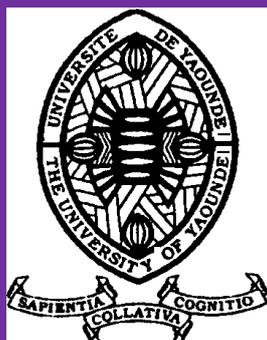


UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY  
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND  
POSTGRADUATE TRAINING  
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS  
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE  
*APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

**Sels hybrides oxalatométalate(III) mono- et  
polymétalliques ( $M^{III} = Cr, Fe$ ) avec les cations  
pyridiniums : Synthèse, caractérisation et propriétés  
magnétiques.**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 06 décembre 2021 par :

**CHOUBEU NGONGANG Michaël Coustel**  
(*Matricule 08T0073*)

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

**Option : Chimie de Coordination**

Devant le jury composé de :

**Président :** NANSEU NJIKI Charles Péguy, Professeur, Université de Yaoundé I

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

**Membres :** ELIMBI Antoine, Professeur, Université de Yaoundé I

NJOYA DAYIROU, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

NFOR Emmanuel NKWANG, Maître de Conférences, Université de Buea

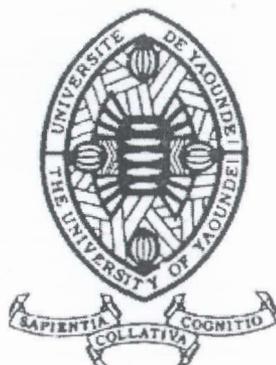
**Année 2021**



UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE  
I FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE

RESEARCH AND  
POSTGRADUATE TRAINING  
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS  
APPLICATIONS

## ATTESTATION DE CORRECTION

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

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

Fait à Yaoundé le. **2.0 DEC 2021**.....

Un examinateur

NJOYA Dayirou

*Maître de Conférences*

Université de Yaoundé I

Le président du jury

NANSEU NJIKI Charles Péguy

*Professeur*

Université de Yaoundé I

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY  
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND  
POSTGRADUATE TRAINING  
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS  
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE  
*APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

**Sels hybrides oxalatométalate(III) mono- et polymétalliques ( $M^{III} = Cr, Fe$ ) avec les cations pyridiniums : Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques.**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 06 décembre 2021 par :

**CHOUBEU NGONGANG Michaël Coustel**  
(*Matricule 08T0073*)

*Master en Chimie Inorganique (UYI)*

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

*Doctorat/PhD en Chimie Inorganique*

**Option : Chimie de Coordination**

Devant le jury composé de :

**Président :** NANSEU NJIKI Charles Péguy, Professeur, Université de Yaoundé I

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

**Membres :** ELIMBI Antoine, Professeur, Université de Yaoundé I

NJOYA DAYIROU, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

NFOR Emmanuel NKWANG, Maître de Conférences, Université de Buea

**Année 2021**

**Dédicace**

*Je dédie le présent travail à la mémoire de mes défunts parents :*

Papa NGONGANG Daniel

&

Maman TANKEU Madeleine

# Remerciements

*Tout travail comporte un début, un milieu et une fin, et dans le cadre de cette thèse, des gens ont su me conseiller, me guider et m'encourager, et ce, à chacune de ces étapes. Il est important de remercier ces personnes qui ont joué un rôle important tout au long de ma thèse.*

*Ce travail a débuté en décembre 2015 au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, dans l'équipe de Recherche de Chimie de Coordination, du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1, sous la direction du Professeur Justin NENWA.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à l'endroit du Professeur Justin NENWA, pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet de thèse. Qu'il soit remercié aussi pour avoir su faire ressortir mes forces tout en m'apprenant à accepter mes faiblesses. C'est avec beaucoup de gentillesse qu'il m'a encouragé, accompagné, écouté, conseillé; merci pour votre grand cœur et votre dévouement. Et sans toutefois oublier sa grande disponibilité.*

*J'exprime ma gratitude au Professeur Jean Claude TCHOUANKEU, Doyen de la Faculté des Sciences, pour son assistance académique et administrative.*

*Ma gratitude va aussi à l'endroit de tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique, et en particulier à ceux de l'équipe de Recherche de Chimie de Coordination de l'Université de Yaoundé 1.*

*Je tiens à remercier de tout cœur les membres de jury qui ont bien voulu sacrifier de leur précieux temps pour examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont été impliquées dans la réalisation de ce travail :*

*Le Professeur Simon J. COLES et le Docteur James B. ORTON de l'Ecole de Chimie, Faculté des Sciences Physiques et Technologie de l'Université de Southampton en Angleterre pour la résolution des structures cristallines des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse.*

*Le Professeur Hervé VEZIN et l'Ingénieur Claire MINAUD de l'Université de Lille, France, pour la mesure des propriétés magnétiques des matériaux synthétisés.*

*Le Professeur Emmanuel NGAMENI responsable du Laboratoire de Chimie Physique Théorique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique pour la réalisation des spectres infrarouge (IR),*

*Le Professeur Antoine ELIMBI du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, équipe de recherche de Physicochimie des Matériaux de l'Université de Yaoundé 1, pour la réalisation des analyses ATG et DSC des échantillons.*

*Le regretté Professeur Magloire N. I. KENGNE, Maître de Conférences, responsable du Laboratoire de Biologie Végétale et Environnementale de l'Université de Yaoundé 1, pour l'enregistrement des spectres UV-Vis des matériaux.*

*Je tiens à témoigner ici toute ma gratitude au Professeur Jean Paul NZENTI du Département de Science et de la Terre de l'Université de Yaoundé 1, pour son soutien et ses conseils, son aide et sa gentillesse.*

*Je ne peux non plus passer sous silence l'excellence des gens avec lesquels j'ai eu la chance de travailler durant toutes ces années. Si je garde aujourd'hui un souvenir impérissable de l'équipe de Recherche de Chimie de Coordination, c'est surtout grâce au plaisir que j'ai eu quotidiennement à côtoyer des aînés à savoir: Dr. Bridget N. NDOYE, Dr. Awawou PABOUDAM, Dr. Linda NYAMEN, Dr. Katia N. NCHIMI, Dr. Patrick L. DJONWOUO, Dr. Martin SIGNE, Dr. Clémence EBOGA ainsi que des camarades.*

*Un merci particulier aux camarades Dr. Carole NGUEMDZI et Dr. Augustin NANA, pour l'aide qu'ils m'ont apporté ainsi que leur franche collaboration.*

*Je ne trouve pas de mots pour remercier de tout cœur mes amis et frères Fredy NJIKE YANSEU et Yannick NJIKE TCHANA, pour m'avoir soutenu matériellement et financièrement durant toutes ces années.*

*Finalement, je veux remercier du plus profond de mon cœur mes parents, mes frères et sœurs, Maman Marie Noé LELLE, ainsi que la famille NJIKE de Yaoundé. Vous avez toujours été présents pour moi et dans le fond, c'est ce qui compte le plus; ça et l'amour que vous portez pour moi. J'espère que vous êtes fiers de moi, tout comme je le suis de vous.*

*Sans pouvoir les citer tous, je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et je tiens à les remercier sincèrement.*

# **Sommaire**

<b>Dédicace.....</b>	<b>i</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>ii</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>iv</b>
<b>Abréviations et symboles.....</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>ix</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xiii</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Revue de la littérature.....</b>	<b>5</b>
1.1. Notion de sel.....	5
1.2. Sels hybrides organiques-inorganiques.....	5
1.2.1. Définition et intérêt.....	5
1.2.2. Interactions intermoléculaires dans les sels hybrides.....	6
1.2.3. Classification des sels hybrides organiques-inorganiques.....	8
1.2.4. Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques.....	9
1.2.5. Domaines d'application des matériaux hybrides.....	10
1.3. Ligand oxalato(2-) et ses modes de coordination.....	11
1.4. Complexes impliquant l'anion tris(oxalato)métalate(III).....	13
1.4.1. Cas des cations inorganiques.....	15
1.4.2. Cas de mélange de cations organiques et inorganiques.....	16
1.4.3. Cas de cations organiques.....	18
1.5. Fondements du magnétisme moléculaire.....	22
1.5.1. Origine du magnétisme.....	22
1.5.2. Susceptibilité magnétique.....	24
1.5.3. Types d'interactions magnétiques.....	28
1.5.4. Interactions magnétiques dans les sels hybrides organiques-inorganiques.....	31
1.5.5. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	33
1.6. Conclusion.....	34
<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale.....</b>	<b>35</b>
2.1. Réactifs et solvants.....	35
2.2. Synthèse des sels précurseurs.....	35
2.2.1. Synthèse de $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 7H_2O$ .....	36

2.2.2. Synthèse de $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Cr(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 7H_2O$ .....	36
2.2.3. Synthèse de $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ .....	37
2.3. Synthèse des sels hybrides.....	37
2.3.1. Protonation de l'entité organique.....	37
2.3.2. Synthèse de $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ ( <b>1</b> ).....	38
2.3.3. Synthèse de $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ ( <b>2</b> ).....	38
2.3.4. Synthèse de $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3Cr_4(C_2O_4)_{12}(H_2O)_{5,1}] \cdot 5H_2O$ ( <b>3</b> ).....	39
2.3.5. Synthèse de $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3Fe_4(C_2O_4)_{12}(H_2O)_{5,3}] \cdot 5H_2O$ ( <b>4</b> ).....	39
2.4. Techniques de caractérisation.....	40
2.4.1. Point de fusion.....	40
2.4.2. Conductivité électrique.....	40
2.4.3. Analyse microélémentaire.....	40
2.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR).....	41
2.4.5. Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis).....	41
2.4.6. Analyses thermiques.....	41
2.4.7. Mesures magnétiques.....	42
2.4.8. Diffractométrie des rayons X sur monocristal.....	43
<b>Chapitre 3 : Résultats et Discussion.....</b>	<b>45</b>
3.1. Identification des précurseurs.....	45
3.1.1. Identification de $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ et de $\{Ba_6[Cr(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ .....	45
3.1.2. Identification de $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ .....	46
3.2. Identification du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ ( <b>1</b> ).....	47
3.2.1. Synthèse et propriétés physiques de $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ ( <b>1</b> ).....	47
3.2.2. Résultats de l'analyse microélémentaire du composé <b>1</b> .....	48
3.2.3. Spectre infrarouge (IR) du composé <b>1</b> .....	48
3.2.4. Spectre ultraviolet –visible.....	49
3.2.5. Résultat de la mesure conductimétrique.....	50
3.2.6. Thermogrammes ATG/CDB du composé <b>1</b> .....	51
3.2.7. Structures cristallines du composé <b>1</b> .....	54
3.2.8. Conclusion.....	59
3.3. Identification du composé $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ ( <b>2</b> ).....	60
3.3.1. Synthèse et propriétés physiques de $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ ( <b>2</b> ).....	60

3.3.2. Résultats de l'analyse microélémentaire de (2).....	60
3.3.3. Spectre infrarouge (IR) du composé 2.....	61
3.3.4. Spectre ultraviolet –visible.....	62
3.3.5. Résultat de la mesure conductimétrique.....	63
3.3.6. Thermogrammes ATG/CDB du composé 2.....	63
3.3.7. Structures cristallines du composé 2.....	65
3.3.8. Conclusion.....	70
3.4. Identification des composés 3 et 4.....	71
3.4.1. Synthèse et propriétés physiques de 3 et 4.....	71
3.4.2. Résultats des analyses microélémentaires des composés 3 et 4.....	72
3.4.3. Spectre infrarouge (IR) des composés 3 et 4.....	72
3.4.4. Spectre ultraviolet –visible.....	74
3.4.5. Résultat de la mesure conductimétrique.....	75
3.4.6. Thermogrammes ATG/CDB des composés 3 et 4.....	76
3.4.7. Structures cristallines des composés 3 et 4.....	79
3.4.8. Conclusion.....	89
3.5. Comportement magnétique des composés 1, 2, 3 et 4.....	89
3.5.1. Spectres RPE des composés 1 à 4.....	89
3.5.2. Mesure de la susceptibilité magnétique molaire des composés 1 à 4.....	90
3.6. Conclusion.....	91
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>93</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>95</b>
<b>Annexes : Autres données cristallographiques.....</b>	<b>108</b>
Annexe 1 : Autres données cristallographiques.....	108
Annexe 2 : Autres données cristallographiques.....	112
Annexe 3 : Autres données cristallographiques.....	115
Annexe 4 : Autres données cristallographiques.....	122
<b>Publications issues de la thèse (02).....</b>	<b>129</b>

## **Abréviations et symboles**

$[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$	: Anion tris(oxalato)métalate(III)
4-DMAP	: (4-diméthylamino)pyridine
ATG	: Analyse thermique gravimétrique
CDB	: Calorimétrie différentielle à balayage
Bacrox	: $\{Ba_6[Cr(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$
Bafeox	: $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$
H <sub>2</sub> oxado	: Oxamide dioxime
MOF	: Metal-Organic Framework
Org	: Dérivé de la pyridine
Org-H <sup>+</sup>	: Cation du dérivé de la pyridine
ORTEP	: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
Ox <sup>2-</sup>	: Dianion oxalate(2-)
tIB	: 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène)
SQUID	: Superconducting Quantum Interference Device
RPE	: Résonance Paramagnétique Electronique
X <sub>m</sub>	: Susceptibilité magnétique molaire
χ(T)	: Susceptibilité magnétique en fonction de la température
χ <sup>-1</sup> (T)	: Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

## **Liste des tableaux**

	<b>Pages</b>
<b>Tableau I :</b> Analyse microélémentaire de <b>1</b> .....	48
<b>Tableau II :</b> Relation entre la conductance molaire et le nombre d'ions en solution.....	51
<b>Tableau III :</b> Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique de $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ .....	52
<b>Tableau IV :</b> Résumé des données cristallographiques de la structure du composé <b>1</b> ..	54
<b>Tableau V :</b> Paramètres géométriques dans le sel <b>1</b> .....	56
<b>Tableau VI :</b> Paramètres des liaisons hydrogènes dans <b>1</b> .....	57
<b>Tableau VII :</b> Analyse microélémentaire de <b>2</b> .....	61
<b>Tableau VIII :</b> Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique de $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ .....	64
<b>Tableau IX :</b> Résumé des données cristallographiques de la structure du composé <b>2</b> ..	65
<b>Tableau X :</b> Paramètres géométriques dans le sel <b>2</b> .....	68
<b>Tableau XI :</b> Paramètres des liaisons hydrogènes dans <b>2</b> .....	69
<b>Tableau XII :</b> Analyse microélémentaire des composés <b>3</b> et <b>4</b> .....	72
<b>Tableau XIII :</b> Conductivité des solutions aqueuses des matériaux synthétisés.....	75
<b>Tableau XIV :</b> Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique des composés <b>3</b> et <b>4</b> .....	77
<b>Tableau XV :</b> Résumé des données cristallographiques des structures des sels <b>3</b> et <b>4</b> ...	79
<b>Tableau XVI :</b> Paramètres géométriques dans les sels <b>3</b> et <b>4</b> .....	82
<b>Tableau XVII :</b> Paramètres des liaisons hydrogènes dans <b>3</b> et <b>4</b> .....	87

## **Liste des figures**

<b>Figure 1 :</b>	Différentes configurations des interactions $\pi$ - $\pi$ .....	7
<b>Figure 2 :</b>	Représentation schématique de la liaison hydrogène et du pont hydrogène.....	8
<b>Figure 3 :</b>	Quelques modes de coordination du ligand oxalate(2-).....	12
<b>Figure 4 :</b>	Structure schématique de l'anion tris(oxalato)métalate(III) ( $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ ).....	13
<b>Figure 5 :</b>	Eclatement des orbitales du $Cr^{3+}$ dans un champ ligandaire octaédrique fort (a) et faible (b).....	14
<b>Figure 6 :</b>	Projection de la maille cristalline suivant l'axe $c$ du composé $\{[(H_2O)_2K(\mu-H_2O)Sr]@[Cr(C_2O_4)_3]\}$ .....	15
<b>Figure 7 :</b>	Chaîne obtenue par association de l'anion complexe $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ et du cation complexe $[Co(H_2oxado)_3]^{3+}$ .....	16
<b>Figure 8 :</b>	Polymères bidimensionnels à base d'anions complexes $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ .....	17
<b>Figure 9 :</b>	Une chaîne anionique de $[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]^-$ (a) et Interconnection des chaînes par le biais des liaisons hydrogènes (b). Les canaux hébergent des cations tétraméthylammonium (en bleu).....	18
<b>Figure 10 :</b>	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).....	19
<b>Figure 11 :</b>	Image des constituants du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ .....	20
<b>Figure 12 :</b>	Interactions $\pi$ - $\pi$ dans le sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ .....	21
<b>Figure 13 :</b>	Une image des entités constitutives du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ .....	21
<b>Figure 14 :</b>	Interactions $\pi$ - $\pi$ ( $\pi$ i- $\pi$ i) dans le sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ .....	22
<b>Figure 15 :</b>	Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique (a). Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique (b).....	27

<b>Figure 16 :</b>	Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferromagnétique.....	28
<b>Figure 17 :</b>	Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.....	29
<b>Figure 18 :</b>	Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferrimagnétique.....	30
<b>Figure 19 :</b>	Susceptibilités magnétiques $\chi(T)$ et les inverses $\chi^{-1}(T)$ des composés 1 et 2.....	31
<b>Figure 20 :</b>	Susceptibilités magnétiques $\chi(T)$ et les inverses $\chi^{-1}(T)$ du composé $[N(CH_3)(nC_3H_7)_2(s-C_4H_9)][MnCr(ox)_3]$ .....	32
<b>Figure 21 :</b>	Courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés $Cat[Mn^{II}(H_2O)_4M^{III}(ox)_3]_2 \cdot 6H_2O$ ( $M = Fe ; Cr$ ).....	33
<b>Figure 22 :</b>	Aspect physique des cristaux du composé <b>1</b> .....	47
<b>Figure 23 :</b>	Spectre IR du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ .....	49
<b>Figure 24 :</b>	Spectre UV-visible du composé <b>1</b> dans l'eau.....	50
<b>Figure 25 :</b>	Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) du composé <b>1</b> .....	52
<b>Figure 26 :</b>	Une image des entités constitutives du composé <b>1</b> .....	56
<b>Figure 27 :</b>	Liaisons hydrogènes dans le sel <b>1</b> .....	58
<b>Figure 28 :</b>	Maille élémentaire du sel <b>1</b> .....	59
<b>Figure 29 :</b>	Aspect physique des cristaux du composé <b>2</b> .....	60
<b>Figure 30 :</b>	Spectre IR du composé $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ .....	61
<b>Figure 31 :</b>	Spectre UV-visible du composé <b>2</b> dans l'eau.....	62
<b>Figure 32 :</b>	Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) du composé <b>2</b> .....	63
<b>Figure 33 :</b>	Une image de l'unité asymétrique du composé <b>2</b> .....	67
<b>Figure 34 :</b>	Maille élémentaire du sel <b>2</b> projeté suivant le plan $bc$ .....	68

<b>Figure 35 :</b>	Liaisons hydrogènes dans le sel <b>2</b> .....	70
<b>Figure 36 :</b>	Aspect physique des cristaux des composés <b>3</b> ( <i>haut</i> ) et <b>4</b> ( <i>bas</i> ).....	71
<b>Figure 37 :</b>	Spectre IR des sels <b>3</b> ( <i>haut</i> ) et <b>4</b> ( <i>bas</i> ).....	73
<b>Figure 38 :</b>	Spectre UV-visible de <b>3</b> dans l'eau.....	74
<b>Figure 39 :</b>	Spectre UV-visible de <b>4</b> dans l'eau.....	75
<b>Figure 40 :</b>	Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) du composé <b>3</b> ( <i>a</i> ) et du composé <b>4</b> ( <i>b</i> ).....	77
<b>Figure 41 :</b>	Une image de l'unité asymétrique des composés <b>3</b> ( <i>haut</i> ) et <b>4</b> ( <i>bas</i> ).....	81
<b>Figure 42 :</b>	Grille anionique du réseau tridimensionnelle des sels <b>3</b> ( <i>a</i> ) et <b>4</b> ( <i>b</i> ) projetée suivant <i>bc</i> .....	84
<b>Figure 43 :</b>	Maille élémentaire du sel <b>3</b> en model ball and stick ( <i>haut</i> ) et space-filling ( <i>bas</i> )..	85
<b>Figure 44 :</b>	Maille élémentaire du sel <b>4</b> en model ball and stick ( <i>haut</i> ) et space-filling ( <i>bas</i> )..	86
<b>Figure 45 :</b>	Interactions $\pi$ - $\pi$ ( $\pi$ - $\pi$ ) dans le sel <b>3</b> ( <i>gauche</i> ) et <b>4</b> ( <i>droit</i> ).....	88
<b>Figure 46 :</b>	Spectres RPE des sels <b>1</b> ( <i>a</i> ), <b>2</b> ( <i>b</i> ), <b>3</b> ( <i>c</i> ) et <b>4</b> ( <i>d</i> ) mesurés à température ambiante.....	90
<b>Figure 47 :</b>	Variation de $X_mT$ et $X_m$ en fonction de la température pour les sels de <b>1</b> à <b>4</b> .....	91

# Résumé

Dans le cadre du présent travail de thèse, quatre nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques ont été synthétisés, caractérisés spectroscopiquement et structuralement. Il s'agit de : a)  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  ( $C_7H_{11}N_2^+$  = 2-amino-4,6-diméthylpyridinium) (**1**), b)  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  ( $C_5H_8N_3^+$  = 2,6-diaminopyridinium) (**2**), c)  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**3**) et d)  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**4**) ( $C_5H_7N_2^+$  = 3-aminopyridinium). L'étude de leurs propriétés magnétiques a été investiguée.

Les composés **1** et **2**, à anion complexe monométallique ( $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ ), sont obtenus par réaction d'échange ionique entre le tris(ammonium) tris(oxalato)chromate(III) trihydrate  $((NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O)$  et le sel de pyridinium  $(Org-H)_2C_2O_4$  en milieu aqueux ( $3 \leq pH \leq 4$ ) afin d'éviter la destruction de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III). Les composés **1** et **2** cristallisent dans les systèmes triclinique, groupe d'espace  $P-1$ , et monoclinique, groupe d'espace  $C2/c$ , respectivement. L'anion tris-chélaté chiral,  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ , est présent dans les deux composés avec une géométrie octaédrique déformée autour du cation chrome(III). Les composés **1** et **2** sont thermiquement stables et fondent à 288 °C et 210 °C, respectivement.

Les composés **3** et **4**, à anion complexe polymétallique heptanucléaire ( $[Ba_3(H_2O)_mM_4(C_2O_4)_{12}]^{6-}$  avec  $M = Cr^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  et  $m = 5,1$  ou  $5,3$ ) sont iso-structuraux. Ils sont obtenus par réaction métathétique entre le sel de pyridinium  $(Org-H)_2C_2O_4$  en milieu aqueux ( $3 \leq pH \leq 4$ ) avec le baryum tris(oxalato)chromate(III)  $\{Ba_6[Cr(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$  et le baryum tris(oxalato)ferrate(III)  $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ , respectivement. Ils cristallisent dans le système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . Ils sont également thermiquement stables jusqu'à 300 °C.

La cohésion structurale est assurée par des liaisons hydrogènes de type  $N-H \cdots O$  dans le composé **1** et de types  $N-H \cdots O$  et  $O-H \cdots O$  dans **2**, **3** et **4**. En plus des liaisons hydrogènes, des interactions  $\pi-\pi$  entre les cycles pyridiniques adjacents renforcent la cohésion structurale des composés **1**, **3** et **4**. La présence de deux types de cations dans le composé **2**, exclut la formation des interactions  $\pi-\pi$ . Les courbes d'analyse thermique confirment l'absence de molécules d'eau de cristallisation dans **1** et leur présence dans **2**, **3** et **4**. Les résultats des analyses microélémentaires sont en accord avec les structures cristallines des sels. L'étude des propriétés magnétiques montre que les composés **1** à **4** présentent tous, un comportement antiferromagnétique à des basses températures.

**Mots-clés :** Sel hybride; Complexe tris(oxalato)métalate(III); Dérivé pyridinique; Liaison hydrogène; Structure cristalline; propriétés magnétiques.

# **Abstract**

Within the framework of this thesis, four new organic-inorganic hybrid salts were synthesized, characterized spectroscopically and structurally. These are: a)  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  ( $C_7H_{11}N_2^+$  = 2-amino-4,6-dimethylpyridinium) (**1**), b)  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  ( $C_5H_8N_3^+$  = 2,6-diaminopyridinium) (**2**), c)  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**3**) et d)  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**4**) ( $C_5H_7N_2^+$  = 3-aminopyridinium). The magnetic properties have been investigated.

Compounds **1** and **2**, with monometallic complex anion ( $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ ), were obtained by ion exchange reaction between tris(ammonium) tris(oxalato)chromate(III) trihydrate  $((NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O)$  and pyridinium salt  $(Org-H)_2C_2O_4$  in aqueous medium ( $3 \leq pH \leq 4$ ) to avoid destruction of the anionic tris(oxalato)chromate(III) brick. Compounds **1** and **2** crystallize in the triclinic *P*-1 and monoclinic *C*2/*c* space group, respectively. The chiral, tris-chelated  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  anion is present in both compounds with distorted octahedral geometry around chromium(III) cations. Compounds **1** and **2** are thermally stable and melt at 288 °C and 210 °C, respectively.

Compounds **3** and **4** are iso-structural, with polymetallic heptanuclear complex anion  $([Ba_3(H_2O)_mM_4(C_2O_4)_{12}]^{6-})$  ( $M = Cr^{3+}$  or  $Fe^{3+}$  and  $m = 5,1$  or  $5,3$ ). They are obtained by metathetic reaction between pyridinium salt  $(Org-H)_2C_2O_4$  in aqueous medium ( $3 \leq pH \leq 4$ ) with barium tris(oxalato)chromate(III)  $\{Ba_6[Cr(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$  and barium tris(oxalato)ferrate(III)  $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ , respectively. They crystallize in the monoclinic *C*2/*c*. They are thermally stable until 300 °C.

The crystal packing is consolidated by H-bonding of the types N–H...O in **1** and N–H...O and O–H...O in **2**, **3** and **4**. In addition the stabilizing effect of the  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between the pyridine rings in **1**, **3** and **4**, contribute to stabilize the framework. The presence of two types of cations in compound **2** excludes the formation of  $\pi$  -  $\pi$  interactions. The thermal studies confirmed the anhydrous character of salt **1** and the presence of water molecules of crystallization in salts **2**, **3** and **4**. The results of elemental analysis are in agreement with the crystalline structure of the synthesized salts. The magnetic susceptibility measurements in the 2-300 K temperature range revealed weak antiferromagnetic couplings in the four salts.

**Keywords:** hybrid salts; Tris(oxalato)metalate(III) complex; Pyridine derivative; H-bonding; Crystal structure; Magnetic properties.

# **Introduction générale**

Un sel est un composé électriquement neutre constitué de deux entités dont l'une est chargée positivement, le cation et l'autre négativement, l'anion. Dans cette famille de composés salins, on distingue : a) les sels dits classiques, obtenus par autoassemblage de deux entités rigides de charges contraires et liées uniquement par des interactions coulombiennes. b) les sels dits hybrides, issus de l'association des entités cationiques inorganiques et des entités anioniques organiques (sels hybrides inorganiques-organiques) ou bien l'inverse (sels hybrides organiques-inorganiques). La flexibilité des entités organiques et inorganiques qui constituent cette classe des matériaux salins hybrides induit, en plus de l'attraction coulombienne, d'autres forces ou interactions qui renforcent la cohésion structurale : liaisons hydrogènes, interactions  $\pi$ - $\pi$  ou forces de van der Waals. Ces interactions intermoléculaires dites non covalentes prédominantes dans les sels hybrides, sont d'une importance capitale en raison de leur implication non négligeable dans le processus d'autoassemblage qui conduit à la stabilisation de nombreux édifices supramoléculaires [1].

Depuis quelques années, les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'oxalates métalliques, ont attiré l'attention des chercheurs, au regard de leur diversité structurale et de leurs potentielles applications dans la photoluminescence, le stockage et la détection des gaz, la séparation et la catalyse [2-6], le développement de dispositifs magnétiques, électroniques, optoélectroniques et optiques non linéaires [7-11]. Récemment, ces matériaux ont été intégrés dans la fabrication des cellules solaires photovoltaïques, avec un rendement qui évolue rapidement et vient d'atteindre 21% [12]. Cette symbiose entre les entités organiques et inorganiques permet d'obtenir des matériaux spécifiques dans lesquels existe une synergie entre les propriétés de deux systèmes, et de cette synergie, pourraient naître d'autres propriétés exotiques [13].

Les ligands polycarboxylates occupent une place de choix dans la synthèse de tels composés. Ces ligands ont une grande capacité à faire des liaisons hydrogènes et des degrés élevés de délocalisation d'électrons [14,15]. Le ligand oxalato(2-) qui est l'un des connecteurs polycarboxylates les plus simples, occupent une place de choix pour deux principales raisons : a) il permet la transmission des interactions magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques distants parfois de plus de 5 angströms [16,17], b) il possède une grande flexibilité qui le prédestine à se lier aisément à différents centres métalliques via différents modes de coordination [18,19].

L'une des stratégies pour obtenir ces matériaux consiste à utiliser des entités chimiques moléculaires pouvant s'auto-assembler de manière prévisible pour former des architectures favorables à la génération des propriétés recherchées. Le choix de la partie inorganique joue un rôle primordial dans les propriétés électroniques des matériaux hybrides et influe énormément sur les caractéristiques électroniques des dispositifs. A cet égard, les anions complexes tris(oxalato)métalate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ , occupent une place de choix. En effet, ces anions de géométrie octaédrique et pour la plupart paramagnétiques, permettent de construire en fonction du type de cations organiques associés, des édifices moléculaires à plusieurs dimensions, très souvent optiquement actifs et dotés de propriétés magnétiques diverses [20]. La brique anionique  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  grâce à l'habilité à fonctionner comme un ligand auxiliaire joue un rôle important dans la synthèse d'autres familles de composés tels que : les polymères moléculaires [21], polymères de coordination non-moléculaires [22] et les sels hybrides organiques-inorganiques à anion complexe polymérisé [23].

Dans la plupart des composés de coordination impliquant l'entité chimique moléculaire tris(oxalato)métalate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ , la compensation de la charge anionique est faite par des cations inorganiques monovalents et/ou divalents [24-26], par un mélange de cations organiques et inorganiques [27,28] et par des composés organiques uniquement [29-31]. Toutefois, parmi les composés organiques utilisés, les dérivés de la pyridine ont été peu exploités alors qu'ils ont la capacité de s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes étendues et aux empilements  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques adjacents [30,31]. De plus ces cations organiques présentent des propriétés biologiques, catalytiques et électrochimiques [32,33]. Ils se décomposent aussi aisément sous l'effet de la chaleur en oxydes de carbone et de composés azotés, favorisant ainsi la formation d'oxydes métalliques qui ont un intérêt dans l'industrie des céramiques et dans les cellules photovoltaïques. D'où l'intérêt et la motivation du présent travail d'élargir la famille des sels hybrides organiques-inorganiques impliquant quelques dérivés de la pyridine.

Dans le cadre de la présente thèse, nous nous sommes fixés un double objectif à savoir :

- synthétiser un nouveau membre de la famille des sels hybrides organiques-inorganiques de formulation  $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  avec le couple  $(Org-H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  dans le rapport ionique exact de 3/1, à partir d'un sel d'ammonium tris(oxalato)métalate(III). Il a été constaté que le sel précurseur utilisé pour la synthèse de cette famille de matériaux salins était soit le Ba-tris(oxalato)chromate(III) [30], soit le Ba-tris(oxalato)ferrate(III) [31],
- apprécier l'influence sur l'architecture structurale et sur le comportement magnétique des sels hybrides

obtenus si on substituait en partie, l'ammonium ou le baryum dans les sels précurseurs de départ. L'atteinte de nos objectifs passe par un processus en plusieurs étapes. Tout d'abord la synthèse des précurseurs, l'ammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , le baryum tris(oxalato)chromate(III)  $\{\text{Ba}_6[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  et le baryum tris(oxalato)ferrate(III)  $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, la protonation en milieu acide oxalique de l'azote iminique du dérivé pyridinique pour former le sel de pyridinium,  $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Enfin, une réaction métathétique entre les précurseurs et le sel de pyridinium  $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

A l'issue de ces différents processus, quatre nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques ont été synthétisés et caractérisés. Les comportements thermique et magnétique des composés synthétisés ont été étudiés.

Le manuscrit de ce mémoire de thèse s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre, de nature bibliographique, est tout d'abord consacré à la présentation de façon brève de la notion de sel. Ensuite, les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont développés et un accent est mis sur les types d'interactions qui assurent la cohésion structurale dans cette famille de matériaux. Enfin une attention particulière est portée sur le ligand oxalato(2-), ses différents modes de coordination, et quelques familles de complexes contenant le brique anionique tris(oxalato)metalate(III),  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

Le deuxième chapitre, qui concerne la partie expérimentale, est essentiellement focalisé sur les réactifs utilisés, le mode opératoire des différentes synthèses réalisées, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour identifier les matériaux obtenus dans ce travail. Quelques caractéristiques de l'appareillage utilisé à cet effet sont également présentées.

Le troisième chapitre présente et discute les différents résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord la formation et la description des précurseurs sont détaillées. Ensuite les différents composés obtenus à savoir :  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**1**),  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**3**) et  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) sont étudiés au regard des différentes analyses effectuées telles que : les mesures du point de fusion et de la conductimétrie, les spectroscopies infrarouge et ultraviolet-visible. Les analyses élémentaire et thermique, la diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que l'étude des propriétés magnétiques.

Une conclusion générale présente la synthèse des principaux résultats obtenus dans ce manuscrit de thèse et ouvre quelques perspectives de recherche liées à ce travail.

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

## Chapitre 1 : Revue de la littérature

Dans ce chapitre nous allons présenter tout d'abord de façon brève la notion de sel. Ensuite, les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont développés et un accent est mis sur les types d'interactions qui assurent la cohésion structurale dans cette famille de matériaux. Enfin une attention particulière est portée sur le ligand oxalato, ses différents modes de coordination, et quelques familles de complexes contenant la brique anionique tris(oxalato)métalate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ . Les principaux types d'interactions magnétiques dans les solides et la résonance paramagnétique électronique sont élucidés afin de faciliter la compréhension des objectifs de cette thèse.

### 1.1. Notion de sel

Un sel est un composé électriquement neutre issu de l'interaction entre deux entités dont l'une est cationique et l'autre anionique. De par la nature de ces interactions, on distingue:

- **les sels classiques:** Dans cette classe, les entités anioniques et cationiques sont rigides et la nature des interactions est exclusivement coulombienne, c'est-à-dire l'attraction mutuelle entre la charge positive du cation et la charge négative de l'anion. Le cas le plus courant c'est le sodium chlorure (NaCl), communément appelé sel de cuisine ou sel de table.

- **les sels inorganiques-inorganiques:** Ici, les entités cationiques sont rigides et les entités anioniques sont généralement des briques complexes, donc flexibles. La flexibilité de l'entité anionique induit d'autres interactions, en plus de l'attraction coulombienne: liaisons covalentes, interactions faibles de type van der Waals et liaisons hydrogènes dans certains cas.

- **les hybrides organiques-inorganiques:** La particularité de cette famille de composés résulte de la symbiose entre les entités organiques et inorganiques toutes deux flexibles, et par conséquent la multiplication des propriétés que ces entités pourraient exhiber. La suite de notre étude portera uniquement sur cette famille de matériaux.

### 1.2. Sels hybrides organiques-inorganiques.

#### 1.2.1. Définition et intérêt

Les sels hybrides organiques-inorganiques sont une classe de sels constitués d'entités organiques cationiques et d'entités inorganiques anioniques. L'association d'entités aussi différents, confère généralement aux composés obtenus des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur...). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants

organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples de composés organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques [34]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique, électronique, mécanique, environnement, biologie et médecine [13,35-41].

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux composants. Les deux entités peuvent être intimement liées, les propriétés de ces composés ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais les types d'interactions entre les entités élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telles ou telles propriétés.

Dans cette classe de sel, en plus des interactions ioniques qui existent dans tout sel, d'autres interactions faibles mais étendues de type liaisons hydrogènes, interactions  $\pi$ - $\pi$  ou de van der Waals entre les cations organiques flexibles et les anions inorganiques aussi flexibles, contribuent à modifier l'arrangement cristallin et par conséquent, affectent profondément la structure électronique du matériau hybride formé. Ces interactions intermoléculaires dites non-covalentes prépondérantes dans les sels hybrides sont d'une importance capitale en raison de leur implication dans le processus d'auto-assemblage qui conduit à la stabilisation de nombreux édifices supramoléculaires.

## **1.2.2. Interactions intermoléculaires dans les sels hybrides**

### **1.2.2.1. Interactions de van der Waals**

Ces interactions englobent les effets de Keesom, d'induction de Debye, et de dispersion de London.

**a. Interactions de Keesom ou interactions dipôle - dipôle permanents:** Ces forces interviennent lorsque les barycentres des charges positives et négatives dans les molécules neutres ne coïncident pas. Elles sont directionnelles et peuvent orienter favorablement les molécules qui en sont engagées.

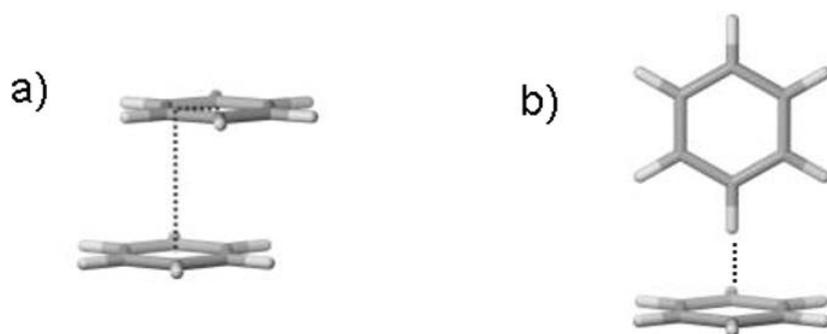
**b. Interactions de Debye :** Ce sont des interactions entre dipôles permanents et dipôles induits. Ces derniers se forment généralement à cause de la déformation du nuage électronique de l'atome à l'approche des dipôles permanents.

**c. Interactions de London :** Ce sont des interactions entre deux dipôles induits. Ce sont des interactions très faibles (énergie < 8 kJ/mol). Elles sont globalement non directionnelles, une

caractéristique qui les rend d'un intérêt restreint quant à leur utilisation dans le domaine des synthèses cristallines. Il est toutefois possible de les utiliser pour former des complexes ou des réseaux moléculaires en faisant un choix judicieux des tectons qui devront s'associer grâce aux forces de van der Waals [42].

### 1.2.2.2. Interactions $\pi$ - $\pi$

Ces interactions entre systèmes  $\pi$  sont courantes dans les systèmes aromatiques et participent à la reconnaissance moléculaire dans les protéines et quelques composés supramoléculaires [13]. Avec une énergie de l'ordre de  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , elles sont à peine plus fortes que les interactions de van der Waals. Elles se présentent selon deux types de configurations stables : les configurations forme T et parallèle décalé (Figure 1).

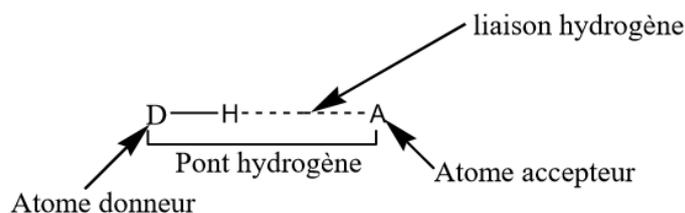


**Figure 1** : Différentes configurations des interactions  $\pi$ - $\pi$  : forme parallèle (a), forme T (b).

Ces interactions sont qualifiées de fortes lorsque la distance entre les noyaux face-à-face est inférieure ou égale à  $3,7 \text{ \AA}$  [42,43]. L'existence de ces interactions dans un composé contribue à la consolidation du réseau cristallin.

### 1.2.2.3. Liaisons Hydrogènes

Une liaison hydrogène peut être considérée comme une interaction non covalente de type dipôle-dipôle, à caractère électrostatique, qui s'établit généralement entre deux atomes électronégatifs O, N, X (halogène). Elle est formée d'une courte liaison entre un atome donneur et un atome d'hydrogène D-H et d'une liaison plus longue avec un atome accepteur  $A\cdots H$ , tel que représenté à la Figure 2.



**Figure 2 :** Représentation schématique de la liaison hydrogène et du pont hydrogène.

La liaison hydrogène est une interaction de faible énergie, comprise entre 10 et 65 kJ/mol. Cette énergie est d'environ 20 fois plus faible que l'énergie d'une liaison covalente classique et presque 10 fois plus forte que les forces de van der Waals [44]. La force d'une liaison hydrogène va donc dépendre de deux facteurs, à savoir la distance entre les atomes donneur et accepteur et l'angle DHA. Dans le cas d'atomes d'oxygène, les critères généralement admis pour l'existence de liaisons hydrogènes sont que la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur soit inférieure à 3.1 Å, que ces deux atomes n'appartiennent pas au même polyèdre de coordination et, enfin, que l'angle ADA ne dévie pas plus de 35° de l'angle tétraédrique [45,46]. La force de liaison augmente avec la diminution de la distance  $D \cdots A$  et l'augmentation de l'angle DHA vers une valeur optimale de 180° [47]. L'intensité de ces interactions varie de très faible (1-2 kJ.mol<sup>-1</sup>) à très forte (65 kJ.mol<sup>-1</sup>) [46]. Les liaisons hydrogènes de type O-H $\cdots$ O sont établies lorsque les distances O—O sont comprises dans le domaine (2.4-3.2 Å), alors que celles de type N-H $\cdots$ O sont trouvées lorsque les distances O—N varient dans l'intervalle (2.5-3.4 Å). Ces liaisons sont d'autant plus fortes que les distances O—O ou N—O sont plus courtes.

### 1.2.3. Classification des sels hybrides organiques-inorganiques

Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les sels hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes.

#### 1.2.3.1. Sels hybrides de classe I

Les sels hybrides de classe I sont une famille de sels dans lesquels les deux sous-réseaux (organique et inorganique) sont liés uniquement par des interactions intermoléculaires (forces électrostatiques, liaisons hydrogènes, interactions  $\pi$ - $\pi$  ou de van der Waals). Donc seules ces interactions non covalentes contribuent à la cohésion du matériau. Ceci signifie que dans cette catégorie de sels, il y a deux types d'entités : un type inorganique et un type organique.

### **1.2.3.2. Sels hybrides de classe II**

Les sels hybrides de classe II correspondent à des systèmes dans lesquels les différentes entités sont liées chimiquement par des interactions fortes de type covalentes, ionocovalentes ou encore de coordination. La brique anionique inorganique qui contient un cation central, fait des liaisons de covalence avec d'autres cations inorganiques contenus dans le composé. La charge de la brique anionique est compensée dans ce cas à la fois par un cation inorganique (qui fait des liaisons fortes avec la brique anionique) et un cation organique (qui interagit de façon non-covalente avec la brique anionique).

La chimie des sels hybrides organiques-inorganiques offre un itinéraire novateur pour la conception d'une grande variété de matériaux en exploitant toute la souplesse et la versatilité offertes par la chimie moléculaire et supramoléculaire au travers de la multiplicité des méthodes de synthèse qu'elle utilise.

### **1.2.4. Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques**

En général, les techniques de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques utilisent des sels métalliques en présence d'agents complexants polydentés permettant d'obtenir des composés mono- ou polycristallins. Nous nous intéresserons aux méthodes donnant lieu à la formation des composés monocristallins.

#### **1.2.4.1. Synthèse réticulaire**

La synthèse réticulaire est une méthode récente de synthèse qui a été introduite par suite de la difficulté de prédilection de la topologie de la structure formée par les matériaux hybrides [35]. Elle utilise les blocs moléculaires avec une géométrie bien définie dans la synthèse. Ces blocs peuvent maintenir leur intégrité structurale lors de la formation du réseau qui est connecté dans les trois dimensions par des liaisons aussi bien covalentes que non-covalentes.

#### **1.2.4.2. Synthèse hydrothermale**

La synthèse hydro- ou solvo-thermale est une technique pour la cristallisation directe de matériaux à partir d'une solution aqueuse, et ceci grâce à un contrôle approprié de variables thermodynamiques (température, pression, composition). Ce type de réaction peut être appliqué à tout procédé mettant en œuvre une solution aqueuse à température variant le plus souvent entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression. Cette technique a été intensivement appliquée pour la synthèse de plusieurs matériaux hybrides organiques-inorganiques [48]. Plusieurs paramètres influencent cette technique de synthèse: la nature des réactifs de départ,

la stoechiométrie des réactants, le choix du milieu réactionnel, la température de la réaction, le pH, la nature et le volume de solvant.

#### **1.2.4.3. Synthèse par évaporation lente**

La méthode de synthèse par évaporation lente permet d'obtenir les composés visés de façon simple. Elle est fondée sur des réactions réalisées à des températures peu élevées ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), par chauffage sur des plaques chauffantes, sous agitation magnétique. Cette gamme de températures favorise la compatibilité des composantes organiques avec les composantes inorganiques, et permet ainsi d'obtenir les sels hybrides souhaités [49]. À la fin de la réaction, la solution saturée contenue dans un récipient convenable est filtrée et placée sous la hotte aspirante pour évaporation lente qui conduit à la croissance cristalline. C'est le procédé choisi dans le cadre de la présente thèse qui consiste en l'élaboration de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques. Cette technique est peu coûteuse, écologique, respectueuse de l'environnement et elle offre un grand atout à savoir l'obtention de matériaux de grande pureté à des températures proches de l'ambiante.

#### **1.2.5. Domaines d'application des matériaux hybrides**

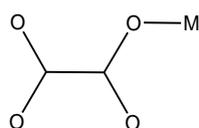
Aujourd'hui, en termes d'applications, certains matériaux hybrides organo-minéraux sont au niveau du développement de prototypes, d'autres sont déjà commercialisés. Néanmoins, leur nombre ne cesse de croître et quelques exemples parmi les nombreuses utilisations seront alors cités ici. Dans le domaine de l'automobile, des nanocomposites hybrides (de types silicates par exemple [50]) sont incorporés dans les pneus verts (résistance au roulement réduite), dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées, ce qui permet d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation [51]. Le procédé sol-gel est considéré par de grands industriels comme EADS ou Boeing comme une réponse possible à leurs besoins de traitement anti-corrosion pour les métaux [52]. En effet un revêtement anti-corrosion d'un film hybride a été élaboré par Van-Nhan Nguyen et collaborateur à base de polymère acrylique et le butoxyde de titane [53]. De même la société PROTAVIC leader dans la technologie sol-gel depuis quelques années, a mis au point des couches hybrides pour la protection d'ustensiles de cuisine en verre contre l'attaque des solutions alcalines présentes dans les détergents. Plus largement, les matériaux hybrides organiques-inorganiques déposés en couches de quelques microns sur des substrats de nature variée (organiques, métalliques...) sont utilisés comme traitements anticorrosion, anti-rayures, antireflets ou anti-salissures pour les domaines de la lunetterie et de l'automobile [54-56]. En

effet, dans le domaine de la lunetterie, des produits des matériaux hybrides sont développés chez Essilor. Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines du textile, de la construction et de l'isolation thermique et phonique. Ils envahissent progressivement les domaines de la micro-optique, de la micro-électronique et de la photonique. Les composants de circuits imprimés, microlentilles, guides d'onde, cristaux photoniques, miroir pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation [50]. Les propriétés d'échange d'ions des matériaux hybrides organiques-inorganiques pourraient conduire à leur application dans les systèmes de traitement et de purification des eaux usées [57].

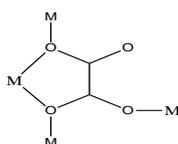
D'autres hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous forme de composants pour batteries flexibles, cellules photovoltaïques hybrides, membranes pour piles à combustibles. Les sciences environnementales ont déjà été impactées par les matériaux hybrides au travers des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs, la catalyse et biocatalyse, les membranes sélectives et multifonctionnelles. Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés sous la forme d'implants et de ciments dentaires, de prothèses, pour les soins et la protection du cheveu et de la peau. Par ailleurs, la plupart des matériaux hybrides sont non-toxiques et peuvent servir de particules d'encapsulation pour le transport de composés médicamenteux dans un organisme vivant [58]. Ces derniers offrent notamment de belles perspectives pour des applications médicales. Des brevets ont aussi été déposés dans d'autres domaines comme les cosmétiques ou l'imagerie médicale [59,60]. Ainsi, il semblerait que ces nouveaux matériaux puissent fournir autant d'applications que l'imagination humaine puisse en concevoir.

### 1.3. Ligand oxalato(2-) et ses modes de coordination

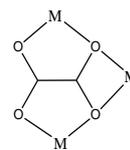
Le ligand oxalato(2-),  $C_2O_4^{2-}$ , est issu de la double déprotonation de la molécule organique d'acide oxalique de formule  $HOOC-COOH \cdot 2H_2O$ , qui est un diacide organique ( $pK_{a1}(25^\circ C) = 1,23$ ;  $pK_{a2}(25^\circ C) = 4,19$ ). Le ligand oxalato(2-) présente plusieurs modes de coordination. La figure 3 donne quelques modes de coordination de ce ligand.



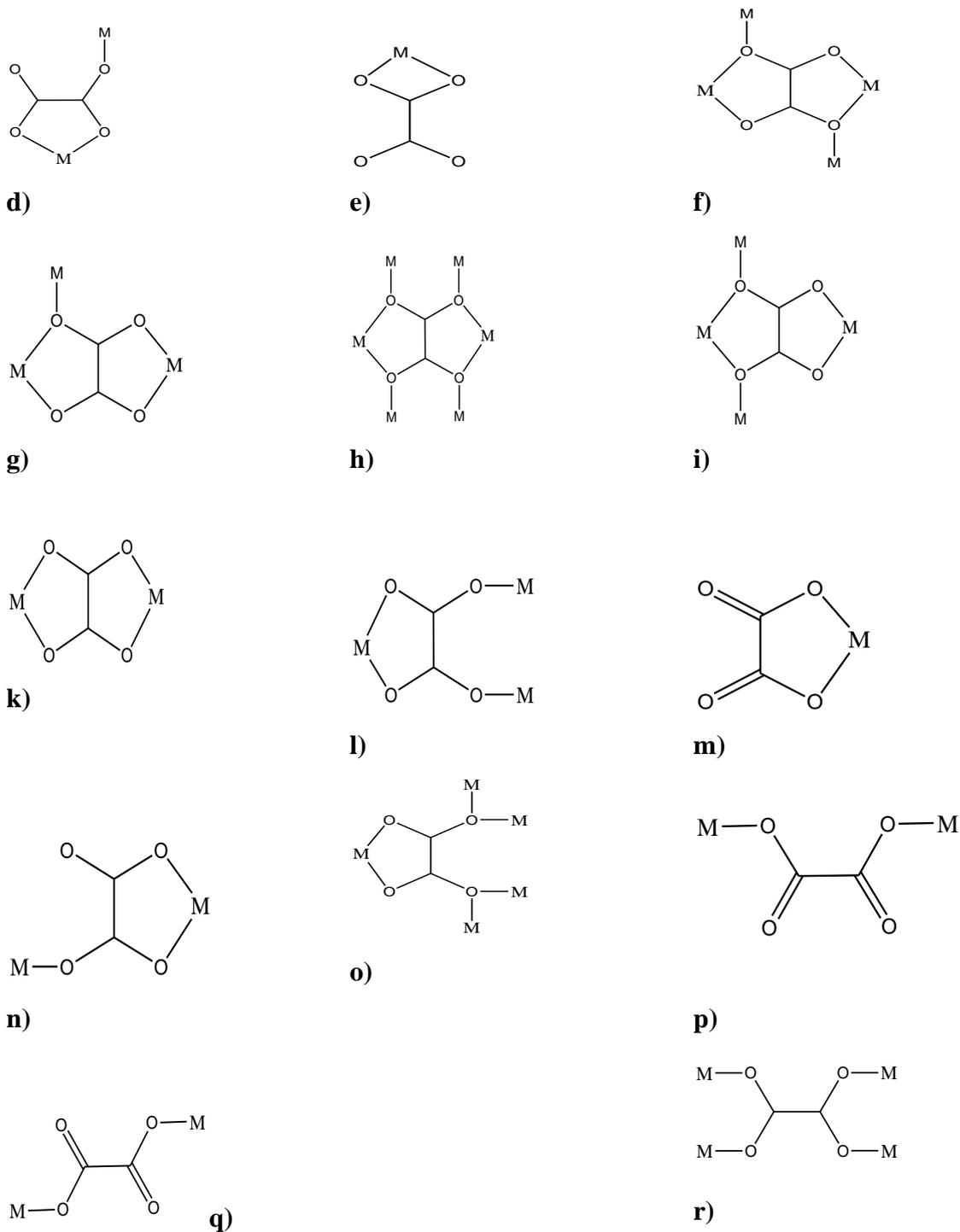
**a)**



**b)**



**c)**



**Figure 3 :** Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-) [61].

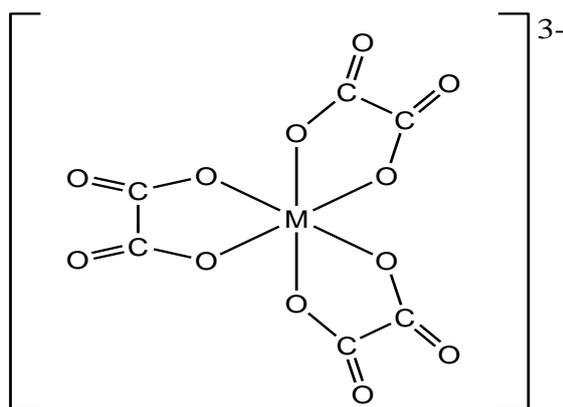
Le ligand oxalato(2-) est un ligand polydenté, avec ses quatre sites potentiels de coordination et la délocalisation des électrons  $\pi$  des groupes carbonyles (C=O). Il occupe une place de choix dans la synthèse des composés de coordination pour plusieurs raisons : Il permet

la transmission des interactions magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques distants parfois de plus de 5 angströms [16,17]. Il a également une grande flexibilité qui le prédestine à se lier aisément à différents centres métalliques via différents modes de coordination [18,19].

Le ligand oxalato(2-), donne généralement avec les métaux à l'état d'oxydation (+III), des anions complexes tris-chélatés chiraux à cause de la géométrie hélicoïdale des anions oxalates autour du métal central, ce qui entraîne l'absence d'éléments de symétrie de réflexion. Les complexes issus de cette combinaison ont des dimensionalités diverses et pour la plupart, formés des entités anioniques "métalox" telles que :  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  avec (M = cation métallique) [62-65]. Ces briques moléculaires sont assez stables en milieu aqueux et dans les conditions ambiantes. Celles-ci peuvent servir de précurseurs dans la synthèse de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées et/ou nouvelles où les ligands oxalato(2-) pontent les centres métalliques en formant des réseaux moléculaires étendus [66-72].

#### 1.4. Complexes impliquant l'anion tris(oxalato)métalate(III)

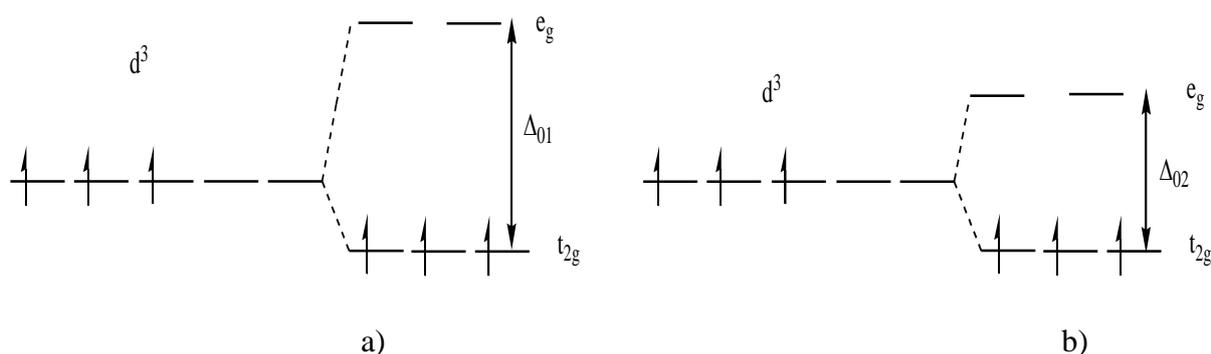
La brique complexe anionique tris(oxalato)métalate(III) obtenu par la combinaison entre le ligand oxalato(2-) et les cations métalliques trivalents  $M^{3+}$  est un anion trischélaté de formule générale  $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ . La Figure 4 présente sa structure schématique.



**Figure 4 :** Structure schématique de l'anion tris(oxalato)métalate(III) ( $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ ).

Parmi les ions métalliques  $M^{3+}$  utilisés pour l'obtention de la brique anionique tris(oxalato)métalate(III), le  $Cr^{3+}$  occupe une place de choix, car l'anion

tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , est très stable en milieu aqueux. Cette grande stabilité thermodynamique peut s'expliquer en considérant l'éclatement des orbitales du  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique dans un champ ligandaire fort ou faible (Figure 5). En effet, la configuration électronique du chrome à l'état d'oxydation +3 est  $[\text{Ar}]3d^34s^0$ . Ainsi, à l'approche d'un ligand à champ fort ou à champ faible, l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  présente la même configuration électronique  $t_{2g}^3e_g^0$ .



**Figure 5 :** Eclatement des orbitales du  $\text{Cr}^{3+}$  dans un champ ligandaire octaédrique fort (a) et faible (b).

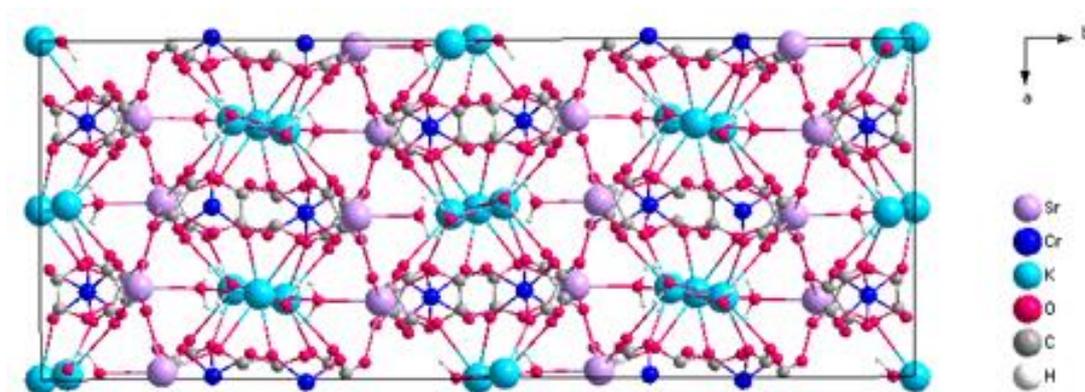
Cette Figure montre que le champ ligandaire n'a pas d'influence sur la configuration électronique de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique.

Avec le fer, dont la configuration électronique à l'état d'oxydation +3 est  $[\text{Ar}]3d^54s^0$ , la situation change. En présence d'un ligand à champ faible en symétrie octaédrique on aura la configuration électronique  $t_{2g}^3e_g^2$ . Et pour un ligand à champ fort nous avons la configuration  $t_{2g}^5e_g^0$  pour l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en symétrie octaédrique. Ceci justifie le caractère peu stable de l'anion tris(oxalato)ferrate(III),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . A l'état solide, cette brique est photosensible, et à la longue, se dégrade pour former le fer(III) oxyde,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les composés comportant la brique  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  doivent être manipulés avec précaution.

De par la nature des cations compensateurs de la charge négative de la brique anionique tris(oxalato)métalate(III), nous pouvons avoir plusieurs familles de composés complexes avec diverses architectures structurales.

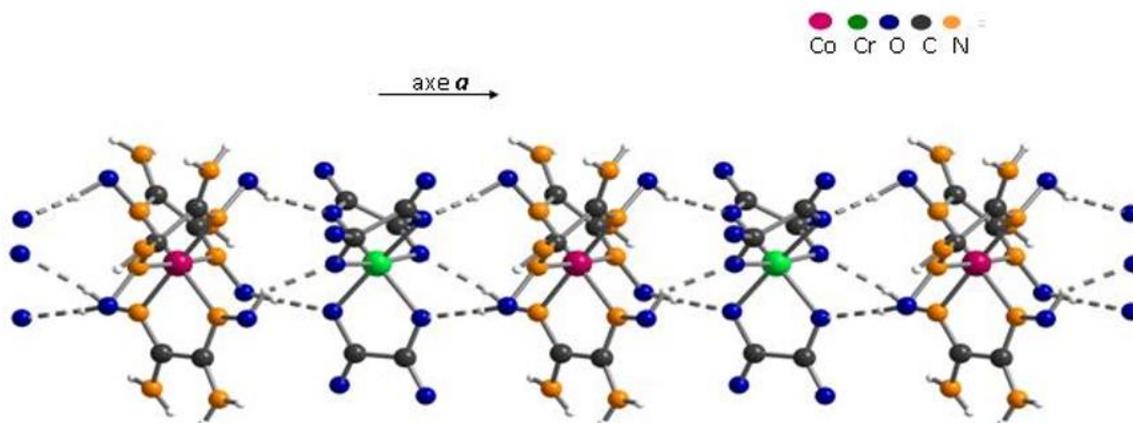
### 1.4.1. Cas des cations inorganiques

En majorité les cations utilisés pour compenser la charge négative des briques anioniques tris(oxalato)métalate(III) ( $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ ) sont des alcalins et les alcalino-terreux, qui ont respectivement une (+1) et deux (+2) charges positives [73,74], mais aussi quelques cations des métaux de transition [75]. Cette famille de composés sont généralement des polymères de coordination non moléculaires, les différents centres métalliques étant liés aux atomes d'oxygène du ligand oxalato(2-). La Figure 6 illustre la projection de la maille cristalline suivant l'axe  $c$  du composé  $\{[(H_2O)_2K(\mu-H_2O)Sr]@[Cr(C_2O_4)_3]\}$  [73].



**Figure 6 :** Projection de la maille cristalline suivant l'axe  $c$  du composé  $\{[(H_2O)_2K(\mu-H_2O)Sr]@[Cr(C_2O_4)_3]\}$ .

Dans ce polymère, toutes les liaisons sont fortes, du type métal-ligand. Ce genre de composé prend le nom de "polymère de coordination non-moléculaire", car il est difficile ici de repérer les entités individuelles qui se polymérisent. Contrairement aux polymères de coordination dits "moléculaires" qui sont ceux dont les entités individuelles sont interconnectées en un réseau macroscopique par le biais des interactions non covalentes (interactions de van der Waals, liaisons hydrogènes, liaisons  $\pi$ - $\pi$ ) [21,76] (Figure 7).

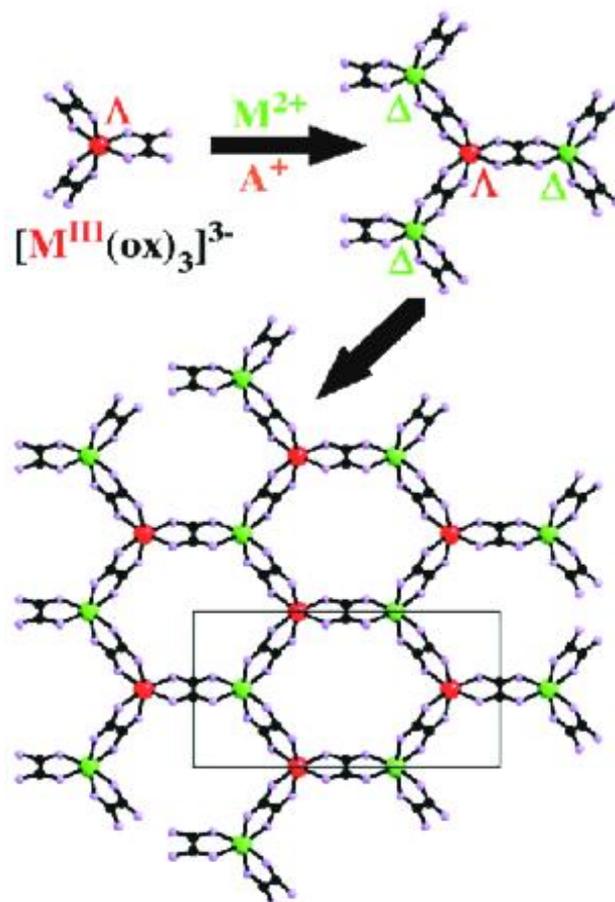


**Figure 7 :** Chaîne obtenue par association de l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et du cation complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3]^{3+}$  [21,76].

Dans cette Figure les entités cationiques ( $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3]^{3+}$ ) et anioniques ( $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) sont liées par le biais des liaisons hydrogènes, qui sont représentées en pointillés.

#### 1.4.2. Cas de mélange de cations organiques et inorganiques

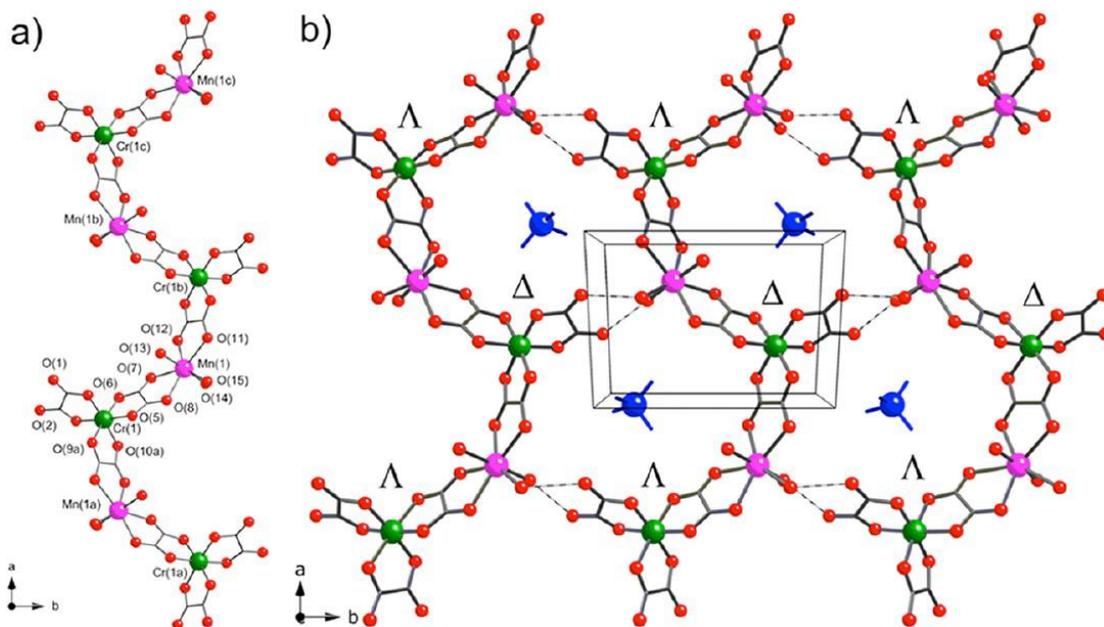
Le mélange de cations organiques et inorganiques pour compenser la charge négative de la brique anionique tris(oxalato)métalate(III), ( $[\text{M}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ), conduit à la formation des sels hybrides organiques inorganiques de classe II. Car la formation de la liaison métal-ligand entre le cation inorganique et la brique anionique monométallique conduit à l'obtention d'un complexe anionique polymétallique, caractéristique des sels hybrides de classe II. La polymérisation de la grille anionique dans cette classe de matériaux entraîne la formation des composés de dimension supérieure à un. C'est le cas dans le composé  $\{[\text{NBu}_4][\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$  dont la figure 8 présente une image de la structure cristalline [77]. Les gros cations organiques monovalents  $[\text{NBu}_4]^+$  qui compensent la charge anionique ont été omis pour besoin de clarté.



**Figure 8 :** Polymères bidimensionnels à base d’anions complexes  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$  [77].

Dans la structure présentée à la Figure 8, la polymérisation se fait uniquement à travers les liaisons de coordination métal-ligand : Il s’agit donc d’un polymère non-moléculaire de coordination. La structure s’étend sur une ou deux dimensions et cette structure possède des cavités.

Un autre exemple est représenté par  $C_1[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3] \cdot H_2O$  ( $C_1^+$  = tétraméthylammonium ; ox = oxalate) [78]. Dans ce sel hybride, l’anion inorganique hétérobimétallique  $[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]^-$  se polymérise *via* les liaisons de coordination Mn–O et Cr–O à travers les ponts oxalato(2-) (Figure 9).



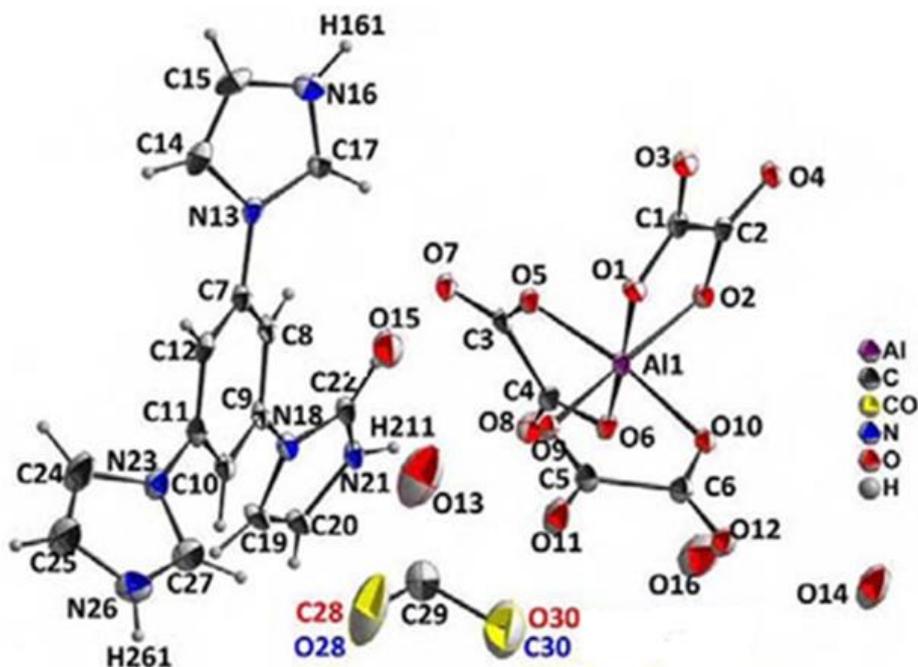
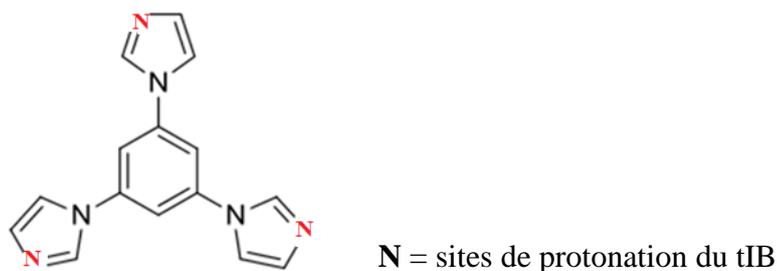
**Figure 9 :** Une chaîne anionique de  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{ox})_3]^-$  (a) et Interconnection des chaînes par le biais des liaisons hydrogènes (b). Les canaux hébergent des cations tétraméthylammonium (en bleu) [78].

La Figure 9 montre d'une part, une vue d'une chaîne zigzagée constituée uniquement des anions  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{ox})_3]^-$  et, d'autre part, la maille cristalline projetée sur le plan  $ab$  mettant en exergue plusieurs chaînes anioniques reliées entre elles par des ponts hydrogènes. Le réseau anionique ainsi formé délimite des canaux tubulaires hébergeant les cations tétraméthylammonium (en bleu sur la Figure 9).

Cette dimensionnalité supérieure ou égale à un et la présence d'espaces vides de taille appréciable dans la structure cristalline des deux composés précédents confèrent à ce type de polymère, l'appellation de "Metal-Organic-Framework" (MOF).

### 1.4.3. Cas de cations organiques

Dans ce cas précis et en fonction du nombre de cations organiques nous avons des sels hybrides de type  $(\text{Org-H}_3)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où une seule entité organique,  $(\text{Org-H})^{3+}$ , porte trois charges positives pour compenser la charge négative de l'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) [79]. La formule semi-développée de la molécule organique et l'unité asymétrique du composé sont présentées à la Figure 10.

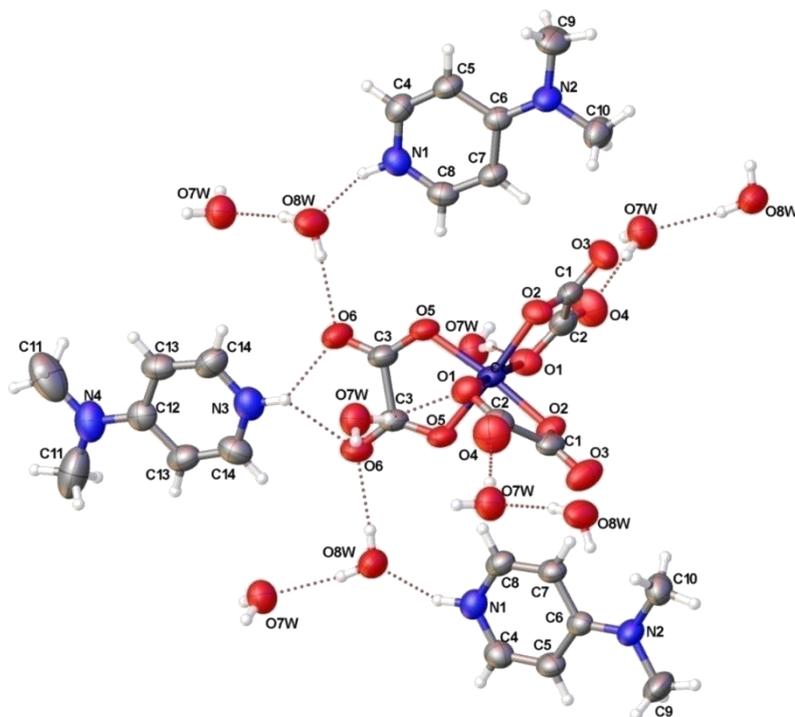


**Figure 10 :** Formule semi-développée du tIB 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène) (a) et unité asymétrique du composé  $\{(H_3\text{-tIB})[Al(C_2O_4)_3]\} \cdot 4H_2O \cdot EtOH$  (b) [79].

De cette structure, il ressort que l'unité asymétrique du composé  $\{(H_3\text{-tIB})[Al(C_2O_4)_3]\} \cdot 4H_2O \cdot EtOH$  est constituée d'une entité organique triplement protonée  $(H_3\text{-tIB})^{3+}$ , d'un anion  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ , de quatre molécules d'eau de cristallisation et d'une molécule d'éthanol. L'entité organique de par son faible encombrement stérique laisse une cavité dans laquelle se fixe la 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.

D'autres par contre sont de type  $(Org\text{-}H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ , ici les cations issus de la protonation de la pyridine et ses dérivés occupent une place de choix, car ils ont une double capacité à s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes étendues à travers le groupement iminium et la formation des empilements  $\pi\text{-}\pi$  entre les cycles pyridiniques adjacents. C'est ainsi

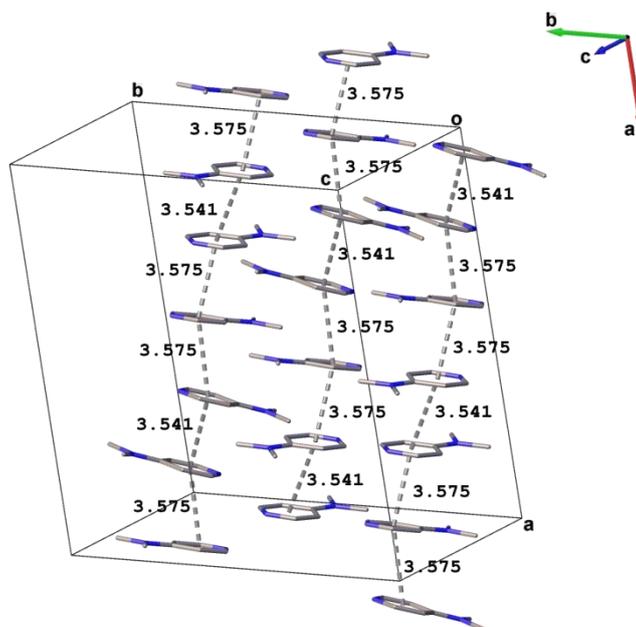
que nous pouvons citer entre autre, le tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)chromate(III) tétrahydrate,  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ , synthétisé en 2015 par Makon *et al.* [30]. La Figure 11 présente une image ORTEP des constituants de ce sel.



**Figure 11 :** Image des constituants du sel  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  [30]

Ce composé est constitué d'un anion  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ , autour duquel sont placées trois entités cationiques identiques Dmap- $H^+$  et quatre molécules d'eau de cristallisation. Ces molécules d'eau forment des ponts hydrogènes de type (O–H...O et N–H...O) entre les entités cationiques et anioniques, la plus petite distance H...O étant d'environ 1,87 Å, et l'angle N–H...O correspondant 162°.

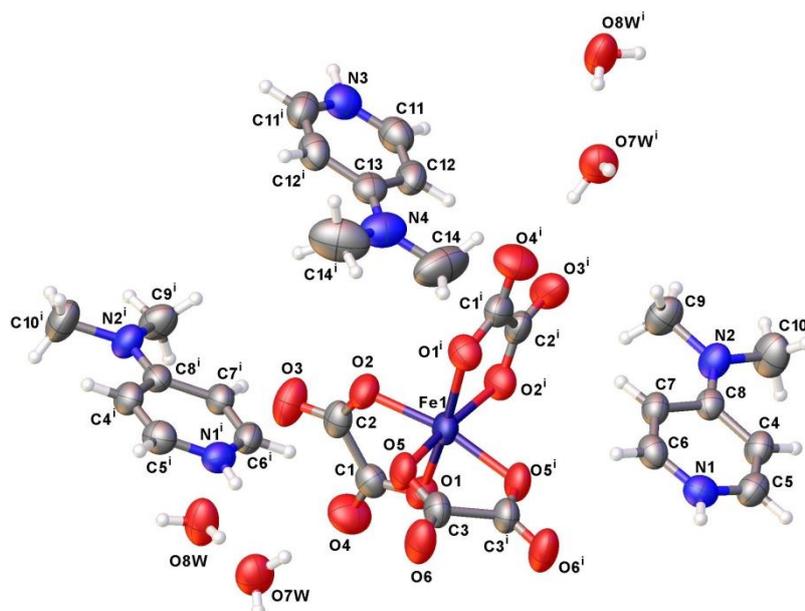
En plus des liaisons hydrogènes, les interactions  $\pi$ - $\pi$  existent dans la structure comme le montre la Figure 12.



**Figure 12 :** Interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le sel  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  [30].

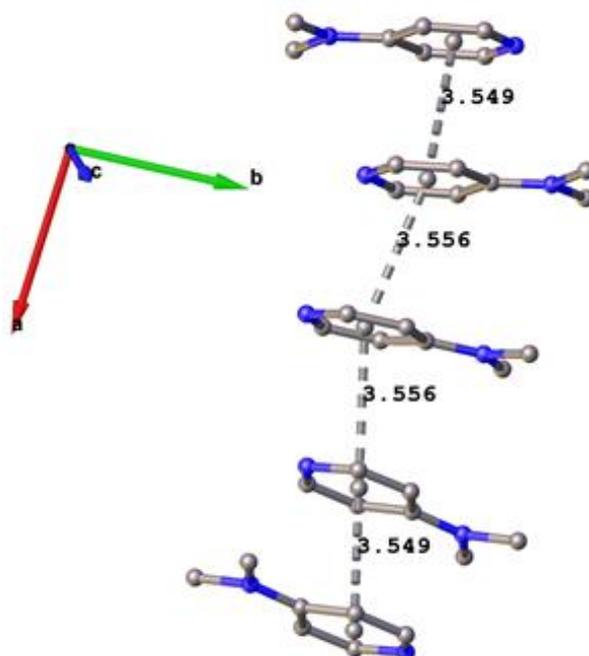
Les cations organiques adjacents (4-diméthylaminopyridinium) sont empilés les uns des autres en alternance dans la mode face à face et sont unis par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , les distances centroïde-centroïde variant de 3,541 à 3,575 Å.

L'homologue tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) tétrahydrate,  $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ , a été synthétisé en 2018 par Nguemdzi et *al.* [31]. La Figure 13 présente une image des entités constitutives de ce sel.



**Figure 13:** Une image des entités constitutives du sel  $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  [31].

Ce sel est constitué d'un anion tris(oxalato)ferrate(III) ( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ), de trois entités cationiques identiques  $\text{Dmap-H}^+$  et de quatre molécules d'eau de cristallisation. Comme dans le composé précédent, la cohésion structurale est assurée par des liaisons hydrogènes de type  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  et  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  entre les entités cationiques et anioniques, la plus petite distance  $\text{H}\cdots\text{O}$  étant d'environ 1,94 Å, et l'angle  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  correspondant étant 162°. En plus, nous avons des interactions  $\pi$ - $\pi$  comme le présente la Figure 14.



**Figure 14 :** Interactions  $\pi$ - $\pi$  (pi-pi) dans le sel  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [31].

Les cations organiques adjacents (4-diméthylaminopyridinium) sont empilés les uns des autres en alternance dans le mode face à face et sont unis par des interactions  $\pi$ - $\pi$  fortes, les distances centroïde-centroïde variant de 3,549 à 3,556 Å.

## 1.5. Fondements du magnétisme moléculaire

### 1.5.1. Origine du magnétisme

Bien que connu depuis plusieurs millénaires, les grandes avancées dans la compréhension du magnétisme n'ont vraiment commencé qu'au cours du vingtième siècle. Tout d'abord, les travaux de Alfred Werner sur la façon dont les centres métalliques se coordinent avec les ligands ont apporté des réponses incontestables sur la géométrie et sur la valence des métaux 3d [80]. De ces travaux, est ensuite née la théorie du champ cristallin

(développée par Bethe), expliquant la structure électronique des complexes métalliques 3d [81,82]. Cette théorie fait l'approximation que les interactions métal-ligand sont purement électrostatiques. van Vleck couplera cette théorie aux orbitales moléculaires pour donner naissance à la théorie du champ des ligands, qui prend en compte les caractères covalent et ionique de liaisons métal-ligand [83]. Les travaux de Tanabe et Sugano permettront par la suite de prévoir le peuplement des orbitales d en fonction du ligand et du métal utilisé grâce aux diagrammes de Tanabe-Sugano [84-86].

Ces recherches ont contribué au développement du magnétisme, puisque les propriétés magnétiques des métaux dépendent directement de leur configuration électronique. Ainsi Bleaney et Bowers interprètent les propriétés magnétiques de l'acétate de cuivre(II), en 1952, sans en connaître la structure [87]. Une interprétation basée sur un monomère de cuivre ne correspondait pas aux résultats obtenus. En proposant alors un modèle à deux centres métalliques, l'un dans un état singulet et l'autre dans un état triplet, ils ont pu reproduire les résultats expérimentaux. Leur géniale inspiration fut confirmée un an plus tard, lorsque van Niekerk et Schoening publièrent la structure de l'acétate de cuivre(II) [88]. Celle-ci se présente bien sous la forme d'un dimère de formule  $[\{Cu_2(CH_3COO)_4\} \cdot 2H_2O]$ . Il s'agit là de la première interprétation des propriétés magnétiques dans un complexe dinucléaire. Une vingtaine d'année plus tard, en 1976, Kahn et Briat développent une nouvelle approche dans l'interprétation des propriétés magnétiques de complexes moléculaires dinucléaires, principalement basée sur les orbitales moléculaires [89]. Dans cette approche, les orbitales moléculaires ne sont pas décrites par une fonction d'onde de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLAO) mais par une fonction d'onde d'Heitler-London, développée par W. Heitler et F. London à la fin des années 1920, expliquant la théorie de liaison de valence [90]. Cette dernière stipule que les électrons sont situés entre les atomes liés par une liaison de valence et non pas dans un groupe d'orbitales moléculaires qui peuvent s'étendre à la molécule entière. Les fonctions d'onde d'Heitler-London sont mathématiquement plus compliquées à traiter, mais donne des résultats plus précis, notamment au niveau de la relocalisation de la charge électronique lorsqu'une liaison est cassée. Ainsi, le modèle de Kahn et Briat a permis d'étudier les propriétés magnétiques de nombreux complexes moléculaires homodinucléaires puis d'anticiper comment se comporteraient des complexes moléculaires hétérodinucléaires. Le magnétisme moléculaire pouvait alors prendre son envol et se développer jusqu'à aujourd'hui.

Avant de rentrer plus en profondeur dans le magnétisme moléculaire, il convient de définir plusieurs notions fondamentales du magnétisme et d'expliquer leur utilité dans

l'interprétation des propriétés magnétiques. Pour le chimiste, la plus intéressante d'entre elles est la susceptibilité magnétique.

### 1.5.2. Susceptibilité magnétique

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique homogène  $H$ , il acquiert une aimantation  $M$  (ou moment magnétique molaire) relié à  $H$  [91] par :

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad \text{Eq.1}$$

$\chi$  est la susceptibilité magnétique et correspond mathématiquement à un tenseur d'ordre 2. Il est possible de choisir des coordonnées de manière à ce que  $\chi$  soit diagonal, avec pour valeurs principales  $\chi_x, \chi_y, \chi_z$ . Si l'échantillon présente une isotropie magnétique,  $\chi$  se réduit à une grandeur scalaire, et peut être indépendante du champ si ce dernier est faible.

Plusieurs formes de la susceptibilité magnétique peuvent être rencontrées, suivant les méthodes de mesure ou les problèmes abordés. Les chimistes privilégient la susceptibilité molaire  $\chi_M$  qui sera utilisée tout au long de ce manuscrit pour discuter des propriétés magnétiques.

$$\chi_M = \frac{M}{H} \cdot \frac{\mathcal{M}}{m} \quad \text{Eq.2}$$

où  $M$  est l'aimantation,  $\mathcal{M}$  est la masse molaire de l'échantillon et  $m$  sa masse.

En pratique, il est préférable de travailler avec le produit de la susceptibilité molaire par la température  $\chi_M T$ . En effet, lorsque ce produit est représenté en fonction de la température, il permet d'avoir une évaluation qualitative des interactions présentes au sein d'un composé polynucléaire. Lorsque  $\chi_M T$  est constant, il n'y a pas d'interaction au sein du composé. Lorsque  $\chi_M T$  augmente au refroidissement, des interactions ferromagnétiques sont présentes au sein du composé, tandis qu'une diminution de  $\chi_M T$  au refroidissement indique des interactions antiferromagnétiques. Ces types d'interactions seront discutés plus loin dans ce chapitre.

Unités : le système légal d'unité est le système international [92], mais il est fréquent d'utiliser le système cgs-emu dans le domaine du magnétisme moléculaire. Ainsi, l'unité du champ magnétique  $H$  est l'œrsted (Oe), celle du champ d'induction magnétique  $B$  est le tesla (T) ou le gauss (G), avec  $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$ . Ces deux grandeurs sont reliées par la formule :

$$B = \mu_0 \cdot H \quad \text{Eq.3}$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide, constante sans dimension qui vaut 1 dans le système cgs-emu. La susceptibilité molaire  $\chi_M$  s'exprimera alors en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et l'aimantation en  $\text{cm}^3 \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

En pratique toutefois, l'aimantation est présentée en magnéton de Bohr (notée  $\mu_B$ ). Il s'agit d'une constante physique, définie dans le système cgs-emu par :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad \text{Eq.4}$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $m_e$  est la masse de l'électron et  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide. Le magnéton de Bohr correspond à l'amplitude du moment dipolaire magnétique d'un électron en orbite avec un moment angulaire orbital correspondant à  $\hbar$ . L'aimantation permet de mesurer les moments magnétiques de spin  $\mu_S$  des électrons non-appariés.  $\mu_S$  est défini par :

$$\mu_S = -g_s \cdot \mu_B \cdot \frac{S}{\hbar} \quad \text{Eq.5}$$

où  $g_s$  est le rapport gyromagnétique de l'électron et  $S$  son spin. Comme  $g_s = 2$  et  $S = \hbar/2$ , finalement  $\mu_S = \mu_B$ . Or une mesure d'aimantation permet de déduire le moment magnétique de spin à saturation d'un composé. Ce dernier provenant de la somme des moments magnétiques des électrons, voilà pourquoi l'aimantation est exprimée en magnéton de Bohr.

La susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M$  résulte toutefois de deux phénomènes bien distincts, issus de la parité des électrons. Les électrons appariés contribuent à la susceptibilité diamagnétique tandis que les électrons célibataires contribuent à la susceptibilité paramagnétique.

### 1.5.2.1. Susceptibilité diamagnétique

Les composés n'ayant que de couches électroniques complètes (c'est-à-dire où tous les électrons sont appariés), n'ont ni moment de spin total ( $S = 0$ ), ni moment orbital total ( $L = 0$ ). La seule action d'un champ magnétique sur ces composés est de déformer le cortège électronique. Ceci induit un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Ces composés sont donc repoussés par le champ magnétique, et ils sont qualifiés de «

diamagnétiques ». La contribution des noyaux atomiques, chargés positivement, est aussi diamagnétique. Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation  $M$  s'opposant au champ magnétique  $H$  dans lequel ils sont soumis.

La susceptibilité diamagnétique  $\chi_{dia}$ , qui est négative et indépendante de la température, est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitalaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière [93]. De ce fait, une composante diamagnétique est présente dans tout composé. Il est possible d'estimer des valeurs suffisamment précises de  $\chi_{dia}$  pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés. Pascal a également montré que le diamagnétisme était une grandeur essentiellement additive, qu'il était possible de calculer à partir de contribution atomiques ( $\chi_a$ ) et d'incrémentaux structuraux ( $\varepsilon$ ), tels que l'aromaticité ou les liaisons multiples.  $\chi_{dia}$  est ainsi définie par :

$$\chi_{dia} = \sum_a \chi_a + \sum \varepsilon \quad \text{Eq.6}$$

### 1.5.2.2. Susceptibilité paramagnétique

A contrario, les composés ayant des couches ouvertes sont attirés par le champ magnétique, et ont un comportement dit « paramagnétique ». Un complexe avec des métaux de transition, ou des lanthanides, présente simultanément une contribution diamagnétique et une contribution paramagnétique, car ils possèdent des couches électroniques pleines, et des couches électroniques incomplètes. Toutefois, seule la résultante des deux contributions peut être mesurée expérimentalement. La susceptibilité magnétique  $\chi_M$  est donc la résultante de ces deux contributions magnétiques, et est définie par l'équation ci-dessous :

$$\chi_M = \chi_M^{dia} + \chi_M^{para} \quad \text{Eq.7}$$

$\chi_M^{dia}$  est la susceptibilité diamagnétique molaire et  $\chi_M^{para}$  est la susceptibilité paramagnétique molaire d'un composé.

La mesure expérimentale donne accès à  $\chi_M$ . Il est possible de calculer  $\chi_M^{dia}$  par Eq.6. Sa valeur est négative et faible, de l'ordre de  $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et ne varie pas pour un système donné.

$\chi_M^{para}$  devient alors accessible. Sa valeur est positive et supérieure en valeur absolue à  $\chi_M^{dia}$ . En l'absence d'interaction magnétique entre les spins ou de contribution orbitale,  $\chi_M^{para}$  est fonction de l'inverse de la température, suivant la loi de Curie selon :

$$C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad \text{Eq.8}$$

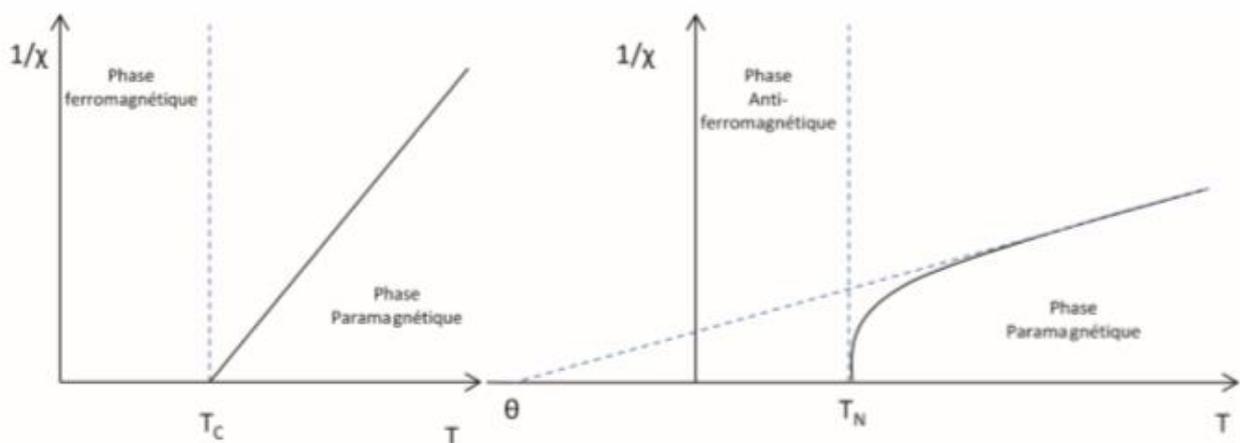
où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $g_e$  est le rapport gyromagnétique de l'électron,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $S$  est le spin. De cette équation est déduite la loi de Curie :

$$\chi_M^{para} = \frac{C}{T} \quad \text{Eq.9}$$

Cependant, si des interactions sont présentes entre spins voisins, cette perturbation est non-négligeable et doit être intégrée à l'Eq.7. Cette perturbation peut être modélisée en remplaçant  $T$  par le paramètre  $(T-\theta)$ , obtenant ainsi la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_M^{para} = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Eq.10}$$

où  $\theta$  est la constante de Weiss, paramètre intrinsèque de chaque composé.



**Figure 15** : a) A gauche, évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique. b) à droite, évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique.

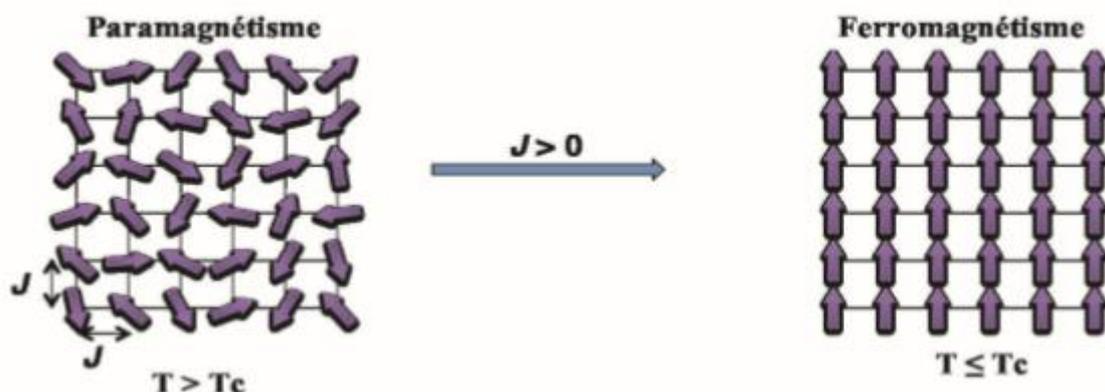
En représentant graphiquement l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, une droite doit être obtenue pour un composé obéissant à la loi de Curie-Weiss. La pente de la droite permet de déterminer  $C$ , à partir de laquelle  $g$  peut être obtenu. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne le signe et la valeur de la constante  $\theta$ . Lorsque  $\theta$  est positif, les interactions entre spins sont ferromagnétiques, et si  $\theta$  est négatif, les interactions entre spins sont antiferromagnétiques (Figure 15a et 15b). Des comportements magnétiques à longues distances peuvent être observés, dans le cas de fortes interactions magnétiques.

### 1.5.3. Types d'interactions magnétiques

Le paramagnétisme concerne l'apparition d'une aimantation macroscopique due à l'application d'un champ magnétique externe. Cette aimantation disparaît cependant, lorsque le champ magnétique externe est coupé. Ce phénomène est dû au fait que la température tend à remettre tous les moments de spin locaux dans des positions aléatoires, de telle sorte que le moment de spin global soit nul. Certains composés vont pourtant garder un alignement des moments magnétiques de spins en leur sein, en dessous d'une certaine température, malgré l'absence de champ magnétique. Cela va donner lieu à des interactions de différentes natures suivant l'alignement parallèle ou antiparallèle des moments de spin.

#### 1.5.3.1. Le ferromagnétisme

Le ferromagnétisme implique l'alignement parallèle des moments magnétiques de spins entre eux, en-dessous d'une température dite température de transition ou de Curie, notée  $T_C$  (Figure 16).



**Figure 16** : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferromagnétique.

Cette température peut se calculer grâce à la formule suivante :

$$T_C = \frac{2|zJ|S(S+1)}{3k_B} \quad \text{Eq.11}$$

où  $J$  est la valeur de l'interaction entre moments magnétiques de spins.  $J$  prend une valeur positive lorsque la nature du couplage est ferromagnétique, et se calcule à partir de l'Hamiltonien suivant :

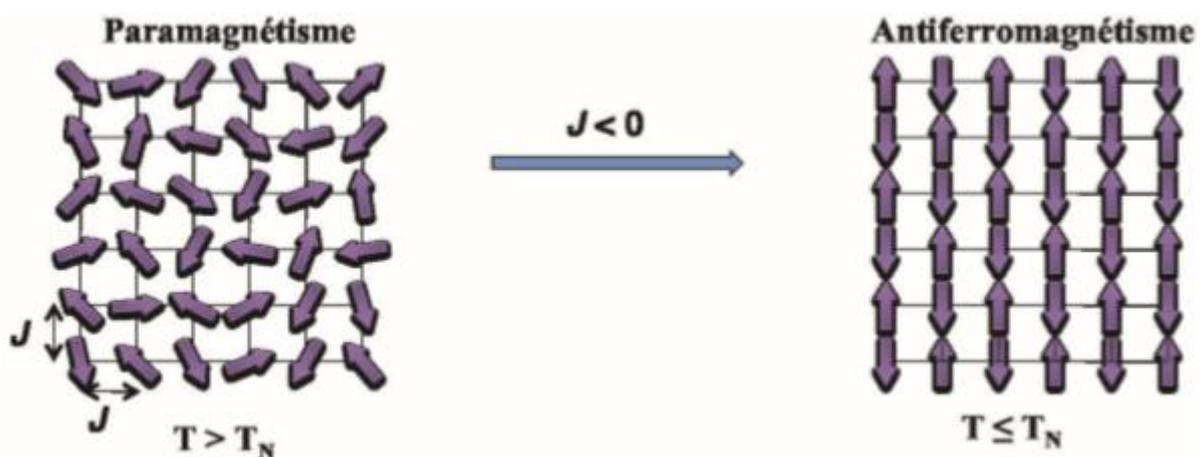
$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Eq.12}$$

où  $S_i$  et  $S_j$  sont les spins respectifs des entités  $i$  et  $j$ . Cette aimantation est spontanée en dessous de  $T_C$ , et persiste même en l'absence de champ magnétique externe.

### 1.5.3.2. L'antiferromagnétisme

Les composés ne présentent pas tous des interactions ferromagnétiques. Ces interactions sont guidées par de nombreux paramètres, tels que la nature des centres métalliques, la sphère de coordination du centre métallique, la nature des ligands, etc. Elles ne garantissent pas l'alignement parallèles des spins.

Lorsqu'un composé présente des interactions antiferromagnétiques, les moments de spins de ce composé s'alignent de manière antiparallèle, en dessous d'une certaine température dite température de Néel, noté  $T_N$  (Figure 17).



**Figure 17** : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

Dans le cas où tous les moments de spins sont égaux, le moment de spin total du matériau sera nul, faisant ainsi disparaître toute propriété magnétique au sein du composé en dessous de  $T_N$ .

$T_N$  se calcule comme  $T_C$  à l'aide d'Eq.11, où la valeur de  $J$  est négative. Au-dessus de  $T_N$ , le composé suit une loi de Curie-Weiss, où  $\theta$  est également négatif. Les interactions antiferromagnétiques, peu intéressantes d'un point de vue magnétique, sont majoritaires dans la nature, et la plupart des composés synthétisés en magnétisme moléculaire présentent ce type d'interactions. Il existe toutefois un moyen de « contourner » ce problème en combinant des composés dont les moments magnétiques de spin ne sont pas égaux. On parlera alors de ferrimagnétisme.

### 1.5.3.3. Le ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme. Le phénomène d'interaction est le même, à savoir que les spins vont s'orienter antiparallèlement au sein du matériau. Mais dans le cas du ferrimagnétisme, les moments magnétiques de spin ne se compensent pas. La résultante des deux moments de spin antiparallèles n'est pas nulle (Figure 18).



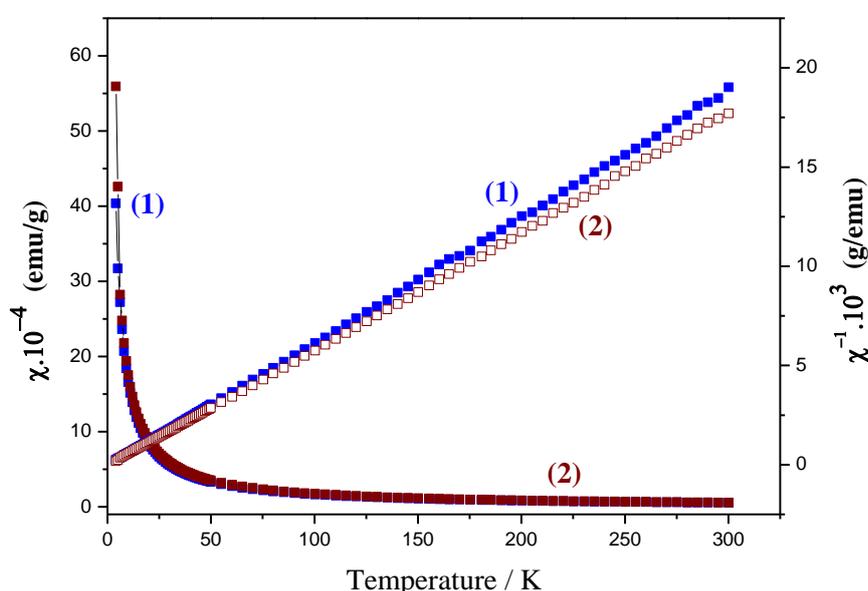
**Figure 18** : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferrimagnétique.

Toutes les résultantes étant alignées parallèlement, une aimantation spontanée apparaît en dessous de la température de Néel, et perdure en l'absence de champ magnétique externe. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique sera la même que sur la Figure 15b. Ce type d'interaction est très rencontré dans la recherche actuelle, notamment dans la synthèse d'aimants à base moléculaire par l'approche métal-ligand.

#### 1.5.4. Interactions magnétiques dans les sels hybrides organiques-inorganiques

Le comportement magnétique des sels hybrides impliquant la brique anionique tris(oxalato)métalate(III) dépend de la classe de celui-ci.

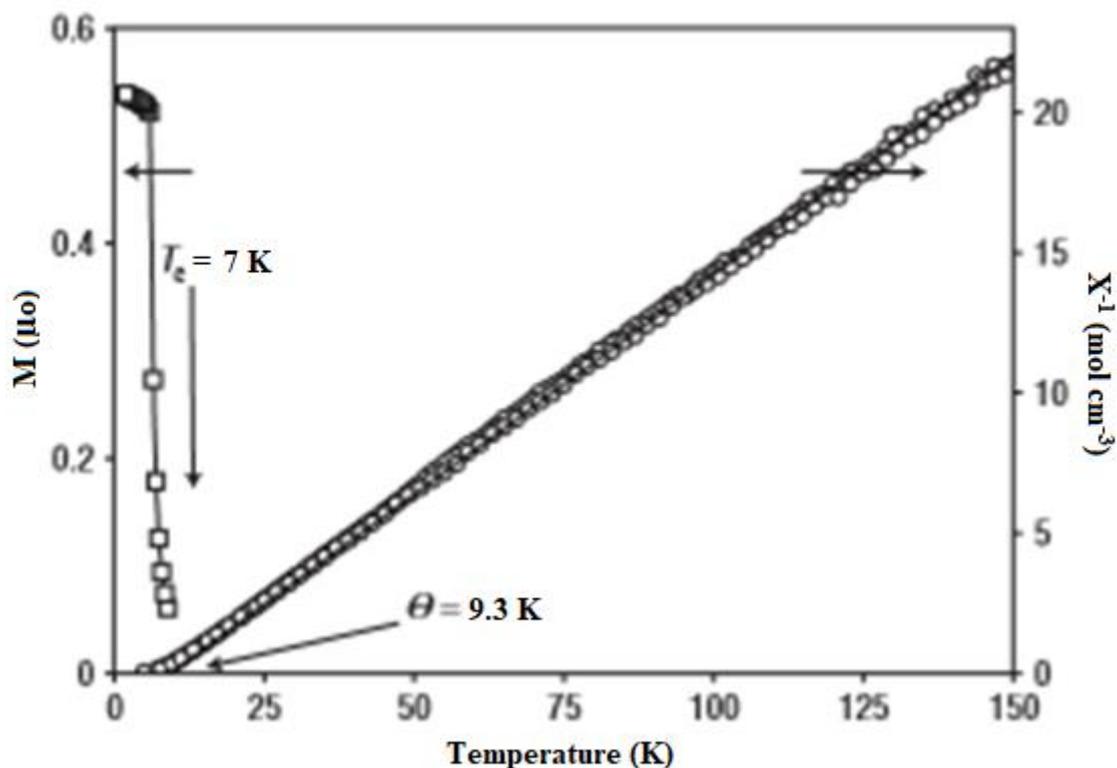
Les sels hybrides de classe I exhibent exclusivement des comportements antiferromagnétiques à basses températures, c'est le cas des composés tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalate)ferrate(III),  $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$  (1) et tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalate)ferrate(III) tétrahydrate,  $(C_7H_{11}N_2)_3-[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  (2) synthétisés par Nguemdzi et *al* en 2018 [31] (Figure 19).



**Figure 19** : Susceptibilités magnétiques  $\chi(T)$  et les inverses  $\chi^{-1}(T)$  des composés **1** et **2** [31].

Pour chaque composé, la susceptibilité magnétique  $\chi$  croît graduellement lorsque la température baisse jusqu'à atteindre 50 K. En dessous de 50 K, la susceptibilité magnétique  $\chi$  croît rapidement et atteint un maximum. La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi^{-1}(T)$  donne une droite en dessous de 150 K et obéit à la loi de Curie-Weiss  $1/\chi_M = (1/C)T - \theta/C$  avec la constante Curie  $C = 9.886 \times 10^{-3}$  (emuK/g) et la constante de Weiss  $\theta = -3.4$  K pour le composé **1** ;  $C = 9.901 \times 10^{-3}$  (emuK/g) et  $\theta = -3.2$  K pour le composé **2**. Ce qui justifie bien les faibles interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques des ions  $Fe^{3+}$  dans les deux composés.

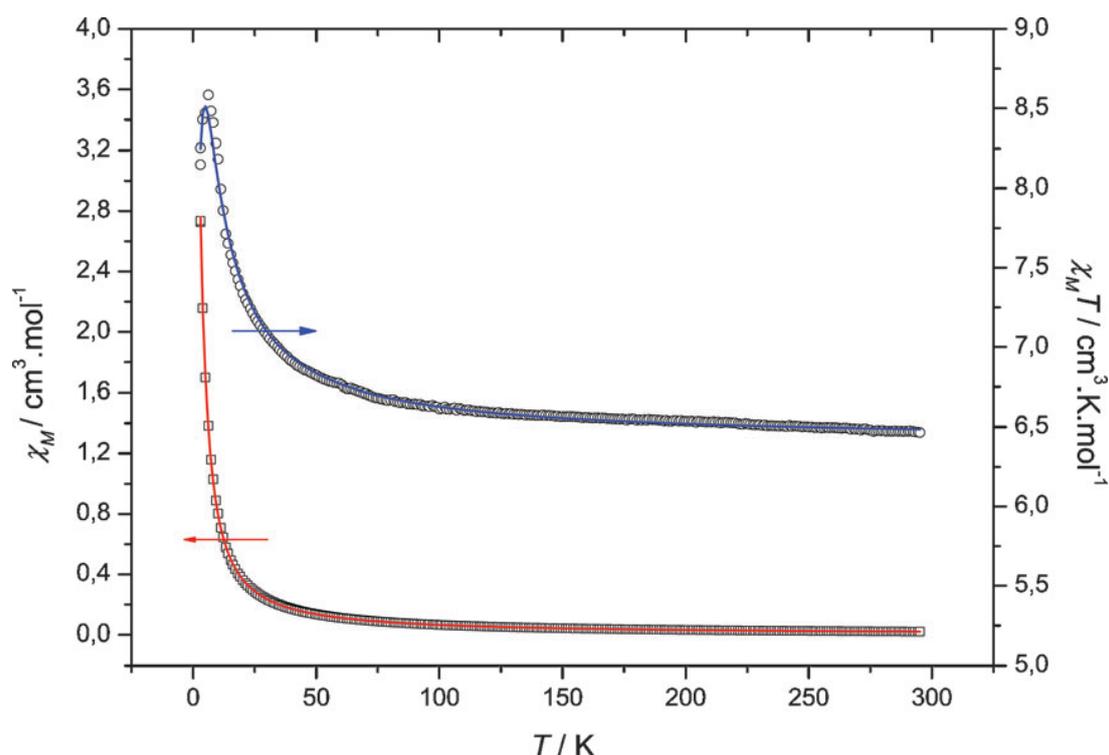
Dans le cas des sels hybrides de classes II, on observe aussi bien des comportements antiferromagnétiques que ferromagnétiques. Nous pouvons citer le composé  $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(s\text{-C}_4\text{H}_9)][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$  synthétisé en 2008 par Train et *al* [94] (Figure 20).



**Figure 20** : Susceptibilités magnétiques  $\chi$  (T) et les inverses  $\chi^{-1}$  (T) du composé  $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{C}_3\text{H}_7)_2(s\text{-C}_4\text{H}_9)][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$  [94].

La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi^{-1}$  (T) donne une droite en dessous de 150 K et obéit à la loi de Curie-Weiss  $1/\chi_M = (1/C)T - \theta/C$  avec la constante de Weiss  $\theta = 9.3$  K indique des faibles interactions ferromagnétiques entre les moments magnétiques des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans le matériau.

On observe plutôt des comportements antiferromagnétiques a basses températures, pour les composés de formule générale  $\text{Cat}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe} ; \text{Cr}$ ) [27]. La figure 21 donne l'allure des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température.



**Figure 21** : Courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés  $\text{Cat}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe} ; \text{Cr}$ ) [27].

Il ressort de la courbe de la Figure 21 que lorsque la température décroît, la susceptibilité magnétique  $X$  augmente jusqu'à atteindre un maximum puis décroît de manière abrupte. Ce comportement de la susceptibilité magnétique  $X$  est qualifié d'antiferromagnétique.

### 1.5.5. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est un phénomène qui concerne les entités chimiques possédant des électrons non appariés dans leurs orbitales. Cet effet est également utilisé comme méthode spectroscopique pour mettre en évidence la présence de ces électrons. Il est possible, par exemple, d'étudier la structure locale de l'ensemble des matériaux pouvant présenter en leur sein un élément paramagnétique, utile pour pouvoir décrire l'environnement local. On peut étudier des ions paramagnétiques dans les structures de complexes dans les composés organiques ou de minéraux. De nombreux objets peuvent ainsi être étudiés grâce à cette technique, allant des matériaux désordonnés (verres) à des structures cristallines (minéraux) en passant par des matériaux organiques, à conditions :

- a) d'être au bon degré d'oxydation et
- b) d'avoir une concentration pas trop élevée

L'exploitation des spectres RPE passe parfois par une étape de simulation afin de pouvoir en déduire les différentes informations concernant l'environnement des éléments paramagnétiques présents et de suivre l'évolution du système en fonction des conditions expérimentales et de mesure. Elle permet aussi de sonder les intermédiaires réactionnels lors de réactions chimiques par voie radicalaire. Cela permet de progresser dans la connaissance des mécanismes réactionnels.

## **1.6. Conclusion**

Il ressort de cette étude bibliographique que, les sels hybrides de classe I sont à anion complexe monoatomique, la polymérisation de l'édifice supramoléculaire se fait exclusivement par l'intermédiaire des interactions non-covalentes en général, et par le biais des pontages hydrogènes étendus en particulier. Par contre dans les sels hybrides de classe II, la brique anionique est polynucléaire et polymérisé, le réseau étendu est la combinaison entre les liaisons de coordination et les interactions non-covalentes. Ces familles de sels sont peu connues dans la littérature, d'où la nécessité de mettre sur pied une stratégie permettant d'obtenir de nouveaux membres de ces familles. En général, les sels de classe I exhibent un comportement antiferromagnétique, alors ceux de classe II présentent aussi un comportement antiferromagnétique que ferromagnétique.

**Chapitre 2 :**  
**Partie expérimentale**

## Chapitre 2 : Partie expérimentale

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées pour obtenir les matériaux cibles ainsi que les différentes techniques employées pour les caractériser.

### 2.1. Réactifs et solvants

Les réactifs et solvants ci-dessous sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucun traitement préalable.

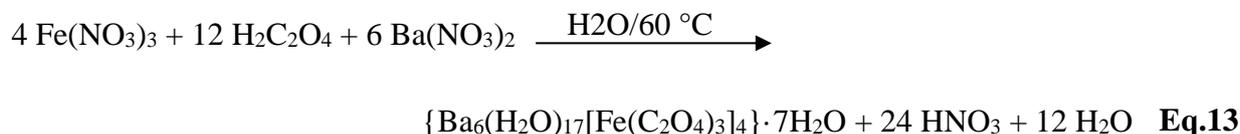
Réactifs et solvants	Formules chimiques	Puretés et firmes
2-amino-4,6-diméthylpyridine	$C_7H_{10}N_2$	99 %, Sigma-Aldrich
2,6-diaminopyridine	$C_5H_7N_3$	98 %, ACROS Organics
3-aminopyridine	$C_5H_6N_2$	99 % , Merck
Acide oxalique dihydrate	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	99,8 % , Prolabo
Fer(III) nitrate nanohydrate,	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99 %, Sigma-Aldrich
Baryum nitrate anhydre	$Ba(NO_3)_2$	99 % , Riedel-dehaen
Baryum oxalate dihydrate	$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	99 % , Merck
Baryum chromate anhydre	$BaCrO_4$	99 % , Merck
Ammonium oxalate monohydrate	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	98 %, Riedel-dehaen
Ammonium dichromate anhydre	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	99 %, Sigma-Aldrich
Eau distillée	$H_2O$	

### 2.2. Synthèse des sels précurseurs

La synthèse des sels précurseurs utilisés dans ce présent travail se fait selon les méthodes décrites dans la littérature [95-97]. Les réactifs sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucune purification préalable.

### 2.2.1. Synthèse de $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La réaction de synthèse est représentée par l'équation-bilan (**Eq.13**).

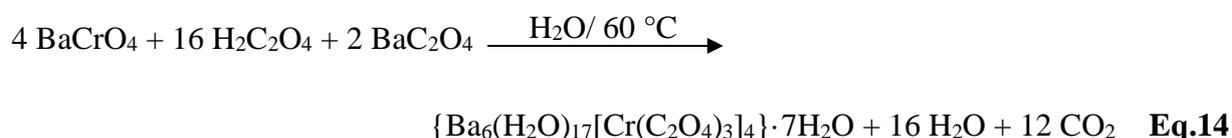


#### *Mode opératoire*

2,02 g (5 mmol) de Fer(III) nitrate nanohydrate,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 40 mL d'eau distillée sous agitation magnétique. De même, 1,89 g (15 mmol) d'acide oxalique,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont dissouts dans 30 mL d'eau distillée à la température de 60 °C, cette solution est ajoutée par petites portions à la solution ferrique. Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation magnétique. Puis, la solution de baryum nitrate,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , obtenue par dissolution de 1,96 g (7,5 mmol) de ce soluté dans 30 mL d'eau distillée est ajoutée graduellement à ce mélange réactionnel. Le mélange obtenu est maintenu sous forte agitation magnétique pendant 2 heures à une température d'environ 60 °C. On observe la formation d'un matériau qui se présente sous forme de fibres d'aspect soyeux de couleur vert-citron. Celui-ci est séparé par filtration puis séché entre papiers filtres à la température de la pièce. La masse obtenue est de 2,69 g, ce qui correspond à un rendement de 85 % par rapport à  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.2.2. Synthèse de $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La réaction de synthèse repose sur l'équation-bilan (**Eq.14**).



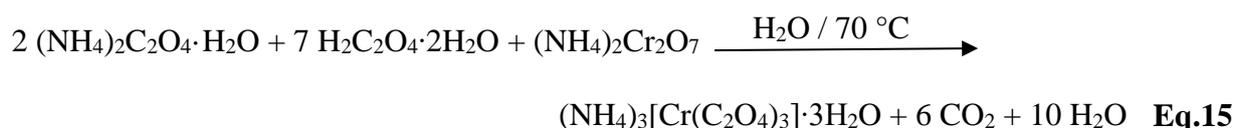
#### *Mode opératoire*

Dans un becher de 250 mL contenant 200 mL d'eau distillée préalablement chauffée à 60 °C, on dissout 1,10 g (5 mmol) de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et 5 g (40 mmol) de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La solution obtenue est filtrée, et on ajoute par petites portions 2,5 g (10 mmol) de  $\text{BaCrO}_4$ . Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant 45 minutes à cette même température. On observe le dépôt d'un matériau solide qui se présente sous forme de fibres

d'aspect soyeux de couleur rouge-violacé qui est séparé par filtration simple, puis séché entre papiers filtres à la température ambiante. La masse du matériau obtenue est de 4,00 g. Rendement : 89,3 %.

### 2.2.3. Synthèse de $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Le schéma réactionnel est représenté par l'équation (Eq.15).



#### *Mode opératoire*

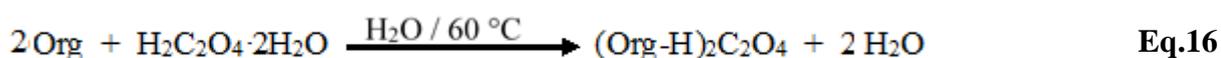
A 100 mL de solution de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3,52 g ; 28 mmol) sous agitation magnétique à 70 °C contenu dans un becher de 200 mL, on ajoute 1,14 g (8 mmol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le mélange obtenu est laissé sous agitation. Par la suite 1,00 g (4 mmol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  est ajouté par petite portion à la solution précédente, la solution violacée obtenue est laissée sous agitation pendant 2 heures. Après filtration, le filtra est laissé sous la hotte pour évaporation lente, deux semaines après nous avons récolté des cristaux violets. La masse du matériau obtenu est de 3,00 g, soit un rendement de 88.50 % par rapport à  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## 2.3. Synthèse des sels hybrides

La méthode de synthèse utilisée comporte deux étapes. Premièrement une protonation de l'entité organique en milieu acide oxalique, et en suite une réaction de métathèse c'est-à-dire de permutation d'ions entre deux sels solubles en solution. Toutes les synthèses sont faites en milieu aqueux.

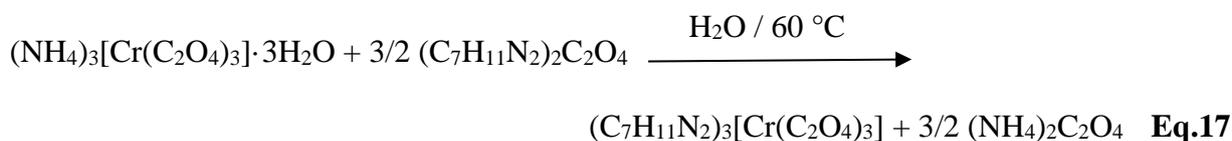
### 2.3.1. Protonation de l'entité organique

Dans le présent travail, nous avons utilisé trois dérivés de la pyridine notés Org et l'équation générale de la protonation est la suivante :



### 2.3.2. Synthèse de $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (1)

Le schéma réactionnel est représenté par l'équation (Eq.17).

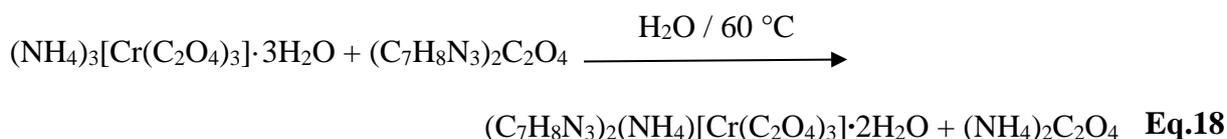


#### *Mode opératoire.*

Dans un becher de 100 mL contenant 50 mL d'eau distillée à 60 °C, on dissout successivement sous agitation magnétique 3,8 mmol (0,48 g) de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  et 7,5 mmol (0,92 g) de  $C_7H_{10}N_2$  (2-amino-4,6-diméthylpyridine). La solution incolore obtenue est maintenue sous agitation magnétique pendant 1 heure de temps et à la même température. Par la suite 2,5 mmol (1,06 g) de  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  sont ajoutées par petite portion dans la solution incolore précédente, une solution violacée est obtenue et laissée sous agitation pendant 1 heure. Après filtration, le filtra est laissé sous la hotte pour évaporation lente, une semaine après nous avons récolté des cristaux violets de taille convenable pour la résolution structurale. La masse du matériau obtenu est de 1,5 g, soit un rendement de 87.72 % par rapport à  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ .

### 2.3.3. Synthèse de $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (2)

Le schéma réactionnel est représenté par l'équation (Eq.18).



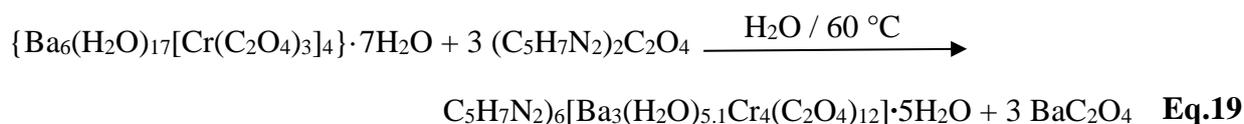
#### *Mode opératoire.*

Un mélange de 2,5 mmol (0,32 g) d'acide oxalique et de 5 mmol (0,55 g) de 2,6-diaminopyridine, dans un becher de 100 mL contenant 50 mL d'eau distillée à 60 °C est laissé sous agitation magnétique pendant 1 heure. Par la suite 2,5 mmol (1,06 g) de  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  sont ajoutées par petite portion dans la solution incolore précédente, une solution orange sombre est obtenue et est laissée sous agitation pendant 1 heure. Après filtration, le filtra est laissé sous la hotte pour évaporation lente, une semaine après nous avons

récolté des cristaux orange sombre de taille convenable pour la résolution structurale. La masse du matériau obtenu est de 1,3 g, soit un rendement de 88,13 % par rapport à  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

#### 2.3.4. Synthèse de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)

La réaction de synthèse repose sur l'équation-bilan (**Eq.19**).

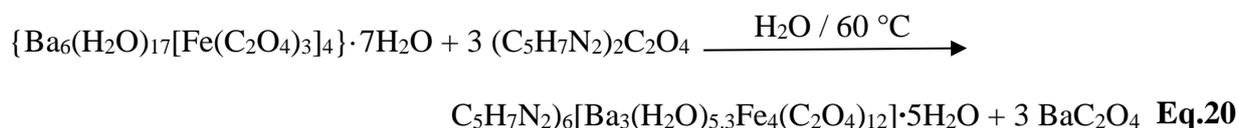


##### *Mode opératoire.*

1,5 mmol d'acide oxalique (0,189 g) a été dissous dans de l'eau distillée (100 ml) à 50 °C sous agitation et 3 mmol de 3-amino pyridine (0,282 g) ont été ajoutées dans la solution précédente. Après agitation de la solution pendant 1h, 0,5 mmol de sel de baryum-oxalatochrome(III)  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1,260 g) au mélange précédent. Après 30 min d'agitation supplémentaire, la solution finale a été filtrée pour éliminer le précipité blanc de  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ . Une évaporation lente du filtrat à température ambiante a conduit aux cristaux bleu foncé en forme de plaque deux semaines après. Le rendement est de 85% par rapport à  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

#### 2.3.5. Synthèse de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4)

Le schéma réactionnel est représenté par l'équation (**Eq.20**).



##### *Mode opératoire.*

La synthèse du composé **4** se fait par la même méthode que le composé **3**, le sel de  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a été remplacé par 1.268 g de

$\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol). Le rendement est de 80% par rapport à  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

## **2.4. Techniques de caractérisation**

### **2.4.1- Point de fusion**

La mesure du point de fusion a été faite à l'unité de recherche de Chimie Coordination de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un appareil de point de fusion de marque STUART SCIENTIFIC, la température de chauffe allant de l'ambiante à 300 °C. l'échantillon à analyser est minutieusement introduit dans un tube capillaire et placé dans l'enceinte chauffante de l'appareil avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. La détermination du point de fusion permet d'apprécier la pureté du matériau synthétisé.

### **2.4.2- Conductivité électrique**

La conductivité électrique permet de mettre en évidence le nombre d'ions en solution constitutif du matériau synthétisé, dans le but de se prononcer sur le caractère ionique ou moléculaire du matériau. Elle a été mesurée à l'unité de recherche de Chimie Minérale de l'Université de Yaoundé I, avec un multimètre de marque HANNA HI 9811-5, capable de mesurer le pH, la température, la conductivité et les sels totaux dissous.

### **2.4.3. Analyse microélémentaire**

L'analyse microélémentaire est une technique qui permet de déterminer les proportions relatives des éléments carbone, hydrogène, soufre, phosphore, ou halogène, constitutifs du matériau analysé. Le principe de dosage de ces éléments est de provoquer la combustion de quelques milligrammes de composé en le portant à une température élevée en présence de dioxygène. Les éléments présents sont récupérés sous forme de produits d'oxydation gazeux, puis séparés physiquement de la matrice et pour finir sont caractérisés par les analyseurs.

Les analyses ont été réalisées sur un analyseur élémentaire de type Vario EL (Heraeus) CHNS au Laboratoire de Chimie de l'Institut de Chimie Inorganique à Aix-la-Chapelle (Aachen, Allemagne).

#### **2.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques. Le spectre d'absorption qui en résulte est utilisé pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans le composé analysé.

Le principe consiste à mouler finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié de KBr (potassium bromure) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. Les données de spectroscopie infrarouge de nos matériaux ont été collectées sur un spectrophotomètre infrarouge Alpha-P Bruker. Les spectres IR ont été traités à l'aide du logiciel Spectrum version 2.00 par la méthode ATR au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I. Le domaine de balayage en nombres d'onde s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.4.5. Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-vis)**

La spectroscopie d'absorption électronique est une technique d'analyse et de caractérisation qui permet d'avoir des informations sur l'environnement géométrique du métal central, des différentes transitions électroniques présentes dans le matériau ainsi que la couleur des complexes des métaux de transitions.

Les spectres UV-visibles, 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*, et de numéro de série *DR 3900*. Le balayage en longueur d'onde couvre un domaine de 400 à 800 nm.

#### **2.4.6. Analyses thermiques**

L'Analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Elle permet d'étudier le comportement des matériaux en enregistrant les transformations physiques ou chimiques qu'ils peuvent subir lorsqu'ils sont soumis à des variations de température sous divers environnements.

Les différentes techniques d'analyse thermique étudiées ici sont la Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB) et l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG).

#### **2.4.6.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB)**

L'objet principal de cette méthode est la détermination de la température de fusion, de la température de transition vitreuse, du taux de cristallinité, de la température de début de dégradation, du temps d'oxydation pour tous types de produits (poudre, solide, liquide, film). La calorimétrie réalise la mesure directe de la chaleur et donne accès aux énergies de transformation et de combinaison des corps. Les grandeurs thermodynamiques obtenues par mesure directe sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et la capacité calorifique qui permettent d'accéder à autres valeurs comme l'entropie et l'énergie interne.

On mesure la différence d'enthalpie entre l'échantillon et une référence inerte pour les maintenir à la même température pendant une montée en température programmée.

#### **2.4.6.2. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)**

La thermogravimétrie est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico- chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. La principale application est l'étude des réactions dans lesquelles un échantillon solide voit sa masse varier par libération ou fixation de gaz.

On mesure la variation du poids de l'échantillon en fonction de la température dans un environnement donné (inerte : azote ou oxydatif : oxygène). La mesure s'effectue à l'aide d'une thermobalance qui comporte deux parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenance de l'échantillon, un four programmable en température.

Ces analyses thermiques ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un thermoanalyseur de marque LINSEIS STA PT-1000 et sous l'atmosphère ambiante. La gamme de température de l'appareil va de 25 à 1000 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

#### **2.4.7. Mesures magnétiques**

L'ensemble des mesures magnétiques présentées dans le travail a été réalisé à l'aide du magnétomètre à détecteur SQUID (Supraconducting Quantum Interference Device) de modèle MPMS-5XL. Ces magnétomètres MPMS-5XL Quantum Design (SQUID) utilisés sont équipés d'un cryostat permettant de couvrir une gamme de température allant de 300 à 2 K.

Le principe de la mesure consiste à quantifier un flux magnétique traversant une boucle supraconductrice. Les mesures ont été réalisées en flux statique (DC). Dans ce cas, le flux

magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines génératrices des champs magnétiques.

Les spectres RPE, ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque *Brüker ELEXYS* fonctionnant à 9 GHz, et de numéro de série *E500*. L'enregistrement se fait à température ambiante avec un microonde de puissance 0,3 mW et d'amplitude de 3G.

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique d'analyse et de caractérisation qui permet d'avoir des informations sur l'état d'oxydation et l'environnement géométrique des métaux paramagnétiques présents dans un matériau.

Ces mesures magnétiques ont été réalisées à LASIRE CNRS UMR 8516 et à l'Institut Chevreul CNRS FR2638 de l'Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, Lille, France.

#### **2.4.8. Diffractométrie des rayons X sur monocristal**

La Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal est la technique de référence en cristallographie structurale. La connaissance de la structure moléculaire et cristalline est capitale pour tout ce qui concerne les problèmes de stéréochimie (chiralité, stéréoisomérisation ...), et d'une manière générale les relations structure-activité, et ces informations essentielles sont souvent impossibles à obtenir avec d'autres méthodes.

La réactivité chimique, la catalyse, la chimie de coordination et la chimie supramoléculaire, la physico-chimie du solide, l'élaboration de nouveaux matériaux ou de substances naturelles pour la pharmacie sont quelques-uns des domaines où la Diffraction des Rayons X est la méthode analytique de référence.

Il fournit des informations cristallographiques et structurales sur les composés (positions des atomes en 3D; figures; distances et angles interatomiques; liaisons intra et intermoléculaires; modes d'association moléculaire.). Dans des études plus poussées: la détermination de la configuration absolue des molécules, les charges des atomes et le calcul des potentiels électrostatiques.

##### **2.4.8.1. Principe**

Cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules à la résolution atomique.

### **2.4.8.2. Choix du monocristal**

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif. Les cristaux usuels sont constitués d'un amorcellement irrégulier de nombreux monocristaux. Les cristaux étant des systèmes anisotropes compte tenu de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière ; c'est ce qui provoque le phénomène de biréfringence. Le choix du monocristal détermine la qualité d'une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Le cristal doit être de taille convenable (25  $\mu\text{m}$  environ de côté) sans angles rentrants et homogène [98,99].

### **2.4.8.3. Collecte et enregistrement des données**

Les données ont été recueillies en utilisant un diffractomètre Rigaku FRE+ utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$ ) à des températures de 100 K pour les quatre composés. La couverture de l'ensemble de données et la stratégie de collecte ont été appliquées en utilisant le programme CrysAlisPro 1.171.40.47a [100].

### **2.4.8.4. Résolution de la structure**

Les structures ont été résolues en utilisant SHELXT [101] et affinée par les procédures des moindres carrés appliquées sur le carré des modules des facteurs de structure sur  $F^2$  en utilisant SHELXL-2018/3 [102]. Le programme OLEX2 [103] a été utilisé pour le traitement des données cristallographiques et les représentations graphiques.

Les structures cristallines des composés ont été déterminées à l'Ecole de Chimie, Faculté des Sciences Physiques et Technologie de l'Université de Southampton en Angleterre.

Nous venons de décrire les différentes procédures des synthèses de nos matériaux ainsi que les appareils, instruments et leurs différents principes de caractérisation. Il sera question dans le chapitre 3, de présenter et discuter les résultats issus de différentes caractérisations, notamment ceux du sel précurseur et des quatre sels hybrides organiques-inorganiques.

**Chapitre 3 :**  
**Résultats et discussion**

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les principaux résultats expérimentaux obtenus. Nous identifierons d'abord les précurseurs Ba-tris(oxalato)ferrate(III), Ba-tris(oxalato)chromate(III) et l'ammonium tris(oxalato)chromate(III) synthétisés. Par la suite, il sera présenté les résultats expérimentaux obtenus sur le composé **1** et ceux du composé **2**. En dernier ressort, les résultats des composés **3** et **4** sont présentés.

### 3.1. Identification des précurseurs

#### 3.1.1. Identification de $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et de $\{\text{Ba}_6[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Les résultats de la diffraction de rayons X sur monocristal révèlent que les paramètres de maille cristalline du précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III),  $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  "Bafeox" synthétisé sont les suivants :

$a$ (Å)	10,955	$\alpha$ (°)	88,851	Système cristallin:	Groupe d'espace :
				Triclinique	$P-1$
$b$ (Å)	17,449	$\beta$ (°)	86,162		
$c$ (Å)	18,703	$\gamma$ (°)	76,455		

Ces paramètres de maille sont en accord avec ceux obtenus pour le composé connu  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [95] et qui sont les suivants:

$a$ (Å)	10,954	$\alpha$ (°)	88,868	Système cristallin :	Groupe d'espace :
				Triclinique	$P-1$
$b$ (Å)	17,449	$\beta$ (°)	86,160		
$c$ (Å)	18,700	$\gamma$ (°)	76,462		

Il en est de même pour le précurseur synthétisé Ba-tris(oxalato)chromate(III),  $\{\text{Ba}_6[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  "Bacrox" dont les paramètres de maille cristalline sont :

$a$ (Å)	10,948	$\alpha$ (°)	88,849	Système cristallin:	Groupe d'espace :
				Triclinique	$P-1$
$b$ (Å)	17,601	$\beta$ (°)	85,815		
$c$ (Å)	18,570	$\gamma$ (°)	76,548		

Qui sont aussi en accord avec ceux obtenus pour le composé connu  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [96] dont les paramètres sont les suivants:

$a$ (Å)	10,941	$\alpha$ (°)	88,850	Système cristallin :	Groupe d'espace :
				Triclinique	$P-1$
$b$ (Å)	17,595	$\beta$ (°)	85,813		
$c$ (Å)	18,577	$\gamma$ (°)	76,546		

Au regard des résultats de l'analyse structurale, nous pouvons affirmer que les précurseurs Ba-tris(oxalato)ferrate(III) et Ba-tris(oxalato)chromate(III) synthétisés ont pour formulation  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.1.2. Identification de $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'analyse microélémentaire du précurseur synthétisé  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a donné les résultats expérimentaux suivants :

Eléments	C	H	N
Pourcentages expérimentaux (%)	29,46	4,29	9,80

Ces résultats comparés aux pourcentages théoriques obtenus par calcul qui sont les suivants :

Eléments	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	29,51	4,25	9,91

Montre que le composé synthétisé est bel et bien le précurseur cible qui est le tris(ammoniumtris)(oxalato)chromate(III) trihydrate.

### 3.2. Identification du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (1)

#### 3.2.1. Synthèse et propriétés physiques de $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (1)

Le matériaux hybride  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  (1) a été obtenu en milieu aqueux, dans les conditions de la chimie douce (température voisine à 60 °C) suivant le schéma réactionnel illustré par l'équation bilan (Eq.17).

Il convient de relever deux aspects importants qui ont milité pour la réussite de cette synthèse :

*a)* le milieu réactionnel ne doit pas être trop acide ( $3 \leq \text{pH} \leq 4$ ) afin d'éviter la destruction de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III),  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ . Il a été rapporté dans la littérature qu'en milieu trop acide, il se transforme en diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ .

*b)* le sel  $(Org-H)_2C_2O_4$  intervenant dans le processus de synthèse doit être pris en excès pour se rassurer que la totalité de l'ammonium soit éliminée.

La Figure 22 présente l'aspect physique du matériau hybride synthétisé.



**Figure 22** : Aspect physique des cristaux du composé 1.

Cette figure montre que le matériau obtenu à l'issue de cette préparation est de coloration violette (couleur appréciée au microscope) et se présente sous forme de bloc de cristaux. Il est très soluble dans l'eau à la température ambiante et fond à  $(288 \pm 2)$  °C.

### 3.2.2. Résultats de l'analyse microélémentaire du composé 1

L'analyse microélémentaire du matériau **1** de formule brute  $C_{27}H_{33}CrN_6O_{12}$  ( $M = 685.59$  g/mol) a donné les résultats consignés dans le Tableau I.

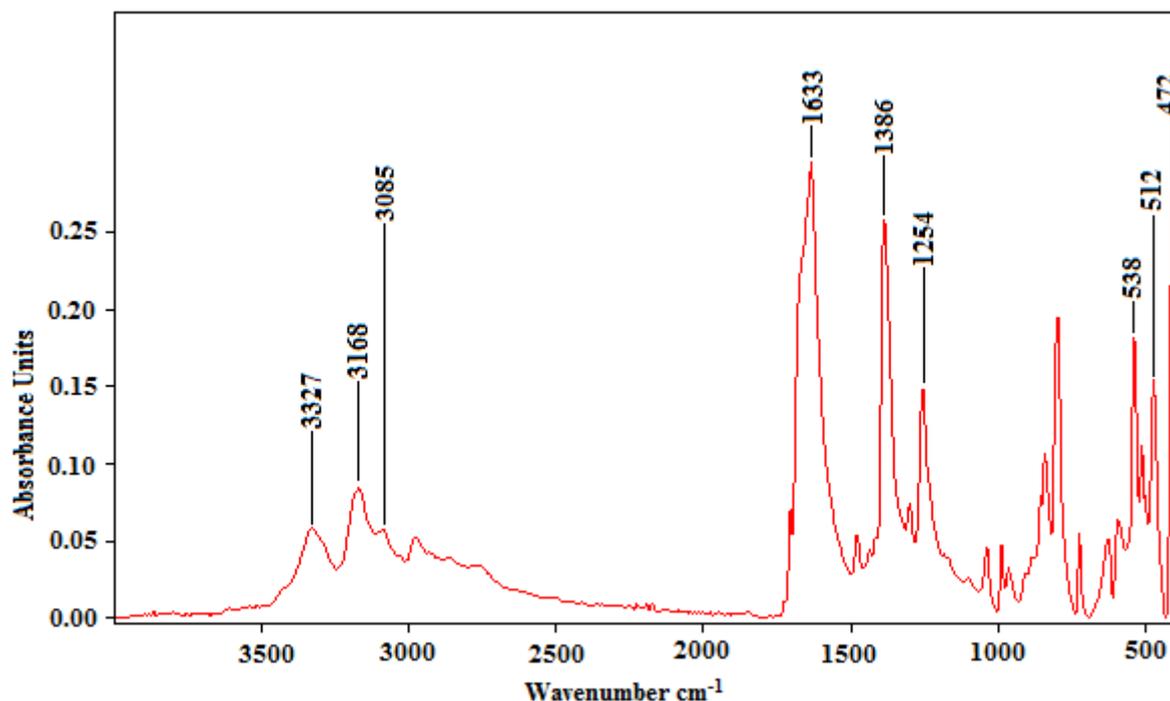
**Tableau I** : Analyse microélémentaire de **1**.

Eléments	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	47,25	4,81	12,25
Pourcentages expérimentaux (%)	47,04	4,80	12,19

Les données du Tableau I montrent que les pourcentages expérimentaux des éléments : carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) sont concordants avec ceux donnés par la structure cristalline (pourcentages théoriques). Ces résultats confirment que le monocristal utilisé pour la résolution structurale est bien représentatif de l'ensemble du matériau synthétisé.

### 3.2.3. Spectre infrarouge (IR) du composé 1

La Figure 23 présente le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon du matériau  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  (**1**).



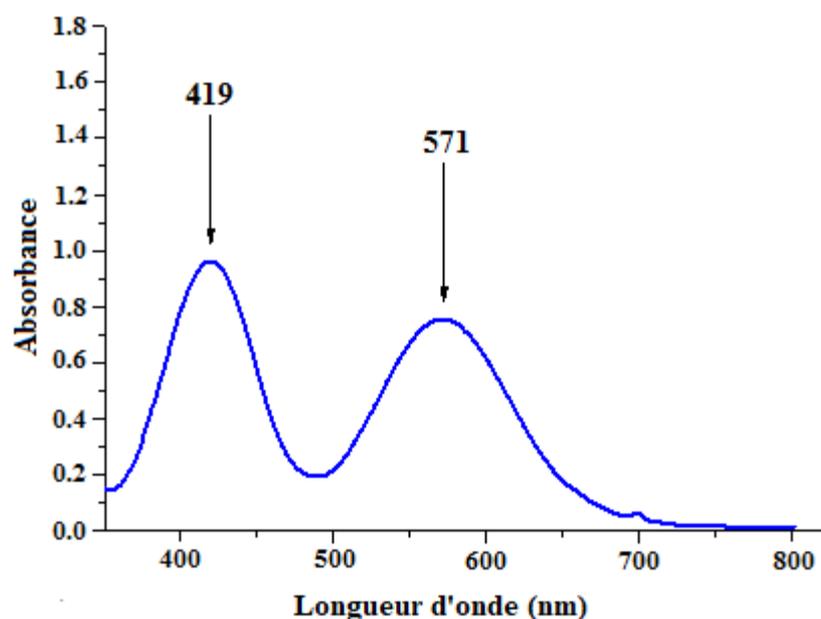
**Figure 23** : Spectre IR du composé  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ .

Dans l'intervalle  $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ , apparaissent trois bandes d'absorption à savoir :  $3327$ ,  $3168$  et  $3085\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes d'absorption correspondent respectivement aux vibrations de valences  $\nu(N-H)$  de la liaison  $N-H$  du groupement amino,  $\nu(N-H)$  de l'imine, et  $\nu(C-H)$  de la liaison  $C-H$  iminique. La bande d'absorption observée à  $2975\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration de valence  $\nu(C-H)$  des liaisons  $C-H$  des groupements méthyle. Le pic d'absorption de fréquence  $1633\text{ cm}^{-1}$  correspondent au mode de vibration de valence  $\nu(C=O)$  des liaisons  $C=O$  du ligand oxalato(-2)[104]. Celles de  $1386$  et  $1254\text{ cm}^{-1}$  sont assignées respectivement aux vibrations de valence  $\nu(C-O)$  des liaisons simples  $C-O$  et  $\nu(C-C)$  des liaisons  $C-C$  du ligand oxalato(2-) [104]. Les trois pics d'absorption autour de  $538$ ,  $512$  et  $472\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de valence métal-oxygène  $Cr-O$  [105].

### 3.2.4. Spectre ultraviolet –visible

Le spectre ultraviolet-visible du composé **1** est présenté à la Figure 24. Deux bandes d'absorption apparaissent dans le spectre électromagnétique du visible, à  $571$  et  $419\text{ nm}$ , respectivement. L'entité chimique responsable des bandes d'absorption observées est évidemment l'anion tris(oxalato)chromate(III),  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ , dans laquelle la géométrie autour

du chrome(III) est octaédrique. L'éclatement des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  conduit à la répartition électronique ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ).



**Figure 24** : Spectre UV-visible du composé **1** dans l'eau.

La première bande citée est assignée à la transition de spin permise  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  et la seconde est assignée à la transition  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ . Il convient de noter que le présent spectre d'absorption UV-Vis est comparable aux spectres d'autres composés connus impliquant l'anion tris(oxalato)chromate(III) comme brique moléculaire [96, 106, 22].

### 3.2.5. Résultat de la mesure conductimétrique

Le calcul de la conductance molaire  $\Lambda m$  pour une solution donnée se fait à partir de la formule de l'équation (Eq.21). Sachant que  $KL$  a été mesuré en  $\mu S.cm^{-1}$  et représente la conductivité électrique d'un échantillon du matériau de concentration  $C = 2,20 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ .

La méthode de calcul est la suivante :

$$\Lambda m = \frac{1000.KL}{M}$$

**Eq.21**

Avec :

$K$  = constante de la cellule en  $cm^{-1}$

**L** = conductance mesurée en  $\Omega^{-1}$  ou en S

**M** = molarité de la solution en  $\text{mol.L}^{-1}$

***Am*** = conductance molaire en  $\text{S.cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Le Tableau II nous présente une gamme de valeurs de la conductance molaire en relation avec le nombre d'ions dans une solution à 25 °C [107].

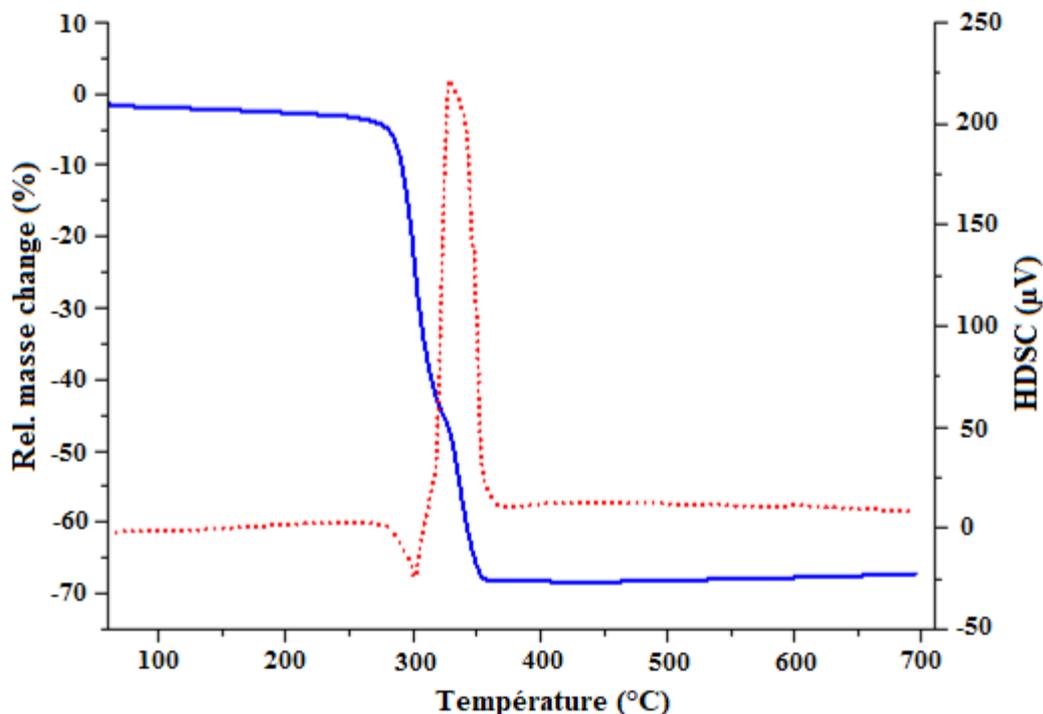
**Tableau II** : Relation entre la conductance molaire et le nombre d'ions en solution.

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

La valeur de la conductivité électrique mesurée est de  $930 \mu \text{ S.cm}^{-1}$  ce qui conduit à une valeur de  $422 \text{ S.cm}^2 \text{mol}^{-1}$  de conductance molaire. Ceci justifie le caractère ionique du matériau synthétisé et la présence de quatre ions dans la solution à savoir trois cations organiques,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$  et un anion,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

### 3.2.6. Thermogrammes ATG/CDB du composé 1

Les courbes d'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB) enregistrées sur un échantillon de ce matériau sont présentées à la Figure 25.



**Figure 25 :** Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) du composé **1**.

Les données obtenues montrent aucune perte de masse de la température ambiante jusqu'à 250 °C, confirmant ainsi l'absence des molécules d'eau de cristallisation dans le composé **1**. Par la suite, on observe un processus de décomposition en deux phases, marquées par des fractions de masses expérimentales perdues à de températures moyennes précises. 271,6g à 300 °C et 206,7 g à 350 °C. Correspondantes aux proportions respectives de 39,65 % et 30,15 %. Le tableau III nous ressort le résumé des différentes pertes de masse expérimentales associées aux fragments de masses théoriques correspondantes et une interprétation est proposée pour chaque processus observé.

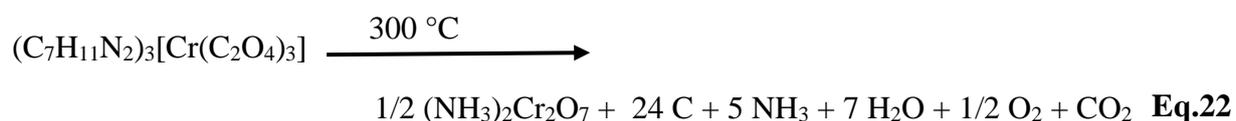
**Tableau III :** Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique de  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ .

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Interprétation de cette perte de masse	Perte de masse théorique correspondante (g)	Produits formés $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$

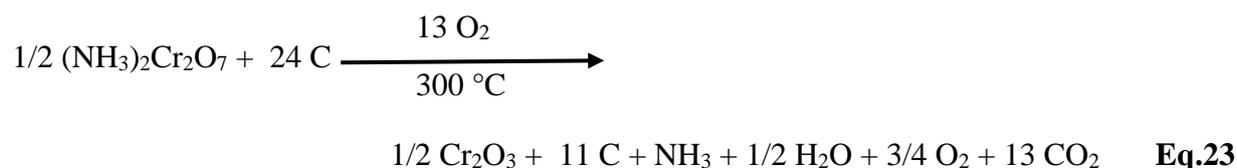
260–320	271,8	Départ de 5NH <sub>3</sub> , 7H <sub>2</sub> O, 1/2O <sub>2</sub> et de CO <sub>2</sub>	271	1/2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 24C
320–345	206,7	Départ de 1NH <sub>3</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O, 3/4O <sub>2</sub> et 13C par fixation de 13O <sub>2</sub> de l'air	206	1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 11C [30,73,75]
Totaux	478,5	/	477	/
Restes	207,09	/	208 de <b>1/2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 11C</b>	/

Des équations ont été proposées pour ces différentes pertes de masse :

La première étape présente un phénomène endothermique caractérisé par le départ de cinq molécules d'ammoniac (5NH<sub>3</sub>), de demi molécule de dioxygène (1/2O<sub>2</sub>), de sept molécules d'eau (7H<sub>2</sub>O) et de trois molécules de dioxyde de carbone (3CO<sub>2</sub>). Tous provenant des trois molécules organiques et de l'ion oxalate (2-) présents dans le composé de départ, tel que présente l'équation (**Eq.22**).



La seconde étape exothermique est caractérisée par la perte d'une molécule d'ammoniac (1NH<sub>3</sub>), d'une demi-molécule d'eau (1/2H<sub>2</sub>O), trois quart de molécule de dioxygène (3/4O<sub>2</sub>) et de treize atomes de carbone (13C) sous forme de dioxyde carbone suite à la fixation des molécules de dioxygène de l'air. Ce processus est résumé par l'équation (**Eq.23**).



Il ressort de cette analyse thermique que le matériau est thermiquement stable jusqu'à la température de 300 °C et le résidu est probablement un mélange de carbone et de chrome(III) oxyde [30,73,75].

### 3.2.7. Structures cristallines du composé 1

Un monocristal convenablement choisi de dimension 0.260 x 0.160 x 0.080 mm<sup>3</sup> a permis d'obtenir la structure cristalline du composé 1. Le résumé des données cristallographiques de la structure de ce composé est consigné dans le Tableau IV.

**Tableau IV :** Résumé des données cristallographiques de la structure du composé 1.

Composé	<b>1</b>
Formule brute	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> CrN <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	685.59
Température [K]	100(2)
Longueur d'onde utilisée [Å]	0.71075
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	11.0141(2)
<i>b</i> (Å)	11.3782(3)
<i>c</i> (Å)	12.6695(3)
$\alpha$ (°)	93.3946(19)
$\beta$ (°)	92.3602(19)
$\gamma$ (°)	96.5092(18)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1572.91(6)
<i>Z</i>	2
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1.448
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.435
<i>F</i> (000)	714
Taille du cristal (mm)	0.260 x 0.160 x 0.080
Théta (°)	1.863 to 27.484°
Indices limites	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Nombre de réflexions collectées	35161

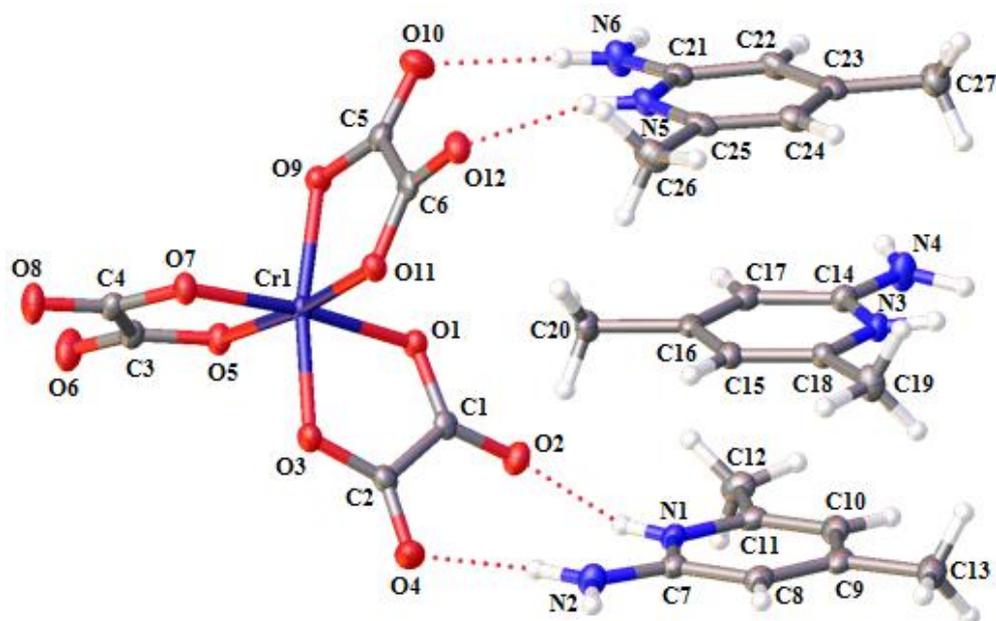
Nombre de réflexions indépendantes	7222 [ $R(\text{int}) = 0.0452$ ]
Méthode d'affinement	Moindre carré sur $F^2$
Données/contraintes/paramètres	7222/0/448
Goodness-du-fit sur $F^2$	1.041
Indices finaux $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0375$ , $wR_2 = 0.0845$
Indices R (toutes les données)	$R_1 = 0.0483$ , $wR_2 = 0.0909$
Densité électronique résiduelle ( $e/\text{Å}^3$ )	0.551 and -0.439 $e.\text{Å}^{-3}$

Il ressort de ce tableau que la formule brute du composé **1** est  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{CrN}_6\text{O}_{12}$ . Ce matériau cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P-1$  du système triclinique. Ses paramètres de maille sont:  $a = 11.0141(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3782(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.6695(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.3946(19)^\circ$ ,  $\beta = 92.3602(19)^\circ$ ,  $\gamma = 96.5092(18)^\circ$ ,  $Z = 2$  et  $V = 1572.91(6) \text{ \AA}^3$ .

### 3.2.7.1. Entités constitutives du composé **1**

La structure cristalline a révélé que le composé **1** est Le tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalato)chromate(III), de formule chimique  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . Cette formulation répond à celle des composés  $(\text{Org-H})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  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, synthétisés par Nguemdzi et al en 2018 [31]. Il est à noter que notre composé à pour métal central le  $\text{Cr}^{3+}$ .

La Figure 26 présente une image des différentes entités constitutives du sel hybride avec le schéma de numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont réalisés avec une probabilité de 50%.



**Figure 26 :** Une image des entités constitutives du composé **1**.

Le sel hybride **1** est formé d'un anion complexe tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , et de trois cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ . Du fait de l'encombrement stérique très prononcé du cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, cristallise sans molécule d'eau, alors que son homologue synthétisé par Makon et *al* en 2015 [30], avec le cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium isomères du cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, cristallise avec quatre molécules d'eau par unité formulaire.

### 3.2.7.2. Paramètres géométriques dans le composé **1**

Quelques longueurs des liaisons et angles des liaisons pour le composé **1** sont consignés dans le Tableau V.

**Tableau V :** Paramètres géométriques dans le sel **1**.

$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$			
Cr1–O1	1.9789(12)	O5–Cr1–O1	94.12(5)
Cr1–O3	1.9726(12)	O5–Cr1–O3	93.75(5)
Cr1–O5	1.9627(12)	O5–Cr1–O9	94.01(5)
Cr1–O7	1.9568(12)	O5–Cr1–O11	173.04(5)
Cr1–O9	1.9795(12)	O7–Cr1–O1	173.96(5)
Cr1–O11	1.9810(12)	O7–Cr1–O3	92.70(5)

O1–Cr1–O9	90.10(5)	O7–Cr1–O5	82.97(5)
O1–Cr1–O11	91.76(5)	O7–Cr1–O9	95.37(5)
O3–Cr1–O1	82.18(5)	O7–Cr1–O11	91.50(5)
O3–Cr1–O9	169.42(5)	O9–Cr1–O11	82.26(5)
O3–Cr1–O11	90.72(5)		

Dans l'entité anionique de ce sel, l'ion Cr(III) est exclusivement chélaté par trois ligands oxalates dans une orientation hélicoïdale. La géométrie de coordination autour du métal central est octaédrique déformée de type (2 + 2 + 2). Les distances Cr-O sont comprises dans l'intervalle [1.9568(12) - 1.9810(12)] Å et les angles O-Cr-O varient de 82.18(5) to 173.96(5)°. Ces paramètres géométriques sont en accord avec ceux généralement rencontrés dans les composés comportant la brique tris(oxalato)chromate(III), [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> [108-110].

### 3.2.7.3. Liaisons hydrogène dans le composé 1

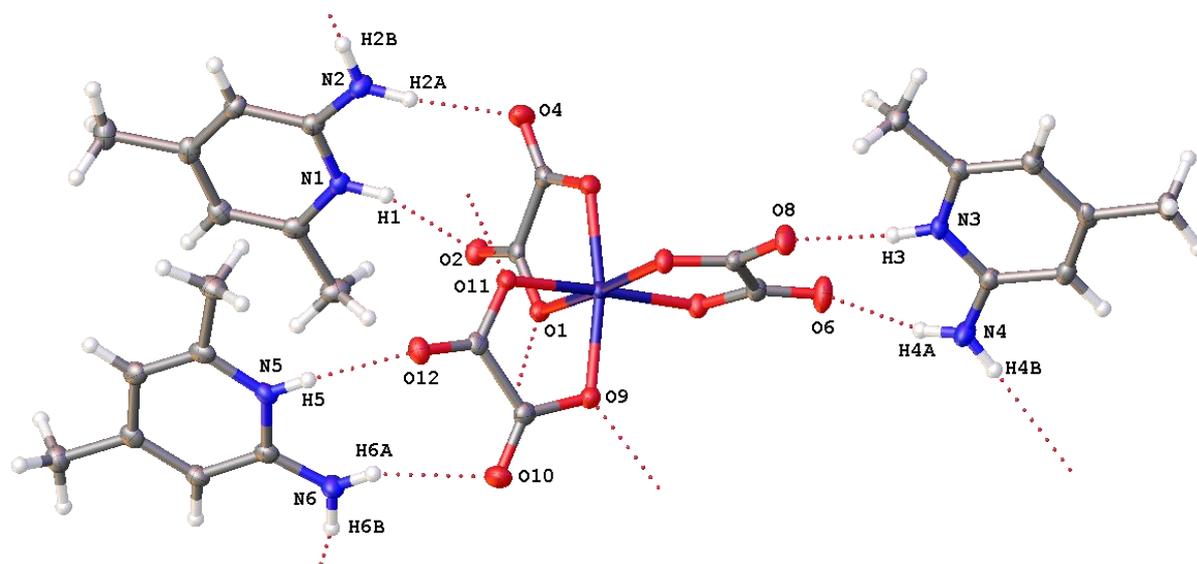
Les paramètres des liaisons hydrogène dans le sel **1** sont consignés dans le Tableau VI.

**Table VI** : Paramètres des liaisons hydrogènes dans **1**.

D–H…A	d(D–H)	d(H…A)	d(D…A)	d(D–H…A)
N1–H1…O2	0.84(2)	1.97(2)	2.779(2)	160(2)
N2–H2A…O4	0.89(2)	2.03(2)	2.906(2)	169(2)
N2–H2B…O11 <sup>1</sup>	0.91(2)	2.01(2)	2.913(2)	176(2)
N3–H3…O8 <sup>2</sup>	0.84(2)	1.92(2)	2.724(2)	161(2)
N4–H4A…O6 <sup>2</sup>	0.87(2)	2.05(2)	2.898(2)	166(2)
N4–H4B…O9 <sup>3</sup>	0.85(2)	2.21(2)	3.034(2)	164(2)
N5–H5…O12	0.84(2)	2.03(2)	2.827(2)	160(2)
N6–H6A…O10	0.86(2)	2.21(2)	2.979(2)	148(2)
N6–H6B…O1 <sup>3</sup>	0.88(2)	2.06(2)	2.926(2)	168(2)

Symétries de transformation utilisées pour générer les atomes équivalents (D, donneur ; A, accepteur) : <sup>1</sup>1-x,1-y,1-z; <sup>2</sup>1+x,1+y,+z; <sup>3</sup>1-x,1-y,-z.

La Figure 27 présente les liaisons hydrogène dans le réseau cristallin du composé **1**.

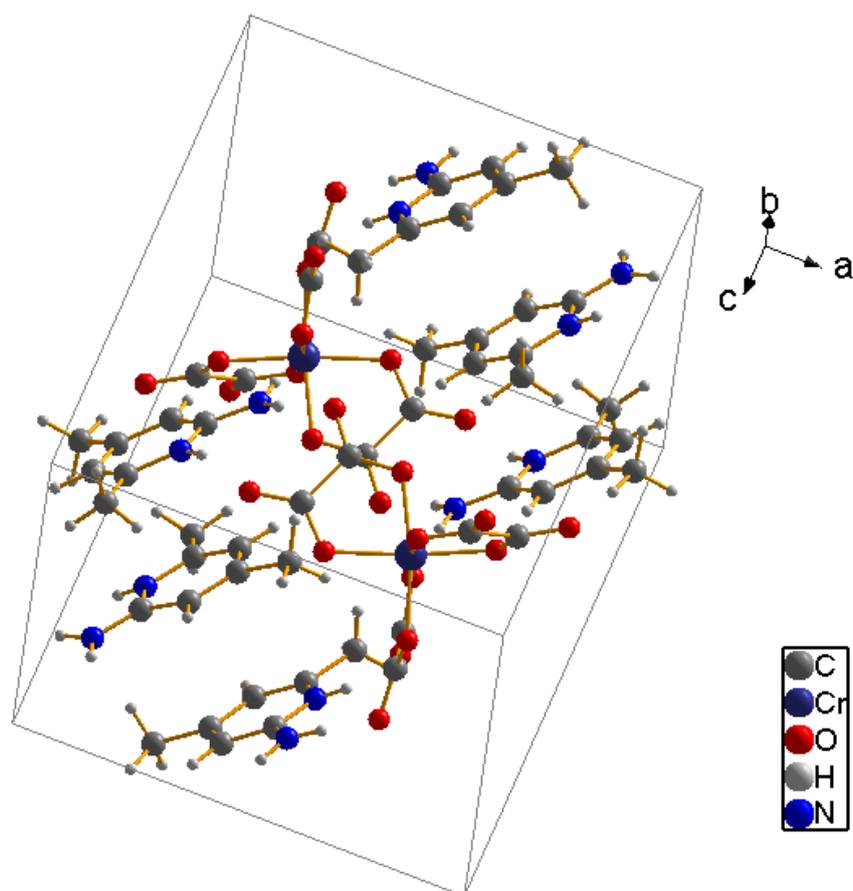


**Figure 27** : Liaisons hydrogènes dans le sel **1**.

La nature anhydre de ce sel laisse entrevoir uniquement des liaisons hydrogène de type N–H...O variant de 2.724(2) à 3.034(2) Å et qui assurent la cohésion structurale entre cations et polyèdres de coordination. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans le composé impliquant la brique tris(oxalato)ferrate(III),  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , synthétisé par Nguimdzi et *al* en 2018 avec le même cation organique (2-amino-4,6-diméthylpyridinium,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ ) [31].

#### 3.2.7.4. Maille élémentaire et interactions $\pi$ - $\pi$ ( $\pi$ - $\pi$ ) dans le composé **1**

La Figure 27 présente la maille élémentaire du sel **1**. Cette image montre que la maille élémentaire est constituée de deux unités formulaires, dans laquelle les anions tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , forment une ligne et de part et d'autres de cette ligne, les cations organiques sont placés en colonne favorisant ainsi la formation des interactions  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$ ).



**Figure 28 :** Maille élémentaire du sel **1**.

Les cations adjacents sont empilés les uns sur les autres, donnant lieu aux interactions  $\pi$ - $\pi$  (pi-pi). Les distances centroïdes-centroïdes entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de 3.381 à 3.820 Å.

### 3.2.8. Conclusion

Dans les travaux portant sur la synthèse des composés de formulation  $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  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. Nous avons constaté que le sel précurseur était soit le Ba-tris(oxalato)chromate(III) [96], soit le Ba-tris(oxalato)ferrate(III) [95], on s'est demandé s'il était possible d'obtenir un membre de cette famille à partir d'un sel d'ammonium. Au regard des résultats obtenus pour le composé **1** nous pouvons donc répondre à cette question par l'affirmation, car le sel **1** a pour formule  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . Cette formulation respecte bien celle de cette famille de composés avec le couple  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+ / [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  dans le rapport ionique exact de 3/1.

### 3.3. Identification du composé $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (2)

#### 3.3.1. Synthèse et propriétés physiques de $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (2)

L'équation (Eq.18) définit la stratégie mise sur pied pour la synthèse de composé 2. La Figure 29 présente l'aspect physique des cristaux de ce matériau.



**Figure 29 :** Aspect physique des cristaux du composé 2.

Cette Figure montre que le composé obtenu à l'issue de cette synthèse est de coloration orange-foncé (couleur appréciée au microscope) et se présente sous forme de bloc de cristaux. Il est très soluble dans l'eau à la température ambiante et fond à  $(210 \pm 2) ^\circ C$ .

#### 3.3.2. Résultats de l'analyse microélémentaire de (2)

L'analyse microélémentaire du matériau (2) de formule brute  $C_{16}H_{24}CrN_7O_{14}$  ( $M = 590.42$  g/mol) a donné les résultats consignés dans le Tableau VII.

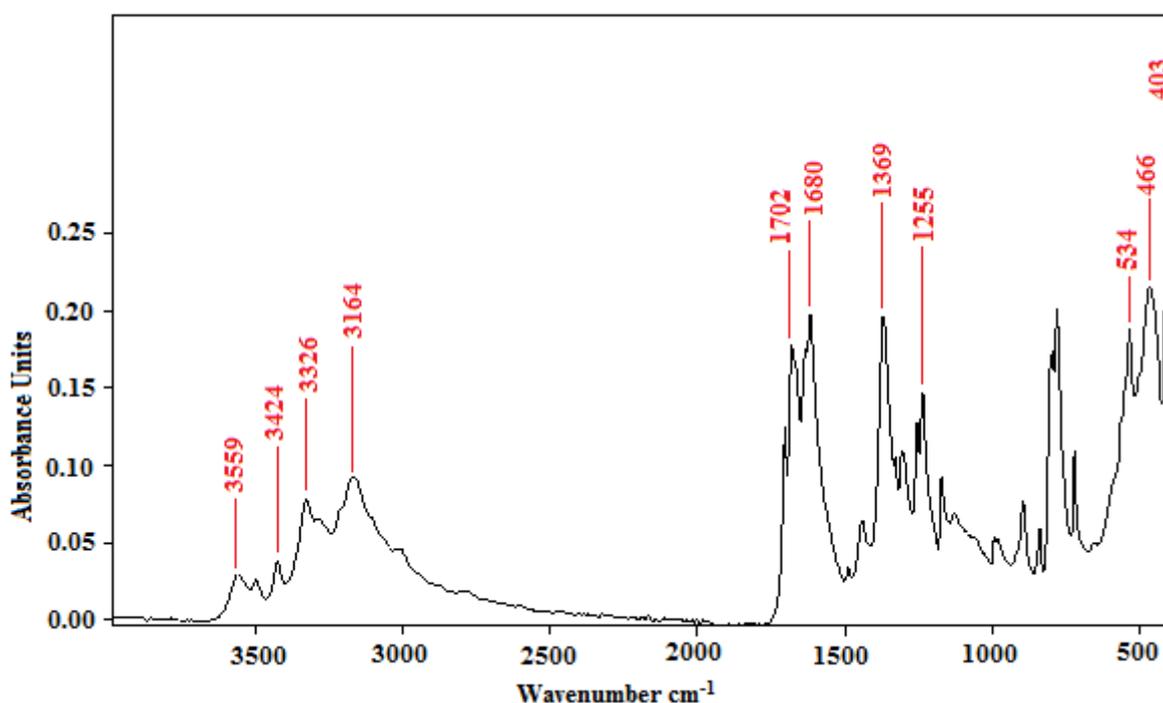
**Tableau VII** : Analyse microélémentaire de **2**.

Eléments	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	32,51	4,06	16,59
Pourcentages expérimentaux (%)	32,72	4,07	16,77

Il ressort de ce Tableau que les valeurs expérimentales sont en harmonie avec les valeurs théoriques. Le monocristal utilisé pour la détermination de la structure aux rayons-X est bien représentatif de l'ensemble du matériau synthétisé.

### 3.3.3. Spectre infrarouge (IR) du composé **2**

Le spectre infrarouge du composé **2** est présenté à la Figure 30. Il couvre le domaine des nombres d'onde qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .



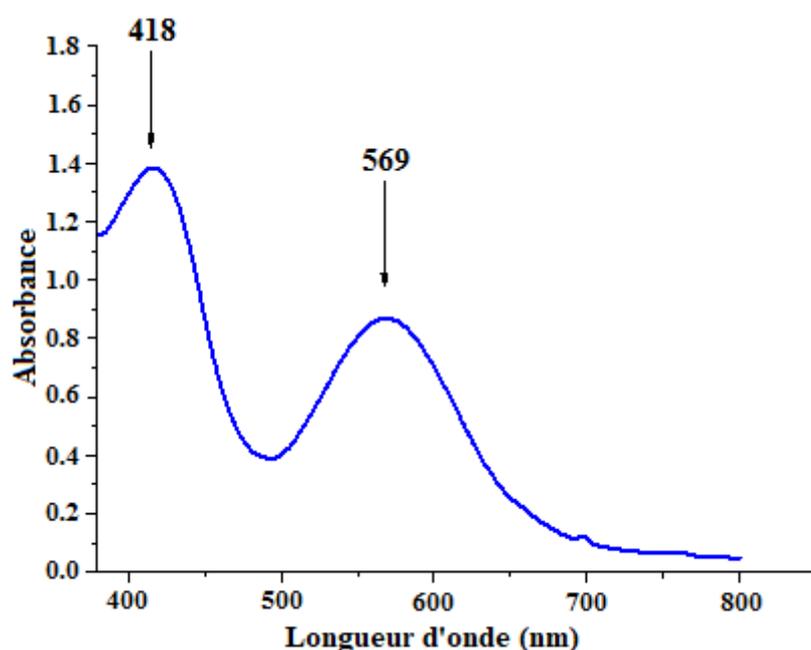
**Figure 30** : Spectre IR du composé  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Le pic apparaissant à  $3559 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du mode de vibration de valence  $\nu(\text{N}-\text{H})$  de la liaison  $\text{N}-\text{H}$  de l'ammonium. Le pic observé autour de  $3424 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration de valence  $\nu(\text{O}-\text{H})$  de la liaison  $\text{O}-\text{H}$ . Les pics d'absorption de  $3326$  et  $3164 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de valences  $\nu(\text{N}-\text{H})$  de la liaison  $\text{N}-\text{H}$  du

groupement amino,  $\nu(\text{N-H})$  de l'imine. Les bandes d'absorption de fréquence 1702 et 1680  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode de vibration de valence  $\nu(\text{C=O})$  des liaisons  $\text{C=O}$  du ligand oxalato(2-)[104]. Celles de 1369 et 1255  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées respectivement aux vibrations de valence  $\nu(\text{C-O})$  des liaisons simples  $\text{C-O}$  et  $\nu(\text{C-C})$  des liaisons  $\text{C-C}$  du ligand oxalato(2-) [104]. La coordination du ligand oxalato au métal par les atomes d'oxygène est caractérisée par l'apparition de trois bandes d'absorption : 534, 466 et 403  $\text{cm}^{-1}$  qui sont relatives aux liaisons  $\text{Cr-O}$  [105].

### 3.3.4. Spectre ultraviolet –visible

La Figure 31 présente le spectre UV-Vis enregistré sur l'échantillon du matériau **2**. La configuration électronique de  $\text{Cr(III)}$  est  $(t_{2g})^3(e_g)^0$  dans un champ ligandaire octaédrique (faible ou fort). Sur ce spectre apparaissent deux bandes intenses d'absorption dans le domaine du visible.



**Figure 31** : Spectre UV-visible du composé **2** dans l'eau.

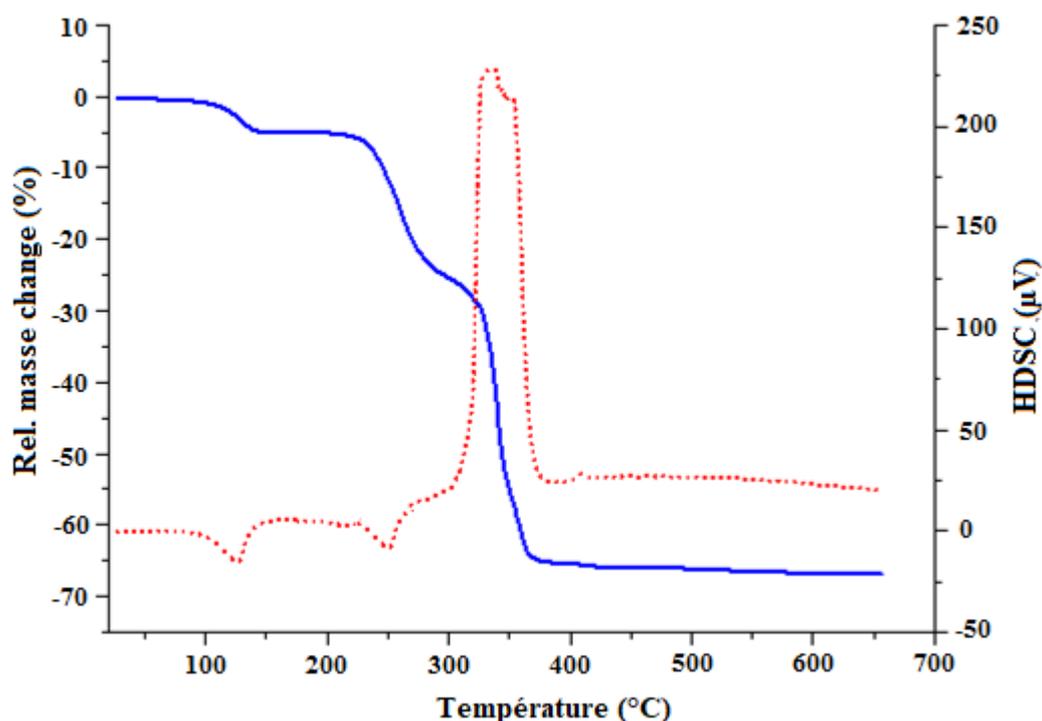
Les deux bandes intenses à 569 et à 418 nm sont attribuables aux transitions  $d-d$  de type  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  et  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  respectivement dans ce matériau, indiquant une géométrie octaédrique déformée autour du chrome(III), comme dans le composé **1**.

### 3.3.5. Résultat de la mesure conductimétrique

La valeur de la conductivité électrique mesurée de  $1040 \mu \text{ S.cm}^{-1}$ , pour une solution de concentration molaire  $C = 2,54 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a conduit à une valeur de  $409 \text{ S.cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  de conductance molaire, d'après l'équation (Eq.21). Ceci indique la présence de quatre ions dans la solution (Tableau II) à savoir deux cations organique,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)^+$ , un cation ammonium,  $\text{NH}_4^+$  et un anion,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , justifiant ainsi le caractère ionique du matériau synthétisé.

### 3.3.6. Thermogrammes ATG/CDB du composé 2

Les courbes d'analyse thermique réalisées sur un échantillon du composé 2 sont présentées à la Figure 32.



**Figure 32 :** Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) du composé 2.

L'analyse de ces thermogrammes montre trois principaux processus de décomposition qui surviennent à  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  avec les pourcentages de perte de masse de 6,15 %, 12,38 % et 49,50 % respectivement.

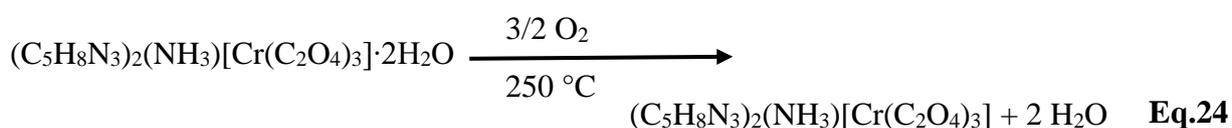
Le Tableau VIII ci-dessous nous ressort le résumé des différentes pertes de masses expérimentales associées aux fragments de masses théoriques correspondantes et une interprétation est proposée pour chaque processus observé.

**Tableau VIII** : Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique de  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ .

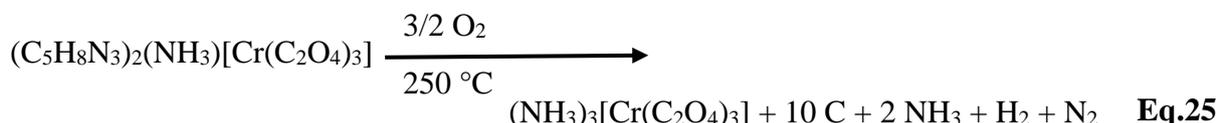
Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Interprétation de cette perte de masse	Perte de masse théorique correspondante (g)	Produits formés $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$
100–130	36,3	Départ de $2H_2O$	36	$(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3]$
200–250	73,09	Départ de $2NH_3$ , $N_2$ , $H_2$	64	$(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] + 10C$
250–350	292,26	Départ de $3NH_3$ , $3/2H_2O$ , $6CO_2$ avec fixation de $3/2O_2$	294	$1/2Cr_2O_3 + 10C$ [30,73,75]
Totaux	401,65	/	394	/
Restes	188,77	/	196 de $1/2Cr_2O_3$ et <b>10C</b>	/

Ci-dessous des équations proposées pour ces différentes pertes de masse :

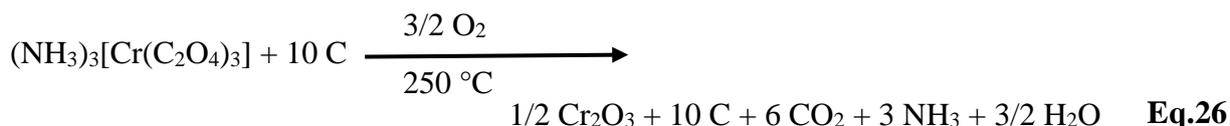
La première étape présente un phénomène endothermique caractérisé par le départ de deux molécules d'eau ( $2H_2O$ ) de cristallisation, tel que présente l'équation (**Eq.24**).



La seconde étape endothermique est caractérisée par la perte de deux molécules d'ammoniac ( $2\text{NH}_3$ ), une molécule de diazote ( $1\text{N}_2$ ) et une molécule de dihydrogène ( $1\text{H}_2$ ). Ce processus est résumé par l'équation (**Eq.25**).



La troisième étape exothermique est caractérisée par la perte de trois molécules d'ammoniac ( $3\text{NH}_3$ ), trois-demi molécules d'eau ( $3/2\text{H}_2\text{O}$ ) et six molécules de dioxyde de carbone ( $6\text{CO}_2$ ), avec la fixation de trois-demi molécules de dioxygène de l'air. Processus résumé par l'équation (**Eq.26**).



Il ressort de cette analyse thermique que le matériau est thermiquement stable jusqu'à la température de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  et le résidu est probablement un mélange de carbone et de chrome(III) oxyde [30,73,75].

### 3.3.7. Structures cristallines du composé 2

Le résumé des données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure cristalline du composé **2** est exposé dans le Tableau IX.

**Tableau IX :** Résumé des données cristallographiques de la structure du composé **2**.

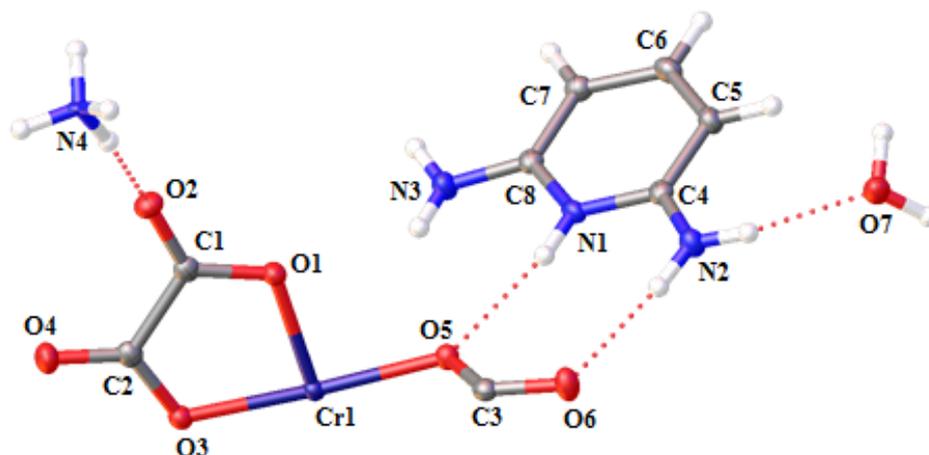
Composé	<b>2</b>
Formule brute	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CrN}_7\text{O}_{14}$
Masse molaire [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	590.42
Température [K]	100(2)
Longueur d'onde utilisée [ $\text{Å}$ ]	0.71075
Système cristallin	Monoclinique

Groupe d'espace	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	10.0801(1)
<i>b</i> (Å)	19.8755(2)
<i>c</i> (Å)	12.3914(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	108.8250(10)
$\gamma$ (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2349.78(5)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	0.5
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1.669
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.574
<i>F</i> (000)	1220
Taille du cristal (mm)	0.349 x 0.180 x 0.120
Théta (°)	2.049 to 27.483
Indices limites	$-13 \leq h \leq 13, -25 \leq k \leq 25,$ $-16 \leq l \leq 16$
Nombre de réflexions collectées	25716
Nombre de réflexions indépendantes	2697 [ <i>R</i> (int) = 0.0357]
Méthode d'affinement	Moindre carré sur <i>F</i> <sup>2</sup>
Données/contraintes/paramètres	2697/ 0/ 205
Goodness-du-fit sur <i>F</i> <sup>2</sup>	1.032
Indices finaux <i>R</i> [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0253, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0691
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0275, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0704
Densité électronique résiduelle (e/Å <sup>3</sup> )	0.441 and -0.373

Il ressort de ce Tableau que la formule brute du composé **1** est C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>CrN<sub>7</sub>O<sub>14</sub>. Ce matériau cristallise dans le groupe d'espace *C2/c* du système monoclinique.

### 3.3.7.1. Unité asymétrique du composé 2

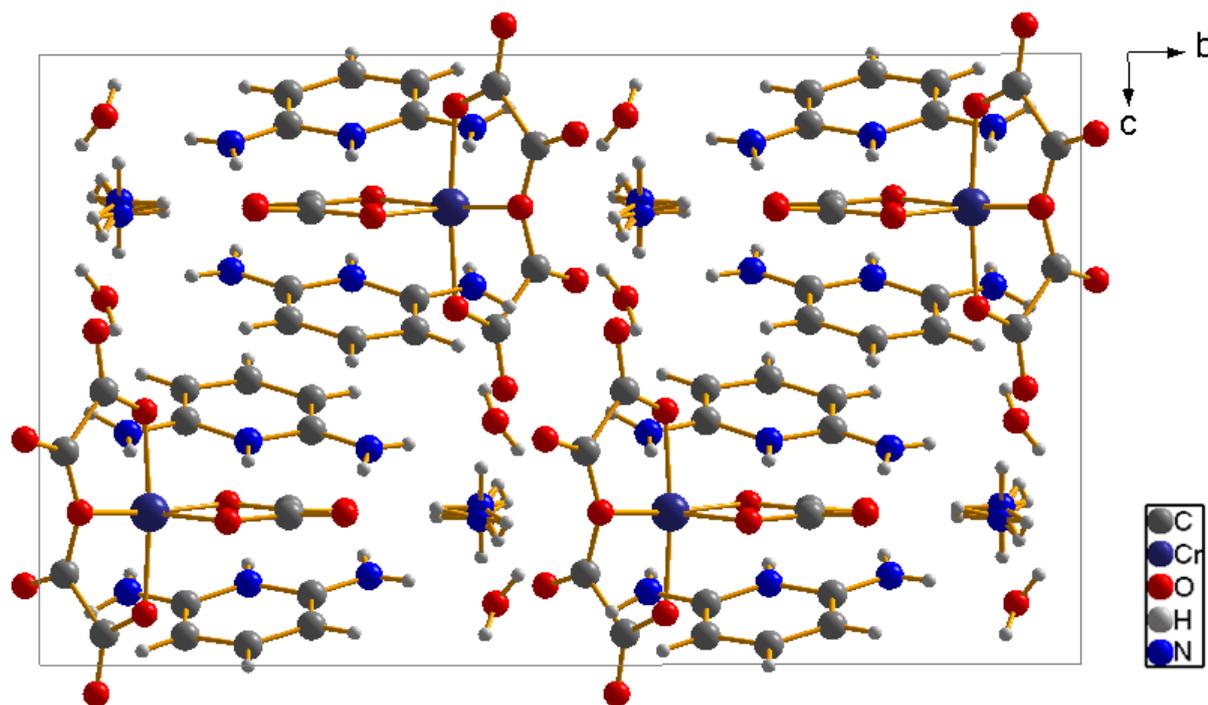
La Figure 33 présente une image de l'unité asymétrique du sel hybride **2** avec le schéma de numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont réalisés avec une probabilité de 50%. La valeur de  $Z' = 0,5$  montre que la moitié de l'unité formulaire est représenté dans l'unité asymétrique.



**Figure 33** : Une image de l'unité asymétrique du composé **2**.

La structure cristalline a révélé que l'unité asymétrique du sel **1** est constitué de demi molécule de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III)  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , une molécule du cation 2,6-diaminopyridinium  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)^+$ , une molécule d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  et une molécule d'eau de cristallisation.

Une projection de la maille élémentaire suivant le plan *bc* (Figure 34), montre que l'unité formulaire dans ce sel est formée de deux molécules de cation organique 2,6-diaminopyridinium  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)^+$ , une molécule d'ammonium  $\text{NH}_4^+$ , d'une molécule de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III)  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et de deux molécules d'eau de cristallisation.



**Figure 34 :** Maille élémentaire du sel **2** projeté suivant le plan *bc*.

Il ressort de cette image que la maille élémentaire est formée de quatre unités formulaires. Les deux cations organiques constituant une unité formulaire sont intercalés par une molécule d'ion oxalato(2-) suivant l'axe *c*, de plus les deux cations organiques qui sont adjacents dans cette maille sont décalés. La présentation des cations ammonium dans la maille montre qu'ils sont en désordre dans le composé. La disposition des cations organiques justifie l'absence des interactions  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$ ) dans le sel **2**.

### 3.3.7.2. Paramètres géométriques dans le composé **2**

Quelques paramètres géométriques sélectionnés (longueurs des liaisons, angles des liaisons) pour le composé **1** sont consignés dans le Tableau X.

**Tableau X :** Paramètres géométriques dans le sel **2**.

$(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$			
Cr1–O1 <sup>1</sup>	1.9646(9)	O1 <sup>1</sup> –Cr1–O5	92.33(4)
Cr1–O1	1.9646(9)	O1–Cr1–O5 <sup>1</sup>	92.33(4)
Cr1–O3	1.9648(9)	O1 <sup>1</sup> –Cr1–O5 <sup>1</sup>	92.03(4)
Cr1–O3 <sup>1</sup>	1.9648(9)	O1–Cr1–O5	92.02(4)

Cr1–O5 <sup>1</sup>	1.9870(9)	O3–Cr1–O3 <sup>1</sup>	94.27(5)
Cr1–O5	1.9869(9)	O3 <sup>1</sup> –Cr1–O5 <sup>1</sup>	172.30(4)
O1 <sup>1</sup> –Cr1–O1	174.18(5)	O3–Cr1–O5 <sup>1</sup>	91.60(4)
O1 <sup>1</sup> –Cr1–O3 <sup>1</sup>	82.66(4)	O3–Cr1–O5	172.30(4)
O1–Cr1–O3 <sup>1</sup>	93.36(4)	O3 <sup>1</sup> –Cr1–O5	91.60(4)
O1 <sup>1</sup> –Cr1–O3	93.36(4)	O5–Cr1–O5 <sup>1</sup>	83.01(5)
O1–Cr1–O3	82.67(4)		

La symétrie de transformation utilisée pour générer les atomes équivalents dans le sel **2** est : <sup>1</sup>1-x,+y,3/2-z.

Comme pour le composé **1**, l'entité anionique de ce matériau hybride, l'ion Cr(III) est exclusivement chélaté par trois ligands oxalates dans une orientation hélicoïdale. La géométrie de coordination autour du métal central est octaédrique déformée de type (2 + 2 + 2). Les distances Cr-O sont comprises dans l'intervalle [1.9646(9) - 1.9870(9)] Å et les angles O-Cr-O varient de 82.66(4) to 174.18(5)°. Ces paramètres géométriques sont en accord avec ceux du composé **1** et ceux généralement rencontrés dans les composés comportant la brique tris(oxalato)chromate(III), [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> [108-110].

### 3.3.7.3. Liaisons hydrogène dans le composé **2**

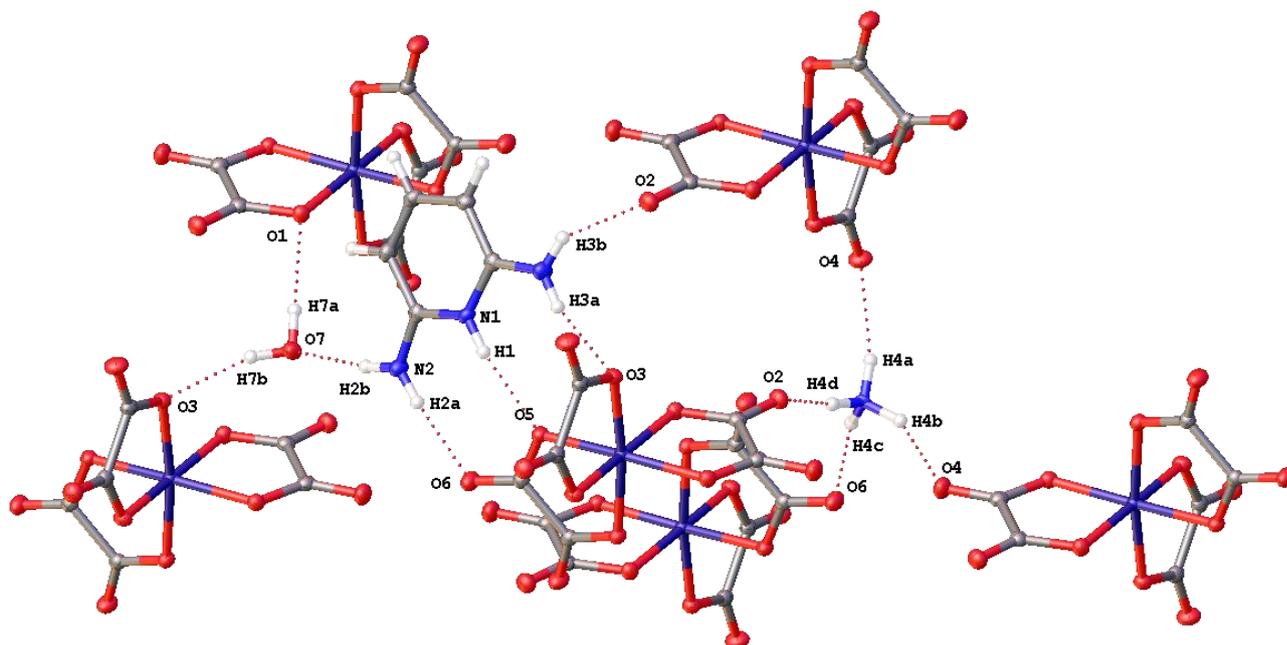
Les paramètres des liaisons hydrogène dans le sel **2** sont consignés dans le Tableau XI.

**Tableau XI** : Paramètres des liaisons hydrogènes dans **2**.

D–H…A	d(D–H)	d(H…A)	d(D…A)	d(D–H…A)
N1–H1…O5	0.84(1)	2.15(1)	2.984(1)	169(2)
N2–H2A…O6	0.84(2)	2.04(2)	2.883(1)	175(2)
N2–H2B…O7	0.85(1)	2.03(2)	2.881(1)	172(2)
N3–H3A…O3 <sup>1</sup>	0.80(2)	2.26(2)	2.978(1)	149(2)
N3–H3B…O2 <sup>2</sup>	0.83(2)	2.17(1)	2.891(1)	145(2)
O7–H7A…O1 <sup>3</sup>	0.80(2)	2.14(2)	2.941(1)	179(2)
O7–H7B…O3 <sup>4</sup>	0.84(2)	2.06(2)	2.857(1)	158(2)

Symétries de transformation utilisées pour générer les atomes équivalents (D, donneur ; A, accepteur) : <sup>1</sup>1-x,+y,3/2-z; <sup>2</sup>1-x,1-y,1-z; <sup>3</sup>3/2-x,3/2-y,1-z; <sup>4</sup>3/2-x,1/2+y,3/2-z.

La Figure 35 présente les liaisons hydrogène dans le réseau cristallin du composé **2**.



**Figure 35** : Liaisons hydrogènes dans le sel **2**.

Dans le composé **2**, du fait de la présence des molécules d'eau dans la structure, les liaisons hydrogène sont de deux types : a) celles de type N–H···O qui lient cations et polyèdres de coordination et b) celles de type O–H···O qui unissent les molécules d'eau aussi bien avec les cations qu'avec les polyèdres de coordination.

### 3.3.8. Conclusion

Suite à l'obtention du composé **1** répondant à la formulation  $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  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 à partir d'un sel d'ammonium, on s'est demandé quel peut être l'impact sur l'architecture structurale si on décide de remplacer en partie les ions ammonium dans le sel précurseur qui est l'ammonium tris(oxalato)chromate(III). Cette question nous a conduits à l'obtention du composé **2** de formule  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui est une nouvelle famille de sel hybride de classe I de formulation  $(\text{Org-H})_2(\text{NH}_4)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Dans cette famille de sel l'absence des interactions  $\pi$ - $\pi$  (pi-pi) se justifie par la présence de cations mixtes pour compenser la charge négative de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

### 3.4. Identification des composés 3 et 4

#### 3.4.1. Synthèse et propriétés physiques de 3 et 4

Les sels **3** et **4** sont obtenus par des méthodes similaires définies par les équations (Eq.19) de notre document. Contrairement au composé **3**, le composé **4** doit être conservé à l'abri de la lumière, car les composés de Fe(III) sont photo-chimiquement sensibles. Afin d'éviter cette transformation, la solution à partir de laquelle naissent les cristaux du matériau **4** est gardée dans l'obscurité et les cristaux formés sont conservés dans des conditions particulières. La Figure 36 présente l'aspect physique des composés **3** et **4**.



**Figure 36** : Aspect physique des cristaux des composés **3** (*haut*) et **4** (*bas*).

La figure 36 montre que les cristaux du composé **3** sont sous forme de plaque et de couleur bleu foncé, alors ceux du composé **4** sont sous forme bloqué et de couleur marron (couleur appréciée au microscope). Les deux sels sont solubles dans l'eau à température ambiante et ne fondent pas jusqu'à 300 °C.

### 3.4.2. Résultats des analyses microélémentaires des composés **3** et **4**

L'analyse microélémentaire du composé **3** de formule brute  $C_{54}H_{62.2}Ba_3Cr_4N_{12}O_{58.1}$  ( $M = 2428.97 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et du composé **4** de formule brute  $C_{54}H_{62.67}Ba_3Fe_4N_{12}O_{58.33}$  ( $M = 2448.57 \text{ g.mol}^{-1}$ ) a donné les résultats consignés dans le Tableau XII.

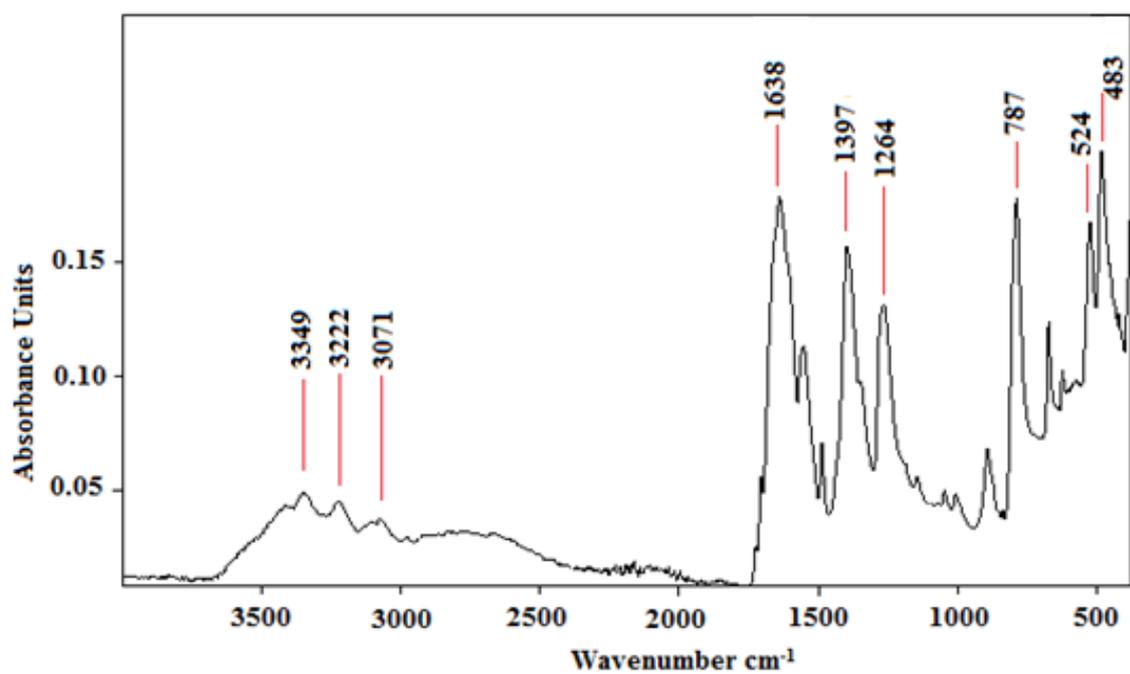
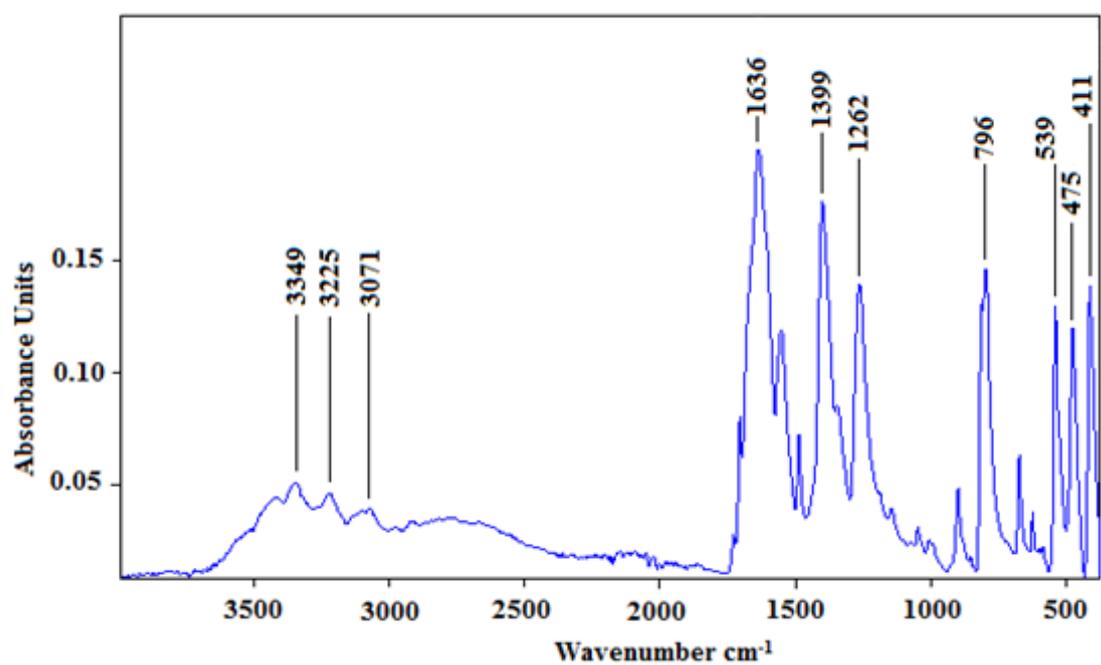
**Tableau XII** : Analyse microélémentaire des composés **3** et **4**.

<b>Composé 3</b>			
<b>Éléments</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Pourcentages théoriques (%)	26,68	2,56	6,92
Pourcentages expérimentaux (%)	26,75	2,47	7,20
<b>Composé 4</b>			
Pourcentages théoriques (%)	26,46	2,56	6,86
Pourcentages expérimentaux (%)	26,22	2,59	7,07

Les données du Tableau XII montrent que les pourcentages expérimentaux des éléments carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) sont en accord avec ceux calculés à partir de la structure cristalline (pourcentages théoriques). Ces résultats confirment que le monocristal utilisé pour la résolution structurale est bien représentatif de l'ensemble de chacun des matériaux synthétisés.

### 3.4.3. Spectre infrarouge (IR) des composés **3** et **4**

la Figure 37 présente les spectres infrarouges (IR) enregistrés sur un échantillon des matériaux **3** et **4**.



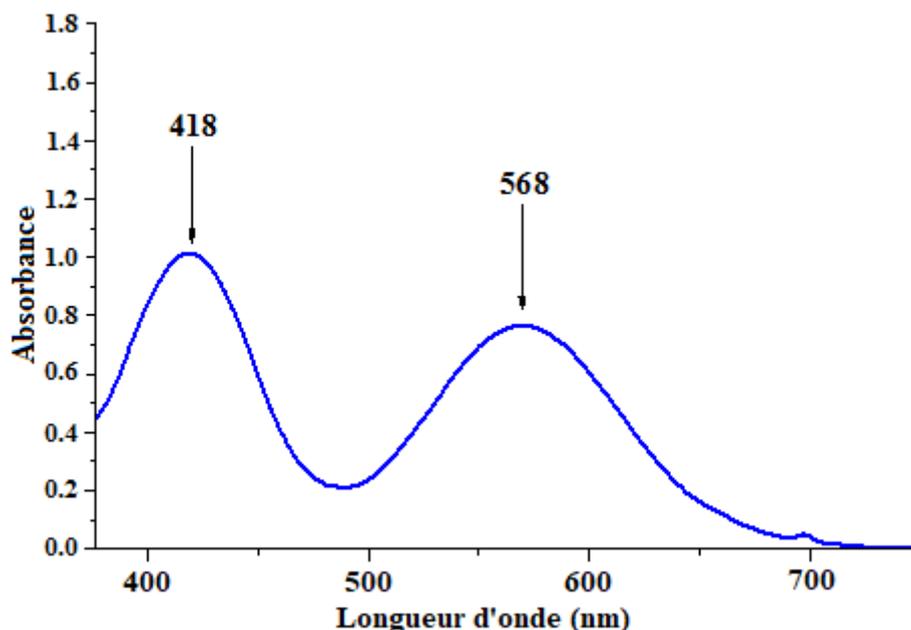
**Figure 37** : Spectre IR des sels **3** (*haut*) et **4** (*bas*).

Ces spectres présentent trois zones d'intérêt, la première dans l'intervalle 3750–3000  $\text{cm}^{-1}$  on retrouve les pics de 3225, 3071  $\text{cm}^{-1}$  (composé **3**) et 3222, 3071  $\text{cm}^{-1}$  (composé **4**),

correspondent respectivement aux vibrations de valences  $\nu(\text{N-H})$  de la liaison N-H du groupement amino et N-H de l'imine. De plus nous avons un pic de  $3349\text{ cm}^{-1}$  présent dans les deux composés, caractéristique du mode de  $\nu(\text{O-H})$  de la liaison O-H, preuve de la présence des molécules d'eau de cristallisation dans les deux sels. En suite la seconde va de  $1750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , ici nous avons les pics  $1636, 1399$  et  $1262\text{ cm}^{-1}$  (composé **3**),  $1638, 1397$  et  $1264\text{ cm}^{-1}$  (composé **4**), correspondent au mode de vibration des liaisons du ligand oxalato(-2)[104, 105]. En fin la troisième dans l'intervalle  $900\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ , dans lequel nous avons les pics  $796, 539, 475, 411\text{ cm}^{-1}$  (composé **3**) et  $787, 524, 483\text{ cm}^{-1}$  (composé **4**) attribués aux vibrations de valence métal-oxygène [106, 111, 112].

### 3.4.4. Spectre ultraviolet –visible

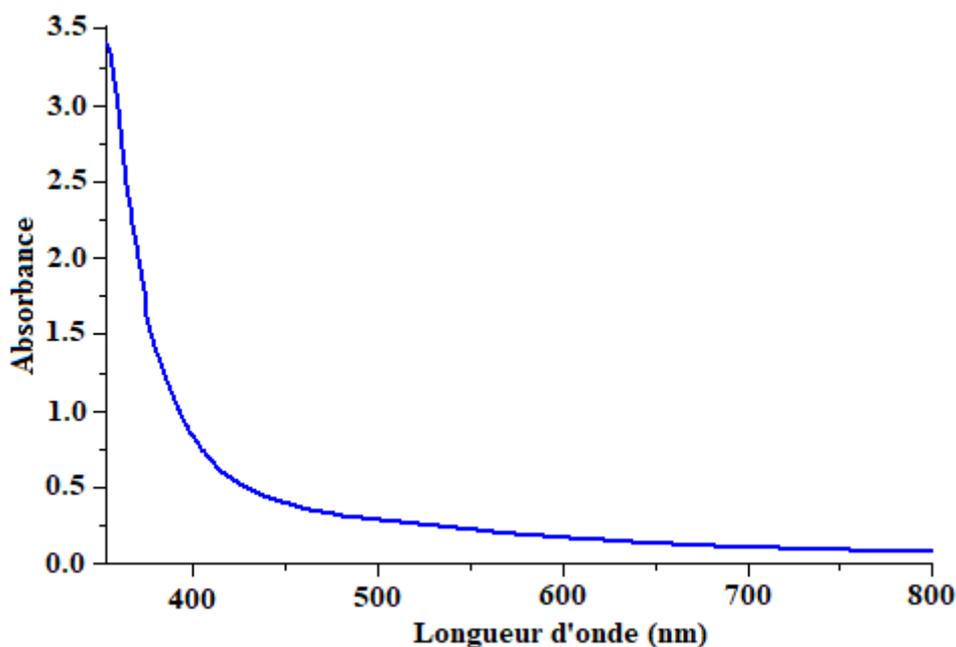
La figure 38 présente le spectre UV-Vis enregistré sur l'échantillon du matériau **3**. La configuration électronique de Cr(III) est  $(t_{2g})^3(e_g)^0$  dans un champ ligandaire octaédrique. Sur ce spectre apparaissent deux bandes intenses d'absorption dans le domaine du visible.



**Figure 38** : Spectre UV-visible de **3** dans l'eau.

Les deux bandes intenses à 568 et à 418 nm sont attribuables aux transitions  $d-d$  de type  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$  et  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$  respectivement dans ce matériau, indiquant une géométrie octaédrique déformée autour du chrome(III), comme dans les composé **1** et **2**.

Contraire au composé **3**, le sel **4** ne présente aucune bande d'absorption dans le visible (Figure 39).



**Figure 39** : Spectre UV-visible de **4** dans l'eau.

En effet, dans le champ ligandaire faible des oxalates, la configuration électronique de Fe(III) en symétrie octaédrique est  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ . Cette configuration électronique à cinq électrons célibataires n'autorise pas une transition  $d-d$ . La couleur marron du complexe synthétisé s'expliquerait par un transfert de charge du ligand oxolato(2-) vers l'ion Fe(III).

### 3.4.5. Résultat de la mesure conductimétrique

Les mesures conductimétriques ont été effectuées sur des solutions aqueuses des sels hybrides  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**3**) et  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**4**). Le Tableau XIII présente les résultats obtenus.

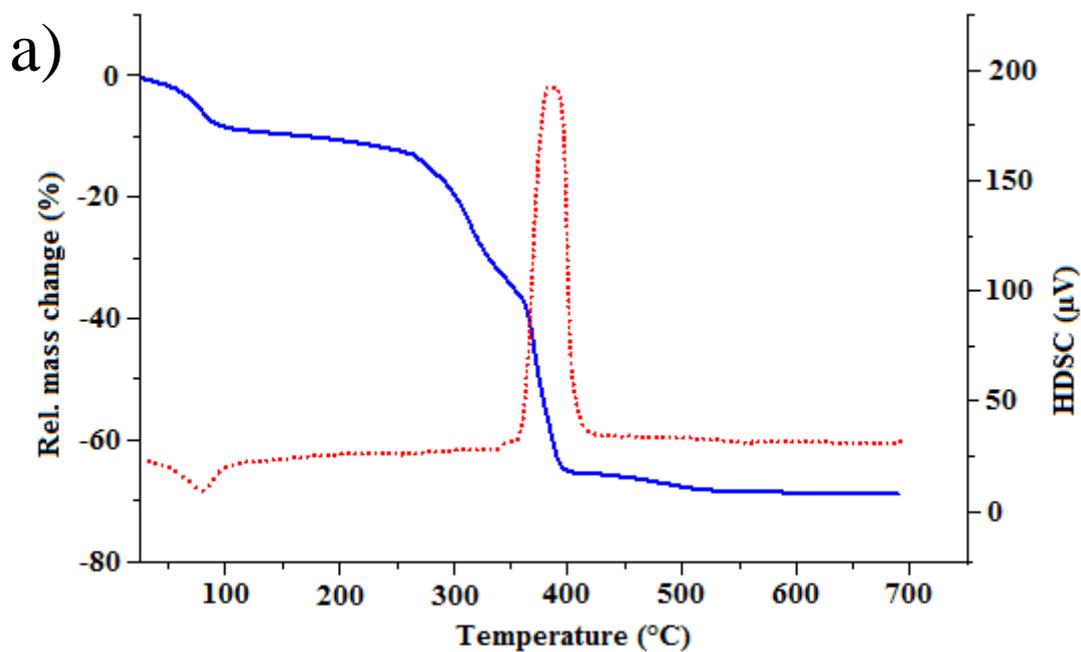
**Tableau XIII** : Conductivité des solutions aqueuses des matériaux synthétisés.

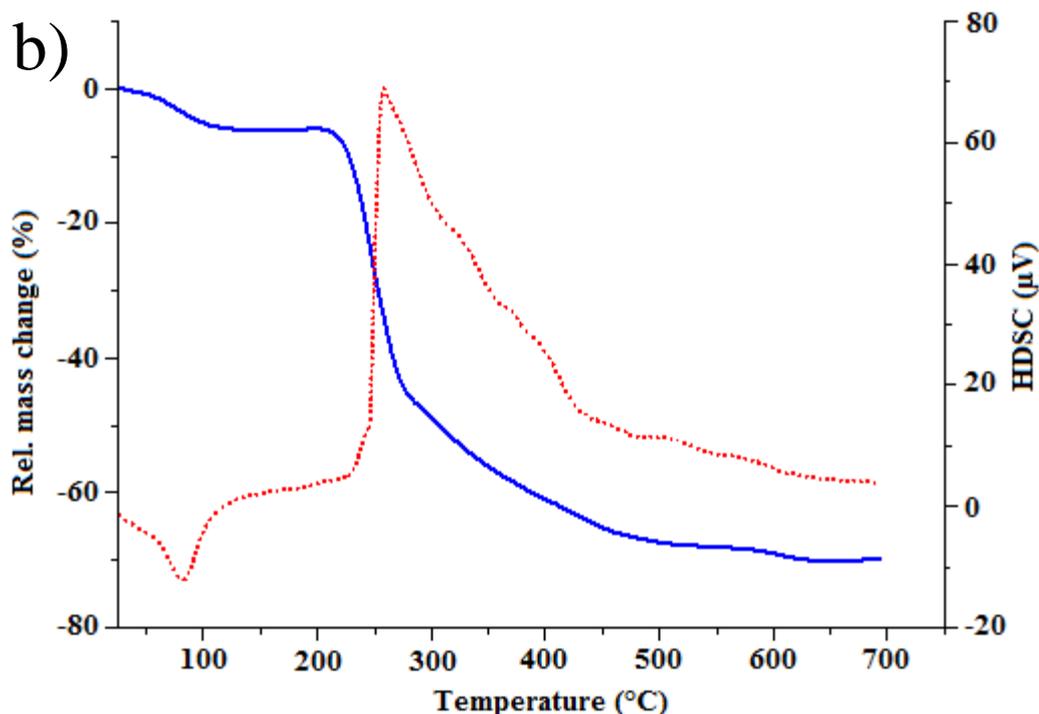
Composés	Concentrations molaires (mol/L)	Conductivité électrique ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	Conductivité molaire ( $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ )
$(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$	$1,2 \times 10^{-3}$	710	592
$(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$	$5,2 \times 10^{-4}$	320	615

A partir de la comparaison des valeurs des conductivités molaires des composés **3** et **4** avec celles du Tableau II, il ressort que chacun des sels hybrides organiques-inorganiques synthétisés possède en solution aqueuse un nombre d'ions supérieur à 5.

### 3.4.6. Thermogrammes ATG/CDB des composés **3** et **4**

Les courbes d'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB) enregistrées sur un échantillon des composés **3** et **4** sont présentées à la figure 40.





**Figure 40 :** Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) du composé **3** (a) et du composé **4** (b).

L'analyse de ces thermogrammes montre deux principaux processus de décomposition qui surviennent à 100 °C (pour les deux), 250 °C (pour **3**) et 350 °C (pour **4**) avec les pourcentages de perte de masse de 7,80 % et 65,80 % pour le composé **3**, 7,80 % et 65,80 % pour le composé **4**. Le Tableau XIV ci-dessous nous ressort le résumé des différentes pertes de masses expérimentales associées aux fragments de masses théoriques correspondantes et une interprétation est proposée pour chaque processus observé.

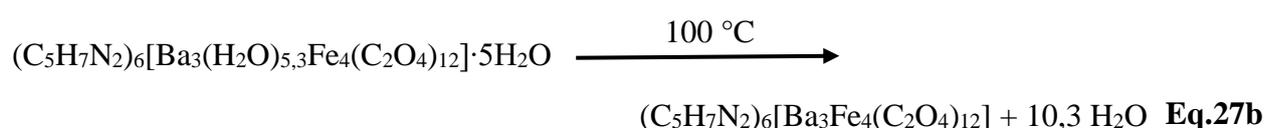
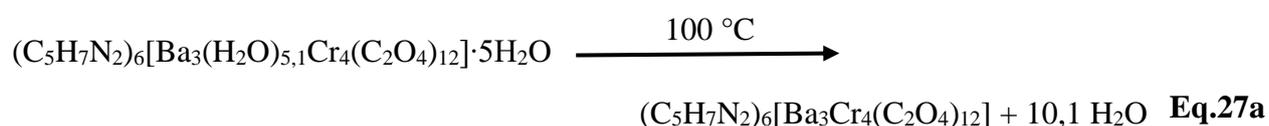
**Tableau XIV :** Interprétation des pertes de masses observées au cours de l'analyse thermique des composés **3** et **4**.

<b>Composé 3: (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5,1</sub>Cr<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O</b>			
<b>Température (°C)</b>	<b>Perte de masse expérimentale (g)</b>	<b>Perte de masse théorique (g)</b>	<b>Interprétations</b>

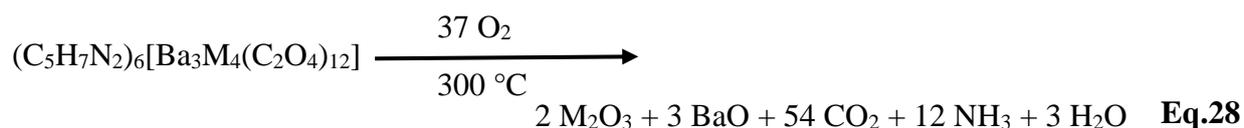
25 – 100	(7,8 %) soit : 189,4	(7,5 %) soit : 181.8	Départ de 10,1 H <sub>2</sub> O
250 – 400	(61,3 %) soit : 1488,9	(60 %) soit : 1482	Destruction du sel et formation de 2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et 3 BaO
<b>Composé 4: (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5,3</sub>Fe<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>].5H<sub>2</sub>O</b>			
25 – 100	(7,5 %) soit : 183,6	(7,6 %) soit : 185,4	Départ de 10,3 H <sub>2</sub> O
200 – 400	(60,8 %) soit : 1488,7	(60,5 %) soit : 1482	Destruction du sel et formation de 2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et 3 BaO

Ci-dessous des équations proposées pour ces différentes pertes de masse :

La première étape présente un phénomène endothermique caractérisé par le départ des molécules d'eau de cristallisation et de coordination dans les deux composés, tel que présente les équations (**Eq.27a** et **Eq.27b**).



La seconde étape endothermique est caractérisée par la décomposition totale des matériaux avec la formation des oxydes métalliques, tel que présente l'équation (**Eq.28**).



Avec M = Cr<sup>3+</sup> (pour le composé **3**) et Fe<sup>3+</sup> (pour le composé **4**).

Il ressort de cette analyse thermique que les matériaux **3** et **4** sont thermiquement stables jusqu'à la température de 100 °C. On remarque aussi que la décomposition totale des matériaux débute à 250 °C pour le sel **3** et à 200 °C pour le sel **4**, justifiant ainsi la grande stabilité des complexes de Cr<sup>3+</sup> par rapport à ceux de Fe<sup>3+</sup>, de plus les résidus finaux sont des mélanges d'oxyde de métaux présents dans les composés **3** et **4** [30,31,73-75].

### 3.4.7. Structures cristallines des composés **3** et **4**

Des monocristaux convenablement choisis de dimensions 0.276×0.114×0.050 mm<sup>3</sup> et 0.369×0.180×0.060 mm<sup>3</sup> ont permis d'obtenir les structures cristallines des composés **3** et **4**, respectivement. Les résumés des données cristallographiques des structures de ces composés sont consignés dans le Tableau XV.

**Tableau XV** : Résumé des données cristallographiques des structures des sels **3** et **4**.

Composés	<b>3</b>	<b>4</b>
Formule brute	C <sub>54</sub> H <sub>62.2</sub> Ba <sub>3</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>58.1</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>62.67</sub> Ba <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>58.33</sub>
Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	2428.97	2448.57
Température [K]	100(2)	100(2)
Longueur d'onde utilisée [Å]	0.71075	0.71075
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	11.48060(10)	11.49050(10)
<i>b</i> (Å)	19.2720(2)	19.3736(3)
<i>c</i> (Å)	37.6432(4)	37.7473(5)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	92.1020(10)	92.2150(10)
<i>γ</i> (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	8323.11(14)	8396.74(19)
<i>Z</i>	4	4
<i>Z'</i>	0.5	0.5
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1.938	1.937
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	2.021	2.177
<i>F</i> (000)	4796	4837

Taille du cristal (mm)	0.276×0.114×0.050	0.369×0.180×0.060
<i>Théta</i> (°)	2.066 to 27.486	2.062 to 27.485
Indices limites	$-14 \leq h \leq 14,$ $-24 \leq k \leq 24, -48 \leq l \leq 48$	$-14 \leq h \leq 14, -24 \leq k \leq 24,$ $-48 \leq l \leq 48$
Nombre de réflexions collectées	48244	36268
Nombre de réflexions indépendantes	9537 [ $R(\text{int}) = 0.0274$ ]	9608 [ $R(\text{int}) = 0.0375$ ]
Méthode d'affinement	Moindre carré sur $F^2$	Moindre carré sur $F^2$
Données/contraintes/paramètres	9537/0/742	9608/ 0/ 742
Goodness-du-fit sur $F^2$	1.035	1.024
Indices finaux $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0238, wR_2 = 0.0582$	$R_1 = 0.0281, wR_2 = 0.0655$
Indices R (toutes les données)	$R_1 = 0.0265, wR_2 = 0.0599$	$R_1 = 0.0328, wR_2 = 0.0684$
Densité électronique résiduelle ( $e/\text{Å}^3$ )	0.818 and -0.453	0.784 and -0.768

Les informations résumées dans ce Rableau montrent que les composés **3** et **4** sont iso-structuraux, car ils possèdent le même système cristallin et groupe d'espace. De plus les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ , ainsi que  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont semblables.

#### 3.4.7.1. Unité asymétrique des composés **3** et **4**

La valeur de  $Z$  'est 0,5 pour les deux composés, ce qui signifie que seule la moitié de l'unité de formule est présente dans l'unité asymétrique comme indiqué sur la Figure 41.

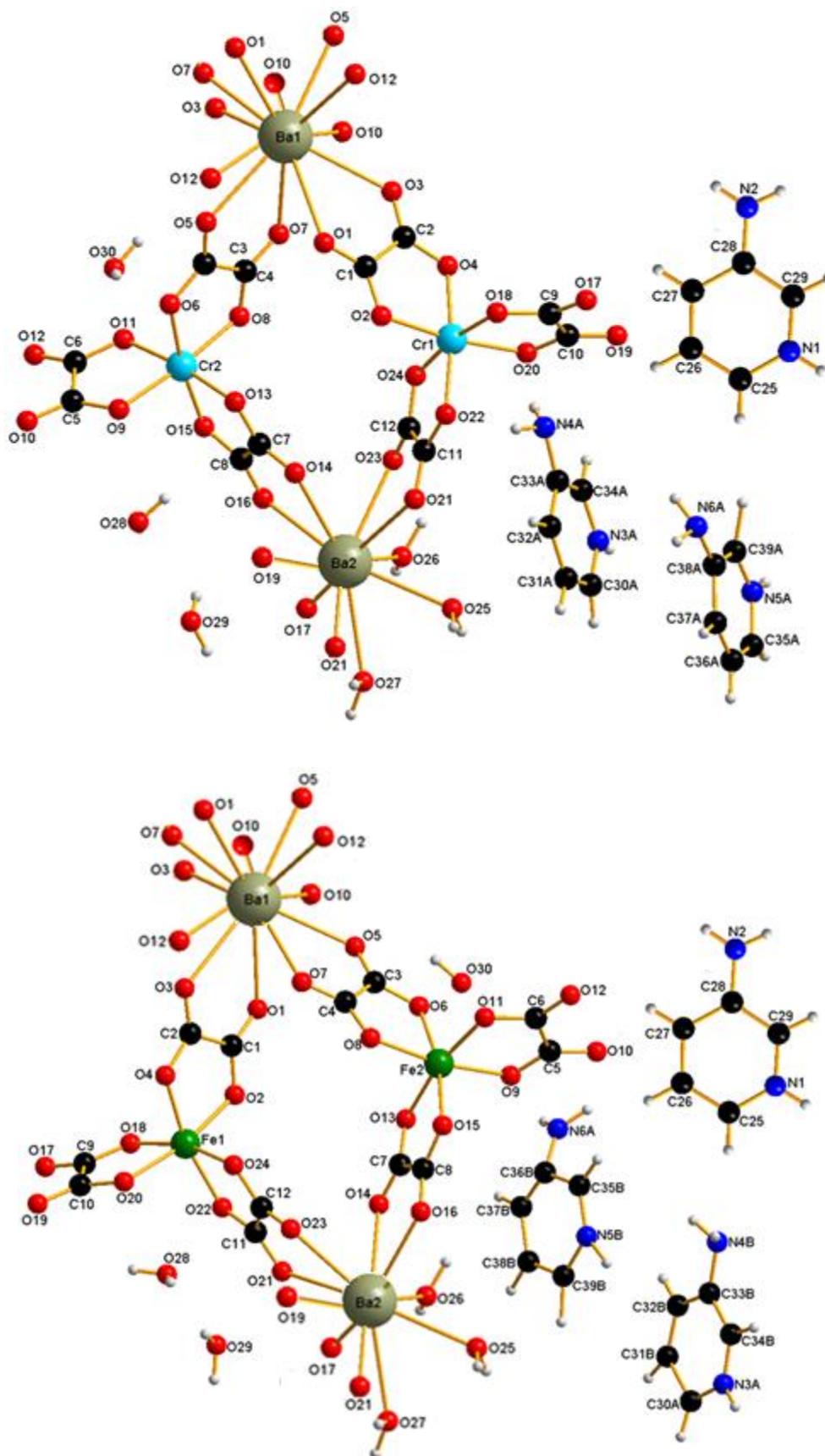


Figure 41 : Une image de l'unité asymétrique des composés 3 (*haut*) et 4 (*bas*).

Cette figure montre que les deux sites  $M^{III}$  ( $M = Cr^{3+}$  pour **3** et  $Fe^{3+}$  pour **4**) sont exclusivement coordonnés par les oxalato(2-) favorisant ainsi la formation de la géométrie octaédrique des centres métalliques  $M^{III}$ . Les deux  $Ba^{II}$  présentent des coordinences différentes, le Ba1 de coordinence douze est exclusivement liée à six molécules du ligand oxalato(2-), en revanche, le Ba2 de coordinence dix, est liée à la fois par des molécules  $H_2O$  de coordination et des ligands oxalato(2-).

### 3.4.7.2. Paramètres géométriques dans les composés **3** et **4**

Quelques paramètres géométriques sélectionnés de la brique anionique tris(oxalato)métalate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  (longueurs des liaisons, angles des liaisons) pour les deux composés sont consignés dans le Tableau XVI.

**Tableau XVI :** Paramètres géométriques dans les sels **3** et **4**.

<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5.1</sub>Cr<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O (<b>3</b>)</b>				
Cr1–O2	1.9678(15)		O4–Cr1–O2	82.87(6)
Cr1–O4	1.9609(16)		O18 <sup>2</sup> –Cr1–O20 <sup>2</sup>	82.30(6)
Cr1–O18 <sup>3</sup>	1.9842(16)		O24 <sup>4</sup> –Cr1–O22 <sup>4</sup>	82.23(6)
Cr1–O20 <sup>3</sup>	1.9933(15)		O2–Cr1–O20 <sup>2</sup>	172.35(7)
Cr1–O22 <sup>4</sup>	1.9865(16)		O4–Cr1–O22 <sup>4</sup>	172.91(6)
Cr1–O24 <sup>4</sup>	1.9744(16)		O24 <sup>4</sup> –Cr1–O18 <sup>2</sup>	170.55(6)
Cr2–O6	1.9740(15)		O6–Cr2–O8	82.56(6)
Cr2–O8	1.9753(15)		O9–Cr2–O11	82.62(6)
Cr2–O9	1.9741(15)		O15–Cr2–O13	83.04(6)
Cr2–O11	1.9816(15)		O9–Cr2–O8	174.19(6)
Cr2–O13	1.9754(15)		O13–Cr2–O11	172.92(6)
Cr2–O15	1.9668(15)		O15–Cr2–O6	172.38(6)
<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5.3</sub>Fe<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O (<b>4</b>)</b>				
Fe1–O2	2.0051(18)		O4–Fe1–O2	80.98(7)
Fe1–O4	1.9805(19)		O18 <sup>3</sup> –Fe1–O20 <sup>3</sup>	80.29(7)
Fe1–O18 <sup>3</sup>	2.0175(19)		O24 <sup>4</sup> –Fe1–O22 <sup>4</sup>	80.32(7)

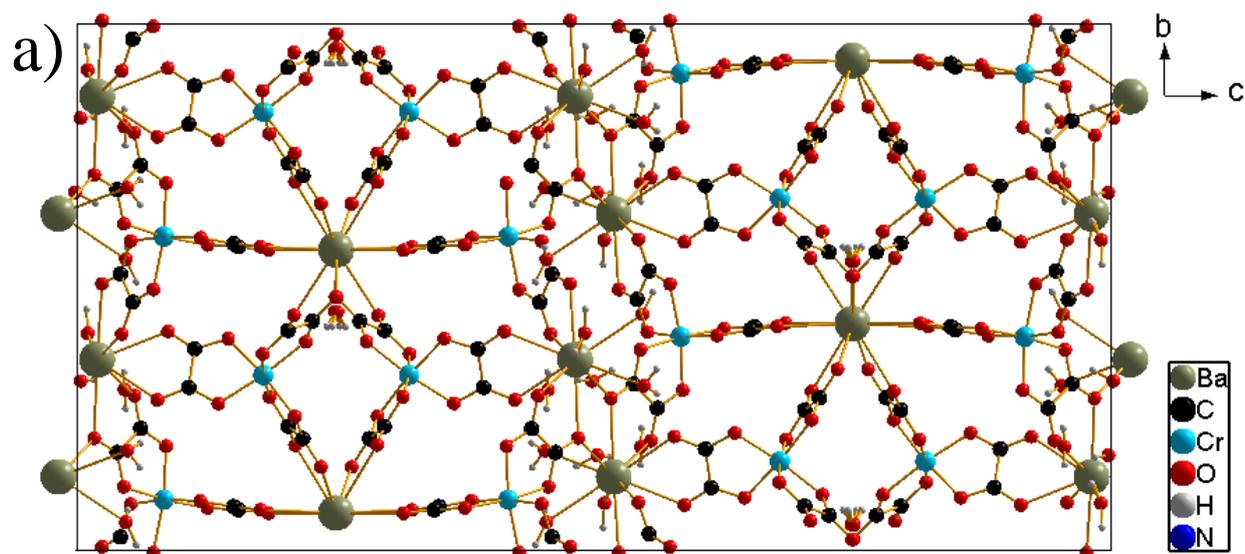
Fe1–O20 <sup>3</sup>	2.0319(18)		O2–Fe1–O20 <sup>3</sup>	168.24(8)
Fe1–O22 <sup>4</sup>	2.0170(19)		O4–Fe1–O22 <sup>4</sup>	167.75(8)
Fe1–O24 <sup>4</sup>	2.0075(19)		O24 <sup>4</sup> –Fe1–O18 <sup>3</sup>	164.18(8)
Fe2–O6	2.0037(18)		O6–Fe2–O8	80.74(7)
Fe2–O8	2.0095(17)		O9–Fe2–O11	80.69(7)
Fe2–O9	2.0056(17)		O15–Fe2–O13	81.24(7)
Fe2–O11	2.0099(18)		O9–Fe2–O8	170.18(7)
Fe2–O13	2.0149(18)		O13–Fe2–O11	168.63(8)
Fe2–O15	1.9930(17)		O15–Fe2–O6	167.73(7)

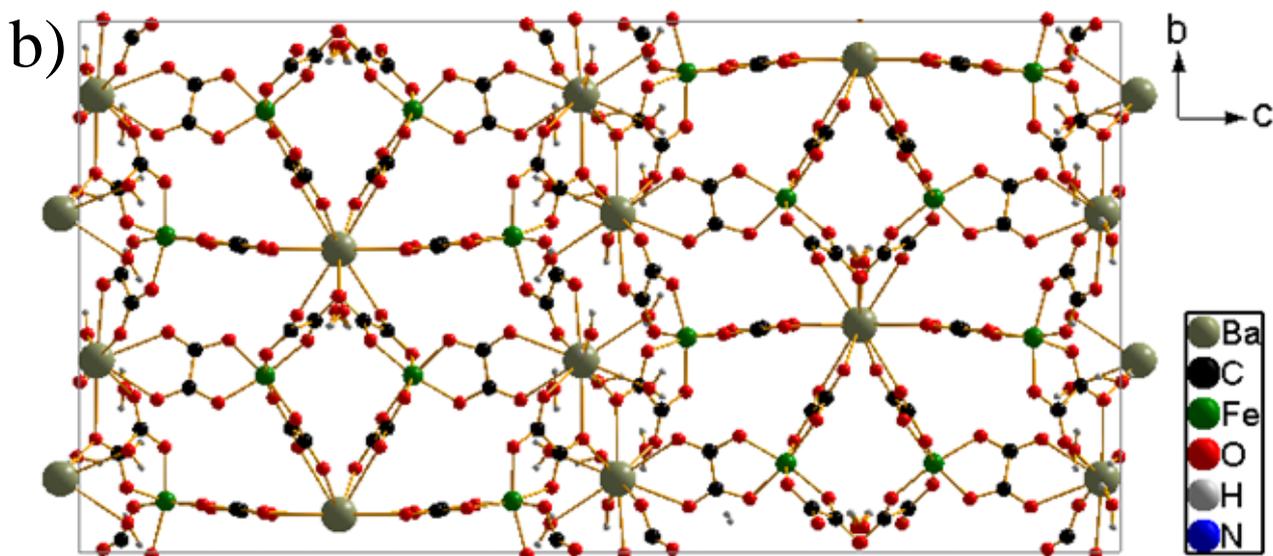
La symétrie de transformation utilisée pour générer les atomes équivalents dans les sels **3** et **4** est:  $^2/5/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ;  $^3/1/2+x, -1/2+y, +z$ ;  $^4/5/2-x, 1/2-y, 1-z$ .

Les autres données cristallographiques (coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope, paramètres de déplacement anisotrope) sont présentées en Annexe à la fin du présent document.

Les paramètres structuraux de la brique anionique tris(oxalato)métalate(III) présente dans les deux composés sont proches de ceux de la littérature[75,96,108-110].

Une projection de la grille anionique suivant le plan *bc* du réseau tridimensionnelle heptanucléaires bimétalliques,  $[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}^{\text{III}}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]^{6-}$  de chacun des sels **3** et **4** est présentée à la Figure 42.



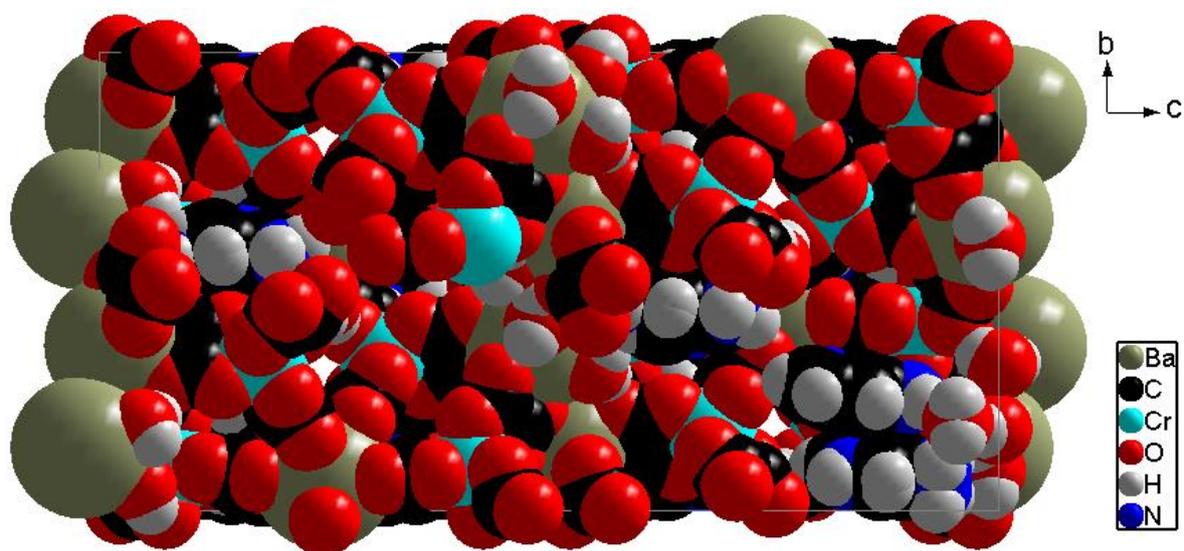
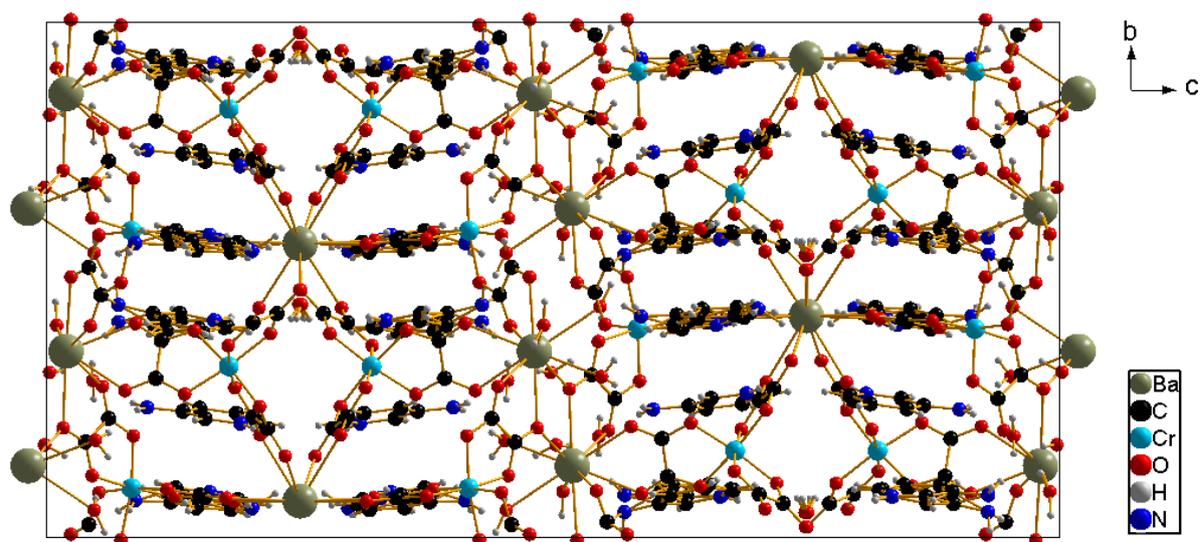


**Figure 42 :** Grille anionique du réseau tridimensionnelle des sels **3** (a) et **4** (b) projetée suivant *bc*.

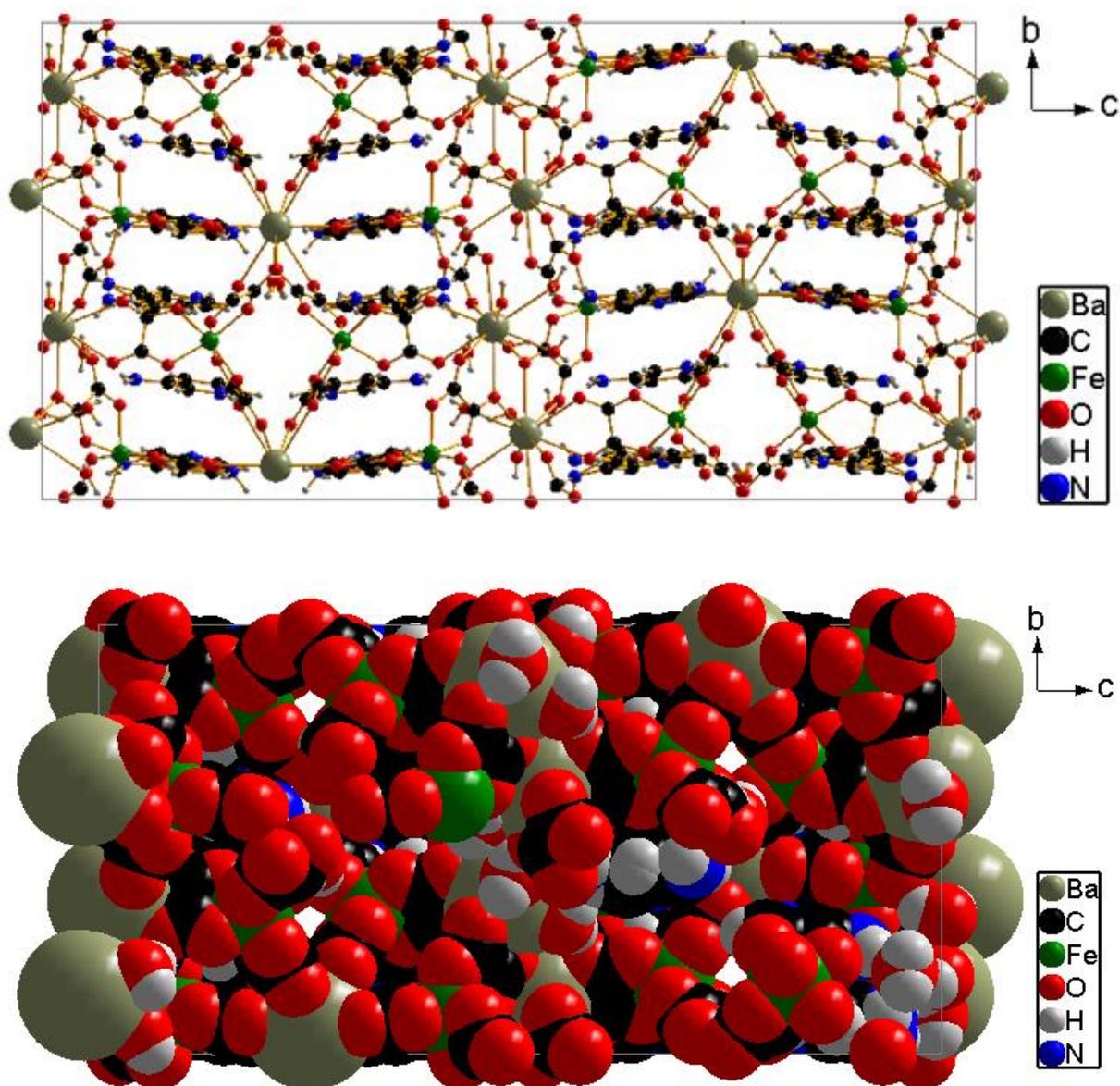
Cette Figure montre que la brique anionique dans les deux sels est polymérisée et contient sept centres métalliques, dont heptanucléaire, et à notre connaissance c'est une première pour cette famille de sel à anion complexe polymétallique. Dans le réseau anionique tridimensionnel formé par unités heptanucléaires bimétalliques,  $[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}^{\text{III}}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]^{6-}$ , les distances  $\text{M} \cdots \text{M}$  sont dans l'intervalle  $[6,670-7,329]$  Å. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles des complexes à oxalato-pontant trinuéclaires bimétalliques  $\text{C}_4[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}^+ = 4\text{-aminopyridinium}$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ) [113]. Dans les deux composés, les distances globales Ba–O varient de 2,770 à 2,986 Å et se situent dans la plage attendue pour les complexes de baryum oxalato(2-) [95, 96, 112, 114].

### 3.4.7.3. Maille élémentaire des composés **3** et **4**

Les Figures 43 et 44 présentent une projection de la maille élémentaire des sels **3** et **4** respectivement, suivant le plan *bc* en modèle ball and stick et space-filling.



**Figure 43** : Maille élémentaire du sel **3** en model ball and stick (haut) et space-filling (bas).



**Figure 44 :** Maille élémentaire du sel 4 en model ball and stick (haut) et space-filling (bas).

La représentation de la maille élémentaire en model space-filling montre la présence des canaux dans les sels 3 et 4, et le model ball and stick ressort bien ces canaux. Ils sont sous forme de losange dont les sommets sont occupés successivement par les atomes de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  dans le sel 3 et par  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  dans le sel 4. On trouve logé à l'un des sommets occupé par le  $\text{Ba}^{2+}$  des molécules d'eau de cristallisation.

#### 3.4.7.4. Liaisons hydrogène dans les composés 3 et 4

Dans le Tableau XVII sont consignés les paramètres des liaisons hydrogène de chacun des composés 3 et 4.

**Tableau XVII** : Paramètres des liaisons hydrogènes dans **3** et **4**.

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5.1</sub>Cr<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O (3)</b>				
O30–H30D···O11	0.87	1.96	2.787(2)	158
O25–H25B···O14 <sup>1</sup>	0.85	2.00	2.759(3)	149
O26–H26A···O19 <sup>2</sup>	0.91	2.06	2.794(3)	137
N5B–H5B···O1 <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.819(2)	167
N1–H1···O7 <sup>4</sup>	0.88	1.95	2.777(3)	156
N3B–H3B···O10 <sup>5</sup>	0.88	1.99	2.830(2)	160
O28–H28A···O25 <sup>1</sup>	0.85	1.94	2.777(4)	165
O28–H28B···O17	0.85	1.90	2.748(3)	175
O29–H29A···O28	0.87	1.99	2.729(4)	142
O29–H29B···O20 <sup>6</sup>	0.87	2.16	2.852(3)	136
O27–H27A···O22	0.87	1.95	2.804(4)	166
O27–H27B···N4A <sup>2</sup>	0.88	2.06	2.871(8)	153
N3A–H3A···O10 <sup>5</sup>	0.88	1.79	2.671(9)	177
N5A–H5A···O1 <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.785(9)	158
<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5.3</sub>Fe<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O (4)</b>				
O30–H30D···O11	0.87	1.97	2.797(2)	159
O25–H25B···O14 <sup>1</sup>	0.85	2.01	2.769(3)	148
O26–H26A···O19 <sup>2</sup>	0.99	2.07	2.823(2)	131
N5B–H5B···O1 <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.814(2)	165
N1–H1···O7 <sup>4</sup>	0.88	1.99	2.795(2)	152
N3B–H3B···O10 <sup>5</sup>	0.88	2.05	2.889(3)	159
O28–H28A···O25 <sup>1</sup>	0.88	1.95	2.802(2)	164
O28–H28B···O17	0.85	1.93	2.781(3)	178
O29–H29A···O28	0.84	1.91	2.748(3)	176
O29–H29B···O20 <sup>6</sup>	0.87	1.90	2.751(3)	165
O27–H27A···O22	0.87	2.00	2.834(2)	161
O27–H27B···N4A <sup>2</sup>	0.87	1.97	2.833(4)	170

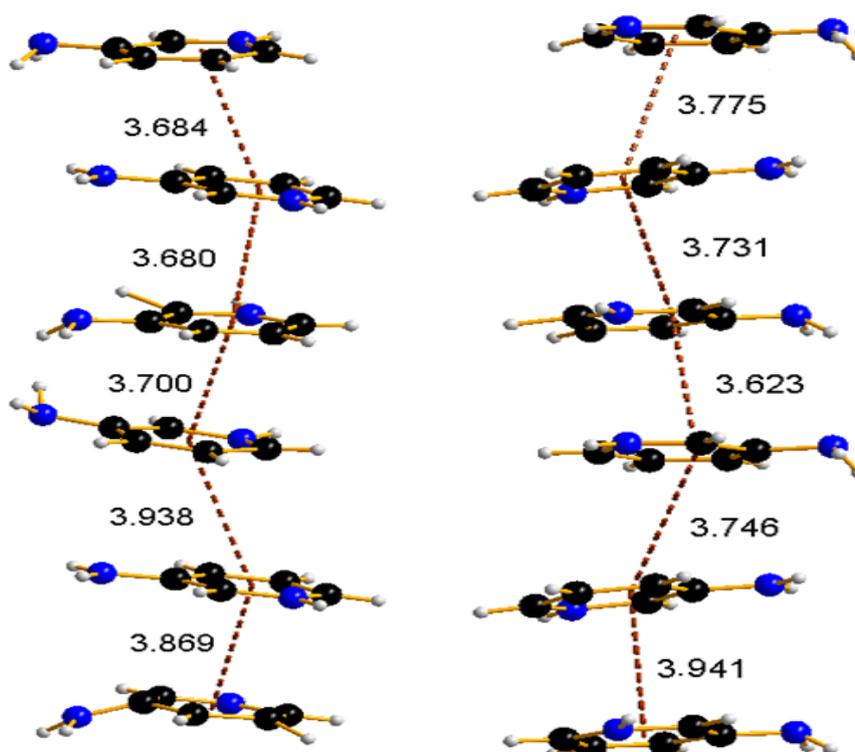
N3A–H3A...O10 <sup>5</sup>	0.93	1.94	2.859(8)	169
N5A–H5A... O1 <sup>3</sup>	0.88	1.76	2.638(2)	173

Symétries de transformation utilisées pour générer les atomes équivalents (D, donneur ; A, accepteur) : <sup>1</sup>5/2-x,1/2-y,1-z; <sup>2</sup>2-x,1-y,1-z; <sup>3</sup>-1/2+x,1/2+y,+z; <sup>4</sup>1+x,+y,+z; <sup>5</sup>-1+x,+y,+z; <sup>6</sup>3-x,1-y,1-z.

Du fait de la présence des molécules d'eau dans la structure des sels **3** et **4**, les liaisons hydrogène sont de deux types : a) celles de type N–H...O qui lient cations et polyhédres de coordination et b) celles de type O–H...O qui unissent les molécules d'eau aussi bien avec les cations qu'avec les polyhédres de coordination.

### 3.4.7.5. Interactions $\pi$ - $\pi$ (pi-pi) dans les composés **3** et **4**

En plus des interactions fortes de type covalentes, ionocovalentes ou encore de coordination et des liaisons hydrogène qui renforcent la cohésion structurale dans les sels **3** et **4**, on retrouve dans leurs structures des interactions  $\pi$ - $\pi$  (pi-pi) illustrées par la figure 45.



**Figure 45** : Interactions  $\pi$ - $\pi$  (pi-pi) dans le sel **3** (*gauche*) et **4** (*droit*).

Dans les deux sels hybrides, les cations adjacents sont empilés les uns sur les autres, donnant lieu aux interactions  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$ ). Les distances centroïdes-centroïdes entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de 3.680 à 3.938 Å pour le composé **3** et de l'ordre de 3.623 à 3.941 Å pour le composé **4**. Ces interactions contribuent à renforcer la cohésion des réseaux tridimensionnelles des composés.

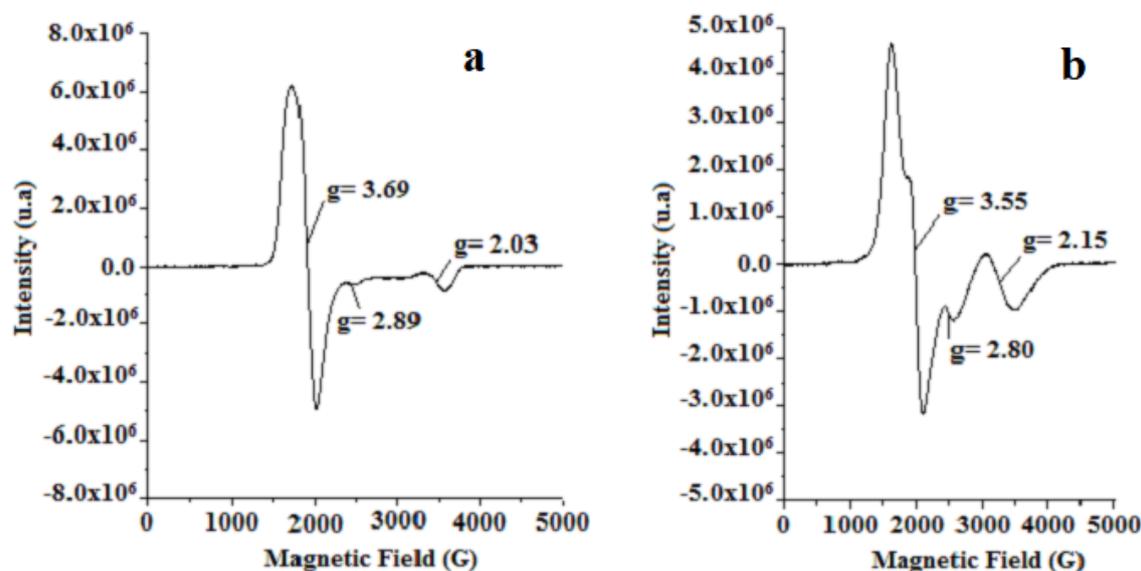
### 3.4.8. Conclusion

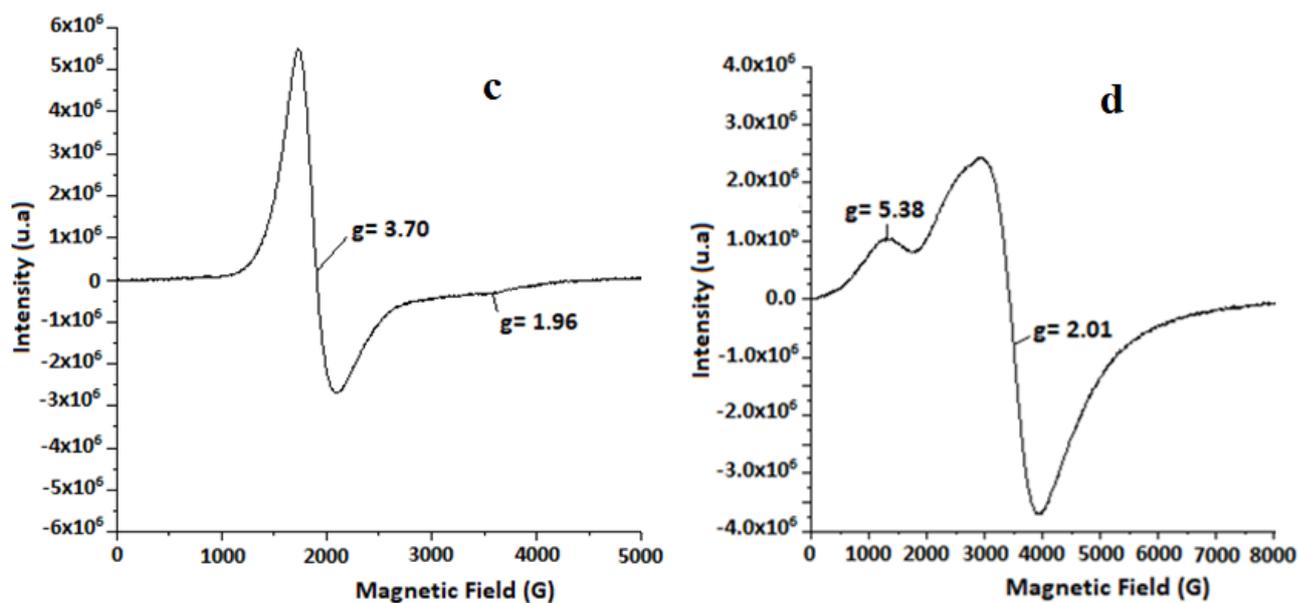
Deux sels hybrides-organiques à anion complexe polymérisé de formule  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**3**) et  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**4**) ont été synthétisés et caractérisés. Contrairement aux autres membres de cette famille de sel de classe II, qui ont un maximum de trois centres métalliques et sont soit uni ou bidimensionnelle, les sels **3** et **4** sont heptanucéaires et tridimensionnelles. De plus le maximum de charge négative dans cette classe de sel est de quatre, soit quatre monocations organiques pour compenser la charge de la brique anionique. Dans les présents sels la charge de la brique anionique est (6-), soit un total de six monocations organiques pour compenser la charge anionique de la grille anionique polymérisée.

## 3.5. Comportement magnétique des composés 1, 2, 3 et 4

### 3.5.1. Spectres RPE des composés 1 à 4

Afin de révéler l'état d'oxydation et l'environnement autour des métaux de transition dans les quatre sels, les spectres RPE des échantillons de ces sels ont été enregistrés à température ambiante (Figure 46).





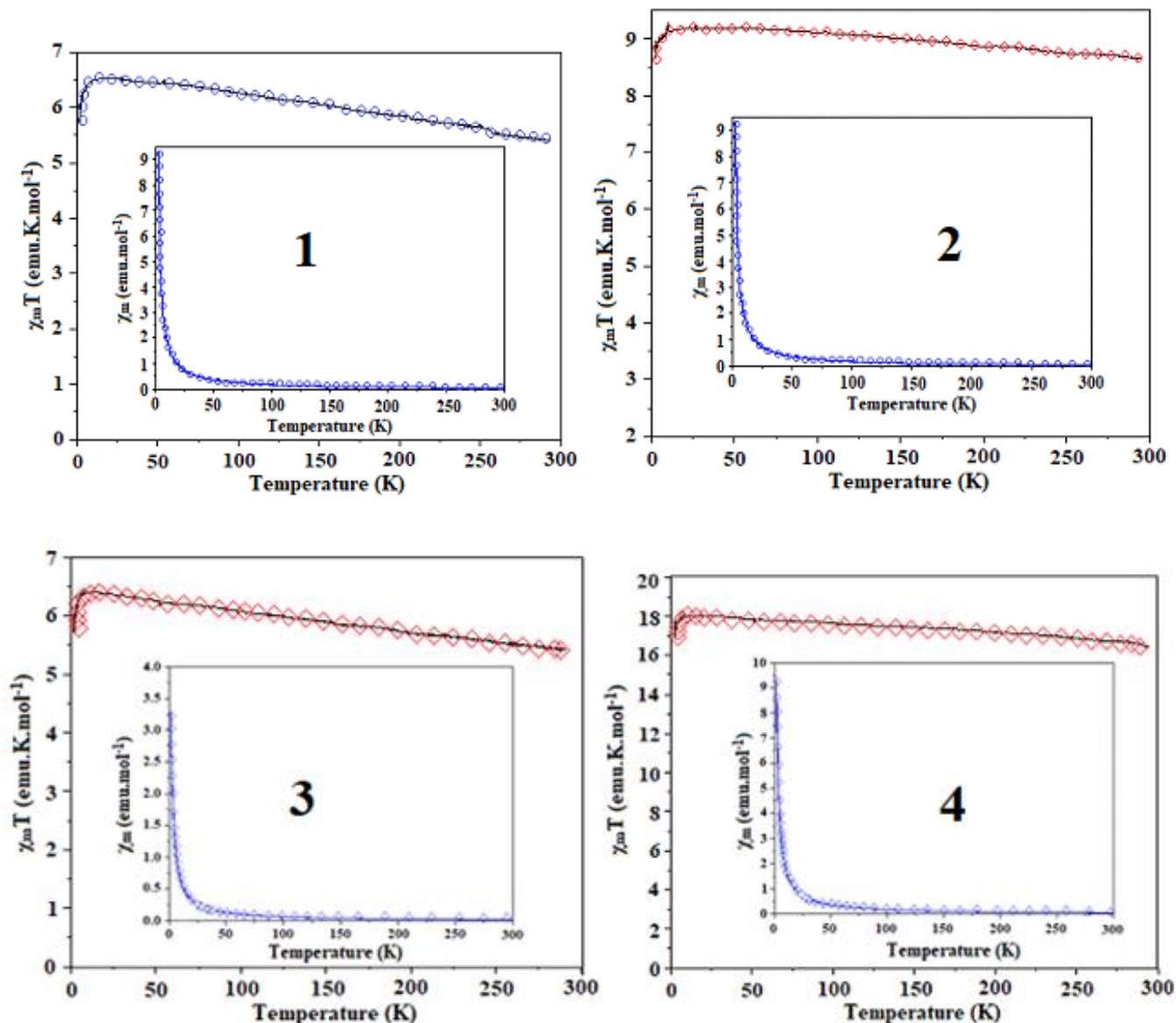
**Figure 46 :** Spectres RPE des sels **1** (a), **2** (b), **3** (c) et **4** (d) enregistrés à température ambiante.

Dans les composés **1** et **2**, le paramètre d'anisotropie  $g$  est présent suivant les trois axes. Les spectres des sels **1** et **2** affichent les facteurs d'anisotropie  $g$  ( $g_x = 3,69$ ,  $g_y = 2,89$  et  $g_z = 2,03$ ) et ( $g_x = 3,55$ ,  $g_y = 2,80$  et  $g_z = 2,15$ ), respectivement. L'anisotropie  $g$  avec trois valeurs différentes indique une distorsion octaédrique autour du  $\text{Cr}^{3+}$  dans les deux sels hybrides. Des spectres RPE similaires ont été observés pour le composé  $\text{SrK}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  avec le facteur  $g$  ( $g_x = 3,70$ ,  $g_y = 3,01$  et  $g_z = 2,18$ ) à température ambiante [115].

Pour les composés **3** et **4**, le paramètre d'anisotropie  $g$  est présent selon deux axes. Les spectres des sels **3** et **4** affichent les facteurs d'anisotropie  $g$  ( $g_x = 3,70$  et  $g_y = 1,96$ ) et ( $g_x = 5,38$  et  $g_y = 2,01$ ) respectivement. Ces signaux RPE sont semblables à ceux rencontrés dans complexes des ions  $\text{Cr}^{3+}$  [116,117] et  $\text{Fe}^{3+}$  [118] dans un environnement octaédrique.

### 3.5.2. Mesure de la susceptibilité magnétique molaire des composés **1** à **4**

Les susceptibilités magnétiques molaires en courant continu (CC) des composés **1** à **4** ont été mesurées sous un champ de 0,1 T dans la plage de températures de 300 à 2 K. Comme le montre la Figure 47, où  $X_m$  représente la susceptibilité magnétique molaire et  $T$  la température.



**Figure 47 :** Variation de  $\chi_m T$  et  $\chi_m$  en fonction de la température pour les sels de **1** à **4**.

Dans les quatre cas, la valeur du produit  $\chi_m T$  augmente progressivement au fur et à mesure que la température est abaissée jusqu'à 13 K pour atteindre une valeur maximale de 12,89 emu.K.mol<sup>-1</sup>; 18,50 emu.K.mol<sup>-1</sup>; 12,92 emu.K.mol<sup>-1</sup>; et 18,15 emu.K.mol<sup>-1</sup> pour les sels de **1** à **4**, respectivement. Ensuite, cette valeur diminue considérablement avec l'abaissement de la température jusqu'à 2 K. Ce phénomène est attribué à une faible interaction antiferromagnétique à basses températures entre les centres M<sup>III</sup> dans les quatre composés [115, 118, 119].

### 3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats expérimentaux obtenus sur quatre nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques synthétisés, basés sur la brique moléculaire anionique chirale tris(oxalato)métallate(III),  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ . A partir des méthodes que nous avons développée, nous avons pu obtenir : un membre de la famille des sels hybrides organiques-inorganiques de de formulation  $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  avec le couple  $(Org-H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  dans le rapport ionique exact de 3/1, à partir d'un sel d'ammonium tris(oxalato)métallate(III), qui est le composé **1** de formule  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ . Ensuite un sel hybride à cation mixte de formule  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (**2**). Enfin, deux sels hybrides isostructuraux à anion complexe heptanucléaire et polymérisé de formules respectives,  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**3**) et  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**4**). Le sel **1** est anhydre, à cause de l'encombrement stérique très important dans le cation tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium). En plus des effets stabilisateurs des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques dans les sels **1**, **3** et **4**, la cohésion du réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes de types N-H $\cdots$ O dans le sel **1** et N-H $\cdots$ O et O-H $\cdots$ O dans les sels **2**, **3** et **4**. L'absence des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le composé **2** se justifie par la présence des cations mixtes.

Les résultats des analyses microélémentaires sont en accord avec les compositions chimiques des sels. Les courbes d'analyse thermique ont confirmé l'absence de molécules d'eau de cristallisation dans le sel **1** et leur présence dans les sels **2**, **3** et **4**. Les résultats des analyses thermiques suggèrent que les sels synthétisés sont des précurseurs pour l'obtention des oxydes métalliques. Les spectres RPE montrent que les métaux transitions présents dans nos matériaux sont à l'état d'oxydation (3+) et ont un environnement octaédrique. L'examen des courbes de variation de la valeur du produit  $XmT$  en fonction de la température dans l'intervalle de température 300-2 K a révélé que les sels synthétisés présentent de faibles interactions antiferromagnétiques.

**Conclusion générale  
et perspectives**

Ce présent travail visait un double objectif : d'une part, synthétiser et caractériser de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de formule générale  $(\text{Org-H})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Org-H}$  = 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, à partir d'un sel d'ammonium tris(oxalato)chromate(III); d'autre part, apprécier l'influence de l'élimination en partie de l'ammonium ou du baryum dans les sels précurseurs de départ sur l'architecture structurale et les propriétés magnétiques. Pour atteindre ces objectifs, un processus de synthèse en plusieurs étapes a été mis sur pied : tout d'abord la synthèse des sels précurseurs ammonium tris(oxalato)chromate(III), Ba-tris(oxalato)ferrate(III) et Ba-tris(oxalato)chromate(III). Ensuite la protonation en milieu acide oxalique de l'azote iminique ( $=\text{C}=\text{N}-$ ) des dérivés pyridiniques ( $\text{Org}$ ) choisis, afin de former in situ les sels de pyridinium,  $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Enfin procéder à une réaction métathétique entre les sels précurseurs et les sels de pyridinium  $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$  pour générer les sels hybrides souhaités.

La résolution structurale et l'analyse microélémentaire ont permis dans un premier temps de confirmer que les sels précurseurs synthétisés sont de formule  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Tous sont pourvoyeurs de la brique tris(oxalato)métalate(III),  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , capitale pour obtenir nos matériaux cibles. L'utilisation de ces précurseurs a conduit à l'obtention de quatre nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques, à savoir :  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**1**),  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**3**) et  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).

Les caractéristiques structurales montrent que le composé **1** répond à la formulation  $(\text{Org-H})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Org-H}$  = 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. Le composé **2** certes appartient à la famille des sels hybrides de classe I, mais à la particularité d'être à cation mixte et ne présente pas des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques. De plus l'obtention de ce composé a suscité au sein de l'équipe de recherche, l'exploration d'une nouvelle famille des sels hybrides de classe I dites à cations mixtes de formulation  $(\text{Org-H})_2(\text{NH}_4)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les composés **3** et **4** sont isostructuraux et à anions complexes polymétalliques,  $[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}^{\text{III}}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]^{6-}$ . Ils ont la spécificité d'être heptanucléaires contrairement à leurs homologues qui sont trinucéaires. L'étude de la variation du produit  $X_m T$  en fonction de la température a révélé qu'à basse température, les quatre matériaux synthétisés exhibent un comportement antiferromagnétique faible.

Ce travail de recherche a permis de montrer que l'on peut synthétiser les sels hybrides de formulation  $(\text{Org-H})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Org-H}$  = 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, à partir d'un sel d'ammonium tris(oxalato)chromate(III). L'élimination de l'ammonium en partie dans le sel précurseur conduit à une nouvelle famille de matériaux hybrides dits à cations mixtes de formulation  $(\text{Org-H})_2(\text{NH}_4)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Par contre, l'élimination partielle du baryum dans le sel précurseur conduit à l'obtention des sels hybrides à grille anionique heptanucléaire et polymérisé, qui en plus, sont tridimensionnels.

Il sera question dans la suite de nos travaux, d'étudier les propriétés biologiques de nos matériaux synthétisés, d'élargir la famille de sels hybrides à cations mixtes avec d'autres ions métalliques trivalents, notamment  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ . On peut aussi étendre la série de ces matériaux avec les cations organiques homologues, mais également avec les petites espèces ioniques telles que les cations hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). De tels sels dans lesquels des protons compenseraient la charge négative de la grille anionique pourraient sans aucun doute servir de composés modèles pour l'étude du processus de transport de charges protoniques à l'état solide.

**Références  
bibliographiques**

- [1] Ouahab L., Enoki T., *Multiproperty Molecular Materials: TTF-Based conducting and Magnetic Molecular Materials*, Eur. J. Inorg. Chem., **2004**, 5, 933–941.
- [2] Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C.R., *Organic-inorganic electronics*, IBM J. Res. & Dev., **2001**, 45, 29–45.
- [3] Qiu S., Zhu G., *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties*, Coord. Chem. Rev., **2009**, 253, 2891–2911.
- [4] Zhang J. P., Zhang Y. B., Lin J. B., Chen X. M., *Metal azolate frameworks: from crystal engineering to functional materials*, Chem. Rev., **2011**, 112, 1001–1033.
- [5] Jiang H. L., Xu Q., *Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications*, Chem. Commun., **2011**, 47, 3351–3370.
- [6] Li J. R., Sculley J., Zhou H. C., *Metal organic frameworks for separations*, Chem. Rev., **2011**, 112, 869–932.
- [7] Kataoka T., Kondo T., Ito R., *Magneto-optical study on excitonic spectra in  $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$* , Phys. Rev. B., **1993**, 47, 9–13.
- [8] Kagan C., Mitzi D., Dimitrakopoulos C., *Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors*, Science., **1999**, 286, 945–947.
- [9] Gebauer T., Schmid G., *Inorganic-organic Hybrid Structured LED's*, Z. Anorg. Allg. Chem., **1999**, 625, 1124–1128.
- [10] Bi W., Louvain N., Mercier N., Luc J., Rau I., Kajzar F., Sahraoui B., *A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based on Conformationally Chiral Disulfide Molecules and  $Bi(III)I_5$  Iodobismuthate Networks*, Adv. Mater., **2008**, 20, 1013–1017.

- [11] Louvain N., Mercier N., Boucher F.,  *$\alpha$ - to  $\beta$ -(dmes)BiI<sub>5</sub> (dmes = Dimethyl(2-ethylammonium)sulfonium Dication): Umbrella Reversal of Sulfonium in the Solid State and Short I··I Interchain Contacts—Crystal Structures, Optical Properties, and Theoretical Investigations of 1D Iodobismuthates*, Inorg. Chem., **2008**, 48, 879–888.
- [12] Gratzel M., *The light and shade of perovskite solar cells*, Nat. Mater., **2014**, 13, 838–842.
- [13] Nicole L., Rozes L., Sanchez C., *Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies*, Adv Mater., **2010**, 22, 3208–3214.
- [14] Lee C.R., Wang C.C., Wang Y., *Structural relationship of various squarates*, Acta Cryst., **1996**, B52, 966–975.
- [15] Bertolasi V., Gilli P., Ferretti V., Gilli G., *General rules for the packing of hydrogen-bonded crystals as derived from the analysis of squaric acid anions : aminoaromatic nitrogen base co-crystals*, Acta Cryst., **2001**, B57, 591–598.
- [16] T Tamaki H., Zhong Z.J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa H., *Design of Metal-complex Magnets: Syntheses and Magnetic Properties of Mixed-metal Assemblies {NBu<sub>4</sub>[MCr(ox)<sub>3</sub>]}<sub>x</sub> (NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> = tetra(n-butyl) Ammonium Ion; ox<sup>2-</sup> = oxalate ion; M = Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)*, J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 6974–6979.
- [17] Decurtins S., Schmalte H.W., Oswald H.R., Linden A., Enslin J., Gütlich P., Hauser A., *A Polymeric Two-dimensional Mixed-metal Network: Crystal Structure and Magnetic Properties of {[P(Ph)<sub>4</sub>][MnCr(ox)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub>*, Inorg. Chim. Acta, **1994**, 216, 65–73.
- [18] Mathonière C., Nuttall J., Carling S.G., Day P., *Ferrimagnetic Mixed-valency and Mixed-metal tris(oxalato)iron(III) Compounds: Synthesis, Structure and Magnetism*, Inorg. Chem., **1996**, 35, 1201–1206.
- [19] Ballester G., Coronado E., Giménez-Saiz C., Romero F.M., *Nitroxide Radicals as Templating Agents in the Synthesis of Magnets Based on Three-dimensional*

- Oxalato-bridged Heterodimetallic Networks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 113, 814–817.
- [20] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Martínez-Agudo J.M., Martínez-Ferrero E., Waerenborgh J.C., Almeida M., Layered Molecule-based Magnets Formed by Decamethylmetallocenium Cations and Two-dimensional Bimetallic Complexes [MIIRuIII(ox)<sub>3</sub>]- (MII = Mn, Fe, Co, Cu and Zn; ox = oxalate), *J. Solid State Chem.*, **2001**, 159, 391–402.
- [21] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Majoumo-Mbé F., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., *Hydrogen Bonded Pillars of Alternating Chiral Complex Cations and Anions: 1. Synthesis, Characterization, X-Ray Structure and Thermal Stability of Catena- {[Co(H<sub>2</sub>oxado)<sub>3</sub>][Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O} and of Its Precursor (H<sub>3</sub>oxado)[Co(H<sub>2</sub>oxado)<sub>3</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O*, *Dalton Trans.*, **2009**, 4519–4525.
- [22] Bélombé M. M., Nenwa J., Tene Tcheghebe O., Fokwa B. P. T., *Synthesis, X-ray Structure and Thermal Behavior of Isomorphous Silver-deficient Channel Lattice Frameworks with General Formula [(Ag<sub>0.25</sub>/M<sub>0.25</sub>)(H<sub>2</sub>O)]@[Ag<sub>2</sub>M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O (M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>)*, *Glob. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1, 34–41.
- [23] Ovanesyan N. S., Makhaev V. D., Aldoshin S. M., Gredin P., Boubekeur K., Train C., Gruselle M., *Structure, magnetism and optical properties of achiral and chiral two-dimensional oxalate-bridged anionic networks with symmetric and asymmetric ammonium cations*, *Dalton Trans.*, **2005**, 3101–3107.
- [24] Lee M., Anthony C., Hiroki A., *Tricaesium tris(oxalato-*k*<sup>2</sup>O<sup>1</sup>, O<sup>2</sup>)-chromate(III) dihydrate*, *Acta Cryst.*, **2010**, C66, m157–m159.
- [25] Masters V., Gahan L. R., Kennard C. H. L., *Calcium potassium tris(oxalato-O<sup>1</sup>, O<sup>2</sup>)-chromate(III) pentahydrate*, *Acta Cryst.*, **1997**, C53, 1576–1577.
- [26] Piro O. E., Echeverria G. A., Mercader R. C., Gonzalez-Baro A. C., Baran E. J., *Crystal structure and spectroscopic behavior of three new trisoxalatoferate(III) salts*, *J. Coord. Chem.*, **2016**, 1, 1–11.

- [27] Maxim C., Ferlay S., Train C., *Binuclear heterometallic M(III)–Mn(II) (M = Fe, Cr) oxalate-bridged complexes associated with a bisamidinium dication: a structural and magnetic study*, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1254–1259.
- [28] Sun Y., Zhang J., Yang G., *Molecular self-assemblies of a  $\pi$ -conjugated redox-active bipyridinium cation with magnetic dimetallic oxalate-bridged trimeric clusters*, *Dalton Trans.*, **2006**, 1685–1690.
- [29] Golic L., Bulc N., *Guanidinium tris(oxalato)chromate(III) monohydrate*, *Acta Cryst.*, **1988**, C44, 2065–2068.
- [30] Ma Houga N.M., Capet F., Nenwa J., Bebga G., Foulon M., *Crystal Structure of Tris[4-(dimethylamino)pyridinium] Tris(oxalato)chromate(III) Tetrahydrate*, *Acta Cryst.*, **2015**, E71, 1408–1410.
- [31] Nguemdzi C. F. N., Capet F., Ngouné J., Bebga G., Foulon M., 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.
- [32] Reineke T. M., Eddaoudi M., Fehr M., Kelley D., Yaghi O. M., *From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1651–1657.
- [33] Chérif I., Faouzi Zid M., El-Ghozzi M., Avignant D., *4-aminopyridinium trans-diaqua-dioxalatochromate(III) monohydrate.*, *Acta Cryst.*, **2011**, E67, m1648–m1649.
- [34] Sanchez C., *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559–3592.
- [35] Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., *Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market*, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 696–753.
- [36] Krogman K. C., Druffel T., Sunkara M. K., *Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles*, *Nanotechnology*, **2005**, 16, S338–S343.

- [37] Wu L. Y. L., Chwa E., Chen Z., Zeng X. T., *A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate*, Thin Solid Films, **2008**, 516, 1056–1062.
- [38] Soloukhin V. A., Posthumus W., Brokken-Zijp J. C. M., De With G., *Mechanical properties of silica-(meth(acrylate)) hybrid coatings on polycarbonate substrate*, Polymer, **2002**, 43, 6169–6181.
- [39] Barna E., Bommer B., Kursteiner J., Vital A., Trzebiatowski O. V., Koch W., Schmid B., Graule T., *Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coating*, Composites : Part A, **2005**, 36, 473–480.
- [40] Takahashi S., Goldberg H. A., Feeney C. A., Kaim D. P., Farrell M., O’Leary K., Paul D. R., *Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings*, Polymer, **2006**, 47, 3083–3093.
- [41] Schottner G., Rose K., Posset U., *Scratch and abrasion resistant coatings on plastic lenses-state of the art, current development and perspectives*, J. Sol-gel Sci. and Technol., **2003**, 27, 71–79.
- [42] Dodziuk H., *Introduction to Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. 363P., **2002**.
- [43] Meyer E. A., Castellano, R. K., Diederich F., *Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition*, Angew. Chem. Int. Ed., **2003**, 42, 1210–1250.
- [44] Sinnokrot M.O., Valeev E.F., Sherrill C. D., *Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 10887–10893.
- [45] Baur W.H., Khan A.A., *On the crystal chemistry of salt hydrates.VI.the cristal structure of disodium hydrogen orthoarsenate heptahydrate and disodium hydrogen orthophosphate heptahydrate*, Acta Cryst., **1970**, B48, 1584–1586.
- [46] Nie M., Kosata B., *Liaison hydrogène, compendium de terminologie chimique UICPA*, **2006**, vol 28.

- [47] Gordon M.S., Jensen J.H., *Understanding the hydrogen bond using quantum chemistry*, Acc. Chem. Res, **1996**, 29, 536–543.
- [48] Fernandez S., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T., *Two New Three-Dimensional Vanadium(III) and Iron(III) Phosphites Templated by Ethylenediamine:  $(C_2H_{10}N_2)_{0.5}[M(HPO_3)_2]$ . Ab Initio Structure Determination, Spectroscopic, and Magnetic Properties*, Chem.Mater, **2002**, 14, 2300–2307.
- [49] Nicole L., «Chimie douce»: *The Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-inorganic Nanomaterials*, Adv. Nanomater., **2010**, 13, 3–39.
- [50] Gacitua W., Ballerini A., Zhang J., *Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review*, Maderas. Ciencia y tecnología, 2005, 7, 159–178.
- [51] Mori T., Suzuki M., Tokito S., Taga Y., *Organic Light-Emitting Materials and Devices III*, Proc. SPIE, **1999**, 3797, 367–374.
- [52] Campazzi E., *Communication EADS « Revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des alliages aéronautiques légers »*, Tours 16 janvier **2006**
- [53] Nguyen V., Perrin F. X., Vernet J. L., *Protective organic-inorganic hybrid coatings on mild steel derived from  $Ti(OC_4H_9)_4$ -modified precursors*, Materials and Corrosion, **2004**, 55, 659–664.
- [54] Sahut B., Roy P., *Protaviv SGFP : des sol-gels pour couches minces photochrome rapides*, Revue VERRE, Octobre **2000**, vol 6 n°5.
- [55] Roux S., Audebert P., Pagetti J., Roche M., *Design of a new bilayer polypyrrole-xerogel hybrid coating for corrosion protection*, J. Mater. Chem., **2001**, 11, 3360–3366.
- [56] Voevodin N. N., Grebush N. T., Soto W. S., Arnold F. E., Donely M. S., *Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors*, Surface and Coatings Tech., **2001**, 140, 24–28.

- [57] Yaghi O.M., Li H., *T-shaped Molecular Building Units in the Porous Structure of Ag(4,4'-bpy)NO<sub>3</sub>*, J. Am. Chem. Soc., **1996**, 118, 295–296.
- [58] Langer R., Selected Advances in Drug Delivery and Tissue Engineering, J. Contr. Rel., **1999**, 62, 7–11.
- [59] Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T. J., *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W*, J. Biomed. Mater. Res., **1990**, 24, 721–734.
- [60] <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Hybrid-nanoparticulates-made-fromiron/WO2009077670.html>
- [61] Marinescu G., Andruh M., Lloret F., Julve M., *Bis(oxalato)chromium(III) complexes: Versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds*, Coord. Chem. Rev., **2011**, 255, 161–185.
- [62] Costisor O., Mereiter K., Julve M., Lloret F., Journaux Y., Linert W., Andruh M., *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of [Cu(bipy)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OO)][Cu(bipy)<sub>2</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·~10.5H<sub>2</sub>O, the first compound containing the [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> building block acting as a monodentate ligand*, Inorg. Chim. Acta., **2001**, 324, 352–358.
- [63] Pei Y., Journaux Y., Kahn O., *Ferromagnetic interactions between  $t_{2g}^3$  and  $e_g^2$  magnetic orbitals in a Cr<sup>III</sup>Ni<sup>II</sup><sub>3</sub> tetranuclear compound*, Inorg. Chem., **1989**, 28, 100–103.
- [64] Li Y. T., Yan C. W., Guan H. S., *Synthesis and magnetism of ferromagnetically Coupled [Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>Cr<sup>III</sup>] heterotetranuclear complexes bridged by oxalate groups*, Transition Met. Chem., **2004**, 29, 537–542.
- [65] Sun X. R., Miao M. M., Cheng P., Liao D. Z., Jiang Z. H., Wang G. L., *First oxalate bridged pentanuclear [Cu(L)]<sub>3</sub>[Mn(ox)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> complexes: Synthesis and magnetism*, Transition Met. Chem., **1997**, 22, 302–303.

- [66] Chen X. F., Liu L., Ma J. G., Peng Cheng L. Y., Liao D. Z., Yan S. P., Jiang Z.-H., *Synthesis, reaction and structure of a series of chromium(III) complexes containing oxalate ligand*, J. Mol. Struct., **2005**, 750, 94–100.
- [67] Mohamado A., Van Albada G. A., Mutikainen I., Turpeinen U., Reedijk J., *A novel hexagonal honeycomb K–Cr-oxalate anionic network with layers separated by a five-coordinated Cu(II)–pypn complex (pypn=N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-propanediamine). Synthesis, characterisation, spectroscopy and crystal structure of  $\{[KCr(C_2O_4)_3][Cu(pypn)(H_2O)](H_2O)_4\}$* , Inorg. Chem. Commun., **2010**, 13, 1221–1224.
- [68] Gavilan E., Audebrand N., Jeanneau E., *A new series of mixed oxalates  $MM'(C_2O_4)_3(H_2O)_3 \cdot nH_2O$  ( $M = Cd, Hg, Pb$ ;  $M' = Zr, Hf$ ) based on eight-fold coordinated metals: Synthesis, crystal structure from single-crystal and powder diffraction data and thermal behavior*, Solid State Sci., **2007**, 9, 985–999.
- [69] Fujino T., Hoshino Y., Igarashi S., Masuda Y., Yukawa Y., *Preparation, structures and properties of oxalate-bridged binuclear Iron(III) complex:  $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2]$  and  $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2] \cdot CH_2ClCH_2Cl$* , Inorg. Chim. Acta., **2004**, 357, 11–18.
- [70] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J., Martínez-Agudo J. M., *Tuning the magnetic properties in the layered molecular based magnets  $A[Fe^II Ru^III_x M^{III}_{1-x}(ox)_3]$  ( $M^{III} = Cr$  or  $Fe$ ;  $ox = oxalate$ ;  $A = organic$  or  $organometallic$  cation)*, Synthetic Met., **2001**, 122, 501–507.
- [71] Jia H. P., Li W., Ju Z. F., Zhang J., *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of an oxalate-bridged diIron(III) complex  $\{[Fe^{III}(salapn)]_2(C_2O_4)\}$* , J. Mol. Struct., **2007**, 833, 49–52.
- [72] Karimpour T., Safaei E., Wojtczak A., Cotič P., *Synthesis and characterization of oxalate-bridged binuclear iron(III) complex:  $[(N)_2(O)_2Fe(\mu-ox)Fe(N)_2(O)_2]$* , J. M. Struct., **2013**, 1038, 230–234.
- [73] Nenwa J., Kaboré I., Mbiangué Y. A., Djonwouo P. L., Ndifon P. T., *A chiral three dimensional potassium(I)/strontium(II)/chromium(III) oxalato-bridged coordination*

- polymer: synthesis, characterization and thermal analysis*, Cryst. Struct. Theory and Appl., **2014**, 3, 67–75.
- [74] Saritha A., Raju B., Ramachary M., Raghavaiah P., Hussain K.A., *Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Chiral, Three-Dimensional Anhydrous Potassium Tris(oxalato)ferrate(III)*, Physica B., **2012**, 407, 4208–4213.
- [75] Tanke C. E., Ndosiri B. N., Mbiangué Y. A., Gouet B., Nenwa J., *Synthesis, Characterization and X-Ray Structure of a Ba(II)/Ag(I)/Cr(III)-Oxalate Salt with Water-Filled Nanochannels*, Am. J. Anal. Chem., **2016**, 7, 99–106.
- [76] Nenwa, J., *Synthèse et caractérisation d'un sel complexe à cation et à anion chiraux: le tris(oxamidedioxime-N1,N1')cobalt(III) tris(oxalato(2-)O<sup>l</sup>,O<sup>l'</sup>)chromate(III) Pentahydrate, [Co(H<sub>2</sub>oxado)<sub>3</sub>][Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].5H<sub>2</sub>O*, Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 122 pages, **2004**.
- [77] Coronado, E., Galán-Mascarós J. R., Martí-Gastaldo C., *Oxalate-based 2D magnets: the series [NBu<sub>4</sub>][M<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>] (M<sup>II</sup> = Fe, Co, Ni, Zn; ox = oxalate dianion)*, J. Mater. Chem., **2006**, 16, 2685–2689.
- [78] Pardo E., Train C., Boubekeur K., Gontard G., Cano J., Lloret F., Nakatani K., Verdaguer M., *Topological versatility of oxalate-based bimetallic one-dimensional (1D) compounds associated with ammonium cations*, Inorg. Chem., **2012**, 51, 11582–11593.
- [79] Mouchaham G., *Architectures supramoléculaires à structures ouvertes fondées sur la liaison hydrogène : Elaboration, caractérisation structurale et propriétés de sorption*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie de Coordination, 362 pages, **2012**.
- [80] Bowman J. K., *Alfred werner revisited: The coordination chemistry of anions*, Acc. Chem. Res., **2005**, 38, 671–678.
- [81] Bethe H., *Termaufspaltung in kristallen*, Annalen der Physik, **1929**, 395, 133–208.

- [82] Bethe H., *Zur theorie des zeemaneffektes an den salzen der seltenen erden*, Z. Physik, **1930**, 60, 218–233.
- [83] Van Vleck J. H., *Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group*, Phys. Rev., **1932**, 41, 208–218.
- [84] Tanabe Y., Sugano S., *On the absorption spectra of complex ions I*, J. Phys. Soc. Jpn., **1954**, 9, 753–766.
- [85] Tanabe Y., Sugano S., *On the absorption spectra of complex ions II*, J. Phys. Soc. Jpn., **1954**, 9, 766–779.
- [86] Tanabe Y., Sugano S., *On the absorption Spectra of complex ions, III the calculation of the crystalline field strength*, J. Phys. Soc. Jpn., **1956**, 11, 864–877.
- [87] Bleaney B., Bowers K. D., *Anomalous paramagnetism of copper acetate*, Proc. R. Soc. A, **1952**, 214, 451–465.
- [88] Van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., *A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate,  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* , Acta Cryst., **1953**, 6, 227–232.
- [89] Kahn O., Briat B., *Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 1.- Principles, model and application to the binuclear complexes of chromium(III)*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, **1976**, 72, 268–281.
- [90] Heitler W., London F., *Some problems of elementary particles physics and gilbert's postulate*, Z. Physik, **1927**, 44, 455–472.
- [91] Kahn O., *Molecular magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [92] Quickenden T. I., Marshall R.C., *Magnetochemistry in SI units*, J. Chem. Educ., **1972**, 49, 114–116.
- [93] Smart L., Moore E., *Introduction à la chimie du solide*, Masson, **1995**.

- [94] Train C., Gheorghe R., Krstic V., Chamoreau L. M., Ovanesyan N. S., Rikken G. L. J. A., Gruselle M., Verdaguer M., *Strong magneto-chiral dichroism in enantiopure chiral ferromagnets*, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 729–734.
- [95] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Evina-Nnanga G., Mbomékallé I. M., Hey-Hawkins E., Lönnecke P., Majoumo F., *Unusual aquation of Ba<sup>2+</sup> ions in the solid state: Synthesis and X-Ray structural and spectroscopic characterization of the novel polymeric complex salt of empirical formula {Ba<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>[Cr(ox)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>}·7H<sub>2</sub>O (ox = oxalate dianion)*, *Dalton Trans.*, **2003**, 2117–2118.
- [96] Ma Houga N. M., Dolinar B. S., Nenwa J., Bebga G., *Synthesis, crystal structure and thermal behavior of a 3-D barium(II) / iron(III)-oxalate polymer*, *Open J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4, 21–29.
- [97] Bailar J. C., Jones E. M., *Trioxalato salts (Trioxalatoaluminate, -ferriate, -chromiate, and -cobaltiate)*, *Inorganic Synthesis*, **1939**, 1, 35–38.
- [98] Johnson C. K., Guerdon J. F., Richard P., Whitlow S., Hall S. R., *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, TR, **1972**, 192, 283–290.
- [99] Johnson C. K., *ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL, **1970**, 3794, 135–139.
- [100] CrysAlisPro Software System, Rigaku Oxford Diffraction, **2019**.
- [101] Sheldrick G. M., *ShelXT-Integrated space-group and crystal-structure determination*, *Acta Cryst.*, **2015**, A71, 3–8.
- [102] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., *Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program*, *J. Appl. Cryst.*, **2009**, 42, 339–341.
- [103] Sheldrick G.M., *Crystal structure refinement with ShelXL*, *Acta Cryst.*, **2015**, C71, 3–8.
- [104] Hesse M., Meier H., Zeeh B., *Méthodes Spectroscopiques pour la Chimie Organique*, Masson. Paris, France, **1997**.

- [105] Hollas J. M., *Spectroscopie*, Dunod. Paris, France, **2003**.
- [106] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Gouet B., Majoumo-Mbé F., Hey-Hawkins E., Lönnecke P., *Water-Filled Pseudo-Nanotubes in Ag<sub>11.60</sub>H<sub>0.40</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>·15H<sub>2</sub>O: Synthesis, Characterization and X-Ray Structure*, Inorg. Chim. Acta., **2009**, 362, 1–4.
- [107] Lee J. D., *Concise inorganic chemistry*, Chapman Hall, London, 4<sup>th</sup> Ed. 354p., **1991**.
- [108] Decurtins S., Gross M., Schmalle H. W., Ferlay S., *Molecular chromium(III)–lanthanide(III) compounds (Ln = La, Ce, Pr, Nd) with a polymeric, ladder-type architecture: A structural and magnetic study*, Inorg. Chem., **1998**, 37, 2443–2449.
- [109] Sun Y. Q., Zhang J., Yang G. Y., *Molecular self-assemblies of a  $\pi$ -conjugated redox-active bipyridinium cation with magnetic dimetallic oxalate-bridged trimeric clusters*, Dalton Trans., **2006**, 1685–1690.
- [110] Maxim C., Pardo E., Hosseini M. W., Ferlay S., Train C., *The odd association of a C<sub>3h</sub> trisamidinium cation and tosylate anion with a series of linear oxalate-bridged trinuclear heterometallic complexes*, Dalton Trans., **2013**, 42, 4704–4713.
- [111] Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds*, 5<sup>th</sup> Ed., John Wiley, New York, USA., **1997**, 74–77.
- [112] Mbiangué Y. A., Ndinga M. L., Nduga J. P., Wenger E., Lecomte C., *Hexaaquanickel(II)bis[triaqua- $\mu$ 3-oxalato-di- $\mu$ -oxalato-bariumchromate(III)] tetrahydrate*, Acta Cryst., **2020**, E44, 1316–1319.
- [113] Pardo E., Train C., Ilescouëzec R., Boubekour K., Ruiz E., Lloret F., Verdaguer M., *Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of two oxalate-bridged dimetallic trinuclear complexes combined with a polar cation*, Dalton Trans., **2010**, 39, 4951–4958.
- [114] Nenwa J., Belombé M. M., Fokwa B. P. T., Dronskowski R., *Monoclinic polymorph of poly[[di- $\mu$ -aqua-triaquadi- $\mu$ -oxalato-barium(II)copper(II)] monohydrate]*, Acta Cryst., **2008**, E64, m116–m117.

- [115] Nana A. N., Haynes D., Vezin H., Minaud C., Shankhari P., Fokwa B. P. T., Nenwa J., *Nanochanneled silver-deficient tris(oxalato)chromate(III) coordination polymers: Synthesis, crystal structure, spectroscopy, thermal analysis and magnetism*, *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1220, 128642–128650.
- [116] Prokhorova T. G., Khasanov S. S., Zorina L. V., Buravov L. I., Tkacheva V. A., Baskakov A. A., Morgunov R. B., Gener M., Canadell E., Shibaeva R. P., Yagubskii E. B., *Molecular metals based on BEDT-TTF radical cation salts with magnetic metal oxalates as counterions:  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>A[M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·DMF (A = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>; M = Cr<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>)*, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 403–411.
- [117] Weisser J. T., Nigles M. J., Sever M. J., Wilker J. J., *EPR investigation and spectral simulations of iron-catecholate complexes and iron-peptide models of marine adhesive cross-links*, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7736–7747.
- [118] Dridi R., Dhieb C., Cherni S. N., Boudjaka N. C., Zouaoui N. S., Zid M. F., *A new supramolecular chromium(III) complex: Synthesis, structural determination, optical study, magnetic and antibacterial activity* *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1152, 294–302.
- [119] Jia J., LaDuca R. L., *Crystal structures, magnetism, and dye degradation catalytic properties of copper 2-methoxycarboxybenzoate coordination complexes*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2019**, 645, 1317–1323.

**Annexes :**  
**Autres données**  
**crystallographiques**

## Annexe 1 : Autres données cristallographiques du composé 1

Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	X	y	z	$U_{eq}$
C1	5345.2(15)	2875.6(14)	2591.8(14)	16.0(3)
C2	4801.3(16)	2575.8(14)	3665.8(14)	17.3(4)
C3	1563.9(16)	416.5(15)	1971.9(14)	18.5(4)
C4	743.4(15)	1185.8(15)	2624.0(14)	17.8(4)
C5	2405.3(15)	4380.8(15)	888.6(14)	17.7(4)
C6	2658.2(15)	5041.4(15)	1996.3(14)	16.6(3)
Cr1	2819.2(2)	2662.1(2)	2266.6(2)	14.04(8)
O1	4531.5(10)	2922.9(10)	1838.1(9)	16.6(2)
O2	6454.9(11)	3046.2(11)	2500.6(10)	20.6(3)
O3	3626.7(11)	2336.1(10)	3619.5(9)	18.0(3)
O4	5476.6(12)	2578.4(12)	4458.5(10)	25.0(3)
O5	2585.8(11)	989.3(10)	1744.8(10)	18.1(3)
O6	1225.2(12)	-628.7(11)	1735.0(12)	28.8(3)
O7	1182.3(11)	2279.4(10)	2787.2(10)	17.7(3)
O8	-235.0(11)	746.9(11)	2941.3(11)	25.1(3)
O9	2248.0(11)	3239.0(10)	910.1(9)	17.7(3)
O10	2369.3(13)	4947.6(12)	101.6(10)	26.8(3)
O11	2841.3(11)	4353.7(10)	2746.4(9)	16.6(2)
O12	2674.1(11)	6121.8(10)	2104.3(10)	20.6(3)
C7	8161.0(15)	5075.2(15)	4542.7(14)	16.5(3)
C8	8969.4(15)	6077.1(15)	4904.0(14)	18.4(4)
C9	9875.1(16)	6510.5(15)	4271.6(15)	19.7(4)
C10	9995.5(16)	5935.3(15)	3268.7(15)	20.5(4)
C11	9219.0(16)	4956.0(16)	2927.1(14)	19.2(4)
C12	9264.1(17)	4267.9(17)	1891.6(15)	23.8(4)
C13	10741.5(17)	7595.3(16)	4627.0(17)	26.0(4)
N1	8321.5(13)	4553.0(13)	3578.6(12)	16.0(3)
N2	7235.7(14)	4621.7(14)	5098.3(13)	20.6(3)
C14	8207.1(16)	7811.6(15)	1968.1(14)	17.4(4)
C15	7232.3(16)	6894.4(15)	1982.8(14)	18.3(4)
C16	6551.0(15)	6793.5(15)	2856.4(15)	18.0(4)
C17	6820.5(15)	7607.6(15)	3739.5(14)	17.9(4)
C18	7752.5(15)	8494.1(15)	3716.8(14)	16.6(3)
C20	5510.9(16)	5825.9(16)	2906.9(16)	22.8(4)
N3	8427.5(13)	8573.4(13)	2832.7(12)	16.7(3)
N4	8908.0(16)	7967.2(15)	1146.9(13)	24.4(4)
C21	4715.5(16)	7995.6(15)	791.9(14)	18.3(4)
C22	5708.8(16)	8794.0(15)	517.1(14)	18.9(4)
C23	6173.5(16)	9720.5(15)	1211.9(14)	18.7(4)
C24	5635.3(16)	9871.6(15)	2201.3(15)	20.1(4)
C25	4655.9(17)	9114.3(15)	2451.9(14)	19.5(4)
C26	4014.4(18)	9175.2(17)	3465.8(15)	24.8(4)
C27	7241.2(17)	10574.3(16)	944.4(16)	24.3(4)
N5	4221.0(14)	8199.2(13)	1734.5(12)	18.0(3)
N6	4253.3(16)	7050.7(14)	172.3(13)	23.6(3)

Anisotropic Displacement Parameters ( $\times 10^4$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2[h^2a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}].$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C1	18.8(9)	10.4(7)	17.8(9)	-1.2(6)	0.7(7)	-1.2(6)
C2	20.8(9)	13.0(8)	17.5(9)	1.3(7)	0.4(7)	-0.9(6)
C3	16.8(8)	18.4(9)	19.5(9)	2.0(7)	-0.2(7)	-1.6(7)
C4	16.5(8)	20.4(9)	15.5(9)	1.7(7)	-0.6(7)	-1.9(7)
C5	13.8(8)	20.0(9)	18.6(9)	0.8(7)	0.5(7)	-0.4(6)
C6	11.2(8)	19.3(9)	19.1(9)	1.9(7)	4.7(7)	-1.3(6)
Cr1	13.97(14)	14.09(14)	13.26(15)	0.36(10)	1.96(10)	-2.05(10)
O1	15.7(6)	18.9(6)	14.5(6)	0.8(5)	1.8(5)	-2.1(5)
O2	15.0(6)	22.4(6)	23.4(7)	-2.6(5)	2.4(5)	-0.6(5)
O3	17.6(6)	19.7(6)	15.8(6)	2.7(5)	1.6(5)	-2.6(5)
O4	23.3(7)	30.0(7)	20.7(7)	7.5(6)	-4.3(6)	-2.8(5)
O5	16.3(6)	17.2(6)	20.0(6)	-1.0(5)	3.5(5)	-1.2(5)
O6	23.1(7)	17.7(7)	43.3(9)	-6.1(6)	3.9(6)	-3.6(5)
O7	16.5(6)	16.1(6)	19.7(6)	-0.5(5)	3.9(5)	-2.3(5)
O8	20.2(7)	23.8(7)	29.4(8)	-2.3(6)	8.3(6)	-7.0(5)
O9	18.4(6)	17.7(6)	15.9(6)	0.6(5)	-0.7(5)	-1.4(5)
O10	35.2(8)	25.4(7)	19.4(7)	6.2(5)	-3.1(6)	0.9(6)
O11	18.1(6)	16.7(6)	14.1(6)	0.7(5)	1.8(5)	-1.6(5)
O12	18.8(6)	16.5(6)	26.4(7)	1.8(5)	4.5(5)	0.8(5)
C7	15.2(8)	18.3(8)	16.5(9)	2.0(7)	-0.3(7)	4.4(6)
C8	18.3(9)	17.7(8)	18.9(9)	-1.3(7)	-1.7(7)	3.9(7)
C9	15.8(8)	16.6(8)	27.3(10)	2.2(7)	-2.4(7)	4.5(6)
C10	15.5(8)	21.7(9)	25.3(10)	4.4(7)	3.0(7)	4.0(7)
C11	17.4(8)	23.6(9)	17.8(9)	3.2(7)	-0.6(7)	7.2(7)
C12	21.3(9)	32.1(10)	18.5(9)	-0.1(8)	3.0(7)	5.9(8)
C13	21.0(9)	19.8(9)	36.4(12)	0.8(8)	-0.3(8)	0.4(7)
N1	13.4(7)	17.5(7)	16.5(8)	0.1(6)	-0.8(6)	0.7(6)
N2	19.8(8)	24.1(8)	16.5(8)	-2.8(6)	1.3(6)	-1.6(6)
C14	17.8(8)	16.6(8)	17.3(9)	0.3(7)	-1.3(7)	0.6(6)
C15	18.5(9)	14.6(8)	21.3(9)	-0.2(7)	-4.7(7)	1.7(6)
C16	14.3(8)	14.9(8)	25.1(10)	6.4(7)	-3.0(7)	1.8(6)
C17	16.3(8)	17.1(8)	20.8(9)	4.3(7)	1.1(7)	2.0(6)
C18	14.9(8)	17.1(8)	17.9(9)	3.2(7)	0.5(7)	1.9(6)
C19	25.1(10)	21.5(9)	20.5(10)	-3.0(7)	5.3(8)	-1.7(7)
C20	20.6(9)	17.3(9)	29.4(10)	4.3(7)	-1.9(8)	-3.3(7)
N3	14.9(7)	15.3(7)	18.7(8)	0.6(6)	0.6(6)	-3.0(6)
N4	24.4(9)	26.1(9)	19.6(9)	-4.8(7)	3.0(7)	-8.3(7)
C21	20.9(9)	18.6(8)	16.4(9)	4.8(7)	-0.1(7)	4.8(7)
C22	21.7(9)	19.2(9)	16.7(9)	4.1(7)	4.2(7)	3.9(7)
C23	19.0(9)	17.1(8)	21.6(9)	6.2(7)	1.4(7)	5.9(7)
C24	24.1(9)	16.7(8)	20.0(9)	1.9(7)	-0.3(7)	4.9(7)
C25	25.3(9)	18.0(8)	17.1(9)	4.6(7)	1.6(7)	9.1(7)
C26	31.8(10)	24.2(9)	20.1(10)	3.8(8)	8.2(8)	6.6(8)
C27	24.8(10)	20.9(9)	27.0(10)	3.0(8)	2.7(8)	0.6(7)
N5	19.0(8)	18.5(7)	17.2(8)	5.3(6)	3.8(6)	1.6(6)
N6	27.8(9)	23.9(8)	17.7(8)	0.7(7)	5.2(7)	-5.0(7)

## Torsion Angles in °.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	C2	O3	Cr1	-9.35(17)	C10	C11	N1	C7	0.2(2)
C2	C1	O1	Cr1	2.21(17)	C12	C11	N1	C7	179.83(15)
C3	C4	O7	Cr1	-4.39(18)	C13	C9	C10	C11	-179.66(16)
C4	C3	O5	Cr1	-0.54(18)	N1	C7	C8	C9	1.2(2)
C5	C6	O11	Cr1	2.49(17)	N2	C7	C8	C9	-178.00(16)
C6	C5	O9	Cr1	-15.98(17)	N2	C7	N1	C11	178.36(16)
O1	C1	C2	O3	4.8(2)	C14	C15	C16	C17	0.2(2)
O1	C1	C2	O4	-175.40(15)	C14	C15	C16	C20	-179.62(16)
O2	C1	C2	O3	-175.21(15)	C15	C14	N3	C18	0.1(2)
O2	C1	C2	O4	4.6(2)	C15	C16	C17	C18	0.4(3)
O2	C1	O1	Cr1	-177.78(13)	C16	C17	C18	C19	178.33(16)
O4	C2	O3	Cr1	170.86(14)	C16	C17	C18	N3	-0.7(2)
O5	C3	C4	O7	3.3(2)	C17	C18	N3	C14	0.5(3)
O5	C3	C4	O8	-176.60(16)	C19	C18	N3	C14	-178.62(16)
O6	C3	C4	O7	-177.54(16)	C20	C16	C17	C18	-179.80(16)
O6	C3	C4	O8	2.5(3)	N3	C14	C15	C16	-0.4(2)
O6	C3	O5	Cr1	-179.62(15)	N4	C14	C15	C16	-179.87(17)
O8	C4	O7	Cr1	175.53(15)	N4	C14	N3	C18	179.56(16)
O9	C5	C6	O11	9.2(2)	C21	C22	C23	C24	-0.7(3)
O9	C5	C6	O12	-170.94(15)	C21	C22	C23	C27	179.21(16)
O10	C5	C6	O11	-170.95(15)	C22	C21	N5	C25	-2.2(2)
O10	C5	C6	O12	8.9(2)	C22	C23	C24	C25	-0.9(3)
O10	C5	O9	Cr1	164.14(15)	C23	C24	C25	C26	179.66(16)
O12	C6	O11	Cr1	-177.40(13)	C23	C24	C25	N5	1.0(3)
C7	C8	C9	C10	-0.8(3)	C24	C25	N5	C21	0.6(3)
C7	C8	C9	C13	178.87(16)	C26	C25	N5	C21	-178.16(16)
C8	C7	N1	C11	-0.9(2)	C27	C23	C24	C25	179.16(16)
C8	C9	C10	C11	0.0(3)	N5	C21	C22	C23	2.2(2)
C9	C10	C11	C12	-179.33(17)	N6	C21	C22	C23	-177.17(17)
C9	C10	C11	N1	0.3(3)	N6	C21	N5	C25	177.18(16)

Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	X	y	z	$U_{eq}$
H8	8888.7	6452.47	5583.37	22
H10	10622.29	6233.33	2829.3	25
H12A	8438.4	4111.78	1557.54	36
H12B	9583.25	3514.29	2009.5	36
H12C	9800.11	4726.02	1427.91	36
H13A	11583.85	7394.55	4638.26	39
H13B	10548.72	7880.11	5338.86	39
H13C	10655.74	8216.97	4134.97	39
H1	7813(19)	3979(18)	3353(16)	19
H2A	6763(19)	3976(19)	4840(17)	25
H2B	7170(19)	4945(18)	5764(18)	25
H15	7050.33	6347.86	1385.77	22
H17	6350.97	7536.14	4349.71	22
H19A	7910.79	10192.17	4374.44	34
H19B	8960.07	9450.48	4799.2	34
H19C	7606.93	9217.94	5215.39	34
H20A	5691.46	5314.48	3475.13	34
H20B	5405.37	5354.26	2229.89	34
H20C	4757.38	6177.7	3048.78	34
H3	8955(19)	9158(18)	2783(16)	20
H4A	9600(20)	8430(20)	1211(18)	29
H4B	8720(20)	7560(20)	566(19)	29
H22	6056.88	8689.75	-150.92	23
H24	5959.26	10504.26	2691.97	24
H26A	3129.52	9116.89	3311.92	37
H26B	4290.94	9930.13	3862.65	37
H26C	4201.63	8518.51	3888.18	37
H27A	7949.69	10484.82	1414.1	37
H27B	7030.24	11386.74	1036.78	37
H27C	7440.48	10408.55	207.65	37
H5	3647(19)	7707(18)	1893(17)	22
H6A	3610(20)	6624(19)	344(18)	28
H6B	4550(20)	6966(19)	-462(19)	28

## Annexe 2 : Autres données cristallographiques du composé 2

Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	X	y	z	$U_{eq}$
C1	3007.8(13)	5617.8(6)	5513.6(11)	14.5(2)
C2	2691.8(13)	5238.2(6)	6496.3(11)	15.0(2)
C3	5748.9(13)	7392.6(6)	7453.7(11)	13.7(2)
Cr1	5000	6055.4(2)	7500	11.42(9)
O1	4095.6(10)	6005.2(4)	5840.5(8)	14.66(19)
O2	2259.5(10)	5540.1(5)	4526.4(8)	18.3(2)
O3	3571.0(9)	5382.9(4)	7499.0(7)	14.27(18)
O4	1705.4(10)	4855.7(5)	6301.5(8)	21.0(2)
O5	6237.0(9)	6804.0(4)	7353.5(8)	14.11(18)
O6	6353.6(10)	7926.9(5)	7474.8(9)	20.0(2)
C4	9048.9(13)	7609.9(6)	6151.5(11)	14.3(2)
C5	10108.0(14)	7609.8(7)	5646.8(11)	17.1(3)
C6	10532.5(14)	7000.9(7)	5324.3(11)	17.6(3)
C7	9941.9(13)	6394.2(7)	5478.8(11)	16.3(3)
C8	8907.4(13)	6399.9(6)	5998.1(10)	14.5(2)
N1	8518.3(11)	7002.4(6)	6335.8(9)	14.0(2)
N2	8511.5(12)	8162.9(6)	6456.7(10)	17.4(2)
N3	8281.6(13)	5843.9(6)	6200.4(11)	19.7(2)
N4	20(20)	5770.1(10)	2594(17)	11.9(18)
O7	9808.3(11)	9375.1(5)	6004.7(9)	20.7(2)

Anisotropic Displacement Parameters ( $\times 10^4$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}].$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C1	15.5(6)	12.2(6)	16.8(6)	-0.6(5)	6.7(5)	2.0(5)
C2	15.3(6)	13.2(6)	18.3(6)	0.0(5)	7.8(5)	2.0(5)
C3	13.6(6)	15.7(6)	12.0(6)	0.3(4)	4.1(5)	-0.1(5)
Cr1	12.34(15)	11.14(14)	11.81(15)	0	5.31(11)	0
O1	16.4(4)	15.0(4)	13.3(4)	0.5(3)	5.7(3)	-2.2(3)
O2	18.9(5)	19.9(5)	14.7(4)	-1.4(3)	3.5(4)	-0.5(4)
O3	16.0(4)	13.3(4)	14.6(4)	0.5(3)	6.4(3)	-1.0(3)
O4	19.4(5)	20.9(5)	24.2(5)	-2.0(4)	9.2(4)	-6.9(4)
O5	13.2(4)	13.2(4)	16.8(4)	-0.7(3)	6.1(3)	0.0(3)
O6	18.0(5)	14.6(4)	29.6(5)	-0.6(4)	11.0(4)	-2.1(4)
C4	13.4(6)	16.3(6)	11.3(6)	0.8(4)	1.3(5)	-0.7(5)
C5	17.0(6)	17.4(6)	18.0(6)	1.9(5)	7.1(5)	-2.2(5)
C6	15.0(6)	22.3(7)	17.1(6)	1.4(5)	7.4(5)	0.2(5)
C7	15.4(6)	17.7(6)	15.8(6)	-0.4(5)	5.1(5)	1.8(5)
C8	14.0(6)	16.4(6)	11.4(6)	1.0(4)	1.7(5)	-0.3(5)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N1	12.3(5)	17.6(5)	13.6(5)	0.6(4)	6.1(4)	-1.0(4)
N2	16.9(5)	15.9(5)	21.6(6)	0.2(4)	9.3(5)	-0.6(4)
N3	22.4(6)	17.4(6)	22.9(6)	-1.9(5)	12.3(5)	-4.1(5)
N4	16.8(15)	14.2(8)	5(5)	0.0(15)	5(3)	1(2)
O7	23.3(5)	19.5(5)	23.2(5)	-6.0(4)	13.0(4)	-4.8(4)

Torsion Angles in °.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	C2	O3	Cr1	1.91(13)
C2	C1	O1	Cr1	-3.49(13)
C3 <sup>1</sup>	C3	O5	Cr1	-5.72(16)
O1	C1	C2	O3	1.06(15)
O1	C1	C2	O4	-179.51(11)
O2	C1	C2	O3	-178.96(11)
O2	C1	C2	O4	0.47(19)
O2	C1	O1	Cr1	176.53(10)
O4	C2	O3	Cr1	-177.48(11)
O6	C3	O5	Cr1	174.63(11)
C4	C5	C6	C7	0.3(2)
C5	C4	N1	C8	-3.79(18)
C5	C6	C7	C8	-1.4(2)
C6	C7	C8	N1	-0.11(18)
C6	C7	C8	N3	-179.17(12)
C7	C8	N1	C4	2.76(18)
N1	C4	C5	C6	2.16(19)
N2	C4	C5	C6	-177.22(12)
N2	C4	N1	C8	175.63(12)
N3	C8	N1	C4	-178.12(12)

----

<sup>1</sup>1-x,+y,3/2-

Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

<b>Atom</b>	<b>X</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>U_{eq}</math></b>
H5	10526.8	8019.29	5527.97	21
H6	11253.97	6999.28	4985.35	21
H7	10236.64	5983.7	5235.68	20
H1	7890(18)	7001(8)	6650(14)	17
H2A	7917(19)	8109(9)	6792(15)	21
H2B	8879(19)	8539(9)	6379(15)	21
H3A	7680(20)	5870(9)	6489(16)	24
H3B	8405(19)	5493(9)	5870(15)	24
H4A	310.47	5598.51	2045.88	15(11)
H4B	-684.2	5519.7	2669.9	29(13)
H4C	-284.9	6189.1	2431.31	38(11)
H4D	751.31	5758.69	3229.68	41(11)
H7A	10100(20)	9276(10)	5497(18)	31
H7B	10460(20)	9591(10)	6471(17)	31

Atomic Occupancies for all atoms that are not fully occupied.

<b>Atom</b>	<b>Occupancy</b>
N4	0.5
H4A	0.5
H4B	0.5
H4C	0.5
H4D	0.5

### Annexe 3 : Autres données cristallographiques du composé 3

Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	X	y	z	$U_{eq}$
Ba1	10000	702.3(2)	2500	11.63(4)
Ba2	11712.8(2)	3613.5(2)	4813.1(2)	15.87(4)
C1	10414.2(19)	820.2(11)	3492.5(6)	16.8(4)
C2	9066.9(18)	760.9(11)	3448.3(6)	16.3(4)
C3	11880.6(17)	2111.6(11)	2821.4(5)	13.7(4)
C4	10682.8(18)	2344.1(11)	2964.4(5)	15.0(4)
C5	14030.3(18)	4168.3(11)	2966.9(5)	14.3(4)
C6	12935.6(18)	4344.2(10)	2729.5(5)	14.2(4)
C7	12371.0(18)	3085.0(11)	3926.5(5)	16.3(4)
C8	11822.1(19)	3817.3(11)	3870.6(6)	16.6(4)
C9	13939.8(19)	4703.5(11)	4469.7(6)	17.3(4)
C10	13030.6(19)	5242.1(11)	4588.3(6)	19.2(4)
C11	14212.9(19)	3151.2(11)	5379.1(5)	17.1(4)
C12	15061.3(19)	2693.9(12)	5607.7(6)	19.5(4)
Cr1	9570.1(3)	952.2(2)	4166.1(2)	15.17(7)
Cr2	12289.4(3)	3320.2(2)	3204.6(2)	12.70(7)
O1	11022.2(13)	758.2(9)	3231.8(4)	21.5(3)
O2	10793.7(13)	929.5(8)	3813.6(4)	18.9(3)
O3	8598.0(13)	694.2(8)	3153.4(4)	19.5(3)
O4	8543.1(13)	795.1(8)	3746.0(4)	17.7(3)
O5	11965.4(13)	1575.6(8)	2648.3(4)	17.9(3)
O6	12719.3(12)	2534.4(8)	2899.6(4)	15.9(3)
O7	9809.2(13)	1989.8(8)	2896.6(4)	21.1(3)
O8	10720.7(12)	2905.9(8)	3145.3(4)	16.2(3)
O9	13871.9(12)	3721.9(8)	3211.5(4)	15.2(3)
O10	14967.2(13)	4453.2(8)	2908.2(4)	19.3(3)
O11	12046.9(13)	3953.4(8)	2793.8(4)	16.9(3)
O30	9971(13)	4522(3)	2512(4)	108(3)
O12	12958.6(13)	4802.4(8)	2506.0(4)	18.1(3)
O13	12654.0(13)	2779.9(7)	3640.6(4)	16.6(3)
O14	12493.9(15)	2848.2(8)	4230.3(4)	24.0(4)
O15	11745.9(13)	4012.1(7)	3545.0(4)	15.6(3)
O16	11500.2(15)	4150.6(8)	4127.8(4)	23.3(3)
O17	13866.3(14)	4100.7(8)	4574.7(4)	22.7(3)
O18	14727.3(13)	4946.5(8)	4270.2(4)	18.8(3)
O19	12209.6(15)	5055.1(9)	4765.0(5)	30.7(4)
O20	13237.8(13)	5867.3(8)	4488.2(4)	18.7(3)
O21	13540.5(14)	2878.6(8)	5158.5(4)	21.2(3)
O22	14288.0(14)	3803.5(8)	5444.7(4)	18.8(3)
O23	15145.8(15)	2071.5(8)	5546.5(5)	26.7(4)
O24	15630.9(14)	3030.9(8)	5853.1(4)	20.4(3)
O25	10966(2)	3119.1(11)	5477.7(5)	44.1(5)
O26	9461.7(16)	4113.6(10)	4904.6(5)	37.0(4)
C35B	8821(13)	5958(5)	3729(4)	51(2)

Atom	X	y	z	$U_{eq}$
C36B	9984(10)	5893(4)	3812(4)	50(2)
C37B	10728(13)	5740(5)	3573(5)	40(2)
C38B	10295(12)	5686(6)	3210(4)	42(2)
C39B	9108(12)	5730(7)	3118(4)	42(2)
N5B	8425(11)	5877(7)	3396(3)	44(2)
N6B	11055(7)	5560(4)	2975(2)	74(2)
C25	16460(2)	2248.9(14)	2930.3(7)	28.6(5)
C26	15516(2)	2409.2(13)	3131.5(7)	27.5(5)
C27	15666(2)	2506.7(13)	3492.7(7)	26.8(5)
C28	16776(2)	2445.5(13)	3658.3(6)	26.8(5)
C29	17709(2)	2304.9(12)	3439.2(6)	23.0(5)
N1	17512.6(17)	2208.2(11)	3092.2(5)	24.6(4)
N2	16971(2)	2518.6(16)	4012.3(6)	50.8(8)
C30B	8029(15)	4073(13)	3249(4)	25(2)
C31B	8904(14)	4048(9)	3502(4)	26(2)
C32B	8702(9)	4180(5)	3846(3)	24.9(17)
C33B	7572(8)	4350(4)	3953(2)	24.4(15)
C34B	6690(11)	4346(6)	3691(3)	20.9(19)
N3B	6940(16)	4214(18)	3352(4)	21(2)
N4B	7356(6)	4512(4)	4296.6(18)	33.6(14)
O28	15468.1(18)	3043.8(12)	4549.6(6)	44.2(5)
O29	17451.0(18)	3204.9(10)	4974.6(5)	35.9(4)
O27	12096(4)	4475(2)	5464.3(10)	43.4(9)
N3A	6786(12)	4202(14)	3337(3)	17.9(16)
N5A	8463(9)	5771(5)	3297(2)	40.1(19)
N4A	7168(7)	4182(4)	4295.1(16)	54.9(18)
N6A	10116(5)	5709(3)	4131.6(13)	54.0(14)
C37A	10711(9)	5570(4)	3527(4)	36.5(17)
C35A	9281(11)	5645(7)	3058(4)	51(2)
C30A	7850(12)	4083(10)	3221(3)	21.6(17)
C38A	9816(7)	5684(3)	3781(2)	35.3(14)
C33A	7430(7)	4120(3)	3939(2)	29.0(14)
C39A	8682(8)	5794(4)	3649(3)	39.3(16)
C34A	6547(10)	4209(5)	3681(3)	23.4(17)
C31A	8759(11)	3980(8)	3464(3)	26.9(19)
C32A	8557(8)	4003(4)	3822(3)	31.6(18)
C36A	10423(10)	5534(5)	3183(3)	45.4(18)

Anisotropic Displacement Parameters ( $\times 10^4$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}].$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	9.80(8)	9.93(8)	15.16(8)	0	0.33(6)	0
Ba2	19.27(7)	12.52(7)	15.73(6)	1.09(4)	-0.56(5)	-1.86(5)
C1	15.2(11)	15.9(10)	19.1(10)	3.7(8)	-1.3(8)	-0.2(8)
C2	13.6(10)	14.0(10)	21.3(10)	-0.2(8)	0.9(8)	-0.1(8)
C3	10.0(10)	15.8(10)	15.3(9)	1.6(8)	-0.5(7)	-0.9(8)
C4	12.5(10)	13.3(9)	19.0(9)	0.4(8)	0.5(8)	-0.5(8)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C5	13.9(10)	12.0(9)	16.9(9)	-2.0(8)	-0.5(8)	-1.0(8)
C6	12.3(10)	14.4(10)	15.8(9)	-2.7(8)	0.2(7)	-1.0(8)
C7	15.7(10)	13.7(10)	19.4(10)	0.8(8)	0.4(8)	-1.4(8)
C8	16.3(11)	13.9(10)	19.5(10)	0.7(8)	-1.1(8)	-1.3(8)
C9	17.0(11)	15.9(10)	19.0(10)	-1.6(8)	1.0(8)	-0.2(8)
C10	19.3(11)	14.3(10)	24.3(10)	-4.4(8)	3.3(9)	-2.0(8)
C11	15.8(11)	17.1(10)	18.4(10)	3.3(8)	-1.8(8)	-2.5(8)
C12	16.9(11)	17.2(10)	24.0(10)	3.4(9)	-3.7(8)	-2.0(8)
Cr1	14.85(17)	13.58(16)	17.00(16)	0.94(13)	-0.44(13)	-1.99(13)
Cr2	11.28(16)	12.21(16)	14.60(15)	0.00(12)	0.28(12)	-2.24(12)
O1	12.6(8)	31.2(9)	20.7(7)	2.9(7)	0.9(6)	-0.2(6)
O2	13.6(7)	23.1(8)	19.8(7)	3.1(6)	-2.0(6)	-3.1(6)
O3	15.3(8)	23.7(8)	19.3(7)	-1.5(6)	-1.2(6)	-0.5(6)
O4	13.5(7)	20.3(8)	19.3(7)	-1.9(6)	0.9(6)	-2.2(6)
O5	13.4(7)	16.4(7)	23.9(8)	-4.0(6)	1.7(6)	-0.4(6)
O6	11.4(7)	18.4(7)	18.1(7)	-3.3(6)	1.1(5)	-3.5(6)
O7	12.0(8)	18.6(8)	32.6(8)	-7.4(7)	2.6(6)	-3.6(6)
O8	13.3(7)	14.8(7)	20.6(7)	-2.5(6)	2.3(6)	-1.6(6)
O9	13.2(7)	15.3(7)	17.0(7)	1.7(6)	-2.3(6)	-2.8(6)
O10	12.0(7)	18.7(8)	27.1(8)	6.0(6)	-1.4(6)	-3.1(6)
O11	12.7(7)	20.0(8)	17.6(7)	2.5(6)	-3.2(6)	-3.8(6)
O30	65(3)	69(3)	186(7)	-86(6)	-76(4)	37(5)
O12	15.9(8)	18.0(7)	20.3(7)	4.5(6)	-1.1(6)	-1.4(6)
O13	19.0(8)	13.2(7)	17.7(7)	1.1(6)	2.6(6)	0.4(6)
O14	38.2(10)	16.2(8)	17.6(7)	2.2(6)	-0.2(7)	5.3(7)
O15	17.5(8)	13.4(7)	15.7(7)	0.9(6)	-1.8(6)	-0.2(6)
O16	34.1(9)	17.9(8)	18.0(7)	-0.7(6)	1.5(7)	7.3(7)
O17	23.2(9)	15.2(8)	30.3(8)	2.7(7)	6.4(7)	1.0(6)
O18	17.4(8)	15.8(7)	23.6(8)	0.6(6)	4.9(6)	-0.6(6)
O19	28.8(9)	16.3(8)	48.5(11)	-6.5(7)	20.1(8)	-3.5(7)
O20	20.9(8)	14.4(7)	21.0(7)	-1.6(6)	2.5(6)	0.4(6)
O21	21.3(8)	18.3(8)	23.4(8)	3.7(6)	-7.8(6)	-5.7(6)
O22	20.9(8)	15.6(7)	19.6(7)	1.6(6)	-3.8(6)	0.1(6)
O23	28.8(9)	14.9(8)	35.5(9)	0.3(7)	-13.2(7)	0.1(7)
O24	21.3(8)	16.3(7)	22.9(8)	2.1(6)	-8.6(6)	-3.9(6)
O25	68.4(15)	40.6(12)	23.4(9)	3.0(8)	4.6(9)	31.0(11)
O26	28.7(10)	30.3(10)	52.2(12)	-9.5(9)	5.5(9)	6.2(8)
C35B	56(4)	22(4)	74(5)	-1(4)	-14(4)	4(4)
C36B	55(4)	21(4)	73(4)	10(4)	-12(3)	-11(3)
C37B	40(3)	14(4)	66(4)	9(4)	-4(3)	-5(3)
C38B	39(4)	12(4)	75(4)	2(3)	7(3)	8(3)
C39B	32(4)	21(3)	74(5)	-7(3)	5(4)	19(3)
N5B	37(3)	23(4)	72(5)	-5(4)	2(4)	13(3)
N6B	60(4)	60(5)	102(6)	4(4)	12(4)	1(4)
C25	23.2(13)	35.1(14)	27.3(12)	-4.0(10)	0.3(10)	8.7(11)
C26	19.4(12)	26.7(12)	36.3(13)	-3.5(10)	1.0(10)	5.1(10)
C27	20.9(12)	26.1(12)	34.0(13)	3.1(10)	10.0(10)	9.1(10)
C28	28.9(13)	27.3(13)	24.3(11)	2.2(10)	3.7(10)	12.8(10)
C29	18.1(11)	22.8(11)	28.0(11)	2.2(9)	0.7(9)	7.2(9)
N1	20.3(10)	27.0(11)	27.0(10)	2.2(8)	7.5(8)	8.1(8)
N2	40.7(15)	86(2)	25.3(11)	-1.9(12)	-0.1(10)	41.0(15)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C30B	16(5)	30(3)	28(4)	-3(3)	4(3)	7(4)
C31B	11(4)	27(4)	39(4)	-2(3)	-11(3)	1(3)
C32B	15(3)	26(4)	33(3)	-3(3)	-13(2)	1(3)
C33B	23(3)	24(4)	26(3)	5(3)	-3(2)	-1(3)
C34B	12(3)	22(4)	30(3)	3(3)	5(2)	-2(3)
N3B	13(4)	24(3)	26(3)	4(3)	-9(3)	1(4)
N4B	30(3)	40(4)	30(3)	-4(3)	-4(2)	7(3)
O28	43.0(12)	47.4(12)	43.0(11)	1.5(10)	11.7(10)	23.0(10)
O29	40.7(11)	34.0(10)	33.4(10)	-10.6(8)	5.9(8)	1.0(9)
O27	54(2)	40(2)	35.1(19)	-4.6(16)	-2.3(17)	3.2(18)
N3A	8(3)	19(2)	26(3)	2(2)	-6(2)	3(3)
N5A	29(3)	23(3)	67(5)	-3(3)	-18(3)	1(3)
N4A	77(4)	64(4)	23(2)	-4(3)	-6(2)	-20(4)
N6A	55(3)	63(3)	43(3)	-3(2)	-6(2)	30(3)
C37A	30(3)	10(3)	69(4)	8(3)	-1(3)	2(3)
C35A	42(4)	33(4)	77(4)	-3(3)	7(3)	10(3)
C30A	12(4)	27(3)	25(3)	3(2)	-8(2)	4(3)
C38A	31(3)	14(3)	60(3)	8(3)	-4(2)	-3(2)
C33A	36(3)	25(3)	25(2)	1(3)	-3(2)	-7(3)
C39A	28(3)	21(3)	68(4)	2(3)	-9(3)	4(2)
C34A	17(3)	24(3)	29(2)	3(2)	-1(2)	-7(3)
C31A	13(4)	31(3)	36(3)	-9(3)	-6(3)	4(3)
C32A	28(3)	25(4)	40(3)	-5(3)	-22(2)	3(3)
C36A	45(3)	20(4)	73(3)	6(3)	30(3)	12(3)

Torsion Angles in  $^{\circ}$ .

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle $^{\circ}$	Atom	Atom	Atom	Atom	Angle $^{\circ}$
C1	C2	O3	Ba1	-2.6(3)	C12	C11	O21	Ba2	169.30(13)
C1	C2	O4	Cr1	2.6(2)	C12	C11	O21	Ba2 <sup>2</sup>	12.0(2)
C2	C1	O1	Ba1	9.1(3)	C12	C11	O22	Cr1 <sup>2</sup>	-2.2(2)
C2	C1	O2	Cr1	2.5(2)	O1	C1	C2	O3	-4.4(3)
C3	C4	O7	Ba1	2.6(2)	O1	C1	C2	O4	176.12(19)
C3	C4	O8	Cr2	-1.2(2)	O1	C1	O2	Cr1	-176.99(18)
C4	C3	O5	Ba1	-0.8(2)	O2	C1	C2	O3	176.09(19)
C4	C3	O6	Cr2	4.0(2)	O2	C1	C2	O4	-3.4(3)
C5	C6	O11	Cr2	6.0(2)	O2	C1	O1	Ba1	-171.39(16)
C5	C6	O12	Ba1 <sup>1</sup>	-9.2(2)	O3	C2	O4	Cr1	-176.91(17)
C6	C5	O9	Cr2	3.9(2)	O4	C2	O3	Ba1	176.79(16)
C6	C5	O10	Ba1 <sup>1</sup>	19.0(2)	O5	C3	C4	O7	-1.3(3)
C7	C8	O15	Cr2	2.1(2)	O5	C3	C4	O8	178.92(19)
C7	C8	O16	Ba2	-0.6(3)	O5	C3	O6	Cr2	-176.82(17)
C8	C7	O13	Cr2	-1.0(2)	O6	C3	C4	O7	177.88(19)
C8	C7	O14	Ba2	2.1(3)	O6	C3	C4	O8	-1.9(3)
C9	C10	O19	Ba2	-14.1(3)	O6	C3	O5	Ba1	-179.86(15)
C9	C10	O20	Cr1 <sup>1</sup>	6.2(2)	O7	C4	O8	Cr2	179.01(18)
C10	C9	O17	Ba2	21.1(3)	O8	C4	O7	Ba1	-177.63(16)
C10	C9	O18	Cr1 <sup>1</sup>	0.0(2)	O9	C5	C6	O11	-6.7(2)
C11	C12	O23	Ba2 <sup>2</sup>	-23.0(3)	O9	C5	C6	O12	174.14(18)
C11	C12	O24	Cr1 <sup>2</sup>	-7.6(2)	O9	C5	O10	Ba1 <sup>1</sup>	-161.62(15)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O10	C5	C6	O11	172.69(18)
O10	C5	C6	O12	-6.4(3)
O10	C5	O9	Cr2	-175.46(17)
O11	C6	O12	Ba1 <sup>1</sup>	171.76(15)
O12	C6	O11	Cr2	-174.92(17)
O13	C7	C8	O15	-0.8(3)
O13	C7	C8	O16	178.8(2)
O13	C7	O14	Ba2	-177.66(16)
O14	C7	C8	O15	179.5(2)
O14	C7	C8	O16	-1.0(3)
O14	C7	O13	Cr2	178.78(18)
O15	C8	O16	Ba2	178.81(16)
O16	C8	O15	Cr2	-177.38(18)
O17	C9	C10	O19	-4.7(3)
O17	C9	C10	O20	174.7(2)
O17	C9	O18	Cr1 <sup>1</sup>	-178.79(19)
O18	C9	C10	O19	176.4(2)
O18	C9	C10	O20	-4.2(3)
O18	C9	O17	Ba2	-160.17(17)
O19	C10	O20	Cr1 <sup>1</sup>	-174.5(2)
O20	C10	O19	Ba2	166.63(18)
O21	C11	C12	O23	7.1(3)
O21	C11	C12	O24	-173.14(19)
O21	C11	O22	Cr1 <sup>2</sup>	177.51(17)
O22	C11	C12	O23	-173.2(2)
O22	C11	C12	O24	6.6(3)
O22	C11	O21	Ba2	-10.3(3)
O22	C11	O21	Ba2 <sup>2</sup>	-167.60(16)
O23	C12	O24	Cr1 <sup>2</sup>	172.21(19)
O24	C12	O23	Ba2 <sup>2</sup>	157.28(17)
C35B	C36B	C37B	C38B	4.1(12)
C36B	C35B	N5B	C39B	-0.1(13)
C36B	C37B	C38B	C39B	-5.9(14)
C36B	C37B	C38B	N6B	177.5(9)
C37B	C38B	C39B	N5B	4.5(14)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C38B	C39B	N5B	C35B	-1.6(15)
N5B	C35B	C36B	C37B	-1.3(10)
N6B	C38B	C39B	N5B	-179.1(10)
C25	C26	C27	C28	0.2(4)
C26	C25	N1	C29	0.9(4)
C26	C27	C28	C29	1.9(4)
C26	C27	C28	N2	-178.3(3)
C27	C28	C29	N1	-2.7(4)
C28	C29	N1	C25	1.3(4)
N1	C25	C26	C27	-1.6(4)
N2	C28	C29	N1	177.6(3)
C30B	C31B	C32B	C33B	-0.2(12)
C31B	C30B	N3B	C34B	2(3)
C31B	C32B	C33B	C34B	2.5(12)
C31B	C32B	C33B	N4B	-177.4(9)
C32B	C33B	C34B	N3B	-3(2)
C33B	C34B	N3B	C30B	1(3)
N3B	C30B	C31B	C32B	-1.9(19)
N4B	C33B	C34B	N3B	177.2(18)
N3A	C30A	C31A	C32A	-0.2(17)
N5A	C35A	C36A	C37A	-1.7(13)
N4A	C33A	C34A	N3A	175.2(14)
N4A	C33A	C32A	C31A	-177.0(9)
N6A	C38A	C39A	N5A	179.0(6)
C37A	C38A	C39A	N5A	1.7(9)
C35A	N5A	C39A	C38A	0.2(9)
C30A	N3A	C34A	C33A	3(3)
C30A	C31A	C32A	C33A	1.1(13)
C38A	C37A	C36A	C35A	3.7(12)
C39A	N5A	C35A	C36A	-0.3(11)
C34A	N3A	C30A	C31A	-2(3)
C34A	C33A	C32A	C31A	0.0(11)
C32A	C33A	C34A	N3A	-1.9(16)
C36A	C37A	C38A	N6A	179.0(7)
C36A	C37A	C38A	C39A	-3.6(10)

-----  
<sup>1</sup>1/2+x,1/2+y,+z; <sup>2</sup>5/2-x,1/2-y,1-z

Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
H30C	9380.24	4252.88	2461.4	163
H30D	10519.23	4245.42	2588.7	163
H25A	10646.36	3433.86	5601.73	66
H25B	11540.7	2968.09	5605.74	66
H26A	9077.67	4575.09	4914.54	55
H26B	8979.49	3753.56	4811.41	55
H35B	8294.11	6060.52	3910.68	61
H36B	10256.12	5961.58	4050.5	60
H37B	11528.01	5666.06	3634.53	48
H39B	8803.78	5663.91	2882.56	51
H5B	7670.1	5921.93	3352.14	53
H6BA	11942.83	5633.64	3015.19	89
H6BB	11014.32	5848.14	2741.79	89
H25	16363.56	2169.1	2681.87	34
H26	14762.74	2452.39	3020.77	33
H27	15013.35	2615.84	3630.53	32
H29	18480.18	2278.56	3538.4	28
H1	18111.98	2111.79	2961.69	30
H2A	17681.97	2477.89	4105.17	61
H2B	16385.85	2606.88	4150.16	61
H30B	8180.81	3993.4	3006.01	30
H31B	9670.93	3935.83	3435.16	31
H32B	9327.13	4158.51	4017.89	30
H34B	5908.38	4437.74	3751.73	25
H3B	6368.4	4218.61	3189.28	25
H4BA	8004.89	4650.44	4420	40
H4BB	6848.18	4864.92	4312.8	40
H28A	15039.62	2685.79	4538.18	66
H28B	14996.03	3378.09	4550.32	66
H29A	16811.18	3236.37	4845.01	54
H29B	17302.82	3411.26	5172.02	54
H27A	12751.05	4247.61	5482.19	65
H27B	12269.33	4904.1	5567.99	65
H3A	6215.69	4279.4	3179.88	22
H5A	7742.24	5842.5	3217.02	48
H4AA	6452.83	4031.91	4330.77	66
H4AB	7665.53	3919.3	4419.17	66
H6AA	9670.59	5513.39	4293.33	65
H6AB	10833.09	5533.42	4185.53	65
H37A	11501.97	5519.58	3606.51	44
H35A	9084.96	5631.51	2810.81	61
H30A	7980.25	4069.32	2973.59	26
H39A	8072.15	5883.9	3806.86	47
H34A	5767.31	4275.69	3749.53	28
H32A	9185.33	3940.09	3989.97	38
H36A	11007.66	5431.96	3019.07	54

Atomic Occupancies for all atoms that are not fully occupied.

<b>Atom</b>	<b>Occupancy</b>	<b>Atom</b>	<b>Occupancy</b>
O30	0.5	O27	0.55
H30C	0.5	H27A	0.55
H30D	0.5	H27B	0.55
C35B	0.45	N3A	0.55
H35B	0.45	H3A	0.55
C36B	0.45	N5A	0.55
H36B	0.45	H5A	0.55
C37B	0.45	N4A	0.55
H37B	0.45	H4AA	0.55
C38B	0.45	H4AB	0.55
C39B	0.45	N6A	0.55
H39B	0.45	H6AA	0.55
N5B	0.45	H6AB	0.55
H5B	0.45	C37A	0.55
N6B	0.45	H37A	0.55
H6BA	0.45	C35A	0.55
H6BB	0.45	H35A	0.55
C30B	0.45	C30A	0.55
H30B	0.45	H30A	0.55
C31B	0.45	C38A	0.55
H31B	0.45	C33A	0.55
C32B	0.45	C39A	0.55
H32B	0.45	H39A	0.55
C33B	0.45	C34A	0.55
C34B	0.45	H34A	0.55
H34B	0.45	C31A	0.55
N3B	0.45	H31A	0.55
H3B	0.45	C32A	0.55
N4B	0.45	H32A	0.55
H4BA	0.45	C36A	0.55
H4BB	0.45	H36A	0.55

## Annexe 4 : Autres données cristallographiques du composé 4

Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ba1	10000	706.6(2)	2500	12.16(5)
Ba2	11699.4(2)	3615.0(2)	4825.0(2)	16.74(5)
C1	10414(2)	806.7(13)	3485.5(7)	17.7(5)
C2	9060(2)	775.2(13)	3437.0(7)	17.2(5)
C3	11873(2)	2099.1(13)	2829.1(7)	14.8(5)
C4	10668(2)	2340.4(13)	2959.3(7)	16.5(5)
C5	14038(2)	4178.0(13)	2962.8(7)	15.7(5)
C6	12939(2)	4366.0(13)	2733.1(7)	16.1(5)
C7	12397(2)	3102.0(13)	3940.7(7)	17.7(5)
C8	11792(2)	3814.1(13)	3883.0(7)	18.3(5)
C9	13931(2)	4707.3(14)	4491.1(7)	18.5(5)
C10	12981(2)	5231.6(14)	4589.7(7)	20.3(6)
C11	14194(2)	3136.7(14)	5382.1(7)	18.2(5)
C12	15089(2)	2684.4(14)	5594.6(7)	19.3(5)
Fe1	9550.6(3)	953.7(2)	4164.6(2)	16.35(8)
Fe2	12281.8(3)	3328.5(2)	3209.2(2)	13.97(8)
O1	11018.2(15)	746.2(10)	3225.9(5)	23.4(4)
O2	10787.4(15)	891.9(10)	3805.5(5)	20.7(4)
O3	8601.3(15)	708.9(10)	3142.7(5)	21.7(4)
O4	8541.1(15)	828.9(10)	3732.1(5)	19.5(4)
O5	11960.6(15)	1567.4(10)	2655.9(5)	19.8(4)
O6	12711.8(14)	2508.5(9)	2918.4(5)	17.3(4)
O7	9803.2(15)	1984.7(10)	2892.1(5)	23.9(4)
O8	10693.2(14)	2910.2(9)	3128.5(5)	16.9(4)
O9	13892.1(15)	3725.9(9)	3200.0(5)	16.5(4)
O10	14968.8(15)	4467.6(10)	2904.2(5)	22.6(4)
O11	12047.9(15)	3989.8(10)	2802.4(5)	18.6(4)
O30	9952(13)	4538(3)	2533(5)	121(5)
O12	12960.7(15)	4820.0(9)	2509.2(5)	18.8(4)
O13	12721.6(15)	2813.3(9)	3658.3(5)	17.7(4)
O14	12522.3(18)	2870.9(10)	4244.5(5)	25.4(4)
O15	11672.2(15)	3995.7(9)	3558.5(5)	17.1(4)
O16	11471.0(18)	4142.7(10)	4139.9(5)	25.2(4)
O17	13861.1(17)	4111.7(10)	4600.1(5)	24.1(4)
O18	14731.1(15)	4950.5(9)	4299.3(5)	20.7(4)
O19	12160.4(18)	5045.5(10)	4763.9(6)	32.3(5)
O20	13156.4(16)	5845.9(9)	4475.1(5)	20.7(4)
O21	13520.7(16)	2867.6(10)	5162.0(5)	21.7(4)
O22	14234.4(16)	3779.0(9)	5460.4(5)	20.1(4)
O23	15163.3(18)	2066.3(10)	5532.2(6)	27.3(4)
O24	15704.6(16)	3021.5(9)	5826.5(5)	20.7(4)
O25	10917(2)	3087.4(12)	5478.1(6)	43.9(6)
O26	9469(2)	4108.2(12)	4918.4(7)	42.1(6)
C35B	8795(18)	5960(9)	3739(5)	49(3)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
C36B	9977(16)	5916(7)	3811(5)	47(3)
C37B	10704(17)	5777(8)	3571(6)	41(3)
C38B	10276(18)	5705(9)	3206(6)	41(2)
C39B	9086(18)	5736(11)	3126(6)	40(3)
N5B	8416(16)	5869(11)	3401(5)	44(3)
N6B	11053(8)	5586(5)	2971(3)	52(2)
C25	16496(3)	2263.0(17)	2925.3(8)	30.1(7)
C26	15539(2)	2418.6(16)	3119.6(8)	28.8(7)
C27	15665(2)	2510.2(15)	3480.9(8)	26.3(6)
C28	16757(2)	2452.2(15)	3653.1(8)	26.0(6)
C29	17706(2)	2314.4(14)	3442.3(7)	22.8(6)
N1	17542(2)	2223.6(13)	3095.4(6)	24.8(5)
N2	16919(3)	2515.9(17)	4007.2(7)	46.5(8)
C30B	8043(18)	4064(13)	3262(5)	26(2)
C31B	8900(18)	4046(11)	3517(5)	30(2)
C32B	8676(15)	4186(9)	3862(5)	34(2)
C33B	7537(14)	4348(7)	3954(4)	31(2)
C34B	6667(17)	4334(10)	3687(5)	26(2)
N3B	6954(18)	4200(20)	3352(5)	26(2)
N4B	7348(10)	4514(5)	4298(3)	35(2)
O28	15488(2)	3078.6(14)	4558.4(8)	48.8(7)
O29	17448(2)	3201.9(13)	4985.8(7)	41.7(6)
O27	12082(4)	4459(2)	5470.1(10)	47.8(9)
N3A	6781(8)	4214(10)	3350(3)	23.0(13)
N5A	8437(8)	5780(5)	3307(2)	42.2(18)
N4A	7278(9)	4177(4)	4298.0(17)	72(2)
N6A	10127(5)	5749(3)	4127.4(15)	65.1(16)
C37A	10703(8)	5609(4)	3522(3)	37.3(16)
C35A	9236(10)	5663(6)	3061(3)	49.0(19)
C30A	7826(7)	4108(6)	3221(2)	24.0(15)
C38A	9825(7)	5716(4)	3780(3)	41.8(16)
C33A	7496(8)	4129(3)	3941.8(19)	35.8(15)
C39A	8687(8)	5814(4)	3656(2)	42.5(17)
C34A	6582(9)	4218(5)	3693(3)	28.7(16)
C31A	8757(8)	4012(6)	3453(2)	30.3(17)
C32A	8606(8)	4026(4)	3813(2)	34.0(16)
C36A	10391(9)	5575(5)	3182(3)	43.8(17)

Anisotropic Displacement Parameters ( $\times 10^4$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2[h^2a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}].$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	9.61(9)	13.34(10)	13.56(10)	0	0.75(7)	0
Ba2	19.18(8)	16.23(8)	14.82(8)	0.55(6)	0.74(6)	-1.46(6)
C1	15.1(12)	20.4(13)	17.3(13)	1.5(10)	-1.8(10)	-0.2(10)
C2	15.2(12)	19.1(13)	17.4(13)	-0.1(10)	1.2(10)	-1.4(10)
C3	11.3(11)	17.7(12)	15.2(12)	0.2(10)	0.8(9)	-2.1(9)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C4	11.8(11)	19.5(13)	18.4(13)	-1.1(10)	1.4(9)	0.1(10)
C5	14.1(12)	15.4(12)	17.6(13)	-1.8(10)	-1.2(10)	-1.0(9)
C6	14.2(12)	17.9(12)	16.2(13)	-1.3(10)	-0.8(9)	-0.8(10)
C7	17.4(12)	15.7(12)	20.1(13)	0.5(10)	1.1(10)	-1.7(10)
C8	17.7(12)	18.7(13)	18.5(13)	-0.6(10)	1.4(10)	-1.1(10)
C9	19.4(13)	19.6(13)	16.6(13)	-0.8(10)	0.0(10)	-0.6(10)
C10	20.5(13)	18.3(13)	22.4(14)	-4.6(11)	5.5(11)	-1.3(10)
C11	16.8(12)	21.9(13)	16.1(13)	2.2(10)	1.6(10)	-1.9(10)
C12	17.3(12)	20.7(13)	19.7(13)	0.9(11)	-2.7(10)	-2.5(10)
Fe1	15.75(18)	17.19(18)	16.15(19)	0.69(14)	0.88(14)	-1.42(14)
Fe2	11.34(16)	16.33(18)	14.25(18)	-0.39(14)	0.42(13)	-1.92(13)
O1	12.9(9)	37.9(11)	19.4(10)	2.1(8)	2.2(7)	0.9(8)
O2	14.8(9)	28.9(10)	18.3(10)	1.7(8)	-0.6(7)	-1.2(8)
O3	14.4(9)	32.9(11)	17.8(10)	-3.3(8)	-1.1(7)	-1.8(8)
O4	13.0(8)	26.9(10)	18.5(9)	-3.3(8)	1.4(7)	-2.8(7)
O5	13.5(9)	21.0(9)	25.2(10)	-5.4(8)	3.8(7)	-1.7(7)
O6	10.4(8)	21.3(9)	20.2(9)	-4.0(7)	1.8(7)	-2.6(7)
O7	10.0(8)	23.9(10)	38.2(12)	-11.6(9)	5.9(8)	-4.0(7)
O8	12.1(8)	17.4(9)	21.3(9)	-4.5(7)	2.7(7)	-1.7(7)
O9	12.6(8)	19.1(9)	17.7(9)	4.2(7)	-2.4(7)	-2.8(7)
O10	11.9(9)	26.1(10)	29.4(11)	10.7(8)	-3.7(8)	-3.8(7)
O11	13.2(8)	23.4(10)	18.9(9)	5.0(8)	-2.9(7)	-5.1(7)
O30	71(5)	77(4)	207(11)	-100(8)	-96(6)	55(6)
O12	15.7(9)	21.3(9)	19.3(9)	4.5(8)	-1.2(7)	-2.9(7)
O13	18.9(9)	17.2(9)	17.1(9)	0.1(7)	2.3(7)	0.9(7)
O14	40.9(12)	20.3(10)	15.1(10)	4.2(8)	1.0(8)	6.7(9)
O15	19.0(9)	17.4(9)	14.8(9)	0.1(7)	-1.4(7)	2.2(7)
O16	34.1(11)	24.2(10)	17.3(10)	-0.6(8)	1.7(8)	7.4(9)
O17	22.7(10)	19.2(10)	30.8(11)	4.0(8)	5.8(8)	1.2(8)
O18	18.1(9)	19.1(9)	25.2(10)	1.3(8)	6.2(8)	0.6(7)
O19	29.6(11)	19.6(10)	49.3(14)	-4.4(9)	21.9(10)	-3.1(9)
O20	21.0(9)	18.2(9)	23.2(10)	-1.0(8)	4.8(8)	1.2(8)
O21	20.9(9)	22.5(10)	21.0(10)	3.7(8)	-7.3(8)	-5.2(8)
O22	22.2(9)	18.5(9)	19.3(10)	1.7(8)	-4.0(7)	1.7(8)
O23	28.8(11)	19.2(10)	32.8(12)	-2.9(9)	-11.2(9)	1.0(8)
O24	21.5(9)	18.5(9)	21.6(10)	1.5(8)	-7.2(8)	-1.6(8)
O25	63.7(17)	43.9(14)	24.4(12)	4.6(10)	6.5(11)	30.2(13)
O26	31.0(12)	37.5(13)	58.3(17)	-14.0(12)	7.8(11)	6.7(10)
C35B	49(5)	35(6)	62(6)	3(5)	-10(5)	5(5)
C36B	47(4)	31(5)	62(5)	9(5)	-11(4)	-6(4)
C37B	36(4)	24(5)	62(5)	5(5)	-4(4)	-5(4)
C38B	34(4)	24(5)	65(5)	3(4)	3(4)	5(4)
C39B	30(4)	29(4)	62(5)	-2(4)	3(4)	17(4)
N5B	33(4)	34(5)	64(6)	0(5)	1(4)	12(4)
N6B	34(5)	47(5)	75(7)	-10(5)	7(5)	1(4)
C25	25.3(15)	40.5(18)	24.6(15)	-5.1(13)	1.5(12)	9.7(13)
C26	18.6(14)	34.4(16)	33.4(17)	-3.3(13)	0.9(12)	5.5(12)
C27	19.1(13)	28.4(15)	32.2(16)	5.0(12)	10.1(12)	7.7(11)
C28	23.7(14)	29.3(15)	25.3(15)	3.8(12)	4.2(12)	11.1(12)
C29	19.4(13)	25.1(14)	23.9(15)	3.5(11)	0.9(11)	7.5(11)
N1	17.9(11)	30.6(13)	26.3(13)	2.4(10)	7.1(10)	6.5(10)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N2	36.8(16)	82(2)	21.0(14)	1.7(14)	3.0(12)	34.2(16)
C30B	19(5)	31(4)	28(4)	-4(4)	1(4)	10(4)
C31B	17(4)	36(4)	35(5)	-4(4)	-13(4)	11(4)
C32B	27(4)	37(5)	36(4)	-2(4)	-11(4)	3(4)
C33B	31(4)	32(5)	29(4)	4(4)	-1(3)	2(4)
C34B	18(4)	28(5)	31(4)	6(4)	2(3)	0(4)
N3B	18(5)	30(4)	30(4)	2(3)	-10(4)	1(4)
N4B	38(5)	34(5)	34(5)	2(5)	3(4)	15(5)
O28	44.0(14)	51.9(15)	51.7(16)	8.3(14)	18.6(13)	24.4(13)
O29	41.5(14)	41.5(14)	42.7(14)	-12.6(12)	10.4(11)	2.3(11)
O27	49(2)	56(2)	38(2)	-8.6(19)	0.1(18)	4.3(19)
N3A	11(3)	25(2)	32(2)	2.2(19)	-6(2)	3(3)
N5A	28(2)	32(3)	65(5)	1(3)	-15(3)	1(2)
N4A	106(5)	83(5)	26(3)	-4(4)	0(3)	-33(5)
N6A	56(3)	82(4)	56(3)	-7(3)	-10(3)	31(3)
C37A	27(2)	19(3)	65(4)	10(3)	0(2)	0(2)
C35A	38(3)	38(4)	71(4)	-1(3)	1(3)	7(3)
C30A	15(4)	29(3)	27(3)	4(2)	-4(2)	7(2)
C38A	36(3)	33(4)	56(3)	8(3)	-7(3)	-3(3)
C33A	45(3)	37(4)	25(2)	2(3)	-2(2)	-8(3)
C39A	32(3)	34(4)	60(5)	1(3)	-8(3)	7(3)
C34A	21(3)	33(4)	32(2)	0(2)	6(2)	-7(2)
C31A	17(3)	38(3)	35(3)	-7(3)	-8(3)	5(2)
C32A	29(2)	38(4)	34(3)	-5(3)	-20(2)	9(3)
C36A	37(3)	31(4)	64(3)	8(3)	14(3)	9(3)

Torsion Angles in  $^{\circ}$ .

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle $^{\circ}$	Atom	Atom	Atom	Atom	Angle $^{\circ}$
C1	C2	O3	Ba1	-4.5(3)	C11	C12	O23	Ba2 <sup>2</sup>	-19.6(3)
C1	C2	O4	Fe1	1.1(3)	C11	C12	O24	Fe1 <sup>2</sup>	-4.2(3)
C2	C1	O1	Ba1	7.4(3)	C12	C11	O21	Ba2	172.50(15)
C2	C1	O2	Fe1	0.6(3)	C12	C11	O21	Ba2 <sup>2</sup>	14.0(3)
C3	C4	O7	Ba1	0.4(3)	C12	C11	O22	Fe1 <sup>2</sup>	0.4(3)
C3	C4	O8	Fe2	-3.2(3)	O1	C1	C2	O3	-1.9(4)
C4	C3	O5	Ba1	-2.4(3)	O1	C1	C2	O4	178.4(2)
C4	C3	O6	Fe2	1.6(3)	O1	C1	O2	Fe1	-178.9(2)
C5	C6	O11	Fe2	4.8(3)	O2	C1	C2	O3	178.6(2)
C5	C6	O12	Ba1 <sup>1</sup>	-10.7(3)	O2	C1	C2	O4	-1.2(3)
C6	C5	O9	Fe2	2.5(3)	O2	C1	O1	Ba1	-173.12(19)
C6	C5	O10	Ba1 <sup>1</sup>	17.1(3)	O3	C2	O4	Fe1	-178.6(2)
C7	C8	O15	Fe2	0.1(3)	O4	C2	O3	Ba1	175.2(2)
C7	C8	O16	Ba2	-3.1(3)	O5	C3	C4	O7	1.3(4)
C8	C7	O13	Fe2	-3.4(3)	O5	C3	C4	O8	-178.3(2)
C8	C7	O14	Ba2	0.7(3)	O5	C3	O6	Fe2	-179.1(2)
C9	C10	O19	Ba2	-16.1(3)	O6	C3	C4	O7	-179.3(2)
C9	C10	O20	Fe1 <sup>1</sup>	4.6(3)	O6	C3	C4	O8	1.1(3)
C10	C9	O17	Ba2	19.5(3)	O6	C3	O5	Ba1	178.35(18)
C10	C9	O18	Fe1 <sup>1</sup>	-1.0(3)	O7	C4	O8	Fe2	177.2(2)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O8	C4	O7	Ba1	179.9(2)
O9	C5	C6	O11	-4.9(3)
O9	C5	C6	O12	176.1(2)
O9	C5	O10	Ba1 <sup>1</sup>	-163.08(19)
O10	C5	C6	O11	174.9(2)
O10	C5	C6	O12	-4.1(4)
O10	C5	O9	Fe2	-177.3(2)
O11	C6	O12	Ba1 <sup>1</sup>	170.54(19)
O12	C6	O11	Fe2	-176.3(2)
O13	C7	C8	O15	2.3(3)
O13	C7	C8	O16	-178.2(2)
O13	C7	O14	Ba2	-179.44(19)
O14	C7	C8	O15	-177.9(2)
O14	C7	C8	O16	1.6(4)
O14	C7	O13	Fe2	176.8(2)
O15	C8	O16	Ba2	176.31(19)
O16	C8	O15	Fe2	-179.4(2)
O17	C9	C10	O19	-2.2(4)
O17	C9	C10	O20	177.4(3)
O17	C9	O18	Fe1 <sup>1</sup>	179.2(2)
O18	C9	C10	O19	178.0(3)
O18	C9	C10	O20	-2.4(4)
O18	C9	O17	Ba2	-160.7(2)
O19	C10	O20	Fe1 <sup>1</sup>	-175.9(2)
O20	C10	O19	Ba2	164.3(2)
O21	C11	C12	O23	3.4(4)
O21	C11	C12	O24	-177.1(2)
O21	C11	O22	Fe1 <sup>2</sup>	180.0(2)
O22	C11	C12	O23	-177.0(2)
O22	C11	C12	O24	2.5(3)
O22	C11	O21	Ba2	-7.0(3)
O22	C11	O21	Ba2 <sup>2</sup>	-165.54(19)
O23	C12	O24	Fe1 <sup>2</sup>	175.3(2)
O24	C12	O23	Ba2 <sup>2</sup>	160.9(2)
C35B	C36B	C37B	C38B	3.8(16)
C36B	C35B	N5B	C39B	0.1(18)
C36B	C37B	C38B	C39B	-5(2)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C36B	C37B	C38B	N6B	177.9(12)
C37B	C38B	C39B	N5B	3(2)
C38B	C39B	N5B	C35B	-1(2)
N5B	C35B	C36B	C37B	-1.6(13)
N6B	C38B	C39B	N5B	-179.6(14)
C25	C26	C27	C28	0.5(5)
C26	C25	N1	C29	1.2(5)
C26	C27	C28	C29	1.4(4)
C26	C27	C28	N2	-177.9(3)
C27	C28	C29	N1	-2.1(4)
C28	C29	N1	C25	0.8(4)
N1	C25	C26	C27	-1.8(5)
N2	C28	C29	N1	177.3(3)
C30B	C31B	C32B	C33B	0.4(14)
C31B	C30B	N3B	C34B	2(4)
C31B	C32B	C33B	C34B	2.2(19)
C31B	C32B	C33B	N4B	-177.3(12)
C32B	C33B	C34B	N3B	-3(3)
C33B	C34B	N3B	C30B	1(4)
N3B	C30B	C31B	C32B	-2(2)
N4B	C33B	C34B	N3B	177(2)
N3A	C30A	C31A	C32A	0.0(12)
N5A	C35A	C36A	C37A	-0.6(12)
N4A	C33A	C34A	N3A	176.2(12)
N4A	C33A	C32A	C31A	-177.4(7)
N6A	C38A	C39A	N5A	179.5(7)
C37A	C38A	C39A	N5A	2.7(9)
C35A	N5A	C39A	C38A	-1.0(9)
C30A	N3A	C34A	C33A	2(2)
C30A	C31A	C32A	C33A	0.9(10)
C38A	C37A	C36A	C35A	2.3(11)
C39A	N5A	C35A	C36A	-0.1(10)
C34A	N3A	C30A	C31A	-1.5(19)
C34A	C33A	C32A	C31A	-0.4(10)
C32A	C33A	C34A	N3A	-1.0(14)
C36A	C37A	C38A	N6A	179.8(7)
C36A	C37A	C38A	C39A	-3.3(9)

-----  
<sup>1</sup>1/2+x,1/2+y,+z; <sup>2</sup>5/2-x,1/2-y,1-z

Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

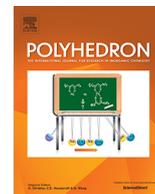
Atom	x	y	z	$U_{eq}$
H30C	9440.79	4271.82	2426.08	181
H30D	10525.64	4263.71	2593.64	181
H25A	10607.3	3403.65	5602.99	66
H25B	11489.6	2931.98	5604.07	66
H26A	9094.31	4521.56	4930.93	63
H26B	9009.4	3752.68	4819.49	63
H35B	8268.04	6052.03	3920.48	59
H36B	10263.85	5990.46	4047.63	56
H37B	11509.41	5722.64	3631.94	49
H39B	8768.58	5668.39	2892.48	49
H5B	7660.85	5898.79	3356.53	53
H6BA	10872.99	5201.55	2819.02	62
H6BB	11845.22	5484.06	3056.84	62
H25	16417.63	2185.37	2677.06	36
H26	14793.51	2462.78	3004.3	35
H27	15001.93	2613.71	3613.95	32
H29	18468.8	2285.9	3547.67	27
H1	18152.72	2132.51	2969.9	30
H2A	16321.23	2597.65	4139.98	56
H2B	17622.48	2475.79	4105.61	56
H30B	8213.4	3983.19	3020.74	31
H31B	9671.56	3933.55	3455.06	36
H32B	9287.12	4174.84	4038.38	40
H34B	5879.07	4420.78	3740.08	31
H3B	6398.41	4194.32	3184.74	31
H4BA	7999.94	4633.49	4423.89	42
H4BB	6866.96	4878.52	4311.69	42
H28A	15071.63	2720.94	4587.12	73
H28B	15020.73	3413.24	4575.91	73
H29A	16759.24	3329.29	4907.4	63
H29B	17475.08	3311.2	5209.19	63
H27A	12798.34	4318.38	5458.35	72
H27B	12093.78	4849.2	5587.74	72
H3A	6190.01	4285.31	3198.97	28
H5A	7707.51	5837.11	3232.83	51
H4AA	6530.99	4088.05	4327.23	86
H4AB	7699.27	3866.48	4418.63	86
H6AA	9685.44	5549.59	4286.92	78
H6AB	10847.65	5579.04	4180.92	78
H37A	11498.34	5563.48	3596.53	45
H35A	9021.46	5641.38	2815.95	59
H30A	7924.34	4098.98	2972.69	29
H39A	8090.18	5905.77	3816.7	51
H34A	5812.35	4282.57	3770.3	34
H31A	9510.34	3936.3	3364.82	36
H32A	9255.69	3966.13	3973.77	41
H36A	10969.39	5487.37	3014.14	53

Atomic Occupancies for all atoms that are not fully occupied.

<u>Atom</u>	<u>Occupancy</u>	<u>Atom</u>	<u>Occupancy</u>
O30	0.5	O27	0.6667
H30C	0.5	H27A	0.6667
H30D	0.5	H27B	0.6667
C35B	0.3333	N3A	0.6667
H35B	0.3333	H3A	0.6667
C36B	0.3333	N5A	0.6667
H36B	0.3333	H5A	0.6667
C37B	0.3333	N4A	0.6667
H37B	0.3333	H4AA	0.6667
C38B	0.3333	H4AB	0.6667
C39B	0.3333	N6A	0.6667
H39B	0.3333	H6AA	0.6667
N5B	0.3333	H6AB	0.6667
H5B	0.3333	C37A	0.6667
N6B	0.3333	H37A	0.6667
H6BA	0.3333	C35A	0.6667
H6BB	0.3333	H35A	0.6667
C30B	0.3333	C30A	0.6667
H30B	0.3333	H30A	0.6667
C31B	0.3333	C38A	0.6667
H31B	0.3333	C33A	0.6667
C32B	0.3333	C39A	0.6667
H32B	0.3333	H39A	0.6667
C33B	0.3333	C34A	0.6667
C34B	0.3333	H34A	0.6667
H34B	0.3333	C31A	0.6667
N3B	0.3333	H31A	0.6667
H3B	0.3333	C32A	0.6667
N4B	0.3333	H32A	0.6667
H4BA	0.3333	C36A	0.6667
H4BB	0.3333	H36A	0.6667

**Publications issues  
de la thèse**

**Publication n° 1**



# Two isostructural oxalato-bridged dimetallic heptanuclear $[\text{Ba}_3^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{III}}]$ complexes (M = Cr; Fe) associated with 3-aminopyridinium cations: Synthesis, crystal structure and magnetic properties

Coustel M.N. Choubou<sup>a</sup>, Bridget N. Ndosiri<sup>a</sup>, Hervé Vezin<sup>b</sup>, Claire Minaud<sup>c</sup>, James B. Orton<sup>d</sup>, Simon J. Coles<sup>d</sup>, Justin Nenwa<sup>a,\*</sup>

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

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

<sup>c</sup>Université de Lille, Institut Chevreul CNRS FR2638, 59655 Villeneuve d'Ascq, Lille, France

<sup>d</sup>School of Chemistry, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 September 2020

Accepted 27 October 2020

Available online 3 November 2020

### Keywords:

Chromium(III)

Iron(III)

Oxalato(2-)

Heterometallic complexes

Magnetic properties

## ABSTRACT

Two heterometallic heptanuclear oxalato-bridged  $[\text{Ba}_3^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{III}}]$  complexes,  $(\text{Org-H})_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $(\text{Org-H})_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (Org-H =  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$ : 3-aminopyridinium cation), have been synthesized through an ion-exchange reaction strategy by combining  $[\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (M = Cr; Fe) with  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$  in a 1:3 M ratio. They have been characterized by elemental and thermal analyses, IR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction and variable temperature magnetic susceptibility measurements. The hybrid salts **1** and **2** are isostructural and they crystallize in the monoclinic space group C2/c. Their structures consist of  $[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]^{6-}$  dimetallic heptanuclear units (M = Cr, Fe), six 3-aminopyridinium cations and five crystallization water molecules. The *d*-metal atom is located in a distorted (2 + 2 + 2) octahedral environment of six O atoms from three chelating oxalato(2-) ligands. In the crystal, intermolecular N-H...O and O-H...O hydrogen bonds link the anions and 3-aminopyridinium cations and lattice water molecules into a three-dimensional framework. In addition,  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions [centroid-centroid distances of 3.680 to 3.938 Å] between the pyridine rings contribute to the stabilization of the framework. The magnetic properties of the two salts have been investigated and they revealed weak antiferromagnetic coupling between *d*-metal atoms.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Over the last decades, organic-inorganic salts composed of cationic organic and anionic inorganic units, have been the subject of intensive investigation owing to their intriguing aesthetic structures and their numerous potential applications as functional materials [1–6]. In this context, the well-documented tris(oxalato)metalate(III) ion,  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , plays a paramount role, based on its remarkable nature as a versatile chiral and paramagnetic building unit and efficient metalloligand (or auxiliary ligand) that can mediate electronic effects between paramagnetic centres [7]. The oxalato-bridged complexes have attracted considerable attention because of their rich structural diversity and special relevance in molecular magnetism over the last few decades [8,9]. Tris(oxalato)metalate(III) hybrid salts can be prepared following

a number of strategies either from a one-pot reaction [10] or by a salt metathesis-type reaction [11]. This latter approach can formally generate the desired oxalatometalate(III) salt if appropriate starting salts along with their molar ratios are chosen. The salts  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (M = Cr [12]; Fe [13]) have proven to be efficient precursors for the formation a series of monometallic tris(oxalato)metalate(III) hybrid salts,  $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Org-H<sup>+</sup> = protonated pyridine molecule), exhibiting interesting structural architectures and antiferromagnetic interactions [14].

With respect to the very large number of homometallic oxalatometalate(III) salts, the heterometal oxalato-bridged complexes have been much less explored, given the difficulty in controlling the resulting heterometallic arrays. Therefore, our interest in this field is a fundamental requirement for gaining some insight into the structural features and the magnetic trend associated with heteropolynuclear oxalato-bridged complexes containing pyridinium derivatives as counter cations. Specifically, the

\* Corresponding author.

E-mail address: [jnenwa@yahoo.fr](mailto:jnenwa@yahoo.fr) (J. Nenwa).

ultimate goal of this research is to synthesise heteropolynuclear oxalato-bridged hybrid salts with a high amount of monocations compensating the charge of the heteropolynuclear anionic framework. These salts might further be used as precursors for the development of novel systems in which organic cations are replaced by small inorganic charged species such as hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) cations. Materials of this type, no doubt, could be well-adapted models in the exploration of the concept of one-dimensional proton conducting solids [15,16]. As a first example of hybrid salts with a great amount of pyridinium derivatives as counter cations, we report here the synthesis, crystal structure and magnetic properties of two new heterometallic heptanuclear oxalato-bridged  $[\text{Ba}_3\text{M}^{\text{III}}]$  complexes,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5.1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**2**) ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$ : 3-aminopyridinium cation).

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Salts  $\text{BaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  were purchased from Aldrich. 3-aminopyridine and oxalate acid were purchased from Prolabo. All chemicals were of reagent grade and used as received. The precursor salts  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cr}; \text{Fe}$ ) were synthesized based on a literature method [12,13].

### 2.2. Syntheses of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5.1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

3-Aminopyridine (0.28 g, 3 mmol) was added to a stirred colourless solution of oxalic acid (0.19 g, 1.5 mmol) in 30 mL of distilled water, affording a brown mixture. This mixture was stirred and heated at 50 °C for 1 h. Then a freshly prepared barium-oxalatochromate(III) salt  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.260 g, 0.5 mmol) was added to the mixture and stirred for 30 min. The resulting purple mixture was filtered and the filtrate allowed to stand for two weeks at room temperature (25 °C), to afford purplish plate-shaped crystals. Crystals of **1** were collected via filtration, washed with a small amount of water, and subsequently air-dried (0.1.07 g, yield based on Ba: 85%). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{54}\text{H}_{62.2}\text{Ba}_3\text{Cr}_4\text{N}_{12}\text{O}_{58.1}$ : C, 26.68; H, 2.56; N, 6.92. *Found:* C, 26.75; H, 2.47; N, 7.20%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3349(w), 3225(w), 3071(w), 1636(s), 1399(s), 1262(s), 796(s), 539(s), 475(s), and 411(s).

### 2.3. Synthesis of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Compound **2** was obtained by employing a similar procedure as that for compound **1**, except that  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was replaced by  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.27 g, 0.5 mmol). After two weeks, brown block-shaped crystals of **2** were obtained (1.02 g, yield based on Ba: 80%). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{54}\text{H}_{62.67}\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{N}_{12}\text{O}_{58.33}$ : C, 26.46; H, 2.56; N, 6.86. *Found:* C, 26.22; H, 2.59; N, 7.07%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3349(w), 3222(w), 3071(w), 1638(s), 1397(s), 1264(s), 787(s), 524(s), and 483(s).

### 2.4. Physical techniques

Elemental analyses (carbon, hydrogen, and nitrogen) were performed using a Perkin-Elmer 240C analyzer. Infrared spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) of the solid sample were recorded on a Perkin-Elmer 2000 FT-IR spectrometer with KBr as medium. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyser. The powdered sample (ca. 20 mg) was heated in air from 25 to 700 °C at a scan rate of 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . The EPR experiments performed using a Bruker ELEXYS E500 operating at

9 GHz, recorded at room temperature with a microwave power of 0.3 mW and an amplitude modulation of 3G. The magnetic susceptibilities measured on a Quantum Design MPMS-XL5R SQUID under an applied magnetic field of 0.1 T in the temperature range 300–2 K; susceptibilities corrected for the diamagnetism of the constituent atoms using Pascal's constant [17].

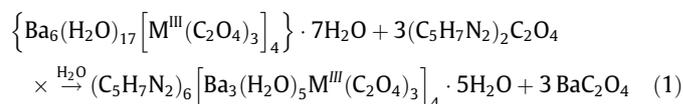
### 2.5. X-ray crystallography

Diffraction data for the two complexes were collected on a Rigaku FRE + diffractometer with Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71075\text{ \AA}$ ) at 100(2) K. The total number of runs and images were based on the strategy calculation from the program CrysAlis-Pro (version 1.171.40.47a) [18]. The structures were solved with the SHELXT program [19] using the intrinsic phasing solution method. The model was refined with SHELXL-2018/3 [20] using least squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All water molecules have been modelled and refined as rigid bodies with idealised geometries. The positions of all N–H and C–H hydrogen atoms were calculated and refined using riding models. The material used for publication was prepared with Olex2 [21]. Crystallographic data and structure refinements for compounds **1–2** are listed in Table 1. Selected bond distances and angles are summarized in Table 2.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Syntheses and general characterization

The compounds  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5.1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**2**) were obtained via stepwise assembly reactions. The first reaction is the protonation of the pyridine derivative,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ , using an aqueous solution of oxalic acid ( $\text{Ph} \approx 3\text{--}4$ ), to form in situ the precursor salt  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+ = 3\text{-aminopyridinium cation}$ ). A subsequent reaction of  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cr}; \text{Fe}$ ) with  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$  in a 1:3 M ratio lead to the formation of two isostructural  $[\text{Ba}_3\text{M}^{\text{III}}]$  complexes ( $\text{M} = \text{Cr}; \text{Fe}$ ) combined with 3-aminopyridinium cation as rationalized by Eq. (1):



The metathesis reaction (Eq. (1)), which leads to precipitation of  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ , ensures the presence of only two types of ionic species ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$  and  $[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4^-$ ) in the filtrate and allows the formation of high purity compounds. Crystals suitable for X-ray diffraction, were grown by slow evaporation of the solvent. It is worth mentioning that in a previous study, reaction of  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  and  $\text{Fe}$ ) with  $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{Org-H} = \text{pyridinium derivative}$ ) in a 1:6 M ratio in water rather afforded monometallic hybrid salts of general formula  $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  [11,14]. These reactions have been proven to be sensitive to the nature of the starting materials, the acid used for the protonation of pyridine derivatives and more importantly, to the reaction stoichiometry [22,23].

As a result of structural isomorphism, the IR spectra of both materials (Fig. S1) are expected to be virtually identical. Typical absorption bands occurring in the region  $3349\text{--}3071\text{ cm}^{-1}$  are assignable to  $\nu(\text{N-H})$  and  $\nu(\text{O-H})$ . Absorption bands occurring in the region  $1638\text{--}1636\text{ cm}^{-1}$  correspond to the  $\nu(\text{C=O})$  stretching of the oxalate groups. Bands found in the region  $796\text{--}411\text{ cm}^{-1}$  can be ascribed to  $\text{M-O}$  ( $\text{M} = \text{Cr}; \text{Fe}; \text{Ba}$ ) [12,13]. The phase purity of **1** and **2** was confirmed by the results of elemental analyses.

**Table 1**  
Crystal data and refinement parameters for **1** and **2**.

	1	2
Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>62.2</sub> Ba <sub>3</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>58.1</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>62.67</sub> Ba <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>58.33</sub>
Formula weight	2428.97	2448.57
Temperature	100(2) (K)	100(2) (K)
Wavelength	0.71075 Å	0.71075 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
a	11.48060(10) Å	11.49050(10) Å
b	19.2720(2) Å	19.3736(3) Å
c	37.6432(4) Å	37.7473(5) Å
α	90°	90°
β	92.1020(10)°	92.2150(10)°
γ	90°	90°
Volume	8323.11(14) Å <sup>3</sup>	8396.74(19) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	1.938 Mg/m <sup>3</sup>	1.937 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.021 mm <sup>-1</sup>	2.177 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4796	4837
Crystal size	0.276 × 0.114 × 0.050 mm <sup>3</sup>	0.369 × 0.180 × 0.060 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.066 to 27.486°	2.062 to 27.485°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -48 ≤ l ≤ 48	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -48 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	48,244	36,268
Unique reflections (R <sub>int</sub> )	9537 [R(int) = 0.0274]	9608 [R(int) = 0.0375]
Completeness to Theta = 27.486°	99.90%	99.60%
Refinement method	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	9537/0/742	9608/ 0/ 742
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	1.024
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0238, wR <sub>2</sub> = 0.0582	R <sub>1</sub> = 0.0281, wR <sub>2</sub> = 0.0655
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0265, wR <sub>2</sub> = 0.0599	R <sub>1</sub> = 0.0328, wR <sub>2</sub> = 0.0684
Largest diff. peak and hole	0.818 and -0.453 e.Å <sup>-3</sup>	0.784 and -0.768 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2**  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) within the coordination spheres around the d-metal centers in **1** and **2**.

(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> [Ba <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5.1</sub> Cr <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> ]·5H <sub>2</sub> O ( <b>1</b> )			
Cr1-O2	1.9678(15)	O4-Cr1-O2	82.87(6)
Cr1-O4	1.9609(16)	O18 <sup>2</sup> -Cr1-O20 <sup>2</sup>	82.30(6)
Cr1-O18 <sup>3</sup>	1.9842(16)	O24 <sup>4</sup> -Cr1-O22 <sup>4</sup>	82.23(6)
Cr1-O20 <sup>3</sup>	1.9933(15)	O2-Cr1-O20 <sup>2</sup>	172.35(7)
Cr1-O22 <sup>4</sup>	1.9865(16)	O4-Cr1-O22 <sup>4</sup>	172.91(6)
Cr1-O24 <sup>4</sup>	1.9744(16)	O24 <sup>4</sup> -Cr1-O18 <sup>2</sup>	170.55(6)
Cr2-O6	1.9740(15)	O6-Cr2-O8	82.56(6)
Cr2-O8	1.9753(15)	O9-Cr2-O11	82.62(6)
Cr2-O9	1.9741(15)	O15-Cr2-O13	83.04(6)
Cr2-O11	1.9816(15)	O9-Cr2-O8	174.19(6)
Cr2-O13	1.9754(15)	O13-Cr2-O11	172.92(6)
Cr2-O15	1.9668(15)	O15-Cr2-O6	172.38(6)
(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> [Ba <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5.3</sub> Fe <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> ]·5H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> )			
Fe1-O2	2.0051(18)	O4-Fe1-O2	80.98(7)
Fe1-O4	1.9805(19)	O18 <sup>3</sup> -Fe1-O20 <sup>3</sup>	80.29(7)
Fe1-O18 <sup>3</sup>	2.0175(19)	O24 <sup>4</sup> -Fe1-O22 <sup>4</sup>	80.32(7)
Fe1-O20 <sup>3</sup>	2.0319(18)	O2-Fe1-O20 <sup>2</sup>	168.24(8)
Fe1-O22 <sup>4</sup>	2.0170(19)	O4-Fe1-O22 <sup>4</sup>	167.75(8)
Fe1-O24 <sup>4</sup>	2.0075(19)	O24 <sup>4</sup> -Fe1-O18 <sup>3</sup>	164.18(8)
Fe2-O6	2.0037(18)	O6-Fe2-O8	80.74(7)
Fe2-O8	2.0095(17)	O9-Fe2-O11	80.69(7)
Fe2-O9	2.0056(17)	O15-Fe2-O13	81.24(7)
Fe2-O11	2.0099(18)	O9-Fe2-O8	170.18(7)
Fe2-O13	2.0149(18)	O13-Fe2-O11	168.63(8)
Fe2-O15	1.9930(17)	O15-Fe2-O6	167.73(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: <sup>2</sup>5/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z; <sup>3</sup>-1/2 + x, -1/2 + y, z; <sup>4</sup>5/2 - x, 1/2 - y, 1 - z

### 3.2. Descriptions of the structure

Single crystal X-ray diffraction studies reveal that salts **1** and **2** are isostructural and they exhibit very similar basic structures except for the distinction of the metal ion and bond lengths and angles. They crystallize in the monoclinic space group C2/c, with Cr<sup>III</sup> in **1** and Fe<sup>III</sup> in **2** as the respective central d-metal ions (M<sup>III</sup>). Therefore, only the specific structural features of **1** will be

discussed in detail as an example and those of **2** can be directly inferred. **Table 1** lists X-ray refinement data for both salts. The formula unit of **1** is comprised of one [Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5.1</sub>Cr<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]<sup>6-</sup> bimetallic heptanuclear unit, six 3-aminopyridinium cations and five crystallization water molecules. The value of Z' is 0.5, meaning that only the half of the formula unit is present in the asymmetric unit as highlighted in **Fig. 1**. There are two crystallographically independent Cr<sup>III</sup> and Ba<sup>II</sup> sites in the asymmetric unit of **1**. The

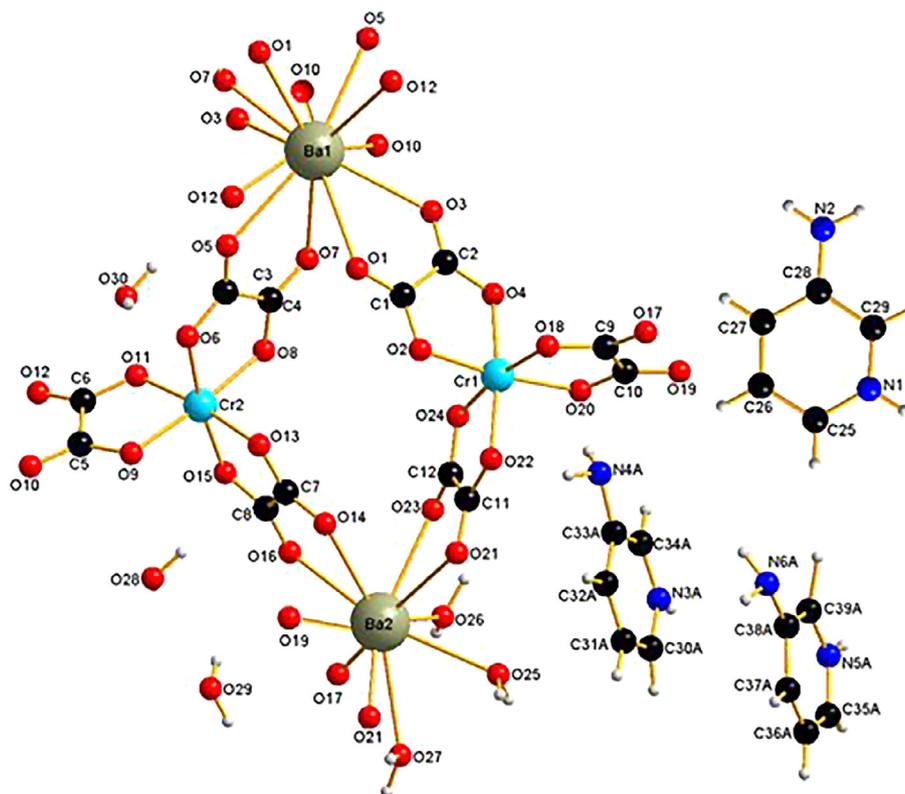


Fig. 1. Asymmetric unit of compound  $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.7}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$  (**1**) highlighting independent Cr1, Cr2 Ba1 and Ba2 sites.

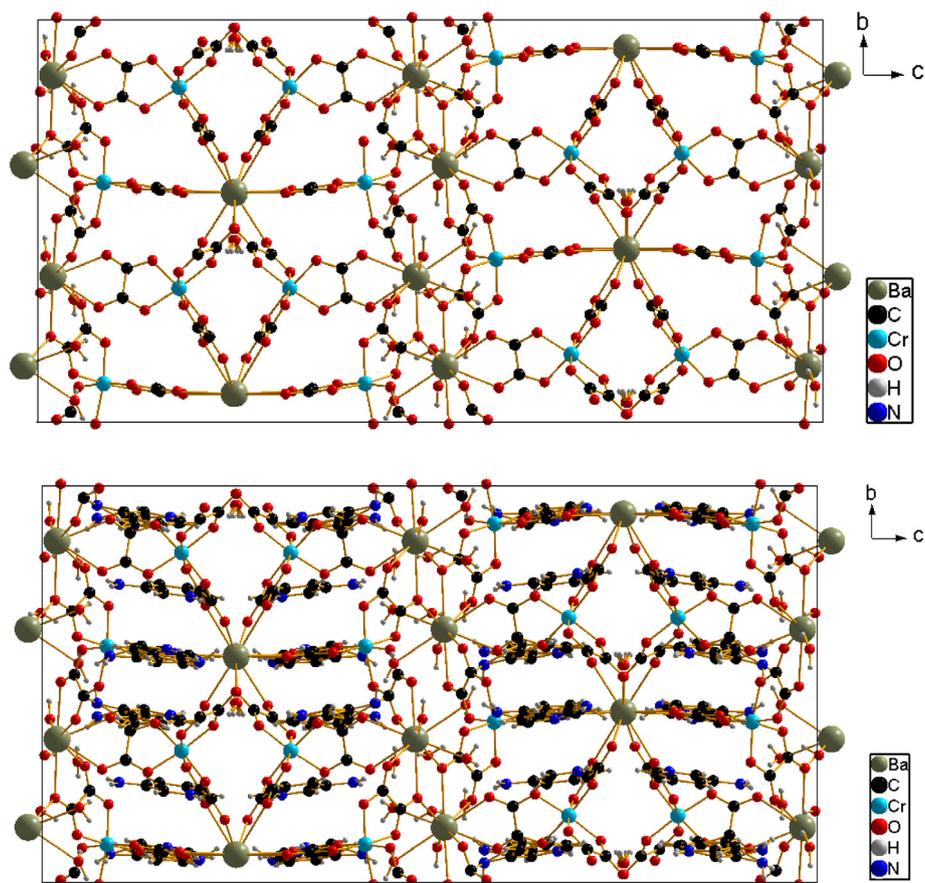
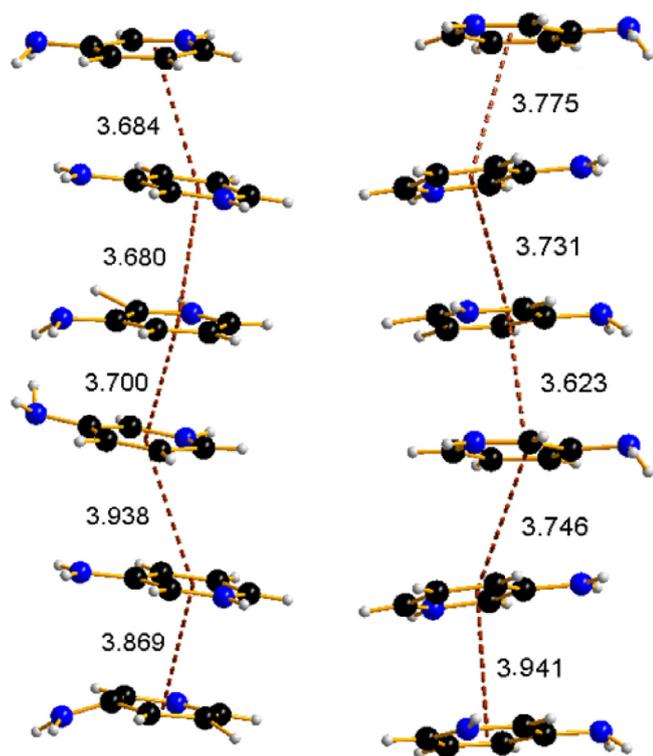


Fig. 2. Packing diagram of **1** along the b axis highlighting the three-dimensional anionic framework (top) and the stacking of 3-aminopyridinium cations (bottom).

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

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5,1</sub>Cr<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O (<b>1</b>)</b>				
O30–H30D...O11	0.87	1.96	2.787(2)	158
O25–H25B...O14 <sup>1</sup>	0.85	2.00	2.759(3)	149
O26–H26A...O19 <sup>2</sup>	0.91	2.06	2.794(3)	137
N5B–H5B...O1 <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.819(2)	167
N1–H1...O7 <sup>4</sup>	0.88	1.95	2.777(3)	156
N3B–H3B...O10 <sup>5</sup>	0.88	1.99	2.830(2)	160
O28–H28A...O25 <sup>1</sup>	0.85	1.94	2.777(4)	165
O28–H28B...O17	0.85	1.90	2.748(3)	175
O29–H29A...O28	0.87	1.99	2.729(4)	142
O29–H29B...O20 <sup>6</sup>	0.87	2.16	2.852(3)	136
O27–H27A...O22	0.87	1.95	2.804(4)	166
O27–H27B...N4A <sup>2</sup>	0.88	2.06	2.871(8)	153
N3A–H3A...O10 <sup>5</sup>	0.88	1.79	2.671(9)	177
N5A–H5A...O1 <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.785(9)	158
<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5,3</sub>Fe<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]·5H<sub>2</sub>O (<b>2</b>)</b>				
O30–H30D...O11	0.87	1.97	2.797(2)	159
O25–H25B...O14 <sup>1</sup>	0.85	2.01	2.769(3)	148
O26–H26A...O19 <sup>2</sup>	0.99	2.07	2.823(2)	131
N5B–H5B...O1 <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.814(2)	165
N1–H1...O7 <sup>4</sup>	0.88	1.99	2.795(2)	152
N3B–H3B...O10 <sup>5</sup>	0.88	2.05	2.889(3)	159
O28–H28A...O25 <sup>1</sup>	0.88	1.95	2.802(2)	164
O28–H28B...O17	0.85	1.93	2.781(3)	178
O29–H29A...O28	0.84	1.91	2.748(3)	176
O29–H29B...O20 <sup>6</sup>	0.87	1.90	2.751(3)	165
O27–H27A...O22	0.87	2.00	2.834(2)	161
O27–H27B...N4A <sup>2</sup>	0.87	1.97	2.833(4)	170
N3A–H3A...O10 <sup>5</sup>	0.93	1.94	2.859(8)	169
N5A–H5A...O1 <sup>3</sup>	0.88	1.76	2.638(2)	173

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

<sup>1</sup> 5/2 – x, 1/2 – y, 1 – z; <sup>2</sup> –x, 1 – y, 1 – z; <sup>3</sup> –1/2 + x, 1/2 + y, z; <sup>4</sup> 1 + x, y, z; <sup>5</sup> –1 + x, y, z; <sup>6</sup> 3 – x, 1 – y, 1 – z**Fig. 3.**  $\pi$ – $\pi$  stacking between adjacent 3-aminopyridinium cations in **1** (left) and **2** (right).

two independent Cr<sup>III</sup> sites (Cr1, Cr2) are exclusively coordinated by oxalates to produce the helical coordination geometry of [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3–</sup> ions. The twelve-coordinated Ba1 sites are also

exclusively coordinated by oxalates. The ten-coordinated Ba2 sites, in contrast, are coordinated both by H<sub>2</sub>O molecules and oxalate ligands. The [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3–</sup> ions act as complex ligands and efficiently bridge neighbouring Ba<sup>2+</sup> ions to produce a three-dimensional anionic network (Fig. 2). Table 2 lists selected bond lengths and bond angles around the M<sup>III</sup> centres. The structural parameters within the [M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3–</sup> ions are very closely similar to those reported previously [12,13,24–27]. In the three-dimensional anionic network formed by bimetallic heptanuclear units, [Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>M<sub>4</sub><sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]<sup>6–</sup>, the M...M distances are in the range 6.670–7.329 Å. These values are slightly smaller than those in the oxalato-bridged dimetallic trinuclear complexes C<sub>4</sub>[M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(–H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O (C<sup>+</sup> = 4-aminopyridinium; M<sup>2+</sup> = Mn<sup>2+</sup>; Co<sup>2+</sup>) [28]. In the two compounds, the overall Ba–O distances range from 2.770 to 2.986 Å and are in the expected range for barium oxalate complexes [12,13,29,30]. In the crystal, intermolecular N–H...O and O–H...O hydrogen bonds link the anions and 3-aminopyridinium cations and lattice water molecules into three-dimensional framework (Table 3). In addition,  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions [centroid-centroid distances of 3.680 to 3.938 Å] between the pyridine rings contribute to the stabilization of the framework (Fig. 3).

The structure of **1** or **2** has a number of noteworthy aspects. First, to the best of our knowledge, no example of this type featuring the association of a great amount of six organic cations with a large heptanuclear [Ba<sub>3</sub>M<sub>4</sub><sup>III</sup>] hexaanion species in the same solid has been reported hitherto. The most closely related dimetallic systems described previously are C<sub>4</sub>[M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O (C<sup>+</sup> = 4-aminopyridinium, M<sup>2+</sup> = Mn<sup>2+</sup>; Co<sup>2+</sup>) [28] and C<sub>4</sub>[Mn(H<sub>2</sub>O){Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (C<sup>+</sup> = 1-hydroxyethyl-4-(4'-dimethylamino- $\alpha$ -styryl)pyridinium) [31]. In these latter systems, the anionic coordination networks are rather trinuclear [M<sup>II</sup>M'<sup>III</sup>]<sub>2</sub> units bearing each, a maximum of four negative charges counterbalanced by four organic cations. Furthermore, the trinuclear [M<sup>II</sup>M'<sup>III</sup>]<sub>2</sub> units adopt either

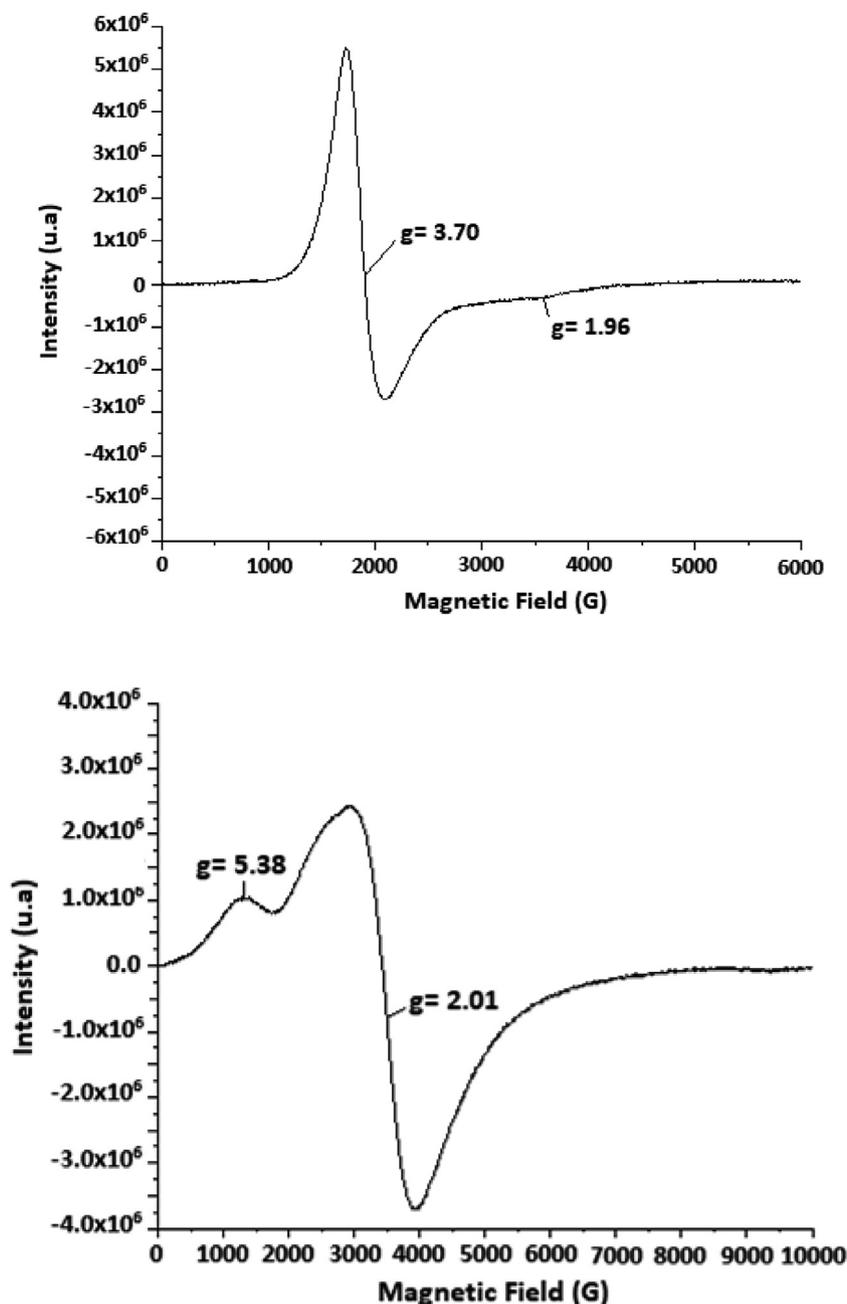


Fig. 4. EPR of compounds **1** (top) and **2** (bottom).

one-dimensional [31] or two-dimensional [28] structures whereas the heptanuclear  $[\text{Ba}_3\text{M}_4^{\text{II}}]$  anionic complexes in **1** or **2** exhibit a three-dimensional structure.

### 3.3. Thermal behaviour

The thermal gravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) analyses have been performed under a flow of air atmosphere, in the temperature range of 25–700 °C with a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> (Fig. S2). Both compounds exhibit similar behaviours, with two major mass losses. The initial mass loss of 7.8% (calc. 7.4%) in the temperature range 25–100 °C, is an endothermic process and can be attributed to the release of ten water molecules (five lattice and five coordinated). The second mass loss of 65.8%

(calc. 66.2%) is an exothermic process that occurs between 250 and 700 °C, leading to the decomposition of the framework.

### 3.4. Magnetic properties

In order to unveil the oxidation state of *d*-metals in both salts, EPR spectra of powdered samples of the two salts were measured at room temperature (Fig. 4). In both cases, the anisotropy of *g* parameters is present along two principal axes. The spectra of **1** and **2** display an anisotropy of *g* factors ( $g_x = 3.70$  and  $g_y = 1.96$ ) and ( $g_x = 5.38$  and  $g_y = 2.01$ ) respectively. These EPR signals are as expected for Cr<sup>3+</sup> ions [32,33] and Fe<sup>3+</sup> ions [34] in an octahedral environment.

The direct current (dc) field magnetic susceptibilities of compounds **1** and **2** were measured under a field of 0.1 T in the

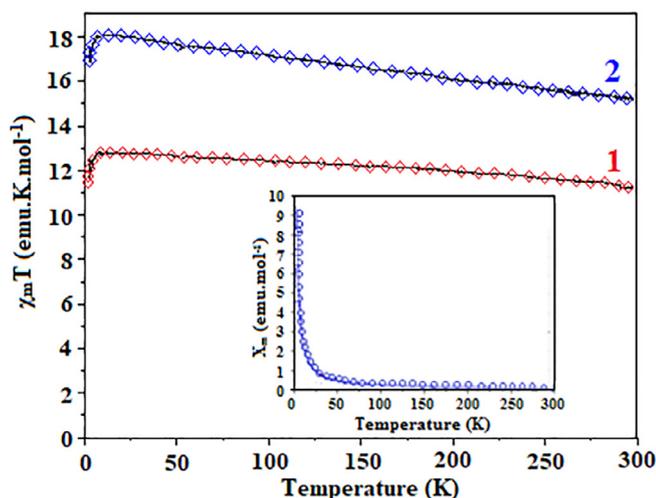


Fig. 5. Plots of the magnetic susceptibility,  $\chi_M$  and  $\chi_M T$  as functions of temperature.

temperature range 300–2 K. As shown in Fig. 5, the  $\chi_M T$  ( $\chi_M$  being the molar magnetic susceptibility and T the temperature) product values are 10.76 and 16.71  $\text{emu.K.mol}^{-1}$  for **1** and **2** respectively. In both cases, the  $\chi_M T$  product value increases gradually as the temperature is lowered until 13 K to reach a maximum value of 12.92  $\text{emu.K.mol}^{-1}$  for **1** and 18.15  $\text{emu.K.mol}^{-1}$  for **2**, and decreases drastically below this temperature. The slight increase of  $\chi_M T$  at high temperatures for **1** and **2** suggests the occurrence of a moderately weak ferromagnetic intramolecular interactions between the  $M^{\text{III}}$  ions through the tris(oxalato)metalate(III) units [35–37]. The decrease in the value of the product  $\chi_M T$  at very lower temperatures agrees with the occurrence of weak antiferromagnetic interactions between  $M^{\text{III}}$  centres in both compounds [33,38–40].

#### 4. Conclusions

In summary, two isostructural oxalato-bridged dimetallic heptanuclear  $[\text{Ba}_3\text{M}_4^{\text{III}}]$  complexes ( $M = \text{Cr}; \text{Fe}$ ) combined with 3-aminopyridinium cations have successfully been synthesized and characterized. In contrast to the other reported oxalato-bridged heteronuclear species, in this family of hybrid salts, the combination of a great amount of six organic cations with a large heptanuclear  $[\text{Ba}_3\text{M}_4^{\text{III}}]$  hexaanion entity in the same solid is unprecedented. These compounds could be of major importance in the development of novel systems in which organic cations are replaced by small inorganic charged species such as hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) cations. Materials of this type, no doubt, could be well-adapted models in the exploration of the concept of one-dimensional proton conducting solids. Magnetic measurements revealed weak antiferromagnetic interactions in both compounds. The choice of precursors salts, along with the stoichiometry, seem to be the main factors dictating the structural features of the target compounds.

These findings demonstrate the versatility of the  $[\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  starting materials in the design of new generation hybrid systems involving oxalato-bridged heterometallic complexes. This exploratory work highlights the potential of this new class of anionic complex species. In addition, it has identified a robust synthetic route, from which other similar heterometallic oxalate compounds can be prepared. A systematic investigation of the coordination behaviour of similar extended heteropolymetallic oxalate complexes (as anionic ligands) is already underway in order to better understand the magnetic behaviour of these materials.

#### Declaration of Competing Interest

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

#### Acknowledgments

We are indebted to Prof. Augustin Ephraim Nkengfack (Organic Chemistry Department, University of Yaounde I, Cameroon) for the donation of organic reagents. We would like to thank the Engineering and Physical Sciences Research Council for funding the UK National Crystallography Service.

#### Appendix A. Supplementary data

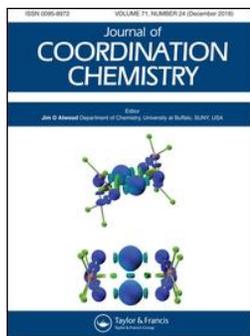
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114885>.

#### References

- [1] F.R. Gamble, F.J. DiSalvo, R.A. Klemm, T.H. Geballe, *Science* 168 (1970) 568.
- [2] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Field, C.A. Chess, A.M. Guloy, *Science* 267 (1995) 1473.
- [3] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu, *CrystEngComm* 15 (2013) 3529.
- [4] B. Zhang, Y. Zhang, D. Zhu, *Dalton Trans.* 41 (2012) 8509.
- [5] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vaněk, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Němec, *CrystEngComm* 13 (2011) 4131.
- [6] O.M. Yaghi, M. O'Keefe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, T. Kim, *Nature* 423 (2003) 705.
- [7] P.G. Lacroix, I. Malfant, S. Bénard, P. Yu, E. Rivière, K. Nakatani, *Chem. Mater.* 13 (2001) 441.
- [8] R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4633.
- [9] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 113.
- [10] L. Golić, N. Bulc, *Acta Crystallogr. C* 44 (1988) 2065.
- [11] N.M. Ma Houga, F. Capet, J. Nenwa, G. Bebga, M. Foulon, *Acta Crystallogr. E* 71 (2015) 1408.
- [12] M.M. Bèlombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, G.E. Nnanga, I.M. Mbomékallé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, F. Majoumo-Mbé, *Dalton Trans.* (2003) 2117.
- [13] N.M. Ma Houga, B.S. Dolinar, J. Nenwa, G. Bebga, *Open J. Inorg. Chem.* 4 (2014) 21.
- [14] C.F.N. Nguemdzi, F. Capet, J. Ngouné, G. Bebga, M. Foulon, J. Nenwa, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 1484.
- [15] M.M. Bèlombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, G. Bebga, F. Majoumo-Mbé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1.
- [16] C.T. Eboga, G. Bebga, Y.A. Mbiangué, E.N. Nfor, P.L. Djonwouo, M.M. Bèlombé, J. Nenwa, *Open J. Inorg. Chem.* 7 (2017) 75.
- [17] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
- [18] CrysAlisPro Software System. Rigaku Oxford Diffraction (2019).
- [19] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3.
- [20] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 3.
- [21] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 339.
- [22] L. Wang, W. Wang, D. Guo, A. Zhang, Y. Song, Y. Zhang, K. Huang, *CrystEngComm* 16 (2014) 5437.
- [23] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang, *J. Solid State Chem.* 237 (2016) 225.
- [24] S. Decurtins, M. Gross, H.W. Schmalke, S. Ferlay, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2443.
- [25] Y.Q. Sun, J. Zhang, G.Y. Yang, *Dalton Trans.* (2006) 1685.
- [26] M.M. Bèlombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, F. Majoumo-Mbé, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* (2009) 4519.
- [27] C. Maxim, E. Pardo, M.W. Hosseini, S. Ferlay, C. Train, *Dalton Trans.* 42 (2013) 4704.
- [28] E. Pardo, C. Train, R. Iescoužec, K. Boubekour, E. Ruiz, F. Lloret, M. Verdaguer, *Dalton Trans.* 39 (2010) 4951.
- [29] J. Nenwa, M.M. Bèlombé, B.P.T. Fokwa, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr. E* 64 (2008) m116.
- [30] Y.A. Mbiangué, M.L. Ndinga, J.P. Ndong, E. Wenger, C. Lecomte, *Acta Crystallogr. E* 44 (2020) 1316.
- [31] E. Pardo, C. Train, K. Boubekour, G. Gontard, J. Cano, F. Lloret, K. Nakatani, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11852.
- [32] T.G. Prokhorova, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, A.A. Baskakov, R.B. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 403.
- [33] A.N. Nana, D. Haynes, H. Vezin, C. Minaud, P. Shankhari, B.P.T. Fokwa, J. Nenwa, *J. Mol. Struct.* 1220 (2020) 128642.

- [34] J.T. Weisser, M.J. Nigles, M.J. Sever, J.J. Wilker, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7736.
- [35] A. Iino, T. Suzuki, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* (2003) 4640.
- [36] D. Belo, M.J. Figueira, J.P.M. Nunes, L.C. Santos, L.C. Pereira, V. Gama, M. Almeida, C. Rovira, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2746.
- [37] J. Vallejo, I. Castro, J.F. Soria, M.D.P.D. Hernández, C.R. Pérez, F. Lloret, M. Julve, R.R. Garcia, *J. Cano, Inorg. Chem.* 50 (2011) 2073.
- [38] R. Dridi, C. Dhieb, S.N. Cherni, N.C. Boudjaka, N.S. Zouaoui, M.F. Zid, *J. Mol. Struct.* 1152 (2018) 294.
- [39] J. Jia, R.L. LaDuca, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 645 (2019) 1317.
- [40] C.L.F. Dazem, B.N. Ndosiri, E.N. Nfor, R. Köferstein, P. Shankhari, B.P.T. Fokwa, J. Nenwa, *J. Mol. Struct.* 1203 (2020) 127399.

**Publication n° 2**



## Tris(oxalato)chromate(III) hybrid salts templated by pyridinium and mixed pyridinium-ammonium cations: synthesis, structures and magnetism

Coustel M. N. Choubeu, Bridget N. Ndosiri, Hervé Vezin, Claire Minaud, James B. Orton, Simon J. Coles & Justin Nenwa

To cite this article: Coustel M. N. Choubeu, Bridget N. Ndosiri, Hervé Vezin, Claire Minaud, James B. Orton, Simon J. Coles & Justin Nenwa (2021): Tris(oxalato)chromate(III) hybrid salts templated by pyridinium and mixed pyridinium-ammonium cations: synthesis, structures and magnetism, Journal of Coordination Chemistry, DOI: [10.1080/00958972.2021.1890048](https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1890048)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1890048>

 View supplementary material 

 Published online: 01 Mar 2021.

 Submit your article to this journal 

 View related articles 

 View Crossmark data 



## Tris(oxalato)chromate(III) hybrid salts templated by pyridinium and mixed pyridinium-ammonium cations: synthesis, structures and magnetism

Coustel M. N. Choubeu<sup>a</sup>, Bridget N. Ndosiri<sup>a</sup>, Hervé Vezin<sup>b</sup>, Claire Minaud<sup>c</sup>, James B. Orton<sup>d</sup>, Simon J. Coles<sup>d</sup> and Justin Nenwa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, Yaounde, Cameroon; <sup>b</sup>Université de Lille, LASIRE CNRS UMR 8516, Villeneuve d'Ascq, Lille, France; <sup>c</sup>Institut Chevreul CNRS FR2638, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, Lille, France; <sup>d</sup>School of Chemistry, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Southampton, Southampton, SO17 1BJ, UK

### ABSTRACT

By modifying the stoichiometric ratio of starting materials, two tris(oxalato)chromate(III) salts,  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  (**1**) and  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (**2**)  $\{(C_7H_{11}N_2)^+ = 2\text{-amino-4,6-dimethylpyridinium}, (C_5H_8N_3)^+ = 2,6\text{-diaminopyridinium}\}$ , were synthesized and characterized by elemental and thermal analyses, single-crystal X-ray diffraction, IR and UV – Vis spectroscopies, EPR and SQUID measurements. Salt **1** exhibits a 3-D supramolecular framework based on  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  and 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations,  $(C_7H_{11}N_2)^+$ , via N–H...O hydrogen bonds. Interestingly,  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions between pyridine rings contribute to the stabilization of the crystal packing. In contrast to salt **1**, no  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions are observed in the mixed-cation salt **2** and its crystal packing is consolidated by N–H...O and O–H...O hydrogen bonds. EPR spectra of **1** and **2** are consistent with the oxidation state +3 of the chromium center in an octahedral environment. Temperature-dependence of the magnetic susceptibility data investigated from 2 to 300 K revealed the existence of zero-field splitting effects (ZFS) for Cr(III) ions in both compounds.

### ARTICLE HISTORY

Received 8 July 2020  
Accepted 27 December 2020

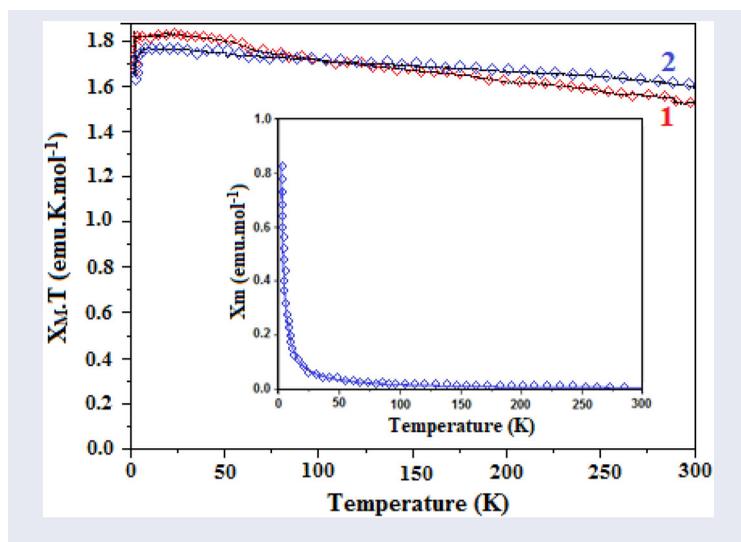
### KEYWORDS

Hybrid salts; oxalate chromium(III) complex; stoichiometry; crystal structures; magnetism

**CONTACT** Justin Nenwa  [jnenwa@yahoo.fr](mailto:jnenwa@yahoo.fr)  Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

 Supplemental data for this article is available online at <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1890048>.

© 2021 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group



## 1. Introduction

Organic – inorganic hybrid salts (OIHSs) currently represent a topic of intense research in crystal engineering [1, 2]. They provide the possibility of combining suitable organic cations and inorganic counter-parts within a single crystal, leading to unique electronic [3], magnetic [4, 5], catalytic [6], metallic conductivity [7] and optical [8, 9] properties. In general, transition metal complexes provide useful anionic building blocks for the construction of OIHSs. In this respect, among the tris(oxalato)metalates  $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$  ( $M = Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III}$ ), the  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  unit is the most intensively investigated, given the stable electronic configuration  $(t_{2g})^3(e_g)^0$  of its central metal ion [10–13]. However, control over the formation of these OIHSs resulting from the self-assembly of  $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$  units and organic cations remains a challenging task. Tris(oxalato)metalate(III) hybrid salts can be prepared following a handful of strategies, one of which is the salt metathesis approach. This strategy can formally generate the target compound if appropriate precursor salts are chosen. The outcome often is influenced by the pH of the medium, the synthesis method and, more importantly, the stoichiometric ratio of the starting materials [14, 15].

Recent reports by our research group on a series of OIHSs with general formula  $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  ( $Org-H^+ =$  iminium cations) clearly demonstrated the crucial role of the stoichiometric ratio of the starting materials in organizing individual entities into supramolecular three-dimensional frameworks [16, 17]. Hence, interesting architectural features and magnetic properties of these OIHSs and the relatively unexplored structural chemistry of their Cr(III) complexes prompted us to undertake the present study. Herein, we report the crystal structures, thermal analyses and magnetic properties of two Cr(III) hybrid salts,  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  (**1**) and  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (**2**)  $\{(C_7H_{11}N_2)^+ = 2\text{-amino-4,6-dimethylpyridinium}, (C_5H_8N_3)^+ = 2,6\text{-diaminopyridinium}\}$ . The overall magnetic behavior of **1** and **2** suggests the presence of the zero-field splitting effects (ZFS) for Cr(III) ions.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and physical measurements

All chemicals used in the synthesis were reagent grade, commercially available (Aldrich, Prolabo and Merck), and were used without purification. The precursor salt  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  was synthesized based on literature method [18]. Elemental analyses (CHN) were performed on a Perkin–Elmer 240C analyser. Infrared spectra were recorded from 4000 to  $400\text{ cm}^{-1}$  on a Perkin-Elmer 2000 spectrometer. Electronic spectra were measured in aqueous solutions using a UV – Vis HACH/Series DR 3900 spectrophotometer. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyser. The powdered sample (ca. 20 mg) was heated in air from 25 to  $500\text{ }^\circ\text{C}$  at a scan rate of  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Powder X-ray diffraction experiments were carried out on a Bruker D8 diffractometer using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The sample was ground to a fine powder and loaded into an aluminium tray with the conditions: angular range:  $5 - 80^\circ$ ; step: 0.02; integration time: 0.5 s. Where available these spectra were compared with those determined from the single crystal structures. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were carried out with a Bruker ELEXYS E500 spectrometer operating at 9 GHz. The samples, each containing 30 mg of loose powder, were placed into 4 mm diameter quartz tubes. The measurements were performed at room temperature with a microwave power of 0.3 mW and an amplitude modulation of 3G. Variable temperature magnetic susceptibilities were measured with a Quantum Design PPMS Dynacool 9T magnetometer. Measurements were done at 0.1 T down to 2 K on polycrystalline samples. Diamagnetic corrections were made with Pascal's constants for all the constituent atoms [19].

### 2.2. Syntheses

#### 2.2.1. Synthesis of $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (1)

To a solution of oxalic acid (0.63 g, 5.0 mmol, slight excess) in water (50 mL), 2-amino-4,6-dimethylpyridine (1.23 g, 10 mmol) was added. The mixture was stirred for 1 h at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . To this solution, a freshly prepared  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  salt (1.06 g, 2.5 mmol) was added in successive small portions and a purple solution was formed. After 30 min of stirring at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , the mixture was cooled to room temperature and filtered. The filtrate was allowed to evaporate in a hood at room temperature. Two weeks later, purple block crystals suitable for X-ray diffraction were harvested. Yield: 1.5 g (87.7% based on  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{CrN}_6\text{O}_{12}$  (1) (%): C, 47.25; H, 4.81; N, 12.25. Found (%): C, 47.04; H, 4.80; N, 12.19. IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3327 (w), 3168 (w), 3085 (w), 1703 (s), 1633 (s); 1386 (s), 1254 (s), 538 (s); 512 (s), 472 (s) (Supporting Information Figure S1). UV–Vis ( $\text{H}_2\text{O}$  solution, nm): 419, 571 (Supporting Information Figure S2).

#### 2.2.2. Synthesis of $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

2,6-Diaminopyridine (0.83 g, 7.5 mmol) was added to an aqueous solution (50 mL) of oxalic acid (0.48 g, 3.75 mmol). The mixture was stirred for 1 h at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . A freshly prepared  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  salt (1.06 g, 2.5 mmol) was added in successive small portions to the previous solution. After 30 min of stirring at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , the mixture was cooled to room temperature and filtered. The filtrate was allowed to evaporate in a hood at

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

Compound	1	2
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> CrN <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> CrN <sub>7</sub> O <sub>14</sub>
Formula weight	685.59	590.42
Temperature (K)	100(2)	100(2)
Wavelength (Å)	0.71075	0.71075
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> (Å)	11.0141(2)	10.0801(1)
<i>b</i> (Å)	11.3782(3)	19.8755(2)
<i>c</i> (Å)	12.6695(3)	12.3914(2)
$\alpha$ (°)	93.3946(19)	90
$\beta$ (°)	92.3602(19)	108.8250(10)
$\gamma$ (°)	96.5092(18)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1572.91(6)	2349.78(5)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.448	1.669
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.435	0.574
<i>F</i> (000)	714	1220
Crystal size (mm)	0.260 × 0.160 × 0.080	0.349 × 0.180 × 0.120
$\Theta$ Range for data collection (°)	1.9 – 27.5	2.1 – 27.5
Index ranges	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Total reflections	35,161	25,716
Unique reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7222 [ <i>R</i> (int) = 0.0452]	2697 [ <i>R</i> (int) = 0.0357]
Refinement method	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7222 / 0 / 448	2697 / 0 / 205
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.04	1.03
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0845	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0253, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0691
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0483, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0909	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0275, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0704
Largest diff. peak and hole (e/Å <sup>3</sup> )	0.551 and –0.439	0.441 and –0.373

room temperature. Two weeks later, dark-orange block crystals suitable for X-ray diffraction were obtained. Yield: 1.30 g (88.13% based on (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O). Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>CrN<sub>7</sub>O<sub>14</sub> (**2**) (%): C, 32.51; H, 4.06; N, 16.59. Found (%): C, 32.72; H, 4.07; N, 16.77. IR data (cm<sup>-1</sup>): 3559 (w), 3424 (w), 3326 (w), 3164 (w), 1702 (s), 1680 (s), 1369 (s), 1255 (s), 534 (s), 466 (s), 403 (s) (Supporting Information Figure S3). UV–Vis (H<sub>2</sub>O solution, nm): 418, 569 (Supporting Information Figure S4).

### 2.3. Crystal structure determination

The data for **1** and **2** were collected at 100(2) K on a Rigaku FRE + diffractometer using graphite-monochromated Mo *K* $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71075$  Å). The dataset coverage and collection strategy were based on the strategy calculation in the program CrysAlisPro 1.171.40.47a [20]. The structures were solved with the SHELXT program [21] using the intrinsic phasing solution method. The model was refined with SHELXL-2018/3 [22] using least squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and all N–H and O–H atoms were located from the electron density difference map and refined with their thermal parameters linked to their parent atoms. The positions of the remaining C–H atoms were calculated geometrically and refined using riding models. The materials used for publication were prepared within the Olex2 software package [23]. The crystallographic data and structure refinement details are summarized in Table 1.

### 3. Results and discussion

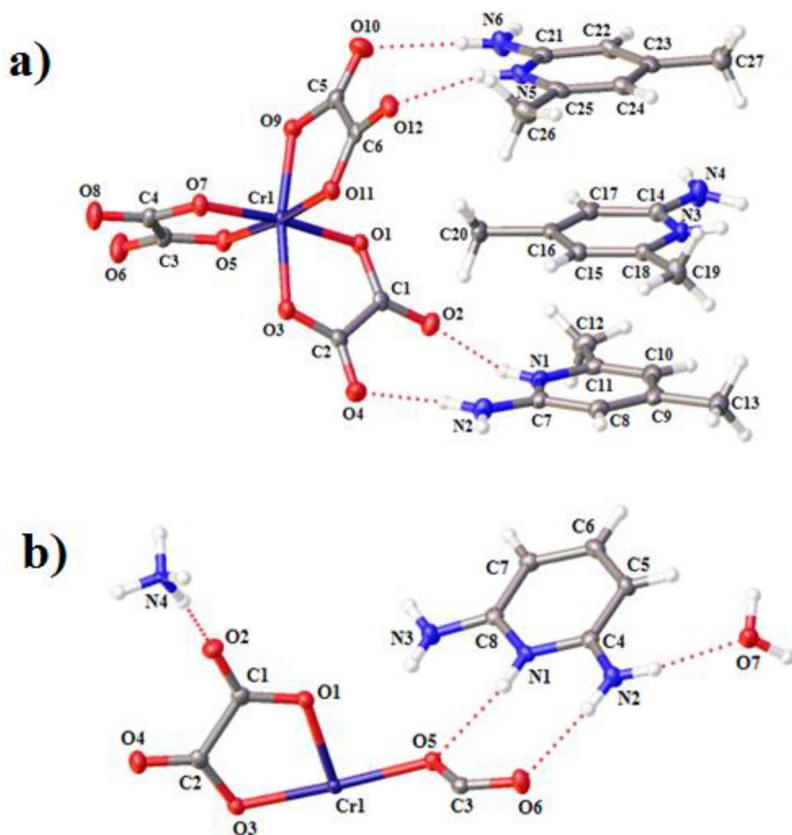
#### 3.1. Formation of **1** and **2**

In order to obtain  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  (**1**) with the expected general formula  $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  ( $Org-H^+ = \text{iminium cations}$ ), ion-exchange strategy was carried out by reacting  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  with  $(C_7H_{11}N_2)_2C_2O_4$  in 1:2 instead of the normal 1:1.5 molar ratio in water. The slight excess of the precursor salt  $(C_7H_{11}N_2)_2C_2O_4$  played a key role in formation of the target salt **1**. By contrast, combining  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  with bis(2,6-diaminopyridinium) oxalate,  $(C_5H_8N_3)_2C_2O_4$ , in normal 1:1.5 molar ratio in water resulted in the partial exchange of ammonium cations by 2,6-diaminopyridinium cations to yield not the expected salt, but rather the mixed 2,6-diaminopyridinium-ammonium salt  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (**2**). It is worth noting at this stage that for successful preparation of both materials to prevail, care must also be taken to work in slightly acidic medium ( $pH \approx 3-4$ ) in order to avoid destruction of the anionic building block  $[Cr^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ . If the organic molecules (*Org*) are protonated using a strong acid like  $(H_3O^+Cl^-)$  ( $pH \leq 2$ ), the reaction is bound to fail, leading to a diversity of unexpected structures [14, 15, 17]. This result shows that the outcome of these ion-exchange reactions is strongly influenced by both the stoichiometric ratio of the starting precursor salts and the pH of the medium. Elemental analyses (CHN) nicely agree with the chemical compositions of **1** and **2**.

#### 3.2. Structural description of **1**

Salt **1** crystallizes in the triclinic  $P\bar{1}$  space group. As shown in Figure 1(a), the asymmetric unit consists of one tris(oxalato)chromate(III) anion  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  and three 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations  $(C_7H_{11}N_2)^+$ . Selected bond lengths and angles are listed in Table 2. Salt  $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$  (**1**) and its homologue  $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$  [17] are isostructural. The pseudo-octahedral coordination in  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  is similar to the chiral geometries. The Cr–O distances range from 1.9568(12) to 1.9810(12) Å and the O–Cr–O angles from 82.18(5) to 173.96(5)°. These geometric parameters compare within experimental error with those reported for similar structures [16, 17, 24]. The bulk structure of **1** is consolidated by a 3-D network of intermolecular N–H...O [2.7243(19) to 3.034(2) Å] hydrogen bonds linking  $(C_7H_{11}N_2)^+$  cations and  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  anions (Figure 2(a), Table 3).

The crystal packing of **1** illustrating columns of cations and anions is depicted in Figure 3(a). The stabilizing effect of the long-range hydrogen bonding is reinforced by  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions between pyridine rings, the centroid-to-centroid distances ranging from 3.54(3) to 3.66(3) Å (Supporting Information Figure S5). Similar  $\pi$ – $\pi$  interactions with a centroid-centroid distance of 3.66(2) Å have been found in some salts containing iminium cations [16, 17, 25]. The great steric hindrance provided by the 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cation in comparison with the small 2,6-diaminopyridinium cation is likely to justify the absence of water molecules of crystallization in the structure of **1** [17].



**Figure 1.** Asymmetric units of **1** (a) and **2** (b); thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level.

### 3.3. Structural description of **2**

Salt **2** crystallizes in the monoclinic  $C2/c$  space group. As shown in [Figure 1\(b\)](#), the asymmetric unit contains a half tris(oxalato)chromate(III) anion  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , one 2,6-diaminopyridinium cation  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)^+$ , one ammonium cation  $(\text{NH}_4)^+$  and one crystal water. Selected bond lengths and angles are listed in [Table 2](#). As in salt **1**, the Cr(III) atom has a distorted octahedral coordination geometry defined by six O atoms from three chelating oxalato(2-) ligands. The Cr–O distances are 1.9646(9) to 1.9870(9) Å and the chelate O–Cr–O angles from 82.66(4) to 174.18(5)°. These geometric parameters are in agreement with those found in the Refs. [[16](#), [17](#), [24](#)]. Hydrogen bond lengths (Å) and angles (°) in **2** are listed in [Table 3](#). The 3-D framework is stabilized by intermolecular N–H...O [2.88(2) to 2.98(1) Å] and O–H...O [2.86(1) to 2.94(1) Å] hydrogen bonds linking the coordination sphere, the cationic species and crystal water molecules ([Figure 2\(b\)](#)).

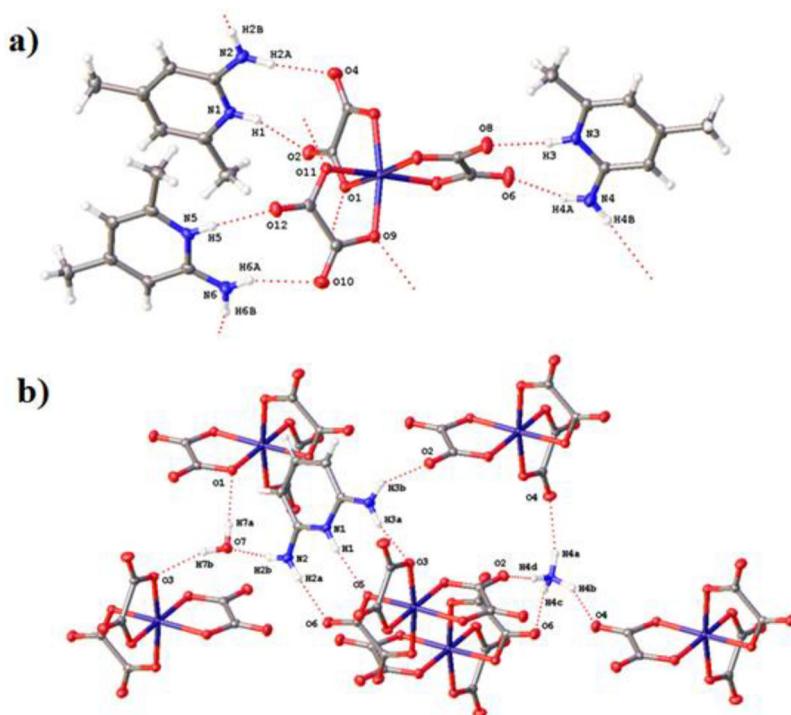
A projection of the unit cell of **2** on the  $bc$  plane is highlighted in [Figure 3\(b\)](#). In contrast to salt **1**, adjacent pyridine rings in **2** are 5.47 Å apart and are shifted from one another. As a result, no  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions are observed in **2**.

A partial view of the structure of **2** highlighting the 50:50 disorder of the ammonium ion over a twofold rotation axis is highlighted in Supporting Information Figure S6 and atomic occupancies for atoms that are not fully occupied are listed in [Table 4](#).

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

$(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (1)			
Cr1–O1	1.9789(12)	O5–Cr1–O1	94.12(5)
Cr1–O3	1.9726(12)	O5–Cr1–O3	93.75(5)
Cr1–O5	1.9627(12)	O5–Cr1–O9	94.01(5)
Cr1–O7	1.9568(12)	O5–Cr1–O11	173.04(5)
Cr1–O9	1.9795(12)	O7–Cr1–O1	173.96(5)
Cr1–O11	1.9810(12)	O7–Cr1–O3	92.70(5)
O1–Cr1–O9	90.10(5)	O7–Cr1–O5	82.97(5)
O1–Cr1–O11	91.76(5)	O7–Cr1–O9	95.37(5)
O3–Cr1–O1	82.18(5)	O7–Cr1–O11	91.50(5)
O3–Cr1–O9	169.42(5)	O9–Cr1–O11	82.26(5)
O3–Cr1–O11	90.72(5)		
$(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (2)			
Cr1–O1 <sup>1</sup>	1.9646(9)	O1 <sup>1</sup> –Cr1–O5	92.33(4)
Cr1–O1	1.9646(9)	O1–Cr1–O5 <sup>1</sup>	92.33(4)
Cr1–O3	1.9648(9)	O1 <sup>1</sup> –Cr1–O5 <sup>1</sup>	92.03(4)
Cr1–O3 <sup>1</sup>	1.9648(9)	O1–Cr1–O5	92.02(4)
Cr1–O5 <sup>1</sup>	1.9870(9)	O3–Cr1–O3 <sup>1</sup>	94.27(5)
Cr1–O5	1.9869(9)	O3 <sup>1</sup> –Cr1–O5 <sup>1</sup>	172.30(4)
O1 <sup>1</sup> –Cr1–O1	174.18(5)	O3–Cr1–O5 <sup>1</sup>	91.60(4)
O1 <sup>1</sup> –Cr1–O3 <sup>1</sup>	82.66(4)	O3–Cr1–O5	172.30(4)
O1–Cr1–O3 <sup>1</sup>	93.36(4)	O3 <sup>1</sup> –Cr1–O5	91.60(4)
O1 <sup>1</sup> –Cr1–O3	93.36(4)	O5–Cr1–O5 <sup>1</sup>	83.01(5)
O1–Cr1–O3	82.67(4)		

Symmetry transformations used to generate atoms for 2:  $^11 - x, +y, 3/2 - z$ .

**Figure 2.** Hydrogen bonding (dashed lines) within 1 (a) and 2 (b).

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

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (D-H...A)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ ( <b>1</b> )				
N1-H1...O2	0.84(2)	1.97(2)	2.779(2)	160(2)
N2-H2A...O4	0.89(2)	2.03(2)	2.906(2)	169(2)
N2-H2B...O11 <sup>1</sup>	0.91(2)	2.01(2)	2.913(2)	176(2)
N3-H3...O8 <sup>2</sup>	0.84(2)	1.92(2)	2.724(2)	161(2)
N4-H4A...O6 <sup>2</sup>	0.87(2)	2.05(2)	2.898(2)	166(2)
N4-H4B...O9 <sup>3</sup>	0.85(2)	2.21(2)	3.034(2)	164(2)
N5-H5...O12	0.84(2)	2.03(2)	2.827(2)	160(2)
N6-H6A...O10	0.86(2)	2.21(2)	2.979(2)	148(2)
N6-H6B...O1 <sup>3</sup>	0.88(2)	2.06(2)	2.926(2)	168(2)
$(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ ( <b>2</b> )				
N1-H1...O5	0.84(1)	2.15(1)	2.984(1)	169(2)
N2-H2A...O6	0.84(2)	2.04(2)	2.883(1)	175(2)
N2-H2B...O7	0.85(1)	2.03(2)	2.881(1)	172(2)
N3-H3A...O3 <sup>1</sup>	0.80(2)	2.26(2)	2.978(1)	149(2)
N3-H3B...O2 <sup>2</sup>	0.83(2)	2.17(1)	2.891(1)	145(2)
O7-H7A...O1 <sup>3</sup>	0.80(2)	2.14(2)	2.941(1)	179(2)
O7-H7B...O3 <sup>4</sup>	0.84(2)	2.06(2)	2.857(1)	158(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms (D, donor; A, acceptor): <sup>1</sup>1 - x, 1 - y, 1 - z; <sup>2</sup>1 + x, 1 + y, z; <sup>3</sup>1 - x, 1 - y, -z for **1** and <sup>1</sup>1 - x, y, 3/2 - z; <sup>2</sup>1 - x, 1 - y, 1 - z; <sup>3</sup>3/2 - x, 3/2 - y, 1 - z; <sup>4</sup>3/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z for **2**.

Structural differences between **1** and **2** ought to be linked essentially to two facts: (a) charge balancing organic cations are identical in **1**, but are different in **2**; (b) water of crystallization is absent in the former with the sterically demanding organic cations, but is present in the latter salt.

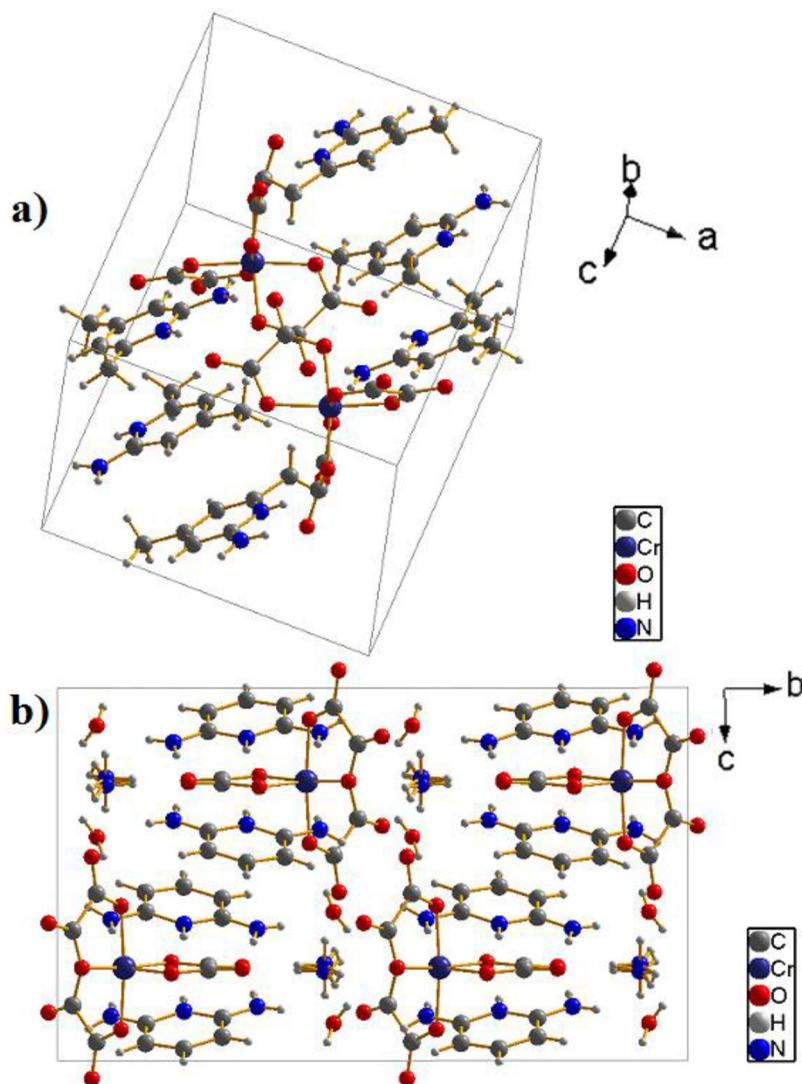
### 3.4. PXRD patterns and thermal behavior of **1** and **2**

From the PXRD patterns of **1** and **2** (Supporting Information Figure S7), the peak positions agree well with their simulated ones, which indicates that the products have been obtained as pure crystalline phases.

Thermal stability of powder samples of **1** and **2** were studied by thermogravimetric analysis (TGA) from 20 to 700 °C under a heating rate of 10 °Cmin<sup>-1</sup> (Figure 4). The TGA curve of **1** shows no obvious weight loss from room temperature to 280 °C, thus, confirming the absence of water molecules of crystallization in **1**. Upon further heating, a rapid and significant weight loss of 68.2% is observed from 280 to 350 °C, which corresponds to the decomposition of the framework. In the case of salt **2**, the TGA curve shows from 100 to 150 °C a weight loss of 6.2% corresponding to the release of two water molecules of crystallization (calcd 6.1%) to give the anhydrous derivative  $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3]$ . Upon further heating, the anhydrous derivative undergoes two continuous weight loss processes between 250–300 °C and 325–375 °C, respectively, leading to the decomposition of the framework.

### 3.5. Magnetic properties of **1** and **2**

EPR spectra of powdered samples of the two salts measured at room temperature are similar (Figure 5). In both cases, the anisotropy of *g* parameters is present along the three principal axes. The spectra of **1** and **2** display an anisotropy of *g* factors ( $g_x = 3.69$ ,  $g_y = 2.89$  and  $g_z = 2.03$ ) and ( $g_x = 3.55$ ,  $g_y = 2.80$  and  $g_z = 2.15$ ), respectively.



**Figure 3.** Packing diagrams of **1** (a) and **2** (b).

No additional EPR line is observed for **1** and **2**, and this supports the absence of the hyperfine interaction of chromium(III) ions [26]. The  $g$  anisotropy with three different Eigen values indicates an octahedral distortion around the chromium(III) complex in both salts. Similar EPR spectra were observed for  $\text{SrK}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  with  $g$  factor ( $g_x = 3.70$ ,  $g_y = 3.01$  and  $g_z = 2.18$ ) at room temperature [27].

Magnetic susceptibilities of both **1** and **2** were measured down to 2 K, and the  $\chi_M T$  versus temperature plots, where  $\chi_M$  is the molar magnetic susceptibility, are depicted in Figure 6. The two compounds show similar magnetic behavior with a slight increase of the  $\chi_M T$  values upon cooling to reach a maximum at  $\sim 20$  K and then decrease at low temperatures ( $T < 20$  K). Increase of  $\chi_M T$  upon cooling is often associated with ferromagnetic interactions [28–30] and its decrease upon cooling with antiferromagnetic interactions [31–34]. But here, the shortest Cr...Cr distances in **1** and **2** are 9.298

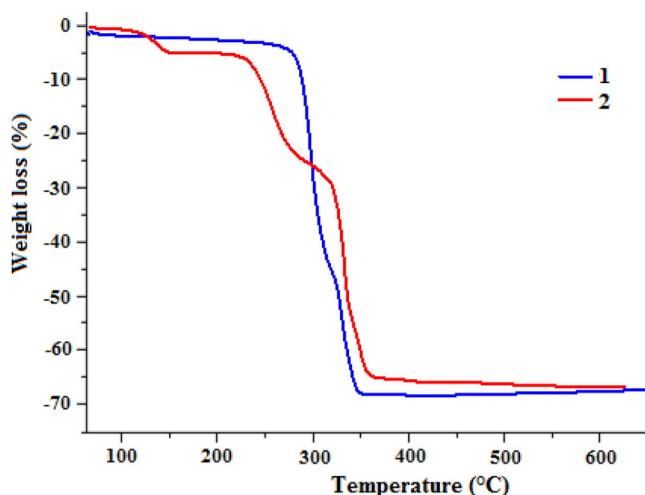


Figure 4. TGA curves for 1 (blue) and 2 (red).

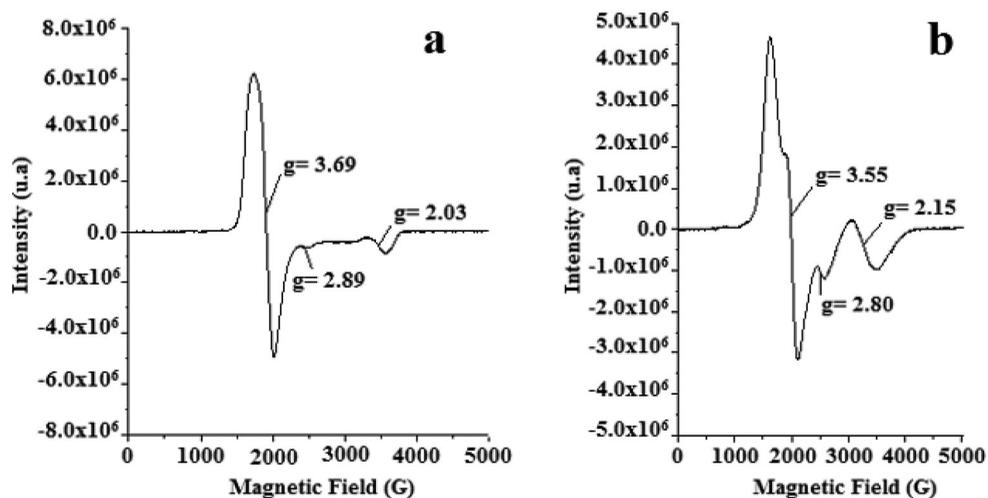


Figure 5. EPR spectra for 1 (a) and 2 (b).

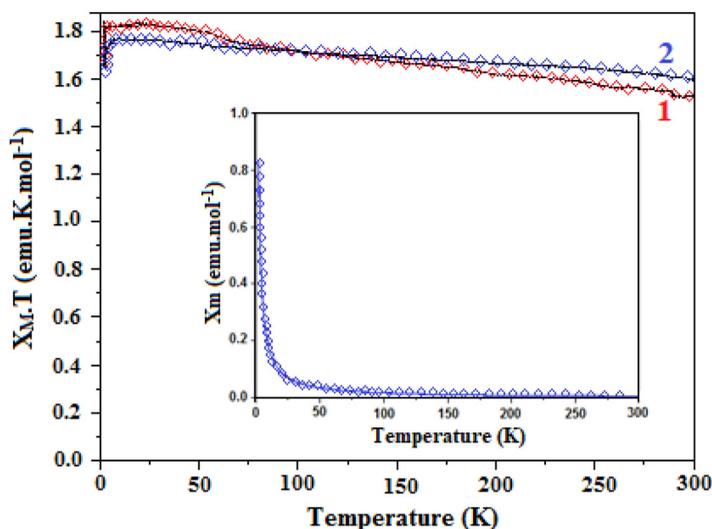
and  $7.483 \text{ \AA}$ , respectively. Thus, the Cr(III) spin carriers in **1** and **2** are relatively far away and the interaction should be very weak and could not lead to the increase or to the decrease of  $\chi_M T$ . Therefore, the temperature dependence of  $\chi_M T$  on the overall temperature domain (increase–decrease) can be attributed to the effect of zero-field splitting (ZFS) of the Cr(III) ions [35], rather than intermolecular interactions due to long distances between the Cr(III) ions.

#### 4. Conclusion

Using a stoichiometry-controlled strategy, we have synthesized two tris(oxalato)chromate(III) salts templated by pyridinium and mixed pyridinium-ammonium cations. Thermal behavior investigations indicate that both salts possess good

**Table 4.** Atom occupancies for all atoms that are not fully occupied in **2**.

Atoms	N4	H4A	H4B	H4C	H4D
Occupancies	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

**Figure 6.** Temperature dependences of the  $\chi_M T$  product for **1** and **2**.

thermal stabilities. EPR results confirmed the oxidation state +3 of the chromium center in an octahedral environment. Magnetic susceptibility measurements revealed the existence of the zero-field splitting effects (ZFS) for Cr(III) ions in both compounds.

The isolation of these compounds not only expands the relatively small family of tris(oxalato)chromate(III) hybrid salts involving iminium cations, but also confirms that the structural architecture of the target products is strongly dependent on the stoichiometric ratio of starting materials. The synthetic procedure used in the present work may be extended so as to access a wide range of highly interesting homologous materials, especially with respect to their solid state magnetic properties.

### Supplementary material

CCDC 1937022 and 1937023 contain supplementary crystallographic data for **1** and **2**. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: (+44) 1223 336 033; or E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).

### Acknowledgements

The authors thank Prof. Augustin Ephraim Nkengack (Organic Chemistry Department, University of Yaounde I, Cameroon) for the donation of organic reagents.

## Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## Funding

This work was financially supported by the UK Engineering and Physical Sciences Council funding for the UK National Crystallography Service.

## References

- [1] I. Matulková, J. Cihelka, M. Pojarová, K. Fejfarová, M. Dušek, P. Vaněk, J. Kroupa, R. Krupková, J. Fábry, I. Němec. *CrystEngComm*, **14**, 4625 (2012).
- [2] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu. *CrystEngComm*, **15**, 3529 (2013).
- [3] E. Coronado, P. Day. *Chem. Rev.*, **104**, 5419 (2004).
- [4] P.G. Lacroix, I. Malfant, S. Bénard, P. Yu, E. Rivière, K. Nakatani. *Chem. Mater.*, **13**, 441 (2001).
- [5] M. Clemente-León, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, F.M. Romero. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 473 (2011).
- [6] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim. *Nature*, **423**, 705 (2003).
- [7] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. Laukhin. *Nature*, **408**, 447 (2000).
- [8] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vaněk, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Němec. *CrystEngComm*, **13**, 4131 (2011).
- [9] M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, E. Canadell. *Inorg. Chem.*, **39**, 5394 (2000).
- [10] H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974 (1992).
- [11] S. Decurtins, H.W. Schmalke, H.R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütlich, A. Hauser. *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 65 (1994).
- [12] R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.P. Jamet, M. Verdaguer. *Inorg. Chem.*, **40**, 4633 (2001).
- [13] S. Bénard, E. Rivière, P. Yu, K. Nakatani, J.F. Delouis. *Chem. Mater.*, **13**, 159 (2001).
- [14] L. Wang, W. Wang, D. Guo, A. Zhang, Y. Song, Y. Zhang, K. Huang. *CrystEngComm*, **16**, 5437 (2014).
- [15] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang. *J. Solid State Chem.*, **237**, 225 (2016).
- [16] N.M. Ma Houga, F. Capet, J. Nenwa, G. Bebga, M. Foulon. *Acta Crystallogr. E Crystallogr. Commun.*, **71**, 1408 (2015).
- [17] C.F.N. Nguemdzi, F. Capet, J. Ngouné, G. Bebga, M. Foulon, J. Nenwa. *J. Coord. Chem.*, **71**, 1484 (2018).
- [18] J.C. Bailar, J.M. Jones. *Inorg. Synth.*, **35**, 8 (1939).
- [19] A. Earnshaw. *Introduction to Magnetochemistry*, 1st Edition, Academic Press, London (1968).
- [20] CrysAlisPro Software System, Version 1.171.40.45a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland (2019).
- [21] G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr. A Found Adv.*, **71**, 3 (2015).
- [22] G.M. Sheldrick. *ShelXL. Acta Cryst.*, **C71**, 3 (2015).
- [23] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 339 (2009).
- [24] L. Golic, N. Bulc. *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.*, **44**, 2065 (1988).

- [25] M.R. Asaruddin, H.A. Wahab, N. Mohamed, M.M. Rosli, H.K. Fun. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, **66**, o2496 (2010).
- [26] T.G. Prokhorova, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, A.A. Baskakov, R.B. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii. *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 403 (2003).
- [27] A.N. Nana, D. Haynes, H. Vezin, C. Minaud, P. Shankhari, B.P.T. Fokwa, J. Nenwa. *J. Mol. Struct.*, **1220**, 128642 (2020).
- [28] A. Iino, T. Suzuki, S. Kaizaki. *Dalton Trans.*, **4604** (2003).
- [29] D. Belo, M.J. Figueira, J.P.M. Nunes, I.C. Santos, L.C. Pereira, V. Gama, M. Almeida, C. Rovira. *J. Mater. Chem.*, **16**, 2746 (2006).
- [30] J. Vallejo, I. Castro, J. Ferrando-Soria, M. d P. Déniz-Hernández, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz-García, J. Cano. *Inorg. Chem.*, **50**, 2073 (2011).
- [31] E. Pardo, C. Train, K. Boubekeur, G. Gontard, J. Cano, F. Lloret, K. Nakatani, M. Verdaguer. *Inorg. Chem.*, **51**, 11582 (2012).
- [32] R. Dridi, C. Dhieb, S.N. Cherni, N.C. Boudjada, N. Sadfi Zouaoui, M.F. Zid. *J. Mol. Struct.*, **1152**, 294 (2018).
- [33] J. Jia, R.L. LaDuca. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **645**, 1317 (2019).
- [34] C.L.F. Dazem, B.N. Ndosiri, E.N. Nfor, R. Köferstein, P. Shankhari, B.P.T. Fokwa, J. Nenwa. *J. Mol. Struct.*, **1203**, 127399(2020).
- [35] O. Kahn. *Molecular Magnetism*, pp. 21–23, VCH Publishers, New York (1993).