une bande à 1705 cm^{-1} , de faible fréquence et d'intensité forte illustre la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ des liaisons C=O des carbonyles conjugués des fonctions carboxyles [35, 136, 169] ;
- ❖ le signal à 1400 cm^{-1} , est caractéristique de la bande de vibration de valence $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}}$ des liaisons C-C dans le cation pipéridinium [98, 99, 156, 168] ;
- ❖ les trois pics d'absorption de nombres d'ondes 1261 ; 1181 et 1081 cm^{-1} , sont attribués respectivement aux vibrations de valence $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-O}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$, des liaisons simples C-N ou N-C du cation pipéridinium, C-O et C-C des ligands oxalato(2-) [99, 157, 170] ;
- ❖ la fonction O-C=O est caractérisée par des bandes de fréquences 944 et 875 cm^{-1} qui sont attribuables aux vibrations de déformation $\delta_{\text{O-C}}$ [35, 170] ;
- ❖ le signal à 833 cm^{-1} , est une cause des vibrations de déformation $\delta_{\text{N}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ dans le cation pipéridinium [99, 156, 171, 172] ;
- ❖ la vibration de valence des liaisons chrome-atome O-donneurs (Cr-O) est marquée par le triplet de signaux aux pics caractéristiques à 622 ; 541 et 482 cm^{-1} [55, 129, 142, 173].

Au vu de l'étude de ces spectres, les signaux notés dans la pipéridine et l'acide oxalique sont représentés dans le matériau **1** à des fréquences et intensités plus ou moins variables. Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle enregistrée sur un échantillon de matériau **1** permettent la reconstitution des liaisons interatomiques et la mise en évidence des molécules d'eau de coordination et de cristallisation dans le composé. De plus les vibrations de types Cr-O montrent bien évidemment qu'il y'a eu complexation : le matériau **1** est bel et bien un complexe de coordination.

III.1.5 Spectre électronique ultraviolet-visible (UV-Vis)

Le spectre ultraviolet-visible, enregistré sur un échantillon du matériau **1** de concentration $4,26 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ en solution aqueuse est représenté à la **Figure 23**.

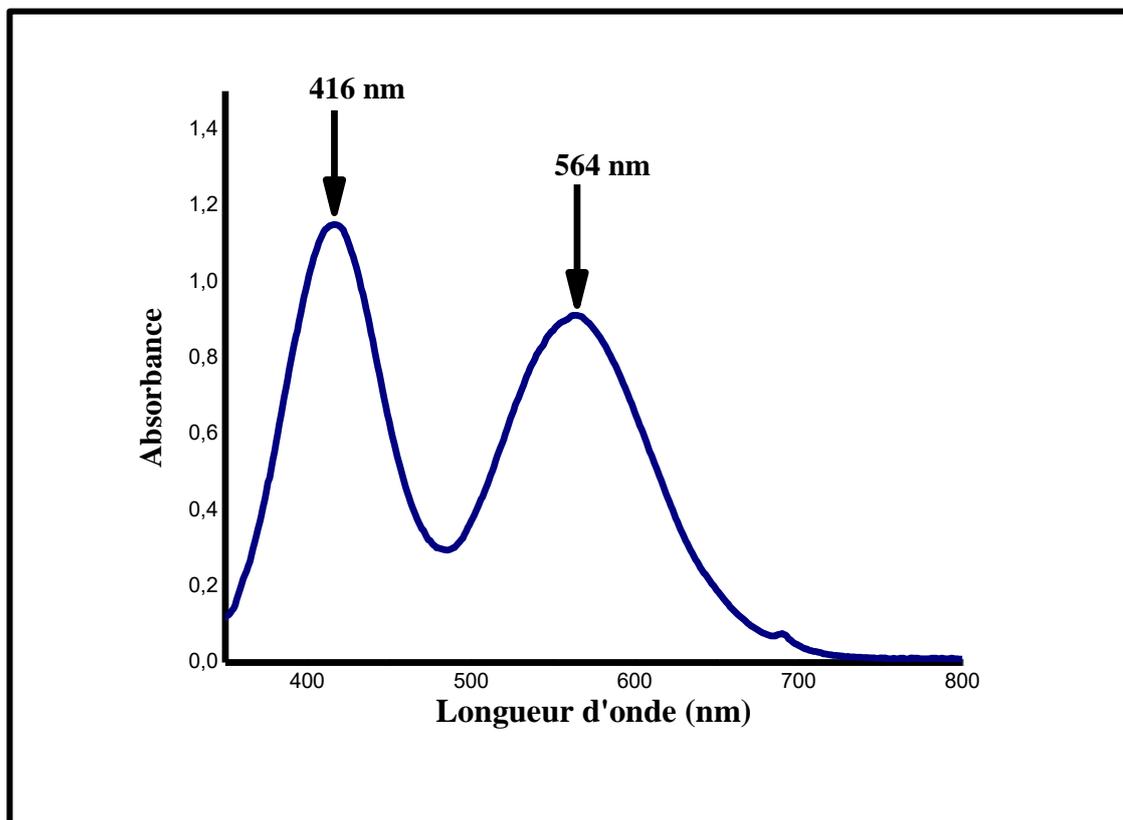


Figure 23 : Spectre UV-Vis de **1**

Il ressort de cette figure deux bandes d'absorption dans le domaine du visible, à des longueurs d'onde $\lambda_1 = 416 \text{ nm}$ (24037 cm^{-1}) et $\lambda_2 = 564 \text{ nm}$ (17730 cm^{-1}). Ces signaux dans ce domaine suggèrent la contribution des électrons d du métal central chrome(III) au sein de l'anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans des transitions permises de spins de type ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ et ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ pour les énergies respectives de 24037 et 17730 cm^{-1} [30, 31, 35].

La première transition à 564 nm moins énergétique située entre le vert et le jaune justifierait la coloration rouge-violacé du matériau. Cette spectroscopie est d'ailleurs en accord

avec la géométrie octaédrique autour du chrome(III) de peuplement $t_2g^3e_g^0$ dans le matériau **1** obtenu ainsi que dans les sels homologues [34, 58].

III.1.6 Courbes d'analyse thermique

Un échantillon de 11,8061 mg de **1** a été analysé et les thermogrammes enregistrés sont représentés à la **Figure 24**.

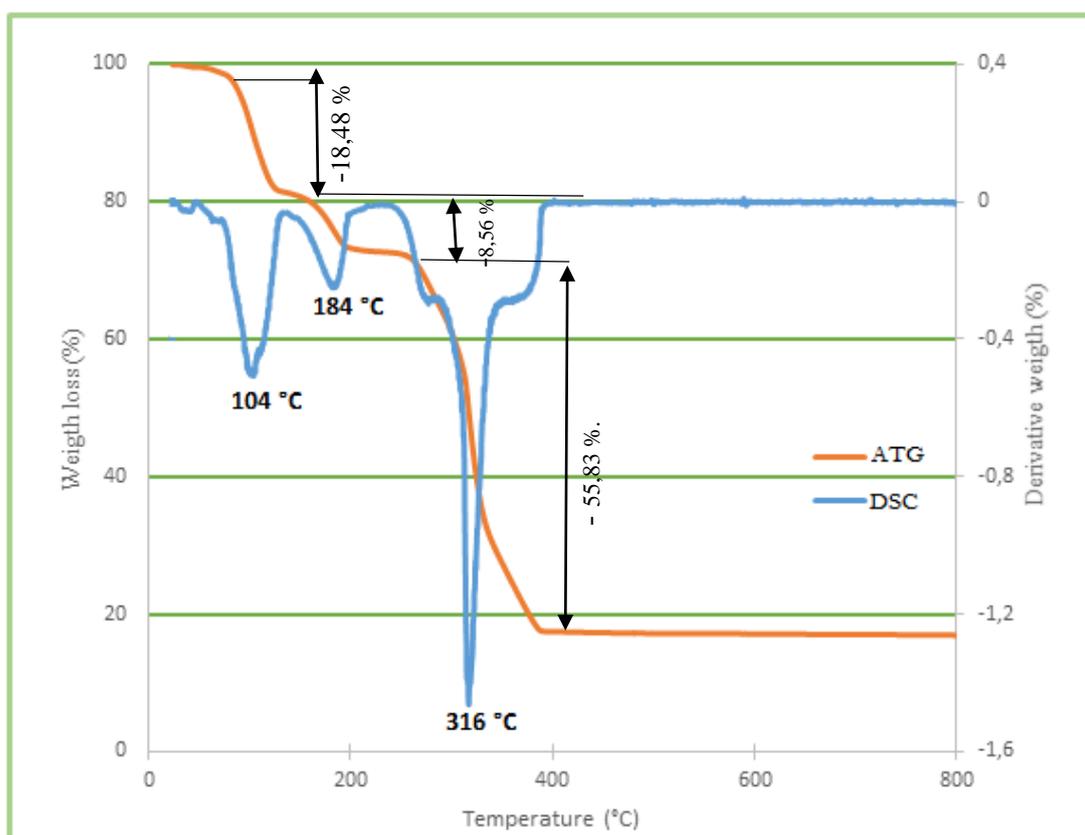


Figure 24 : Courbes d'analyse thermique de **1**

Les données obtenues montrent un processus de décomposition en trois phases, marquées par des fractions de masses expérimentales perdues à des températures moyennes précises : 2,18 mg à 104 °C ; 1,01 mg à 184 °C et 6,59 mg à 316 °C correspondantes aux proportions respectives de 18,48 % ; 8,56 % et 55,83 %. Le résumé des différentes pertes de masses expérimentales associées aux fragments de masses théoriques correspondantes est consigné dans le **Tableau IV** et une interprétation est proposée pour chaque processus observé.

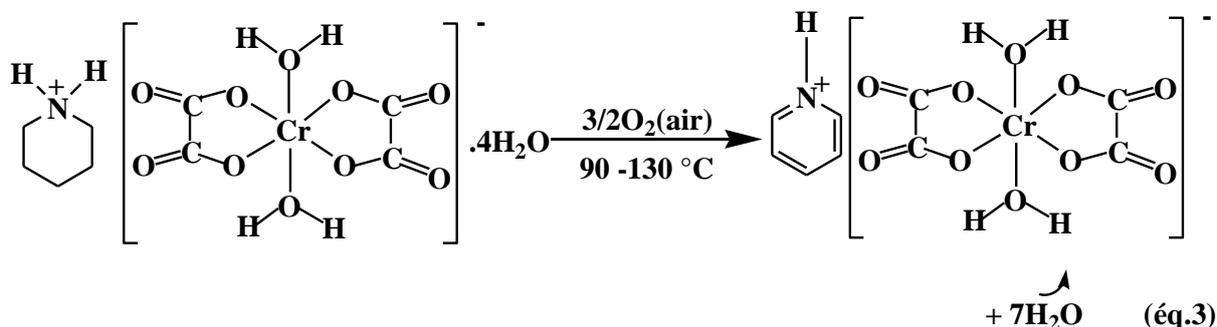
Tableau IV : Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique du $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (1), ($M = 422,29$ g/mol)

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g/mol)	Interprétation probable de cette perte de masse	Perte de masse théorique correspondante (g/mol)	Produits formés
90-130	78,02	Départ de $4H_2O$ et $6H$ (qui fixent $3/2O_2$)	78,00	
156-196	36,15	Départ de $2H_2O$	36,00	
250-389	235,76	Départ de C_5H_5NH ($1NH_3$, de $3H$ qui fixent $1/2 O_2$ et de $5C$ qui fixent $5 O_2$ de l'air), $2CO_2$, $2CO$ et $\frac{1}{4}O_2$	232,00	$\frac{1}{2}Cr_2O_3$
Totaux	349,93	/	346,00	/
Restes	72,36	/	76,29 masses de $1/2Cr_2O_3$	/

Il ressort de cette étude thermique que :

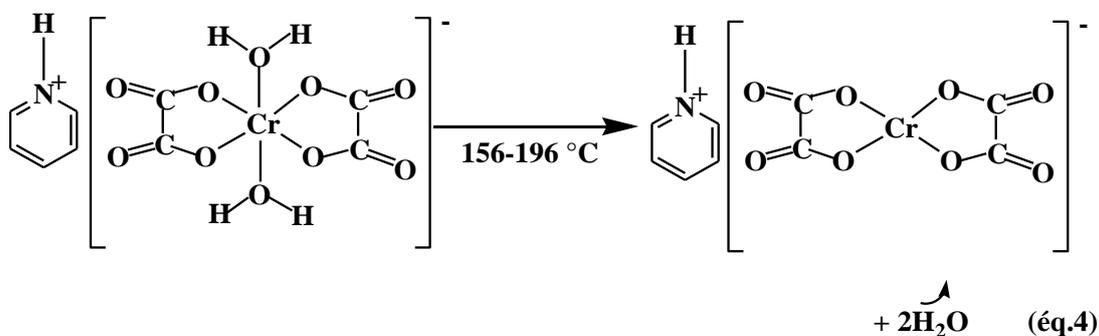
- ❖ le premier palier marque le départ total des molécules d'eau de cristallisation et la destruction partielle de la matrice organique cationique. Cette perte de masse s'effectue par absorption d'énergie qui se matérialise par un pic endothermique à la température

de 104 °C comme indiquée par la courbe DSC. Ce phénomène est résumé par l'équation suivante (éq.3) :

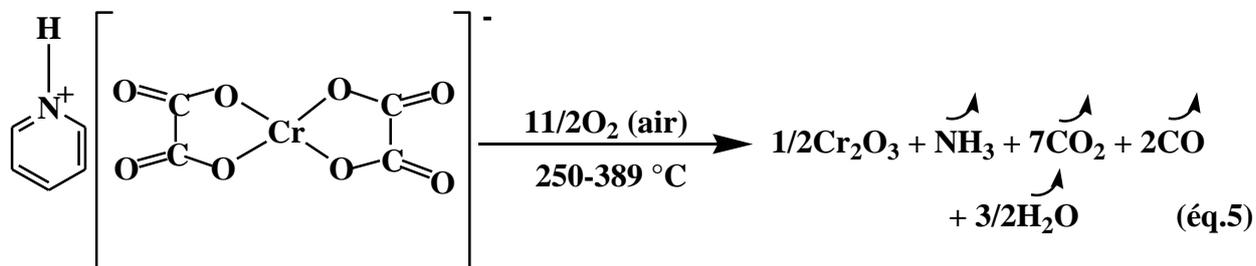


La formation du produit intermédiaire (éq.3) est très probable car lors de l'étude de la décomposition du matériau pyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III) monourée, il a été démontré que celui-ci est stable au-delà même de 124 °C, de plus la pipéridine est obtenue par hydrogénation électrolytique et catalytique de la pyridine ceci justifie bel et bien la perte de six hydrogène (6H) par le cation pipéridinium pour générer le pyridinium dans cette première phase de décomposition [37, 80, 81].

- ❖ le second palier est caractéristique de la destruction partielle de la matrice ligandaire qui perd ses deux molécules d'eau (2H₂O). L'environnement autour du métal central (Cr^{III}) est modifié, il s'en suit donc une modification de géométrie de l'octaèdre à un plan carré imposé par la planéité du cation pyridinium et des ligands chélateurs oxalato. Cette étape est marquée par l'apparition d'un pic endothermique à 184 °C (courbe DSC), indiquant ainsi l'absorption d'énergie par le matériau. Ce processus est résumé par l'équation ci-après (éq.4) :



- ❖ le troisième palier, résumé par l'équation 5 (éq.5), correspondrait à la décomposition totale de la partie cationique pyridinium et de la matrice complexe bis(oxalato) chromate(III).



Le résidu de la décomposition est le chrome(III) oxyde (Cr_2O_3) dont la masse théorique est d'ailleurs en concordance avec les résultats expérimentaux obtenus (**Tableau IV**). Cette perte de masse se réalise avec un gain d'énergie à $316\text{ }^\circ\text{C}$ comme indiquée à la courbe DSC caractérisée par un pic endothermique.

L'étude thermique du matériau **1** a été étudiée par analyse thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage dans l'intervalle de température allant de 25 à $800\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure 24**). Trois phases de décomposition thermique sont observées. Les pertes de masses globales sont estimées à $82,87\%$ sur la base de la stœchiométrie $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Masse molaire = $422,29\text{ g/mol}$). Cette étude thermique a permis de montrer que le matériau **1** est thermiquement stable jusqu'à $90\text{ }^\circ\text{C}$ et forme aux environs de $389\text{ }^\circ\text{C}$ un précipité vert de chrome(III) oxyde (Cr_2O_3). Résultats compatibles avec ceux observés lors de la mesure du point de fusion et du test au sodium persulfate positif confirmant ainsi la présence des ions chrome(III) dans le résidu de décomposition obtenu.

De plus ce résultat est en accord avec la caractérisation structurale, laquelle révèle que le matériau synthétisé contient six molécules d'eau de deux types à savoir : quatre molécules d'eau de cristallisation et deux de coordination (ligand aqua). La forte décomposition de ce matériau observé à $82,87\%$ au cours de l'étude thermique est due au fait que l'oxyde métallique formé (Cr_2O_3) pendant la décomposition thermique a une masse expérimentale faible de $17,14\%$. Malgré le taux faible de cet oxyde métallique dans le matériau cible, cette analyse thermique vient ainsi confirmer que le complexe synthétisé pourrait être un bon candidat (précurseur) pour la préparation d'oxydes métalliques.

III.1.7 Structure cristalline du pipéridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O'] chromate(III) tétrahydrate, $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (**1**)

III.1.7.1 Données cristallographiques

La diffraction des rayons X d'un monocristal de dimensions $0,206 \times 0,172 \times 0,154$ mm³ a permis d'obtenir la structure cristalline du matériau **1**. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de cette structure est consigné dans le **Tableau V**.

Pour une bonne mesure et pour limiter au maximum le désordre au sein du groupement pipéridine, la collecte de données a été réalisée à une température de 100 K. Ainsi suite à 25774 réflexions collectées, 4831 réflexions indépendantes ont été effectivement retenues pour la structure afin d'obtenir avec précision toutes les données qui sont indiquées.

Tableau V : Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure de **1**

CCDC N°	1988875
Formule brute	C ₉ H ₂₄ NCrO ₁₄
Masse molaire (g/mol)	422,29
Température (K)	100,00 (10)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Cmc2₁</i>
<i>a</i> (Å)	7,4329 (3)
<i>b</i> (Å)	9,9356 (5)
<i>c</i> (Å)	23,6756 (11)
α (°)	90,0
β (°)	90,0
γ (°)	90,0
Volume de la maille (Å ³)	1748,45 (14)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	4, 1/2
Densité calculée (Mg.m ⁻³)	1,563
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,726
<i>F</i> (000)	884
Dimensions du cristal (mm)	0,206 × 0,172 × 0,154
Theta (°)	3,4-37,7
Indices limites	-12 < <i>h</i> < 12, -16 < <i>k</i> < 17, -39 < <i>l</i> < 40
Nombres de réflexions collectées	25774
Nombres de réflexions indépendantes (<i>R</i> _{int})	4831(0,025)
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur <i>F</i> ²
Données/contraintes/paramètres	4831/2/153
Goodness du Fit sur <i>F</i> ² (GOF)	1,06
Indices finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0220, <i>wR</i> ₂ = 0,0571
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> ₁ = 0,0228, <i>wR</i> ₂ = 0,0578
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	0,307 et -0,806
Paramètre de Flack	0,00(4)

Du matériau **1**, la diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que son unité formulaire est : $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$. Son nom systématique d'après UICPA est : pipéridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III) tétrahydrate. Il cristallise dans le système orthorhombique comme certains de ses sels hybrides bis(oxalato)chromate(III) rencontrés dans la littérature [25, 31-33]. Son groupe d'espace est $Cmc2_1$ et ses paramètres de maille sont : $a = 7,4329 (3) \text{ \AA}$; $b = 9,9356 (5) \text{ \AA}$; $c = 23,6756 (11) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$ et $V = 1748,45 \text{ \AA}^3$.

III.1.7.2 Description de l'unité asymétrique

La **Figure 25** présente l'image ORTEP du complexe mononucléaire de formule $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$.

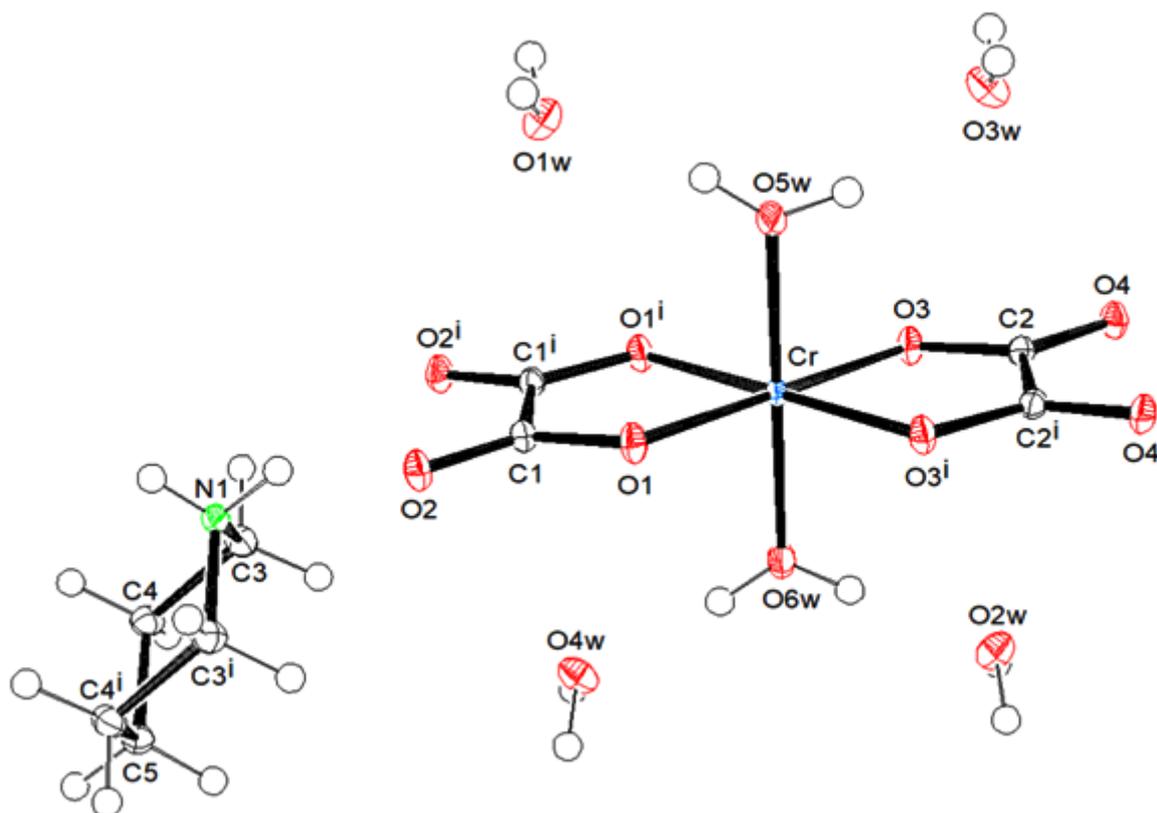


Figure 25 : Image ORTEP de l'unité asymétrique de **1**, présentant l'environnement octaédrique du chrome(III) en configuration *trans*-, le cation pipéridinium en position chaise. Les petits cercles blancs représentent les atomes H ($i = x + 1, y, z$).

Il ressort de cette figure que le matériau **1** est un sel constitué de :

- ❖ une unité anionique complexe, constituée d'un ion métallique central Cr^{III} et de quatre coordinats dont deux oxalato et deux aqua : [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ ;
- ❖ une unité cationique moléculaire pipéridinium en position chaise : (C₅H₁₀NH₂)⁺ ;
- ❖ quatre molécules d'eau de cristallisation.

Il ressort toujours de cette image ORTEP que les quatre molécules d'eau de cristallisation (O1w, O3w) et (O2w, O4w) sont situées de part et d'autre du plan équatorial généré par les ligands oxalato et contenant le centre métallique Cr^{III}.

Dans l'unité anionique de ce complexe, l'ion Cr³⁺ est coordiné d'une part, par deux ligands bidentés oxalato(2-) à travers deux anneaux pentacycliques et, d'autre part, par deux ligands aqua en position *trans*-. Par conséquent Cr³⁺ se trouve dans un environnement octaédrique (4 + 2) où la base tétragonale est constituée de quatre atomes d'oxygènes internes O1, O1ⁱ, O3, et O3ⁱ (i = x + 1, y, z) des fonctions carboxylates de l'oxalate et, les deux positions axiales sont occupées par O5w et O6w des deux ligands aqua.

Les distances de liaisons d_{Cr-O1} = d_{Cr-O1ⁱ} = 1,9666 (14) Å, d_{Cr-O3} = d_{Cr-O3ⁱ} = 1,9723 (14) Å et d_{Cr-O5w} = 1,957 (2) Å ≠ d_{Cr-O6w} = 1,962 (2) Å (**Tableau VI**) au sein de cet anion complexe [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻, nous fait remarquer que la symétrie ne se produit qu'au sein d'un même ligand oxalato. Cette principale caractéristique a fait de ce complexe un matériau non-centrosymétrique. Il devient ainsi dans le cadre de notre recherche, le second membre de cette famille de matériau hybride organique-inorganique impliquant [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ après la 4-aminopyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III) monohydrate [**30**] à présenter également un caractère non-centrosymétrique. C'est donc un matériau chiral. Les matériaux de telle nature pourraient avoir des propriétés magnétiques, luminescentes voire électroniques et surtout optiques [**174, 175**].

Il faut noter que dans ce matériau **1**, les longueurs de liaisons d_{Cr-Oaqua} de valeur moyenne 1,9595 Å sont plus courtes que celles des liaisons d_{Cr-Oox} de valeurs 1,9666 et 1,9723 Å (**Tableau VI**). Ceci est contraire à ce qui a été observé jusqu'à lors dans les composés homologues de cette famille de sels hybrides bis(oxalato)chromate(III). Dans ces derniers, d_{M-Oaqua} > d_{M-Oox}.

Tableau VI : Valeurs de quelques longueurs de liaisons sélectionnées dans **1**

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
Cr1–O1	1,9666 (14)	O2W–H3W	0,89 (2)
Cr1–O1 ⁱ	1,9666 (14)	O2W–H3W ⁱ	0,89 (2)
Cr1–O3	1,9723 (14)	O3W–H5W	0,918 (19)
Cr1–O3 ⁱ	1,9723 (14)	O4W–H7W	0,92 (2)
Cr1–O5W	1,957 (2)	N1–C3	1,495 (3)
Cr1–O6W	1,962 (2)	N1–C3 ⁱ	1,495 (3)
C1–O1	1,286 (2)	N1–H1	0,8900
C1–O2	1,2231 (19)	N1–H2	0,8900
C2–O3	1,287 (2)	C3–C4	1,525 (3)
C2–O4	1,223 (2)	C3–H3A	0,9700
C1–C1 ⁱ	1,551 (3)	C3–H3B	0,9700
C2–C2 ⁱ	1,548 (3)	C4–C5	1,516 (3)
O5W–H9W	0,831 (11)	C4–H4A	0,9700
O5W–H10W	0,842 (11)	C4–H4B	0,9700
O6W–H12W	0,834 (11)	C5–H5A	0,9700
O6W–H11W	0,844 (11)	C5–H5B	0,9700
O1W–H1W	0,924 (15)		

Ces valeurs de longueurs de liaisons du **Tableau VI** associés aux valeurs des angles de liaisons situés entre 82,13-90,16 ° et 179,80-180 ° (**Tableau VII**) sont sensiblement égales aux valeurs idéales respectives de 90 ° et 180 °, ce qui donne lieu à un environnement octaédrique peu déformé autour du métal central chrome(III).

Tableau VII : Valeurs de quelques angles de liaisons sélectionnées dans **1**

Angle de liaison	Mesure (°)	Angle de liaison	Mesure (°)
O1–Cr1–O1 ⁱ	82,52 (8)	H9W–O5W–H10W	109,1 (18)
O1–Cr1–O3 ⁱ	97,68 (5)	H12W–O6W–H11W	108,6 (18)
O1 ⁱ –Cr1–O3	97,68 (4)	H3W–O2W–H3W ⁱ	108 (5)
O1–Cr1–O3	179,80 (8)	C3–N1–C3 ⁱ	112,1 (2)
O1 ⁱ –Cr1–O3 ⁱ	179,80 (7)	C3–N1–H2	109,2
O3–Cr1–O3 ⁱ	82,13 (8)	C3 ⁱ –N1–H2	109,2
O5W–Cr1–O1	90,12 (7)	C3–N1–H1	109,2
O5W–Cr1–O1 ⁱ	90,12 (7)	C3 ⁱ –N1–H1	109,2
O5W–Cr1–O3	89,84 (8)	C3–C4–H4A	109,5
O5W–Cr1–O3 ⁱ	89,84 (8)	C3–C4–H4B	109,5
O6W–Cr1–O1	89,88 (8)	C4–C3–H3A	109,6
O6W–Cr1–O1 ⁱ	89,88 (8)	C4–C3–H3B	109,6
O6W–Cr1–O3	90,16 (8)	N1–C3–H3A	109,6
O6W–Cr1–O3 ⁱ	90,16 (8)	N1–C3–H3B	109,6
O5W–Cr1–O6W	180,00 (12)	N1–C3–C4	110,13 (18)
Cr1–O5W–H9W	118 (2)	H2–N1–H1	107,9
Cr1–O5W–H10W	133 (2)	H3A–C3–H3B	108,1
Cr1–O6W–H12W	127 (2)	H4B–C4–H4A	108,0
Cr1–O6W–H11W	124 (2)	H5A–C5–H5B	108,1
C1–O1–Cr1	114,67 (11)	C4–C5–H5A	109,6
C2–O3–Cr1	114,82 (11)	C4 ⁱ –C5–H5A	109
O2–C1–O1	126,35 (15)	C4–C5–H5B	109,6
O2–C1–C1 ⁱ	119,73 (10)	C4 ⁱ –C5–H5B	109,6
O1–C1–C1 ⁱ	113,92 (9)	C4–C5–C4 ⁱ	110,4 (3)
O4–C2–O3	126,26 (16)	C5–C4–C3	110,9 (2)
O4–C2–C2 ⁱ	119,82 (10)	C5–C4–H4B	109,5
O3–C2–C2 ⁱ	113,92 (10)	C5–C4–H4A	109,5

(i) -x + 1, x, z

Les valeurs des données des **Tableaux VI** et **VII** étaient bien prévisibles compte-tenu de la nature et de la géométrie du ligand oxalato. C'est l'un des ligands carboxylato ayant un pouvoir chélatant, où la chélation impose une diminution simultanée des angles de pinces internes ($O1-C1-C1^i$ ou $O3-C2-C2^i$) et par conséquent une augmentation des angles de pinces extérieurs ($O2-C1-O1$ ou $O3-C2-O4$) entraînant une forte stabilisation du cycle [27]. Ces résultats sont d'ailleurs compatibles avec ceux rencontrés dans des travaux antérieurs [25, 30-34].

Les données sus-évoquées sont à l'origine de l'existence d'un plan contenant tous les atomes des deux ligands oxalato et l'ion métallique central Cr^{III} . Il faut noter ici que ce plan ne transforme pas les molécules de ligands aqua logés dans le plan axial ce qui justifie une fois de plus le caractère non-centrosymétrique du matériau **1**. Cette non symétrie est due à la différence de longueurs de liaisons $d_{Cr-O5w} = 1,957(2) \text{ \AA} \neq d_{Cr-O6w} = 1,962(2) \text{ \AA}$. Le second plan est celui passant par le milieu des carbones $C1-C1^i$ et $C2-C2^i$ et contenant les oxygènes des ligands aqua $O5w$ et $O6w$ qui transforme les atomes $O1, O2, O3, O4, C1$ et $C2$ en $O1^i, O2^i, O3^i, O4^i, C1^i$ et $C2^i$ respectivement d'où la numérotation observée au niveau des ligands oxalato à la **Figure 25**.

L'unité cationique pipéridinium est un ammonium quaternaire où l'atome d'azote ($-N1-$) est dans un cycle contenant cinq atomes de carbone (**Figure 25**). Dans la pipéridine, l'azote a gagné un proton en milieu acide pour générer le cation devant compenser la charge négative de l'anion complexe.

III.1.7.3 Description de la maille élémentaire de **1**

La représentation des entités cationiques organiques dans la maille du matériau **1** projetée dans le plan ac (**a**) et dans le plan bc (**b**) est mise en exergue à la **Figure 26**.

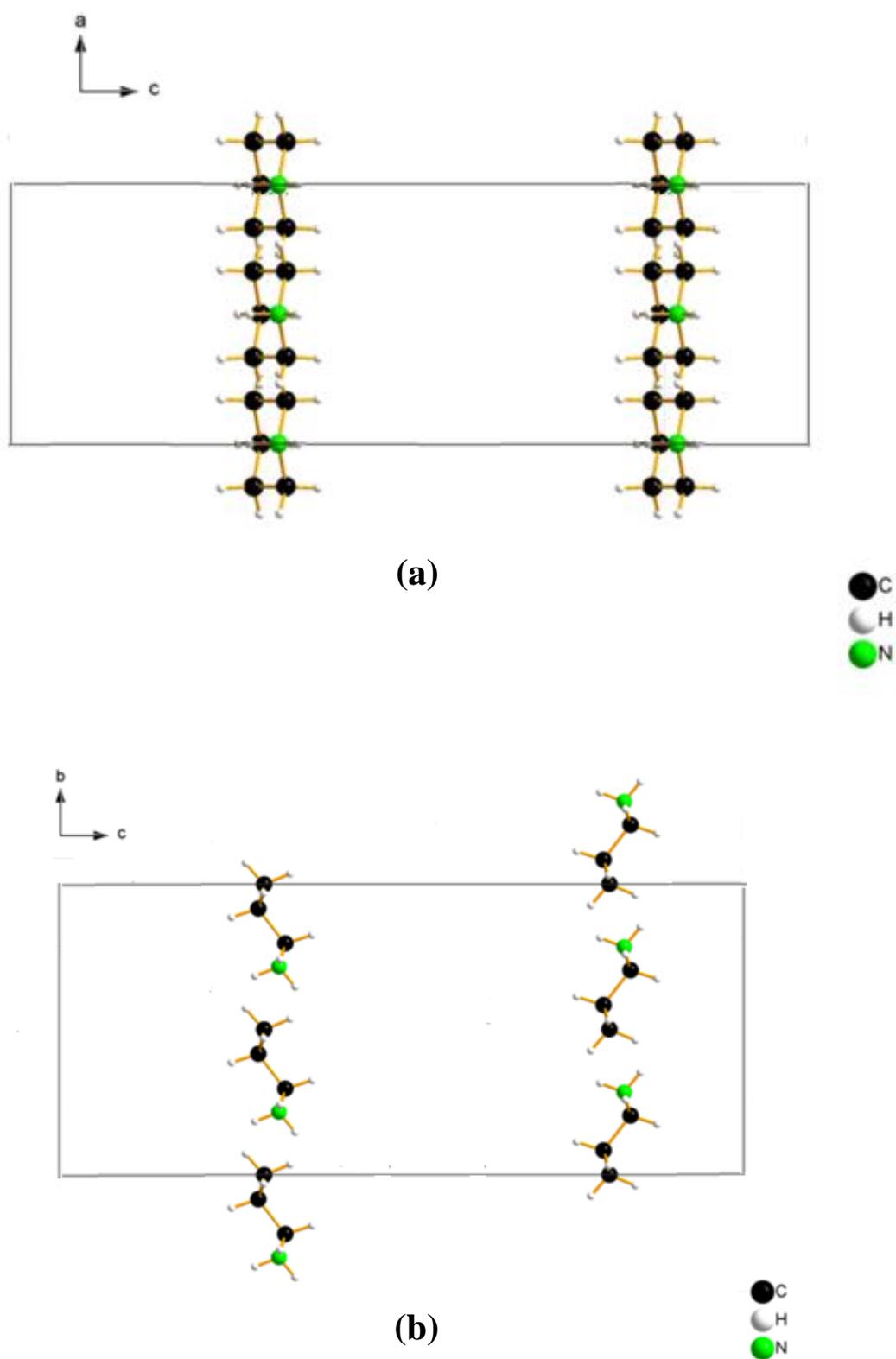


Figure 26 : Représentation des cations pipéridinium dans la maille de **1** projetée dans les plans *ac* (a) et *bc* (b)

Il ressort de cette **Figure 26a** que les dits cations sont orientés parallèlement à l'axe cristallographique *a*. De manière plus précise, on note que les cations pipéridinium adoptent la conformation chaise dans le matériau **1**.

La **Figure 27**, nous donne la représentation des anions complexes et des molécules d'eau de cristallisation dans la maille de **1** projetée dans les plans *ac* (**a**) et *bc* (**b**).

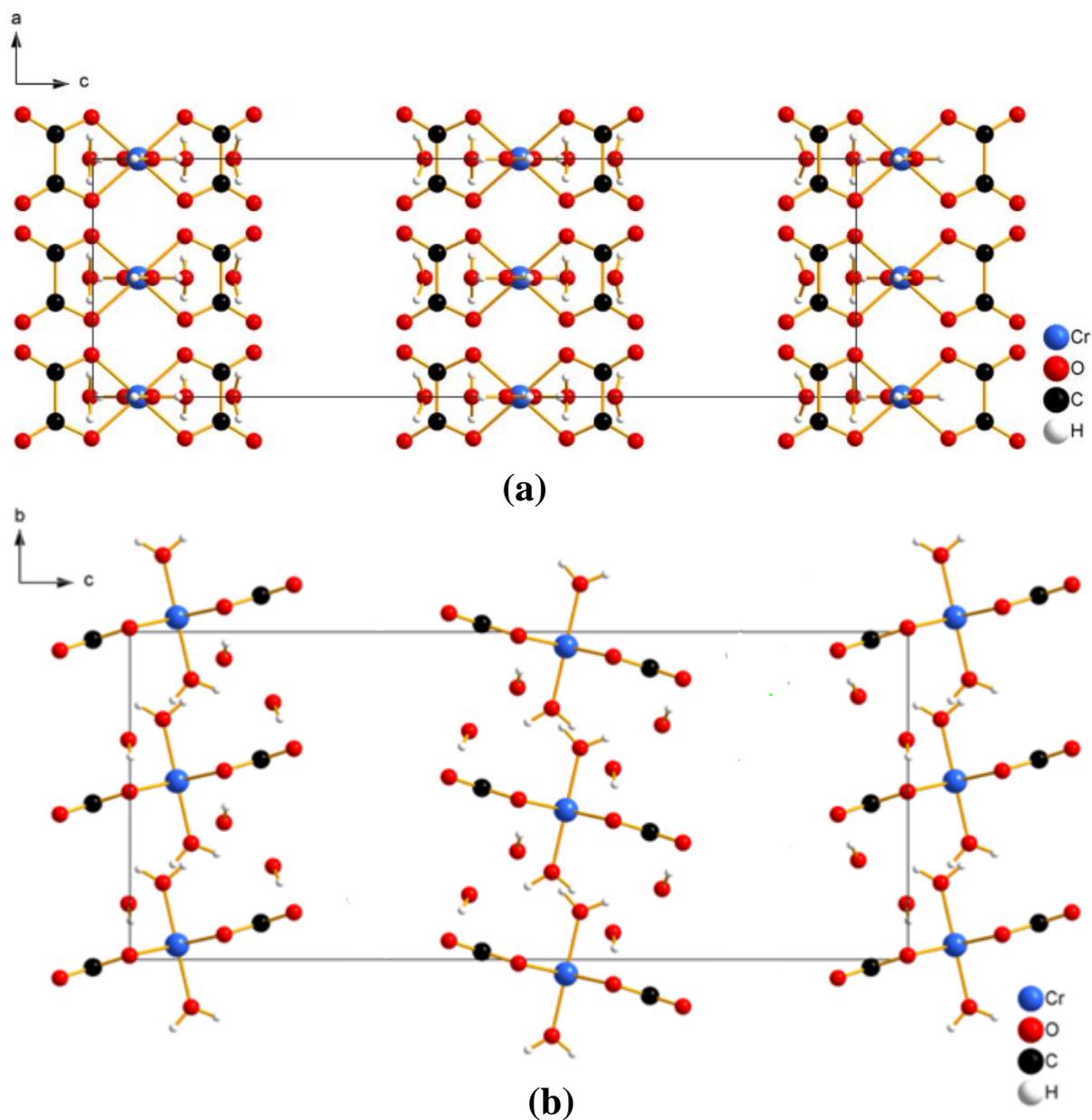


Figure 27 : Représentation des anions complexes $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et les molécules d'eau de cristallisation dans la maille de **1** projetée dans les plans *ac* (**a**) et *bc* (**b**)

La **Figure 27**, montre dans la maille de **1** des piliers d'anions disposés en couches alternatives parallèles le long de l'axe cristallographique *a* et mettant en exergue des espaces ou couloirs inoccupés entre elles. Ces anions $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ constituent ainsi la grille réticulaire hôte de cette classe de matériau hétéroleptiques capable d'abriter dans ces espaces inoccupés entre eux des cations et autres molécules de cristallisation. Il faut relever que cette grille pour ce qui est du matériau **1** héberge en son sein des molécules d'eau de cristallisation et des cations organiques pipéridinium.

Nous donnons à la **Figure 28** les projections dans les plans *ac* **(a)** et *bc* **(b)** de la maille élémentaire de **1** illustrant cet agencement ...anions+eau-cations-anions+eau-cations... parallèlement à l'axe cristallographique *c*.

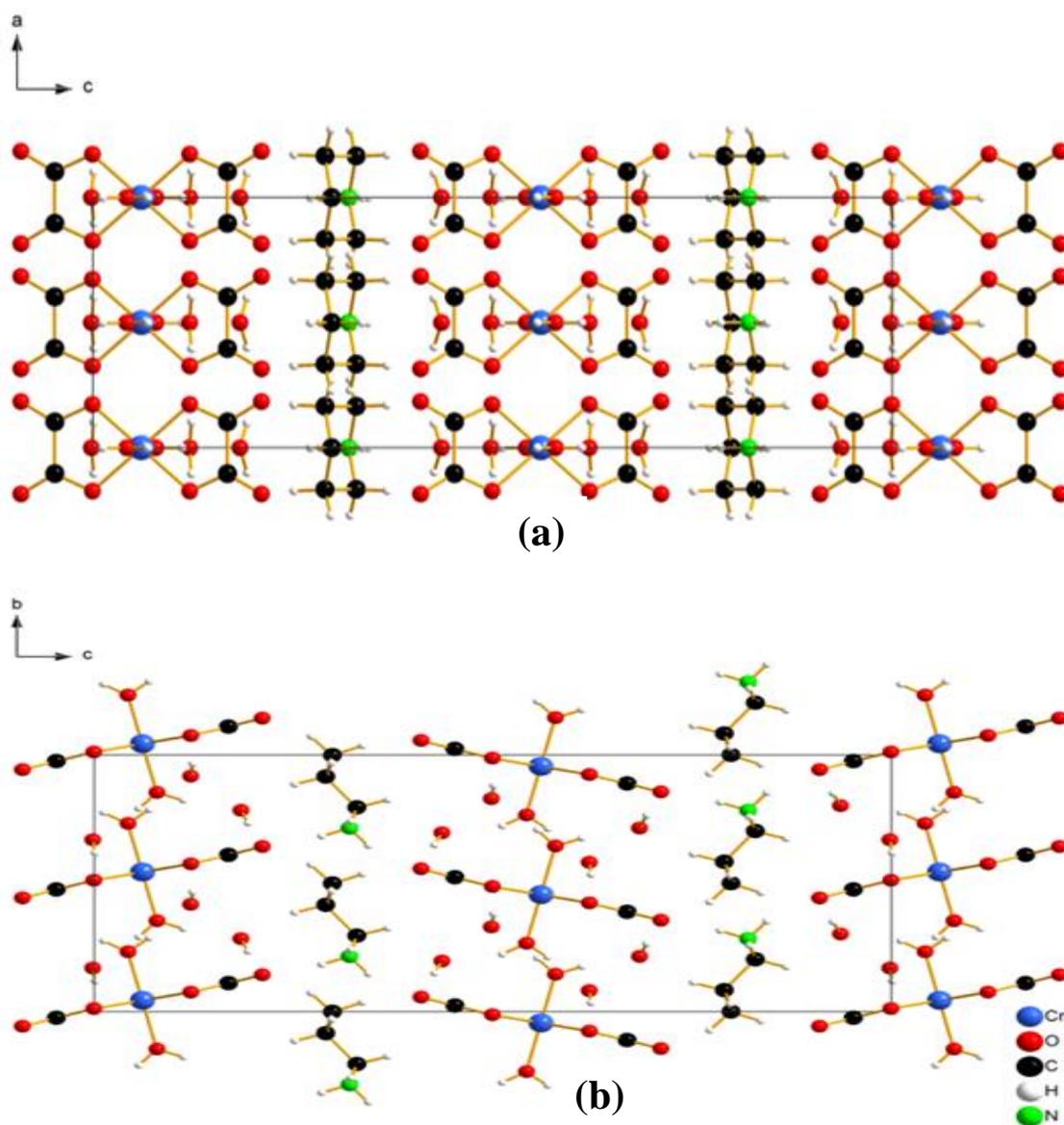


Figure 28 : Projection de la maille élémentaire de **1** dans les plans *ac* **(a)** et *bc* **(b)**

Par ailleurs, l'analyse de la structure de **1** par les rayons X révèle que la cohésion tridimensionnelle du réseau cristallin est renforcée par des pontages O–H···O et N–H···O intermoléculaires étendus. La **Figure 29** donne des projections de la maille élémentaire de **1** dans les plans *ac* (**a**) et *bc* (**b**) mettant en exergue les liaisons hydrogènes (en pointillés).

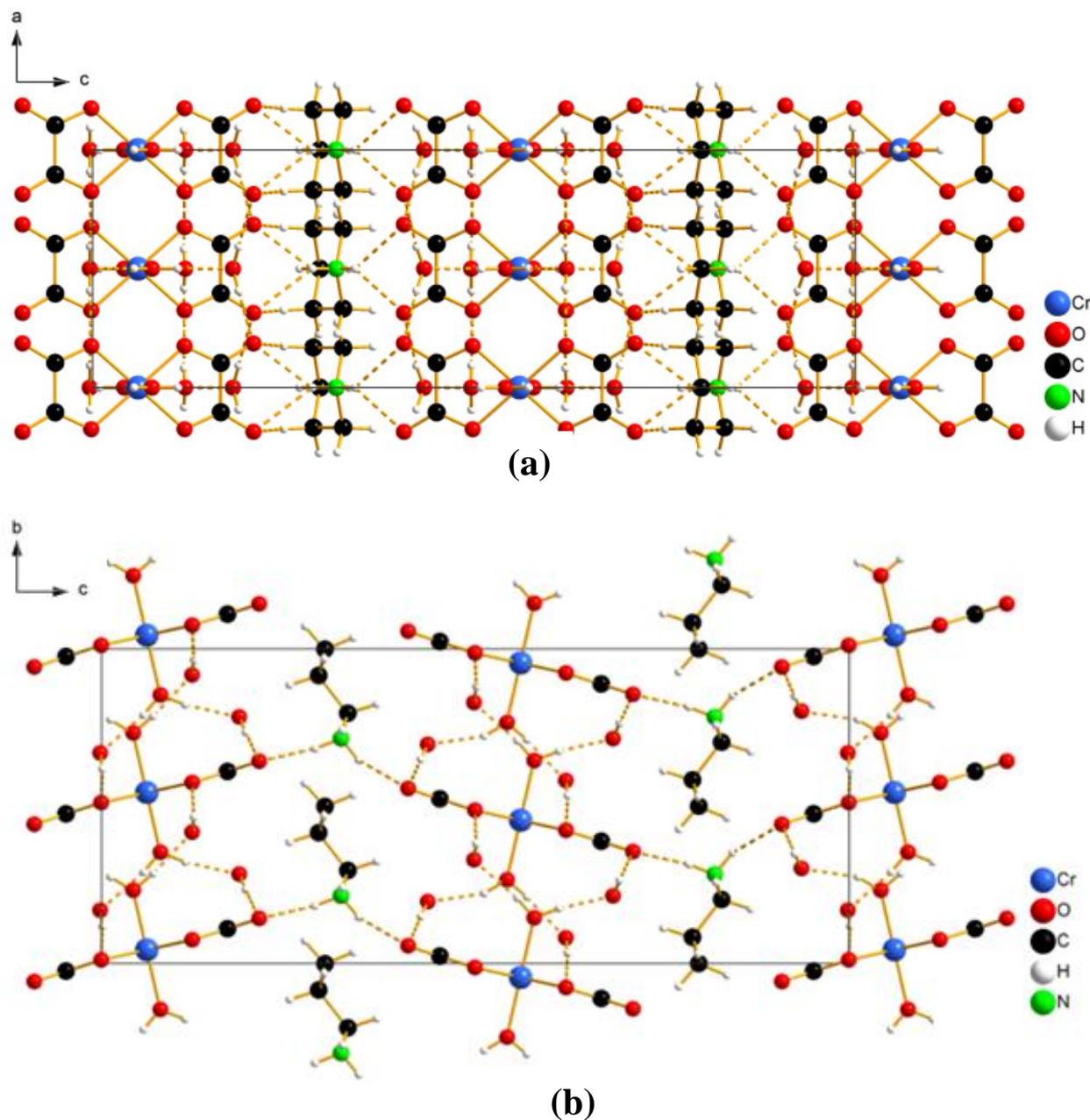


Figure 29 : Maille élémentaire de **1** vue respectivement le long des axes *b* (**a**) et *a* (**b**). Les anions complexes et cations pipéridinium sont orientés parallèlement le long de l'axe *a* et sont interconnectés par des ponts hydrogènes dans un réseau tridimensionnel (les liaisons hydrogènes sont en pointillés)

La **Figure 29a**, de par la planéité des anions complexes contenus dans le plan *ac* et la disposition des ligands aqua perpendiculaire à ce plan montre le caractère tridimensionnel de ce matériau. La dimension 3D du réseau cristallin est consolidée par des ponts hydrogènes intermoléculaires N–H···O à travers des pentacycles entre les deux oxygènes externes de chaque ligand oxalato et la fonction amine du cation pipéridinium. Donc l'implication totale de tous les atomes d'oxygène externes de chaque ligand oxalato dans les liaisons hydrogènes confère à ce matériau une assez grande stabilité qui pourrait être à l'origine du début de sa décomposition qu'au-delà de 90 °C comme l'a montré les études thermiques.

La **Figure 29b** montre qu'en plus des liaisons N–H···O sus-indiquées, sont aussi associées celles créées par les molécules d'eau de cristallisation qui sont du type $O_{\text{aqua}}\text{--H}\cdots O_{\text{w}}$ et $O_{\text{w}}\text{--H}\cdots O_{\text{ox}}$ (**Tableau VIII**). En effet toutes les molécules des ligands aqua et des molécules d'eau de cristallisation sont stabilisées par des ponts hydrogènes. Ainsi l'implication généralisée de toutes les molécules d'eau et les liaisons N–H dans les ponts hydrogènes justifie les vibrations de fréquences plutôt moyennes observées au cours de l'analyse infrarouge réalisée sur un échantillon de matériau **1**.

En somme, l'agencement des différentes briques chimiques de manière alternée ...anions+eau-cations-anions+eau-cations... interconnectées par des ponts hydrogènes génère un polymère de coordination moléculaire : la polymérisation *via* les ponts hydrogène. Ce matériau polymère **1** est caractérisé par des grilles réticulaires hôtes de tectons monoanionique $\{[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}\}_n$ dont la charge négative est compensée par des piliers de monocations pipéridinium $\{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+\}_n$ disposés en forme chaise et logés dans les canaux de la grille. Dans ces mêmes canaux, sont logés également les molécules d'eau de cristallisation.

Le **Tableau VIII** présente quelques-uns des paramètres des liaisons hydrogènes dans le composé **1**. Pour ces interactions hydrogènes, la plus courte des distances intermoléculaires O···O est 2,602 Å et l'angle O–H···O correspondant est 171 °. Par contre, la distance intermoléculaire N···O la plus courte est 3,005 Å avec un angle N–H···O correspondant à 138 °.

Tableau VIII : Paramètres des liaisons hydrogènes dans **1**, (D = donneur ; A = accepteur)

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O5W–H9W \cdots O1W	0,83 (1)	1,81 (1)	2,638 (4)	174 (3)
O5W–H10W \cdots O2W ⁱⁱⁱ	0,84 (1)	1,82 (1)	2,618 (3)	158 (3)
O6W–H12W \cdots O4W	0,83 (1)	1,84 (1)	2,668 (4)	172 (3)
O6W–H11W \cdots O3W ^{iv}	0,84 (1)	1,77 (1)	2,602 (3)	171 (3)
O1W–H1W \cdots O1 ^v	0,92 (2)	2,00 (2)	2,920 (2)	175 (4)
O2W–H3W \cdots O4	0,89 (2)	1,93 (2)	2,824 (2)	176 (3)
O3W–H5W \cdots O2 ^v	0,92 (2)	1,91 (2)	2,829 (2)	176 (3)
O4W–H7W \cdots O3 ^{vi}	0,92 (2)	2,00 (2)	2,921 (2)	174 (3)
N1–H2 \cdots O2 ^{vii}	0,89	2,29	3,037 (2)	142
N1–H2 \cdots O2 ^{viii}	0,89	2,29	3,037 (2)	142
N1–H1 \cdots O4	0,89	2,28	3,005 (2)	138
N1–H1 \cdots O4 ⁱ	0,89	2,28	3,005 (2)	138

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

Du **Tableau VIII**, il ressort que les liaisons hydrogènes de type O–H \cdots O sont formées lorsque les valeurs des distances O \cdots O se situent entre 2,60 et 2,92 Å alors que celles de type N–H \cdots O sont établies lorsque les distances N \cdots O sont comprises dans le domaine 3,01-3,04 Å. Les liaisons sont d'autant plus fortes qu'elles sont plus courtes, ainsi, lorsque dans les ponts hydrogènes de type O–H \cdots O, la distance O \cdots H est très inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals de O et H qui vaut sensiblement 2,70 Å, le pont hydrogène établi est très fort [25, 30]. Ce **Tableau** révèle que les liaisons hydrogènes associées à ces ponts ont une valeur moyenne de 1,90 Å, de ce fait, ces ponts hydrogènes sont solides [25, 30].

III.1.8 Conclusion

Nous venons d'étudier ici, un nouveau complexe de coordination d'unité formulaire $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (**1**). Il est constitué du cation organique pipéridinium $(C_5H_{10}NH_2)^+$, de l'anion complexe inorganique *trans*-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III), $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, et de quatre molécules d'eau de cristallisation. C'est un nouveau membre de la famille des matériaux hybrides organiques-inorganiques vérifiant la formule générale $(OrgH)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$ avec $OrgH^+ =$ monocation organique ; $B = H_2O$ ou urée, $CO(NH_2)_2$; $n \geq 0$. Les trois entités (anions, cations et molécules d'eau de cristallisation) forment un réseau tridimensionnel polymérisé stabilisé par des liaisons hydrogènes $N-H \cdots O$ et $O-H \cdots O$ qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin. Ce polymère de coordination moléculaire est thermiquement stable jusqu'à 90 °C. Sa décomposition thermique conduit à la formation du chrome(III) oxyde (Cr_2O_3) autour de 389 °C. Le paramagnétisme du métal central vu dans les transitions électroniques fait penser que ce matériau aurait un comportement magnétique. De nombreux aspects importants sont associés au matériau **1** : a) son caractère non-centrosymétrique qui fait de lui jusqu'ici au meilleur de nos connaissances, le second membre de la famille de matériau hybride organique-inorganique impliquant l'anion $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ après la 4-amino-pyridinium *trans*-diaquabis[oxalato]chromate(III) monohydrate, une molécule chirale ; b) le nombre de molécules d'eau de cristallisation par unité formulaire semble être le plus élevé obtenu à ce jour pour cette famille de sels bis(oxalato)métalate(III), de ce fait, la cohésion tridimensionnelle du réseau cristallin y est plus renforcée par des pontages hydrogènes étendus ; c) la possibilité de l'utiliser comme précurseur pourvoyeur de la brique anionique complexe $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ dans des synthèses métathétiques ; d) ses longueurs des liaisons axiales $Cr-O_{\text{aqua}}$ sont plus courtes que celles des liaisons équatoriales $Cr-O_{\text{ox}}$ contrairement à ce qui est observé dans les autres sels hybrides homologues.

Par ailleurs, le matériau **1** peut aussi être utilisé comme précurseur pour la formation des sels hybrides par décomposition thermique à 104 et 185 °C. Ces sels hybrides intermédiaires seraient $(C_5H_6N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ et $(C_5H_6N)[Cr(C_2O_4)_2]$ respectivement vu les résultats de l'analyse thermique du matériau **1**.

III.2 Identification du matériau $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (**2**)

III.2.1 Formation et aspect physique du matériau

La synthèse du matériau **2** a été réalisée en milieu éthanol/eau, à l'air libre et à la température ambiante. Les monocristaux prismatiques rouge-violet de taille exploitable en diffraction des rayons X sur monocristal sont obtenus après évaporation lente du solvant à température ambiante. Cette coloration suggère que le matériau absorberait des radiations dans le domaine du visible.

III.2.2 Analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire correspondant au matériau **2** de formule brute $C_{10}H_{20}CrNO_{10}$ ($M = 366,40$ g/mol) conduit aux résultats obtenus dans le **Tableau IX**.

Tableau IX : Résultats de l'analyse élémentaire de **2**

Éléments	C	H	N
Pourcentage théorique (%)	32,77	5,46	3,83
Pourcentage expérimental (%)	32,23	4,88	3,82

Les données du **Tableau IX** montrent que les pourcentages expérimentaux des éléments : carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) sont en accord avec ceux déterminés par la structure cristalline (pourcentages théoriques) révélée par l'analyse aux rayons X.

III.2.3 Point de fusion

La mesure du point de fusion du matériau **2**, a montré que ce composé ne fond pas. Aux environs de 210 ± 2 °C, on assiste à un début de décomposition du matériau solide qui passe du rouge-violacé au vert au-delà de 240 °C.

III.2.4 Spectre infrarouge (IR)

Les principales bandes d'absorption extraites du spectre infrarouge du composé **2** sont présentées dans le **Tableau X**. L'interprétation de ce spectre a été faite en comparaison avec les différentes positions de vibration de valence et de déformation données par la littérature.

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

Bandes (cm⁻¹)	3153	3009	2523 et 1647	1408, 1395 et 1257	901, 806 et 600	545-463
Identification	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ et $\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C-O}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$	$\delta_{\text{O-C}}$, $\delta_{\text{C-H}}$ et $\delta_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{Cr-O}}$

Les spectres IR comparatifs du matériau **2** avec ceux de ses réactifs de synthèse (acide oxalique et triéthylamine) sont donnés à la **Figure 30**.

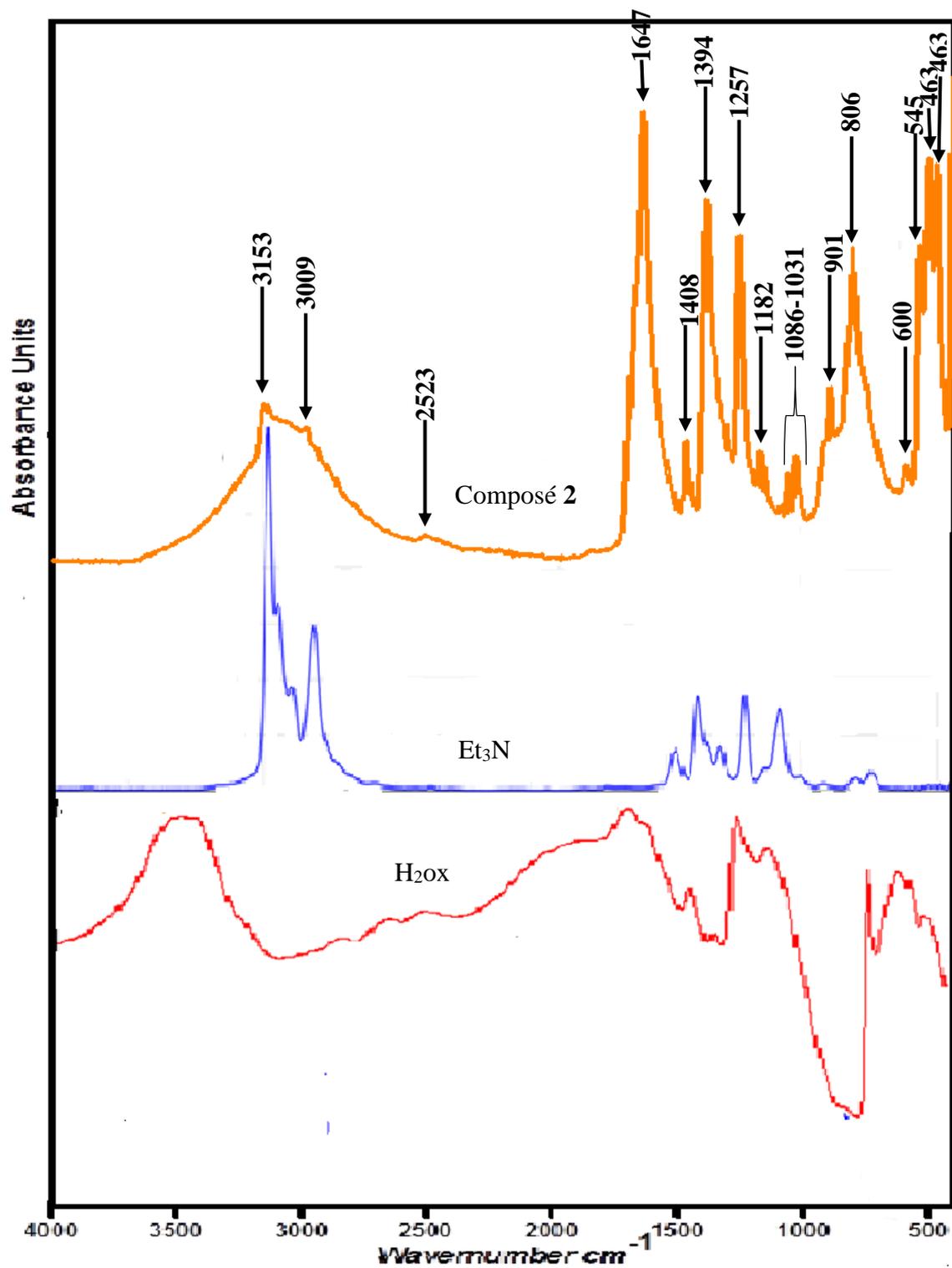


Figure 30 : Spectres comparatifs IR de 2 et des réactifs de synthèse

Il ressort de ce spectre que le matériau cible **2** présente :

- ❖ une large bande d'absorption de valeur moyenne 3153 cm^{-1} caractéristique du mode de vibration de valence $\nu_{\text{N-H}}$ des liaisons $\text{N}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ libres de la fonction amine du cation triéthylammonium [158, 176, 177] ;
- ❖ un large signal de valeur moyenne 3009 cm^{-1} correspondant au mode de vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ des liaisons O-H attribuable au ligand aqua [22, 25, 30, 31] ;
- ❖ une vibration à 2523 cm^{-1} qui est celle des vibrations de valence $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ des groupements alkyles $-\text{C}_2\text{H}_5$ de l'ion triéthylammonium [178-180] ;
- ❖ une bande à 1647 cm^{-1} de fréquence faible et d'intensité forte illustrant la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ des liaisons C=O des carbonyles conjugués des fonctions carboxyles [22, 25] ;
- ❖ trois pics d'absorption de nombres d'ondes $1408, 1395$ et 1257 cm^{-1} attribuables aux vibrations de valence des liaisons simples C-C, C-O et C-N du ligand oxalato(2-) et de l'ion triéthylammonium [25, 31] ;
- ❖ entre $1182\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$, des signaux qui seraient attribuables aux vibrations de valence des liaisons simples C-C des groupes éthyle contenus dans l'ion triéthylammonium [168, 180, 181] ;
- ❖ à 901 cm^{-1} , une vibration de déformation $\delta_{\text{C-O}}$ de la fonction O-C=O (carboxyle) des ligands oxalato(2-) [44, 132, 181] ;
- ❖ des signaux à 806 et 600 cm^{-1} attribuables aux vibrations de déformation $\delta_{\text{C-H}}$ et $\delta_{\text{N-H}}$ des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ et $\text{N}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ de l'ion triéthylammonium [182-184] ;
- ❖ une vibration de valence des liaisons chrome-atome O-donneurs (Cr-O) marquée par le triplet de signaux aux pics caractéristiques à $545 ; 497$ et 463 cm^{-1} [25, 30, 31].

Au vu de l'étude de ces spectres, les signaux notés dans la triéthylamine et l'acide oxalique sont représentés dans le matériau **2** à des fréquences et intensités plus ou moins variables. Les résultats de cette spectroscopie vibrationnelle mettent en évidence les différentes fonctions et liaisons chimiques existantes dans les réactifs de synthèse et suggèrent que la triéthylamine a été protonée. De plus la liaison Cr-O entre le métal et les atomes O-donneurs des ligands oxalato(2-) et aqua montrent bien évidemment qu'il y'a eu complexation.

III.2.5 Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis)

Le spectre absorption électronique enregistré sur un échantillon du matériau **2** en solution aqueuse de concentration $4,12 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹, est illustré par la **Figure 31**.

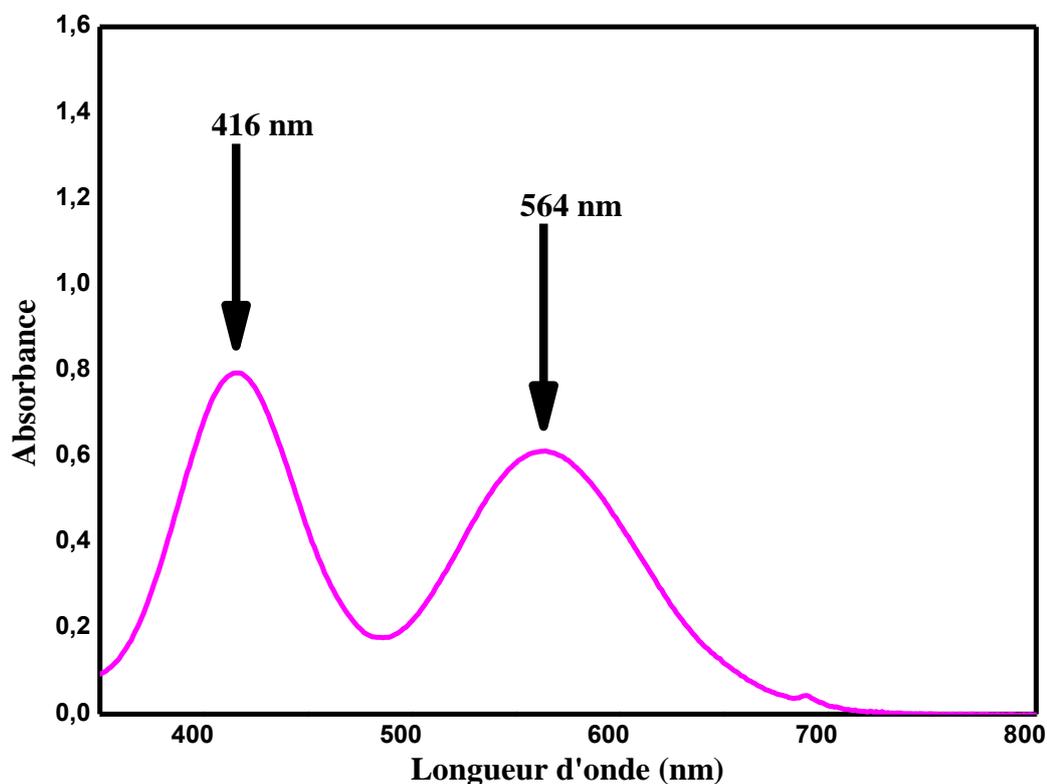


Figure 31 : Spectre UV-Vis de **2**

Le spectre obtenu, présente deux bandes d'absorption dans le domaine du visible : $\lambda_1 = 416$ nm (24037 cm⁻¹) et $\lambda_2 = 564$ nm (17730 cm⁻¹). Ces signaux dans ce domaine suggèrent la contribution des électrons d du métal central chrome(III) dans des transitions permises de spins de type ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ (F) et ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ (F) pour les énergies respectives de 24037 et 17730 cm⁻¹ [25, 31, 32].

La première transition à 564 nm moins énergétique située entre le vert et le jaune justifierait la coloration rouge-violet du matériau et renforcerait l'idée selon laquelle l'entité anionique complexe $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ est bel et bien présente dans **2**. Ces observations sont en cohérence avec celles relatives aux complexes de chrome(III) dans un environnement géométrique [32, 34, 36].

III.2.6 Courbes d'analyse thermique

Pour une masse de 310 mg d'un échantillon du matériau **2** étudié, les courbes d'analyse thermique enregistrées sont représentées à la **Figure 32**.

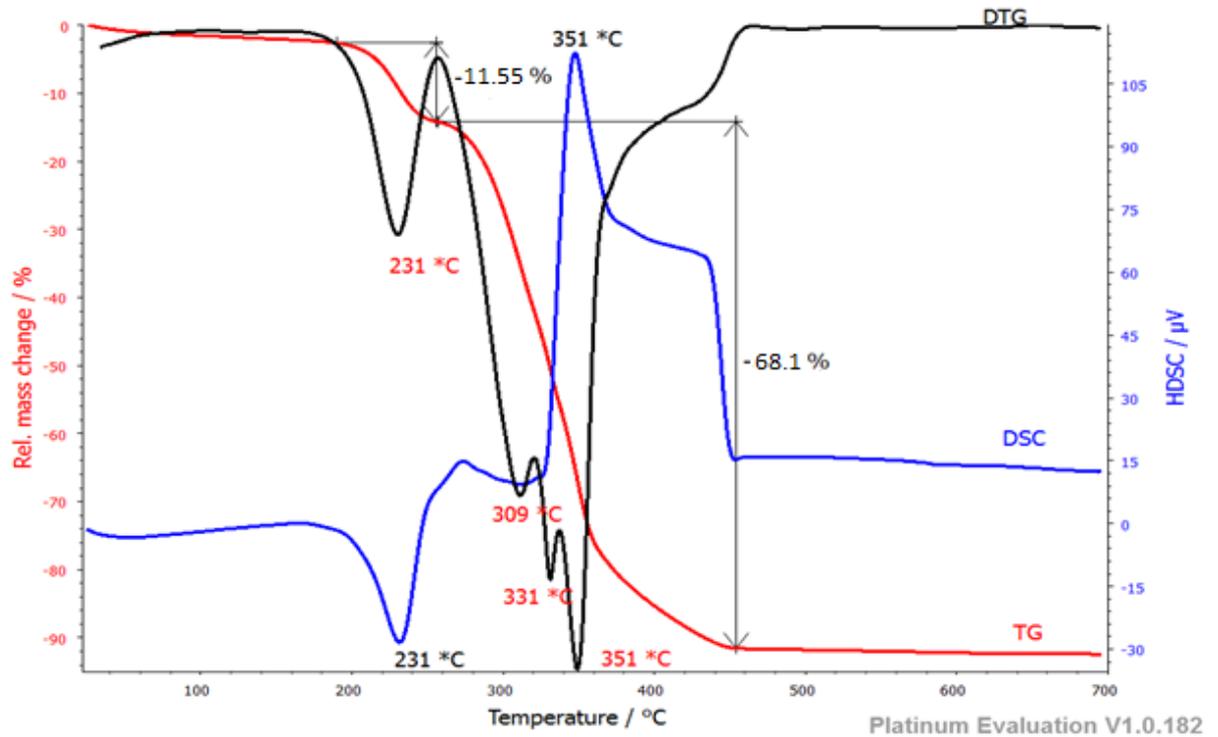
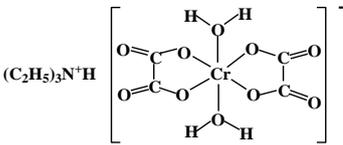
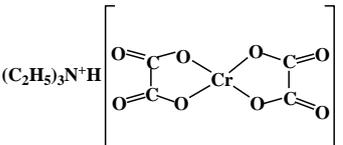


Figure 32 : Courbes d'analyse thermique de **2**

Les données obtenues montrent un processus de décomposition en deux phases, marquées par des fractions de masses expérimentales perdues à des températures moyennes précises : 45,805 mg à 231 °C et 241,80 mg à 351 °C, ce qui correspond aux proportions respectives de 11,55 % et 68,1 %. Le résumé et l'interprétation des différentes pertes de masses associées aux fragments de masses théoriques correspondantes sont donnés dans le **Tableau XI**.

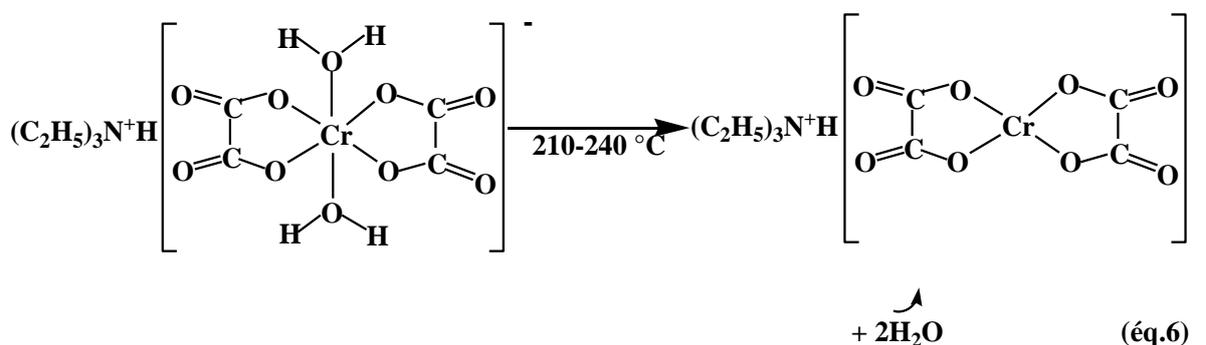
Tableau XI : Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique de $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (**2**)

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g/mol)	Interprétation probable de cette perte de masse	Perte de masse théorique correspondante (g/mol)	Produits formés
				
210-240	42,19	Départ de 2H ₂ O	36	
240-445	249,85	Départ (C ₂ H ₅) ₃ NH (1NH ₃ , 12H qui fixent 12/4O ₂ , 6C qui fixent 6O ₂), 2CO ₂ , 2CO et 1/2H ₂ O	254	$\frac{1}{2}Cr_2O_3$
Totaux	292,04	/	290	/
Restes	74,86	/	76,9 masses de $\frac{1}{2}Cr_2O_3$	/

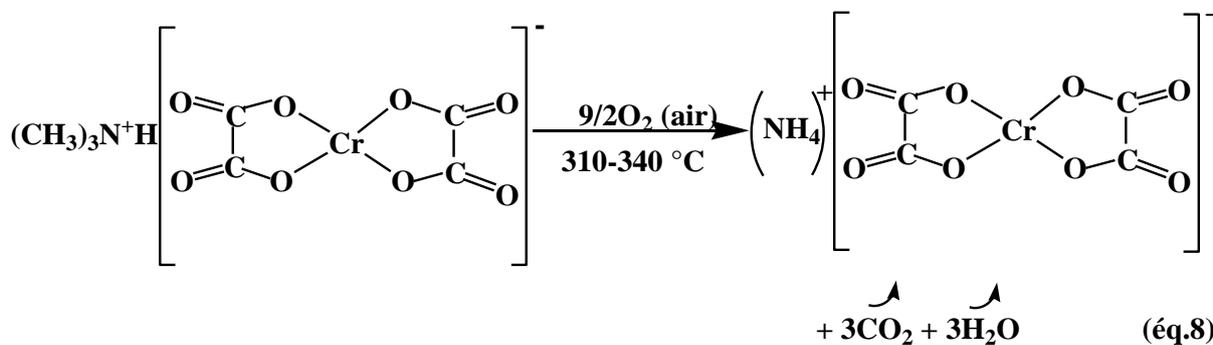
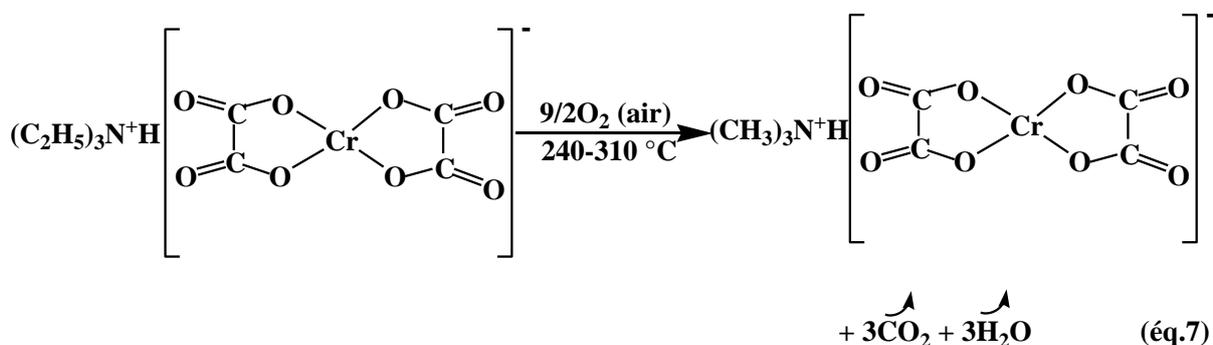
À partir des résultats du **Tableau XI**, les interprétations suivantes ont été élaborées :

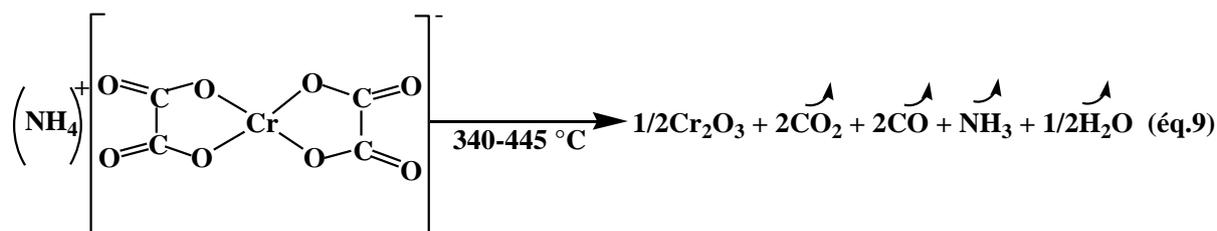
- ❖ le premier palier est caractéristique de la destruction partielle de la matrice ligandaire qui perd ses deux molécules d'eau de coordination (2H₂O). L'environnement autour du métal central (Cr^{III}) est modifié, il s'en suit donc un changement de géométrie de l'octaèdre à un plan carré imposé par les molécules de ligands chélateurs oxalato. Cette étape est marquée par

l'apparition d'un pic endothermique à 231 °C (courbe DSC), indiquant ainsi l'absorption d'énergie par le matériau. Ce processus est résumé par l'équation 6 (éq.6) :

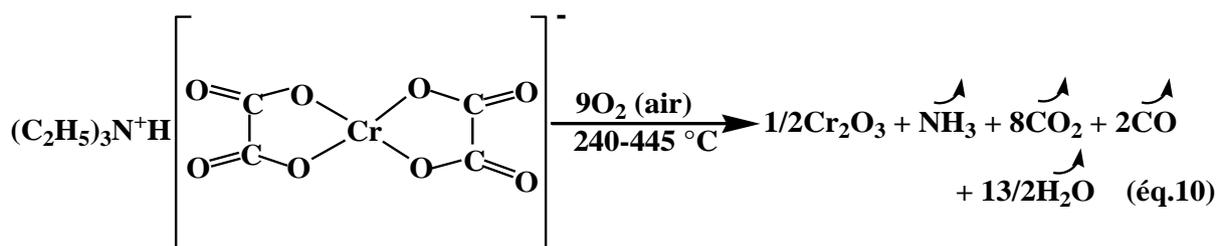


- ❖ le second palier est caractéristique de la destruction totale de la matrice ligandaire et de la matrice organique cationique. Cette étape est caractérisée par la formation du chrome(III) oxyde (Cr_2O_3) de masse théorique en droite ligne avec les résultats expérimentaux obtenus. De plus on note l'apparition d'un pic exothermique à 351 °C (courbe DSC), indiquant ainsi la libération d'énergie intervenue dans ce processus [185, 186]. La courbe DTG indique que ce processus de perte de masse se déroule en trois phases à des températures de 309, 331 et 351 °C résumées par les équations ci-après (éq.7, éq.8 et éq.9) :





L'équation-bilan probable résumant cet accident thermique est alors :



Cette étude thermique montre que le matériau **2** est thermiquement stable jusqu'à 210 °C et forme aux environs de 445 °C un précipité vert de chrome(III) oxyde (Cr_2O_3). Résultats compatibles avec ceux observés lors de la mesure du point de fusion et du test au sodium persulfate positif confirmant la présence des ions chrome(III) dans le résidu de décomposition thermique de **2**.

En résumé, l'étude thermique du matériau **2** a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (CDB) et par thermogravimétrie dans l'intervalle de température allant de 25 à 700 °C (**Figure 32**). Deux phases de décomposition thermique sont observées. Les pertes de masses globale sont estimées à 79,65 % sur la base de la stœchiométrie de $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) (Masse molaire = 366,40 g/mol).

Ce résultat est en cohésion avec la caractérisation structurale, laquelle révèle que le matériau synthétisé contient deux molécules d'eau de coordination. La forte décomposition de ce matériau observée à 79,65 % au cours de l'étude thermique est due au fait que l'oxyde métallique (Cr_2O_3) formé pendant la décomposition thermique a une masse expérimentale de 20,98 %. Cette analyse thermique vient ainsi confirmer que le complexe synthétisé pourrait être également un bon candidat (précurseur) pour la préparation du chrome(III) oxyde, Cr_2O_3 .

III.2.7 Structure cristalline du triéthylammonium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O'] chromate(III), [(C₂H₅)₃NH][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (**2**)

III.2.7.1 Données cristallographiques de **2**

Le choix d'un monocristal de dimensions $0,17 \times 0,14 \times 0,06$ mm³ a permis d'obtenir la structure cristalline du composé **2**. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de cette structure est consigné dans le **Tableau XII**. Les autres données cristallographiques à savoir : les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotopiques sont fournis en annexe.

Les données cristallographiques ont été collectées à une température de 293 K. Ainsi, suite à 26559 réflexions collectées, 1936 réflexions indépendantes ont été effectivement retenues pour la structure afin d'obtenir avec précision toutes les données qui sont indiquées.

Tableau XII : Résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure de **2**

CCDC N°	1981174
Formule brute	C ₁₀ H ₂₀ CrNO ₁₀
Masse molaire (g/mol)	366,27
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	11,1776 (10)
<i>b</i> (Å)	7,6105 (10)
<i>c</i> (Å)	17,5654 (2)
α (°)	90,0
β (°)	90,0
γ (°)	90,0
Volume de la maille (Å ³)	1494,24 (3)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	4, 1/2
Densité calculée (Mg.m ⁻³)	1,628
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,82
<i>F</i> (000)	764
Dimensions du cristal (mm)	0,17 × 0,14 × 0,06
Theta (°)	2,32-28,71
Indices limites	-15 < <i>h</i> < 15, -9 < <i>k</i> < 10, -23 < <i>l</i> < 23
Nombres de réflexions mesurées	26559
Nombres de réflexions indépendantes (<i>R</i> _{int})	1936 (0,029)
méthode d'affinement	Moindres carrés sur <i>F</i> ²
Données/contraintes/paramètres	1936/3/151
Goodness du Fit sur <i>F</i> ² (GOF)	1,1
Indices finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0275, w <i>R</i> ₂ = 0,0810
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> ₁ = 0,325, w <i>R</i> ₂ = 0,0862
Coefficient d'extinction	0,0059 (8)
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	0,386 et -0,487

La diffraction des rayons X sur monocristal de matériau **2** a révélé que son unité formulaire est $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$. Son nom systématique d'après UICPA est : triéthylammonium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O,O']chromate(III). Le matériau **2** cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace *Pbcn* et de paramètres de maille : $a = 11,1776(10) \text{ \AA}$; $b = 7,6105(10) \text{ \AA}$; $c = 17,5654(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$ et $V = 1494,24(3) \text{ \AA}^3$.

III.2.7.2 Description de l'unité asymétrique de **2**

Le complexe mononucléaire **2**, comporte deux unités ioniques dont l'image ORTEP est présentée à la **Figure 33**.

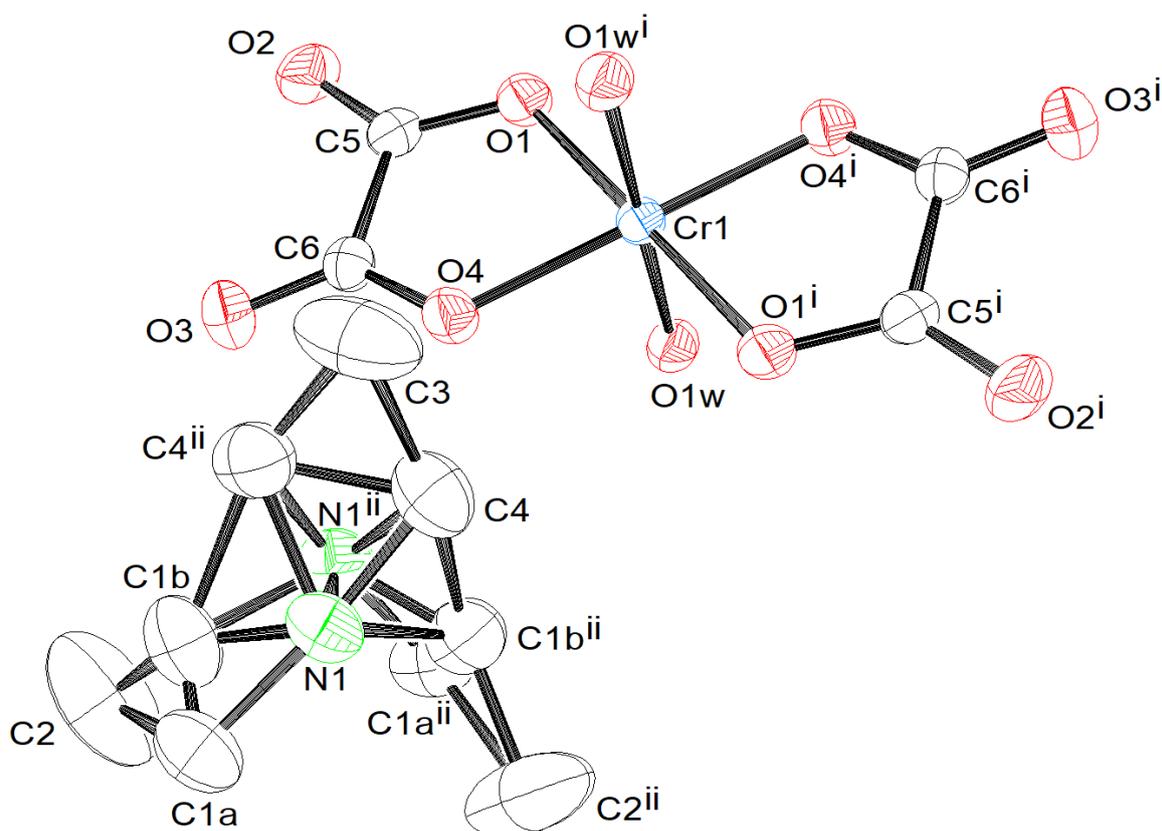


Figure 33 : Image ORTEP des constituants du matériau **2** illustrant la planéité des ligands oxalato constituant le plan de symétrie des ligands aqua et le désordre dans $(C_2H_5)_3NH^+$ (les atomes d'hydrogène des composants ont été omis pour des raisons de clarté) (i = $-x+1, -y+1, -z+1$; ii = $-x+1, y, -z+1/2$).

L'unité moléculaire de ce composé est formée :

- ❖ d'un anion complexe contenant un ion métallique central chrome(III) immobilisé par quatre ligands dont deux oxalato et deux aqua : $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et ;
- ❖ d'un cation organique triéthylammonium $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+$.

L'ensemble de ces entités forment deux unités indépendantes (une unité anionique et une unité cationique) possédant chacun en son sein au moins un élément de symétrie de réflexion, ce qui justifie d'ailleurs la numérotation des atomes observée à la **Figure 33**. Il est clair que l'association de cet anion complexe au cation triéthylammonium génère un sel (à anion complexe) hybride organique-inorganique de chrome(III).

Dans l'entité anionique complexe *trans*-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, l'ion chrome(III) est dans un environnement octaédrique de type CrO_6 , assuré par quatre atomes d'oxygène internes ($\text{O}_1, \text{O}_1^i, \text{O}_4, \text{O}_4^i$) de deux ligands oxalato et deux atomes d'oxygène (O_{1w} et O_{1w}^i) de deux ligands aqua. Soit un ratio 2 : 2 : 1 : 1 autour du centre métallique Cr1. Les liaisons $\text{Cr}-\text{O}_{\text{ox}}$ sont de longueurs différentes pour un même ligand oxalato ($d_{\text{Cr1}-\text{O1}} \neq d_{\text{Cr1}-\text{O4}}$) mais de longueurs égales pour des oxygènes des ligands oxalato symétriques à Cr1 ($d_{\text{Cr1}-\text{O1}} = d_{\text{Cr1}-\text{O1}^i}$) (**Tableau XIII**). Ces quatre oxygènes des deux ligands oxalato forment le plan équatorial de l'octaèdre dont le centre est occupé par le chrome(III), en l'occurrence Cr1 (**Figure 33**).

De part et d'autre de ce plan, sont situés à équidistances deux ligands aqua dont les longueurs des liaisons $\text{Cr}-\text{O}_w$ égales et de valeur 2,005 Å sont légèrement grandes que celles des liaisons $\text{Cr}-\text{O}_{\text{ox}}$ de valeurs 1,963 Å et 1,972 Å (**Tableau XIII**), résultats qui restent en conformité avec cette famille des matériaux hybrides bis(oxalato)chromate(III) selon la littérature [131, 132, 134]. Dans ce matériau, le plan équatorial généré par tous les ligands oxalato contenant l'ion métallique Cr^{III} transforme les molécules de ligands aqua O_{1w} en O_{1w}^i et vis versa, d'où le caractère achiral de cet anion complexe.

Tableau XIII : Valeurs de quelques longueurs de liaisons sélectionnées dans **2**

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
Cr1–O4 ⁱ	1,9628 (17)	N1–N1 ⁱⁱ	1,070 (9)
Cr1–O4	1,9628 (17)	N1–C1B ⁱⁱ	1,284 (9)
Cr1–O1 ⁱ	1,9720 (17)	N1–C4	1,429 (9)
Cr1–O1	1,9720 (17)	N1–C1A ⁱⁱ	1,506 (9)
Cr1–O1W	2,005 (2)	N1–C4 ⁱⁱ	1,508 (9)
Cr1–O1W ⁱ	2,005 (2)	N1–C1B	1,524 (9)
O1–C5	1,282 (4)	N1–H1	1,041 (19)
O2–C5	1,223 (5)	C4–C4 ⁱⁱ	1,515 (17)
O3–C6	1,235 (3)	C4–C1B	1,701 (14)
O4–C6	1,279 (3)	C4–H1	1,31 (5)
O1W–H1WA	0,67 (6)	C2–C1B	1,446 (8)
O1W–H1WB	0,73 (6)	C2–C1A	1,618 (10)
C5–C6	1,550 (3)	C2–H2C	0,9600
C3–C4	1,525 (10)	C2–H2B	0,9600
C3–C4 ⁱⁱ	1,525 (10)	C2–H2A	0,9600

Les liaisons C–O des oxygènes internes des ligands oxalato sont légèrement plus longues que celles des oxygènes externes : $d_{C5-O1} > d_{C5-O2}$ et $d_{C6-O4} > d_{C6-O3}$. Ceci trouve sa raison face aux contraintes que possèdent les ligands carboxylato ayant un pouvoir chélatant, suite à la conquête d'une stabilité maximale [45, 46].

Les valeurs des angles de liaisons sont consignées dans le **Tableau XIV**.

Tableau XIV: Valeurs de quelques angles de liaisons sélectionnées dans **2**

Angle de liaison	Mesure (°)	Angle de liaison	Mesure (°)
O4 ⁱ -Cr1-O4	180,00 (9)	C4-N1-C1B	70,3 (6)
O4 ⁱ -Cr1-O1 ⁱ	81,94 (7)	C4 ⁱⁱ -N1-C1B	111,8 (5)
O4-Cr1-O1 ⁱ	98,06 (7)	N1 ⁱⁱ -N1-H1	134 (3)
O4 ⁱ -Cr1-O1	98,05 (7)	C1B ⁱⁱ -N1-H1	139 (3)
O4-Cr1-O1	81,95 (7)	C4-N1-H1	62 (3)
O1 ⁱ -Cr1-O1	180,0	C1A ⁱⁱ -N1-H1	122 (3)
O4 ⁱ -Cr1-O1W	89,92 (8)	C4 ⁱⁱ -N1-H1	98 (3)
O4-Cr1-O1W	90,08 (8)	C1B-N1-H1	100 (3)
O1 ⁱ -Cr1-O1W	90,45 (8)	N1-C4-N1 ⁱⁱ	42,6 (4)
O1-Cr1-O1W	89,55 (8)	N1-C4-C4 ⁱⁱ	61,5 (4)
O4 ⁱ -Cr1-O1W ⁱ	90,08 (8)	N1 ⁱⁱ -C4-C4 ⁱⁱ	56,4 (5)
O4-Cr1-O1W ⁱ	89,92 (8)	N1-C4-C3	117,1 (6)
O1 ⁱ -Cr1-O1W ⁱ	89,55 (8)	N1 ⁱⁱ -C4-C3	112,4 (7)
O1-Cr1-O1W ⁱ	90,45 (8)	C4 ⁱⁱ -C4-C3	60,2 (3)
O1W-Cr1-O1W ⁱ	180,0	N1-C4-C1B	57,5 (4)
C5-O1-Cr1	115,11 (17)	N1 ⁱⁱ -C4-C1B	46,7 (5)

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

Dans le **Tableau XIV** on note une variation des valeurs des angles de liaisons autour de Cr1 allant de 81,94 à 180 ° par rapport aux valeurs idéales respectives de 90 ° et 180 °. Ces caractéristiques donnent à ce métal (Cr^{III}) un environnement octaédrique peu déformé. Toutes ces données sont en harmonie avec celles des composés homologues d'après la littérature [44, 46, 131, 134, 138].

Les données sus-évoquées sont à l'origine de l'existence d'un axe de symétrie contenant les deux oxygènes des ligands aqua et l'ion métallique central Cr^{III}. Cet axe transforme les atomes O₁, O₂, O₃, O₄, C₅ et C₆ contenus dans un ligand oxalato en leurs symétriques O₁ⁱ, O₂ⁱ, O₃ⁱ, O₄ⁱ, C₅ⁱ et C₆ⁱ.

L'entité cationique triéthylammonium présentée à la **Figure 33**, est caractérisée par un désordre. L'atome d'azote N1 ainsi que l'atome de carbone C2 sont désordonnés sur deux positions autour de l'axe d'ordre 2 avec des taux d'occupation de 50 %. L'atome C3 lié à C4 pour construire l'un des groupes éthyle de ce cation se trouve aussi sur cet axe d'ordre 2, c'est ce qui justifierait la valeur élevée de son mouvement thermique dans des directions particulières comme dans le cas de l'atome C2. Les deux autres groupes éthyle sont symétriquement équivalents par rapport à l'axe indiqué ci-dessus. L'atome de carbone du groupe CH₂ dans ces chaînes éthyliques est également désordonné sur deux positions (C1a et C1b) avec des taux d'occupation de 53 et 47 % respectivement. Il ressort donc que le cation triéthylammonium présente deux désordres statiques. Le premier est lié à l'un des groupes éthyle et de l'atome d'azote tandis que le second est observé pour les deux autres groupes éthyle. Ce comportement est d'ailleurs observé dans les sels de matériaux à base de cations d'ammonium ayant pour substituants les groupements alkyles [187, 188].

III.2.7.3 Description de la maille élémentaire de **2**

La **Figure 34** présente la disposition des cations dans la maille de **2** projetée dans le plan *ac* (**a**) et dans le plan *bc* (**b**).

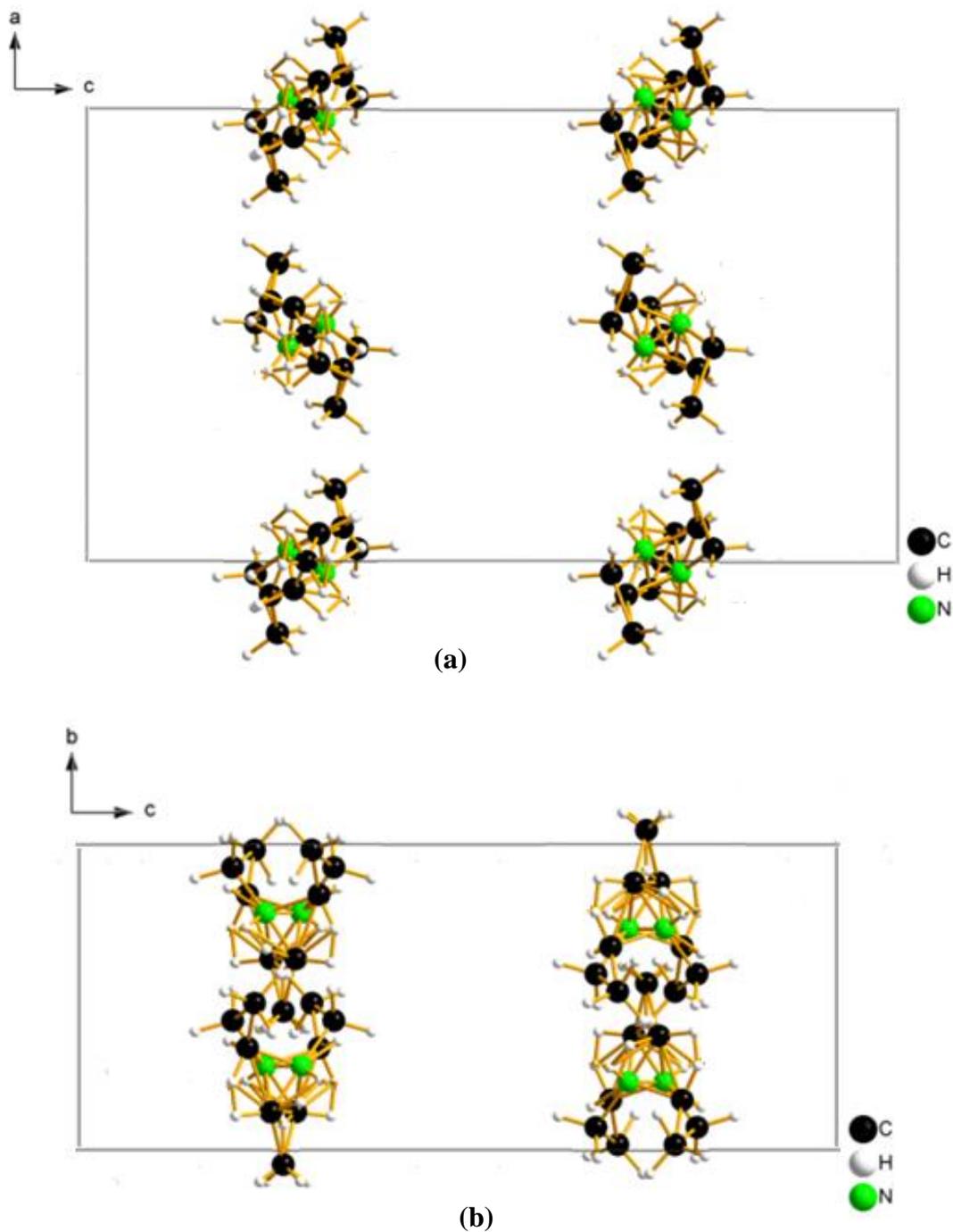


Figure 34 : Représentation de la disposition des cations triéthylammonium dans la maille de **2** projetée dans les plans *ac* **(a)** et *bc* **(b)**

Cette figure présente des cations triéthylammonium disposés dans la maille sous forme de chaînes parallèles entre elles. Dans chaque maille, on note que chaque cation est constitué de deux pseudo atomes d'azote et plusieurs groupements éthyles. Ces groupes $-C_2H_5$ et la liaison N–N montrent et justifient le désordre observé au sein du cation.

La **Figure 35** présente la disposition des entités anioniques $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans la maille de 2 projetée dans le plan ac (**a**) et dans le plan bc (**b**).

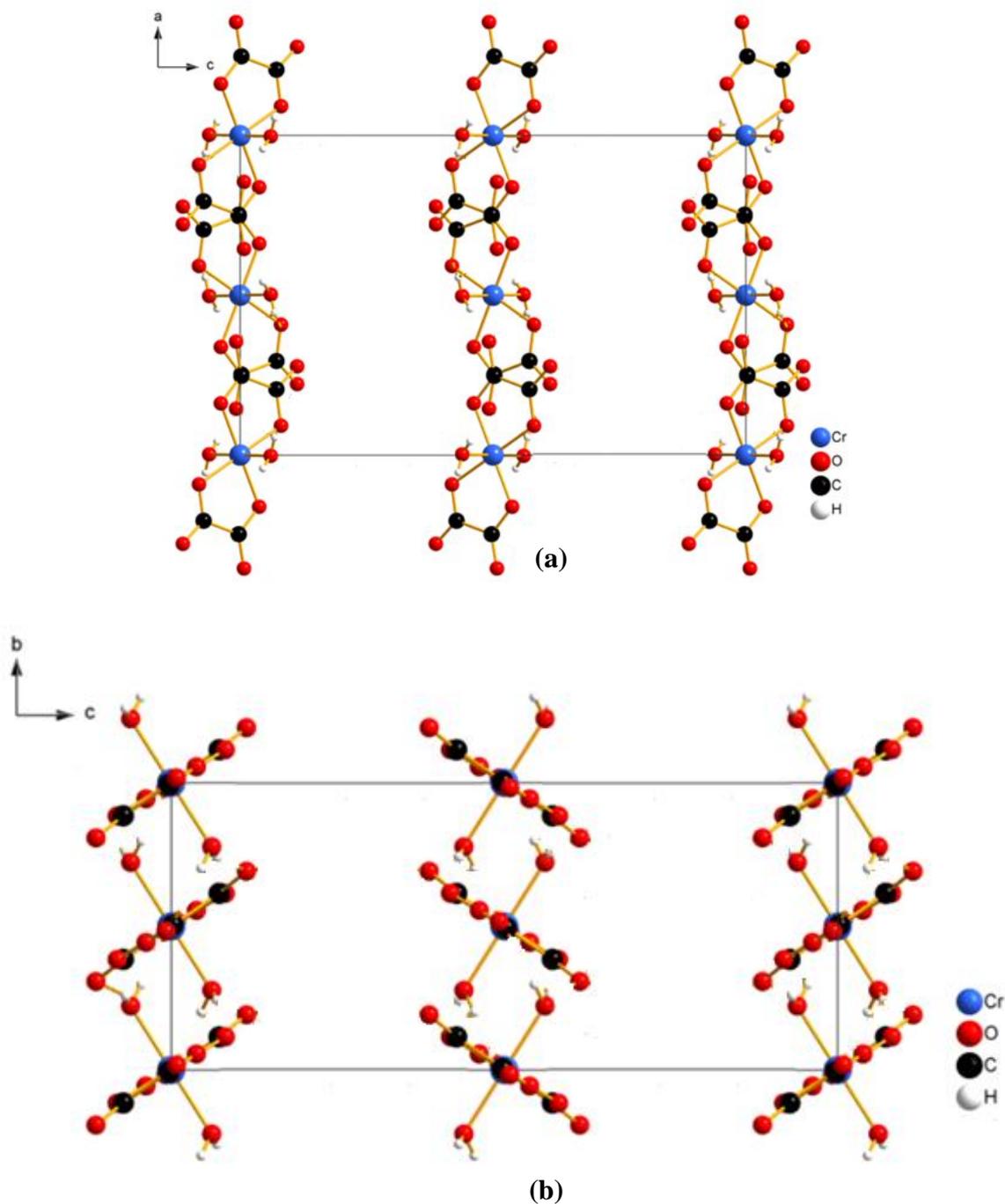


Figure 35 : Présentation de la disposition des anions complexes $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans la maille de 2 projetée dans les plans ac (**a**) et bc (**b**)

La **Figure 35a** montre des couches alternées d'anions complexe qui s'empilent parallèlement à l'axe cristallographique a et laissant paraître entre elles des espaces inoccupés. En fait l'agencement en pilier de ces anions le long de l'axe a constitue la grille réticulaire hôte qui délimite les espaces vides susceptibles d'héberger des cations qui compensent leurs charges négatives.

Il est présenté à la **Figure 36** les projections de la maille élémentaire de **2** dans le plan ac (**a**) et dans le plan bc (**b**).

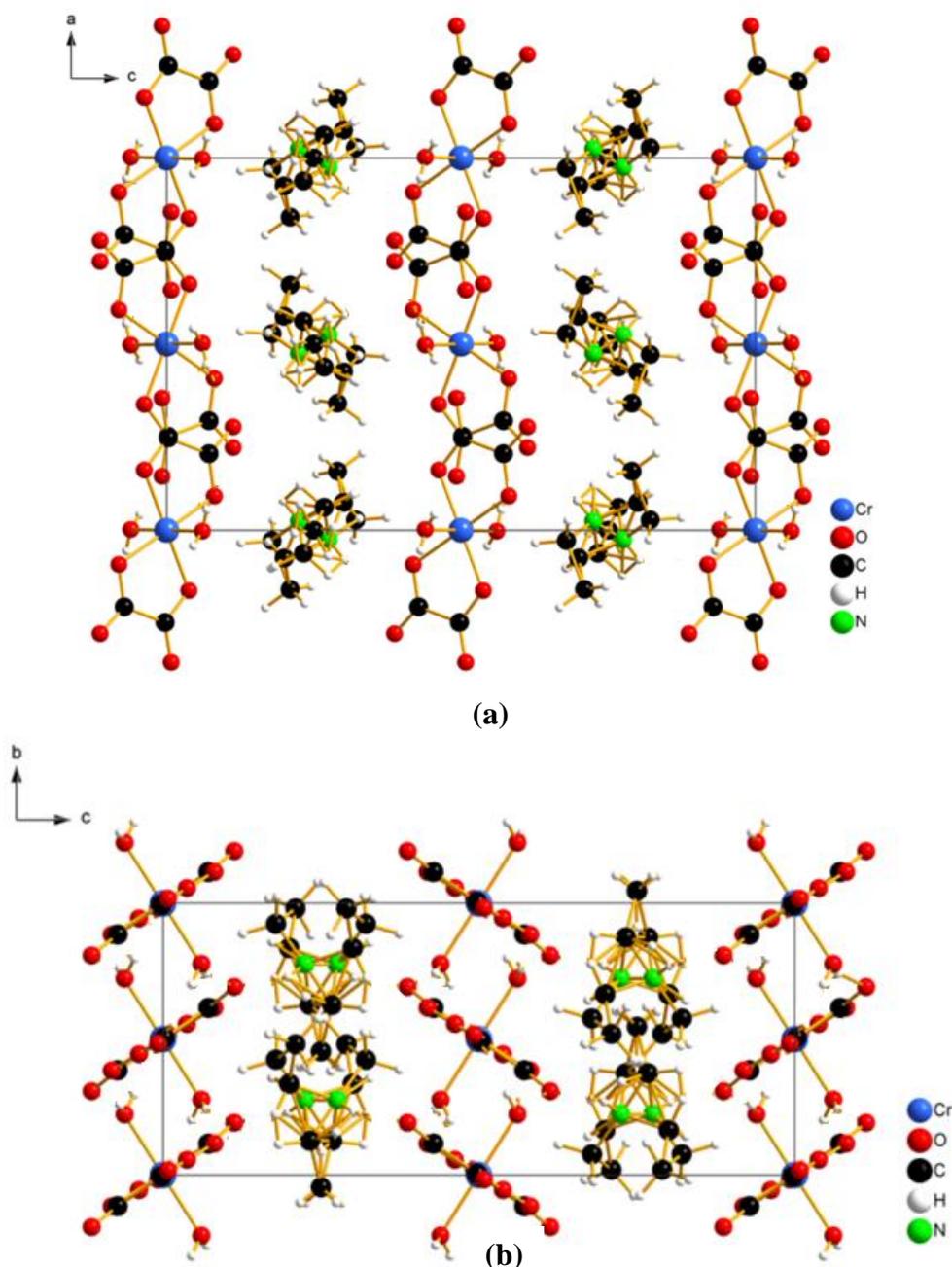
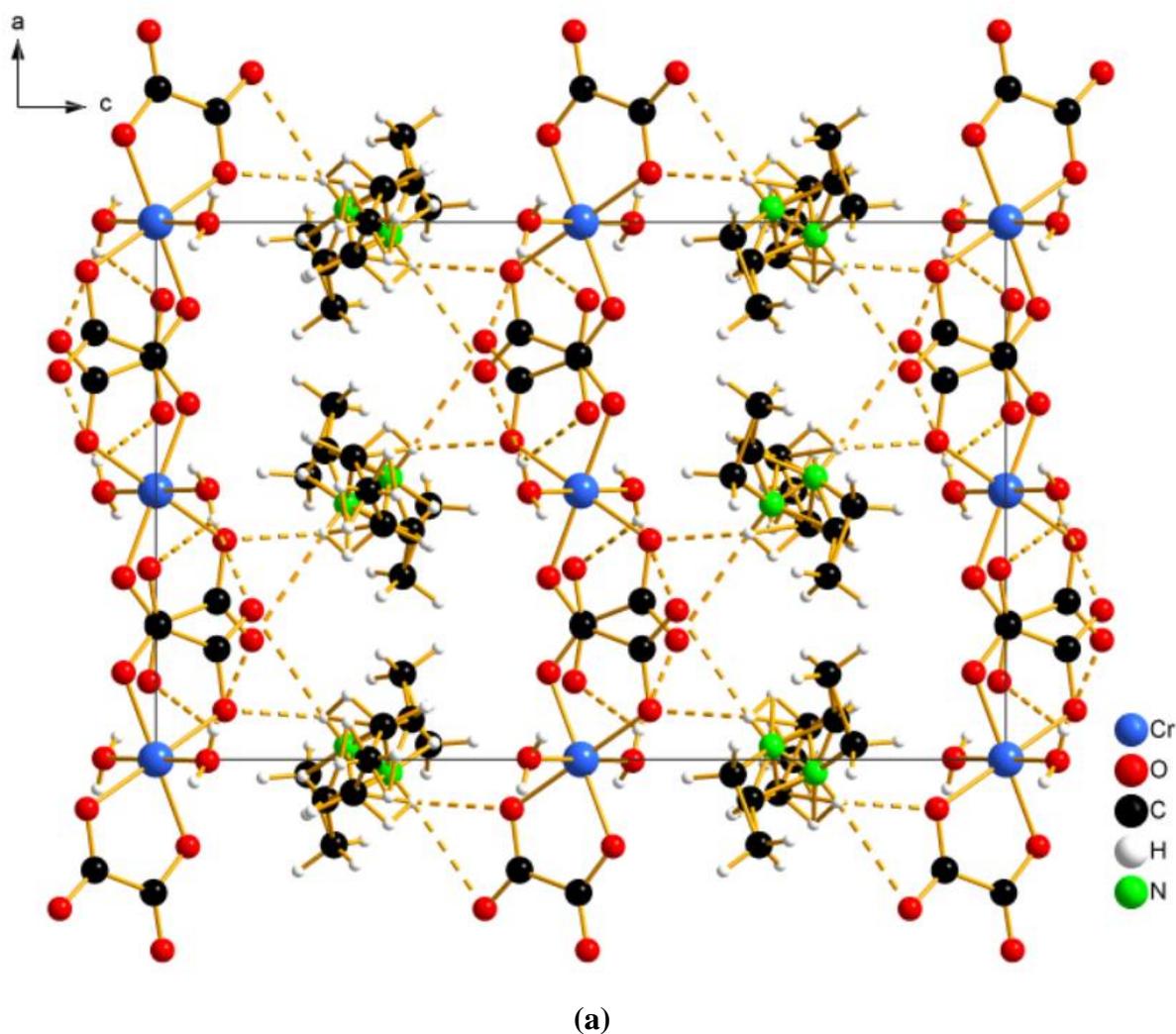


Figure 36 : Projection de la maille élémentaire de **2** dans les plans ac (**a**) et bc (**b**)

Cette figure illustre la maille du matériau **2** mettant en exergue les couloirs délimités par des anions abritant des monocations organiques qui compensent la charge négative de la grille anionique. Cette insertion peut être induite aussi et surtout par des forces d'attraction coulombiennes entre ions de charges contraires. Ainsi on assiste à des agencements des piliers ...anions-cations-anions-cations-anions... qui donne naissance à des couches pseudo-ondulées alternées d'ions constitutifs de matériau **2** bien discernables dans la maille : c'est un polymère de coordination moléculaire hybride organique-inorganique car formé d'un cation organique, le triéthylammonium et d'un anion complexe diaquabis(oxalato)chromate(III).

La **Figure 37** met en exergue les liaisons hydrogènes étendues qui renforcent la cohésion tridimensionnelle des architectures réticulaires de ce matériau **2**.



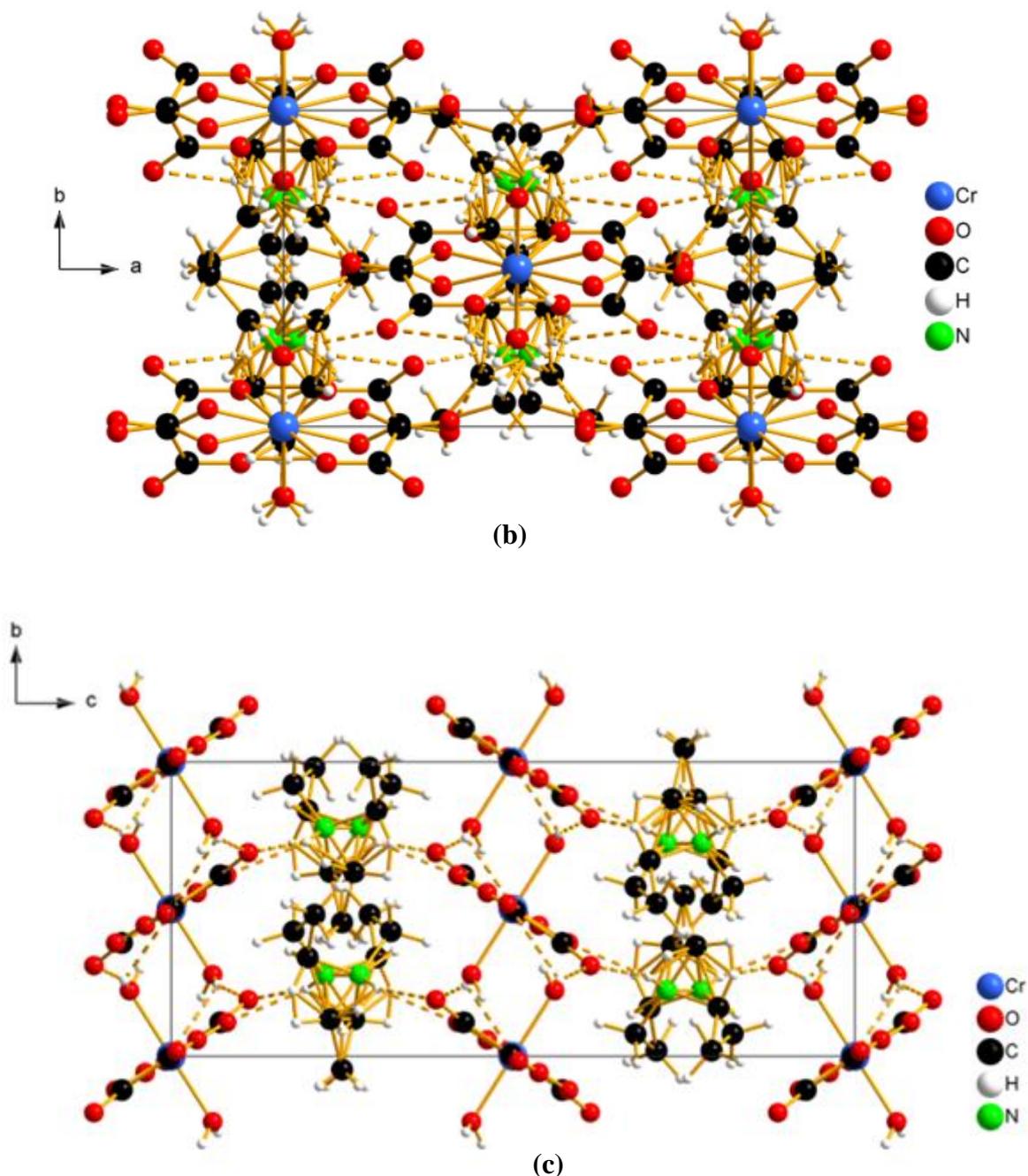


Figure 37 : Maille élémentaire de **2**, vue le long des axes *b* (a), *c* (b) et *a* (c) et mettant en évidence l'interconnexion des composants dans un réseau tridimensionnel. Les liaisons hydrogènes sont en pointillés.

La **Figure 37** présente les liaisons axiales $O_{w1}-Cr-O_{w1}^i$ perpendiculaire au plan formé par les quatre oxygènes internes O_1 , O_4 , O_1^i et O_4^i contenant le centre métallique Cr^{III} dont la charge négative est compensée par le cation triéthylammonium qui forme avec l'anion complexe des liaisons hydrogènes de type $N-H\cdots O$ (intermoléculaires). On note aussi

l'existence des liaisons O–H···O intramoléculaires entre les ligands aqua et oxalato ; ce qui conduit à un renforcement du réseau cristallin.

Il est relevé par ailleurs, l'occupation des espaces vides générés par la grille réticulaire hôte par des cations. Les différentes briques chimiques se présentent en piliers, tous interconnectés par des liaisons hydrogènes N–H···O et O_w–H···O étendues.

La **Figure 37a**, montre bien que tous les atomes d'oxygène (internes et externes) des ligands oxalato sont impliqués non seulement dans les liaisons de coordination (O₁, O₄, O₁ⁱ et O₄ⁱ) mais aussi dans les liaisons hydrogènes, d'où la forte stabilité de **2** et sa résistance à l'élévation de la température jusqu'à 231 °C (début de sa décomposition comme le montre la **Figure 32** de l'étude thermique à la page 71). De plus l'implication des oxygènes externes O₂, O₃, O₂ⁱ et O₃ⁱ des fonctions carboxyles (C=O) dans les liaisons hydrogènes serait à l'origine de la faible vibration de ces liaisons $\nu_{C=O}$ à 1647 cm⁻¹ au lieu de 1715 cm⁻¹ selon la littérature. Il en est de même des vibrations pour les liaisons N–H et O–H qui sont plutôt à $\nu_{N-H} = 3153$ cm⁻¹ et $\nu_{O-H} = 3009$ cm⁻¹, très en dessous des intervalles prévus par des travaux antérieurs [131, 132, 137].

De manière globale, de la **Figure 37**, il ressort que les piliers des briques chimiques ...anions-cations-anions-cations... disposés parallèlement à l'axe cristallographique *a*, sont tous liés par des forces d'attraction électrostatiques et des ponts hydrogènes de natures diverses. Ces observations relatives au cation organique et à l'anion complexe inorganique *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) font de **2** un matériau hybride moléculaire. C'est donc un polymère de coordination où la polymérisation se fait par le biais des ponts hydrogènes dans un réseau cristallin tridimensionnel.

Le **Tableau XV** présente quelques-uns des paramètres des liaisons hydrogènes dans le composé **2**. Pour ces interactions hydrogènes, la plus courte des distances intermoléculaires O···O est 2,71 Å et l'angle O–H···O correspondant est 166 °. Par contre, la distance intermoléculaire N···O la plus courte est 2,89 Å et l'angle N–H···O correspondant est 117 °.

Tableau XV: Paramètres des liaisons hydrogènes dans **2**, (D = donneur ; A = accepteur)

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1W–H1WA \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,67 (6)	2,63 (6)	3,028 (3)	121 (6)
O1W–H1WA \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,67 (6)	2,09 (6)	2,748 (3)	168 (7)
O1W–H1WB \cdots O2 ^{iv}	0,73 (6)	1,99 (6)	2,711 (3)	166 (7)
N1–H1 \cdots O3	1,04 (2)	2,57 (3)	3,489 (5)	147 (4)
N1–H1 \cdots O4	1,04 (2)	2,27 (4)	2,893 (5)	117 (3)
C4–H1 \cdots O3	1,31 (5)	2,57 (3)	3,659 (8)	138 (2)
C4–H1 \cdots O4	1,31 (5)	2,27 (4)	3,290 (7)	132 (3)

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

Du **Tableau XV**, il ressort que les liaisons hydrogènes de type O–H \cdots O sont formées lorsque les valeurs des distances donneur-accepteur se situent entre 2,71 et 3,03 Å alors que celles de type N–H \cdots O sont établies lorsque les distances donneur-accepteur sont comprises dans le domaine 2,90-3,49 Å. De plus ce tableau révèle que les liaisons hydrogènes associées à ces ponts ont une valeur moyenne de 2,31 Å, de ce fait, ces ponts hydrogènes sont solides [**46**, **131**, **132**].

III.2.8 Conclusion

Il a été question dans cette partie du travail, de synthétiser un nouveau complexe (le deuxième dans cette thèse) de formule $[(C_2H_5)_3NH][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (**2**). La réaction a été menée en milieu éthanol/eau entre les réactifs $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $(H_3O^+ + Cl^-)$ et $(C_2H_5)_3N$. Ce matériau constitué du cation organique triéthylammonium, $[(C_2H_5)_3NH]^+$ et de l'anion complexe inorganique *trans*-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III), $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ est un nouveau membre de la famille des matériaux hybrides organiques-inorganiques et hétéroleptiques de formule générale $(OrgH)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ avec $OrgH^+ =$ monocation organique ; $n \geq 0$.

La structure cristalline du matériau **2** révèle que les cations triéthylammonium sont désordonnés entre deux orientations possibles.

La consolidation des différentes unités anioniques et cationiques est assurée par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes fortes de types O–H...O et N–H...O qui génèrent un polymère de coordination moléculaire tridimensionnel. Ce matériau salin pourrait avoir un potentiel pouvoir magnétique intéressant engendré par ses électrons célibataires. L'intérêt de ce sel réside dans la possibilité de l'utiliser comme précurseur :

- ❖ pourvoyeur des briques anioniques $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$;
- ❖ de synthèse, par décomposition thermique, du chrome(III) oxyde, Cr_2O_3 ;
- ❖ de synthèse, par décomposition thermique à 231 °C, d'un autre sel hybride intermédiaire qui serait le triéthylammonium bis(oxalato)chromate(III), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Alors que le matériau **1** chiral, cristallisant avec des molécules d'eau met en jeu dans son réseau cristallin des liaisons hydrogènes uniquement intermoléculaires, le matériau **2** quant à lui, est achiral, anhydre et met en jeu dans son architecture réticulaire tridimensionnel, des pontages hydrogènes intra et intermoléculaires.

III.3 Étude du comportement magnétique et électronique des matériaux « Kcroxu », **1** et **2** par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Les comportements magnétique et électronique des matériaux **1** et **2** ont été étudiés par rapport aux résultats des calculs VASP obtenus lors des investigations magnétiques et électroniques réalisées sur le matériau « Kcroxu ». Les matériaux **1** et **2**, tout comme le matériau « Kcroxu » sont de nature similaire avec des compositions chimiques qui vérifient la formule générale $A'[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot nB$ { A' = monocation alcalin ou organique OrgH^+ ; $B = \text{H}_2\text{O}$ ou urée, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$; $n \geq 0$ } [129].

D'après le premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et compte tenu des performances du logiciel employé, les matériaux utilisés doivent avoir un nombre d'atomes inférieur ou égal à 50 dans l'unité asymétrique (formulaire).

Ainsi, nous avons pour le matériau « Kcroxu » : $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ 36 atomes, matériau **1** : $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 49 atomes et matériau **2** : $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 42 atomes. Ainsi « Kcroxu », **1** et **2** sont éligibles pour être étudiés par cette méthode.

Plusieurs points de convergence remarquables nous permettent de réaliser une étude comparée du magnétisme et du caractère électronique au sein de ces trois matériaux :

- ❖ tous sont des sels à anions complexes hétéroleptiques à base des ligands oxalato(2-) et aqua, cristallisant dans des réseaux tridimensionnels ;
- ❖ les entités complexes anioniques similaires : *trans*-diaquabis[oxalato]chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, où le métal central chrome(III) se trouve dans un environnement octaédrique déformé de configuration électronique $(t_2g^3)(e_g^0)$: cette répartition électronique montre trois (03) électrons célibataires ;
- ❖ la base de l'octaèdre constitué de quatre (04) atomes d'oxygène internes issus des deux ligands oxalato et de centre occupé par l'ion métallique chrome(III) ;
- ❖ le plan équatorial de l'octaèdre surmonté de part et d'autre par deux (02) atomes d'oxygène des ligands aqua ;
- ❖ le centre métallique Cr^{III} a un environnement ligandaire oxalato/aqua de ratio 2 : 2 : 1 : 1 ;
- ❖ les spectres IR sont pratiquement superposables et de valeurs d'énergies voisines, idem pour les spectres UV-Vis.

III.3.1 Énergie de stabilisation des matériaux

L'étude de la stabilité d'un matériau à partir de la méthode DFT est faite en supposant d'abord que ce dernier est non magnétique et ensuite en considérant qu'il est magnétique. Pour le matériau « Kcroxu », deux valeurs d'énergie ont été calculées : $E_1 = -232,8329$ eV lorsque le matériau est supposé magnétique et $E_2 = -230,8954$ eV dans le cas contraire. Il ressort de ces valeurs d'énergie que le matériau « Kcroxu » est stable lorsqu'il a des propriétés magnétiques car l'énergie la plus faible obtenue est $E_1 = -232,8329$ eV.

Au vu de l'environnement du métal central Cr^{III} , la nature des ligands et leurs positions identiques dans les matériaux **1**, **2** et « Kcroxu », l'on peut dire que les matériaux **1** et **2** seraient stables lorsqu'ils possèdent des comportements magnétiques.

III.3.2 Vérification de la fiabilité de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans les matériaux « Kcroxu », **1** et **2**

La fiabilité des résultats par la méthode DFT pour un matériau est liée à l'adéquation entre les paramètres calculés par ladite méthode avec ceux obtenus expérimentalement. Le **Tableau XVI** ressort les paramètres de maille calculés et expérimentaux de « Kcroxu ».

Tableau XVI : Comparaison des paramètres de maille calculés et expérimentaux de « Kcroxu »

Paramètres de maille	Expérimentaux [129]	Calculés avec :	
		Magnétisme considéré	Magnétisme non considéré
a (Å)	5,101	4,836	4,780
b (Å)	7,029	6,708	6,711
c (Å)	10,554	10,722	10,854
α (°)	76,730	77,736	76,896
β (°)	77,460	74,685	72,571
γ (°)	81,320	83,329	83,678
V (Å ³)	357,500	327,104	324,021

De ce **Tableau XVI**, il ressort que les valeurs des paramètres de maille calculés lorsque le matériau est supposé magnétique sont plus proches de ceux obtenus expérimentalement. Ces résultats sont une preuve que, cette méthode peut permettre de projeter les mesures magnétiques du composé « Kcroxu » et voire celles de ses homologues.

III.3.3 Calcul du moment magnétique par le programme Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP)

Le moment magnétique global du composé « Kcroxu » et la contribution locale de chacune des orbitales atomiques des atomes le constituant : C, H, O, N, K et Cr ont été calculés par simulation *Ab-initio* à l'aide du code VASP et les résultats sont consignés dans le **Tableau XVII**.

Tableau XVII : Moment magnétique du « Kcroxu » et contribution locale de chacune des orbitales atomiques de ses constituants

Orbitales atomiques	PBE				PBE + U			
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Total	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Total
O(O–Cr)	-0,001	-0,013	0,000	-0,014	-0,001	-0,025	0,000	-0,026
O(C=O)	-0,001	-0,013	0,000	-0,014	-0,001	-0,025	0,000	-0,026
Cr	0,021	0,031	2,798	2,850	0,023	0,034	2,987	3,044
K	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0000
« Kcroxu »	2,822 μ_B				2,992 μ_B			

Au regard du **Tableau XVII**, il ressort que la contribution magnétique des différentes orbitales atomiques des éléments C, H, N et K donne une valeur de moment magnétique nulle ($\mu_C = \mu_H = \mu_N = \mu_K = 0 \mu_B$). Cependant les orbitales *s* et *p* de l'atome d'oxygène (O-Cr ou C=O) présentent une contribution non nulle au sein du complexe, il en est de même des orbitales *s*, *p* et *d* de l'ion métallique central chrome(III).

III.3.3.1 Contribution magnétique des orbitales atomiques de l'oxygène dans « Kcroxu »

Les atomes d'oxygène (O-Cr ou C=O) ont des contributions magnétiques *via* leurs orbitales *s* et *p*. Il faut noter que la contribution des orbitales *s* des oxygènes ($\mu_{sO} = -0,001 \mu_B$) est supérieure à celle des orbitales *p* ($\mu_{pO} = -0,013 \mu_B$ pour PBE ou $\mu_{pO} = -0,025 \mu_B$ pour PBE + U). Ceci serait due au fait que le moment magnétique des orbitales *s* saturées par deux électrons à spins opposés est engendré par un recouvrement de leurs orbitales atomiques. De plus le moment magnétique des orbitales *s* de l'atome d'oxygène n'est pas sensible aux interactions

coulombiennes alors que celui des orbitales p en est, car le moment magnétique de ses orbitales connaît une forte diminution ($-0,013 \mu_B$ à $-0,025 \mu_B$).

III.3.3.2 Contribution magnétique des orbitales du chrome(III) dans « Kcroxu »

Les données du **Tableau XVII** montrent que les différentes orbitales atomiques s, p et d de l'ion métallique central chrome(III) ont une contribution magnétique différente de zéro. Dans cet ion Cr^{III} , les orbitales s et p sont soit totalement saturées (1s, 2s, 2p, 3s ou 3p) ou soit totalement vides (4s et 4p). Ainsi, le moment magnétique de chacune des orbitales s ou p du chrome(III) serait engendré uniquement par le recouvrement des orbitales atomiques.

Le moment magnétique total de l'ion métallique Cr^{III} obtenu par la méthode PBE est $\mu_{\text{dCr}} = 2,850 \mu_B$ et lorsque les interactions coulombiennes sont prises en compte (PBE + U) est $\mu_{\text{dCr}} = 3,044 \mu_B$ soit une augmentation de l'ordre $0,194 \mu_B$: les interactions coulombiennes ont une forte contribution dans le comportement magnétique du matériau.

L'analyse des données de ce **Tableau XVII** laisse comprendre que, le moment magnétique du matériau « Kcroxu » est généré globalement par les électrons célibataires du cation métallique central chrome(III). Donc « Kcroxu », **1** et **2** auraient chacun un moment magnétique global d'environ $\approx 3 \mu_B$ engendré par l'ion métallique central chrome(III), *via* ses trois électrons célibataires avec une contribution $\approx 1 \mu_B$ par électron. Ce magnétisme est bien perceptible dans la répartition des trois électrons à spins parallèles logés dans les trois orbitales dégénérées t_{2g} , donnant droit à deux transitions à spins inchangés dans les deux orbitales dégénérées e_g .

III.3.4 Influence des ligands sur le magnétisme des matériaux

III.3.4.1 Influence des ligands sur les transitions électroniques

Le spectre électronique du composé « Kcroxu » présente deux bandes d'absorption à $\lambda_1' = 421 \text{ nm}$ (23725 cm^{-1}) et $\lambda_2' = 580 \text{ nm}$ (17221 cm^{-1}) liés aux orbitales d du chrome [129]. Par contre les spectres électroniques des matériaux **1** et **2** présentés par les **Figures 23** et **31** respectivement sont identiques et ressortent deux bandes d'absorption $\lambda_1 = 416 \text{ nm}$ (24037 cm^{-1}) et $\lambda_2 = 564 \text{ nm}$ (17730 cm^{-1}). Cette diminution des valeurs de longueur d'onde dans les spectres électroniques des matériaux **1** et **2** laisse penser que ceux-ci nécessiteraient un peu plus

d'énergie que « Kcroxu » pour promouvoir les électrons dans des orbitales de niveaux supérieurs.

Donc les transitions électroniques sont sensibles à l'environnement et à la disposition des ligands autour de l'ion métallique Cr^{III} par conséquent le magnétisme de ces matériaux aussi.

III.3.4.2 Influence des ligands sur les vibrations des liaisons

Les résultats des calculs vibrationnels à l'aide de la DFT et expérimentaux réalisés sur le matériau « Kcroxu » sont résumés dans le **Tableau XVIII**.

Tableau XVIII : Comparaison des valeurs des fréquences de vibration expérimentales à celles obtenues par la DFT

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)			Attribution
Magnétisme non considéré	Magnétisme considéré	Expérimentale [129]	
3500 (0,267)	3496 (0,267)	3585,87	ν_{N-H}
3242 (0,194)	3242 (0,330)	3433,44	$\nu_{N-H} (N-H\cdots O)$
3135 (1,00)	3156 (0,485)	2928,32	ν_{O-Hw}
2608 (0,893)	2681 (1,000)	2511,50	
1687 (0,130)	1697 (0,214)	1859,38	$\nu_{C=O} + \delta_{O-Hw}$
1673 (0,521)	1690 (0,561)	1709,05	
1652 (0,158)	1672 (0,072)	1668,11	
	1622 (0,020)	1660,20	
1608 (0,140)	1615 (0,086)	1651,60	δ_{N-H}
1577 (0,065)	1569 (0,059)	1643,12	
1405 (0,057)	1407 (0,121)	1407,14	ν_{C-N}
1294 (0,024)	1347 (0,137)	1383,14	ν_{C-O}
1218 (0,018)	1228 (0,043)	1253,76	ν_{N-H}
1208 (0,065)	1224 (0,026)	1249,23	ν_{C-O}
1104 (0,020)	1116 (0,023)	1211,24	δ_{O-Hw}
1081 (0,008)	1089 (0,002)	1114,24	$\delta_{O-Hw} + \delta_{N-H}$
980 (0,004)	970 (0,004)	895,44	δ_{N-H}
937 (0,048)	927 (0,051)	854,69	δ_{O-Hw}
893 (0,057)	893 (0,029)	810,30	$\nu_{Cr-O} + \nu_{C-C}$
875 (0,084)	869 (0,136)	800,09	δ_{N-H}
756 (0,041)	769 (0,076)	793,23	$\nu_{Cr-Osym} (O-Cr-O)$
724 (0,028)	739 (0,016)	778,34	δ_{N-H}
653 (0,022)	652 (0,026)	593,27	δ_{N-C}
565 (0,032)	568 (0,037)	537,55	$\nu_{Cr-Oantisym} (Cr-O-C)$
531 (0,023)	531 (0,009)	481,56	$\nu_{Cr-Oantisym} (Cr-O-H)$

Du **Tableau XVIII**, il ressort que les résultats expérimentaux de l'analyse vibrationnelle du matériau « Kcroxu » sont compatibles avec ceux des **Figures 22** et **30** des matériaux **1** et **2** respectivement. Car tous les signaux apparaissent presque aux mêmes nombres d'ondes pour tous ces trois composés. Cependant, l'exception est notée pour des vibrations caractéristiques chrome-oxygène, à 622, 541 et 482 cm^{-1} pour **1** ; 545, 497 et 463 cm^{-1} pour **2** enfin 537 et 481 cm^{-1} pour « Kcroxu ». De plus, on note également que les résultats des calculs obtenus lorsque le matériau est supposé magnétique sont plus proches de ceux obtenus avec l'expérience.

Ces différentes observations montrent que les ligands sont peu sensibles dans l'apparition des différents signaux vibrationnels, mais jouent un rôle capital dans des vibrations métal-oxygène, donc capables d'influencer le magnétisme de cette classe de matériau.

III.3.5 Étude du comportement électronique de « Kcroxu », **1** et **2** à partir de la mesure de la densité des états

Cette étude est faite sur le matériau « Kcroxu » et sera étendue aux matériaux **1** et **2**. La **Figure 38** présente l'apport électronique des orbitales p des atomes O, N et K et des orbitales d de l'ion Cr^{III} .

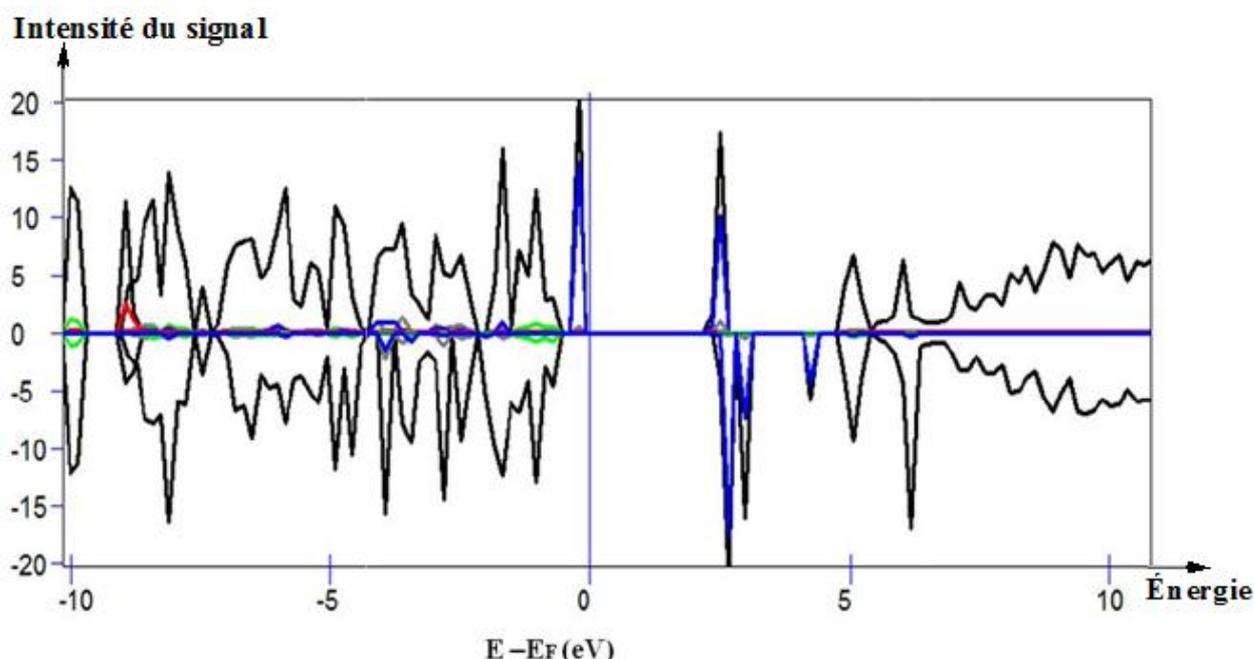


Figure 38 : Densité des états des orbitales p des éléments O, N et K et des orbitales d de l'ion métallique Cr^{III} contenus dans le matériau « Kcroxu »

La courbe de densité électronique totale du matériau est représentée en couleur noire, celles des orbitales p des atomes O en gris, des atomes N en vert, des atomes K en rouge et des orbitales d des ions chrome en bleu. La ligne verticale bleue indique le niveau de Fermi ($E_f = 0$)

eV). L'objectif ici est de déterminer l'énergie de chaque orbitale atomique et de donner une conclusion concernant son apport dans les propriétés semi-conductrices si elles existent dans le matériau étudié.

III.3.5.1 Apport électronique des orbitales atomiques p des atomes d'oxygène, d'azote et potassium dans « Kcroxu »

- ❖ La densité des états des orbitales p de l'atome d'oxygène (**Figure 38** courbe de couleur grise) présente une intensité très faible qui se confond à la ligne horizontale bleue. Ceci montre que l'énergie des orbitales p pour cet atome est nulle ($E_{pO} - E_f = 0$ eV), ainsi les oxygènes contenus dans le matériau « Kcroxu » n'apportent aucune contribution pour ce qui est des propriétés électroniques.
- ❖ Pour ce qui est de l'atome d'azote, la densité des états de ses orbitales p matérialisée par la courbe en vert (**Figure 38**), présente une intensité négligeable au vu des intensités de la densité des états globaux de tous les éléments constituant le matériau (courbe en noire). Cet atome apporte une contribution aux propriétés électroniques du matériau mais négligeable.
- ❖ Pour l'atome de potassium, la densité des états de ses orbitales p de couleur rouge dans la **Figure 38** présente un signal de faible intensité par rapport aux intensités données par la densité totale des états globaux des orbitales atomiques du matériau. D'où l'atome de potassium a un apport électronique mais négligeable par rapport aux propriétés électroniques qui peuvent exister au sein du matériau « Kcroxu ».

III.3.5.2 Apport électronique des orbitales d de l'ion Cr^{III} dans « Kcroxu »

La densité des états des orbitales d de l'ion métallique chrome(III) (courbe de couleur bleue de la **Figure 38**) présente une intensité considérable à la lecture des intensités totales de l'ensemble des mesures des densités des états du matériau « Kcroxu ».

- ❖ Les niveaux d'énergie des orbitales d de l'ion Cr^{III} laissent comprendre que cet ion peut assurer les propriétés électroniques de ce matériau *via* ses électrons célibataires.
- ❖ L'énergie des orbitales d du chrome(III) dans ce matériau est $E_{dCr} = 2,5$ eV soit $E_{dCr} - E_f = 2,5$ eV. Ce résultat montre que le matériau « Kcroxu » présenterait un caractère

semi-conducteur avec une quantité d'énergie de 2,5 eV suffisante pour faire mouvoir des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

- ❖ Ce gap d'énergie minimale du chrome(III) de 2,5 eV ($\bar{\nu}_{Cr} = 20117 \text{ cm}^{-1}$) est en accord avec les mesures expérimentales des transitions électroniques ultraviolette-visibles obtenues. Car cette énergie $\bar{\nu}_{Cr}$ est située entre les transitions électroniques $\bar{\nu}_2' = 17221 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_2' = 580 \text{ nm}$) de plus faible énergie et $\bar{\nu}_1' = 23725 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_1' = 421 \text{ nm}$) de plus forte énergie ($\bar{\nu}_2' < \bar{\nu}_{Cr} < \bar{\nu}_1'$) observées dans le champ ligandaire octaédrique du complexe de chrome(III) du matériau « Kcroxu ».

Les résultats obtenus par calcul des densités des états des orbitales atomiques montrent que le matériau « Kcroxu » a des propriétés électroniques avec une bande d'énergie de 2,5 eV due aux orbitales d du métal central chrome(III). Ces résultats restent en harmonie avec ceux du magnétisme réalisé sur les différentes orbitales atomiques qui renvoient le pouvoir magnétique de ce matériau à l'ion métallique central Cr^{III} et compatibles aussi avec les spectres UV-Vis.

Ces résultats présentés par le matériau « Kcroxu », seraient similaires aux matériaux **1** et **2** qui en sont ses homologues.

III.3.6 Conclusion

Le comportement magnétique et électronique des matériaux « Kcroxu », **1** et **2** a été étudié dans cette partie du travail.

Il ressort d'après les calculs d'énergie que ces matériaux sont stables lorsqu'ils sont supposés avoir des propriétés magnétiques.

Le calcul du moment magnétique a montré que chacun des matériaux a un pouvoir magnétique d'environ $3 \mu_B$ généré par l'ion métallique Cr^{III} , car la contribution de certains atomes est nulle ou voire négligeable pour ceux qui en disposent comme l'oxygène.

L'étude du caractère électronique a montré que chacun de ces matériaux aurait des propriétés électroniques suite à une absorption d'énergie de l'ordre de 2,5 eV due aux orbitales d de l'ion métallique chrome(III).

III.4 Évaluation de l'activité antibactérienne des matériaux 1 et 2

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) en $\mu\text{g/mL}$ ont été déterminées et les résultats sont résumés dans le **Tableau XIX**. La sensibilité des différentes souches bactériennes vis-à-vis des composés étudiés est classée selon la concentration minimale inhibitrice suivant les critères : sensible (+) pour CMI < 125 $\mu\text{g/mL}$, modéré (\pm) pour CMI = 125 $\mu\text{g/mL}$ et résistante (-) pour CMI > 125 $\mu\text{g/mL}$ [153, 189, 190].

Tableau XIX : Valeurs de concentration minimale inhibitrice ($\mu\text{g/mL}$) obtenues pour les composés 1 et 2 et niveau de sensibilité

Composés Bactéries	Composé 1		Composé 2	
	CMI ($\mu\text{g/mL}$)	Niveau de sensibilité	CMI ($\mu\text{g/mL}$)	Niveau de sensibilité
<i>Escherichia coli</i>	31,25	+	31,25	+
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	62,5	+	31,25	+
<i>Salmonella enterica anatum</i>	31,25	+	> 125	-
<i>Salmonella typhi</i>	62,5	+	62,5	+
<i>Shigella flexneri</i>	> 125	-	> 125	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	> 125	-	> 125	-

+ : sensible ; - : résistante

Les résultats de l'évaluation antibactérienne *in vitro* (**Tableau XIX**) ont révélé que quatre des six isolats testés sont sensibles au composé 1 pour les valeurs de CMI égales à 31,25 ou 62,5 $\mu\text{g/mL}$ et les deux restants sont résistants tandis que trois des six isolats testés sont sensibles au composé 2 pour les mêmes valeurs de CMI que ci-dessus et les trois autres sont résistants. Les composés 1 et 2 présentent une activité antibactérienne sur *Escherichia coli*. Une activité similaire a été remarquée dans de nombreux autres composés d'oxalates métalliques notamment le potassium diaquabis(oxalato)cobaltate(II) [50], le bis[4-(diméthylamino)pyridinium] aquabis(oxalato)oxidovanadate(IV) dihydrate [22], le potassium tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate et le sodium bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate [51]. De plus les bactéries *Shigella flexneri* et *Staphylococcus aureus* présentent une résistance aux composés 1 et 2 comme c'est le cas pour le 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate selon la

littérature [142]. Par contre la bactérie *Salmonella enterica anatum* est sensible au composé **1** et au 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate et résistante au composé **2**, ce qui pourrait se justifier par une différence de structure des cations organiques compensant la charge de l'anion complexe *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III). Il s'agit d'une part, des cations pipéridinium et 1,5-naphthyridinium qui se présentent sous forme de cycle à hétéroatome d'azote et d'autre part du triéthylammonium qui forme une chaîne d'amine acyclique ramifiée.

III.5 Étude comparative de quelques sels hybrides (oxalato)métalates de la littérature avec ceux synthétisés dans ce travail

Les travaux antérieurs décrivent des sels hybrides organiques-inorganiques contenant des briques moléculaires $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ou $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) en combinaison avec des cations organiques (OrgH^+) qui proviennent très souvent des anneaux d'amines aromatiques à hétéroatome d'azote (pyridine, imidazole, ainsi que leurs dérivés, etc). Il s'agit dans cette partie du travail de dresser un état de ce qui a été obtenu pour ces sels hybrides en terme de structure, types d'interactions non covalentes, stabilité thermique, activité antibactérienne et de comparer ces résultats avec ceux des matériaux **1** et **2** (dont les briques cationiques organiques impliquées sont des amines aliphatiques cyclique et acyclique) afin de ressortir non seulement les similitudes et les différences constatées, mais aussi la particularité des matériaux **1** et **2** ainsi synthétisés.

III.5.1 Comparaison de structure, types d'interactions non covalentes et stabilité thermique de quelques sels hybrides (oxalato)métalates(III) de la littérature avec ceux synthétisés dans ce travail

La comparaison de structure, types d'interactions non covalentes et stabilité thermique entre les sels hybrides à tectons anioniques (oxalato)métalates(III) avec respectivement pour contre-ions les amines aromatiques hétérocycliques et les amines aliphatiques (cycliques ou acycliques) protonées est présentée dans le **Tableau XX**.

Tableau XX : Comparaison de structure, types d'interactions non covalentes et stabilité thermique entre les sels hybrides à tectons anioniques (oxalato)métalates(III) avec respectivement pour contre-ions les amines aromatiques hétérocycliques et les amines aliphatiques (cycliques ou acycliques) protonées

Complexes	Structure (système cristallin, groupe d'espace)	Existence des couloirs propres aux cations dans la maille élémentaire du complexe	Types d'interactions non covalentes	Stabilité thermique
$(C_3H_5N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ [35]	Monoclinique , $C2/c$	Oui	Liaisons hydrogènes intermoléculaires O–H···O et N–H···O	Jusqu'à 120 °C
$(C_5H_6N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot OC(NH_2)_2$ [37]	Monoclinique , $I2/a$	Non	Liaisons hydrogènes intermoléculaires O–H···O et N–H···O	Jusqu'à 132 °C
$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ [141]	Triclinique, $P-1$	Non	Liaisons hydrogènes intermoléculaires N–H···O et interactions $\pi-\pi$	Jusqu'à 200 °C
$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ [141]	Monoclinique, $C2/c$	Non	Liaisons hydrogènes intermoléculaires O–H···O et N–H···O et interactions $\pi-\pi$	Jusqu'à 70 °C

$(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [142]	Orthorhombique, <i>Pna2₁</i>	Non	Liaisons hydrogènes intermoléculaires O– H···O et N–H···O	Jusqu'à 75 °C
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [173]	Monoclinique, <i>Ia</i>	Non	Liaisons hydrogènes intramoléculaires O– H···O et intermoléculaires N–H···O	Jusqu'à 167 °C
$(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) (Synthétisé dans ce travail)	Orthorhombique, <i>Cmc2₁</i>	Oui	Liaisons hydrogènes intermoléculaires O– H···O et N–H···O	Jusqu'à 90 °C
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) (Synthétisé dans ce travail)	Orthorhombique, <i>Pbcn</i>	Oui	Liaisons hydrogènes intramoléculaires O– H···O et intermoléculaires O–H···O et N–H···O	Jusqu'à 210 °C

De cette étude comparative, il ressort que :

- ❖ l'absence des molécules d'eau de cristallisation dans certains matériaux entraîne une résistance à l'élévation de la température. C'est le cas des matériaux référencés [141], [173] et le composé **2** qui ont des températures de stabilité élevées ;
- ❖ dans les mailles élémentaires des matériaux projetées suivant les axes bien précis, les cations des sels **1** et **2** sont disposés dans les couloirs laissés par la grille réticulaire anionique ;
- ❖ les matériaux **1** et **2** cristallisent chacun dans le système orthorhombique, ce qui n'est pas le cas des autres matériaux à cations à cycle pyridinique qui cristallisent dans divers systèmes ;
- ❖ le réseau cristallin de certains matériaux impliquant les amines aromatiques comme cations est stabilisé par les interactions π - π entre les cycles pyridiniques. Par contre dans celui des matériaux **1** et **2**, on note cette absence d'interactions π - π due au fait que les cations respectifs pipéridinium et triéthylammonium ne possèdent pas de groupe imine.

Un aspect important associé aux matériaux **1** et **2** ressort de cette étude : la présence dans les mailles élémentaires de **1** et **2** construites autour des anions complexes des couloirs inoccupés entre ces couches d'anions, lesquels pouvant abriter en leur sein les cations pipéridinium et triéthylammonium respectivement. Ce qui permettrait donc de générer d'autres matériaux par remplacement de ces cations organiques par des petites espèces chargées telles que les ions hydrogènes (H_3O^+).

III.5.2 Comparaison de l'activité antibactérienne de quelques sels hybrides (oxalato)- métalates de la littérature avec ceux synthétisés (composés 1 et 2)

L'étude de l'activité antibactérienne des sels hybrides (oxalato)métalates est peu fournie car seuls quelques-uns de ces sels ont fait l'objet d'une étude antibactérienne d'après la littérature. Le **Tableau XXI** présente l'étude comparative de l'activité antibactérienne de quelques sels hybrides (oxalato)métalates de la littérature avec ceux synthétisés dans ce travail.

Tableau XXI : Comparaison de l'activité antibactérienne de quelques sels hybrides (oxalato)-métalates de la littérature avec ceux synthétisés (composés **1** et **2**)

Composés Bactéries	Composé 1	Composé 2	(C ₈ H ₆ N ₂)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ - (H ₂ O) ₂].2H ₂ O [142]	(C ₇ H ₁₁ N ₂) ₂ [VO(C ₂ O ₄) ₂ - (H ₂ O)].2H ₂ O [22]
	Niveau de sensibilité			
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	+
<i>Salmonella enterica</i>	+	-	+	
<i>Shigella flexneri</i>	-	-	-	
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-

+ : sensible ; - : résistante

Bien que l'activité n'ait pas été quantifiée par les valeurs de CMI pour être considérée comme une référence de comparaison, les résultats du **Tableau XXI** ont révélé que la bactérie *Escherichia coli* est sensible aux composés **1**, **2**, bis[4-(diméthylamino)pyridinium] aquabis(oxalato)oxidovanadate(IV) dihydrate [**22**] et 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate [**142**] ce qui est plutôt le contraire pour les bactéries *Shigella flexneri* et *Staphylococcus aureus*. Par contre la bactérie *Salmonella enterica anatum* est sensible au composé **1** et au 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate et résistante au composé **2**. L'étude de l'activité antibactérienne du 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate [**142**] a montré que l'association du 1,5-naphthyridine au fragment anionique chrome(III) induit les activités antibactériennes appréciables sur la bactérie *Escherichia coli*, mais plutôt le contraire sur *Shigella flexneri* et *Staphylococcus aureus*. Ce constat pourrait bien justifier le comportement des composés **1** et **2** vis-à-vis de ces souches bactériennes.

Conclusion Générale et Perspectives

Le présent travail avait pour objectif de synthétiser et caractériser de nouvelles architectures structurales de sels hybrides diaquabis(oxalato)chromate(III) de formule générale (OrgH)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot nH₂O (OrgH⁺ = monocation organique d'amine aliphatique ; n \geq 0).

Dans les conditions douces et en milieu aqueux ou éthanol/eau, les réactions de la pipéridine, C₅H₁₁N ou la triéthylamine, (C₂H₅)₃N avec de l'acide oxalique et/ou de l'acide chlorhydrique, dans les proportions stœchiométriques désirées, génèrent in situ (C₅H₁₁NH)₂C₂O₄ ou [(C₂H₅)₃NH]₂C₂O₄ qui réagissent respectivement avec une solution aqueuse de sel de chrome(III) chlorure hexahydrate, pour former deux nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de formules respectives (C₅H₁₀NH₂)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot 4H₂O (**1**) et [(C₂H₅)₃NH][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (**2**). Ces matériaux ont été caractérisés d'un point de vue structural, spectroscopique, thermique, magnétique et électronique ainsi que biologique.

À l'état solide, les composés **1** et **2** se présentent sous forme de monocristaux prismatiques rouge-violacé peu solubles dans l'eau à la température ambiante.

1 cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace non-centrosymétrique *Cmc2₁*. Son unité formulaire est constituée d'un anion monométallique [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻, d'un cation pipéridinium, C₅H₁₁NH⁺, et de quatre molécules d'eau de cristallisation. **2** cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace *Pbcn*. Son unité asymétrique est constituée du tecton anionique [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ et de l'ion triéthylammonium, Et₃NH⁺. Dans la structure cristalline de **2**, les cations triéthylammonium sont désordonnés entre deux orientations possibles avec les taux d'occupation autour de 50 %. Dans **1** et **2**, le métal central Cr^{III} de l'anion complexe se trouve dans un environnement octaédrique légèrement déformé, bischélaté par deux ligands oxalato situés dans le plan équatorial, les positions apicales étant occupées par deux ligands aqua.

L'analyse des structures cristallines de **1** et **2**, en accord avec les résultats des analyses microélémentaires, révèle que la cohésion tridimensionnelle des architectures réticulaires est renforcée par des pontages hydrogènes O–H \cdots O et N–H \cdots O étendus générant ainsi des polymères de coordination moléculaires. Les spectres IR des deux composés sont en cohérence avec la présence des différentes briques chimiques impliquées : le cation pipéridinium, l'anion complexe [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ et les molécules d'eau de cristallisation pour **1** ; le cation triéthylammonium et l'anion complexe [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ pour **2**. Les spectres respectifs UV-Vis de **1** et **2** montrent la présence de deux bandes d'absorption, transitions d-d, autour de 564 et 416 nm qui sont compatibles avec le complexe anionique de chrome(III) dans un environnement octaédrique et la couleur observée des matériaux.

L'analyse thermique montre que les composés sont stables jusqu'à 90 et 210 °C respectivement et leur décomposition conduit à la formation d'un résidu vert de chrome(III) oxyde. Par ailleurs, cette étude confirme la présence des molécules d'eau de cristallisation dans **1** et le caractère anhydre de **2**.

Les matériaux **1** et **2** ont chacun un moment magnétique global $\mu \approx 3 \mu_B$, magnétisme généré entièrement par le cation central Cr^{III} , avec une contribution de $1,0 \mu_B$ par électron célibataire des orbitales d. En outre, ils possèdent chacun des propriétés semi-conductrices avec un gap d'énergie $E_g = 2,5 \text{ eV}$.

L'évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro* indique que les composés **1** et **2** sont actifs sur les bactéries testées lorsque les valeurs de concentration minimale inhibitrice (CMI) sont égales à 31,25 ou 62,5 $\mu\text{g/mL}$, d'où leur effet thérapeutique potentiel.

Ce travail confirme la grande flexibilité de la chimie du chrome(III) avec le ligand oxalato ainsi que les manœuvres de synthèse par auto-assemblage d'anions complexes diaquabis(oxalato)chromate(III) avec divers cations organiques.

Le long du chemin tracé par le présent travail, nos recherches futures pourraient s'ouvrir davantage en envisageant avec sérénité la fabrication des composés dans lesquels les cations organiques respectifs compensant la charge du complexe anionique seraient remplacés par de petites espèces chargées telles que les ions hydronium (H_3O^+). De toute évidence, des structures de cette espèce avec des protons équilibrant la charge négative du complexe anionique s'offrent comme des modèles idéaux dans l'exploration du concept de conduction protonique dans les solides. Il pourrait également être intéressant d'inclure dans l'éventail des matériaux cibles des métaux centraux tels que Al(III), Fe(III), Rh(III), Ru(III), etc, en combinaison avec d'autres briques organiques cationiques. En définitive, il s'avère que les perspectives de recherche à la suite des résultats obtenus dans ce travail sont immenses, et les voies de leur réalisation aussi multiples que diverses. Il reste donc encore ici à s'investir ardemment dans de nombreux défis.

Références bibliographiques

- [1] Brignon J. M. and Gouzy A., "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Chrome et ses composés", INERIS, (2015).
- [2] Nefzaoui A. and Ben Salem H., "Cacti, Biology and Uses", sous la dir. De Park S. Nobel, University of California Press, (2002), P.202.
- [3] Yuksel F., Chumakov Y., Luneau D., The chiral Zn(II)-Na(I) coordination polymer: Synthesis, crystal structure, thermal and optical properties, *Inorg. Chem. Commun.*, (2008), 11, 749-753.
- [4] Wang X. Y., Avendano C. and Dunbar K. R., Molecular magnetic materials based on 4d and 5d transition metals, *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40, 3213-3238.
- [5] Gaspar A. B., Ksenofontov V., Seredyuk M., Gütlich P., Multifunctionality in spin crossover materials, *Coord. Chem. Rev.*, (2005), 249, 2661-2676.
- [6] Coronado E., Aliaga A. F., Mascarós J. R. G., Saiz C. G., García C. J. G., Ferrero E. M., Nuez A. and Romero F. M., Multifunctional molecular materials, *Solid State Sci.*, (2003), 5, 917-924.
- [7] Clemente-Léon M., Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Giménez-Saiz C., Gomez-Garcias C. J., Fabre J. M., Mousdis G. A. and Papavassiliou G. C., Hybrid Molecular Materials Based upon Organic π -Electron Donors and Inorganic Metal Complexes. Conducting Salts of Bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene (BEST) with the Octahedral Anions Hexacyano ferrate(III) and Nitroprusside, *J. Solid State Chem.*, (2002), 168, 616-625.
- [8] Kefi R., Ben Nasr C., Lefebvre F. and Durif A., Hydrothermal synthesis and characterization of a new inorganic-organic hybrid compound AMP[ZnCl₃] (AMP= 2-aminomethylpyridinium), *Inorg. Chim. Acta*, (2005), 358, 4075-4080.
- [9] Lavina S., Negro E., Gliubizzi R., Depaoli G., Pace G. and Di Noto V., New hybrid inorganic-organic complexes based on poly(3-butylthiophene) and titanium tetrachloride: Synthesis, structure and conductivity, *Elect. Chem. Acta*, (2007), 52, 5062-5070.
- [10] Mazeaud A., Dromzee Y. and Thouvenot R., Organic-inorganic hybrids based on polyoxometalates, *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 6152-6158.

- [11] Aghabozorg H., Derikvand Z., Attar J., Gharamaleki. and Yousefi M., Hydroxonium creatinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3\text{O}^2, \text{N}, \text{O}^6$)cobaltate(II) trihydrate, *Acta Cryst.*, (2009), E65, m826-m827.
- [12] Tian-li R., Cheng-jian Y., De-yu F., Guo-xun S. and Xue Z., Bis[1-(ethoxycarbonylmethyl)pyridinium]bis(1,2-dicyanoethene-1,2-dithiolato- $\kappa^2\text{S}, \text{S}'$) nickelate(II), *Acta Cryst.*, (2012). E68, m1151.
- [13] Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C. J., Martinez-Agudo J. M. and Martinez-Ferrero E., Magnetic properties of hybrid molecular materials based on oxalato Complexes, *Polyhedron*, (2003), 22, 2381-2386.
- [14] Alberola A., Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C. J. and Romero F. M., Multifunctionality in hybrid molecular materials: design of ferromagnetic molecular metals and hybrid magnets, *Synthetic Met.*, (2003), 133, 509-513.
- [15] Yan-Fen L., Hubble D. G., Miller R. G., Hou-Yin Z., Wei-Ping P., Sean P. and Bangbo Y., Synthesis and characterization of two novel organic-inorganic hybrid solids from Keggin ions and metal coordination complexes, *Polyhedron*, (2010), 29, 3324-3328.
- [16] Xu N., Xing Y., Liu X., Song D., Ma L. and Sun X., Synthesis, Structure and Photo-luminescent Properties of $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, a New Organically Templated Neodymium(III) Oxalate-sulfate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2009), 635, 558-562.
- [17] Phuengphai P., Youngme S., Mutikainen I., Gamez P. and Reedijk J., Series of related 2D coordination polymers based on [copper(II)-4,4-bpy-carboxylato] building blocks, *Polyhedron*, (2012), 42, 10-17.
- [18] Zhao X., Xiao-Ping Y., Li-Mei C., Zhi-Qiang W., Wen-Jing L., Shan-Tang Y., Ying-Liang L., Hai-Hong M. and Yue-Peng, Two novel 3D microporous heterometallic 3d-4f coordination frameworks with unique (7, 8)-connected topology: Synthesis, crystal structure and magnetic properties, *Inorg. Chem. Commun.*, (2012), 16, 95-99.

- [19] Sun D., Zhang N., Qin-Juan X., Zhan-Hua W., Rong-Bin H. and Lan-Sun Z., Assembly of 1D, 2D and 3D silver(I) coordination polymers with nitrilotriacetate and 2-aminopyrimidyl mixed ligands, *Inorg. Chim. Acta*, (2011), 368, 67-73.
- [20] Schott O., Ferrando-Soria J., Bentama A., Salah-Eddine S., Pasán J., Ruiz-Pérez C., Andruh M., Lloret F. and Julve M., Chromium(III) complexes with 2-(20-pyridyl) imidazole: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta*, (2011), 37, 6358-366.
- [21] Dazem C. L. F., Ndosiri B. N., Nfor E. N., Köferstein R., Shankhari P., Fokwa B. P. T. and Nenwa J., Synthesis, structures, thermal and magnetic properties of two bis(oxalato)cuprate(II) hybrid salts containing pyridinium derivative cations, *J. Mol. Struct.*, (2019), 1-26.
- [22] Sehimi H., Essghaier B., Barea E., Sadfi-Zouaoui N. and Zid M. F., Synthesis, structural study, magnetic susceptibility and antimicrobial activity of the first (μ -oxo)-bis(oxalato)-vanadium(IV) 1D coordination polymer, *J. Mol. Struct.*, (2018), 1-26.
- [23] Smithson R. J., Kilner C. A., Brough A. R. and Halcrow M. A., Iron(II) complexes of (pyrazol-3-yl)pyrazine. Anion-dependent formation of a hydrogen-bonded, chiral nanoporous lattice, *Polyhedron*, (2003), 22, 725-733.
- [24] Muziol T. M., Wrzeszcz G. and Chrzaszcz L., Hydrogen bond and π stacking assisted formation of tris(oxalato)ferrate(III) based crystals of heteronuclear compounds, *Polyhedron*, (2011), 30, 169-177.
- [25] Chérif I., Abdelhak J., Faouzi Zid M. and Driss A., 2-Amino-5-chloro pyridinium *cis*-diaqua-dioxalatochromate(III) sesquihydrate, *Acta Cryst.*, (2012), E68, m824-m825.
- [26] Bélombé M. M., Nenwa J. and Emmerling F., Crystal structure of quinolinium *trans*-diaquabis(oxalato-O,O')chromate(III), $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, *Z. Kristallogr. NCS*, (2009), 224, 239-240.
- [27] Pointillart F., Train C., Grusell M., Villain F., Schmalle H. W., Tallot P., Gredin P., Decurtins S. and Verdaguer M., « Chiral Templating Activity of Tris(bipyridine) ruthenium(III) Cation in the Design of Three-Dimensional(3D) Optically Active Oxalate-Bridged $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cu}_{2x}\text{Ni}_{2(1-x)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ ($0 \leq x \leq 1$;

- bpy = 2,2'-bipyridine): Structural, Optical, and Magnetic Studies », *Chem. Mater.*, (2004), 16, 5, 832-841.
- [28] Grey I. E., Madsen I. C., Sirat K. and Smith P. W., Structure of trans-diaquabis(oxalato)vanadate(III) Complexes: $A[V(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot xH_2O$, $A = Cs$ ($x = 4$) and $A = CH_3NH_3$ ($x = 4.5$), *Acta Cryst.*, (1985), C41, 681-683.
- [29] Djomo E. D., Capet F., Nenwa J., Bélombé M. M. and Foulon M., Crystal structure of 4-(dimethylamino)pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato- κ^2O,O')ferrate(III) hemihydrate, *Acta Cryst.*, (2015), E71, 934-936.
- [30] Chérif I., Abdelhak J., Faouzi Zid M. and Driss A., 4-Aminopyridinium *trans*-diaqua-dioxalatochromate(III) monohydrate, *Acta Cryst.*, (2011), E67, m1648-m1649.
- [31] Chérif I., Faouzi Zid M., El-Ghozzi M. and Avignant D., 3-Aminopyridinium *trans*-diaqua-dioxalatochromate(III), *Acta Cryst.*, (2012), E68, m900-m901.
- [32] Dridi R., Cherni S. N., Faouzi Zid M. and Driss A., 2-Amino-6-methylpyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) monohydrate, *Acta Cryst.*, (2013), E69, m489-m490.
- [33] Nenwa J., Belombé M. M., Ngoune J. and Fokwa B. P. T., 4-(Dimethylamino)pyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O^1,O^2]chromate(III), *Acta Cryst.*, (2010), E66, m1410.
- [34] Nenwa J., Befolo O., Gouet Bebga, Mbarki M. and Fokwa B. P. T., Pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato- κ^2O,O')chromate(III), *Acta Cryst.*, (2012), E68, m1434.
- [35] Chérif I., Abdelhak J., Amami M., Hlil E. K., Faouzi Zid M. and Driss A., A new diaquabis(oxalato)chromate(III) salt: synthesis, crystal structure, thermal behavior and magnetic properties of $(C_3H_5N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, *Q Science Connect*, (2013), 1-10.
- [36] Signé M., Gouet Bebga, Ndassa I. M., Nenwa J. and Mahamadou S., Structure, Electronic and Magnetic Properties of *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2-O,O']chromate(III) Complex anion with potassium, *J. Adv. Chem.*, (2015), 11, 3853-3862.

- [37] Gouet Bebga, Signé M., Nenwa J., Mbarki M. and Fokwa B. P. T., Synthesis, Crystal Structure and Characterization of an Pyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O^1,O^2]chromate(III) urea monosolvate, *Acta Cryst.*, (2013), E69, m567.
- [38] Zhang L., Shen X. and Liang H., 4,4-Bipyridinium bis(oxalato(2-)- κ^2O^1,O^2) cuprate (II): an ion-pair complex, *Acta Cryst.*, (2009), E65, m1276-m1277.
- [39] Kahlenberg V., Wertl W. and Schottenberger H., Structural Investigations and Thermal Behavior of (EMIm)[Cr(C₂O₄)₂].2H₂O [1-Ethyl-3-methylimidazolium Chromium(III) Dioxalate Dihydrate], *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2011), 637, 10, 1371-1377.
- [40] Pajak Z. and Radomski J., Potential barriers for molecular motion in solid triethylammonium halides, *J. Mol. Struct.*, (1982), 81, 283-288.
- [41] Mark J. E., "Physical Properties of Polymer Handbook", Springer, 2^e éd, (2007), p. 294, 1076.
- [42] Speight J. G. and Lange N. A., "Lange's handbook of chemistry", 16^e éd, McGraw-Hill, (2005), p. 2, 289, 1623.
- [43] David R., Lide, "Handbook of chemistry and physics", CRC, 89^e éd, (2008), pp. 9-50, 2736.
- [44] Devi K. P. and Venkatachalam K., Growth, Spectroscopic, Mechanical, Thermal, Antimicrobial and DFT Studies of Piperidinium Hydrogen Oxalate. *J. Mat. Sci: Materials in Electronics*, (2017), 28, 8061-8073.
- [45] Andriamaharavo N. R., Garraffo H. M., Saporito A. A., Daly J. W., Razafindrabe C. R., Andriantsiferana M. and Spande T. F., Roughing It : A Mantellid Poison Frog Shows Greater Alkaloid Diversity in Some Disturbed Habitats, *J. Nat. Prod.*, (2010), 73, 322-330.
- [46] Watson P. S., Jiang B. and Scott B., A diastereoselective synthesis of 2, 4-disubstituted piperidines: scaffolds for drug discovery, *Org. Lett.*, (2010), 2, 23, 3679-3681.

- [47] Kozlov N. G. and Kadetskii A. P., A novel three-component reaction of anilines, formaldehyde and dimedone: simple synthesis of spirosubstituted piperidines, *Tetrahedron Lett.*, (2008), 49, 29-30, 4560-4562.
- [48] Perry D. J., Weltz M. D., Brown A. W., Henderson R. L., Neglia W. J. and Berenberg J. L., Vinblastine, bleomycin and cisplatin for recurrent or metastatic squamous cell carcinoma of the head and neck, *Cancer*, (1982), 50, 2257-2260.
- [49] Soliman A. A., Alajrawy O. I., Attabi F. A., Shaaban M. R. and Linert W., New formamidine ligands and their mixed ligand palladium(II) oxalate complexes: Synthesis, characterization, DFT calculations and in vitro cytotoxicity, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2016), 152, 358-369.
- [50] Ajayashri A. T., Krishnan G. and Viji K., Spectral, Thermal and Antimicrobial Studies of Gamma Irradiated Potassium diaquabis(oxalato)cobaltate(II), *Orient. J. Chem.*, (2017), 33, 1, 371-377.
- [51] Mahmood A. A., Abdulqader A. M., Mahmood S. A., Jafaar M. M. and Anaam M. A., Studying of transition metal complexes containing oxalate ion with antibacterial activity, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, (2015), 6, 9, 855-866.
- [52] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for chromium, *J. EFSA*, (2014), 12, 10, 3845.
- [53] Visinescu D., Sutter J. P., Pérez C. R. and Andruh M., A new synthetic route towards heterotrimetallic complexes. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ trinuclear complex, *Inorg. Chim. Acta*, (2006), 359, 433-440.
- [54] Bérézovsky F., Hajem A. A., Triki S. E., Pala J. S. and Molinié P., Infinite two-dimensional sheet-like array of a 2,2'-bipyrimidine-bis-(oxalato)chromate(III) complex: synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpym})]$, *Inorg. Chim. Acta*, (1999), 284, 8-13.

- [55] Coronado E., Martí-Gastaldo C., Navarro-Moratalla E. and Ribera A., Intercalation of $[M(\text{ox})_3]^{3-}$ (M=Cr, Rh) complexes into $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-LDH}$, *Appl. Clay. Sci.*, (2010), 48, 228-234.
- [56] Hili G. H. and Holman J. S., "Chemistry in context", 2nd edition ELBS, London, (1982), pp. 485-493.
- [57] Maitland J., "Organic Chemistry", W. W Norton and Company, New-york, (1997), p. 1395.
- [58] Marinescu G., Andruh M., Lloret F. and Julve M., Bis(oxalato)chromium(III) complexes: Versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, (2011), 255, 161-185.
- [59] Nenwa J., Njonwouo P. L., Bélombé M. M., Jeanneau E., Mbarki M. and Fokwa B. P. T., A dimeric copper(II) Complex of Oxalato and Oxamide Dioxime Ligands : Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability, and Magnetic Properties, *Z. Naturforsch.*, (2014), 69b, 321-326.
- [60] Keene T. D., Hursthouse M. B. and Price D. J., Poly[methylamine- μ -oxalato-copper(II)], *Acta Cryst.*, (2006). E62, m1373-m1375.
- [61] Coronado E., Galan-Mascaros J. R. and Gastaldo C. M., Synthesis and Characterization of a Soluble Bimetallic Oxalate-Based Bidimensional Magnet : $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_3[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Cr}(\text{ox})_3\}_3]$, *Inorg. Chem.*, (2006), 45, 5, 1882-1884.
- [62] Yan-Tuan L., Cui-Wei Y. and Hua-Shi G., Synthesis and magnetic studies of oxalato-bridged copper(II)-chromium(III)-copper(II) and copper(II)-iron(III)-copper(II) heterotrinnuclear complexes, *Polyhedron*, (2003), 22, 3223-3230.
- [63] Louka F. R. Y., Mautner F. A., Vicente R. and Massoud S. S., μ_2 -oxalato-bridged tricopper(II) complex derived from 1, 4, 8, 12- tetraazacyclopenta decane : Synthesis, structure and magnetic characterization, *Inorg. Chem. Commun.*, (2008), 11, 438-441.
- [64] Coronado E., Galan-Mascaros J. R. and Gastaldo C. M., A neutral 2D oxalate-based soluble magnet assembled by hydrogen bonding interactions, *Inorg. Chim. Acta*, (2008), 361, 4017-4023.

- [65] Min D. and Lee S. W., Terbium-oxalate-pyridinedicarboxylate coordination polymers suggesting the reductive coupling of carbon dioxide (CO₂) to oxalate (C₂O₄)²⁻:Tb₂ (3,5-PDC)₂(H₂O)₄(C₂O₄)·2H₂O and [Tb(2,4-PDC)(H₂O)(C₂O₄)_{0,5}] (PDC = pyridinedicarboxylate), *Inorg. Chem. Commun.*, (2002), 5, 978-983
- [66] Lescouëzec R., Marinescu G., Vaissermann J., Lloret F., Faus J., Andruh M. and Julve M., [Cr(AA)(C₂O₄)₂]⁻ and [Cu(bpca)]⁺ as building blocks in designing new oxalato-bridged Cr^{III}/Cu^{II} compounds [AA = 2,2-bipyridine and 1,10-phenanthroline ; bpca = bis(2-pyridyl carbonyl) amide anion, *Inorg. Chim. Acta*, (2003), 350, 131-142.
- [67] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Nnanga G. E., Mbomekallé I. M., Hey-Hawkins E., Lönnecke P. and Majoumo F., Unusual aquation of Ba²⁺ ions in the solid state: synthesis and X-ray structural and spectroscopic characterization of the novel polymeric complex salt of empirical formula {Ba₆(H₂O)₁₇[Cr(ox)₃]₄}·7H₂O (ox = oxalate dianion), *Dalton Trans.*, (2003), 2117-2118.
- [68] Pointillart F., Train C., Boubekeur K., Gruselle M. and Verdaguer M., Enantioselective self-assembly, crystallographic structure and magnetic properties of the two enantiomers of the optically active canted antiferromagnet [Ru(bpy)₃][Mn₂(ox)₃], *Tetrahedron: Asymmetry*, (2006), 17, 1937-1943.
- [69] Bélombé M. M., Nenwa J., Ngouné J., Alvarez E. and Galindo A., {[Na(μH₂O)Na₂]₂[(C₂O₄)₂Cr(μ-OH)₂Cr(C₂O₄)₂]·H₂O}_n a novel hydrated form, *Acta Cryst.*, (2010), E66, m990-m991.
- [70] Kang J., Pyo S., Yun H. and Do J., Crystal structure of bis[tris(ethylenediamine)cobalt(III)]penta-oxalatocobaltate(II)tetrahydrate [Co(C₂H₈N₂)₃]₂[Co₂(C₂O₄)₅]·H₂O, *Z. Kristallogr. NCS*, (2011), 226, 353-354.
- [71] Shen F. M. and Lush S. F., Poly[hexaaqua(μ₂-oxalato-κ⁴O¹,O²:O^{1'},O^{2'})bis(μ₃-pyridine-2,4-dicarboxylato-κ⁴N,O¹:O^{1'}:O⁴)dicerium(III) monohydrate, *Acta Cryst.*, (2012), E68, m21-m22.
- [72] Ghoshal D., Maji T. K., Zangrando E., Mallah T., Rivière E. and Chaudhuri N. R.,

- 1D/2D coordination polymers of copper(II) having two superexchange pathways: syntheses, crystal structures and magnetic properties, *Inorg. Chim. Acta*, (2004), 357, 1031-1038.
- [73] Zhang Z., Wang F. and Liao S., Tris(ethylenediamine- $\kappa^2\text{N}, \text{N}'$)cobalt(III) aqua tris(oxalato- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$)indate(III), *Acta Cryst.*, (2012), E68, m65-m66.
- [74] Solan Z., Aguiló M., Gleizes A., Faus J., Julve M. and Verdaguer M., coordination modes of the squarate ligand : synthesis, crystal structures of six copper(II) squarate complexes, *Inorg. Chim. Acta*, (1990), 29, 775-778.
- [75] Nontete S. N., Focke W. Z. and Vuorinen E., TGA-FTIR study of the vapors rele triethylamine-acetic acid mixtures, *Therm. Acta*, (2012), 546, 113-119.
- [76] Liu Y. P., Tan Z. C., Di Y. Y., Xing Y. T. and Zhang P., Lattice Potential Energies and Thermochemical Properties of Triethylammonium Halides (Et_3NHX) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$), *J. Chem. Therm.*, (2011), 45, 100-108.
- [77] Yitzhak M., "The Properties of Solvents", England, John Wiley & Sons Ltd, (1999), vol 4, p.4239.
- [78] Speight J. G. and Lange N. A., "Lange's handbook of chemistry", 16^e éd, McGraw-Hill, (2005), p.1623.
- [79] David R., "Lide, Handbook of chemistry and physics", CRC, 89^e éd, (2008), pp. 10-205.
- [80] Szmarad S. and Briner E., Recherches sur l'hydrogénation électrolytique de la pyridine en pipéridine ; différences énergétiques entre hydrogénation et réduction électrolytique, *Helv. Chim. Acta*, (1949), 32, 553-563.
- [81] Milcent R. et Chau F., "Chimie Organique Hétérocyclique : Structure fondamentales, Chimie et Biochimie des principaux composés naturels", EDP Sciences, (2003), p, 846.
- [82] Pelletier G., Constantineau-Forget L. and Charrette A. B., Directed functionalization of 1,2-dihydropyridines: stereoselective synthesis of 2,6-disubstituted piperidines, *Chem. Commun.*, (2014), 52, 6883-6885.
- [83] Rao N. N. and Cha J. K., Concise Synthesis of Alkaloid(-)-205B, *J. Am. Chem. Soc.*, (2015), 1-5.

- [84] Scott B. D. Jarvis and Charrette A. B., Synthesis of Enantiopure Substituted Piperidines via an Aziridinium Ring Expansion, *Org. Lett.*, (2011), 13, 15, 3830-3833.
- [85] Wang G., Mao Y. and Liu L., Diastereoselectively Complementary C-H Functionalization Enables Access to Structurally and Stereochemically Diverse 2,6-Substituted Piperidines, *Org. Lett.*, (2016), 18, 24, 6476-6479.
- [86] Lemonnier G. and Charrette A. B., Grob Fragmentation of 2-Azabicyclo[2.2.2]oct-7-ene: Tool for the Stereoselective Synthesis of Polysubstituted Piperidines, *J. Org. Chem.*, (2012), 77, 13, 5832-5837.
- [87] Seel S., Thaler T., Takatsu K., Zhang C., Zipse H., Straub B. F., Mayer P. and Knochel P., Highly Diastereoselective Arylations of Substituted Piperidines, *J. Am. Chem. Soc.*, (2011), 133, 13, 4774-4777.
- [88] Pardo D. G. and Cossy J., Access to Optically Active 3-Substituted Piperidines by Ring Expansion of Prolinols and Derivatives, *J. Eu. Chem.*, (2014), 20, 16, 4516-4525.
- [89] Barbe G., St-Onge M. and Charrette A. B., Silver Ion Induced Grob Fragmentation of γ -Amino Iodides: Highly Stereoselective Synthesis of Polysubstituted Piperidines, *Chem. Inform.*, (2009), 40, 17.
- [90] Singh A. K., Chawla R., Rai A. and Yadav L. D. S., NHC-catalysed diastereoselective synthesis of multifunctionalised piperidines *via* cascade reaction of enals with azalactones, *Chem. Commun.*, (2012), 48, 3766-3768.
- [91] Lukianova T. J., Kinzhybalov V. and Pietraszko A., Crystal structure of tris(piperidinium) hydrogenosulfate sulfate, *Acta Cryst.*, (2015), E71, 1444-1446.
- [92] Brandt G. A., Nizan S. M. S., Zahari S., Klein-Marcuschamer D., Parthasarathi R., Sun N., Sathitsuksanoh N., Shi J., Stavila V., Tran K., Singh S., Holmes B., Welton T., Simmons B. A. and Hallett J. P., design of low-cost ionic liquids for lignocellulosic biomass pretreatment, *Green. Chem.*, (2015), 17(3), 1728-1734.
- [93] Todd M. J. and Harrison W. T. A., Bis(cycloheptylammonium) hydrogenarsenate monohydrate, *Acta Cryst.*, (2005). E61, m1024-m1026.

- [94] Shahrul M. S. Z., Amin A. T. M., Halim N. M., Rosli F. A., Halim W. I. H., Samsukamal N. A., Sasithran B., Ariffin N. A. Z., Azman H. H., Hassan N. H. and Othman Z. S., Deconstruction of Malaysian Agro-Wastes with Inexpensive and Bifunctional Triethylammonium Hydrogenosulfate Ionic Liquid, *Am. Inst. Phys.*, (2018), 1-5.
- [95] Anderson K. M., Goeta A. E., Martin J. E., Mason S. A., McIntyre G. J., Sansam B. C. R., Wilkinson C. and Steed J. W., Dominance of Charge-Assisted Hydrogen Bonding on Short Contacts and Structures that Crystallize with $Z > 1$, *Cryst. Growth. Des.*, (2011), 11, 4904-4919.
- [96] Mohammadnezhad G. S., Amini M. M., Khavasi H. R. and Ng S. W., Tris (diisopropylammonium) hydrogensulfate sulfate, *Acta Cryst.*, (2008). E64, 1564.
- [97] Ying-Ming X., Gao S. and Ng S. W., Tris(4-hydroxypyridinium) hydrogenosulfate sulfate monohydrate, *Acta Cryst.*, (2009). E65, o3147.
- [98] Emelda A. R., Jayachandramani N. and Ravichandran S., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Study of a New Mannich Base, N-(1-Piperidinobenzyl) benzamide and its Transition Metal(II) Complexes, *J. As. Chem.*, (2008), 20, 4, 2485-2490.
- [99] McKeown P., Brown-Humes J., Davidson M. G., Mahon M. F., Woodman T. J. and Jones M. D., Ligands and complexes based on piperidine and their exploitation of the ring opening polymerisation of rac-lactide, *Dalton Trans.*, (2017), 46, 5048.
- [100] Zhi-Hua T. and Chaojun H., Piperidinium bis(2-oxidobenzoato- κ^2O^1, O^2)borate, *Acta Cryst.*, (2009), E65, o171.
- [101] Gao Y. H., Resorcinol-triethylenediamine (1/1), *Acta Cryst.*, (2011). E67, o2158.
- [102] Hadjadj N., Dems M. A., Merazig H. and Bendjeddou L., Synthesis, structure characterization, photoluminescence properties and TD-DFT calculations for two new borates, *Acta Cryst.*, (2018), 74, 4, 411-414.
- [103] Shockley W., "Electrons and holes in semiconductors : with applications to transistor electronics", van Nostrand New York, (1950).

- [104] Aymen Y., "Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche", Thèse de Doctorat/Ph.D, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Paris-Saclay et Université de Sfax, France, (2016), pp18-22.
- [105] Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", *dey Inc.*, New York, (1986).
- [106] Feynman R. P., Leighton R. B. and Sands M., The feynman lectures on physics, *Am. J. Phys.*, (1965), 33, 750-752.
- [107] Boubekka O., "Synthèse et caractérisations des matériaux hybrides organiques-inorganiques", Thèse de Doctorat/Ph.D, Département de Physique, Faculté des Sciences exactes, Université Mentouri-Constantine, Algérie, (2011), pp 22-24.
- [108] Myers J. K. and Pace C. N., Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins, *J. Biophys.*, (1996), 71, 2033-2039.
- [109] Dodziuk H., "Introduction to Supramolecular Chemistry", *Kluwer Academic Publishers*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, (2002), 363.
- [110] Lehn J. M., "Supramolecular chemistry - Scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices", *Angew. Chem. Int.*, (1998), 27, 89-112.
- [111] Lehn J. M., "Toward self-organization and complex matter", *Science*, (2002), 295, 2400-2403.
- [112] Bacchi A. and Carcelli M., Supramolecular architectures of metal-organic host-guest compounds. *Struct. Chem.*, (2012), 23, 945-954.
- [113] Hosseini M. W., "Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks", *Acc. Chem. Res.*, (2005), 38, 313-323.
- [114] Desiraju G. R., "Supramolecular synthons in crystal engineering: A new organic synthesis", *Angew. Chem. Int.*, (1995), 34, 2311-2327.
- [115] Judeinstein P. and Sanchez C., Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.*, (1996), 511-525.
- [116] Witlicka A., Machura B., Mrozinski J., Kalinska B., Kruszynskic R. and Mateusz P., Effect of N-donor ancillary ligands on structural and magnetic properties of oxalate copper(II)complexes, *New J. Chem.*, (2014), 38, 1611-1626.

- [117] Sanchez C. and Ribot F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, (1994), 18, 1007-1047.
- [118] Sanchez C., Julián B., Belleville P. and Popall M., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, (2005), 15, 3559-3592.
- [119] Sanchez C., Cassaignon S., Chaneac C., Durupthy O., Faustini M., Grosso D., Laberty-Robert C., Nicole L., Portehault D., Ribot F., Rozes L. and Sassoye C., Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials, *Chem. Mater.*, (2014), 26, 221-238.
- [120] Ha K., Bis(1,10-phenanthroline-1-ium) hexabromidoplatinate(IV) dihydrate, *Acta Cryst.*, (2010), E66, m105.
- [121] Mascarós J. R. G. and Coronado E., Molecule-based ferromagnetic conductors: Strategy and design, *C. R. Chimie*, (2008), 11, 1110-1116.
- [122] Derikvand Z., Stoeckli H. and Nemati A., 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium(6-carboxy-4-hydroxypyridine-2-carboxylato- $\kappa^3\text{O}^2, \text{N}, \text{O}^6$)(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3\text{O}^2, \text{N}, \text{O}^6$)zincate(II) 2.35-hydrate: a proton-transfer compound, *Acta Cryst.*, (2012), E68, m31-m32.
- [123] Clemente-Léon M., Coronado E., Primo V., Ribera A. and Soriano-Portillo A., Hybrid Magnetic materials Based formed by ferritin intercalated into a layered double hydroxide, *Solid State Sci.*, (2008), 10, 1807-1813.
- [124] Paredes-García V., Rojas I., Venegas-Yazigi D., Spodine E., Resende J. C., Vaz G. F. and Novak M. A., cis-[Ni(μ -ox)(H₂O)₂]_∞: Metal organic coordination polymer assembly by oxalate ligand: Structural and magnetic characterization, *Polyhedron*, (2011), 30, 3171-3176.
- [125] Marinescu G., Lescouëzec R., Armentano D., De Munno G., Andruh M., Santiago U., Llusar R., Lloret F. and Julve M., [Cr(bpym)(C₂O₄)₂]⁻, in designing heterometallic complex. Crystal structure and magnetic properties of pph₄[Cr(bpym)(C₂O₄)₂]·H₂O and [Ag(bpym)][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O (bpym = 2,2'-bipyrimidine), *Inorg. Chim. Acta*, (2002), 336, 46-54.
- [126] Bailar J. C. and Jones E. M., Trioxalato salts (Trioxalato aluminate, Ferrate, chromate and cobaltate), *Inorg. Synth.*, (1939), 1, 35-38.

- [127] Chygorin E. N., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Omelchenko I. V. and Shishkin O. V., Tris(2,2'-bipyridine- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)cobalt(III) tris(oxalato- $\kappa^2\text{O}1,\text{O}2$)ferrate(III) monohydrate, *Acta Cryst.*, (2012), E68, m233-m234.
- [128] Nenwa J., Gouet Bebga, Djonwouo P. L. and Fokwa B. P. T., Synthesis, X-ray structure and spectroscopic characterization of a non-stoichiometric nanostructured silver salt hosting water-guest molecules : $\{\text{Ag}_{2.3}\text{K}_{0.7}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, *Res. J. Chem. Environ.*, (2012), 16, 4, 111-115.
- [129] Gouet Bebga, Ndassa I. M., Ndong P. R., Missé P. R., and Fokwa B. P. T., Crystal structure of potassium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III) diurea disolvate, $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrKN}_4\text{O}_{10}$, *Kristallogr, NCS*, (2013), 228, 175-176.
- [130] Belombé M. M., Nenwa J., Fokwa B. P. T. and Dronskowsky R., Synthesis, Crystal Structure and Characterization of an Potassium *trans*-diaquabis(oxalato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)chromate(III), *Acta Cryst.*, (2006), E62, m1400-m1402.
- [131] Román P., carmen Guzmán-miralles C. and Luque A., Structure of Dipotassium *trans*-diaquabis(oxalato- O,O')nickelate(II)-Water (1/4), *Acta Cryst.*, (1993), C49, 1336-1339.
- [132] Sun P., Ma F. J. and Liu S. X., Inorganic-organic hybrids constructed of bis(undecatungstogermanate)lanthanates polyoxoanions and oxalate-bridged dinuclear copper complexes and their magnetic properties, *Chinese Sci Bull.*, (2011), 56, 22, 2331-2336.
- [133] Nenwa J., Djomo E. D., Nfor E. N., Djonwouo P. L., Mbarki M. and Fokwa B. P. T., Two novel organic-inorganic hybrid compounds with straight and zigzag chain alignments of Cu(II) centers: Synthesis, crystal structure, spectroscopy, thermal analysis and magnetism, *Polyhedron*, (2015), 99, 26-33.
- [134] Li W., Hong-Peng J., Zhan-Feng J. and Zhang J., A rare ferromagnetic $\mu_{1,1,2}$ -oxalato-bridged Cu(II) complex, *Inorg. Chem. Commun.*, (2008), 11, 591-594.
- [135] Bloomquist D. R., Hansen J. J., Landee C. P., Willett R. D. and Buder R., Structure and Magnetic Properties of Two Two-Dimensional Copper Oxalates: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ and $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, *Inorg. Chem.*, (1981), 20, 3308-3314.

- [136] Vilela R. S., Thiago L. O., Martins F. T., Ellena J. A., Lloret F., Julve M. and Cangussu D., Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the helical oxalate-bridged copper(II) chain $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, *C. R. Chimie*, (2012), 15, 856-865.
- [137] Geiser V., Ramakrishna B., Willet R., Hulsbergen F. and Reedijk J., Crystal Studies and Magnetic Behavior of Pyridiniumbis(oxalato)cuprate(II)-Oxalic Acid and Bis(2-méthylimidazole)copper(II) oxalate, *Inorg. Chem.*, (1987), 26, 3751-3756.
- [138] Caballero A. B., Castillo O., Rodriguez-Diéguez A. and Salas J. M., Bis(7-amino-1,2,4-triazol[1,5-a]-Pyrimidin-4-ium)bis(oxalato- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$)cuprate(II) dihydrate, *Acta Cryst.*, (2011), E67, m1531-m1532.
- [139] Makon Ma Houga N., Capet F., Nenwa J., Gouet Bebga and Foulon M., Crystal structure of tris[4-(dimethylamino)pyridinium]tris(oxalato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)chromate(III) tetrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.*, (2015), E71, 1408-1410.
- [140] Mouchaham G., "Architectures Supramoléculaires à Structures Ouvertes Fondées sur la Liaison Hydrogène : Elaboration, Caractérisation Structurale et Propriétés de Sorption", Thèse de Doctorat/Ph.D, Département de Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie de Coordination, (2012), p362.
- [141] Nguemdzi C. F. N., Capet F., Ngoune 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.*, (2018), 71, 1484-1496.
- [142] Dridi R., Dhieb C., Cherni S. N., Boudjada 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.*, (2017), 1-31.
- [143] Egli A., Greub G., Famh., Suter-Riniker F. et Schrenzel J., "Méthodes pour la détermination des résistances aux antibiotiques", *Forum Médical Suisse*, (2018), 18, 950-956.

- [144] Maalej S. M., Meziou M. R., Rhimi F. M. and Hammami A., Comparaison of disc diffusion, E-test and agar dilution for susceptibility testing of colistin Against Enterobacteriaceae, *Lett. Appl. Microbiol.*, (2011), 53, 5, 51-546.
- [145] Sheldrick G. M., SHELXS-97: Programs for Crystal solution. University of Göttingen, Germany, (2015).
- [146] Sheldrick G. M., SHELXS-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, *Acta Cryst.*, (2015), 71, 3-8.
- [147] CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, (2015).
- [148] Brandenburg K., DIAMOND. Version 4.2.2, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2018).
- [149] Kresse G. and Hafner J., *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid metal amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B*, (1994), 49, 14251.
- [150] Blöchl P. E., Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, (1994), 50, 17953.
- [151] Perdew J. P., Ziesche P. and Eschrig H., Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag, Berlin, (1991), p. 11.
- [152] Vosko S. H., Wilk L. and Nusair M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, (1980), 58, 1200-1211.
- [153] Andrews, « Determination of minimum inhibitory concentrations », *J. Anti. Chemo.*, (2001), 48, 1, 5-16.
- [154] McKeown P., Davidson M. G., Kociok-Köhn G. And Jones M. D., Aluminium salalens vs. salans: "Initiator Design" for the isoselective polymerisation of rac lactide, *Chem. Commun.*, (2016), 52, 10431-10434.
- [155] Ketchemen K. I., lowe S. M., Nyamen L. D., Aboud A. A., Akerman M. P. and Ndifon P. T., Heterocyclic lead(II) thioureato, complexes as single-source precursors for the aerosol assisted chemical vapour deposition of PbS thin films. *Inorg. Chim. Acta*, (2018), 479, 42-48.

- [156] Khan M. D., Akhtar M., Malik M. A., Revaprasadu N. and O'Brien P., New examples of phase control in the preparation of copper sulfide nanoparticles and deposition of thin films by AACVD from bis (piperidinedithiocarbamate) copper(II) complex, *Chem. Select.*, (2018), 3, 2943-2950.
- [157] Gupta R., Sheikh H. N., Kalsotra B. L. and Singh V., Synthesis and characterization of isothiocyanato complexes of dioxotungsten(VI) with mannich base ligands: Precursors for the preparation of pure phase nanosized tungsten(VI) trioxide Dioxotungsten(VI) isothiocyanato complexes with mannich bases: precursors for WO₃, *J. Saud. Chem. Soc.*, (2016), 20, 291-302.
- [158] Chun-Lan Y., μ -Biphenyl-4,4'-dicarboxylato-bis{[2-(piperidin-1-yl)ethanamine] silver(I)} dihydrate, *Acta Cryst.*, (2007), E63, m3147.
- [159] Devi, K. P. and Venkatachalam K., Growth, Spectroscopic, Mechanical Thermal, Antimicrobial and DFT Studies of Piperidinium Hydrogen Oxalate, *J. Mat. Science: Materials in Electronics*, (2017), 28, 8061-8073.
- [160] Singh B. P. and Singh B., Synthesis and magnetic properties of one-dimensional metal oxalate networks as molecular-based magnets, *Bull. Mater. Sci.*, (2000), 23, 1, 11-16.
- [161] Kenfack T. P., Hastürk E., Fröhlich D., Wenger E., Durand P., Ngolui L. J., Lecomte C. and Janiak C., Water Vapor Single-Gas Selectivity via Flexibility of Three Potential Materials for Autonomous Indoor Humidity Control, *Cryst. Growth. Des.*, (2019), 5, 19, 2869-2880.
- [162] Jahro I. S., Onggo D., Ismunandar., Rahayu S. I., Vertelman E. J. M. and Koningsbruggen P. V., Synthesis and Magnetic Properties of a Fe-Mn-Cr Multinuclear Complex with 4-Amino-1,2,4-triazole and Oxalate Ligands, *J. Matematika Dan Dains*, (2006), 11, 3, 95-99.
- [163] Chylewska A., Sikorski A., Dąbrowska A. and Chmurzyński L., Potassium *trans*-diaquabis(oxalato)cobaltate(II) tetrahydrate: synthesis, structure, potentiometric and thermal studies, *Cent. Eur. J. Chem.*, (2013), 11, 8-15.
- [164] Qing-Song Y., Zai-Fu P., Ming-Jin X., Jia-Lin C., Wei-Ping L. and Wen-Zheng X., Crystal structure of diammonium bis(oxalato)palladium(II) dihydrate, (NH₄)₂[Pd(C₂O₄)₂].2H₂O, *Z. Kristallogr. NCS*, (2010), 225, 423-424.

- [165] Narsimhulu M., Raju B., Saritha A., Narayana D. R. and Hussain K. A., A new room-temperature ultraviolet emission material: $K_2[Ni(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$, *Physica B*, (2015), 472, 45-48.
- [166] Sehimi H., Chérif I. and Zid M. F., Crystal structure of bis[4-(dimethylamino)pyridinium]aquabis-(oxalato)oxidovanadate(IV) dihydrate, *Acta Cryst.*, (2016), E72, 1002-1005.
- [167] Nyamen L. D., Pullabhotla V. S. R., Nejo A. A., Ndifon P. and Revaprasadu N., Heterocyclic dithiocarbamates: precursors for shape controlled growth of CdS nanoparticles, *New J. Chem.*, (2011), 35, 1133-1139.
- [168] Kun W. N., McNaughten P. D., Nyamen L. D., Spencer B. F., O'Brien P., Ndifon P. T. and Revaprasadu N., Synthesis of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2S_3$ solid solutions via thermal decomposition of bismuth and antimony piperidinedithiocarbamates, *RSC Adv.*, (2019), 9, 15836-15844.
- [169] León I. L., Etcheverry S. B., Parajón-Costa B. S. and Baran E. J., Bis(oxalato)dioxovanadate vanadate(V) Complexes: Spectroscopic and Biological Activity, *Bio. Trace. Elem. Res.*, (2013), 1-6.
- [170] Raju S. B., Ramachary M., Raghavaiah P. and Hussain K. A., Synthesis, crystal structure and characterization of chiral, three-dimensional anhydrous potassium tris(oxalato)ferrate(III), *Physica B*, (2012), 407, 4208-4213.
- [171] Doring C., Lueck J. F. D. and Jones P. G., Crystal structure of the 1 : 2 adduct of bis(piperidinium) sulfate and 1,3-dimethylthiourea, *Acta Cryst.*, (2017), E73, 651-653.
- [172] Sathya D., Kumaran J. S., Jayachandramani N. and Emelda A. R., Transition Metal Complexes of N-(1-Piperidinosalicylyl) acetamide and their Biological Activity, *Res. J. Phar. Bio. Chem. Sci.*, (2012), 905.
- [173] Nenwa J., Gouet Bebga, Signé M., Bélombé M. M., Mbarki M. and Fokwa B. P. T., Synthesis, Crystal Structure and Characterization of an 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato- κ^2O^1, O^2)chromate(III), *Acta Cryst.*, (2012), E68, m1325-m1326.

- [174] Sun L., Li G. Z., Xu M. H., Li X. J., Li J. R. and Deng H., Self-Assembly of 1D, 2D, and 3D Lanthanide-Metal Coordination Polymers Based on a 2-(Pyridin-4-yl)-4,5-imidazoledicarboxylate Linker: Synthesis, Structures, and Luminescence, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2012), 2012, 1764-1772.
- [175] Yan L., Liu W., Li C., Wang Y., Ma L. and Dong Q., Hydrogen Bonded Supramolecular Framework in Inorganic-Organic Hybrid Compounds : Syntheses, Structures, and Photoluminescent Properties, *J. Mol. Struct.*, (2013), 1035, 240-246.
- [176] Veysel T. Y., Senel E. and Canan Kazak., Copper(II)-malonato coordination frameworks with ethanolanmonium cations. Synthesis, spectral, thermal and structural characterization of trans-[Cu(mal)₂(meaH)₂] and {(deaH)₂[Cu(μ-mal)₂]·H₂O}_∞ (meaH = monoethanolanmonium, deaH = diethanolanmonium and mal = malonate), *Solid State Sci.*, (2004), 6, 859-866.
- [177] Hafaiiedh N., Toumi A. and Bouanz M., Dynamic viscosity study of binary mixtures triethylamine + water at temperatures ranging from (283.15 to 291.35 K), *J. Chem. Eng. Data*, (2009), 54, 2195-2199.
- [178] Orzechowski K., Pajdowska M., Czarnecki M. and Kaatze U., Complexation and proton transfer in the binary system propionic acid-triethylamine, evidence from the composition dependencies of mixture properties, *J. Mol. Liq.*, (2007), 133, 11-16.
- [179] Hyskens P., Felix N., Janssens A., Van den Broeck F. and Kapuku F., Influence of the dielectric constant on the viscosity and on the formation of conducting ions in binary carboxylic acid triethylamine mixtures, *J. Phys. Chem.*, (1980), 84, 1387-1393.
- [180] Karlsson S., Päivärinta J., Friman R., Poso A., Hotokka M. and Backlund S., Characterization of the phase behavior and complexation in heptanoic acid Heptylamine amime-water system, *J. Phys. Chem.*, (2001), 105, 7944-7949.
- [181] Orzechowski K., Pajdowska M., Przybylski J., Gliński J. and Kolodziej H. A., Dielectric, acaustic, desimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine + propionic acid system, *Phys. Chem.*, (2000), 2, 4676-4681.

- [182] Orzechowski K., Pajdowska M., Fuchs K. and Kaatze U., Complex formation in Binary propionic acid-triethylamine mixtures: A dielectric relaxation and titration study, *J. Chem. Phys.*, (2003), 119, 8558-8566.
- [183] Karlsson S., Backlund S. and Friman R., Complexation in the heptanoic acid heptylamine system, *Colloid. Polym. Sci.*, (2000), 278, 8-14.
- [184] Burneau A., Génin F. and Quilès F., Ab initio study of the vibrational properties of acetic acid monomers and dimers, *Chem. Phys.*, (2000), 2, 5020-5029.
- [185] Shmukler L. E., Gruzdev M. S., Kudryakova N. O., Fadeeva Y. A., Kolker A. M. and Safonova L. P., Thermal behavior and electrochemistry of protic ionic liquids based on triethylamine with different acids. *RSC Adv.*, (2016), 6, 111, 9664-9671.
- [186] Kahlenberg V., Wertl W., Kremenovic A., Schuster P. and Schottenberger H., structural Investigations and Thermal Behavior of $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2008), 634, 921-926.
- [187] Bar A. K., Kalita P., Sutter J. P. and Chandrasekhar V., Pentagonal-Bipyramid Ln(III) Complexes Exhibiting Single-Ion-Magnet Behavior: A Rational Synthetic Approach for a Rigid Equatorial Plane, *Inorg. Chem.*, (2018), 57, 2398-2401.
- [188] Yu X., Zhang H., Cao Y., Hu Z., Chen Y. and Wang Z., Two novel 3-D bismuth oxalates with organic amines protruding in channels, *J. Solid State Chem.*, (2006), 179, 3095-3100.
- [189] Diene S. M., Abat C., Rolain J. M. and Raoult D., How artificial is the antibiotic resistance definition. *Lancet Infectious Diseases*, (2017), 17, 7, 690.
- [190] Kuete V. and Efferth T., Cameroonian Medicinal Plants: Pharmacology and Derived Natural Products. *Frontiers in Pharmacology*, (2010), 1, 1-19.

ANNEXES :
Autres données cristallographiques

ANNEXE 1 :

**Autres données cristallographiques de
(C₅H₁₀NH₂)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·4H₂O (1)**

Tableau XXII : Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropes (Å²) dans **1**

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Cr1	0,500000	0,45595(4)	0,56059(2)	0,02122(9)
O1	0,67319(18)	0,42403(17)	0,62128(6)	0,0299(3)
O2	0,68459(18)	0,35634(17)	0,71090(6)	0,0352(3)
O3	0,32698(19)	0,48794(18)	0,49953(6)	0,0301(3)
O4	0,3154(2)	0,55685(17)	0,41007(6)	0,0366(4)
O1W	0,500000	0,0821(3)	0,62111(13)	0,0490(6)
O2W	0,000000	0,6973(3)	0,43633(11)	0,0455(5)
O3W	0,500000	-0,2846(3)	0,68415(11)	0,0452(5)
O4W	0,500000	0,8301(3)	0,49823(13)	0,0474(6)
O5W	0,500000	0,2666(2)	0,54244(10)	0,0513(7)
O6W	0,500000	0,6457(2)	0,57878(11)	0,0511(7)
C1	0,6036(2)	0,38909(19)	0,66844(7)	0,0243(3)
C2	0,3967(2)	0,52381(19)	0,45245(7)	0,0256(3)
N1	0,500000	0,7160(2)	0,32042(9)	0,0300(4)
C3	0,6656(3)	0,7961(2)	0,32942(9)	0,0372(4)
C4	0,6662(3)	0,9161(2)	0,29038(11)	0,0393(4)
C5	0,500000	0,9995(3)	0,29883(12)	0,0381(6)
H1	0,500003	0,647499	0,344027	0,036*
H2	0,499997	0,684079	0,285518	0,036*
H3A	0,769792	0,741681	0,322041	0,045*
H3B	0,670965	0,825524	0,368227	0,045*
H1W	0,396(3)	0,034(3)	0,6236(17)	0,071*
H3W	0,097(4)	0,650(3)	0,4271(15)	0,071*

Tableau XXIII : Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement isotopiques équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U_{ij} dans **1**

Atome	x	y	z	U(eq)
Cr	5000	5448(1)	5597(1)	8(1)
O(2)	3139(1)	4426(1)	4083(1)	14(1)
O(4)	6859(1)	6460(1)	7109(1)	13(1)
O(3)	6749(1)	5774(1)	6207(1)	12(1)
O(1)	3251(1)	5122(1)	4983(1)	12(1)
O(5W)	5000	7371(1)	5414(1)	23(1)
C(2)	6038(1)	6129(1)	6682(1)	10(1)
C(1)	3958(1)	4763(1)	4511(1)	10(1)
O(6W)	5000	3519(1)	5780(1)	22(1)
O(2W)	5000	2879(1)	6842(1)	17(1)
O(4W)	5000	1694(1)	4965(1)	17(1)
O(3W)	5000	9200(1)	6215(1)	17(1)
O(1W)	5000	8007(1)	4348(1)	17(1)
N(1)	5000	2833(1)	3195(1)	11(1)
C(3)	6676(2)	2022(1)	3285(1)	14(1)
C(4)	6686(2)	808(1)	2894(1)	14(1)
C(5)	5000	45(2)	2981(1)	13(1)

Tableau XXIV : Paramètres de déplacement anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Le facteur exponentiel de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a \times b \times U_{12}]$ dans **1**

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cr	9(1)	9(1)	6(1)	-1(1)	0	0
O(2)	13(1)	19(1)	9(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
O(4)	13(1)	18(1)	8(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
O(3)	10(1)	18(1)	9(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
O(1)	10(1)	18(1)	9(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
O(5W)	47(1)	10(1)	11(1)	-1(1)	0	0
C(2)	10(1)	11(1)	9(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	10(1)	11(1)	8(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
O(6W)	46(1)	11(1)	9(1)	-1(1)	0	0
O(2W)	14(1)	21(1)	16(1)	4(1)	0	0
O(4W)	14(1)	15(1)	22(1)	-5(1)	0	0
O(3W)	13(1)	16(1)	22(1)	-6(1)	0	0
O(1W)	14(1)	21(1)	15(1)	4(1)	0	0
N(1)	16(1)	9(1)	9(1)	0(1)	0	0
C(3)	14(1)	13(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(4)	15(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(5)	17(1)	10(1)	13(1)	0(1)	0	0

Tableau XXV : Angles de torsion (°) dans **1**

A-B-C-D	Angle (°)
Cr-O(3)-C(2)-O(4)	-175,37(9)
Cr-O(3)-C(2)-C(2)#1	3,91(8)
Cr-O(1)-C(1)-O(2)	175,14(9)
Cr-O(1)-C(1)-C(1)#1	-4,21(8)
C(3)#1-N(1)-C(3)-C(4)	57,42(15)
N(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-56,31(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(4)#1	56,35(15)

#1 -x+1,y, z

ANNEXE 2 :
Autres données cristallographiques de
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)

Tableau XXVI : Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropes (Å²) dans **2**

Atome	x	y	z	<i>U</i>_{iso}*/<i>U</i>_{eq}	Occ. (<1)
Cr1	0,500000	0,500000	0,500000	0,02208(12)	
O1	0,66178 (8)	0,5559 (13)	0,53768 (5)	0,0291(2)	
O2	0,85498(12)	0,51705(15)	0,50785(7)	0,0388(3)	
O3	0,77776(9)	0,30811(14)	0,38710(6)	0,0375(3)	
O4	0,59178(8)	0,38461(12)	0,41890(5)	0,0286(2)	
O1W	0,50235(8)	0,27723(14)	0,56081(6)	0,0295(2)	
C5	0,74774(15)	0,49476(15)	0,49731(7)	0,0259(3)	
C6	0,70575(11)	0,38504(16)	0,42804(7)	0,0260(3)	
C3	0,5000	0,5456(5)	0,2500	0,0747(13)	
N1	0,4753(3)	0,2240(4)	0,22466(15)	0,0367(5)	0,50
C4	0,4384(4)	0,3743(5)	0,2675(2)	0,0481(8)	0,50
C2	0,6588(3)	0,0191(4)	0,20971(17)	0,0993(12)	0,50
H2C	0,6507	-0,0759	0,2453	0,149*	
H2B	0,6959	0,1175	0,2345	0,149*	
H2A	0,7074	-0,0180	0,1676	0,149*	
C1A	0,5278(5)	0,0759(6)	0,1789(2)	0,0489	0,53(12)
C1B	0,5745(5)	0,1648(8)	0,1997(2)	0,0481(17)	0,47(12)
H1WA	0,445(2)	0,242(3)	0,5684(14)	0,072*	
H1WB	0,542(2)	0,202(3)	0,5452(13)	0,072*	
H1	0,421(4)	0,271(6)	0,198(2)	0,058*	

Tableau XXVII : Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement isotopiques équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U_{ij} dans **2**

Atomes	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	5000	5000	5000	22(1)
O(1)	6618(1)	5558(1)	5378(1)	29(1)
O(2)	8550(1)	5171(2)	5079(1)	39(1)
O(3)	7778(1)	3081(1)	3871(1)	38(1)
O(4)	5918(1)	3846(1)	4189(1)	29(1)
O(1W)	5023(1)	2772(1)	5608(1)	30(1)
C(5)	7477(2)	4948(2)	4973(1)	26(1)
C(6)	7058(1)	3850(2)	4280(1)	26(1)
C(3)	5000	5456(5)	2500	75(1)
C(2)	6588(3)	191(4)	2097(2)	99(1)
N(1)	4753(3)	2240(4)	2247(2)	37(1)
C(4)	4384(4)	3743(5)	2675(2)	48(1)
C(1A)	5278(5)	759(6)	1789(2)	49(1)
C(1B)	5745(5)	1648(8)	1997(2)	48(2)

Tableau XXVIII : Paramètres de déplacement anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Le facteur exponentiel de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a \times b \times U^{12}]$ dans **2**

Atomes	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cr(1)	19(1)	24(1)	24(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
O(1)	24(1)	32(1)	31(1)	-7(1)	-5(1)	-2(1)
O(2)	22(1)	39(1)	55(1)	-2(1)	-6(1)	-2(1)
O(3)	34(1)	44(1)	36(1)	-4(1)	7(1)	6(1)
O(4)	26(1)	33(1)	27(1)	-6(1)	-3(1)	1(1)
O(1W)	25(1)	28(1)	36(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(5)	23(1)	23(1)	31(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
C(6)	25(1)	26(1)	27(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(3)	130(4)	40(2)	55(2)	0	-12(2)	0
C(2)	124(3)	109(2)	65(2)	-3(1)	-11(2)	72(2)
N(1)	46(1)	40(1)	24(1)	-2(1)	-7(1)	3(1)
C(4)	60(2)	48(2)	36(2)	1(1)	1(2)	9(2)
C(1A)	64(2)	47(2)	36(2)	-4(2)	-6(2)	11(2)
C(1B)	56(3)	62(3)	27(2)	2(2)	-3(2)	13(2)

Tableau XXIX : Angles de torsion (°) dans **2**

A-B-C-D	Angle (°)	A-B-C-D	Angle (°)
Cr1-O1-C5-O2	177,4 (2)	C4 ⁱⁱ -C3-C4-N1 ⁱⁱ	22,3 (3)
Cr1-O1-C5-C6	-1,5 (2)	C4 ⁱⁱ -C3-C4-C1B	45,6 (11)
Cr1-O4-C6-O3	174,1 (2)	C1B ⁱⁱ -N1-C1B-N1 ⁱⁱ	49,9 (12)
Cr1-O4-C6-C5	-6,1 (2)	C4-N1-C1B-N1 ⁱⁱ	-81,9 (5)
O2-C5-C6-O3	5,8 (3)	C4 ⁱⁱ -N1-C1B-N1 ⁱⁱ	-34,7 (7)
O1-C5-C6-O3	-175,1 (2)	N1 ⁱⁱ -N1-C1B-C2	-146,0 (11)
O2-C5-C6-O4	-173,9 (2)	C1B ⁱⁱ -N1-C1B-C2	-96,1 (6)
O1-C5-C6-O4	5,1 (3)	C4-N1-C1B-C2	132,1 (10)
C1B ⁱⁱ -N1-C4-N1 ⁱⁱ	-55,1 (8)	C4 ⁱⁱ -N1-C1B-C2	179,3 (8)
C4 ⁱⁱ -N1-C4-N1 ⁱⁱ	-70,1 (7)	N1 ⁱⁱ -N1-C1B-C4	81,9 (5)
C1B-N1-C4-N1 ⁱⁱ	59,4 (6)	C1B ⁱⁱ -N1-C1B-C4	131,8 (10)
N1 ⁱⁱ -N1-C4-C4 ⁱⁱ	70,1 (7)	C4 ⁱⁱ -N1-C1B-C4	47,2 (8)
C1B ⁱⁱ -N1-C4-C4 ⁱⁱ	15,1 (9)	N1-C4-C1B-N1 ⁱⁱ	53,3 (5)
C1B-N1-C4-C4 ⁱⁱ	129,6 (7)	C4 ⁱⁱ -C4-C1B-N1 ⁱⁱ	9,3 (6)
N1 ⁱⁱ -N1-C4-C3	94,4 (7)	C3-C4-C1B-N1 ⁱⁱ	-30,1 (13)
C1B ⁱⁱ -N1-C4-C3	39,3 (10)	N1-C4-C1B-C2	-82,2 (9)
C4 ⁱⁱ -N1-C4-C3	24,2 (3)	N1 ⁱⁱ -C4-C1B-C2	-135,5 (10)
C1B-N1-C4-C3	153,8 (7)	C4 ⁱⁱ -C4-C1B-C2	-126,2 (10)
N1 ⁱⁱ -N1-C4-C1B	-59,4 (6)	C3-C4-C1B-C2	-165,6 (10)
C1B ⁱⁱ -N1-C4-C1B	-114,5 (8)	N1 ⁱⁱ -C4-C1B-N1	-53,3 (5)
C4 ⁱⁱ -N1-C4-C1B	-129,6 (7)	C4 ⁱⁱ -C4-C1B-N1	-44,0 (6)
C4 ⁱⁱ -C3-C4-N1	-24,6 (3)	C3-C4-C1B-N1	-83,3 (13)

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

Publications issues de la thèse

Publication N° 1

Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of an Organic-Inorganic Hybrid Salt Involving *Trans*-Diaquabis(oxalato- $\kappa^2 O^1, O^2$)chromate(III) Complex Anion with Piperidinium as Counter Cation

Pierre R. Ndong¹, Martin Signé¹, Patrice T. Kenfack^{2*}, Yves A. Mbiangué³, Gouet Bebga^{4*}, Emmanuel Wenger⁵

¹Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, Yaounde, Cameroon

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Dschang, Dschang, Cameroon

³Department of Chemistry, Higher Teachers' Training College, University of Maroua, Maroua, Cameroon

⁴Department of Chemistry, Higher Teachers' Training College, University of Yaounde I, Yaounde, Cameroon

⁵CRM2, Université de Lorraine, CNRS, Nancy, France

Email: *pakenfack@gmail.com, *gouetbeb@yahoo.fr

How to cite this paper: Ndong, P.R., Signé, M., Kenfack, P.T., Mbiangué, Y.A., Bebga, G. and Wenger, E. (2020) Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of an Organic-Inorganic Hybrid Salt Involving *Trans*-Diaquabis(oxalato- $\kappa^2 O^1, O^2$)chromate(III) Complex Anion with Piperidinium as Counter Cation. *Crystal Structure Theory and Applications*, 9, 36-47.

<https://doi.org/10.4236/csta.2020.92004>

Received: March 26, 2020

Accepted: May 25, 2020

Published: May 28, 2020

Copyright © 2020 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A new organic-inorganic hybrid salt piperidinium *trans*-diaquabis(oxalato)-chromate(III) tetrahydrate, $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (**1**), has been synthesized in water and characterized by FTIR and UV-Vis spectroscopies, elemental and thermal analyses and by single-crystal X-ray diffraction. **1** crystallizes in the orthorhombic non-centrosymmetric space group $Cmc2_1$ with the unit cell parameters $a = 7.4329(3)$, $b = 9.9356(5)$, $c = 23.6756(11)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1748.45(14)$ Å³ and $Z = 4$. The structure of **1** consists of $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ mononuclear anions, piperidinium cations and uncoordinated water molecules. The Cr^{III} ion in the complex $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ is coordinated in a slightly distorted octahedral environment by four O atoms from two chelating oxalate dianions in the equatorial plane, and two O atoms from *trans*-coordinated water molecules occupying the apical positions. In the crystal, N-H...O and O-H...O hydrogen bond interactions connect the components into a 3-D framework. The IR spectrum of **1** is consistent with the presence of the various molecular building constituents, namely oxalato and aqua ligands, piperidinium cations and solvent water molecules. The UV-Vis spectrum shows two absorption bands around 564 and 416 nm which are

compatible with an anionic chromium(III) complex in an octahedral environment. Thermal analysis shows a three-step decomposition of **1**, leading to formation of a metal oxide residue.

Keywords

Hybrid Salt, Diaquabis(oxalato)chromate(III) Complex, Crystal Structure, Layered Structure, Spectroscopy, Thermal Analysis

1. Introduction

A great interest has been paid to the synthesis of novel organic-inorganic hybrid salt due to their structural diversity [1] and potential applications in gas storage [2], ion exchange and catalysis [3], photoluminescence [4] [5] and magnetism [6]. In this respect, the diaquabis(oxalato)metalate(III) complex anions, $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, have been extensively used as building blocks for the generation of multifunctional materials formed by two distinct molecular networks, each furnishing a particular structural and physical property [7] [8] [9] [10]. Among the organic cations involved in these hybrid salts, the use of pyridinium cations and their derivatives to build supramolecular architectures has become an extremely active field of investigation around the world [7] [9] [11]-[16]. Furthermore, complexes involving piperidinium cations or their derivatives are known to be useful in the fields of medicine, bioinorganic chemistry and catalysis [17] [18] [19]. These cations obtained via protonation of the imine group of such organic molecules have the ability to self-assemble through the charge-assisted hydrogen bonds.

In continuation of the systematic search for other members of this family of materials, herein we report the synthesis, characterization and thermal analysis of a new organic-inorganic hybrid salt, piperidinium *trans*-diaquabis(oxalato- κ^2O^1,O^2)chromate(III) tetrahydrate, $(C_5H_{10}NH_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (**1**). Two aspects of focal relevance are associated with **1**: a) its framework is non-centrosymmetric; b) the number of solvent water molecules per formula unit seems to be the highest obtained so far for this family of bis(oxalato)metalate(III) salts.

2. Experimental

2.1. Materials and Physical Measurements

Reagents were obtained from Prolabo (oxalic acid and piperidine) and Riedel-de Haën (chromium(III) chloride hexahydrate) and used as such without further purification. Elemental analyses were performed using a Thermo Scientific FLASH 2000 Analyzer. The FTIR spectrum was performed with an Alpha-P spectrophotometer in the range 4000 - 400 cm^{-1} using KBr pallets. The UV-Vis spectrum was recorded on an Aqualytic spectrophotometer in water solution in the range 200 - 800 nm. Thermogravimetric (TG) analysis was investigated on a Mett-

ler-Toledo TGA/DSC Thermogravimetric Analyser with a heating rate of 10 °C/min in flowing air. Single-crystal X-ray measurements were performed using the Agilent SuperNova diffractometer ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

2.2. Synthesis of $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Chromium(III) trichloride hexahydrate, $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 mmol ; 1.6 g) was dissolved in 40 mL of water : solution A. Commercial piperidine $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ (6 mmol ; 0.43 g) and oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12 mmol ; 1.52 g) were dissolved in 30 mL of water (solution B) and added dropwise in solution A. The mixture was stirred at room temperature for 5 h, then filtered and the filtrate was left to stand in the hood at room temperature. After two weeks, violet crystals suitable for X-ray structure determination were harvested. Yield: 71% based on $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Anal. Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{NCrO}_{14}$ ($422.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 25.60; H, 5.73; N, 3.32%. Found: C, 25.23; H, 5.68; N, 3.32%. FTIR (KBr disk, cm^{-1}): 3502, 3393, 3135, 2960, 1705, 1400, 1261, 903, 622, 482. UV-Vis (H_2O solution, nm): 416, 564.

2.3. Crystal Structure Determination and Refinement

A suitable single crystal of the material was selected and mounted on a glass fiber. Diffraction data were obtained at 100 K on a Rigaku Oxford Diffraction SuperNova diffractometer with Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The X-ray intensities were corrected using numerical absorption correction based on Gaussian integration over a multifaceted crystal model [20]. The crystal structure was solved by direct method of SHELXT-2014 [21] and refined by full-matrix least-square techniques on F^2 using the SHELXL-2018 program package [22]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were added in idealized geometrical positions for the organic cations. The positions of hydrogen atoms from the water molecules were assigned from the electron density map generated by Fourier difference and they were refined freely apart from the hydrogen atoms of O5W for which a restraint (O-H bond length of $(0.9 \pm 0.020) \text{ \AA}$) was used. They were included as riding atoms with isotopic displacement parameters ADPs ($U_{iso}H = 1.2U_{eq}C = 1.2U_{eq}N = 1.2U_{eq}O_w$). DIAMOND program [23] was used to deal with the processed crystallographic data and artwork representations. Details of the structure determination and final refinements are summarized in **Table 1** and selected bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) around the central chromium (III) ion are listed in **Table 2**.

3. Results and Discussion

3.1. Formation of $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

The combination of piperidine ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$) with oxalic acid in aqueous medium generates in situ $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$ which reacts with an aqueous solution of $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This reaction affords, by slow evaporation of the resulting solution at room temperature after two weeks, the title compound $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) as violet prismatic crystals. **1** is thermally stable up to 90 °C.

Table 1. Crystal data and structure refinement details for **1**.

CCDC N°	1,988,875
Empirical formula	C ₉ H ₂₄ NCrO ₁₄
Formula weight	422.29
Temperature (K)	100 (1)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Cmc</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	7.4329 (3)
<i>b</i> (Å)	9.9356 (5)
<i>c</i> (Å)	23.6756 (1)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
Volume (Å ³)	1748.5 (1)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	4, 1/2
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.726
<i>F</i> (000)	884
Crystal size (mm)	0.21 × 0.17 × 0.15
Theta range for data collection (°)	3.4 - 37.7
Index ranges	-12 < <i>h</i> < 12, -16 < <i>k</i> < 17, -39 < <i>l</i> < 40
Total reflections	25774
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	4831(0.025)
Refinement method	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	4831/2/153
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.06
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 sigma (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0220, <i>wR</i> ₂ = 0.0571
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0228, <i>wR</i> ₂ = 0.0578
Δρ _{max} and Δρ _{min} (e/Å ³)	0.31 and -0.81
Flack parameter	0.00 (4)

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

Selected bond lengths (Å)			
Cr1-O1	1.9754 (8)	Cr1-O3i	1.9701 (8)
Cr1-O1i	1.9755 (8)	Cr1-O5W	1.9589 (1)
Cr1-O3	1.9701 (8)	Cr1-O6W	1.9653 (1)
Selected bond angles (°)			
O1-Cr-O1 ⁱ	82.32 (5)	O5W-Cr-O3	90.07 (4)

Continued

O3 ⁱ -Cr1-O1	97.56 (3)	O5W-Cr1-O3 ⁱ	90.07 (4)
O3-Cr1-O1 ⁱ	97.56 (3)	O6W-Cr1-O1	90.12 (4)
O3-Cr1-O1	179.87 (4)	O6W-Cr1-O1 ⁱ	90.12 (4)
O3 ⁱ -Cr1-O1 ⁱ	179.87 (4)	O6W-Cr1-O3	89.92 (4)
O3-Cr1-O3 ⁱ	82.57 (5)	O6W-Cr1-O3 ⁱ	89.92 (4)
O5W-Cr1-O1	89.89 (4)	O5W-Cr-O6W	179.99 (7)
O5W-Cr1-O1 ⁱ	89.89 (4)		

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

3.2. Infrared Spectrum of 1

The FTIR spectrum of **1** (Figure 1) exhibits a weak absorption band centered at 3502 cm^{-1} attributed to $\nu_{\text{N-H}}$ of piperidinium cations. The sharp bands observed at 3393 cm^{-1} and 3135 cm^{-1} can be assigned to the well-known $\nu_{\text{O-H}}$ vibrations of the H_2O molecules of crystallization involved in hydrogen bonding and the H_2O ligands that are coordinated to the Cr^{III} sites respectively [24] [25]. The stretching vibration band of C-H ($\nu_{\text{C-H}}$) is situated at 2960 cm^{-1} . The strong band appearing at 1705 cm^{-1} corresponds to $\nu_{\text{C=O}}$ [26] and the medium-size band at 1400 cm^{-1} can be assigned to the symmetric stretching absorption of the carboxylate groups of the oxalato ligand [26]. Strong to medium well-resolved bands appear at 1261 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 1181 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$), 1081 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$) [27] [28]. The pattern of the $\delta_{\text{O-C=O}}$ vibrations range of $944 - 875\text{ cm}^{-1}$ supports the presence of chelating oxalate dianions in the structure of **1**. Medium to weak bands observed in the region $622 - 482\text{ cm}^{-1}$ may be attributed to vibrations $\nu_{\text{Cr-O}}$ within the coordination spheres around the metallic centers ions. These results are consistent with the presence of $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+$ cation, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex anion, and H_2O molecules of crystallization in **1**.

3.3. UV-Vis Spectrum of 1

The electronic absorption spectrum of **1** (Figure 2) reveals two absorption bands at 416 nm (24038 cm^{-1}) and 564 nm (17730 cm^{-1}) corresponding respectively to $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ and $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ ($d-d$) transitions within the octahedral $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ anionic complex of **1** [8] [24] [29]. Obviously, the present electronic absorption spectrum is virtually superimposable with that reported since the spectral information thus obtained solely relates to $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ species.

3.4. Thermal Analysis of 1

The thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) curves of **1** depicted in Figure 3 evidence three distinct weight losses in the temperature range $90^\circ\text{C} - 389^\circ\text{C}$ with endothermic processes. The possible decomposition reactions, the experimental and calculated percentage weight losses are summarized in

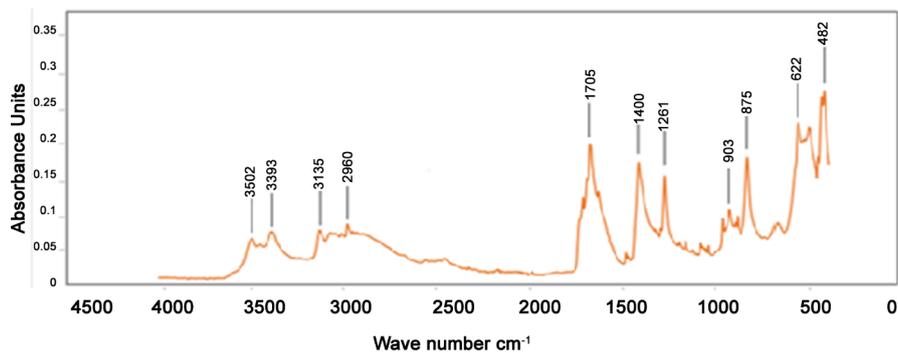


Figure 1. Infrared absorption spectrum of **1**.

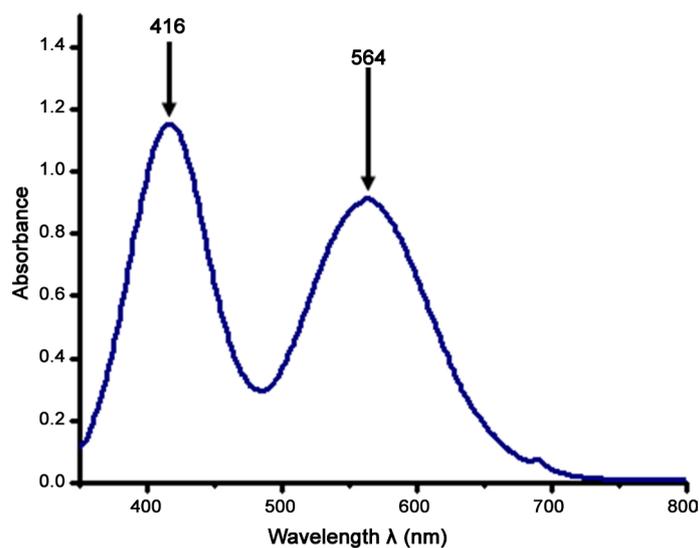


Figure 2. Electronic absorption spectrum of **1**.

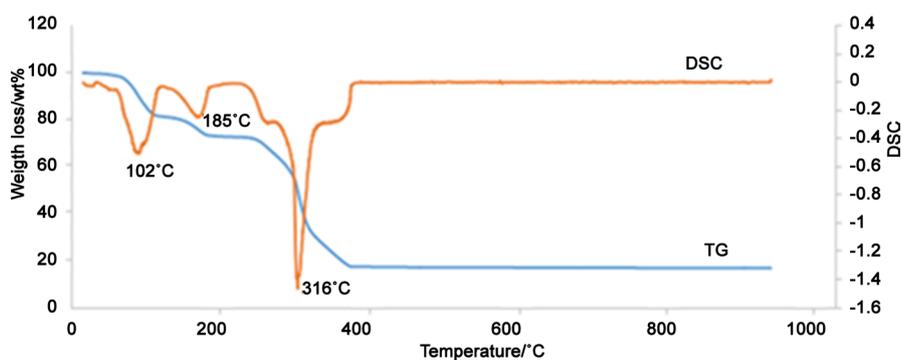


Figure 3. TG curve (blue) and DSC curve (orange) of **1**.

Table 3. In the temperature range 90 °C - 130 °C, **1** suffers a first weight loss of 18.48% (calc. 18.47%) corresponding to the release of the four water molecules of crystallization and three molecules of hydrogen from a partial degradation of organic moieties. A second weight loss of 8.56% (calc. 8.57%) occurs between 156 °C - 196 °C, corresponding to the partial decomposition of the $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex anion framework with release of the coordinating water molecules. The

third weight loss of 55.83% (calc. 54.94%) in the temperature range 250°C - 389°C, attributed to the total decomposition of **1**, leads to a final Cr₂O₃ residue [28] [30].

3.5. Crystal Structure of **1**

The asymmetric unit of the title compound is shown in **Figure 4**. The molecular structure is formed by the piperidinium (C₅H₁₀NH₂)⁺ cation in chair conformation, the complex anion, [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ in *trans*-geometry and four water molecules of crystallization. In the [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ complex anion, the Cr^{III} ion adopts a slightly distorted octahedral coordination environment defined by two chelating bidentate oxalate ligands in the equatorial plane and by two water O atoms in the axial sites. The expected ideal values 90° and 180° in bond angles O-Cr-O in the above complex anion, vary within a range from 82.32 (5)° to 97.56 (3)° and from 179.87 (4)° to 179.99 (7)° respectively (see **Table 2**). The two

Table 3. Thermal decomposition data of **1**.

Reaction	TGA (°C)	DSC (°C)	Mass loss (%)	
			W _{exp}	W _{calcd.}
(C ₅ H ₁₀ NH ₂)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ ·4H ₂ O ↓ -4H ₂ O, 3H ₂ (C ₅ H ₅ NH)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	90 - 130	104 (endo)	18.48	18.47
↓ -2H ₂ O (C ₅ H ₅ NH)[Cr(C ₂ O ₄) ₂]	156 - 196	184 (endo)	8.56	8.57
↓ -(C ₅ H ₅ NH), 2CO ₂ , 2CO, $\frac{1}{4}$ O ₂ 1/2Cr ₂ O ₃	250 - 389	316 (endo)	55.83	54.94

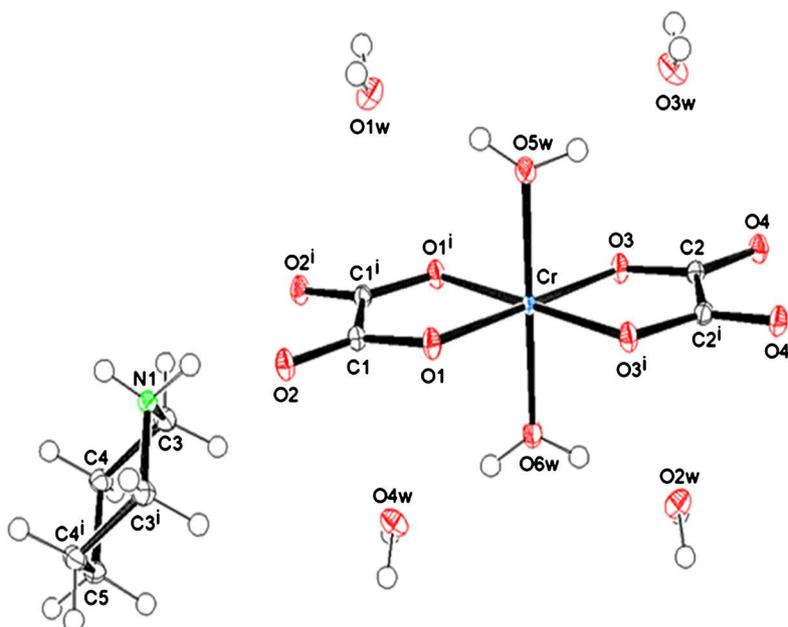


Figure 4. Molecular structure of **1** with the atom numbering scheme. (i = x + 1, y, z).

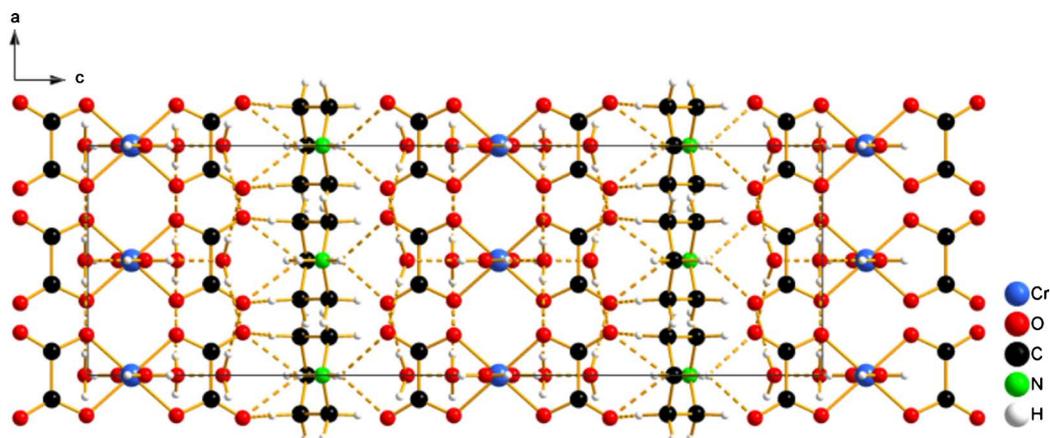


Figure 5. Packing diagram of **1**, viewed along the *b* axis, showing pillars of alternating complex anions and piperidinium cations and highlighting the interconnection of the components into a tridimensional network by hydrogen bonds (dashed lines).

Table 4. Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) of **1**.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
O6W-H7W...O2W	0.83 (3)	1.76 (3)	2.593 (2)	178 (3)
O5W-H6W...O1W	0.83 (3)	1.78 (3)	2.603 (2)	167 (3)
O2W-H2W...O4 ⁱⁱ	0.86 (2)	1.94 (2)	2.799 (1)	175 (2)
O4W-H4W...O1 ⁱⁱⁱ	0.88 (2)	2.01 (2)	2.878 (1)	173 (2)
O3W-H3W...O3 ^{iv}	0.76 (2)	2.12 (2)	2.879 (1)	174 (2)
O1W-H1W...O2 ^v	0.85 (2)	1.95 (2)	2.797 (1)	175 (2)
N1-H1...O4 ^{vi}	0.82 (3)	2.32 (2)	3.002 (1)	141 (9)
N1-H1...O4 ⁱ	0.82 (3)	2.32 (2)	3.002 (1)	141 (9)
N1-H2...O2	0.91 (3)	2.24 (2)	2.973 (1)	137 (1)
N1-H2...O2 ^{vii}	0.91 (3)	2.24 (2)	2.973 (1)	137 (1)
O5W-H5W...O3W	0.84 (2)	1.81 (2)	2.627 (2)	162 (3)
O6W-H8W...4W	0.84 (3)	1.82 (3)	2.648 (2)	173 (3)

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

pairs of equatorial Cr-O(ox) distances 1.9754 (8) and 1.9701 (8) Å and the two axial Cr-Ow distances 1.9589 (13) and 1.9653 (14) (Å) are comparable to those reported in similar compounds [8] [9] [10] [11] [12] [30] [31] and in agreement with the Cr-O(ox) (2.189 ± 0.293) Å and Cr-Ow (2.226 ± 0.411) Å mean values found in the CSD [32]. By contrast, the Cr-Ow bond lengths are slightly shorter than the Cr-O(ox) ones. This situation was not previously observed in homologous salts involving $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex anion [7]-[12]. Packing diagram of **1**, viewed along the *b* axis, showing its layered structure formed of pillars of alternating $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex anions and piperidinium $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$ cations plus H_2O molecules of crystallization (Figure 5). In fact, the layered framework is exclusively the result of 3D interconnectivity between Cr^{III} ions, oxalato and

aqua ligands. The framework formed by $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ carries an overall excess negative charge and delineates unoccupied spaces parallel to the *a* axis, encapsulating water molecules of hydration and charge-balancing piperidinium cations, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$. The components are linked by N-H...O [2.24 (2) to 2.32 (2) Å] and O-H...O [1.76 (3) to 2.12 (2) Å] hydrogen bonds (dashed lines), generating a non-centrosymmetric 3D framework. The values of hydrogen bond lengths (Å) and angles (°) are summarized in **Table 4**. To the best of our knowledge, **1** and 4-aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$)chromate(III) monohydrate [14] seem to be the only compounds having a non-centrosymmetric structure built with the $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex anions so far. In the other hand, it is worth noting that the number of solvent water molecules per formula unit in **1** is higher, compared to the homologous bis(oxalato)metalate(III) salts known hitherto [7] [10] [11] [14]. This fact of matter reinforces the crystal packing framework through extended hydrogen bridgings.

4. Conclusion

In summary, compound **1**, a novel organic-inorganic hybrid salt comprising the *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) complex anion and piperidinium cation has been synthesized and characterized spectroscopically, thermally and structurally. Thermal studies revealed that compound **1** is stable to heat up to 90 °C. It crystallizes in the chiral orthorhombic *Cmc*2₁ space group. This work confirms the great flexibility of synthetic manoeuvres for the self-assembly of bis(oxalato)chromate(III) complex anions with various organic cations. One could consider with serenity the fabrication of a compound in which the organic cation compensating the charge of the anionic complex would be solely replaced by small charged species such as hydronium ions. Such a system with protons balancing the negative charge of the anionic framework could be a good candidate for the exploration of the concept of one-dimensional proton conducting solids [33] [34] [35]. It could be also worth studying the magnetic properties of **1** as well as its antibacterial activities as with related compounds [10] [13]. Work in this direction is in progress in our group.

Supplementary Material

Detailed crystallographic data in CIF format for this paper were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC-1988875). The data can be obtained free of charge at <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> [or from Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 (0) 1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Acknowledgements

We thank Prof. Elisa Barea, Department of Inorganic Chemistry, University of Granada (Spain) for assistance with the thermal measurements and elemental analysis. We are grateful to Prof. Justin Nenwa, Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde 1, Yaounde (Cameroon), for fruitful discussions.

The authors also thank the International Union of Crystallography (IUCr) and the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) for the promotion of Crystallography in Cameroon.

Conflicts of Interest

The author declares no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Marinescu, G., Andruh, M., Lloret, F. and Julve, M. (2011) Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 161-185. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.004>
- [2] Ying, W., Ming, F., Yi, L., Jing, L., Wei, S., Jun, C. and Peng, C. (2010) A Porous 3d-4f Heterometallic Metal-Organic Framework for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 8166-8170. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.180>
- [3] Song, F., Zhang, T., Wang, C. and Lin, W. (2012) Chiral Porous Metal-Organic Frameworks with dual Active Sites for Sequential Asymmetric Catalysis. *Proceedings of the Royal Society A*, **6**, 1-18. <https://doi.org/10.1098/rspa.2012.0100>
- [4] Sun, L., Li, G.Z., Xu, M.H., Li, X.J., Li, J.R. and Deng, H. (2012) Self-Assembly of 1D, 2D, and 3D Lanthanide-Metal Coordination Polymers Based on a 2-(Pyridin-4-yl)-4,5-imidazolecarboxylate Linker: Synthesis, Structures, and Luminescence. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 1764-1772. <https://doi.org/10.1002/ejic.201101289>
- [5] Yan, L., Liu, W., Li, C., Wang, Y., Ma, L. and Dong, Q. (2013) Hydrogen Bonded Supra-Molecular Framework in Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Syntheses, Structures, and Photoluminescent Properties. *Journal of Molecular Structure*, **1035**, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.046>
- [6] Murase, R., Abrahams, B.F., D'Alessandro, D.M., Davies, C.G., Hudson, T.A., Jameson, G.N.L., Moubaraki, B., Murray, K.S., Robson, R. and Sutton, A.L. (2017) Mixed Valency in a 3D Semiconducting Iron-Fluoranyl Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry*, **56**, 9025-9035. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01038>
- [7] Djomo, E.D., Capet, F., Nenwa, J., Bélombé, M.M. and Foulon, M. (2015) Crystal Structure of 4-(dimethylamino)pyridinium *cis*-Diaquabis(oxalato- κ^2 O,O') Ferrate(III) Hemihydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **71**, 934-936. <https://doi.org/10.1107/S2056989015013213>
- [8] Bebga, G., Ndassa, I.M., Ndong, P.R., Misse, P.R.N. and Fokwa, B.P.T. (2013) Crystal Structure of Potassium *trans*-Diaquabis[oxalato- κ^2 O,O]chromate(III) Urea disolvate, $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot C_6H_{12}CrKN_4O_{12}$. *Zeitschrift für Kristallographie—New Crystal Structures*, **228**, 175-176. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2013.0069>
- [9] Nenwa, J., Bélombé, M.M., Ngoune, J. and Fokwa, B.P.T. (2010) 4-(Dimethylamino) Pyridinium *trans*-Diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O¹,O²]chromate(III). *Acta Crystallographica Section E*, **66**, m1410. <https://doi.org/10.1107/S1600536810040353>
- [10] Marinescu, G., Lescouëzec, R., Armentano, D., De Munno, G., Andruh, M., Uriel, S., Llusar, R., Lloret, F. and Julve, M. (2002) $[Cr(bpym)(C_2O_4)_2]^-$ in Designing Hete-

- rometallic Complexes. Crystal Structures and Magnetic Properties of $\text{PPh}_4[\text{Cr}(\text{bpym})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ag}(\text{bpym})][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bpym = 2,2'-bipyrimidine). *Inorganica Chimica Acta*, **336**, 46-54. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00880-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00880-0)
- [11] Chérif, I., Abdelhak, J., Faouzi Zid, M. and Driss, A. (2012) 2-Amino-5-chloropyridinium *cis*-Diaquadioxalatochromate(III) Sesquihydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **68**, m824-m825. <https://doi.org/10.1107/S1600536812023392>
- [12] Dridi, R., Cherni, S.N., Faouzi Zid, M. and Driss, A. (2013) 2-Amino-6-methyl pyridinium *trans*-Diaquadioxalatochromate(III) Monohydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **69**, m489-m490. <https://doi.org/10.1107/S1600536813022058>
- [13] Dridi, R., Dhieb, C., Cherni, S.N., Boudjada, N.C., Sadfi Zouaoui, N. and Faouzi, Z.M. (2018) A New Supramolecular Chromium(III) Complex: Synthesis, Structural Determination, Optical Study, Magnetic and Antibacterial Activity. *Journal of Molecular Structure*, **1152**, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.111>
- [14] Chérif, I., Abdelhak, J., Faouzi, Z.M. and Driss, A. (2011) 4-Aminopyridinium *Trans*-Diaquadioxalatochromate(III) Monohydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **67**, m1648-m1649. <https://doi.org/10.1107/S1600536811044837>
- [15] Kahlenberg, V., Wertl, W., Kremenovic, A., Schuster, P. and Schottenberger, H. (2008) Structural Investigations and Thermal Behavior of $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **634**, 921-926. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700523>
- [16] Decurtins, S., Schmalte, H.W., Schnewly, P. and Oswald, H.R. (1993) Photochemical Synthesis and Structure of a 3-Dimensional Anionic Polymeric Network of an Iron(II) Oxalato Complex with Tris(2,2'-bipyridine)iron(II) Cations. *Inorganic Chemistry*, **32**, 1888-1892. <https://doi.org/10.1021/ic00062a004>
- [17] Devi, K.P. and Venkatachalam, K. (2017) Growth, Spectroscopic, Mechanical, Thermal, Antimicrobial and DFT Studies of Piperidinium Hydrogen Oxalate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 8061-8073. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6512-7>
- [18] Jayashri, T.A., Krishnan, G. and Viji, K. (2017) Spectral, Thermal and Antimicrobial Studies of Gamma Irradiated Potassium Diaquabis(Oxalato)Cobaltate (II). *Oriental Journal of Chemistry*, **33**, 371-377. <https://doi.org/10.13005/ojc/330144>
- [19] Mansoorabadi, P.E., Can, S.O., Reed, M.G.H. and Ragsdale, S.W. (2017). Properties of Intermediates in the Catalytic Cycle of Oxalate Oxidoreductase and Its Suicide Inactivation by Pyruvate. *Biochemistry*, **56**, 2824-2835. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.7b00222>
- [20] Sheldrick, G.M. (2010) SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Göttingen.
- [21] Sheldrick, G.M. (2015) SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A*, **71**, 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- [22] Sheldrick, G.M. (2015) Crystal Structure Refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C*, **71**, 3-8.
- [23] Brandenburg, K. (1999) Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn.
- [24] Singh, B.P. and Singh, B. (2000) Synthesis and Magnetic Properties of One-Dimensional Metal Oxalate Networks as Molecular-Based Magnets. *Bulletin of Material Science*, **23**, 11-16. <https://doi.org/10.1007/BF02708604>
- [25] Kenfack, T.P., Hastürk, E., Fröhlich, D., Wenger, E., Durand, P., Ngolui, L.J., Lecomte, C. and Janiak, C. (2019) Water Vapor Single-Gas Selectivity via Flexibility of

- Three Potential Materials for Autonomous Indoor Humidity Control. *Crystal Growth and Design*, **19**, 2869-2880. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00097>
- [26] Onggo, D., Jahro, I.S., Martak, F. and Ismunandar (2008) Synthesis of Fe-Li-Cr Multinuclear Complexes as Molecular Magnet Materials. *ITB Journal of Engineering Science*, **40A**, 62-70. <https://doi.org/10.5614/itbj.sci.2008.40.1.6>
- [27] Chattopadhyay, S.K., Mak, T.C.W., Luo, B.S., Thompson, L.K., Rana, A. and Ghosh, S. (1995) Synthesis, Structural and Magnetic Studies of Imidazolium Bis(oxalato) Cuprate(II). *Polyhedron*, **14**, 3661-3667. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00151-H](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00151-H)
- [28] Muraleedharan, K. and Kripa, S. (2014) Thermal Dehydration Kinetics of Potassium Bis(oxalato)cuprate(II) Dihydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **107**, 298-305. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.015>
- [29] Nenwa, J., Gouet, B., Signé, M., Bélombé, M.M., Mbarki, M. and Fokwa, B.P.T. (2012) 2-Aminopyridinium *trans*-Diaquabis(oxalato- κ^2 O,O)chromate(III). *Acta Crystallographica Section E*, **68**, m1325-m1326. <https://doi.org/10.1107/S1600536812040950>
- [30] Rajić, N., Stojakovic, D. and Gabrovšek, R. (2001) On the Thermal Decomposition of Trivalent Trioxalato Complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**, 191-195. <https://doi.org/10.1023/A:1010152907304>
- [31] Kenfack, T.P., Wenger, E., Ponou, S., Dahaoui, S., Lambi, J.N. and Lecomte, C. (2013) A New Heteroleptic Oxalate-Based Compound: Poly[[2-(aminomethyl)pyridine]di- μ_6 -oxalato-chromium(III)potassium(I)]. *Acta Crystallographica Section C*, **70**, 12-15. <https://doi.org/10.1107/S205322961303088X>
- [32] Mercury CSD 3.9, Program for Crystal Structure Visualisation, Exploration and Date Analysis from the Cambridge Crystallographic Data Center, 2001-2016. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>
- [33] Bélombé, M.M., Nenwa, J., Mbiangué, Y.A., Gouet, B., Majoumo, F., Hey-Hawkins, E. and Lönnecke, P. (2009) 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. *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.03.003>
- [34] Teppei, Y., Masaaki, S. and Hiroshi, K. (2009) High Proton Conductivity of One-Dimensional Ferrous Oxalate Dihydrate. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3144-3145. <https://doi.org/10.1021/ja808681m>
- [35] Eboga, T.C., Gouet, B. Mbiangué, Y.A., Nfor, N.E., Djonwoou, P.L., Bélombé, M.M. and Nenwa, J. (2017) Anionic Nanochannels Silver-Deficient Oxalatochromate(III) Complex with Hydronium as Counter Ion: Synthesis, Characterization and Crystal Structure. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, **7**, 75-87. <https://doi.org/10.4236/ojic.2017.73005>

Publication N°2

A Novel Chromium(III) Hybrid Salt, Triethylammonium *Trans*-Diaquabis(Oxalato- κ^2O^1,O^2) Chromate(III), $(C_6H_{16}N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$: Synthesis, Spectroscopic Studies, Thermal Behavior and Crystal Structure

Pierre R. Ndong¹, Martin Signé¹, Patrice T. Kenfack^{2*}, Yves A. Mbiangué³, Gouet Bebga^{4*}, Emmanuel Wenger⁵

¹Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, Yaounde, Cameroon

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Dschang, Dschang, Cameroon

³Department of Chemistry, Higher Teachers' Training College, University of Maroua, Maroua, Cameroon

⁴Department of Chemistry, Higher Teacher Training College, University of Yaounde I, Yaounde, Cameroon

⁵CRM², Université de Lorraine, CNRS, Nancy, France

Email: *gouetbeb@yahoo.fr, *pakenfack@gmail.com

How to cite this paper: Ndong, P.R., Signé, M., Kenfack, P.T., Mbiangué, Y.A., Bebga, G. and Wenger, E. (2020) A Novel Chromium(III) Hybrid Salt, Triethylammonium *Trans*-Diaquabis(Oxalato- κ^2O^1,O^2) Chromate(III), $(C_6H_{16}N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$: Synthesis, Spectroscopic Studies, Thermal Behavior and Crystal Structure. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 39-51.

<https://doi.org/10.4236/ojic.2020.104005>

Received: July 15, 2020

Accepted: September 18, 2020

Published: September 21, 2020

Copyright © 2020 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A novel organic-inorganic chromium(III) hybrid salt, triethylammonium *trans*-diaquabis(oxalato- κ^2O^1,O^2)chromate(III), $(C_6H_{16}N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (**1**), has been synthesized in aqueous solution and characterized by elemental and thermal analyses, FTIR and UV-Vis spectroscopies, and by single crystal X-ray structure determination. Compound **1** crystallizes in the orthorhombic system, *Pbcn* space group with the unit cell parameters $a = 11.1776(10)$, $b = 7.6105(10)$, $c = 17.5654(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1494.24(3)$ Å³, $Z = 4$ and $Z' = 1/2$. The structure of **1** consists of $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ mononuclear anions and triethylammonium $[(C_2H_5)_3NH]^+$ cations. In the anionic unit, the Cr^{III} ion is six coordinated, in a distorted octahedral geometry, by four equatorial O atoms of two oxalate anions acting as chelating ligands and two O atoms from *trans*-coordinated water molecules occupying the apical positions with longer metal-oxygen distances. In the solid, O-H ... O and N-H ... O intra and inter molecular hydrogen bonding interactions connect the components into a 3D network. The triethylammonium cations are disordered among two possible orientations with occupancies rates around 50% for C4, N1, C1a, C1b, C4ⁱⁱ, N1ⁱⁱ, C1aⁱⁱ, C1bⁱⁱ (ii = $-x + 1$, y , $-z + 1/2$). The IR spectrum of **1** is

consistent with the presence of the various molecular building constituents. The UV-Vis spectrum shows two absorption bands around 564 and 416 nm which are compatible with an anionic chromium (III) complex in an octahedral environment. Thermal studies carried out in air between 25°C and 700°C confirm the anhydrous character of **1** and show that it is stable up to 210°C.

Keywords

Hybrid Salt, Chromium(III) Oxalate Complex, Triethylammonium, Static Disorder, Spectroscopy, Crystal Structure, Thermal Study

1. Introduction

In the recent years, the area of organic-inorganic hybrid salts based on bis(oxalato)chromate(III), has become one of intense research activities due to the need for novel solid-state architectures with potential applications as functional materials in various fields such as catalysis, magnetism, medicine, luminescence, conductivity and even materials science and industrial applications [1]-[6].

Up to now, there has been a significant interest in the synthesis and characterization of bis(oxalato)chromate(III) compounds through a synthetic strategy based on supramolecular chemistry and self-assembly processes of two different components. Thus, to investigate new supramolecular architectures containing molecular building blocks $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ or $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ($M = Cr, Fe$), a lot of work has been devoted to the study of their combination with different organic cations ($OrgH^+$). In this context, heterocyclic aromatic amines (pyridine, pyrazole, imidazole, etc.) rings are often used as organic cations, by protonating their imine groups, leading to 3D hybrid (oxalato)metalate(III) salts with the general formula $(OrgH)_3[M(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($M = Cr, Fe; n \geq 0$) [7] [8] [9] or $A[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$ with $A = OrgH^+$; $B = H_2O$ or urea, $CO(NH_2)_2$; $n \geq 0$ [10] [11] [12] [13] [14].

To the best of our knowledge, it appears that in this family of compounds, (oxalato)metalate(III) hybrid salts involving protonated acyclic aliphatic amines chains (linear or branched) as organic cations are still poorly characterized in terms of their solid-state structures and properties [14]. We have been investigating this class of salts not only with a view of producing new materials, but also to unravel the subtle structural features that characterize these solids.

In this direction, our investigation has thus been focused on the synthesis and characterization of new bis(oxalato)chromate(III) species of general formula $A[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$ ($A = OrgH^+$; $B = H_2O$ or $CO(NH_2)_2$; $n \geq 0$) [10] [11] [14]. By using triethylammonium as organic cation, we have isolated a new hybrid salt: $(C_6H_{15}NH)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ and we herein report its synthesis and structural characterization as well as its spectroscopic and thermal properties.

2. Experimental

2.1. Materials and Physical Measurements

Reagents were obtained from Prolabo (oxalic acid, hydrochloric acid and triethylamine) and Riedel-de Haën (chromium(III) trichloride hexahydrate) and used as such without further purification. Elemental analyses for carbon, hydrogen and nitrogen were performed using a Thermo Scientific FLASH 2000 Analyzer. The FTIR spectrum ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) of the solid sample was performed with an Alpha-P spectrophotometer using KBr pellets. The UV-Vis spectrum was recorded on an Aqualytic spectrophotometer in water solution in the range 200 - 800 nm. Thermal analyses (TG, DSC and DTG) were carried out on a STA PT-1000 Linseis Thermogravimetric Analyser under air in the temperature range $25^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$, with a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Single-crystal X-ray measurements were performed using Bruker D8 Quest diffractometer with Mo $k\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

2.2. Synthesis

In a stirred mixture of water/ethanol (Sigma-Aldrich) (30 mL) in the ratio 1:2, was dissolved commercial triethylamine ($\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (10 mmol; 1.01 g), hydrochloric acid (0.05 M; 2 mL) and successive small portions of oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 mmol; 2.54 g): Solution A. $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol; 2.70 g) was dissolved in 40 mL of water (solution B) and added dropwise in solution A. The resultant violet solution was stirred at room temperature for 2 hours, then filtered and the filtrate was allowed to evaporate at room temperature. Violet prismatic crystals suitable for X-ray diffraction were formed within three weeks. Yield: 73% based on $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NCrO}_{10}$ Mw = 366.23: C, 32.77; H, 5.46; N, 3.82%. Found: C, 32.23; H, 4.88; N, 3.82%. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3153 m ($\nu_{\text{N-H}}$), 3009 m ($\nu_{\text{O-H}}$), 1647s ($\nu_{\text{asyC=O}}$), 1394s ($\nu_{\text{C-C}}$), 1257 m ($\nu_{\text{syC-N}}$), 1182 m ($\nu_{\text{syC-O}}$), 901 - 806 w ($\delta_{\text{C=O}}$), 463 w (Cr-O). UV-Vis (H_2O solution, nm): 416, 564.

2.3. X-Ray Crystallography

A prismatic violet crystal of the material with dimensions $0.17 \times 0.14 \times 0.06 \text{ mm}^3$ was selected and mounted on a glass fiber. Diffraction data were obtained at 293 K on a Bruker D8 Quest APEX-III CCD area detector Photon III diffractometer with Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The X-ray intensities were corrected using multi-scan method applied by SADABS [15]. The crystal structure was solved by direct method of SHELXS-97 [16] and refined by full-matrix least-square techniques on F^2 using the SHELXL-2014 program package [17]. A structural disorder was found on the cationic part of this compound (triethylammonium ion) both at 293 and at 100 K but the structure was well modeled at 293 K, with all non-hydrogen atoms refined anisotropically. The positions of all the hydrogen atoms were assigned from the electron density map generated by Fourier difference apart from those of one ethyl group (hydrogen atoms of C2) which were ideally introduced. These atoms were refined freely but three restraints

were used for H3B and H1 bonded respectively to C3 and N1 to keep the normal N-H and C-H bond lengths and avoid the short contact between H1 and C4 in one of its disordered position. All these hydrogen atoms were included as riding atoms with isotropic displacement parameters

$(U_{iso} H = 1.2U_{eq} C = 1.2U_{eq} N = 1.5U_{eq} O_w)$. DIAMOND program [18] was used to deal with the processed crystallographic data and artwork representations. Details of the structure determination and final refinements are summarized in **Table 1** and selected bond lengths (Å) and angles (°) around the central chromium (III) ion are listed in **Table 2**.

Table 1. Crystal data and structure refinement details for 1.

CCDC N°	1981174
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₀ CrNO ₁₀
Formula weight	366.27
Temperature (K)	293 (2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.1776 (10) (Å)
	<i>b</i> = 7.6105 (10) (Å)
	<i>c</i> = 17.5654 (2) (Å)
	<i>α</i> = 90.0° <i>β</i> = 90.0° <i>γ</i> = 90.0°
Volume (Å ³)	1494.24 (3)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	4, 1/2
Density (calculated) mg/m ³	1.628
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.817
<i>F</i> (000)	764
Crystal size (mm ³)	0.172 × 0.144 × 0.055
Theta range for data collection (°)	2.319 - 28.714
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	26,559
Independent reflections	1936 (R(int) = 0.029)
Completeness to theta = 25.242°	100.0%
Refinement method	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	1936/3/151
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.100
Final R indices [<i>I</i> > 2 sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0275, <i>wR</i> ₂ = 0.0810
R indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0325, <i>wR</i> ₂ = 0.0862
Extinction coefficient	0.0059 (8)
Largest diff. peak and hole (e/Å ³)	0.386 and -0.487

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

Selected bond lengths (Å)			
Cr1-O4 ⁱ	1.9630 (9)	Cr1-O1	1.9729 (9)
Cr1-O4	1.9630 (9)	Cr1-O1W	2.0041 (11)
Cr1-O1 ⁱ	1.9728 (9)	Cr1-O1W ⁱ	2.0041 (11)
Selected bond angles (°)			
O4 ⁱ -Cr1-O4	180.00	O1 ⁱ -Cr1-O1W	89.45 (4)
O4 ⁱ -Cr1-O1 ⁱ	82.05 (4)	O1-Cr1-O1W	90.55 (4)
O4-Cr1-O1 ⁱ	97.95 (4)	O4 ⁱ -Cr1-O1W ⁱ	89.91 (4)
O4 ⁱ -Cr1-O1	97.95 (4)	O4-Cr1-O1W ⁱ	90.09 (4)
O4-Cr1-O1	82.05 (4)	O1 ⁱ -Cr1-O1W ⁱ	90.55 (4)
O1 ⁱ -Cr1-O1	180.00 (2)	O1-Cr1-O1W ⁱ	89.45 (4)
O4 ⁱ -Cr1-O1W	90.09 (4)	O1W-Cr1-O1W ⁱ	180.0
O4-Cr1-O1W	89.91 (4)		

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

3. Results and Discussion

3.1. Formation of $(C_6H_{16}N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (**1**)

The combination of triethylamine (C_2H_5)₃N with hydrochloric acid and oxalic acid in aqueous solution generates in situ $(C_6H_{16}N)_2C_2O_4$ which reacts with $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in water to give, by evaporation of the resulting solution at room temperature after three weeks, the title compound $(C_6H_{16}N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (**1**) as violet prismatic crystals. **1** is thermally stable up to 210°C.

3.2. Characterization of **1**

The FTIR spectrum of **1** (Figure 1) exhibits weak absorption bands centered at 3153 cm^{-1} attributed to ν_{N-H} of triethylammonium cations. The sharp bands observed at 3009 cm^{-1} can be assigned to the well-known ν_{O-H} vibrations of the H_2O coordinated to the Cr^{III} sites [19]. The strong band appearing at 1647 cm^{-1} corresponds to $\nu_{C=O}$ [20] [21] and the medium-size band at 1453 cm^{-1} can be assigned to the symmetric stretching absorption of the carboxylate groups of the oxalato ligand [22]. Strong to medium well-resolved bands appearing at 1394 cm^{-1} , 1257 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} could be attributed to ν_{C-N} , ν_{C-O} and ν_{C-C} respectively [23] [24] [25]. The pattern of the $\delta_{O-C=O}$: 901 - 806 cm^{-1} vibrations support the presence of chelating oxalate in the structure of **1** [24] [25]. Medium to weak bands observed in the region 600 - 463 cm^{-1} may be attributed to ν_{Cr-O} vibrations within the coordination spheres around the metallic centers [26] [27]. These results are consistent with the presence of triethylammonium cation, $[(C_2H_5)_3NH]^+$ and $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ complex anion in **1**.

The UV-Vis spectrum of **1** (Figure 2) reveals two absorption bands at 416 nm (24,038 cm^{-1}) and 564 nm (17,730 cm^{-1}) which correspond respectively to ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ *d-d* transitions within the octahedral complex anions $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ contained in **1** [11] [28] [29]. Obviously, the present electronic

absorption spectrum is virtually superimposable with that reported since the spectral information thus obtained solely relates to the $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ species. This assignment is in agreement with the X-ray structural results.

The thermal behavior of **1** was performed by thermogravimetric (TG), differential thermal gravimetric (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses under air, in the temperature ranging from 25 °C to 700 °C, with a heating rate of 10 °C·min⁻¹. The curves obtained are shown in **Figure 3**. The thermograms exhibit no mass loss up to 210 °C, thus confirming that the water molecules in **1** are bonded to chromium ion. The overall weight loss amounts to 79.65% and is based on the stoichiometry of the starting material $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (formula weight: 336.23 gmol⁻¹). In the temperature range 210 °C - 240 °C, the TG trace shows a 11.55% loss in weight (endothermic peak at 231 °C), suggesting that **1** loses two water molecules in one step which is consistent with the calculated weight loss of 10.0%. The result is in agreement with the structure which contains two coordinated water molecules. In addition, the salt loses weight between 240 °C - 445 °C, which is attributed to the decomposition of the oxalate groups and the organic part of the material, the final residue being Cr_2O_3 [24] [30]. But no clear plateaus were reached in these stages and the total weight loss is equal to 68.1%.

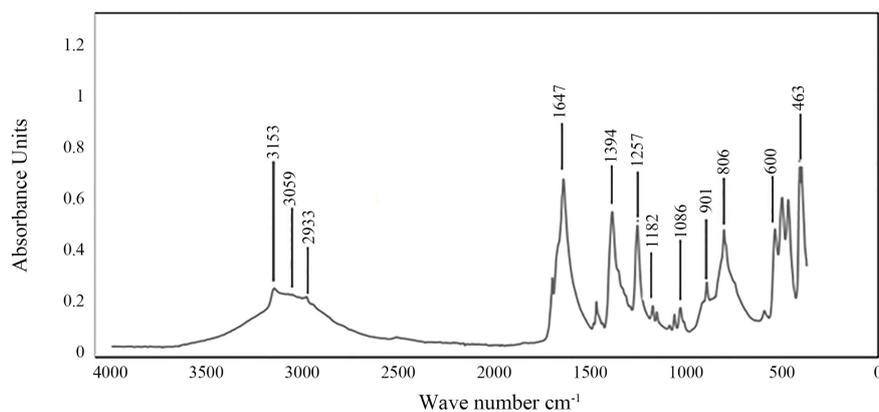


Figure 1. Infrared absorption spectrum of **1**.

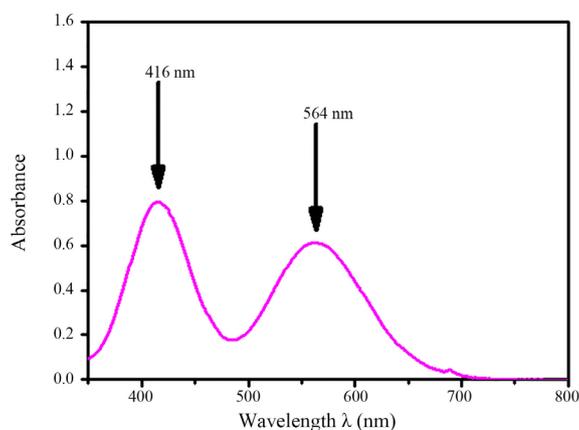


Figure 2. Electronic absorption spectrum of **1**.

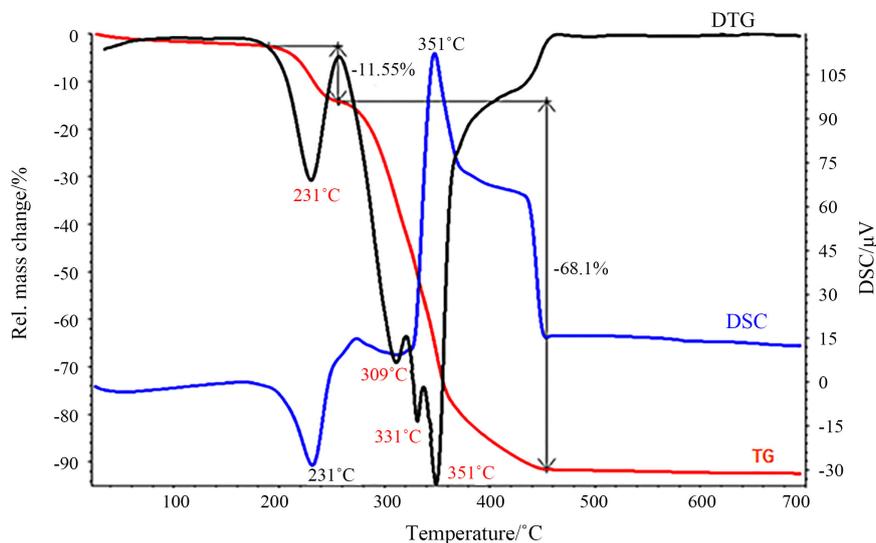


Figure 3. TG curve (red), DSC curve (blue) and DTG curve (black) of **1**.

3.3. Crystal Structure Description of **1**

The unit cell of **1** contains four formula units, each of which is formed by one $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NH})^+$ triethylammonium cation and the paramagnetic $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ mononuclear complex anion in *trans*-aqua configuration (**Figure 4**).

The $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ anionic molecular building block shows a slightly distorted (4 + 2) octahedral coordination of the central metal (Cr^{III}) by four equatorial O atoms (O1, O1ⁱ, O4, O4ⁱ, $i = -x + 1, -y + 1, -z + 1$) of two coplanar oxalate and two axial O atoms (O1w, O1wⁱ) of aqua ligands. The four Cr-O(ox) distances that range from 1.9630(9) to 1.9729(9) Å are somewhat slightly shorter than Cr-O(water) ones: 2.0041(11) Å (**Table 2**) but comparable to those reported hitherto in similar compounds [11] [14] [26].

As in many compounds of the triethylammonium cation $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})^+$, the structure of the latter is disordered. Indeed, many entries were found in the CSD [31] with this specification. In **1**, the nitrogen atom (N1) of this cation as well as the C4 atom are disordered over two positions around the $2_{[1/2, y, 1/4]}$ -fold axis with 50% of occupancies. C3 atom bonded to C4 to build one of the ethyl groups of this cation lies on this 2-fold axis and thus is constrained to vibrate along particular directions but its equivalent isotropic displacement parameters (U_{eq}) is comparable to those of C2 and C2ⁱⁱ ($ii = -x + 1, y, -z + 1/2$) atoms (**Figure 4**). Indeed, the two other ethyl groups of the cation are symmetrically equivalent owing the axis indicated above. The carbon atom of the CH_2 group in these ethyl chains are also disordered over two positions (C1a and C1b) with occupancies of 53% and 47% respectively. This compound thus shows two static disorders. The first one (around two symmetrically equivalent positions) is related to one of the ethyl group and the nitrogen atom while the second one (related to two crystallographic independent positions) is observed for the two other ethyl groups of the cation. This behavior was observed in more than 10 triethylammonium compounds in the CSD. Some of these compounds are reported in the following

papers: [32] [33] [34].

Both ions $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})^+$ are connected such to build alternate pseudo corrugated layers running along [001] (**Figure 5**). The cohesion of the structure is ensured by O-H ... O (intra, within anions) and N-H ... O (inter, between anions and cations) hydrogen bonds [length $d(\text{D} \dots \text{A})$ and angle, $(\text{D}-\text{H} \dots \text{A})$ vary from 2.7074(15) to 3.500(3) Å and 122(2) to 178(3)°, respectively] interactions leading to a 3D supramolecular framework (**Table 3**). The coordinated water molecules (O1w and O1w^i) act as donors, forming an anions-anions interaction type (dashed lines, **Figure 5**).

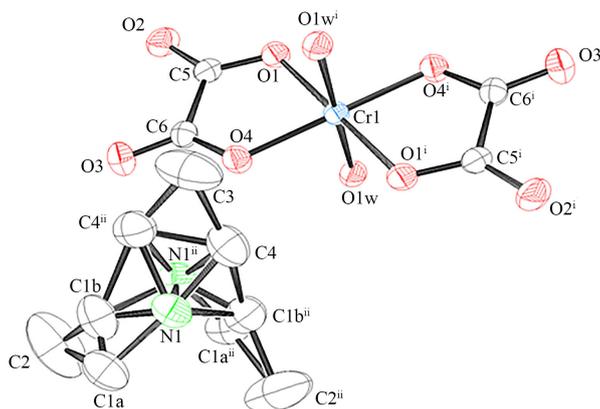


Figure 4. Molecular components of **1** with the atom numbering scheme (The hydrogen atoms have been omitted for the sake of clarity). (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (ii) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

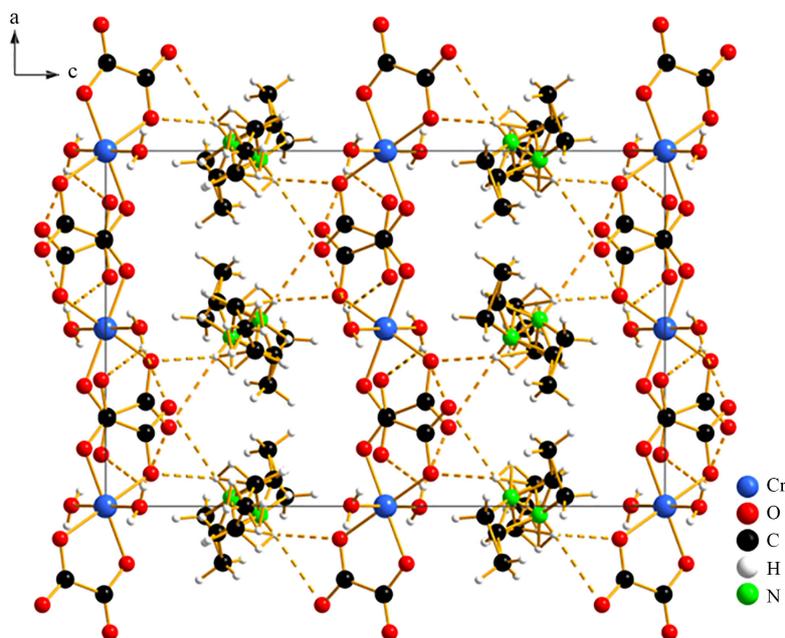


Figure 5. Interconnection of the constituents of **1** into a 3D network showing positive and negative alternate pseudo corrugated layers running along the [100]. Hydrogen bonds are highlighted with dashed lines.

Table 3. Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) of **1**.

<i>D-H ... A</i>	<i>D-H</i>	<i>H ... A</i>	<i>D ... A</i>	<i>D-H-A</i>
O(1W)-H(1WA) ... O(2)#3	0.72 (3)	2.58 (3)	3.0304 (17)	122 (2)
O(1W)-H(1WA) ... O(3)#3	0.72 (3)	2.05 (3)	2.7499 (14)	165 (3)
O(1W)-H(1WB) ... O(2)#4	0.77 (3)	1.94 (3)	2.7074 (15)	178 (3)
N(1)-H(1) ... O(3)#2	0.985 (18)	2.53 (2)	3.500 (3)	168 (3)
N(1)-H(1) ... O(4)#2	0.985 (18)	2.11 (3)	2.899 (3)	136 (3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, y, -z+1/2$; #3 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #4 $-x+3/2, y-1/2, z$.

For the oxalate groups, the peripheral carboxylate oxygen atoms O3 and O4 are the only acceptors. The $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})^+$ are connected via N-H ... O (inter) hydrogen bonds that link the amino N1-H1 group ($d_{\text{N1...O3}} = 3.500(3)$ Å, $d_{\text{N1...O4}} = 2.899(3)$ Å) to the free O3 and O4 oxalato O atoms, forming a cations-anions interaction type by connecting the positive and the negative layers (dashed lines, **Figure 5**). The low number of hydrogen bonds between the two ions involved in **1** ($[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NH})^+$) can explain the static disorders observed in the triethylammonium ion of this compound.

All these interactions link the alternate pseudo corrugated layers together, forming a three-dimensional network and reinforcing the cohesion of the ionic structure.

4. Conclusions

Single crystals of the new salt $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ were grown from an aqueous solution at ambient temperature. The crystal structure of **1** has been characterized by single crystal X-ray structure determination and confirmed by elemental analysis, by FTIR and UV-Vis spectroscopies and TG-DSC-DTG techniques. The crystal structure of **1** reveals that the triethylammonium cations are disordered among two possible orientations. A 3D network was shown to be generated by intra O-H ... O and inter N-H ... O hydrogen-bonding interactions involving the organic cation and the complex anion. FTIR data and the thermal analysis have allowed to check the absence of solvate water in **1** as well as the nature of connections to the network of these molecular bricks, confirming the result of the structural study.

In our research group, the replacement of organic cations in these hybrid salts by small positive charged species such as hydronium (H_3O^+) cations, compensating the negative charge of the anionic complex is under way. Such systems, no doubt, could be well-adapted models to monitor the exploration of the concept of protonic charge transport processes in the solid state [35] [36] [37].

Acknowledgements

We thank Prof. Elisa Barea, Department of Inorganic Chemistry, University of Granada (Spain), for assistance with the thermal measurements and elemental

analysis and Prof. Justin Nenwa, Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde 1 (Cameroon), for fruitful discussions. The authors also thank the International Union of Crystallography (IUCr) and the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) for the promotion of Crystallography in Africa and particularly in Cameroon.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Murase, R., Abrahams, B.F., D'Alessandro, D.M., Davies, C.G., Hudson, T.A., Jameson, G.N.L., Moubaraki, B., Murray, K.S., Robson, R. and Sutton, A.L. (2017) Mixed Valency in a 3D Semiconducting Iron-Fluoranilate Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry*, **56**, 9025-9035. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01038>
- [2] Marinescu, G., Lescouëzec, R., Armentano, D., De Munno, G., Andruh, M., Uriel, S., Llusar, R., Lloret, F. and Julve, M. (2002) [Cr(bpym)(C₂O₄)₂]⁻ in Designing Heterometallic Complexes. Crystal Structures and Magnetic Properties of PPh₄[Cr(bpym)(C₂O₄)₂].H₂O and [Ag(bpym)][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂].2H₂O (bpym = 2,2'-bipyrimidine). *Inorganica Chimica Acta*, **336**, 46-54. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00880-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00880-0)
- [3] Marinescu, G., Andruh, M., Lloret, F. and Julve, M. (2011) Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 161-185. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.004>
- [4] Ying, W., Ming, F., Yi, L., Jing, L., Wei, S., Jun, C. and Peng, C. (2010) A Porous 3d-4f Heterometallic Metal-Organic Framework for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 8166-8170. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.180>
- [5] Song, F., Zhang, T., Wang, C. and Lin, W. (2012) Chiral Porous Metal-Organic Frameworks with Dual Active Sites for Sequential Asymmetric Catalysis. *Proceedings of the Royal Society A*, **6**, 1-18. <https://doi.org/10.1098/rspa.2012.0100>
- [6] Yan, L., Liu, W., Li, C., Wang, Y., Ma, L. and Dong, Q. (2013) Hydrogen Bonded Supra-Molecular Framework in Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Syntheses, Structures, and Photoluminescent Properties. *Journal of Molecular Structure*, **1035**, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.046>
- [7] Djomo, E.D., Capet, F., Nenwa, J., Bélombé, M.M. and Foulon, M. (2015) Crystal Structure of 4-(Dimethylamino)pyridinium cis-Diaquabis(oxalato-κ²O,O')ferrate(III) Hemihydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **71**, 934-936. <https://doi.org/10.1107/S2056989015013213>
- [8] Makon ma Houga, N., Capet, F., Nenwa, J., Gouet, B. and Foulon M. (2015) Crystal Structure of Tris[4-(dimethylamino)-pyridinium] tris(oxalato-κ²O,O')chromate(III) Tetrahydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **71**, 1408-1410. <https://doi.org/10.1107/S2056989015020113>
- [9] Nguemdzi, C.F.N., Capet, F., Ngoune, J., Gouet, B., Foulon, M. and Nenwa, J. (2018) Two Tris(oxalato)ferrate(III) Hybrid Salts with Pyridinium Derivative Isomers as Counter Cations: Synthesis, Crystal Structures, Thermal Analyses, and Magnetic

- Properties. *Journal of Coordination Chemistry*, **71**, 1484-1496.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1463097>
- [10] Dridi, R., Namouchi, S.C., Faouzi, M.Z. and Driss, A. (2013) 2-Amino-6-methylpyridiniumtrans-di-aquadioxalatochromate(III) Monohydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **69**, 489-490. <https://doi.org/10.1107/S1600536813022058>
- [11] Gouet, B., Signé, M., Nenwa, J., Mbarki, M. and Fokwa, B.P.T. (2013) Pyridinium Trans-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$]chromate(III)urea Monosolvate. *Acta Crystallographica Section E*, **69**, m567. <https://doi.org/10.1107/S1600536813026135>
- [12] Dridi, R., Dhieb, C., Cherni, S.N., Boudjada, N.C., Sadfi, Z.N. and Faouzi, Z.M. (2018) A New Supramolecular Chromium(III) Complex: Synthesis, Structural Determination, Optical Study, Magnetic and Antibacterial Activity. *Journal of Molecular Structure*, **1152**, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.111>
- [13] Dridi, R., Cherni, S. and Faouzi, Z.M. (2015) Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Oxalate Chromium(III) Complex. *Journal of Chemical Sciences*, **128**, 1427-1433. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0920-0>
- [14] Ndong, P.R., Signé, M., Kenfack, P.T., Mbiangué, Y.A., Gouet, B. and Wenger, E. (2020) Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of an Organic-Inorganic Hybrid Salt Involving Trans-Diaquabis(oxalato- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$)chromate(III) Complex Anion with Piperidinium as Counter Cation. *Crystal Structure Theory and Applications*, **9**, 36-47. <https://doi.org/10.4236/csta.2020.92004>
- [15] Sheldrick, G.M. (2010) SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Göttingen.
- [16] Sheldrick, G.M. (2015) SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallographica Section A*, **71**, 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- [17] Sheldrick, G.M. (2015) Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C*, **71**, 3-8.
- [18] Brandenburg, K. (1999) Diamond, Crystal Impact. GbR, Bonn.
- [19] Singh, B.P. and Singh, B. (2000) Synthesis and Magnetic Properties of One-Dimensional Metal Oxalate Networks as Molecular-Based Magnets. *Bulletin of Material Science*, **23**, 11-16. <https://doi.org/10.1007/BF02708604>
- [20] Kenfack, T.P., Hastürk, E., Fröhlich, D., Wenger, E., Durand, P., Ngolui, L.J., Lecomte, C. and Janiak, C. (2019) Water Vapor Single-Gas Selectivity via Flexibility of Three Potential Materials for Autonomous Indoor Humidity Control. *Crystal Growth and Design*, **19**, 2869-2880. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00097>
- [21] Bérézovsky, F., Hajem, A.A., Triki, S., Pala, J.S. and Molinie, P. (1999) Infinite Two-Dimensional Sheet-Like Array of a 2,2'-Bipyrimidine-bis-(oxalato)chromate(III) Complex: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpym})]$. *Inorganica Chimica Acta*, **284**, 8-13. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00263-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00263-1)
- [22] Lescouëzec, R., Marinescu, G., Vaissermann, J., Lloret, F., Faus, J., Andruh, M. and Julve, M. (2003) $[\text{Cr}(\text{AA})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ and $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ as Building Blocks in Designing New Oxalato-Bridged CrIII-CuII Compounds [AA = 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline; bpca = Bis(2-pyridylcarbonyl)amide anion]. *Inorganica Chimica Acta*, **350**, 131-142. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01503-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01503-7)
- [23] Chattopadhyay, S.K., Mak, T.C.W., Luo, B.S., Thompson, L.K., Rana, A. and Ghosh, S. (1995) Synthesis, Structural and Magnetic Studies of Imidazolium Bis(oxalato) Cuprate(II). *Polyhedron*, **14**, 3661-3667. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00151-H](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00151-H)

- [24] Muraleedharan, K. and Kripa, S. (2014) Thermal Dehydration Kinetics of Potassium Bis(oxalato)cuprate(II) Dihydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **107**, 298-305. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.015>
- [25] Pointillart, F., Train, C., Boubekur, K., Gruselle, M. and Verdager, M. (2006) Enantioselective Self-Assembly, Crystallographic Structure and Magnetic Properties of the Two Enantiomers of the Optically Active Canted Antiferromagnet [Ru(bpy)₃][Mn₂(ox)₃]. *Tetrahedron: Asymmetry*, **17**, 1937-1943. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2006.06.043>
- [26] Gouet, B., Ndassa, I.M., Ndong, P.R., Misse, P.R.N. and Fokwa, B.P.T. (2013) Crystal Structure of Potassium Trans-Diaquabis[oxalato-κ²O,O]chromate(III) Urea Disolvate, K[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂].2CO(NH₂)₂, C₆H₁₂CrKN₄O₁₂. *Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structures*, **228**, 175-176. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2013.0069>
- [27] Li, W., Jia, H.-P., Ju, Z.-F. and Zhang, J. (2008) A Rare Ferromagnetic μ_{1,1,2}-Oxalato-Bridged Cu(II) Complex. *Inorganic Chemistry Communications*, **11**, 591-594. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.02.016>
- [28] Decurtins, S., Schmalle, H.W., Pellaux, R., Schneuwly, P. and Hauser, A. (1996) Chiral, Three-Dimensional Supramolecular Compounds: Homo- and Bimetallic Oxalato- and 1,2-Dithiooxalato-Bridged Networks. A Structural and Photophysical Study. *Inorganic Chemistry*, **35**, 1451-1460. <https://doi.org/10.1021/ic950791j>
- [29] Coronado, E., Mascarós, J.R.G. and Gastaldo, C.M. (2006) Synthesis and Characterization of a Soluble Bimetallic Oxalato-Based Bidimensional Magnet: [K(18-crown-6)]₃[Mn₃(H₂O)₄{Cr(ox)₃}]₃. *Inorganic Chemistry*, **45**, 1882-1884. <https://doi.org/10.1021/ic0517570>
- [30] Rajić, N., Stojakovic, D. and Gabrovšek, R. (2001) On the Thermal Decomposition of Trivalent Trioxalato Complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**, 191-195. <https://doi.org/10.1023/A:1010152907304>
- [31] Mercury CSD 3.9, Program for Crystal Structure Visualisation, Exploration and Data Analysis from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 2001-2016. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury>
- [32] Yu, X., Zhang, H., Cao, Y., Hu, Z., Chen, Y. and Wang, Z. (2006) Two Novel 3-D Bismuth Oxalates with Organic Amines Protruding in Channels. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 3095-3100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.004>
- [33] Jana, N.C., Brandão, P. and Panja, A. (2016) Tuning the Geometry and Biomimetic Catalytic Activity of Manganese(III)-Tetrabromocatecholate Based Robust Platforms by Introducing Substitution at Pyridine. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **159**, 96-106. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.02.038>
- [34] Bar, A.K., Kalita, P., Sutter, J.-P. and Chandrasekhar, V. (2018) Pentagonal-Bipyramid Ln(III) Complexes Exhibiting Single-Ion-Magnet Behavior: A Rational Synthetic Approach for a Rigid Equatorial Plane. *Inorganic Chemistry*, **57**, 2398-2401. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00059>
- [35] Eboga, T.C., Gouet, B., Mbiangué, Y.A., Nfor, N.E., Djonwouo, P.L., Bélombé, M.M. and Nenwa, J. (2017) Anionic Nanochannels Silver-Deficient Oxalatochromate(III) Complex with Hydronium as Counter Ion: Synthesis, Characterization and Crystal Structure. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, **7**, 75-87. <https://doi.org/10.4236/ojic.2017.73005>
- [36] Teppei, Y., Masaaki, S. and Hiroshi, K. (2009) High Proton Conductivity of One-Dimensional Ferrous Oxalato Dihydrate. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3144-3145. <https://doi.org/10.1021/ja808681m>

- [37] Bélombé, M.M., Nenwa, J., Mbiangué, Y.A., Gouet, B., Majoumo, F., Hey-Hawkins, E. and Lönnecke, P. (2009) 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. *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.03.003>

Supplementary Material

Detailed crystallographic data in CIF format for this paper were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC-1981174). The data can be obtained free of charge at <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> [or from Cambridge Crystallographic Data.

Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK; fax: +44 (0) 1223-336033;

e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.