

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
FACULTÉ DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

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

\*\*\*\*\*

UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

\*\*\*\*\*

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE

\*\*\*\*\*

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY  
AND APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE  
*APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de  
nouveaux sels hybrides bis(oxalato)chromate(III) et  
cuprate(II)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 05 mai 2022 par :

**KAMGA NONO Idelle**

**Matricule 06T152**

*Master en Chimie Inorganique (UYI)*

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

**DOCTORAT/ Ph.D en Chimie Inorganique**  
**Option : Chimie de Coordination**

Devant le jury composé de :

**Président** : DJOUFAC WOUMFO E., Professeur, Université de Yaoundé I

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

**Membres** : NANSEU NJIKI Charles P., Professeur, Université de Yaoundé I

MBIANGUE Yves A., Maître de conférences, Université de Maroua

NJOYA Dayirou, Maître de conférences, Université de Yaoundé I



**Année 2022**

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
FACULTÉ DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

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

\*\*\*\*\*

UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

\*\*\*\*\*

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE

\*\*\*\*\*

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY  
AND APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

**DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE**  
**DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY**  
**LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE**  
**APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY**

Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de  
nouveaux sels hybrides bis(oxalato)chromate(III) et  
cuprate(II)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 05 mai 2022 par :

**KAMGA NONO Idelle**

**Matricule 06T152**

*Master en Chimie Inorganique (UYI)*

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

**DOCTORAT/ Ph.D en Chimie Inorganique**

**Option : Chimie de Coordination**

Devant le jury composé de :

**Président** : DJOUFAC WOUMFO E., Professeur, Université de Yaoundé I

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

**Membres** : NANSEU NJIKI Charles P., Professeur, Université de Yaoundé I

MBIANGUE Yves A., Maître de Conférences, Université de Maroua

NJOYA Dayirou, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Année 2022

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN  
*Paix – Travail – Patrie*  
UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES  
*BP 812 Yaoundé*



REPUBLIC OF CAMEROON  
*Peace – Work – Fatherland*  
THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I  
FACULTY OF SCIENCE  
*P.O. Box 812 Yaoundé*

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY*

## Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous sougnés, membre du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de madame KAMGA NONO Idelle, Matricule 06T152, soutenance autorisée par la correspondance N° 03374-2022/UYI/CRFD/STG/21 du 21 mars 2022 de Monsieur le Recteur de l' Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette evaluation faite le 05 mai 2022 ont été réellement effectuée et que le present document peut être déposé sous sa forme actuelle.

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

Yaoundé le... 02...06...2022

Président du Jury

DJOUFAC WOUMFO Emmanuo  
Professeur Titulaire  
des Universités du Cameroun.  
Chimie et Applications.  
Université de Yaoundé I

Examineur

Charles Péguy  
Professeur

# **Dédicace**

*Je dédie très affectueusement ce travail à mes parents :*

**Nono Gabriel  
&  
Djuidje Suzanne**

# **Remerciements**

*Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique appliquée (LCIA) du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I et au sein de l'équipe de recherche "Chimie de Coordination". La réalisation de cet édifice scientifique a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude pour leurs contributions tant intellectuelles, matérielles que morales.*

*Je tiens à adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Justin Nenwa, Professeur Titulaire à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour la confiance qu'il a bien voulu accorder à ma modeste personne en m'acceptant dans son équipe de recherche de Chimie de Coordination et en même temps en me proposant ce thème de recherche pluridisciplinaire sur les sels hybrides organiques-inorganiques. Ses conseils avisés, ses remarques constructives, sa disponibilité et ses encouragements m'ont été d'un apport précieux pour la réalisation et l'aboutissement du présent travail. Ça a été un grand plaisir de faire une rencontre aussi enrichissante pour ma formation tant scientifique que morale. Merci pour l'ensemble de vos qualités intellectuelles et humaines dont vous m'avez fait profiter. C'est donc naturellement que je tiens à témoigner ici du fond du cœur, ma profonde reconnaissance. Je vous reste et vous resterai redevable pour tout ce que vous m'avez apporté.*

*Je suis extrêmement reconnaissante envers les membres de jury qui ont bien voulu consacrer une part de leur emploi de temps chargé pour examiner ce travail de thèse et prendre personnellement part à sa soutenance.*

*Je ne saurais omettre dans mes remerciements, nos partenaires étrangers qui ont participé de façon remarquable à la finalisation de ce travail. Je pense ainsi :*

*- au Professeur Michel Foulon et au Docteur-Ingénieur Frédéric Capet de l'Université de Lille 1 (France), pour leur précieuse collaboration notamment dans la résolution de la structure cristalline du composé **1** du présent travail.*

*- au Docteur Tiberiu Roman de l'Université Alexandru Ioan Cuza (Roumanie) pour la résolution de la structure cristalline de composés **2** et **3** du présent travail et pour son implication dans d'autres caractérisations physicochimiques.*

*J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Emmanuel Ngameni, responsable du Laboratoire de Chimie Physique Théorique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique pour la réalisation des spectres IR.*

*Mes remerciements vont également à l'endroit du Professeur Antoine ELIMBI du Laboratoire de Physicochimie des Matériaux de l'Université de Yaoundé I pour la réalisation des mesures ATG et DSC.*

*Le responsable du Laboratoire de Biotechnologie et Environnement de l'Université de Yaoundé I est très honoré pour la réalisation des spectres UV-Vis.*

*Je voudrais aussi témoigner ma gratitude aux Professeurs. Pengou et Kenne Dedzo Gustave, enseignants au Département de Chimie Inorganique des universités de Ngaoundéré et Yaoundé I respectivement, pour les conseils multiples.*

*Je n'oublierai pas de remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe de recherche "Chimie de Coordination" qui m'ont aidée et soutenue dans ce travail, en particulier : J'exprime toute ma gratitude à mes enseignants et aînés de laboratoire, Pr. Ndosiri B. Ndoye, Pr. Awawou Paboudam, Pr. Nyamen Linda, Dr. Nchimi N. Katia, Dr. Djonwouo P. Lionel, Dr. Signé Martin, Dr. Eboga T Clémence, Dr Nguemdzi Carole, Dr. NANA Augustin et Dr Choubeu Michael. Sans oublier mes camarades de laboratoire Djomo Dimitri, Dazem Cyrielle, Njiki Line, Ndé Colince, Pouamo Ledoux, Nguiffo Gyslain, Tené Patrick, Menga Dominique, Ngoudjou Line, Gueguim Gustave et Lactouo Rocky. Pour leur franche collaboration et encouragement. Mon cœur a toujours été inondé de votre sympathie même dans les moments où le moral était au plus bas. Je vous remercie sincèrement pour tous les moments agréables passés ensemble.*

*Je ne trouve pas de mots pour remercier de tout cœur Mr Tagne Apolinaire, pour m'avoir soutenue matériellement et financièrement durant toutes ces années. Merci encore tonton.*

*Je remercie tous les membres de ma famille et de ma belle-famille, qui ont su chacun à leur façon me soutenir et m'encourager pendant la réalisation de ce travail de thèse de Doctorat/PhD.*

*Merci à toute ma famille, mes frères Ntamé Francis, Piam Dimitri, Nono junior, Guiffo Martial, Djomo Bryan dont la chaleur fraternelle m'a toujours été d'un grand réconfort. Un merci particulier à mon grand frère Fotué Armel pour son soutien aussi bien moral que matériel.*

*Je tiens à témoigner toute ma gratitude à ma famille nucléaire qui m'a soutenue, encouragée, supportée mes multiples absences et indisponibilités liées à mon engagement pour la thèse. Je pense ainsi à mon charmant époux Bouopda Simo Hervé pour son amour, sa patience, son soutien inconditionnel et à nos quatre mignons anges Motso Eliora, Nono Marc-Aurel, Mogoun Stecy-Carla et Dzugno Yael Herfourth pour leur affection toujours renouvelée. Que ce travail de thèse soit pour vous un exemple à suivre tout au long de votre vie. C'est une grande richesse de vous avoir eu pour m'aérer l'esprit dans les moments difficiles de cette thèse. Il m'est difficile de trouver des mots suffisamment forts pour vous exprimer ce que je ressens en ce moment. Vous m'êtes tellement nécessaires. Je voudrais vous témoigner ma gratitude et mon amour par un petit mot dont la profondeur pour moi reste inestimable: Merci.*

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

# **Sommaire**

	Pages
Dédicace.....	ii
Remerciements.....	iii
Sommaire.....	V
Abréviations et symboles .....	ix
Liste des tableaux .....	X
Liste des figures .....	Xi
Résumé .....	xiv
Abstract .....	Xv
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE .....	4
1.1 Généralités sur les sels classiques.....	4
1.1.1 Définition .....	4
1.1.2 Consistance, couleur et saveur .....	4
1.1.3 Sodium chlorure et cohésion du réseau cristallin.....	5
1.2 Interactions non-covalentes .....	6
1.2.1 Interactions de van der Waals .....	6
1.2.2 Interactions $\pi$ - $\pi$ .....	7
1.2.3 Liaisons hydrogènes.....	7
1.3 Sel organique et cohésion du réseau cristallin .....	9
1.3.1 Définition et exemple .....	9
1.3.2 Supramolécule, Tectonique moléculaire .....	11
1.4 Matériaux hybrides .....	13
1.4.1 Définition .....	13
1.4.2 Sels hybrides .....	14
1.5 Acide oxalique et ion oxalate(2-)......	14
1.5.1 Formule brute et formule développée plane .....	14

1.5.2 Propriétés physiques.....	15
1.5.3 Propriétés chimiques .....	15
1.5.4 Dianion oxalate et ses modes de coordination .....	15
1.6 Sels hybrides bis(oxalato)métalate(III).....	16
1.6.1 Sels hybrides bis(oxalato)ferrate(III) et bis(oxalate)chromate(III).....	16
1.6.2 Magnétisme dans les sels hybrides bis(oxalato)métalate(III).....	21
1.6.3 Complexes octaédriques de Cr(III) et Résonance paramagnétique électronique .....	22
1.7 Sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II).....	28
1.7.1 Généralités.....	28
1.7.2 Etat actuel de l'art.....	28
1.7.3 Milieu de synthèse et stœchiométrie des réactants.....	34
1.7.4 Magnétisme dans les sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II).....	36
1.8 Conclusion.....	37
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE.....	39
2.1 Réactifs et solvants .....	39
2.2 Matériel utilisé .....	39
2.3 Synthèse des matériaux cibles.....	40
2.3.1 Synthèse de $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).....	40
2.3.2 Synthèse du sel précurseur $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	41
2.3.3 Synthèse de $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2) .....	42
2.3.4 Synthèse de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (3) .....	42
2.4 Caractérisations expérimentales .....	43
2.4.1 Mesure du point de fusion .....	43
2.4.2 Mesure de la conductimétrie .....	44
2.4.3 Spectroscopie Infrarouge (IR) .....	44
2.4.4 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) .....	45
2.4.5 Analyses thermiques .....	45
2.4.6 Analyse microélémentaire .....	46
2.4.7 Diffractométrie de rayons-X sur poudre.....	46

2.4.8	Diffraction de rayons-X sur monocristal .....	47
2.4.9	Mesures magnétiques .....	48
2.4.10	Mesure de la résonance paramagnétique électronique (RPE).....	49
2.4.11	Spectroscopie X à Dispersion d'Energie (SDE).....	49
2.5	Conclusion.....	50
 <b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>		<b>51</b>
3.1	Identification du composé de chrome(III) (1).....	51
3.1.1	Précisions sur la synthèse .....	51
3.1.2	Résultats de l'analyse microélémentaire .....	51
3.1.3	Spectre infrarouge (IR) de 1 et interprétations.....	52
3.1.4	Spectre ultraviolet-visible du composé 1.....	53
3.1.5	Diffraction de rayons-X sur poudre et celui simulé .....	54
3.1.6	Résultats de la mesure conductimétrique du composé 1.....	55
3.1.7	Structure cristalline du composé 1.....	56
3.1.8	Interprétations des thermogrammes du sel 1.....	62
3.1.9	Spectres RPE expérimental et simulé du sel 1.....	64
3.1.10	Propriétés magnétiques du sel 1.....	65
3.1.11	Conclusion .....	66
3.2	Identification des composés 2 et 3.....	67
3.2.1	Introduction .....	67
3.2.2	Commentaire sur la synthèse des composés 2 et 3.....	67
3.2.3	Rendements, Points de fusion et solubilité des composés 2 et 3.....	67
3.2.4	Spectres SDE des composés 2 et 3.....	67
3.2.5	Résultats de l'analyse microélémentaire de 2 et 3.....	69
3.2.6	Spectres IR des composés 2 et 3.....	69
3.2.7	Spectres ultraviolet-visibles des composés 2 et 3.....	71
3.2.8	Résultats des mesures conductimétriques sur les composés 2 et 3.....	73
3.2.9	Diffraction de poudre et simulés des composés 2 et 3.....	73
3.2.10	Description des structures cristallines des composés 2 et 3.....	74
3.2.11	Thermogrammes des sels 2 et 3.....	83

3.2.12 Propriétés magnétiques des sels 2 et 3.....	86
3.2.13 Conclusion .....	87
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	89
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	91
ANNEXES : AUTRES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES .....	100
ANNEXE I: COMPOSE $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).....	100
ANNEXE II: COMPOSE $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2). .....	105
ANNEXE III: COMPOSE $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (3). .....	108
PUBLICATIONS ISSUES DE LA THESE (02).....	113
PUBLICATION N° 1	
PUBLICATION N° 2	

# **Abréviations et symboles**

$\mu\text{B}$	Magnéton de Bohr
$\mu_{\text{eff}}$	Moment magnétique effectif.
ATG	Analyse thermogravimétrique
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Dianion oxalate
CDB	Calorimétrie différentielle à balayage
CFC	Cubique faces centrées
DRX	Diffraction des rayons X sur monocristal
DRXP	diffraction des rayons X sur poudre
G	Facteur de Landé
H	champ magnétique externe
$\text{H}_2\text{ox}$	Acide oxalique
M	Aimantation
$M_s$	Valeur du nombre quantique de spin
Org	Molécule organique
Org-H	Cation organique
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
Ox	Dianion oxalate
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RSE	Résonance de spin électronique
SDE	spectroscopie X à dispersion d'énergie
SHOIs	Sels hybrides organiques-inorganiques
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
$X_M$	Susceptibilité magnétique
$X_M^{-1}$	Inverse de la susceptibilité magnétique
$X_M T$	Produit de la susceptibilité magnétique avec la température

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau I</b>	Quelques sels hybrides bis(oxalato)métalate(III) impliquant les cations iminiums connus à ce jour.....	20
<b>Tableau II</b>	Réactifs et solvants utilisés.....	39
<b>Tableau III</b>	Pourcentages massiques de C, H et N dans $C_5H_{14}CrN_3O_{12}$ (1).....	52
<b>Tableau IV</b>	Principales bandes d'absorption IR du composé 1 et leurs identifications...	52
<b>Tableau V</b>	Conductivité de la solution aqueuse du matériau 1 synthétisé.....	55
<b>Tableau VI</b>	Conductivité molaire et le nombre d'ions en solution aqueuse.....	55
<b>Tableau VII</b>	Résumé des données cristallographiques du composé 1.....	56
<b>Tableau VIII</b>	Longueurs des liaisons et valeurs des angles dans le sel 1.....	59
<b>Tableau IX</b>	Paramètres des liaisons hydrogènes dans le sel 1.....	61
<b>Tableau X</b>	Pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du sel 1 et interprétations.....	63
<b>Tableau XI</b>	Pourcentages massiques de C, H et N dans $C_{20}H_{24}CuN_4O_{12}$ (2) et $C_{18}H_{22}CuN_4O_{18}$ (3).....	69
<b>Tableau XII</b>	Principales bandes d'absorption IR des composés 2 et 3 et leurs identifications.....	71
<b>Tableau XIII</b>	Conductivité des solutions aqueuses des matériaux 2 et 3 synthétisés.....	73
<b>Tableau XIV</b>	: Résumé des données cristallographiques et de l'affinement des structures des composés 2 et 3.....	75
<b>Tableau XV</b>	Paramètres géométriques dans les sels 2 et 3.....	79
<b>Tableau XVI</b>	Paramètres des liaisons hydrogènes dans les sels 2 et 3.....	81
<b>Tableau XVII</b>	Pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des sels 2 et 3 et interprétations.....	85

## **Liste des figures**

<b>Figure 1</b>	Maille CFC du sodium chlorure NaCl (ions Na <sup>+</sup> en bleu et ions Cl <sup>-</sup> en vert).....	5
<b>Figure 2</b>	Configurations des interactions $\pi$ - $\pi$ : forme parallèle (a), forme T (b).....	7
<b>Figure 3</b>	Représentation schématique de la liaison hydrogène et du pont hydrogène .....	8
<b>Figure 4</b>	Echelle d'énergie des différents types d'interactions .....	8
<b>Figure 5</b>	Entités ioniques du sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate .....	9
<b>Figure 6</b>	Liaisons hydrogènes N-H $\cdots$ O et C-H $\cdots$ O dans le sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate .....	10
<b>Figure 7</b>	Interactions $\pi$ - $\pi$ entre les noyaux aromatiques dans le sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate .....	10
<b>Figure 8</b>	Schéma représentatif des interactions : leurs natures, forces et portées .....	11
<b>Figure 9</b>	Boîte à outils de la chimie supramoléculaire.....	12
<b>Figure 10</b>	Réseaux moléculaires organiques comportant des tectons (composés à noyaux aromatiques) et des synthons (liaison hydrogènes, fonctions amides).....	13
<b>Figure 11</b>	Formes cis et trans de l'acide oxalique .....	14
<b>Figure 12</b>	Structure schématique de l'anion oxalate C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sous sa forme trans .....	16
<b>Figure 13</b>	Quelques modes de liaison de l'ion oxalate à un centre métallique .....	16
<b>Figure 14</b>	Image ORTEP de l'unité moléculaire de [C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N]cis-[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].....	17
<b>Figure 15</b>	Maille élémentaire de [C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N] cis-[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] projetée le long de c.....	18
<b>Figure 16</b>	Interactions $\pi$ - $\pi$ entre cycles pyridiniques dans [C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N] cis-[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].....	18
<b>Figure 17</b>	Unité asymétrique du sel [C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ] trans-[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].....	19
<b>Figure 18</b>	Maille élémentaire du sel [C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ] trans-[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	19
<b>Figure 19</b>	Courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température X <sub>M</sub> = f(T) du sel Imidazolium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) .....	21
<b>Figure 20</b>	Courbe du produit X <sub>M</sub> T = f(T) du sel Imidazolium trans-diaquabis(oxalato)	

	chromate(III).....	22
<b>Figure 21</b>	Séparation des niveaux d'énergie (pour le cas d'un spin $S = 1/2$ ) en présence d'un champ magnétique externe .....	23
<b>Figure 22</b>	Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe .....	24
<b>Figure 23</b>	Complexe de Cr(III) picolinate (a) et spectre RPE (b) .....	25
<b>Figure 24</b>	Complexe de Cr(III) oxalate (a) et son spectre RPE (b) .....	26
<b>Figure 25</b>	Image ORTEP de l'anion complexe $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$ de symétrie plan-carré .....	26
<b>Figure 26</b>	Distribution des électrons d dans un champ cristallin plan-carré.....	27
<b>Figure 27</b>	Signal RPE (exp.) de l'anion complexe $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$ de symétrie plan-carré comparé au signal simulé.....	27
<b>Figure 28</b>	Unité asymétrique (a) et maille élémentaire (b) du sel $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \dots$	29
<b>Figure 29</b>	Unité asymétrique (a) et projection de la maille cristalline (b) du sel $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \dots$	30
<b>Figure 30</b>	Environnement du Cu(II) dans le composé Poly[[ $(1,10\text{-phénanthroline})$ cuivre(II)]- $\mu$ -oxalato].....	31
<b>Figure 31</b>	Dimère $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ dans le sel $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots$	32
<b>Figure 32</b>	Chaînes linéaires d'ions Cu(II) dans les sels: a) $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ et b) $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots$	33
<b>Figure 33</b>	Chaînes zigzagées d'ions Cu(II) dans les sels: a) $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et b) $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \dots$	34
<b>Figure 34</b>	Entités constitutives du sel pyridinium bis(oxalato)cuprate(II) acide oxalique monosolvate.....	35
<b>Figure 35</b>	Courbes $X_{\text{MT}} = f(\text{T})$ des composés <b>1</b> et <b>2</b> .....	36
<b>Figure 36</b>	Spectre infrarouge du composé <b>1</b> .....	53

<b>Figure 37</b>	Spectre ultraviolet-visible du composé 1.....	53
<b>Figure 38</b>	Superposition du diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé à partir d'un monocristal du composé 1.....	54
<b>Figure 39</b>	Entités chimiques constitutives de la formule unitaire du composé 1.....	57
<b>Figure 40</b>	Maille élémentaire du sel 1 projetée le long de l'axe cristallographique <i>c</i> . ....	60
<b>Figure 41</b>	Une vue illustrant les interactions hydrogènes (pointillets) dans le sel 1.....	61
<b>Figure 42</b>	Courbes ATG (en bleu) et CDB (en rouge) du sel 1.....	62
<b>Figure 43</b>	Spectres RPE expérimental et simulé du sel 1.....	64
<b>Figure 44</b>	Courbes du produit $X_M T = f(T)$ (en bleu) et de l'inverse de $X$ , $X^{-1} = f(T)$ (en rouge) du sel 1.....	65
<b>Figure 45</b>	Spectres SDE enregistrés sur les composés 2 (en haut) et 3 (en bas).....	68
<b>Figure 46</b>	Spectres infrarouges des composés 2 (en haut) et 3 (en bas).....	70
<b>Figure 47</b>	Spectres ultraviolet-visibles des composés 2 (en haut) et 3 (en bas).....	72
<b>Figure 48</b>	Superposition du diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé à partir d'un monocristal du composé 2 (en haut) et du composé 3 (en bas).....	74
<b>Figure 49</b>	Une image des entités constitutives des composés 2 (a) and 3 (b).....	77
<b>Figure 50</b>	Polymérisation des anions dans le composé 2.....	78
<b>Figure 51</b>	Mailles élémentaires des sels 2 (a) et 3 (b) projetées le long de l'axe <i>a</i> .....	80
<b>Figure 52</b>	Interactions $\pi$ - $\pi$ ( $\pi$ - $\pi$ ) dans les sels 2 (a) et 3 (b).....	82
<b>Figure 53</b>	Courbes ATG (en bleu) et CDB (en rouge) des sels 2 (a) et 3 (b).....	83
<b>Figure 54</b>	Superposition des diffractogrammes de poudre des résidus de l'analyse thermique des sels 2 (a) et 3 (b) avec celui du Cuivre(II) oxyde pur CuO.....	84
<b>Figure 55</b>	Courbes du produit $X_M T = f(T)$ (en bleu) et de l'inverse de $X$ , $X^{-1} = f(T)$ (en rouge) des sels 2 (en haut) et 3 (en bas).....	87

# Résumé

Dans le cadre de la présente thèse, trois nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques ont été synthétisés et caractérisés. Il s'agit de : guanidinium *trans*-diquabis(oxalato)chromate(III) dihydraté,  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**), bis(4-diméthylaminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) acide oxalique monosolvaté,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**2**), bis(3-aminopyridinium) *trans*-diquabis(oxalato)-cuprate(II) acide oxalique disolvaté,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**3**).

Le sel **1** de coloration rouge sang, cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . L'aspect d'intérêt dans la structure cristalline de ce composé est la formation de piliers de complexes anioniques  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  et des cations guanidinium  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ . En plus de l'attraction coulombienne entre anions et cations, la cohésion du réseau tridimensionnel est renforcée par des liaisons hydrogènes de type  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  et  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ . Les sels **2** et **3** tous de coloration bleu ciel, cristallisent dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$ . Les deux structures diffèrent en termes aussi bien de ligands coordonnés aux ions  $\text{Cu}(\text{II})$ , que du nombre de molécules d'acide oxalique de solvation. La structure cristalline de **2** est constituée de colonnes d'anions  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  qui se polymérisent par le biais d'un contact axial  $\text{Cu} \cdots \text{O}$  (2,89 Å) formant une chaîne linéaire d'ions  $\text{Cu}(\text{II})$ . La structure cristalline du composé **3** est caractérisée par la présence de l'anion *trans*-diquabis(oxalato)cuprate(II),  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Cette configuration *trans* est inhabituelle dans les composés bis(oxalato)cuprate(II). Dans les composés **2** et **3**, la cohésion du réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes ( $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  et  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ) et par des interactions  $\pi-\pi$  entre les centres cationiques adjacents.

Les résultats des analyses microélémentaires sont en accord avec les structures cristallines des sels. Les absorptions vibrationnelles infrarouges (IR) ont confirmé la présence des ligands oxalato(2-) et des cations organiques dans ces sels. Les courbes d'analyse thermique ont confirmé le caractère hydraté des sels **1** et **3** et le caractère anhydre du sel **2**. La décroissance de la courbe  $X_M T$  lorsque la température  $T$  baisse révèle l'existence des interactions antiferromagnétiques faibles dans les trois sels.

**Mots clés :** *Sels hybrides organiques-inorganiques; Anion bis(oxalato)chromate(III); Anion bis(oxalato)cuprate(II); Structure cristalline ; Magnétisme.*

# **Abstract**

Within the scope of the present thesis, three new organic-inorganic hybrid salts have been synthesized and fully characterized. They include: guanidinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) dihydrate,  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**), bis(4-diméthylaminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) oxalic acid monosolvate,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**2**), bis(3-aminopyridinium) *trans*-diaquabis(oxalato)-cuprate(II) oxalic acid disolvate,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**3**).

Salt **1** is blood red crystals and it crystallizes in the monoclinic *C2/c* space group. The structural feature of focal interest in **1** is the formation of pillars of  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  complex anions and  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  guanidinium cations. The 3D supramolecular architecture is stabilized through a network of intermolecular hydrogen bonding interactions:  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  and  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ . Salt **2** and **3** are sky blue crystals and crystallize in triclinic *P-1* space group. The two structures differ in terms of the coordination ligands around the Cu(II) centers as well as the number of the lattice oxalic acid molecules. The crystal structure of **2** is made of columnar stacks of  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  anions through axial  $\text{Cu} \cdots \text{O}$  contacts (2.89 Å), yielding straight Cu(II) chains. The crystal structure of **3** is characterized by the *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II),  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  complex anion. This *trans* configuration is unusual in bis(oxalato)cuprate(II) compounds. In compounds **2** and **3**, the cohesion of the crystal packing is ensured by hydrogen bonding interactions ( $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  and  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ) and  $\pi-\pi$  stacking interactions between pyridine rings.

The results of elemental analysis are in agreement with the crystalline structure of the synthesized salts. Infrared absorption spectra confirm the presence of the oxalato(2-) ligands and the organic cations in the salts. The thermal studies confirmed the presence of water molecules in salts **1** and **3** and the anhydrous character of salt **2**. The decrease of  $\chi_{\text{MT}}$  with decreasing temperature revealed weak antiferromagnetic couplings in the three salts.

**Keywords:** *Organic-inorganic hybrid salts; bis(oxalato)chromate(III) anion; bis(oxalato)cuprate(II) anion; Crystal structure; Magnetism.*

# **Introduction**

Les sels hybrides organiques-inorganiques (SHOIs) représentent une classe émergente de matériaux cristallins multifonctionnels [1] formés par auto-assemblage entre entités organiques cationiques et entités inorganiques anioniques. Dans les sels classiques, cations et anions sont des entités inorganiques rigides maintenues ensemble dans le réseau cristallin uniquement par des interactions électrostatiques d'attraction. Par contre, dans les SHOIs, la grande flexibilité qu'offrent les entités cationiques et anioniques permet d'obtenir des structures nouvelles et imprévisibles grâce aux interactions non covalentes étendues telles que les liaisons hydrogènes,  $\pi$ - $\pi$  ou de van der Waals [2,3]. Ces interactions intermoléculaires prépondérantes dans les sels hybrides sont d'une importance capitale, en raison de leur forte implication dans le processus d'auto-assemblage conduisant à la stabilisation de nombreux édifices supramoléculaires [4].

Au cours de ces dernières décennies, d'intenses activités de recherche ont été consacrées au développement de nouveaux SHOIs pour bien de raisons: a) ces matériaux présentent une diversité structurale florissante au regard de la flexibilité et du nombre élevé de cations organiques pouvant compenser la charge du complexe anionique; b) les briques anioniques sont très variables, impliquant aussi bien les métaux de transition des séries *d* que *f*; c) ces sels possèdent de nombreuses applications potentielles en catalyse [5], en électronique moléculaire [6,7], en magnétisme [8–10] ou en conduction métallique [11].

La technique utilisée pour obtenir de tels matériaux repose généralement sur l'utilisation de briques moléculaires capables de s'auto-assembler grâce à certaines fonctionnalités physicochimiques qui leur sont propres [12,13]. Dans ce contexte, les ligands bidentés et/ou chélatants ont attiré l'attention des chercheurs depuis plusieurs décennies. Par exemple, l'anion oxalate(2-), en abrégé  $ox^{2-}$ , est capable de se lier aux ions métalliques par des modes de coordination variés [14,15]. Bien plus, cet anion, du fait de son système  $\pi(\pi)$  étendu, est capable de favoriser des interactions magnétiques entre des centres métalliques paramagnétiques [16–18].

Dans des travaux antérieurs, sont décrits de nombreux matériaux à base de briques moléculaires anioniques  $[M(ox)_2(H_2O)_2]^{n-}$ , avec  $M = \text{métal(II) ou (III)}$  et  $n = 1$  ou  $2$ . On retrouve dans cette famille, la série des matériaux contenant les anions diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[Cr(ox)_2(H_2O)_2]^-$  et bis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(ox)_2]^{2-}$ . Ces anions combinés aux cations organiques à travers une variabilité de méthodes de synthèse, permettent de générer des sels hybrides présentant des structures cristallines diverses [19-21]. Dans les SHOIs impliquant l'anion  $[Cr(ox)_2(H_2O)_2]^-$  décrits dans la littérature, un accent a été mis sur l'aspect structural, tandis que très peu d'attention a été accordé à l'étude de leurs propriétés magnétiques [22]. Il

serait donc intéressant d'approfondir l'aspect magnétique à travers la synthèse d'autres sels de cette famille.

### **Question de recherche N°1**

La question principale de recherche dans le présent travail est la suivante : Le cation guanidinium en présence du ligand oxalato(2-) dans des proportions convenablement choisies et des sels métalliques de chrome(III) en solution aqueuse, conduirait-il à l'obtention de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques?

### **Hypothèse de recherche N°1**

Sur la base des données de la littérature, il est possible que le cation organique guanidinium compense la charge de l'entité anionique complexe diaquabis(oxalato)chromate(III)  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

Par ailleurs, les SHOIs de formulation générale  $(\text{Org-H})_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (Org = molécule organique) décrits dans la littérature, ont été obtenus par réaction entre la molécule organique (Org), l'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{ox}$ ) et le sel précurseur  $\text{A}[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans les rapports stœchiométriques 2 : 1 : 1 respectivement. Dans ce rapport stœchiométrique exact, les composés se forment avec ou sans molécules d'eau de cristallisation. A notre connaissance, Geiser *et al.* [23], de manière fortuite, ont obtenu pour la première fois, en milieu aqueux, le sel pyridinium bis(oxalato)cuprate(II) cristallisant non pas avec des molécules d'eau de solvatation, mais plutôt avec une molécule d'acide oxalique. La présence dans ce sel de molécules d'acide oxalique de solvatation serait liée à l'utilisation d'un excès d'acide oxalique lors de la synthèse. Fort de cette hypothèse, il nous a semblé intéressant de rechercher le rapport stœchiométrique approprié des réactants, permettant de rationaliser la méthode de synthèse de cette nouvelle famille de sels hybrides.

### **Question de recherche N°2**

La question principale de recherche dans le présent travail est la suivante : L'excès d'acide oxalique dans le milieu réactionnel conduirait-il à l'obtention de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques cristallisant non pas avec des molécules d'eau mais plutôt avec des molécules d'acide oxalique?

### **Hypothèse de recherche N°2**

Etant donné que Geiser *et al.* 1987, ont synthétisé un sel de Pyridinium bis(oxalato)cuprate(II) cristallisant avec une molécule d'acide oxalique. Le milieu acide oxalique en excès peut favoriser la formation d'autres membres de cette famille rare de sels hybrides organiques-inorganiques.

Dans le cadre de la présente thèse, nous nous sommes fixé pour objectif, de synthétiser, caractériser et étudier les propriétés magnétiques de nouveaux sels hybrides comportant les anions bis(oxalato)chromate(III) et bis(oxalato)cuprate(II), combinés à quelques cations iminiums.

Le présent manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre, de nature bibliographique, débute par un aperçu sur les sels classiques, les sels hybrides organiques-inorganiques et leur classification. Par la suite, quelques généralités sur l'anion oxalate et ses modes de coordination, et sur la pyridine et ses dérivés sont présentées. Un accent particulier est mis sur les sels hybrides à base d'anions diaqua bis(oxalato)métalate(II, III),  $[M^{II, III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$   $M(II) = Cu(II)$ ;  $M(III) = Cr(III)$   $n = 1$  ou  $2$ . Ce chapitre s'achève par une note sur la résonance paramagnétique de l'électron (RPE) des complexes octaédriques de Cr(III) et sur le magnétisme dans les sels hybrides bis(oxalato)métalate(II, III).

Le deuxième chapitre constitue la partie expérimentale. Il présente dans un premier temps, les réactifs, leurs origines et puretés. Dans un second volet, les différentes synthèses effectuées sont élucidées: celles du premier composé  $(CH_6N_3)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**) et des deux autres composés  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$  (**2**) et  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$  (**3**). Cette partie s'achève par la présentation des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux obtenus. Ces techniques se résument ainsi qu'il suit : mesure du point de fusion, conductimétrie, analyse microélémentaire (CHN), spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-Vis, analyses thermiques (ATG/ATD), diffractométrie de rayons X sur poudre, diffractométrie de rayons X sur monocristal, Résonance paramagnétique de l'électron (RPE) et mesure de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord la formation et la description des matériaux sont détaillées. Ensuite les différents composés obtenus à savoir  $(CH_6N_3)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**),  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$  (**2**) et  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$  (**3**) sont étudiés au regard des différentes analyses effectuées. La nature des résidus après décomposition thermique des matériaux **1**, **2** et **3** est présentée ainsi que les diffractogrammes de poudre et de simulation des différents composés. Les résultats d'analyse thermique de susceptibilité magnétique en fonction de la température sont présentés et discutés.

Pour terminer, une conclusion générale relevant les principaux résultats obtenus est présentée, et quelques perspectives de recherche liées à ce travail sont envisagées.

# **Chapitre 1 :**

## **Revue de la littérature**

## 1.1. Généralités sur les sels classiques

### 1.1.1 Définition

On appelle sel un composé chimique résultant de l'association d'un cation et d'un anion. Le terme "sel" peut désigner n'importe quelle substance ionique, organique ou inorganique : cuivre(II) sulfate, potassium iodure, ammonium nitrate, sodium acétate, etc. Un sel est toujours électriquement neutre.

Quelques cations courants formant des sels sont : ammonium  $\text{NH}_4^+$ , calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , fer  $\text{Fe}^{2+}$  (ion fer(II)) et  $\text{Fe}^{3+}$  (ion fer(III)), magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ , potassium  $\text{K}^+$ , pyridinium  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ , ammonium quaternaire  $\text{NR}_4^+$ , sodium  $\text{Na}^+$ , lithium  $\text{Li}^+$ . Quelques anions courants formant des sels sont (le nom de l'acide parent étant entre parenthèses) : acétate  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  (acide acétique), carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  (acide carbonique), chlorure  $\text{Cl}^-$  (acide chlorhydrique), citrate  $\text{HO-C}(\text{COO}^-)(\text{CH}_2\text{-COO}^-)_2$  (acide citrique), hydroxyde  $\text{HO}^-$  (eau), nitrate  $\text{NO}_3^-$  (acide nitrique), nitrite  $\text{NO}_2^-$  (acide nitreux), phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  (acide phosphorique), sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  (acide sulfurique).

Un "*sel métallique*" désigne n'importe quel sel contenant au moins un ion métallique, comme le cuivre(II) sulfate, le sodium acétate, le fer(III) nitrate ou le sodium chlorure. Les solutions de sels dans l'eau sont appelées électrolytes, car conductrices de l'électricité. Les sels fondus sont tout aussi conducteurs que les électrolytes.

### 1.1.2 Consistance, couleur et saveur

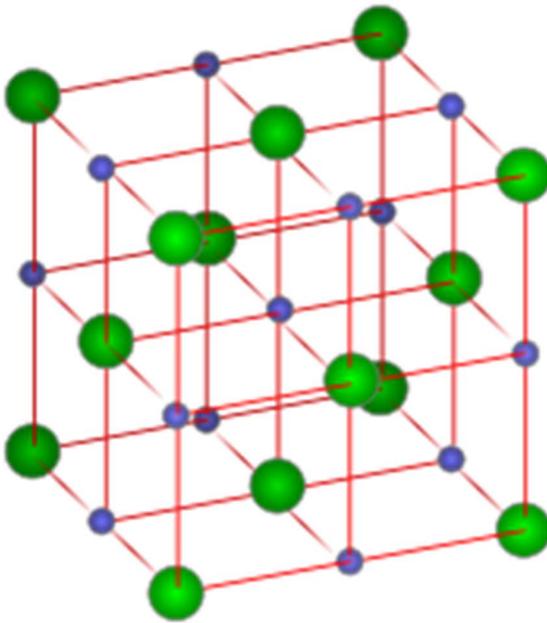
Les sels sont en général des cristaux solides à point de fusion relativement élevé. Cependant, il existe des sels qui sont liquides à température ambiante, ceux que l'on appelle liquides ioniques. Les sels inorganiques ont d'habitude une faible dureté et une faible compressibilité, à l'instar du sodium chlorure  $\text{NaCl}$ , communément appelé sel de cuisine ou sel de table.

Les sels peuvent être clairs et transparents (de sodium chlorure), opaques, ou même d'éclat métallique (fer(II) sulfure,  $\text{FeS}$ ). La couleur des cristaux ou des solutions salines dépend des ions qui constituent le sel. Les sels sont incolores lorsque leurs ions sont eux-mêmes incolores ; c'est le cas, par exemple, des sulfates et nitrates de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium, d'aluminium, etc. Ils sont, au contraire, fortement colorés quand leurs ions sont eux-mêmes colorés : ils communiquent alors à l'eau leur teinte caractéristique. Tel est le cas, par exemple, de l'ion permanganate violet  $\text{MnO}_4^-$ , de l'ion chromate jaune

$\text{CrO}_4^{2-}$ , de l'ion dichromate orange  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , etc. Des sels différents peuvent donner les cinq goûts de base, c'est-à-dire salé, sucré, acide, amer ou savoureux.

### 1.1.3 Sodium chlorure et cohésion du réseau cristallin

Le sodium chlorure ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) est l'exemple le plus courant de sels ioniques classiques. C'est le principal sel dissous dans l'eau de mer. La maille cristalline de ce sel "Inorganique-Inorganique" c'est-à-dire à cation inorganique et à anion inorganique, peut être décrite par la Figure 1.



**Figure 1 :** Maille CFC du sodium chlorure  $\text{NaCl}$  (ions  $\text{Na}^+$  en bleu et ions  $\text{Cl}^-$  en vert).

Les ions chlorures (gros volume) en vert, occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les ions sodium (petit volume) en bleu, occupent tous les sites octaédriques.

- un ion chlorure à chacun des 8 sommets de la maille (chaque sommet étant partagé en fait par 8 mailles voisines, ce qui fait une contribution de un anion par maille) ;
- un ion chlorure au centre de chacune des 6 faces de la maille (chaque face étant partagée entre 2 mailles voisines, ce qui fait 3 anions par maille) ;
- un ion sodium au centre de la maille, soit un atome par maille ;
- un ion sodium sur le milieu de chacune des 12 arêtes de la maille (chaque arête étant partagée entre 4 mailles voisines, ce qui fait 3 cations par maille).

Au total chaque maille contribue pour 4 anions chlorure et 4 cations sodium. Par conséquent, cette maille contient quatre groupements  $\text{NaCl}$ .

Il est important de relever que dans cet exemple de sel classique comme dans bien d'autres sels de même famille, cations et anions sont des entités inorganiques rigides c'est-à-

dire dépourvues de toute flexibilité. Dans ce type de sels, la cohésion du réseau cristallin est assurée uniquement par des forces ioniques (attractions coulombiennes) qui existent entre les ions positifs (cations) et les ions négatifs (anions). Par contre, dans les sels organiques où cations et anions sont tous des entités organiques, en plus des interactions coulombiennes, d'autres interactions additionnelles (liaisons hydrogènes, interactions  $\pi$ - $\pi$  et / ou de van der Waals) liées à la nature des différentes fonctionnalités organiques en présence, concourent à la cohésion du réseau cristallin.

## 1.2 Interactions non-covalentes

Une interaction non-covalente diffère d'une liaison covalente en ce qu'elle n'implique pas le partage d'électrons, mais implique plutôt des variations plus ou moins dispersées des interactions électromagnétiques entre molécules ou au sein d'une molécule. En dehors des interactions ioniques, les interactions intermoléculaires concernent essentiellement les liaisons de van der Waals, les liaisons pi-pi ( $\pi$ - $\pi$ ) et hydrogènes. Les interactions non-covalentes sont essentielles pour maintenir la structure tridimensionnelle de grosses molécules, telles que les protéines et les acides nucléiques. De plus, elles sont également impliquées dans de nombreux processus biologiques dans lesquels de grosses molécules se lient spécifiquement entre elles. Ces interactions dites non-covalentes concourent à la stabilisation des structures cristallines. Il existe trois principaux types d'interactions non-covalentes, classées par ordre d'énergie croissante : a) interactions de van der Waals, b) interactions  $\pi$ - $\pi$  et c) liaisons hydrogènes.

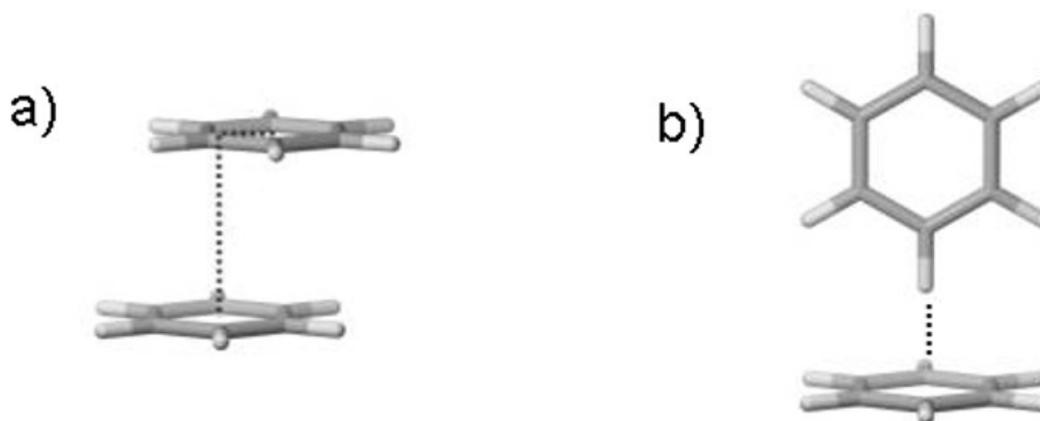
### 1.3.1 Interactions de van der Waals

Les interactions ou forces de van der Waals sont un sous-ensemble des interactions électrostatiques impliquant des dipôles permanents ou induits. Ces interactions classées par ordre d'énergie croissante, sont essentiellement de trois types : i) les interactions dipolaires induites par les dipôles, communément appelées forces de dispersion de London ; ii) les interactions dipolaires induites par les dipôles, ou force de Debye et iii) les interactions dipôle-dipôle permanents, appelées aussi force de Keesom.

Les interactions de van der Waals sont des forces de très faible énergie ( $< 8$  kJ/mol) [24].

### 1.3.2 Interactions $\pi$ - $\pi$

Les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont des interactions non covalentes courantes dans les systèmes aromatiques et se présentent généralement selon deux types de configurations stables : Les configurations en forme T et les configurations parallèles décalées (Figure 2).

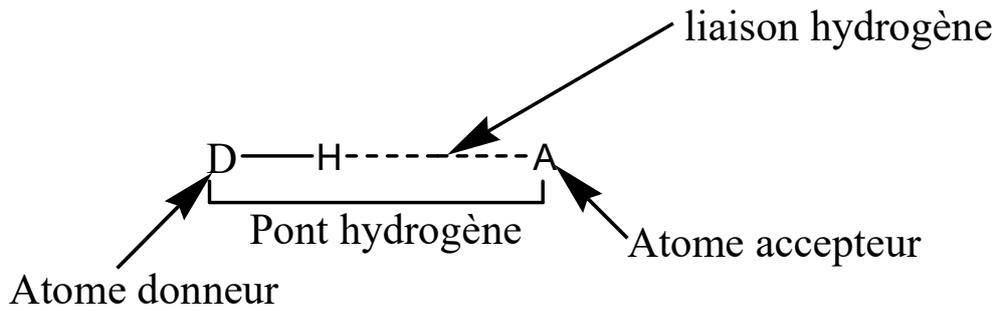


**Figure 2 :** Configurations des interactions  $\pi$ - $\pi$  : forme parallèle (a), forme T (b).

Les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont qualifiées de fortes lorsque la distance entre les noyaux face-à-face est inférieure ou égale à 3,7 Å [25,26]. Avec une énergie de l'ordre de 10 kJ/mol, elles sont à peine plus fortes que les interactions de van der Waals. Dans le cas d'un recouvrement parallèle face à face, les interactions  $\pi$ - $\pi$  étendues permettent effectivement la formation des réseaux par auto-assemblage.

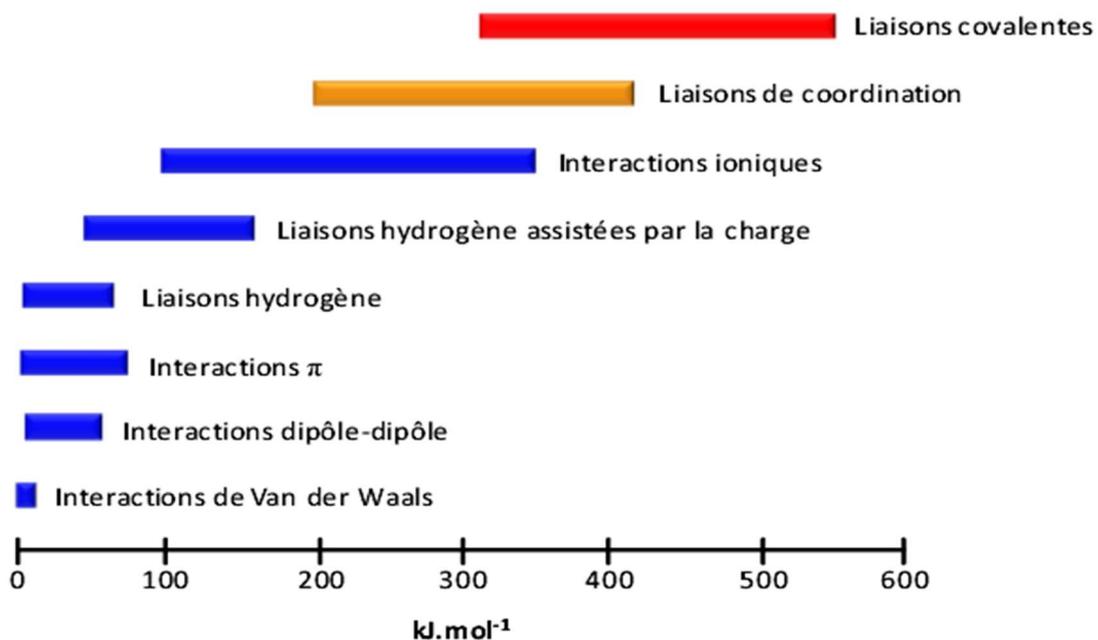
### 1.2.3 Liaisons hydrogènes

D'énergie comprise entre 10 et 65 kJ/mol, la liaison d'hydrogène est une interaction non-covalente de type dipôle-dipôle, à caractère électrostatique, qui s'établit entre un atome fortement électronégatif (oxygène, azote, fluor) et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome plus électronégatif que lui. De force variable selon les électronégativités des atomes mis en jeu, la liaison hydrogène présente une directionalité variable, l'angle oscillant entre 120° et 180°. Elle fait intervenir un atome donneur D et un atome accepteur A d'après le schéma représenté par la Figure 3. La liaison hydrogène est une interaction de faible énergie, environ 20 fois plus faible que l'énergie d'une liaison covalente classique et presque 10 fois plus forte que les interactions de van der Waals [27]. Une liaison hydrogène intermoléculaire a lieu entre deux molécules distinctes, tandis que la liaison intramoléculaire est celle qui a lieu au sein d'une même molécule.



**Figure 3** : Représentation schématique de la liaison hydrogène et du pont hydrogène.

Les liaisons hydrogènes jouent un rôle essentiel dans la cohésion du réseau cristallin. L'intensité de ces interactions varie de très faible ( $1-2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) à très forte ( $162 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [27]. Selon Pimentel *et al.* [28] et Hamilton *et al.* [29], les liaisons hydrogènes de type  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  sont établies lorsque les distances  $\text{O}-\text{O}$  sont comprises dans le domaine ( $2,4-3,2 \text{ \AA}$ ), alors que celles de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  sont trouvées lorsque les distances  $\text{O}-\text{N}$  varient dans l'intervalle ( $2,5-3,4 \text{ \AA}$ ). Ces liaisons sont d'autant plus fortes que les distances  $\text{O}-\text{O}$  ou  $\text{N}-\text{O}$  sont plus courtes. Un élément de comparaison des énergies associées aux liaisons covalentes, aux liaisons de coordination et autres est l'échelle d'énergie des différents types d'interactions présentée à la Figure 4 [30].



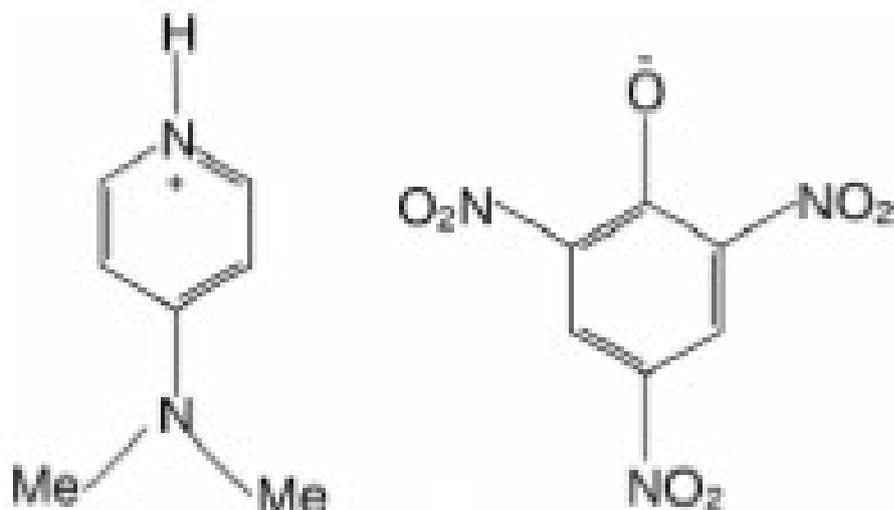
**Figure 4** : Echelle d'énergie des différents types d'interactions [30].

De la Figure 4, l'on retient que les interactions qui favorisent la formation de réseaux aussi bien ioniques que moléculaires peuvent être de nature multiple.

### 1.3 Sel organique et cohésion du réseau cristallin

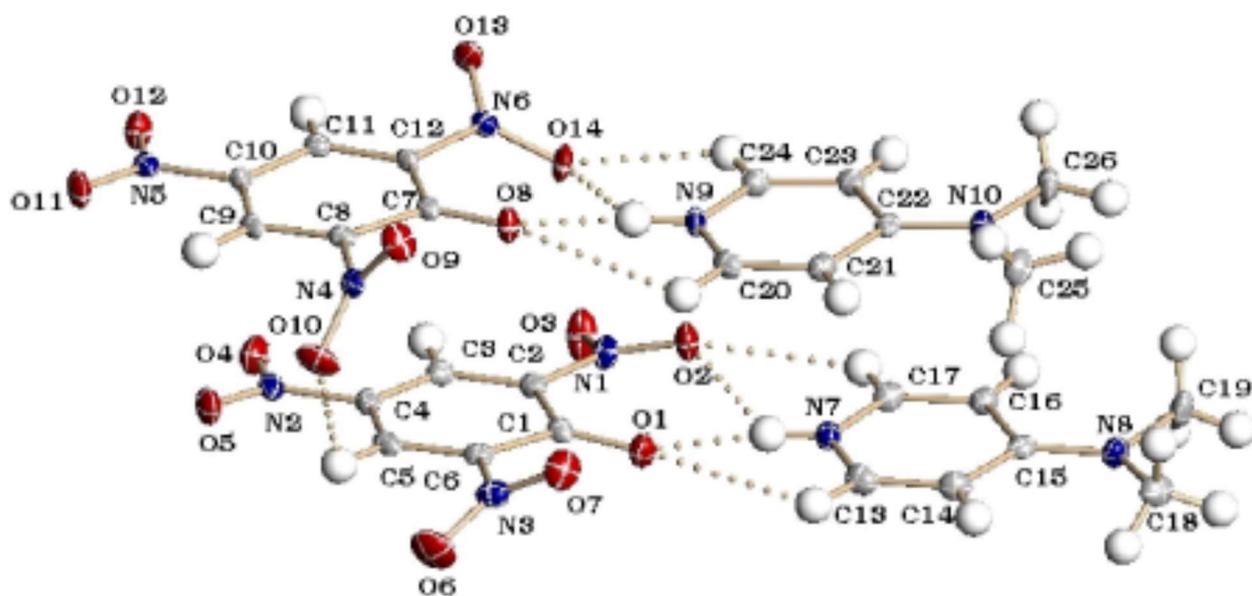
#### 1.3.1 Définition et exemple

Un sel est dit organique lorsque ses entités constitutives (cations et anions) sont organiques. Quelques anions issus d'acides organiques qui, associées aux cations organiques, forment des sels organiques sont par exemple: l'ion acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , butyrate,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ , formiate  $\text{HCO}_2^-$ , oxalate  $^- \text{OOC}-\text{COO}^-$ , salicylate *ortho*- $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2^-$ , tartrate  $^- \text{OOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$ . Un exemple de sel organique dont la structure cristalline est connue est le 4-diméthylaminopyridinium picrate ou 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)^-$ , dont la représentation schématique est illustrée à la Figure 5 [31].

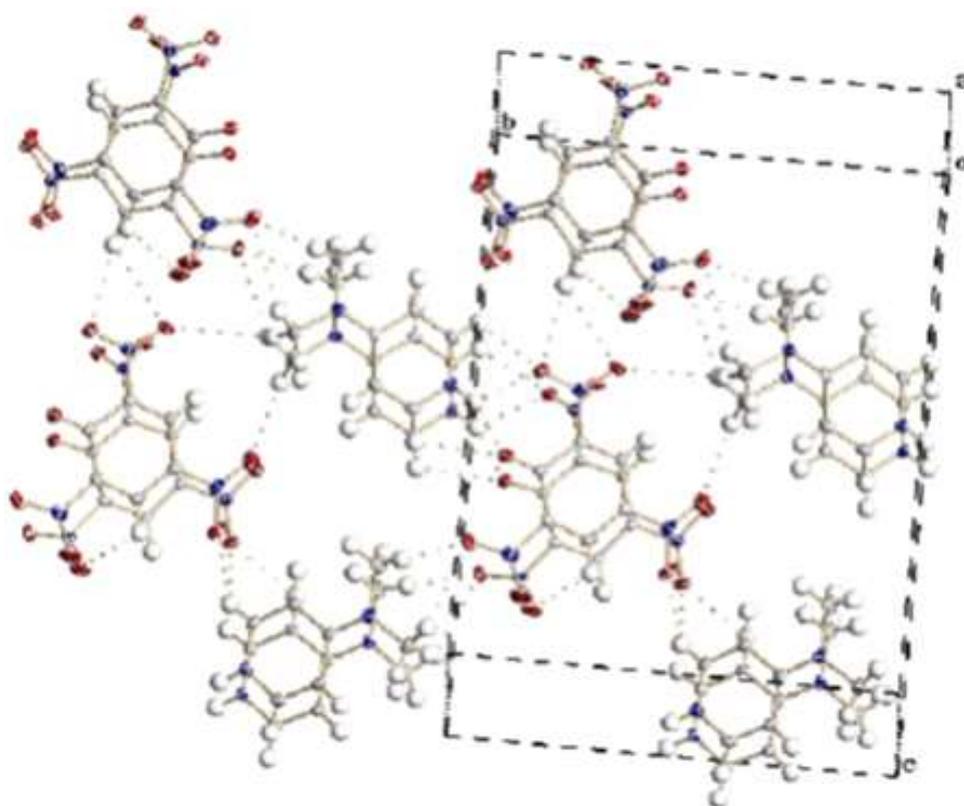


**Figure 5** : Entités ioniques du sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate [31].

La structure cristalline aux rayons X sur monocristal du sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate [31] a révélé que les interactions non-covalentes qui existent entre cations et anions à l'état solide sont de deux types : des interactions  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  représentées en pointillés sur la Figure 6 et les interactions  $\pi-\pi$  entre les noyaux aromatiques (Figure 7).



**Figure 6 :** Liaisons hydrogènes N-H···O et C-H···O dans le sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate [31].



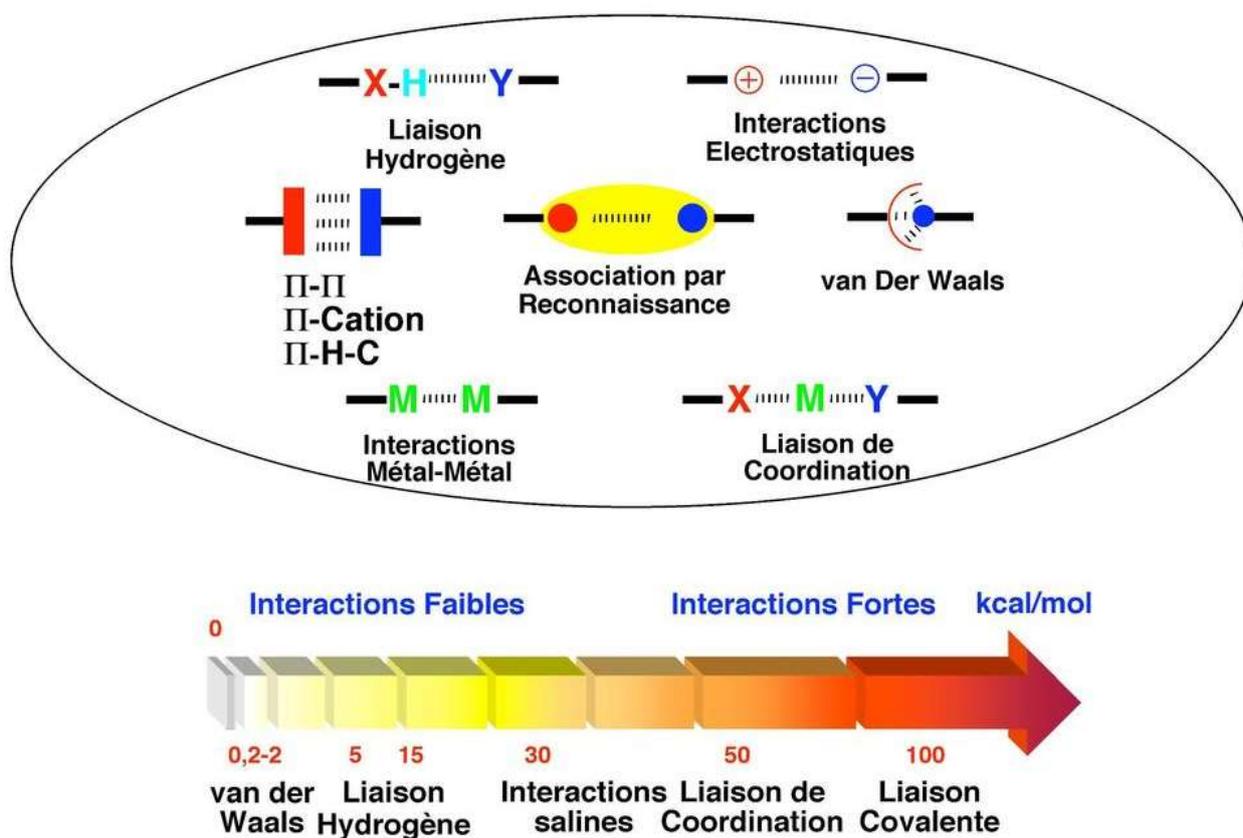
**Figure 7:** Interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux aromatiques dans le sel 4-diméthylaminopyridinium 2,4,6-trinitrophenolate [31].

### 1.3.2 Supramolécule, Tectonique moléculaire

Au-delà de la chimie moléculaire, fondée sur la liaison covalente, s'étend un domaine qu'on peut nommer supramoléculaire: la chimie des interactions moléculaires, des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, et de la liaison intermoléculaire [32,33]. Un système chimique qui comporte plusieurs entités moléculaires organisées et maintenues ensemble par des interactions intermoléculaires non covalentes est généralement connu sous l'appellation de supramolécule. Des chercheurs à l'instar de Lehn et *al.* [32,33] ont contribué énormément au développement de ce nouveau domaine de la chimie qu'ils ont eu à baptiser "chimie supramoléculaire" ou "chimie par-delà la molécule". Les interactions entre les entités qui peuvent être mises en commun sont essentiellement de nature soit répulsive soit attractive. La force et la portée de ces interactions dépendent du type d'interactions (Figure 8). La boîte à outils de la chimie supramoléculaire est résumée à la Figure 9 [34].

	Origine	Intensité	Dépendance	Portée
R E P U L S I V E		Très Intense	$\frac{1}{r^2}$ à $\frac{1}{r^{16}}$	Très Courte
	<i>Coulombienne</i>			
A T T R A C T I V E	 Ion-Ion	Très Intense	$\frac{1}{r}$	Très Longue
	 Ion-Dipôle fixe	Intense	$\frac{1}{r^2}$	Longue
	<i>Dipolaire</i>			
	 Dipôle-Dipôle fixes	Moyenne	$\frac{1}{r^3}$	Longue
	<i>Polarisation</i>			
	 Ion-Molécule	Faible	$\frac{1}{r^4}$	Moyenne
	<i>Dispersion</i>			
	 Molécule-Molécule	Moyenne	$\frac{1}{r^6}$	Courte

Figure 8: Schéma représentatif des interactions : leurs natures, forces et portées [34].

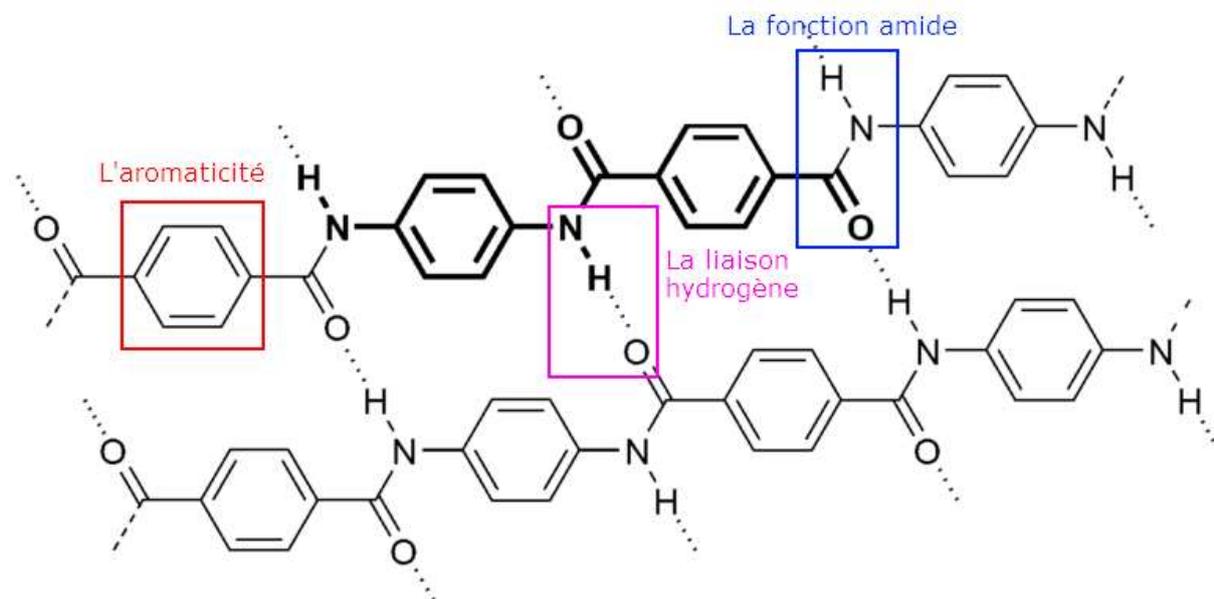


**Figure 9** : Boîte à outils de la chimie supramoléculaire [34].

Au-delà de la vision moléculaire, où les atomes se combinent pour former des structures déjà complexes, il existe un autre domaine d'association qui implique cette fois des molécules pour donner des assemblages aux multiples applications. Ce champ d'études, appelé chimie supramoléculaire, implique des liaisons dites faibles (forces électrostatiques, liaisons hydrogène, forces de van der Waals) entre les molécules, contrairement aux atomes qui, eux, font intervenir des liaisons de covalence (liaisons fortes) par mise en commun d'électrons.

La tectonique moléculaire est une branche dérivée de la chimie supramoléculaire qui repose sur les interactions non-covalentes ou *faibles* entre atomes au sein d'une molécule ou entre molécules, au sein d'un ensemble moléculaire. Son principe repose sur l'auto-assemblage moléculaire des entités (ou briques de base) appelées "tectons" pour former des édifices supramoléculaires appelés "réseaux moléculaires". Les interactions entre les entités constitutives, responsables de l'arrangement dans le réseau cristallin, à l'instar des pontages hydrogènes étendus, sont connues sous l'appellation de "*synthons supramoléculaires*" [35].

Les concepts de réseaux moléculaires, de tectons et de *synthons* sont illustrés par le schéma de la Figure 10.



**Figure 10** : Réseaux moléculaires organiques comportant des tectons (composés à noyaux aromatiques) et des synthons (liaison hydrogènes, fonctions amides) [35].

## 1.4 Matériaux hybrides

### 1.4.1 Définition

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La chimie des hybrides est fondée sur des réactions réalisées à des températures peu élevées (températures de synthèse inférieures à 90 °C), à partir de précurseurs tels que des sels métalliques dans des milieux aqueux ou hydro-alcooliques. Cette chimie des matériaux hybrides exploite toute la souplesse et la versatilité offertes par la chimie moléculaire et supramoléculaire. Elle conjugue la richesse des nombreuses fonctionnalités organiques et la large gamme de sels métalliques. Ces fonctionnalités organiques multiples et variées peuvent être par exemple des fonctions hydrophobes ou hydrophiles, des transporteurs d'électrons ou de trous, des complexants de cations, etc. Si les

fonctions organiques sont constituées de groupements pontants multidentés ou de monomères polymérisables, selon leurs affinités, ces composantes organiques pourront former un second réseau organique qui sera soit ségrégué à l'échelle nanométrique, soit interpénétré avec le réseau inorganique.

### 1.4.2 Sels hybrides

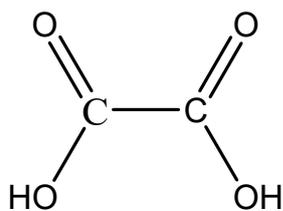
Un sel hybride est un sel dans lequel l'entité cationique est organique et l'entité anionique inorganique ou vis-versa. Lorsque l'entité cationique est organique, on parle de sel hybride organique-inorganique. Dans le cas contraire, le sel est dit inorganique-organique. Dans la littérature, les sels hybrides organiques-inorganiques sont de loin les plus connus. Les liaisons mises en jeu entre les deux parties du sel sont généralement des interactions intermoléculaires (attractions coulombiennes, liaisons hydrogènes, interactions de van der Waals).

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont réservé un accent particulier aux sels hybrides organiques inorganiques dans le domaine de l'ingénierie cristalline [36-38]. L'ingénierie cristalline est la conception et la synthèse de structures moléculaires à l'état solide avec les propriétés souhaitées, basées sur la compréhension et l'utilisation des interactions intermoléculaires. Comme conséquence de l'intégration structurale entre entités cationiques organiques et entités inorganiques anioniques flexibles, les sels hybrides organiques sont capables d'exhiber d'intéressantes propriétés catalytiques [5], électroniques [6,7], magnétiques [8-10,39], optiques [40,41] et même conductives [11,42]. De plus, ces matériaux peuvent être utilisés comme des composés modèles pour des applications ferroélectriques et ferroélastiques [43,44].

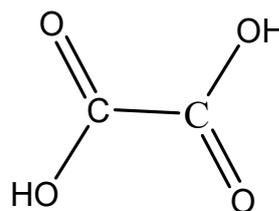
## 1.5 Acide oxalique et ion oxalate(2-)

### 1.5.1 Formule brute et formule développée plane

L'acide oxalique, encore appelé acide éthanedioïque a pour formule brute  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Mises à part les molécules d'eau de cristallisation, sa formule développée plane sous ses formes *cis* et *trans* est représentée à la Figure 11:



Forme *cis*



Forme *trans*

**Figure 11** : Formes *cis* et *trans* de l'acide oxalique.

### 1.5.2 Propriétés physiques

Les cristaux d'acide oxalique sont translucides, incolores, solubles dans l'eau et certains solvants comme l'éthanol et le diéthyle oxyde [45]. Sa masse molaire est 126.07 g.mol<sup>-1</sup>. Il fond à 101.5 °C et sa densité est 1.653.

### 1.5.3 Propriétés chimiques

L'acide oxalique chauffé se décompose à partir de 160 °C en acide formique (HCOOH), carbone dioxyde (CO<sub>2</sub>), carbone monoxyde (CO) et en eau (H<sub>2</sub>O) d'après la réaction traduite par l'équation Eq. 5:



Les solutions aqueuses d'acide oxalique sont sensibles à l'action de l'air et de la lumière, avec formation de carbone dioxyde. Sous l'influence de la lumière ultraviolette, l'acide oxalique, anhydre ou en solution, est décomposé en acide formique et en dioxyde de carbone. Le caractère réducteur de l'acide oxalique lui confère la possibilité de réagir avec les oxydants.

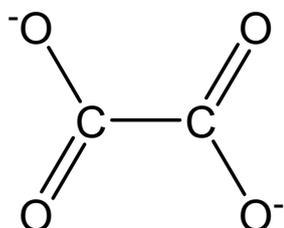
L'acide oxalique (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O est un diacide fort dont la réaction avec l'eau se fait suivant l'équation Eq.6:



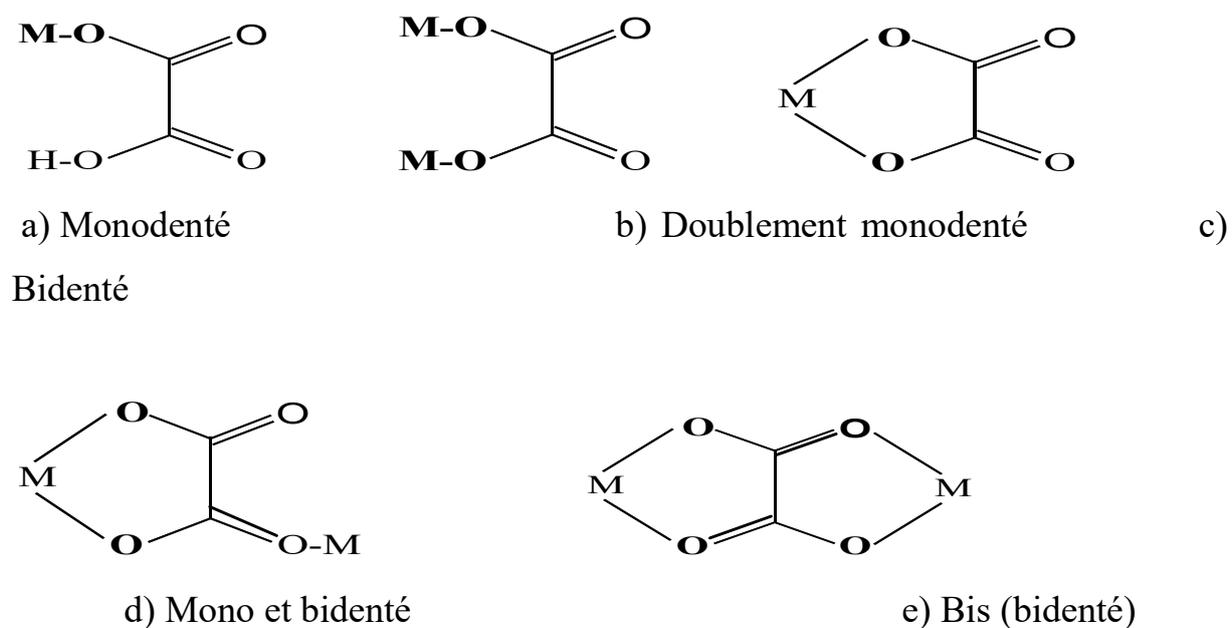
### 1.5.4 Dianion oxalate et ses modes de coordination

L'anion oxalate(2-) à l'état libre c'est-à-dire non combiné à un centre métallique, adopte généralement la forme *trans* (Figure 12), forme la plus stable car d'énergie minimale.

Par contre, il présente un mode de liaison versatile avec les ions métalliques, la forme *cis*, favorable pour chélater un métal étant la plus stable. L'oxalate possède quatre sites de coordination possibles, représentés par ses quatre atomes d'oxygène. La Figure 13 présente quelques modes de coordination de cet anion [46].



**Figure 12** : Structure schématique de l'anion oxalate  $C_2O_4^{2-}$  sous sa forme *trans*.



**Figure 13**: Quelques modes de liaison de l'ion oxalate à un centre métallique [46].

De nombreux cations métalliques, en présence de l'anion oxalate  $C_2O_4^{2-}$ , peuvent former des chélates moléculaires, des composés polynucléaires à ponts d'oxalates ou des polymères de coordination, selon les conditions de réaction.

## 1.6 Sels hybrides bis(oxalato)métalate(III)

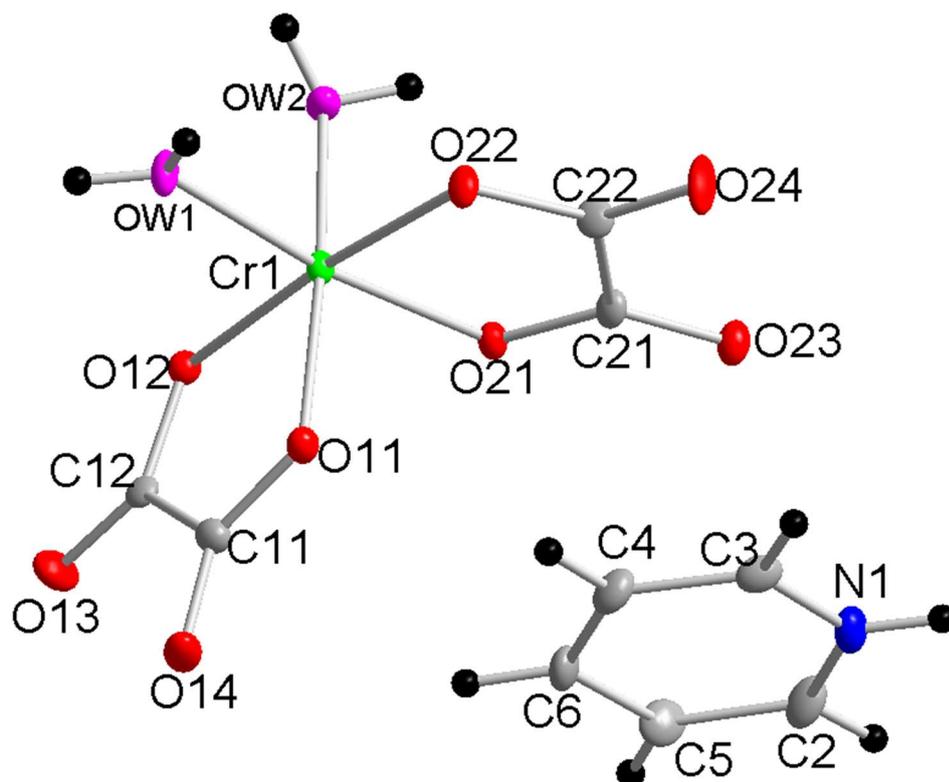
### 1.6.1 Sels hybrides bis(oxalato)ferrate(III) et bis(oxalato)chromate(III)

Les sels hybrides organiques-inorganiques bis(oxalato)métalate(III) les plus connus dans la littérature sont ceux impliquant les métaux centraux Fe et Cr. Parmi ces sels, ceux impliquant les cations dérivés de la pyridine sont peu connus dans la littérature par comparaison à ceux combinés aux autres cations organiques. Leurs organisations structurales sont très souvent dépendantes du contre-ion qui compense la charge anionique. Dans ces sels, l'anion complexe bis-chélaté présente deux configurations possibles :

-a) une configuration où les deux molécules d'eau de coordination sont du même côté. Elle est dite configuration *cis*.

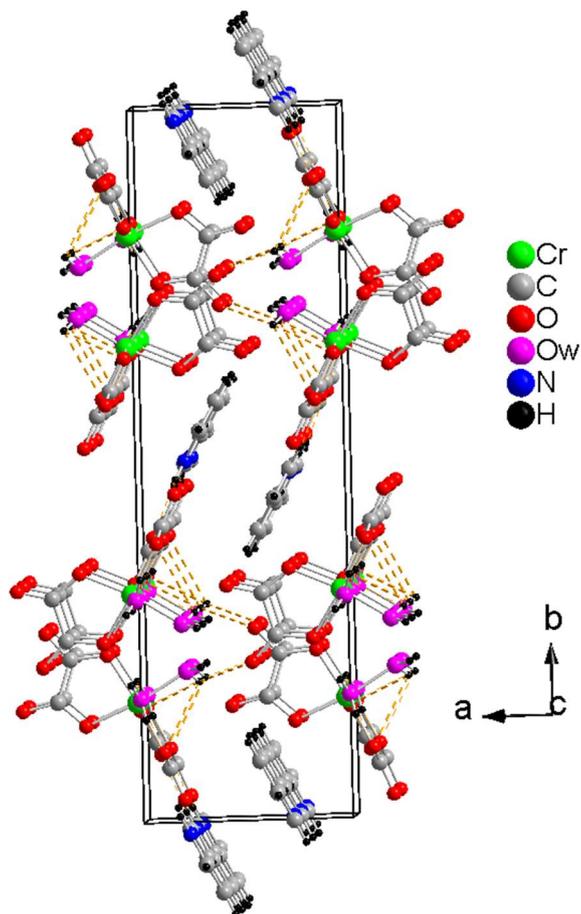
-b) une autre configuration où les deux molécules d'eau de coordination sont placées de part et d'autre du plan équatorial contenant les oxalates. Elle est dite configuration *trans*.

En guise d'exemple de sel comportant l'anion complexe bis-chélaté dans la configuration *cis*, l'image ORTEP de l'unité moléculaire du sel pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[C_5H_6N]^+ cis-[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  est présentée à la Figure 14 [47].

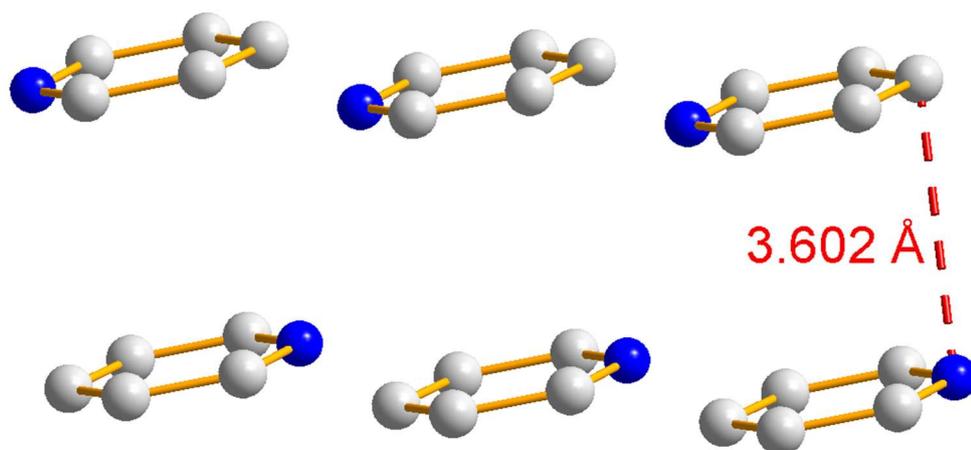


**Figure 14** : Image ORTEP de l'unité moléculaire de  $[C_5H_6N]^+ cis-[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  [47].

Dans la structure cristalline de ce sel, les molécules d'eau dans l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  se présentent dans la configuration *cis*. Le cation pyridinium  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$  compense la charge négative de l'anion complexe. Aux figures 15 et 16, sont représentées la maille élémentaire et les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques, respectivement.



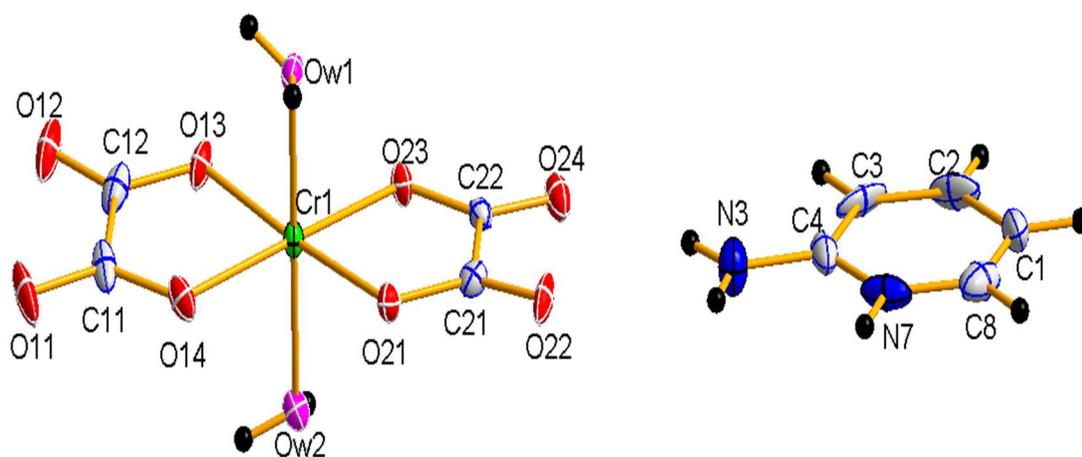
**Figure 15 :** Maille élémentaire de  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+ \text{cis}-[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  projetée le long de  $c$  [47].



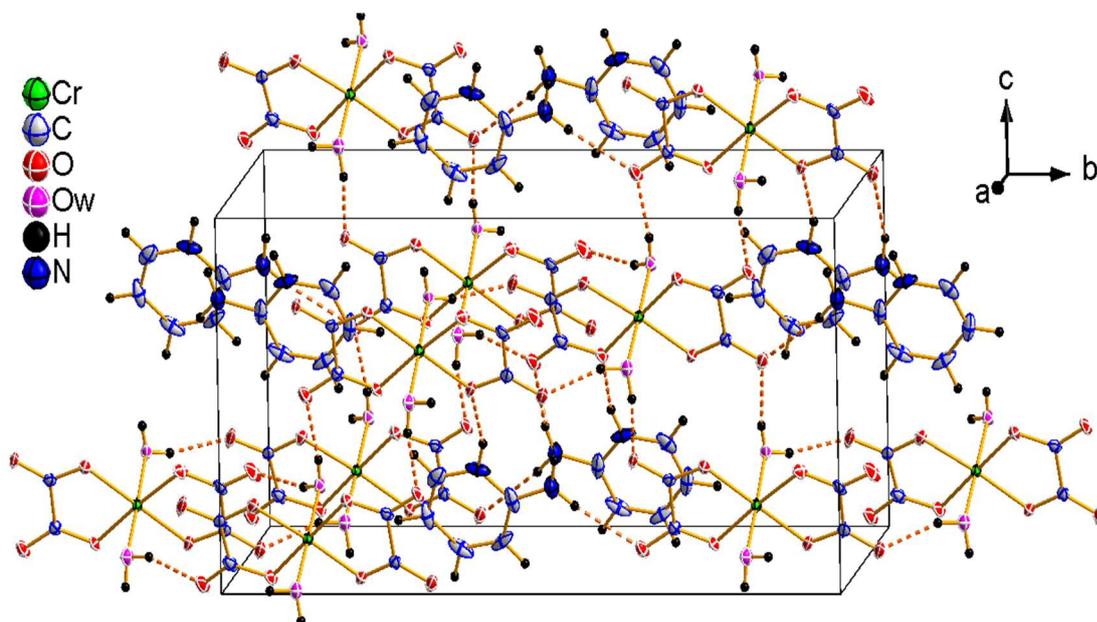
**Figure 16 :** Interactions  $\pi$ - $\pi$  entre cycles pyridiniques dans  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+ \text{cis}-[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  [47].

Dans le sel  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+ \text{cis-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  les entités cationiques  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$  et anioniques  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  sont empilées, formant un réseau tridimensionnel. La cohésion du réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes intermoléculaires (en pointillés marrons sur la Figure 15) de type  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  (oxalate) et  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  (oxalate) et par des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques distants de 3.602 Å. Ces interactions  $\pi$ - $\pi$  existantes entre les cycles pyridiniques sont fortes [48].

L'unité moléculaire asymétrique et la maille cristalline du sel 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+ \text{trans-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  [49] sont illustrées aux Figures 17 et 18, respectivement.



**Figure 17** : Unité asymétrique du sel  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+ \text{trans-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  [49].



**Figure 18** : Maille élémentaire du sel  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+ \text{trans-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  [49].

Dans les deux cas de configurations possibles, la cohésion du matériau est assurée par les forces coulombiennes d'attraction, les liaisons hydrogènes et/ou les interactions  $\pi$ - $\pi$ . Dans le Tableau I sont répertoriés les sels hybrides bis(oxalato)métalate(III) impliquant les cations iminiums connus à ce jour.

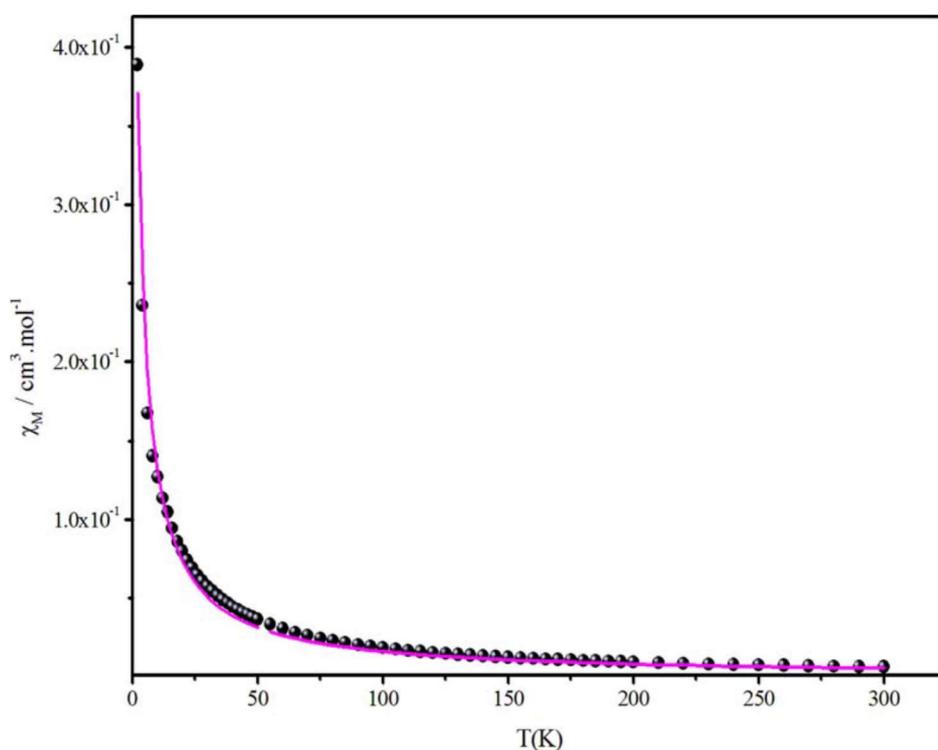
**Tableau I** : Quelques sels hybrides bis(oxalato)métalate(III) impliquant les cations iminiums connus à ce jour.

Composés	Références
2-Amino-5-chloropyridinium cis-diaqua-dioxalatochromate(III) sesquihydrate, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+\text{cis}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Chérif et al. (2012) [19]
Quinolinium trans-diaquabis(oxalato-O,O')chromate(III) $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	Bélombé et al. (2009) [20]
Pyridinium cis-diaquabis(oxalato)chromate(III) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+\text{cis}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Nenwa et al. (2012) [47]
2-Aminopyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Nenwa et al. (2012) [49]
3-aminopyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Chérif et al. (2012) [50]
4-(diméthylamino)pyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	Nenwa et al. (2010) [51]
4-aminopyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) monohydrate, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	Chérif et al. (2011) [52]
2-Amino-6-méthylpyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) monohydrate, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dridi et al. (2013) [53]
Pyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) urea monosolvate $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^- \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Gouet et al. (2013) [54]
Imidazolium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) dihydrate $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]^+\text{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Chérif et al. 2013 [55]
4-(diméthylamino)pyridinium cis-diaquabis(oxalato)ferrate(III) Hemihydrate, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+\text{cis}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	Nenwa et al. (2015) [56]

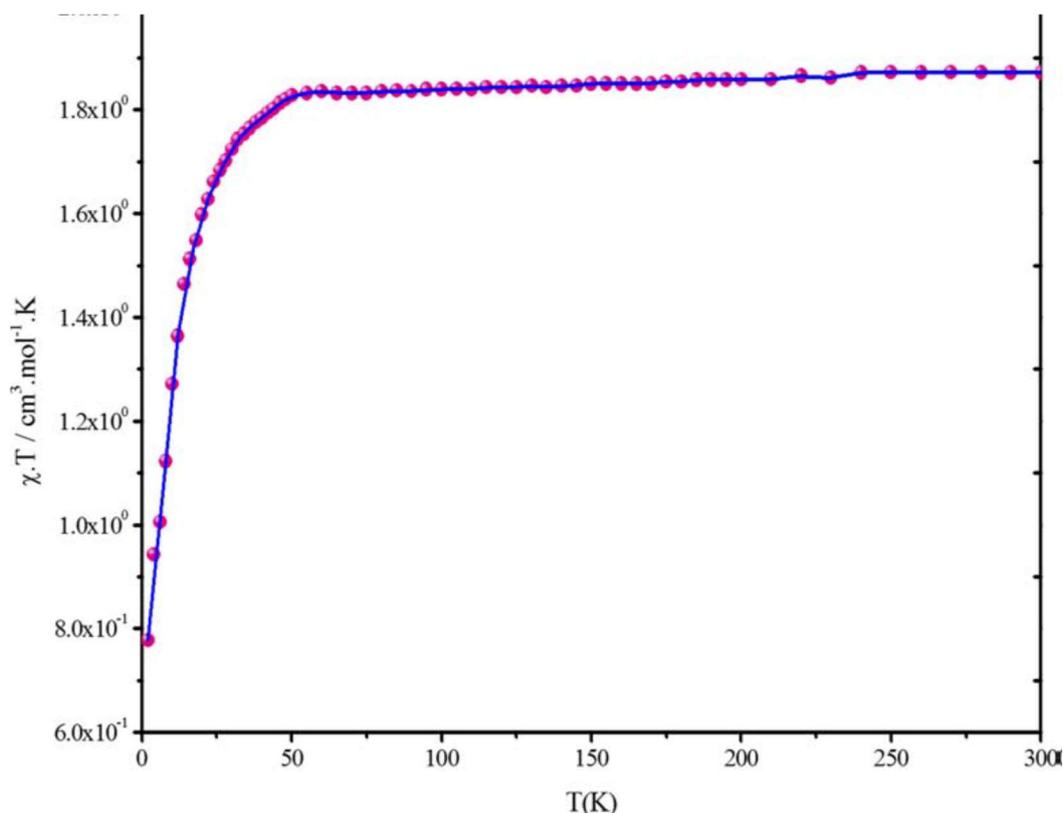
Du Tableau I, il ressort que les sels hybrides bis(oxalato)métalate(III) impliquant les cations iminiums connus à ce jour exhibent en majorité la configuration *trans* de l'anion complexe  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Aussi, dans cette famille de sels, les molécules d'eau de cristallisation, lorsqu'elles existent, ne dépassent pas le nombre 2.

### 1.6.2 Magnétisme dans les sels hybrides bis(oxalato)métalate(III).

Nos investigations bibliographiques ont révélé qu'un accent particulier a été réservé à l'aspect structural des sels hybrides bis(oxalato)métalate(III) impliquant les cations dérivés de la pyridine et très peu d'intérêt a été accordé à l'étude de leurs propriétés magnétiques. A notre connaissance, seules les propriétés magnétiques du sel Imidazolium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]^+ \textit{trans}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ont été jusqu'alors étudiées [22]. Aux Figures 19 et 20, sont présentées les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi_M = f(T)$  et du produit  $\chi_M T = f(T)$  obtenues pour ce composé, respectivement.



**Figure 19** : Courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi_M = f(T)$  du sel Imidazolium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) [22].



**Figure 20** : Courbe du produit  $X_M T = f(T)$  du sel Imidazolium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) [22].

La courbe de la Figure 19 montre que de la température ambiante à 200 K, la courbe  $X_M = f(T)$  croît très faiblement. A partir de 150 K, elle croît fortement et longe l'axe des ordonnées aux températures inférieures à environ 3 K. L'on apprécie mieux le comportement magnétique du matériau à partir de l'allure de la courbe  $X_M T = f(T)$  (Figure 20). De la température ambiante à 50 K, la courbe  $X_M T = f(T)$  reste pratiquement horizontale: il s'agit ici du paramagnétisme de Curie. Aux températures inférieures à 50 K, le produit  $X_M T$  décroît de façon abrupte pour atteindre la valeur  $7.9 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 2 K : cette décroissance de  $X_M T = f(T)$  suggère la présence des interactions antiferromagnétiques dans le sel à l'état solide [22].

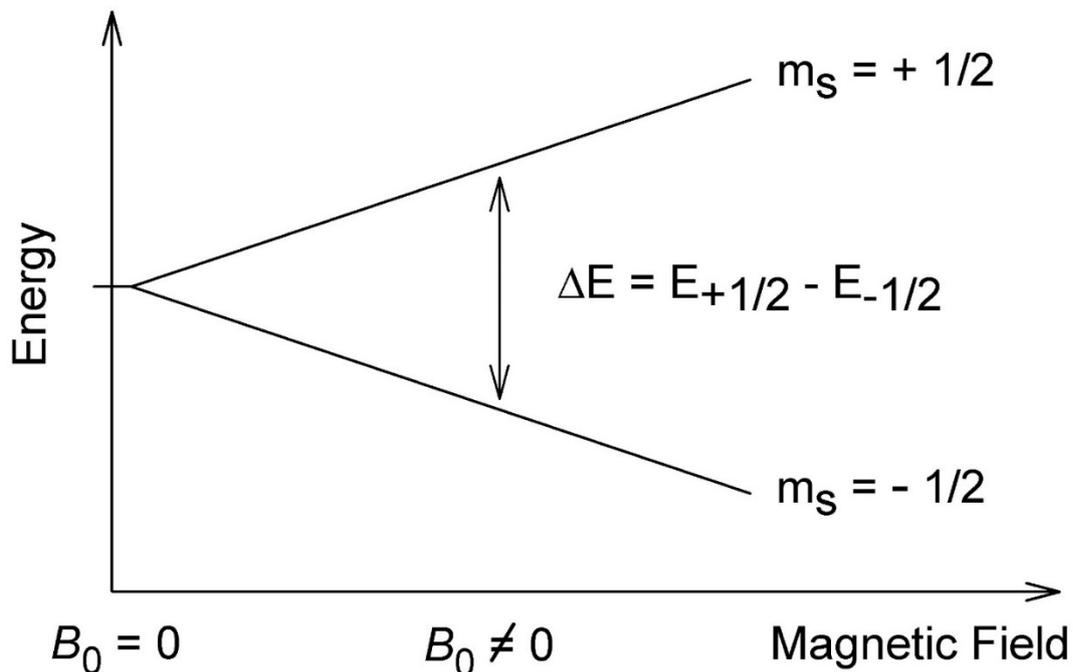
### 1.6.3 Complexes octaédriques du Cr(III) et Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE), résonance de spin électronique (RSE), ou en anglais electron spin resonance (ESR) désigne la propriété de certains électrons à absorber, puis réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Seuls les électrons non appariés (ou électrons célibataires),

présents dans des espèces chimiques radicalaires ainsi que dans les sels et complexes des métaux de transition, présentent cette propriété.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de mettre en évidence la présence d'électrons non appariés dans des solides ou liquides et de déterminer l'environnement de ces derniers. Avec cette technique, Il s'avère possible, par exemple, de connaître le type de noyaux atomiques à proximité de ces électrons non appariés et d'en déduire éventuellement la structure d'une molécule. Cette technique permet de mettre en évidence les espèces chimiques possédant des électrons non appariés de manière très spécifique. Par ailleurs, du fait de l'importance du moment magnétique de spin de l'électron, cette technique est également très sensible.

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur  $H$ , les niveaux d'énergie d'un spin  $S$  se séparent en  $(2S + 1)$  états, chacun affecté d'un nombre quantique de spin  $m_s$  ( $m_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$ ). Cette séparation des niveaux ou levée de dégénérescence d'états de spin électronique est d'autant plus grande que  $H$  est intense (Figure 21) [57].

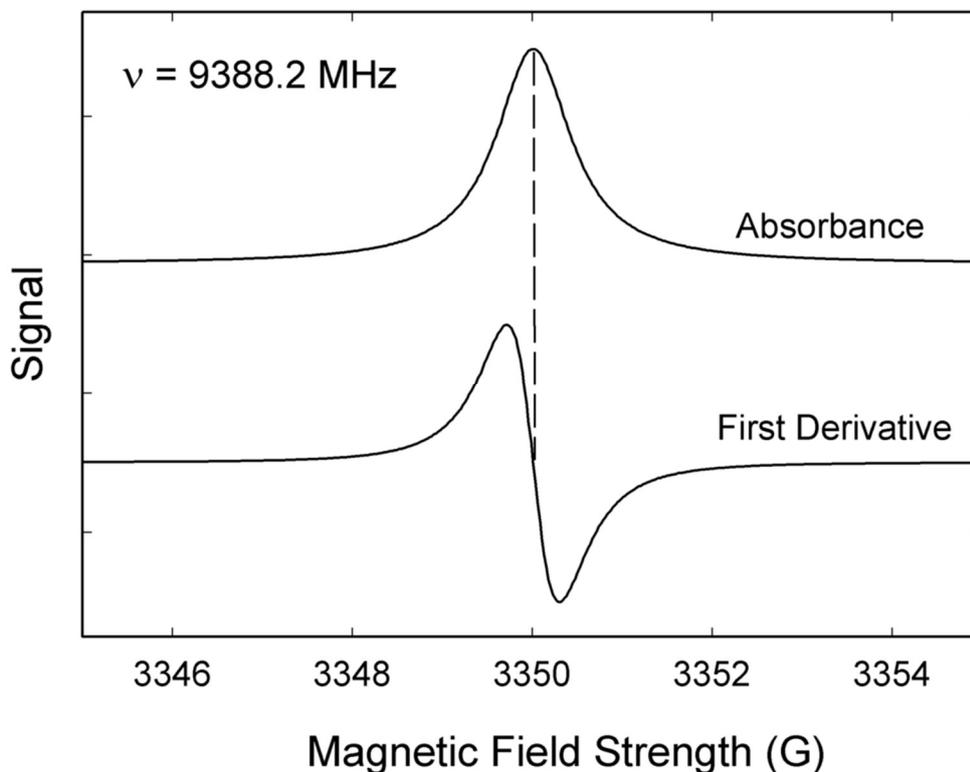


**Figure 21** : Séparation des niveaux d'énergie (pour le cas d'un spin  $S = 1/2$ ) en présence d'un champ magnétique externe [57].

Ainsi, pour le cas d'un ion paramagnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel  $S = 1/2$ ), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à  $(2S + 1) = 2$  états, correspondant à  $m_S = -1/2$  et  $m_S = +1/2$ . L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est  $m_S g \mu_B H$ , où :

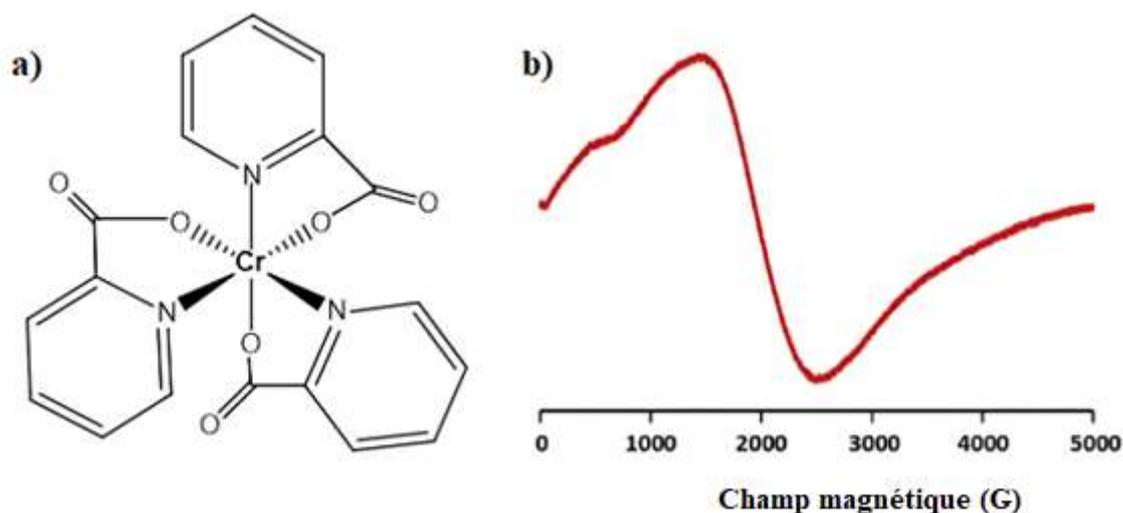
- $m_S$  est la valeur du nombre quantique de spin (+1/2 ou -1/2 pour l'électron libre) ;
- $g$  est le facteur de Landé. Pour un électron libre,  $g_e = 2,0023$  ;
- $\mu_B$  (parfois noté  $\beta$ ) est le magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ ) ;
- $H$  est valeur du champ magnétique.

La recherche de la résonance peut être effectuée en fixant le champ magnétique  $H$  et en faisant varier la fréquence de l'onde électromagnétique  $\nu$ . Une autre possibilité, plus fréquemment employée, est de fixer la fréquence de l'onde électromagnétique et de faire varier le champ magnétique. Les diagrammes présentent de manière classique l'absorbance ou sa dérivée en ordonnée et le champ magnétique statique  $H$  en abscisse, exprimé en Gauss, comme cela est illustré par la Figure 22 [58].

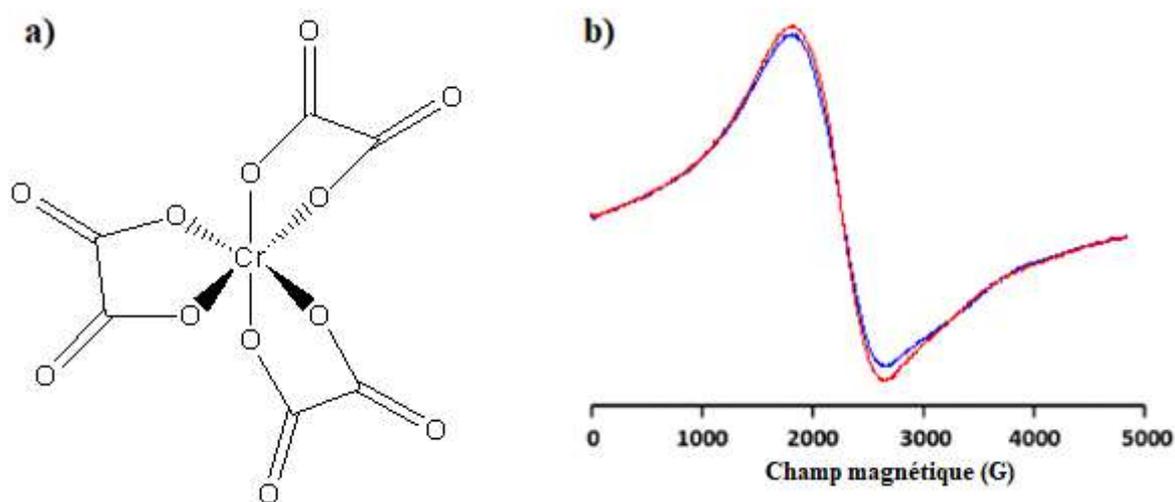


**Figure 22 :** Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe [58].

Les courbes RPE des complexes de Cr(III) de géométrie octaédrique, de répartition électronique ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ), ont une allure qui leur est propre. Ces courbes sont indépendantes du champ ligandaire car les trois électrons du centre métallique Cr(III) ( $3d^3$ ) sont, après éclatement des cinq orbitales 3 d, sur les orbitales du sous-niveau  $t_{2g}$  quelle que soit la valeur du champ. Les Figures 23 et 24 sont des illustrations des représentations schématiques des complexes octaédriques de chrome(III) à ligands N et/ou O-donneurs et leurs courbes de résonance paramagnétique électronique, respectivement [59, 60].



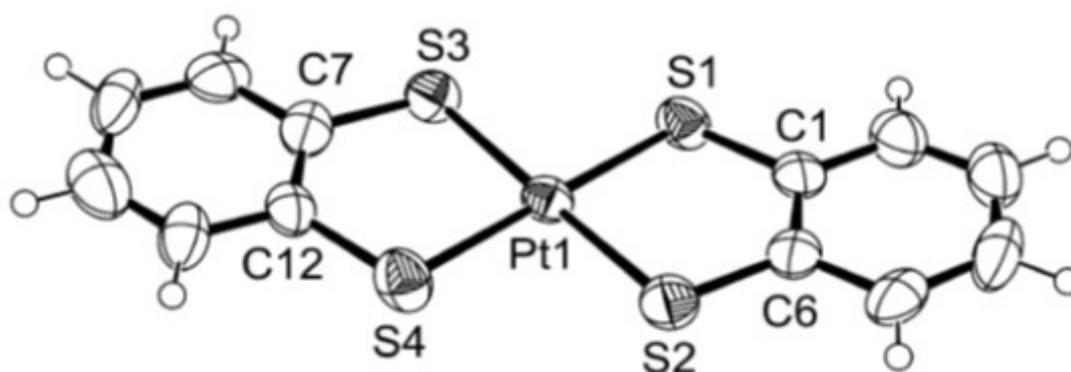
**Figure 23** : Complexe de Cr(III) picolinate (a) et spectre RPE (b) [59].



**Figure 24** : Complexe de Cr(III) oxalate (a) et son spectre RPE (b) [60].

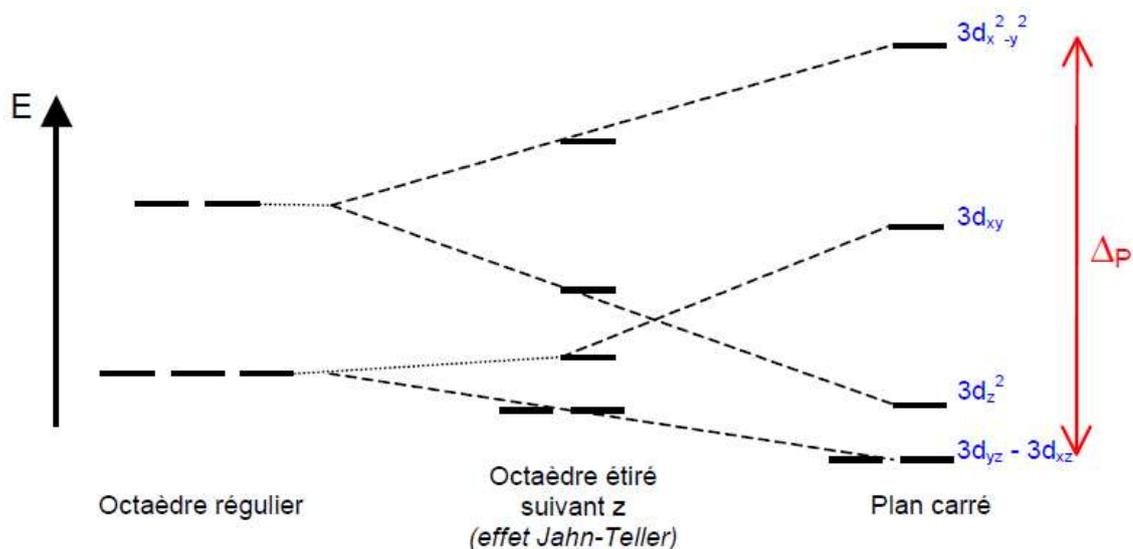
A l'observation des Figures 23 et 24, l'on constate que les signaux RPE des complexes  $[\text{Cr}(\text{pic})_3]$  (pic = ligand picolinato(1-)) [59] et  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ag}_{1,5}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [60] à température ambiante (298 K) sont pratiquement superposables. La valeur du spin est  $S=3/2$  dans les deux familles de composés. Le sel hybride  $(\text{Org-H})_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Org-H =  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$  : 3-aminopyridinium cation) [61], qui comporte la brique anionique tris(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , présente un signal RPE semblable aux deux signaux préalablement cités.

Dans le tétra-n-butylammonium bis(benzène-1,2-dithiolato(2-)- $k^2\text{S,S}'$ )platinate(III),  $[\text{NBu}_4][\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$  [62] le platine Pt possède un degré d'oxydation inhabituel +3. La géométrie autour du Pt(III) dans l'anion complexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$  est plan-carré, comme le montre la Figure 25.



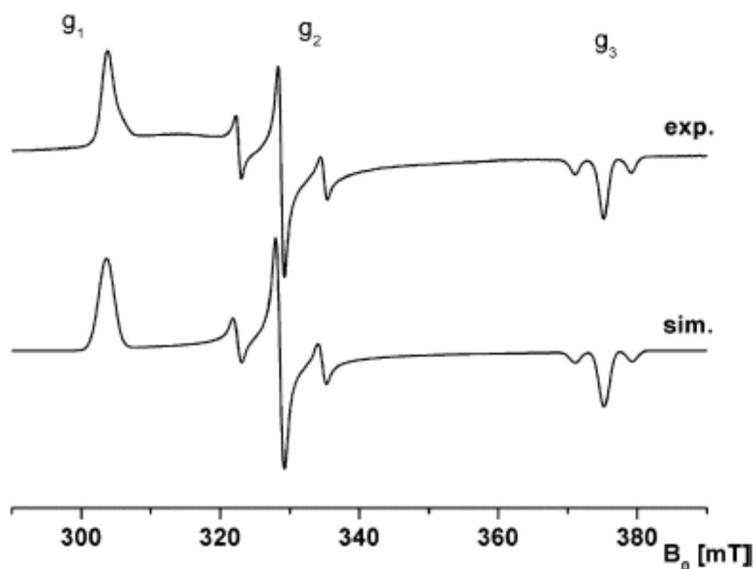
**Figure 25** : Image ORTEP de l'anion complexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$  de symétrie plan-carré [62].

Rappelons que la configuration plan-carré est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller), déformation rencontrée pour les ions  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ )  $d^7$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{3+}$ ) et  $d^4$  ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), ce qui provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma de la Figure 26,  $\Delta_p$  représentant l'éclatement total du champ cristallin.



**Figure 26** : Distribution des électrons d dans un champ cristallin plan-carré.

Dans l'anion complexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$  de symétrie plan-carré, la répartition électronique dans le platine(III) ( $5d^7$ ) est  $(3d_{yz})^2 (3d_{xz})^2 (3d_{z^2})^2 (3d_{xy})^1$  : l'anion  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$  est donc paramagnétique à un électron. La Figure 27 présente le signal expérimental obtenu (Exp.) pour le sel tetra-n-butylammonium bis(benzène-1,2-dithiolato(2-)- $k^2\text{S,S}'$ )platinate(III),  $[\text{NBu}_4][\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$  [62] et le signal simulé (sim.) que l'on obtiendrait avec un complexe de platine(III) en symétrie planaire.



**Figure 27** : Signal RPE (exp.) de l'anion complexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$  de symétrie plan-carré comparé au signal simulé [62].

La similitude des deux signaux (exp. et sim.) de la Figure 27 dans le cas du complexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$  de symétrie plan-carré est pratiquement totale. La mesure du moment magnétique effectif  $\mu_{eff}$  à la température ambiante a donné  $\mu_{eff} = 1,80$  MB (Magneton de Bohr), valeur compatible avec la configuration  $d^7$  [63]. De façon générale, pour un complexe paramagnétique donné, l'allure de sa courbe RPE renseigne à la fois sur le degré d'oxydation du métal central et sur la géométrie autour de ce métal.

## 1.7 Sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II)

### 1.7.1 Généralités

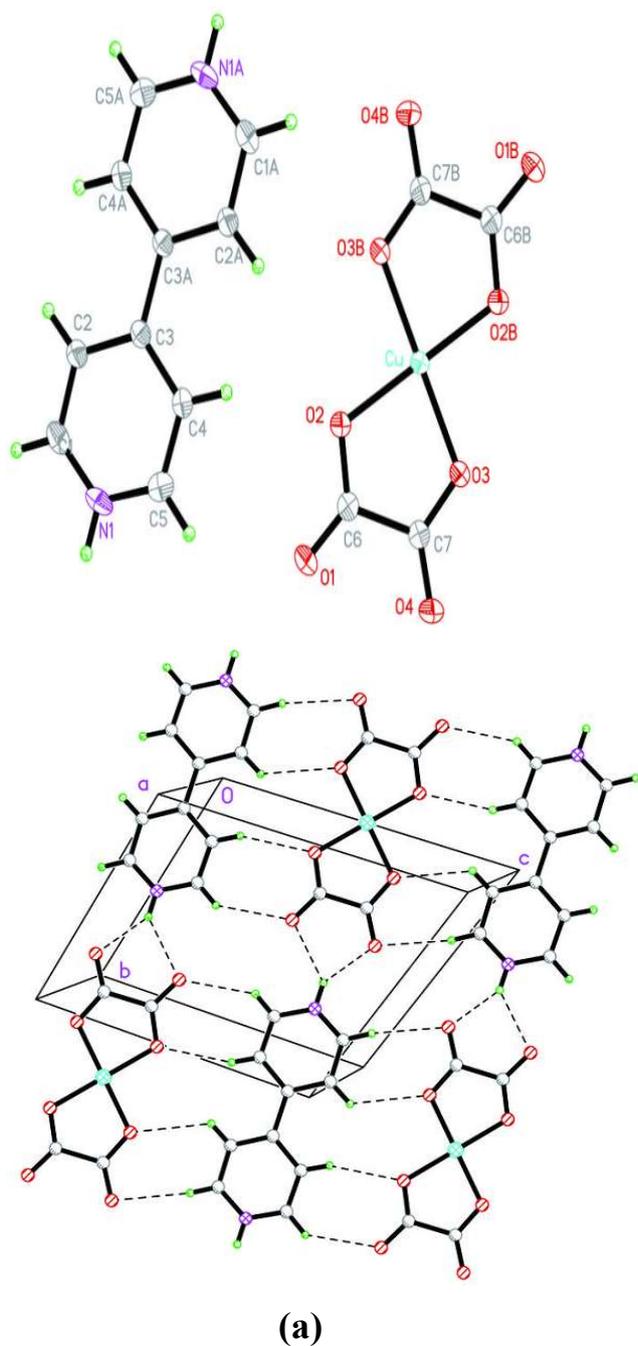
Le cuivre à l'état d'oxydation (+II) (configuration électronique de valence  $3d^9$ ), est paramagnétique à un électron ; la chimie de coordination impliquant ce cation divalent est très vaste. Dans les composés complexes, l'ion cuivre(II) peut présenter plusieurs coordinences : 2, 3, 4, 5 et 6. Les coordinences 2 ou 3 sont rares alors que les coordinences 4, 5 ou 6 sont très fréquentes dans la littérature.

### 1.7.2 Etat actuel de l'art

Les sels hybrides impliquant l'anion complexe bis(oxalato)cuprate(II),  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ , ont été d'un grand intérêt scientifique au cours de ces dernières décennies du fait aussi bien de leurs riches propriétés physiques que de leurs architectures structurales fascinantes [64-66]. Dans ces composés, on assiste à une grande flexibilité de la brique anionique.

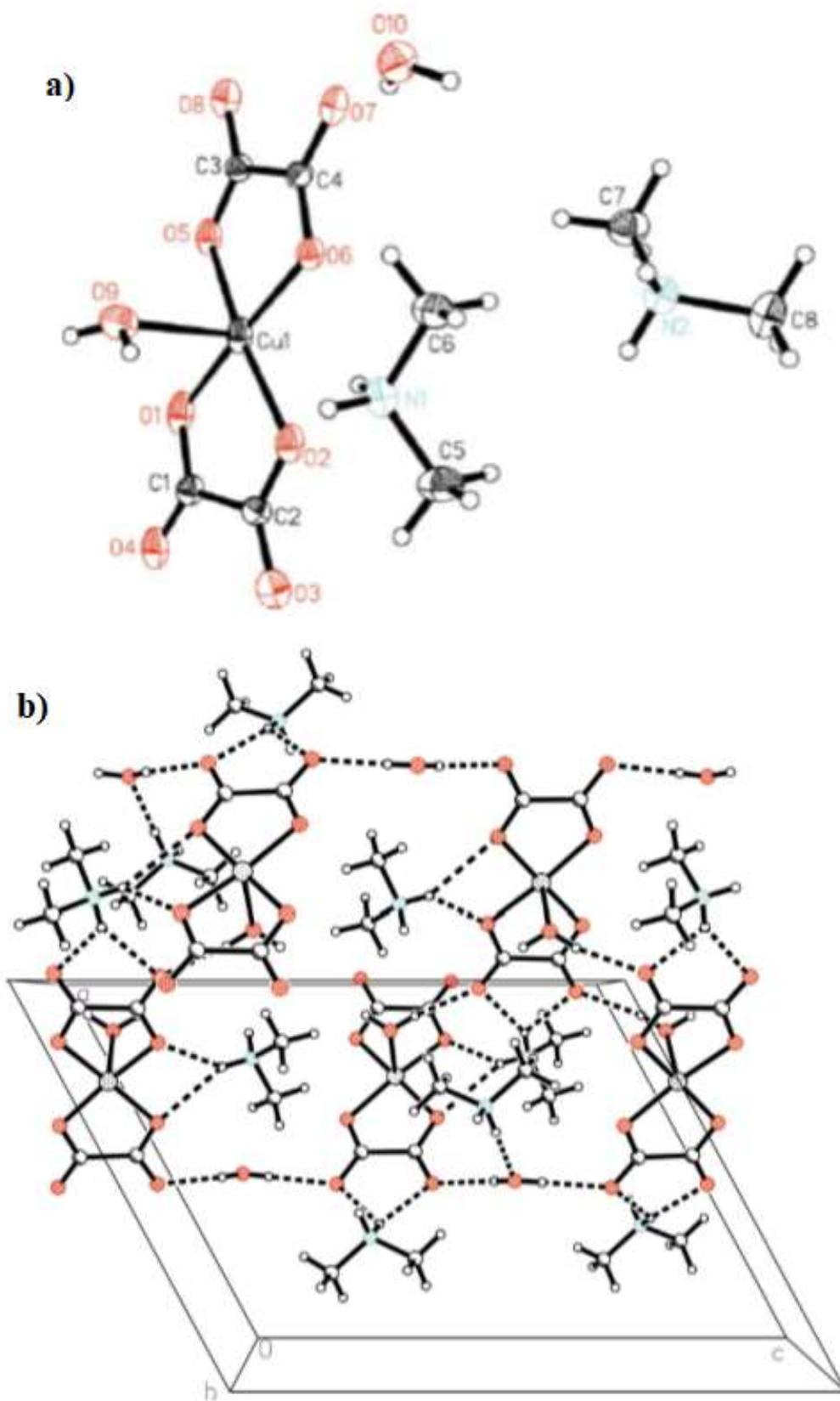
Lorsque le cation central cuivre(II) présente une coordinence 4, une géométrie quasi-planaire est observée. C'est le cas par exemple du sel 4,4'-Bipyridinium bis(oxalato- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$ )cuprate(II) dont une image ORTEP des différentes entités constitutives et une projection de la maille cristalline sont présentées à la Figure 28 [67].

Le sel  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  [67] comporte deux entités : le cation organique 4,4'-Bipyridinium portant deux charges positives sur les deux azotes iminiques de la molécule de 4,4'-Bipyridine et l'anion  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  de géométrie planaire. La coordinence du cation  $\text{Cu}^{2+}$  est 4. Les interactions de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  (en pointillets sur la Figure 28) relient les différentes entités pour former une structure en feuillet (bidimensionnelle) stable. La structure en couches de ce complexe donne naissance aux interactions  $\pi-\pi$  au sein de ce matériau, renforçant ainsi la cohésion des feuillets.



**Figure 28** : Unité asymétrique **(a)** et maille élémentaire **(b)** du sel  $(C_{10}H_{10}N_2)[Cu(C_2O_4)_2]$  [67].

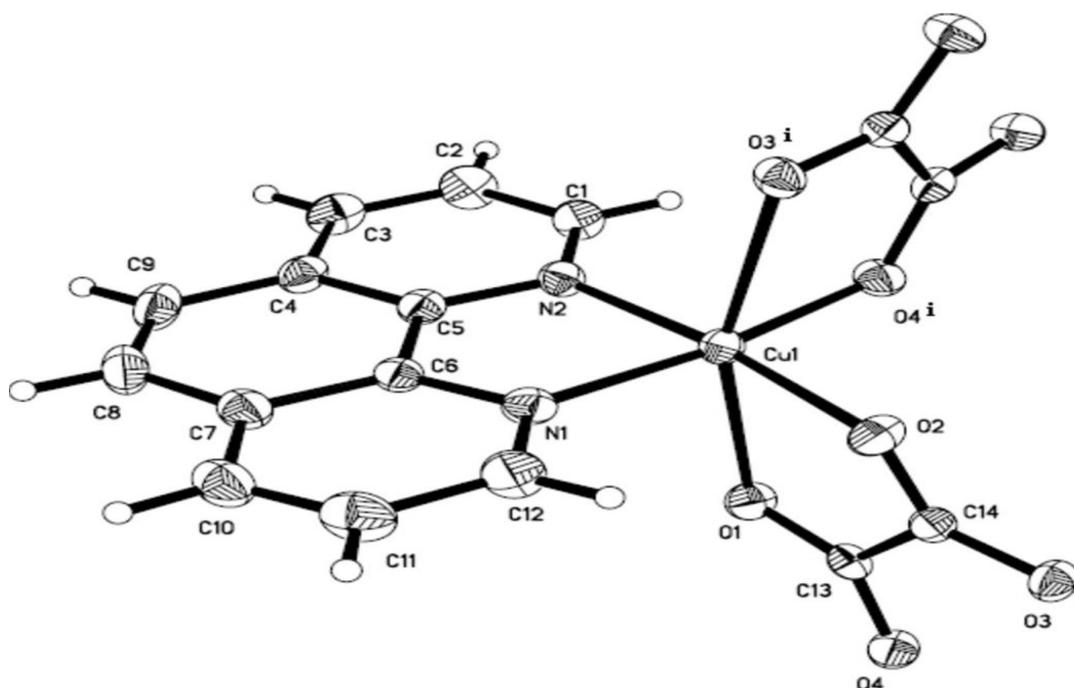
Les complexes bis(oxalato)cuprate(II) dans lesquels la coordinence du Cu(II) est égale à 5 sont très rares dans la littérature. A la Figure 29, sont présentées l'unité asymétrique et une projection de la maille cristalline du sel Bis(diméthylammonium aquadioxalato)cuprate(II) monohydrate,  $(C_2H_8N)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  [68] dans lequel l'ion Cu(II) dans l'anion complexe  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$  possède une coordinence 5.



**Figure 29** : Unité asymétrique (a) et projection de la maille cristalline (b) du sel  $(C_2H_8N)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  [68].

Dans le sel  $(C_2H_8N)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  [68], la distance  $Cu-O(H_2O)$  est égale à 2,354(15) Å alors que la distance  $Cu-O(oxalate)$  est égale à 1,9334(15) Å. La géométrie autour de l'ion  $Cu(II)$  est pyramidale à base carrée. Des interactions supramoléculaires (liaisons hydrogènes) renforcent la cohésion de la structure.

Contrairement aux complexes bis(oxalato)cuprate(II) dans lesquels la coordinence du  $Cu(II)$  est égale à 5, ceux dans lesquels la coordinence du  $Cu(II)$  est égale à 6 sont très nombreux avec des architectures structurales très variées. Par exemple, prenons le cas du composé Poly[[1,10-phénanthroline]cuivre(II)]- $\mu$ -oxalato] (Figure 30) [69].

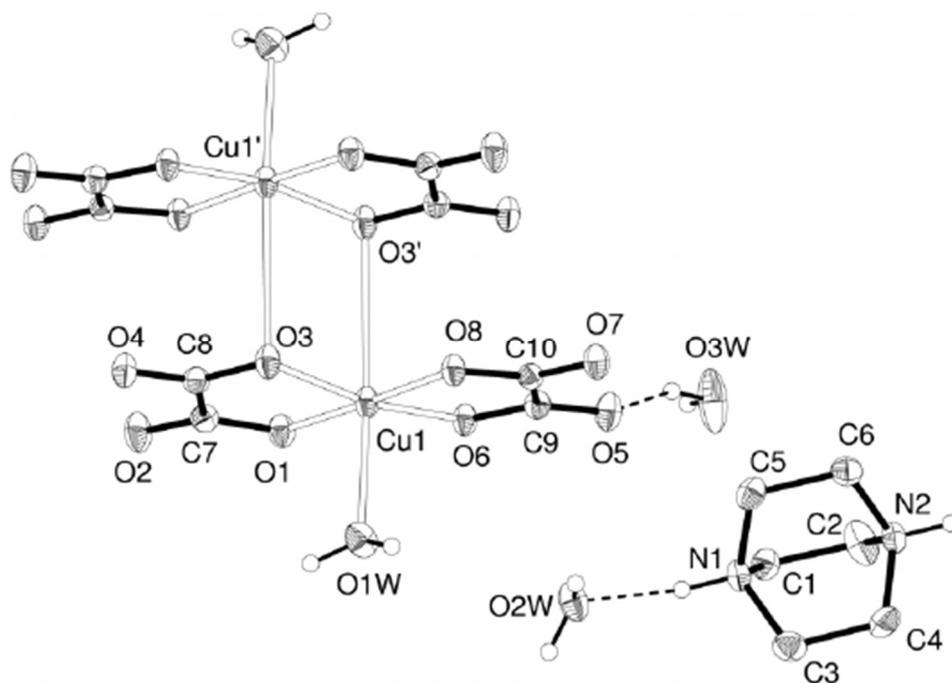


**Figure 30:** Environnement du  $Cu(II)$  dans le composé Poly[[1,10-phénanthroline]cuivre(II)]- $\mu$ -oxalato] [69].

Dans le composé de la Figure 30, la géométrie autour du  $Cu(II)$  est octaédrique déformée, l'une des raisons étant la présence de deux ligands différents autour du métal central. Un pont oxalato ( $-\mu$ -) permet à la structure de s'étendre dans les trois dimensions.

Un autre exemple mettant en exergue la flexibilité de l'entité anionique se trouve dans le composé 1,4-Diazoniabicyclo[222]octane aquabis(oxalato- $\kappa^2O,O'$ )copper(II) dihydrate,

$(C_6H_{14}N_2)[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  [70] dont les entités ioniques constitutives sont illustrées à la Figure 31.



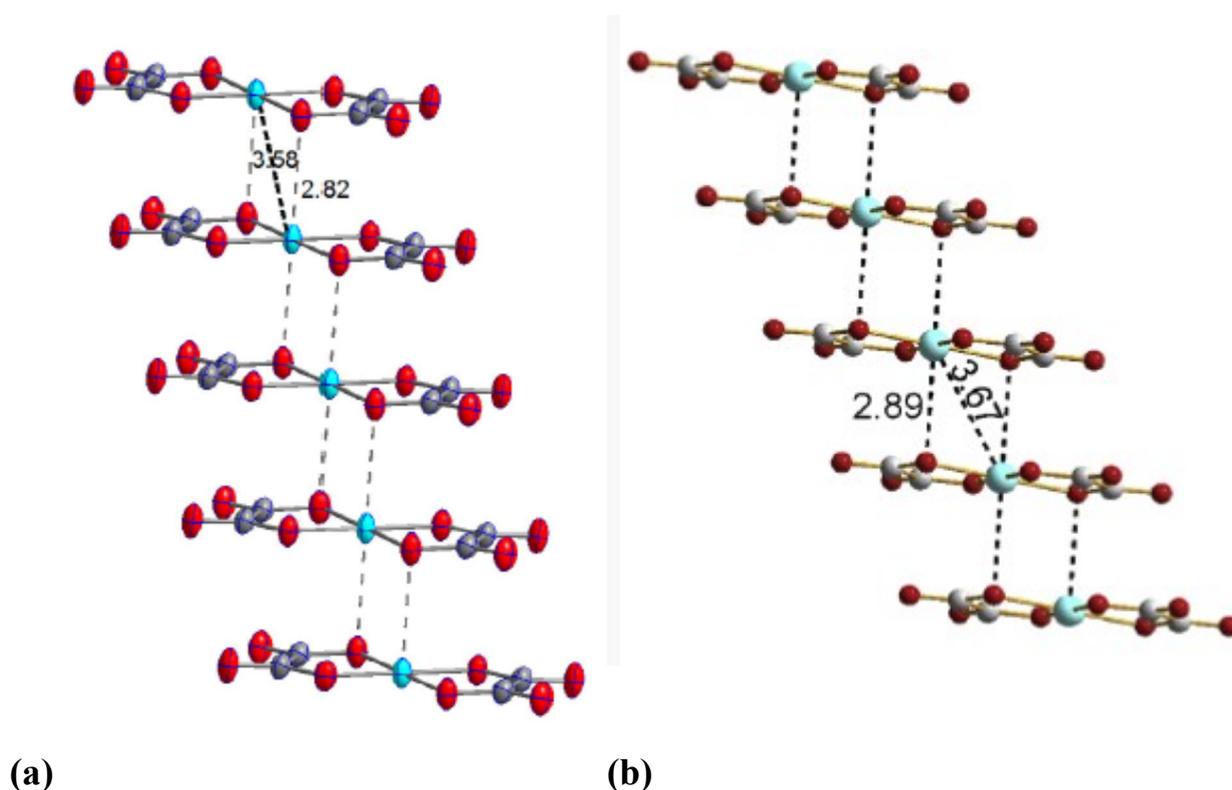
**Figure 31** : Dimère  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$  dans le sel  $[C_6H_{14}N_2][Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  [70].

Dans le sel  $[C_6H_{14}N_2][Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  [70], deux entités  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$  forment un dimère par le biais d'un long contact  $Cu \cdots O_3$  égal à 2,906(10) Å. Dans une entité  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$  la distance  $Cu-O(H_2O)$  est égale à 2,344(7) Å tandis que celle de  $Cu-O(oxalate)$  est en moyenne égale à 1,9351(10) Å. L'environnement de coordination autour de chaque ion  $Cu(II)$  est  $CuO_6$  de géométrie octaédrique déformée. On note ici que les dimères ne se polymérisent pas : ce sont donc des entités discrètes. Anions et cations forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de cristallisation.

Dans d'autres sels, les anions  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$  ne se limitent pas à former des dimères, mais génèrent plutôt des polymères anioniques. Deux cas de figure se présentent dans cette catégorie de sels :

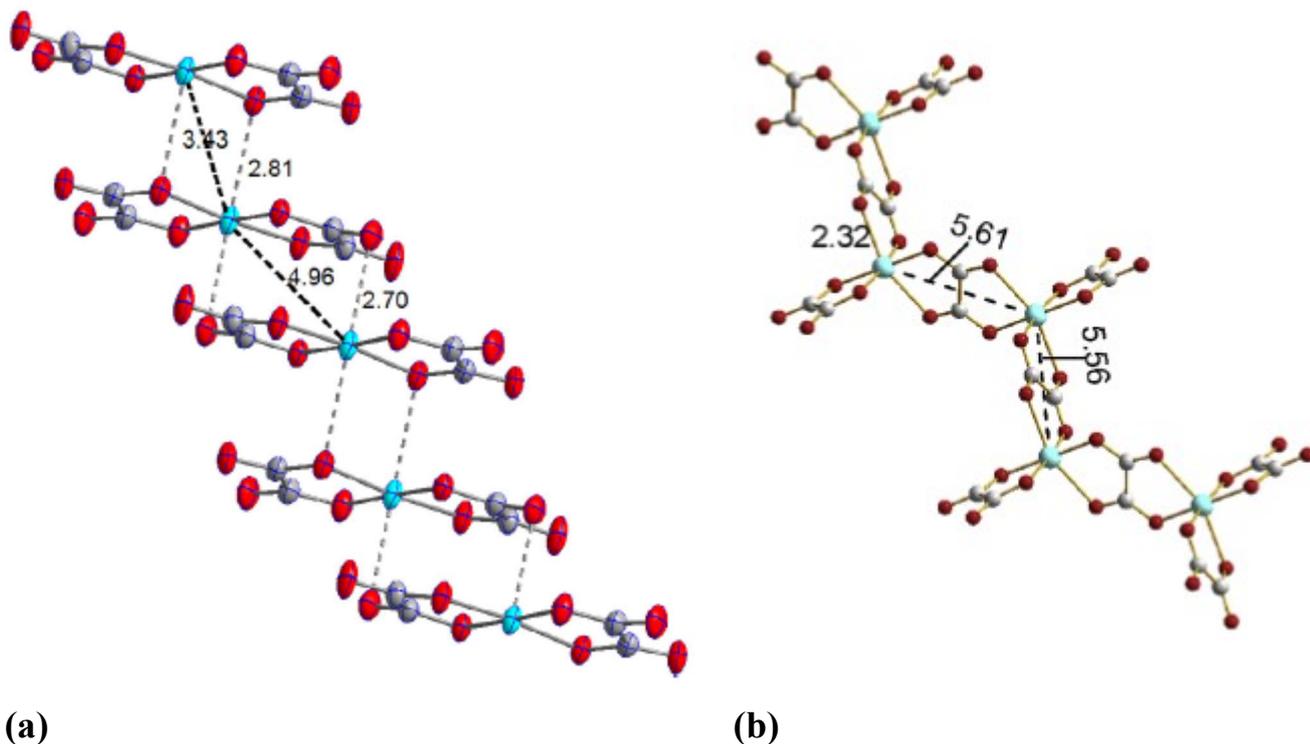
- a) les sels dont les polymères anioniques forment des chaînes linéaires d'ions  $Cu(II)$ ;
- b) les sels dont les polymères anioniques forment des chaînes zigzagées d'ions  $Cu(II)$ .

Dans le premier cas de figure, sont inscrits les sels bis(guanidinium bis(oxalato)cuprate(II),  $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  [71] et bis(3-aminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [72]. A la Figure 32 sont présentées les chaînes anioniques linéaires d'ions Cu(II) obtenues pour chacun de ces sels.



**Figure 32 :** Chaînes linéaires d'ions Cu(II) dans les sels: a)  $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  [71] et b)  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [72].

Dans le deuxième cas de figure, sont impliqués les sels bis(2-aminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) trihydrate,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [71] et bis(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) pentahydrate,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [72]. Leurs chaînes anioniques zigzagées d'ions Cu(II) sont illustrées à la Figure 33.



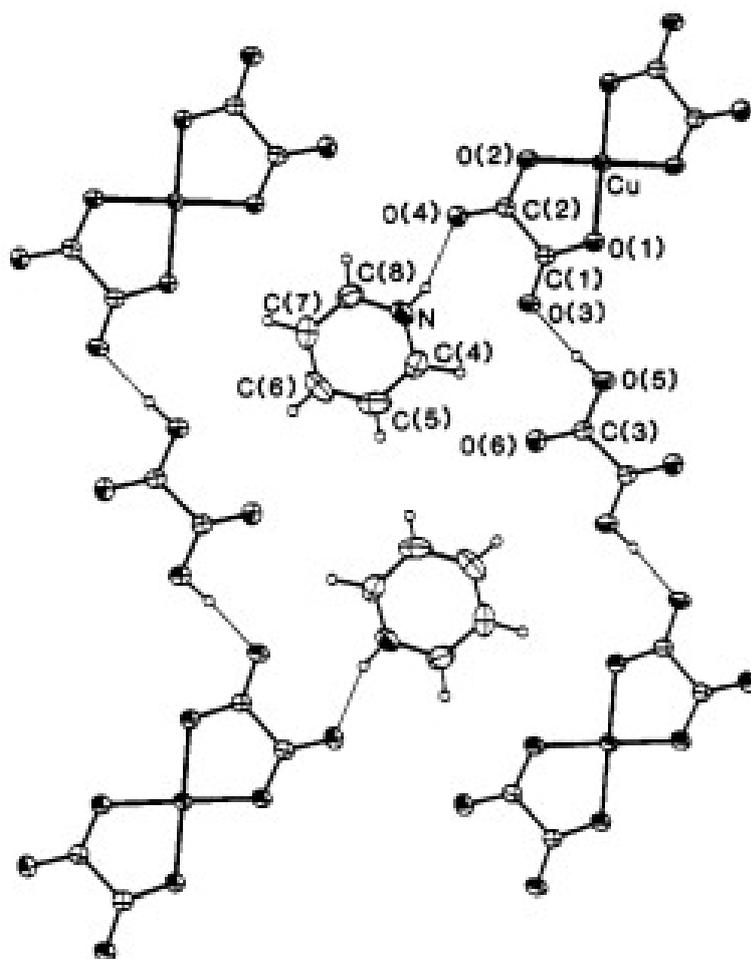
**Figure 33** : Chaînes zigzagées d'ions Cu(II) dans les sels: a)  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$  [71] et b)  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$  [72].

Dans l'ensemble, l'on note la coordinence variable dans l'entité anionique des complexes de cuivre(II) à base d'oxalate. L'on note également la grande flexibilité des anions  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ , ce qui conduit à la formation d'une variété d'architectures structurales.

### 1.7.3 Milieu de synthèse et stœchiométrie des réactants

Le milieu de synthèse des complexes bis(oxalato)cuprate(II) est essentiellement aqueux et les composés cibles, de formule générale  $(Org-H)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  ( $Org-H^+$  = cation organique,  $0 \leq x \leq 5$ ) se forment avec ou sans les molécules d'eau de cristallisation. Dans ces sels, la nature des cations organiques qui compensent la charge anionique, la nature des solvants utilisés et le pH du milieu de synthèse sont autant de facteurs qui affectent les structures cristallines lesquelles sont difficiles à prédire et à contrôler. Cette flexibilité dans la topologie structurale constitue l'une des motivations qui anime les chercheurs à se pencher vers la compréhension profonde des corrélations entre les propriétés structurales et physico-chimiques de cette famille de sels hybrides organiques-inorganiques.

Les sels hybrides  $(\text{Org-H})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sont obtenus par réaction entre une molécule organique, l'acide oxalique et un précurseur  $(\text{A})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ ) dans les rapports molaires 2 : 1 : 1, respectivement. A notre connaissance, Geiser *et al.* [23], de manière fortuite, ont obtenu pour la première fois, en milieu aqueux, le sel pyridinium bis(oxalato)cuprate(II) cristallisant non pas avec des molécules d'eau de solvation, mais plutôt avec une molécule d'acide oxalique. La Figure 34 présente une image des entités constitutives du sel pyridinium bis(oxalato)cuprate(II) acide oxalique monosolvate [23].



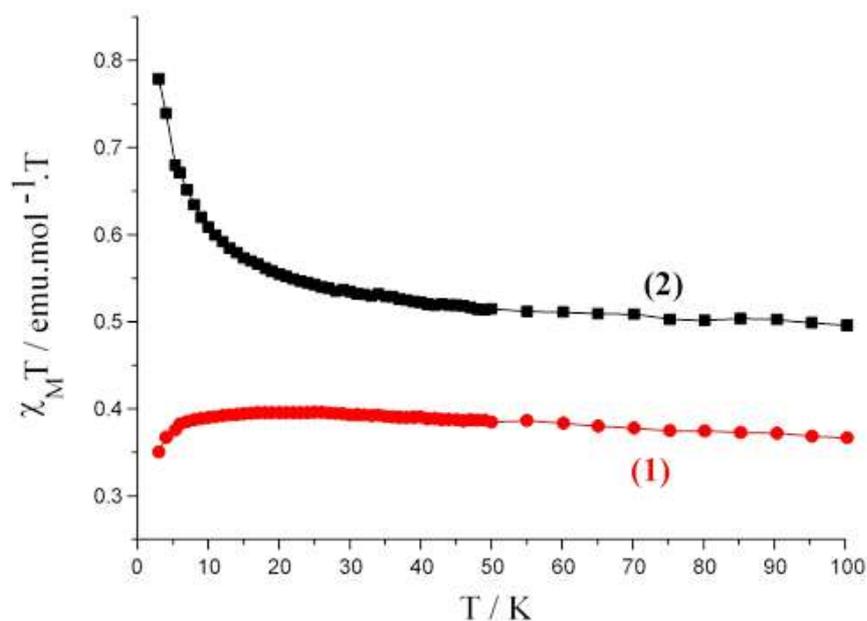
**Figure 34 :** Entités constitutives du sel pyridinium bis(oxalato)cuprate(II) acide oxalique monosolvate [23].

Cette Figure 34 montre la molécule d'acide oxalique de cristallisation formant une liaison hydrogène de type  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  entre l'oxygène O5 de l'acide oxalique et l'oxygène terminal O3 du ligand oxalato(2-) du complexe anionique  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ .

La présence dans ce sel de molécules d'acide oxalique de solvation serait liée à l'utilisation d'un excès d'acide oxalique lors de la synthèse. Fort de cette hypothèse, il nous a semblé intéressant dans le présent travail, de rechercher le rapport stœchiométrique approprié des réactants permettant de rationaliser la méthode de synthèse de cette nouvelle famille de sels hybrides.

#### 1.7.4 Magnétisme dans les sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II).

Dans les sels hybrides bis(oxalato)chromate(III), l'accent a surtout été porté sur l'aspect structural, Par contre, dans les sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II), les aspects aussi bien structuraux que magnétiques ont été largement étudiés [23, 71-75]. En guise d'exemple, la Figure 35 présente les courbes  $\chi_{MT} = f(T)$  elucidant les comportements magnétiques en fonction de la température de deux sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II),  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**) et  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$  (**2**) ( $C_5H_7N_2^+$  = cation 3-aminopyridinium;  $C_7H_{11}N_2^+$  = cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium) [72].



**Figure 35** : Courbes  $\chi_{MT} = f(T)$  des composés **1** et **2** [72].

La courbe  $\chi_{MT} = f(T)$  est communément utilisée pour examiner les interactions magnétiques entre les centres paramagnétiques. Si les valeurs de  $\chi_{MT}$  décroissent lorsque la température baisse comme c'est le cas du composé **1**, ceci indique une interaction antiferromagnétique. S'il est observé une augmentation des valeurs de  $\chi_{MT}$  lorsque la

température baisse comme c'est le cas pour le composé **2**, l'interaction résultante est ferromagnétique. Il convient de noter que dans les sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II), l'interaction ferromagnétique apparaît comme un phénomène rare en comparaison à l'interaction antiferromagnétique très répandue [76,77].

## 1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques généralités sur les sels classiquement connus à l'exemple du sodium chlorure NaCl, ce qui a permis d'aborder la notion de sels hybrides avec les spécificités qu'ils comportent parmi lesquelles les interactions supramoléculaires : liaisons hydrogènes, liaisons  $\pi$ - $\pi$ , liaisons de van der Waals.

L'acide oxalique et son principal dianion  $C_2O_4^{2-}$  ont été présentés. Les complexes diaquabis(oxalato)métalate(III) présentent généralement deux configurations (trans ou cis), la configuration trans étant la plus stable et la plus connue. Dans les deux cas de configurations possibles, la cohésion du matériau est assurée par les forces coulombiennes d'attraction, les liaisons hydrogènes et/ou les interactions  $\pi$ - $\pi$ . En fonction des cations organiques utilisés, ces complexes diaquabis(oxalato)métalate(III) cristallisent avec ou sans molécule d'eau de solvation. Nous avons relevé que dans cette famille de sels, l'aspect structural a surtout été étudié et très peu d'intérêt a été accordé à l'étude des propriétés magnétiques des composés. La première partie de ce travail s'attèlera à étudier les propriétés magnétiques d'un nouveau sel hybride diaquabis(oxalato)chromate(III).

En ce qui concerne les sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II), ils ont été d'un intérêt scientifique remarquable au cours de ces dernières décennies du fait aussi bien de leurs riches propriétés physiques que de leurs architectures structurales fascinantes. Dans ces composés, on la brique anionique bis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ , est très flexible et des coordinences 4, 5 et 6 du métal central sont observées. Dans certains cas, les anions  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$  forment des dimères et dans d'autres, des polymères anioniques linéaires ou zigzagés. Le milieu de synthèse et la stœchiométrie des réactants influencent fortement les composition et l'architecture structurale des produits formés. En milieu aqueux, la réaction basée sur la stœchiométrie 2:1:1 entre la molécule organique, l'acide oxalique et le précurseur comportant la brique anionique bis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  conduit aux sels cristallisant avec ou sans molécule d'eau de solvation. A notre connaissance, un seul exemple de cette famille de sels cristallisant avec des molécules d'acide oxalique est connu dans la littérature. La deuxième partie de ce travail de thèse consistera à rechercher le rapport

stœchiométrique approprié des réactants permettant d'obtenir de façon rationnelle d'autres membres de cette nouvelle famille de sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II).

Le chapitre suivant (Chapitre 2) portera sur les réactifs utilisés, la méthode expérimentale et les différentes techniques d'analyse utilisées dans le cadre de cette thèse.

## **Chapitre 2 : Partie expérimentale**

Dans ce chapitre 2 intitulé "Partie expérimentale", nous présentons d'abord les réactifs, les solvants et le matériel utilisés. Nous décrivons ensuite les différentes synthèses effectuées notamment celles du sel précurseur et des matériaux cibles. Enfin, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux obtenus.

## 2.1 Réactifs et solvants

Les réactifs et solvants utilisés dans ce travail sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucun traitement préalable. Ils sont récapitulés dans le Tableau II, l'accent étant mis sur leurs formules chimiques, leurs degrés de pureté et leurs origines commerciales.

**Tableau II:** Réactifs et solvants utilisés

Réactifs et solvants	Formules chimiques	Puretés et firmes
guanidinium carbonate	$(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{CO}_3$	99 %, Merck
1,2-diméthylaminopyridine	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	99 %, Merck
1-Aminopyridine	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	99 % Sigma-Aldrich
acide oxalique	$\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99 %, Prolabo
chrome(III) chlorure hexahydrate	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 % ; Probus
ammonium oxalate	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99 %, Merck
cobalt(II) nitrate trihydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99 %, Riedel-de Haën
eau distillée	$\text{H}_2\text{O}$	

## 2.2 Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'ensemble des synthèses des matériaux est le suivant:

- une balance de marque KERN-PLS de précision 1/100<sup>e</sup>;
- des barreaux aimantés;
- une gamme de béchers allant de 30 à 250 mL;
- des pissettes;
- une étuve;
- des entonnoirs de diamètres variés;
- un statif;
- une hotte aspirante;

- une plaque chauffante à agitation magnétique;
- du papier-filtre;
- une spatule;
- des verres de montre.

## 2.3 Synthèse des matériaux cibles

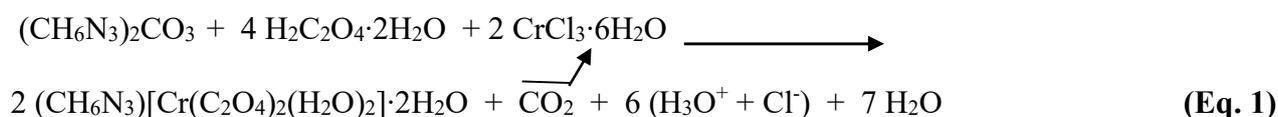
Les matériaux obtenus dans cette étude ont été synthétisés à l'air libre, en milieu aqueux dans le strict respect des conditions de chimie douce (températures des synthèses inférieures à 80 °C). Le défi à relever ici est d'obtenir les matériaux souhaités, c'est-à-dire de formule générale (Org-H)[Cr<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O et (Org-H)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Org-H = cations guanidinium (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>), 4-diméthylaminopyridinium (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>) et 3-aminopyridinium (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>)].

Une stratégie de synthèse en une étape a été utilisée pour la synthèse du composé de chrome(III). Par contre, pour les composés de Cuivre(II), une stratégie en deux étapes s'est avérée nécessaire. En ce qui concerne le composé **1** comportant la brique anionique [Cr<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, on procède à une synthèse par voie directe par ajout de l'acide oxalique à une solution de guanidinium carbonate suivi du sel de chrome(III) chlorure. Pour ce qui est des composés **2** et **3** comportant la brique anionique [Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, la synthèse se fait absolument en deux étapes, afin de s'assurer que la brique anionique souhaitée est effectivement obtenue. Une réaction en une étape ne favoriserait pas la formation des composés bis(oxalato)cuprate(II) envisagés. La première consiste à élaborer un sel précurseur approprié de diammonium diaquabis(oxalato)cuprate(II) dihydrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O. La deuxième étape est une réaction d'échange ionique entre le sel précurseur (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O et le composé organique protoné in situ dans un excès d'acide oxalique.

### 2.3.1 Synthèse de (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**1**)

Le matériau cible est obtenu par réaction en une étape entre le guanidinium carbonate, l'acide oxalique et le sel de chrome(III) chlorure hexahydrate en solution aqueuse à 70 °C. Cette méthode de synthèse s'appuie sur le schéma réactionnel représenté par l'équation (**Eq.1**). Le mode opératoire est exposé à la suite du schéma réactionnel.

**Schéma réactionnel:**



Dans 80 mL d'eau distillée à la température ambiante et sous agitation magnétique, sont dissous par petites fractions 0,09 mg (0,5 mmol) de guanidine carbonate,  $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$  et 0,252 mg (2 mmol) d'acide oxalique,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A la solution incolore obtenue, on ajoute 0,266 mg (1 mmol) d'une solution aqueuse de couleur verte de chrome(III) chlorure hexahydrate  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 70 °C. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation magnétique pendant 2 heures à 70 °C. La solution finale, de couleur rouge-sang est refroidie à l'air libre jusqu'à la température ambiante. Elle est filtrée puis déposée sous la hotte aspirante pour évaporation lente à température ambiante. L'on observe après trois semaines, le dépôt au fond du cristalliseur des cristaux en forme de prisme de couleur rouge-sang. Ceux-ci sont séparés de la solution finale par filtration puis séchés à la température ambiante.

### 2.3.2 Synthèse du sel précurseur $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le précurseur  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  n'étant pas disponible dans le commerce, sa synthèse au laboratoire s'est avérée nécessaire. La méthode utilisée ici pour son obtention est celle décrite dans la littérature [78]. Cette méthode de synthèse s'appuie sur les schémas réactionnels représentés par les équations **(Eq.2)** et **(Eq.3)**. Le mode opératoire est exposé à la suite du schéma réactionnel.

#### *Schéma réactionnel:*



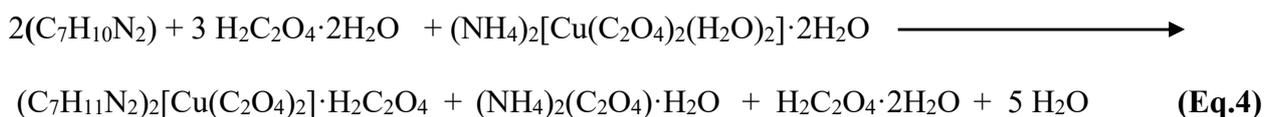
#### *Mode opératoire*

Dans un bécher contenant 50 mL d'eau distillée, on dissout à une température de 60 °C sous agitation magnétique, 0,5 g (4 mmol) de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A cette solution, on ajoute par petites portions 50 mL de solution aqueuse de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,96 g ; 4 mmol). Le précipité bleu clair d'oxalate de cuivre(II) qui se forme est filtré et lavé avec 50 mL d'eau distillée pour éliminer toute trace d'acide nitrique. Ce précipité est suspendu dans 150 mL d'eau que l'on porte à 80 °C. A cette suspension, on ajoute par petites portions 50 mL de solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,36 g, 8 mmol) sous agitation magnétique. Après 50 minutes, le mélange réactionnel prend une coloration bleu-ciel. Cette solution est refroidie à l'air libre et filtrée; le filtrat est recueilli dans un cristalliseur et laissé à évaporation lente dans une hotte aspirante pendant deux semaines.

### 2.3.3 Synthèse de $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$ (2)

La synthèse de (2) consiste en une réaction entre le composé organique 4-diméthylaminopyridine  $C_7H_{10}N_2$ , l'acide oxalique,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  et le sel précurseur  $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  dans le rapport stoechiométrique 2 : 3 : 1, respectivement. Cette étape est représentée par l'équation (Eq.4).

#### *Schéma réactionnel*



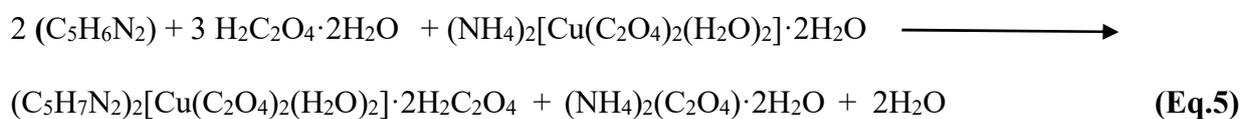
#### *Mode opératoire*

Dans un bécher contenant 30 mL d'eau distillée chauffée à 50 °C, 0,945 g d'acide oxalique  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (7,5 mmol) a été dissous sous agitation magnétique et 0,610 g (5 mmol) de 4-diméthylaminopyridine ( $C_7H_{10}N_2$ ) est ajoutée par petites fractions à la solution précédente. A ce mélange est ajoutée par petites portions, 0,865 g (2,5 mmol) du sel de diammonium diaquabis(oxalato)cuprate(II) dihydrate  $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ . Après une heure d'agitation, le mélange aqueux résultant a été filtré puis le filtrat laissé à évaporation lente à température ambiante sous une hotte aspirante. Après trois semaines, des cristaux allongés (1,26 g) sous forme d'aiguilles et de coloration bleu-ciel sont recueillis par filtration et séchés à la température ambiante.

### 2.3.4 Synthèse de $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$ (3)

La synthèse de (3) consiste en une réaction entre le composé organique 3-aminopyridine  $C_5H_6N_2$ , l'acide oxalique  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , et le sel précurseur  $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  dans le rapport stoechiométrique 2 : 3 : 1, respectivement. Cette étape est représentée par l'équation (Eq.5).

#### *Schéma réactionnel*



La synthèse du composé (3) a été effectuée par une méthode similaire à celle du composé (2), en utilisant à la place le cation 3-aminopyridinium,  $C_5H_7N_2^+$ .

### ***Mode opératoire***

Dans un bécher contenant 30 mL d'eau distillée chauffée à 50 °C, 0,945 g d'acide oxalique  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (7,5 mmol) a été dissous sous agitation magnétique et 0,470 g (5 mmol) de 3-aminopyridine ( $C_5H_6N_2$ ) est ajoutée par petites fractions à la solution précédente. A ce mélange est ajoutée par petites portions, 0,865 g (2,5 mmol) du sel de diammonium diaquabis(oxalato)cuprate(II) dihydrate  $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ . Après une heure d'agitation, le mélange aqueux résultant a été filtré puis le filtrat laissé à évaporation lente à température ambiante sous une hotte aspirante. Après trois semaines, des cristaux sous forme prismatique (1,42 g) et de coloration vert-clair, sont recueillis par filtration et séchés à température ambiante.

## **2.4. Caractérisations expérimentales**

Dans le cadre de la présente thèse, les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diverses techniques expérimentales. Dans cette partie, ces techniques seront sommairement décrites avec les appareils utilisés.

### **2.4.1 Mesure du point de fusion**

La mesure du point de fusion est une méthode d'analyse physique, qui permet de savoir si le matériau obtenu fond (passe de l'état solide à l'état liquide) ou pas à une température bien précise. L'échantillon à analyser est minutieusement introduit dans un tube capillaire et placé dans l'enceinte chauffante de l'appareil. À l'aide d'une ouverture portant une loupe, le comportement du matériau est suivi jusqu'à sa fusion. La vitesse de chauffe de l'appareil utilisé est de 10 °C/min avec une gamme de température de l'ambient à 360 °C. La mesure du point de fusion a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie inorganique et appliquée de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un appareil de marque STUART SCIENTIFIC capable de visualiser et tester trois échantillons à la fois.

### 2.4.2 Mesure de la conductimétrie

La conductimétrie est une technique d'analyse permettant de mettre en évidence le nombre d'ions présents dans un matériau dissout dans un solvant donné. Cette étude permet de mettre en évidence le caractère moléculaire ou ionique du matériau synthétisé.

La conductivité molaire  $\Lambda_m$  est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle est obtenue selon la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times k \times L}{M}$$

Avec:

- $k$  = constante de la cellule ( $\text{cm}^{-1}$ );
- $L$  = conductance ( $\Omega^{-1}$ );
- $M$  = concentration molaire de la solution ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

La valeur de la conductivité molaire est en relation avec le nombre d'ions dans un échantillon.

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.

La concentration de la solution aqueuse du sel hybride de Cr(III) a été de  $7,5 \times 10^{-3}$  mol/L (composé 1), celle des composés **2** et **3** a été de  $4,034 \times 10^{-3}$  mol/L.

### 2.4.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction des radiations infrarouges (de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$ ) et des liaisons chimiques présentes dans le matériau à analyser. Elle donne des informations sur la nature des différents groupements fonctionnels présents au sein de l'échantillon analysé, ce qui permet d'identifier les entités constitutives de ce dernier.

Les spectres IR des sels hybrides organiques-inorganiques de chrome(III) et cuivre(II) obtenus ont été enregistrés au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée de l'Université de Yaoundé I. Ces enregistrements ont été obtenus au moyen d'un spectrophotomètre ALPHA-P IRTF de marque Bruker dont le domaine de balayage va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

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

C'est une technique de caractérisation dont le principe repose sur les interactions entre les rayonnements du domaine de l'UV-Visible et les ions ou molécules du matériau à analyser. Elle

renseigne sur les transitions électroniques possibles dans le matériau analysé permettant ainsi de justifier la coloration de ce dernier et par la même occasion, de prévoir la géométrie autour du métal central ou ion métallique dans un complexe.

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

$$A = \epsilon l C$$

avec :

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

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

Les spectres UV-Vis enregistrés pour les différents matériaux ont été réalisés au Laboratoire de Biologie Végétale de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR 3900 de marque Bruker. Le balayage en longueur d'onde allant de 250 à 800 nm, couvrant ainsi les domaines de l'ultraviolet et du visible.

#### **2.4.5 Analyses thermiques**

L'analyse thermique est un ensemble de techniques pour lesquelles une propriété physique de l'échantillon analysé est mesurée en fonction de la température. Elle est utilisée pour établir les propriétés thermodynamiquement essentielles pour la compréhension du comportement des matériaux sous différente vitesse de chauffage ou de refroidissement sous atmosphère inerte. L'étude du comportement thermique des matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (CDB). L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'étude macroscopique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz ou oxydation). Une telle analyse exige une bonne précision pour les trois mesures que sont: la masse, la température et la variation de température. La calorimétrie différentielle à balayage (CDB) quant à elle est une technique de détermination de la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une

programmation de température sous atmosphère contrôlée. Elle permet de déterminer la température de toute transformation intervenant dans un matériau.

Les mesures des ATG et CDB ont été réalisées au moyen d'un thermoanalyseur de marque LINSEIS STA PT-1000 et sous l'atmosphère ambiante. La vitesse de chauffage utilisée est de 10 °C/min et la gamme de température de l'appareil allant de 25 à 1000 °C. Les thermogrammes des matériaux ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I.

#### **2.4.6 Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire est une technique permettant de déterminer les proportions relatives des éléments carbone (C), hydrogène (H), soufre (S), phosphore (P) ou encore des halogènes (X), 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, sont séparés physiquement de la matrice et 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 de l'Aix-la-chapelle (Acchen, Allemagne).

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

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

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

Cette analyse nous renseigne également sur la pureté du matériau. En effet lorsque le diffractogramme de poudre expérimental et le diffractogramme sur monocristal simulé (obtenu à partir des données cristallines issues de la diffractométrie sur monocristal) sont superposables, alors le matériau obtenu est pur.

Les données de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) des composés **2** et **3** ont été enregistrées avec un diffractomètre de marque Bruker D8 Advance A25, équipé d'un détecteur bidimensionnel utilisant une radiation  $K\alpha$  de Cu à l'Université de Lille en France.

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

La diffractométrie des rayons X sur monocristal est la technique d'analyse structurale actuelle par excellence pour des matériaux cristallins. Elle fournit des informations fiables et détaillées sur le réseau interne des substances, y compris les dimensions de la maille élémentaire, le mode d'association de chaque atome dans le solide et l'occupation statique des sites cristallographiques. Cette étude structurale s'effectue en plusieurs étapes, au moyen des rayons-X.

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

##### **➤ Choix du monocristal**

Un examen préalable au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de forme et d'aspect. Le choix du monocristal détermine la qualité d'une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Le cristal doit être de taille convenable (25µm environ de côté), sans macles c'est-à-dire sans angles rentrants. Il convient de noter que les cristaux de très petites tailles donnent de très faibles intensités de diffraction et les cristaux très gros posent un problème d'absorptions énormes, ce qui complique la résolution des données collectées. Un examen au microscope optique ordinaire permet de sélectionner un cristal dont la taille est appropriée à la diffraction des rayons-X. Ce cristal supposé idéal est choisi et monté sur la tête du goniomètre du diffractomètre pour la collecte des données.

### ➤ Collecte et enregistrement des données

Les données ont été recueillies en utilisant un diffractomètre Bruker Apex-II CCD utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ) à la température de 296 K pour le composé **1** et 100 K pour les composés **2** et **3**.

### ➤ Résolution structurale

Les structures des composés **1**, **2** et **3** ont été résolues en utilisant SHELXT [79] et affinée par les procédures des moindres carrés appliquées sur le carré des modules des facteurs de structure sur  $F^2$  en utilisant SHELXL [80]. Les programmes OLEX2 [81] et publCIF [82] ont été utilisés pour le traitement des données cristallographiques et les représentations graphiques, respectivement. Le programme DIAMOND a été utilisé pour visualiser les structures cristallines après leur résolution.

La structure cristalline du composé **1** a été déterminée à l'Université de Lille en France. Tandis que celles des composés **2** et **3** ont été déterminées à l'Université de Iasi en Roumanie.

## 2.4.9 Mesures magnétiques

Le magnétisme représente pour un matériau l'ensemble de phénomènes physiques pouvant produire un champ magnétique. Il existe une étroite relation entre la structure de l'édifice supramoléculaire et ses propriétés magnétiques car directement liées aux moments magnétiques des particules qui le constituent. Selon la théorie atomique du magnétisme, les propriétés magnétiques (induites par le moment magnétique) proviennent de deux sources: le mouvement des électrons autour du noyau sur son orbite atomique (contribution orbitale) et le mouvement de rotation intrinsèque d'un électron libre sur lui-même (contribution de spin due à la présence d'électrons célibataires). Le moment magnétique d'un composé est donc un moment induit combinant le moment de spin et le moment orbital. De façon générale, le moment orbital des ions des métaux de transition est très souvent négligeable et les propriétés magnétiques de leurs complexes sont directement liées au moment de spin et par conséquent à l'existence d'électrons célibataires [83]. En général, on quantifie les propriétés magnétiques d'un matériau grâce à la mesure de sa susceptibilité magnétique ( $\chi$ ). C'est une grandeur sans dimension qui traduit la réponse (aimantation ( $M$ )) d'un matériau lorsqu'il est baigné dans un champ magnétique externe ( $H$ ) d'après la relation suivante:

$$\overline{M} = \chi \cdot \overline{H}$$

Les propriétés magnétiques d'un matériau peuvent être fortement influencées par de nombreux paramètres extérieurs tels que la température et la pression.

De manière spécifique, l'allure de la courbe du produit  $\chi_M.T = f(T)$  permet de déceler le comportement magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme) d'un matériau paramagnétique. Lorsque la courbe du produit  $\chi_M.T = f(T)$  croît, le matériau est dit ferromagnétique par contre, lorsque la courbe du produit  $\chi_M.T = f(T)$  décroît le matériau est antiferromagnétique.

Les mesures magnétiques sur les matériaux cibles ont été réalisées à l'Université de Lille en France, à l'aide d'un appareil de type "Superconducting Quantum Interference Device" (SQUID) de marque MPMS-SXL SQUID Magnetometer. L'expérience a été réalisée sur un échantillon de matériau (8 mg), en mode de courant direct pour un champ magnétique appliqué de 0,1 T, dans l'intervalle 2-300 K.

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

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. Cette mesure magnétique a été réalisée pour le composé **1** à l'aide d'un appareil de marque Brüker ELEXYS E500 fonctionnant à 9 GHz. Le spectre a été enregistré à température ambiante avec une puissance micro-ondes de 0,3 mW et une modulation d'amplitude de 3 G. Cette analyse a été effectuée à l'Université de Lille en France.

#### **2.4.11 Spectroscopie X à Dispersion d'Energie (SDE)**

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) utilise les rayons X générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques généralement lourds. Cette technique permet d'identifier la nature des éléments autres que l'hydrogène sur des surfaces nanométriques. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Ce dernier absorbant ce rayonnement X émet des longueurs d'ondes qui sont réfléchies par un cristal analyseur. Ce rayonnement réfléchi pénètre ensuite dans un compteur à flux gazeux, puis dans un compteur à scintillations. Les résultats sont finalement analysés par un ordinateur qui restitue les données sous forme graphique. Dans le présent travail, le spectre SDE a été réalisé à l'Université Iasi en Roumanie.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes synthèses effectuées ainsi que les techniques d'analyse utilisées. Les synthèses des trois composés ont été effectuées en solution aqueuse à la température de 70 °C pour le composé **1** et 50 °C pour les composés, **2** et **3**. Les techniques utilisées pour leur caractérisation ont été également décrites: mesures du point de fusion et de conductimétrie, spectroscopies vibrationnelles infrarouge et ultraviolette-visible, analyses microélémentaires et thermogravimétriques, diffractions des rayons X sur poudre et sur monocristal. Dans le chapitre suivant (chapitre 3), les différents résultats expérimentaux issus des caractérisations diverses seront présentés et assortis des interprétations.

## **Chapitre 3 :**

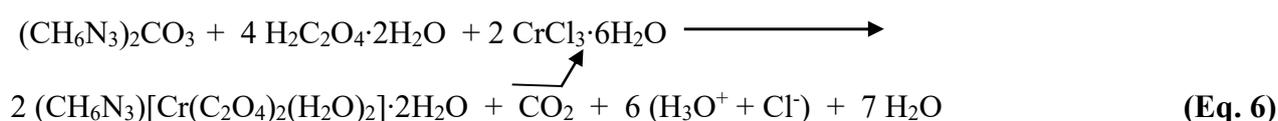
# **Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les principaux résultats expérimentaux obtenus. Ce chapitre se subdivise en deux grandes parties : la première partie est focalisée sur la présentation des résultats sur le composé dont le cation du complexe anionique est l'ion chrome(III). La deuxième et dernière partie de ce chapitre porte sur les composés dont le cation du complexe anionique est l'ion cuivre(II). Dans les deux grandes parties, les résultats de la diffraction de rayons-X sur monocristaux permettent l'élucidation des structures cristallines des matériaux assorties des données cristallographiques.

### 3.1 Identification du composé de chrome(III) (1)

#### 3.1.1 Précisions sur la synthèse

La synthèse du composé de chrome(III) (1) a été réalisée par voie directe c'est-à-dire en une étape, en milieu aqueux à 70 °C suivant l'équation (Eq.6) que nous avons bien voulu réécrire ici pour une meilleure lisibilité.



Le rendement de la synthèse a été de 85% par rapport au sel  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les cristaux sont en forme de prismes, de couleur rouge-sang. Ces cristaux sont assez solubles dans l'eau à la température ambiante.

La mesure du point de fusion indique que le composé 1 ne se dégrade pas jusqu'à 300 °C, température limite de l'appareil de mesure utilisé. Le matériau reste donc stable jusqu'à cette valeur de température. Le point de fusion du composé 1 donc est supérieur à 300 °C. En raison de la limite de détection de l'appareil de mesure utilisé qui est de 300 °C, nous n'avons pas pu aller au-delà de cette température.

#### 3.1.2 Résultats de l'analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire du composé 1 de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{CrN}_3\text{O}_{12}$  ( $360,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) obtenu d'après la synthèse (Eq.1) a donné les résultats consignés dans le Tableau III.

**Tableau III** : Pourcentages massiques de C, H et N dans  $C_5H_{14}CrN_3O_{12}$  ( $360,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (**1**)

Eléments	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	16,67	3,92	11,67
Pourcentages expérimentaux (%)	16,51	4,01	11,56

Les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une poudre cristalline sont comparés aux valeurs théoriques de C, H et N calculées à partir de la formule brute  $C_5H_{14}CrN_3O_{12}$  révélée par la diffraction de rayons-X sur monocristal. Il ressort de ce Tableau III que les pourcentages théoriques (obtenus à partir de la composition révélée par la structure cristalline) des éléments C, H et N sont en parfait accord avec ceux obtenus expérimentalement. L'analyse microélémentaire confirme ainsi la formule brute  $C_5H_{14}CrN_3O_{12}$  du composé **1** synthétisé.

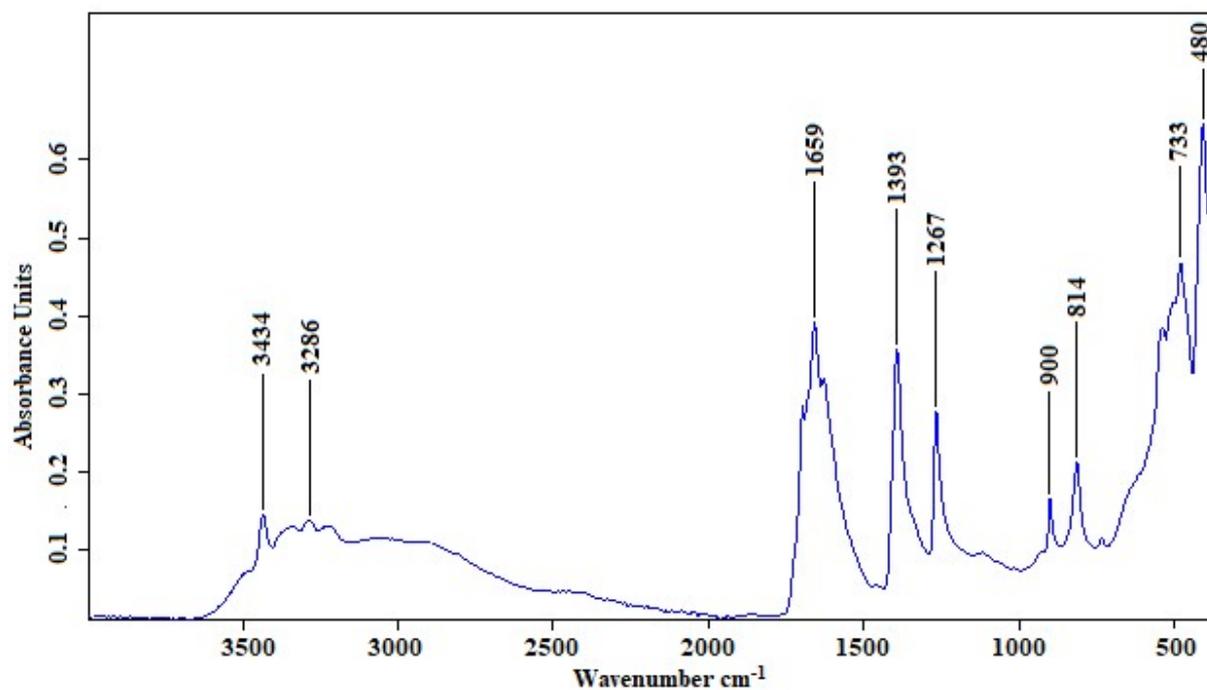
### 3.1.3 Spectre infrarouge (IR) de **1** et interprétations

Les principales bandes d'absorption tirées du spectre infrarouge du composé **1** sont résumées dans le tableau IV, assorties de leurs identifications respectives.

**Tableau IV** : Principales bandes d'absorption IR du composé **1** et leurs identifications

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	3434	3286	1659	1393	800	480	408
Identifications	$\nu_{N-H}$	$\nu_{O-H}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C-O}$	$\nu_{C-C}$	$\nu_{Cr-O}$	$\nu_{Cr-O}$

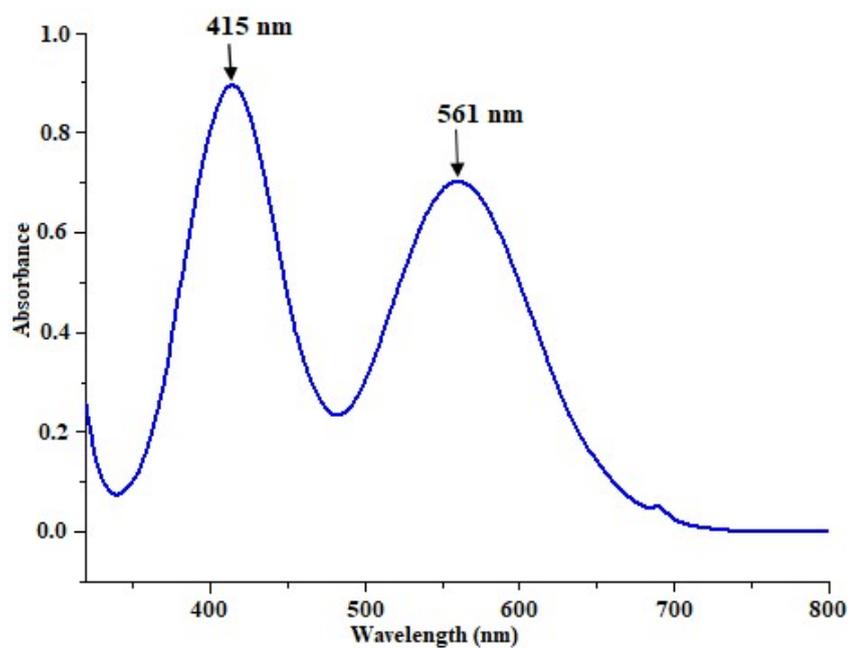
À la Figure 36 est présenté le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon du composé **1**. Ce spectre révèle deux larges bandes d'absorption autour de  $3434$  et  $3286 \text{ cm}^{-1}$ , attribuables aux vibrations de valence  $\nu_{N-H}$  du cation guanidinium et  $\nu_{O-H}$  des molécules d'eau, respectivement. La bande centrée à  $1659 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence  $\nu_{C=O}$  du ligand oxalate. Les bandes situées autour de  $1393$  et  $1267 \text{ cm}^{-1}$ , sont assignables à la vibration  $\nu_{C-O}$  [84]. La bande centrée autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  est celle de la vibration  $\nu_{C-C}$ . Les absorptions de très faibles énergies  $480$  et  $408 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations Cr-O [85].



**Figure 36:** Spectre infrarouge du composé 1.

### 3.1.4 Spectre ultraviolet-visible du composé 1

Le spectre ultraviolet-visible du composé 1 est présenté à la Figure 37.



**Figure 37:** Spectre ultraviolet-visible du composé 1.

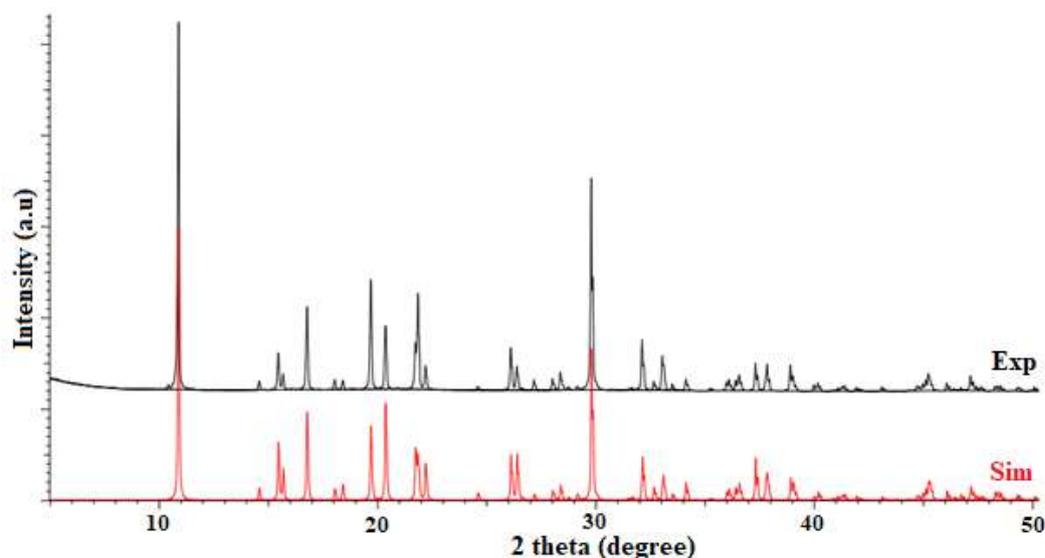
Deux pics d'absorption apparaissent dans le spectre électromagnétique du visible, à 561 et 415 nm, respectivement. Dans le composé **1**, l'entité chimique responsable des bandes d'absorption observées est évidemment l'anion diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , dans laquelle la géométrie autour du chrome(III) est octaédrique. L'éclatement des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  conduit à la répartition électronique ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ).

Il convient de relever ici que la théorie prévoit que les spectres UV-Visibles des composés de chrome(III) ( $3d^3$ ) en symétrie octaédrique ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) présentent trois pics d'absorption centrés autour de 578 nm ( $17\,290\text{ cm}^{-1}$ ), 440 nm ( $22\,727\text{ cm}^{-1}$ ) et 400 nm ( $25\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Le premier pic cité c'est-à-dire celui centré à 578 nm est assigné à la transition de spin permis  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$ ; le second est assigné à la transition  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$  et le troisième pic est attribué à la transition  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$  [86]. Cette dernière transition, du fait de sa grande énergie, n'est observable que dans l'ultraviolet.

Dans le composé **1**, les pics à 561 nm ( $17\,814\text{ cm}^{-1}$ ) et 415 nm ( $24\,081\text{ cm}^{-1}$ ) sur le spectre de la Figure 37 correspondent aux transitions permises  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$  et  ${}^4A_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$ , respectivement.

### 3.1.5 Diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé

A la Figure 38 est présenté en superposition, le diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé à partir d'un monocristal du composé **1**.



**Figure 38:** Superposition du diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé à partir d'un monocristal du composé **1**.

Il ressort de cette Figure 38 que Les pics du diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé à partir d'un monocristal du composé **1** sont pratiquement superposables, montrant ainsi l'identité des deux diffractogrammes. Cette identité suggère que le monocristal utilisé pour la résolution structurale est bel et bien représentatif de l'ensemble des monocristaux obtenus, justifiant ainsi que le composé **1** synthétisé est pur.

### 3.1.6 Résultats de la mesure conductimétrique du composé **1**

Le Tableau V présente les résultats de la mesure de la conductivité électrique d'un échantillon du matériau **1** obtenu à partir d'une solution aqueuse de concentration  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>. Ces résultats sont comparés aux valeurs standards rencontrées dans la littérature et consignées dans le Tableau VI [87].

**Tableau V** : Conductivité de la solution aqueuse du matériau **1** synthétisé.

Echantillon	Concentration molaire (mol/L)	Conductivité électrique ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Conductivité molaire ( $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Composé <b>1</b>	$7,5 \times 10^{-3}$	937,50	125

**Tableau VI** : Conductivité molaire et le nombre d'ions en solution aqueuse [87].

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

En comparant la valeur expérimentale de  $125 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  obtenue pour la conductivité molaire du composé **1** avec celles présentées dans le Tableau VI [87], il ressort que le composé **1**  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  présente un caractère ionique en solution et est constitué de deux ions : un cation organique  $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$  et un anion inorganique  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

### 3.1.7 Structure cristalline du composé 1

La diffraction de rayons X sur un monocristal de dimension appropriée 0.32 x 0.18 x 0.17 mm<sup>3</sup> a permis de déterminer la structure cristalline du composé **1**. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure est consigné dans le tableau VII.

**Tableau VII:** Résumé des données cristallographiques du composé 1.

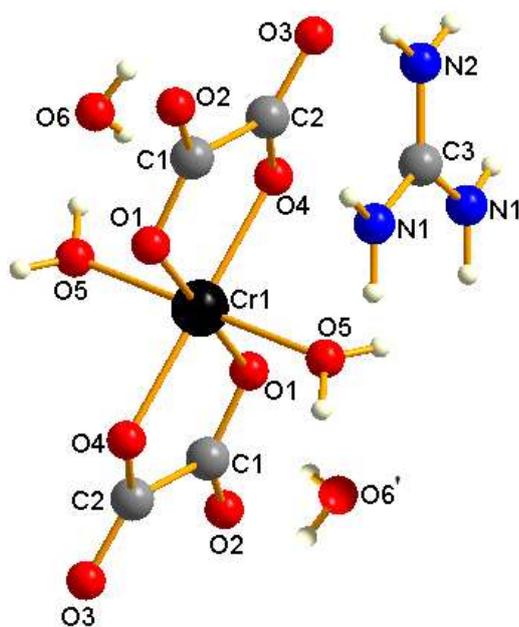
Formule brute	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> CrN <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Masse molaire (g/mol)	360,19
Temperature (K)	296
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille	
<i>a</i> (Å)	10,5692(5)
<i>b</i> (Å)	7,4174(4)
<i>c</i> (Å)	16,2592(8)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	92,076(2)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1273,82(4)
<i>Z</i>	4
Densité calculée (gcm <sup>-3</sup> )	1,878
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1,0
<i>F</i> (000)	740
Dimension du cristal (mm)	0,32 x 0,18 x 0,17
$\theta$ pour la collection des données (°)	2.5 – 36,2
Indices limites	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Nombre de réflexions collectées	47 107
Nombre de réflexions indépendantes	3084 [ <i>R</i> (int) = 0.029]
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur <i>F</i> <sup>2</sup>
Données / Contraintes / Paramètres	3084/ 0 / 127
Goodness-of-fit sur <i>F</i> <sup>2</sup>	1.08
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,023, w <i>R</i> 2 = 0,067
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0,026, w <i>R</i> 2 = 0,101
Densité électronique résiduelle (e Å <sup>-3</sup> )	0,38 et -0,43

Les autres données cristallographiques (coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope, paramètres de déplacement anisotrope) sont présentées à la fin de cette thèse, dans la rubrique intitulée "Annexes".

Il ressort du Tableau VII que la formule brute du composé **1** est  $C_5H_{14}CrN_3O_{12}$ . Ce composé cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $C2/c$  du système monoclinique. Ses paramètres de maille sont:  $a = 10,5692(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4174(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,2592(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92,076(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  et  $V = 1273,82(11) \text{ \AA}^3$ . Les données cristallines ont été collectées à 296 K, soit  $23^\circ\text{C}$ . Cette collecte des données à la température de  $23^\circ\text{C}$  (température ambiante) suggère qu'il y a peu de désordre entre les entités du composé **1** qui est formé de 35 atomes. Parmi 47 107 réflexions totales collectées, 3084 ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure. La valeur de la qualité d'affinement (Goodness of fit) est de 1,08. Cette valeur qui est très proche de l'unité suggère que la résolution structurale a été bien faite. Cette fiabilité est confirmée par une précision inférieure ou égale à 10 % sur toutes les données. En effet,  $(R1(\text{Total}) = 0,026$  et  $wR2 = 0,101)$ .

### 3.1.7.1 Entités ioniques constitutives du composé **1**

Nous présentons à la Figure 39, une image illustrant les entités chimiques constitutives de la formule unitaire du composé **1**.



**Figure 39:** Entités chimiques constitutives de la formule unitaire du composé **1**.

La Figure 39 révèle que l'unité formulaire du composé **1** est constituée :

- d'un cation organique, le cation guanidinium  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  ;
- d'un anion inorganique, l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ;
- de deux molécules d'eau de cristallisation ( $\text{H}_2\text{O}$  de O6 et  $\text{H}_2\text{O}$  de O6'). La présence de O6 et O6' (opposé de O6) suggère que dans le composé, il existe un centre de symétrie qui transforme l'atome O6 en O6'.

Etant formé d'un cation organique (le cation guanidinium  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ ) et d'un anion inorganique (l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ), le composé **1** appartient, par conséquent, à la famille des sels hybrides organiques-inorganiques. Le composé **1** est donc un sel hybride de formule chimique  $(\text{CH}_6\text{N}_3) t\text{-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (t est mis pour *trans*, les molécules de coordination sur l'anion complexe étant en position *trans* par rapport au plan équatorial des oxalates  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Ce sel se nomme : Guanidinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) dihydrate.

### 3.1.7.2 Paramètres géométriques dans le sel **1**

Les paramètres géométriques ici portent sur les longueurs des liaisons et sur les angles dans l'unité formulaire du sel **1**.

Dans l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , l'ion métallique  $\text{Cr}^{3+}$  est hexacoordiné par deux ligands oxalato(2-),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , dans le plan équatorial et par deux molécules d'eau de part et d'autre du plan équatorial. L'ion métallique  $\text{Cr}^{3+}$  constitue un centre d'inversion au regard de la numérotation des atomes autour de lui : on note par exemple dans l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  de la Figure 39, de part de d'autre du centre métallique Cr, les couples d'atomes (O1, O1), (O2, O2), (O3, O3), (O4, O4), (O5, O5), (C1, C1) et (C2, C2). Les distances Cr–O(oxalates) sont: [Cr–O1, 1.9611(6) Å, Cr–O1<sup>i</sup>, 1.9611(6) Å, Cr–O4, 1.9624(5) Å, Cr–O4<sup>i</sup>, 1.9624(5) Å]. Celles de Cr–O( $\text{H}_2\text{O}$ ) sont : [Cr–O5, 1.9854(7) Å, Cr–O5<sup>i</sup>, 1.9854(7) Å]. La distance Cr–O( $\text{H}_2\text{O}$ ) [1.9854(7) Å] est plus longue que les distances Cr–O(oxalates). Le Tableau VIII regroupe les longueurs des liaisons et valeurs des angles dans le sel **1**. Ces paramètres indiquent que l'octaèdre autour de l'ion  $\text{Cr}^{\text{III}}$  est déformé. Ces distances sont de meme ordre de grandeur que celles reportées pour des sels homologues contenant l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  en configuration *trans* [20,22,51,52,55].

**Tableau VIII:** Longueurs des liaisons et valeurs des angles dans le sel **1**.

Cr1—O4	1.9624 (5)	O2—C1	1.2300 (9)
Cr1—O4 <sup>i</sup>	1.9624 (5)	O6—H6A	0.729 (18)
Cr1—O1	1.9611 (6)	O6—H6B	0.792 (19)
Cr1—O1 <sup>i</sup>	1.9611 (6)	N1—C3	1.3166 (9)
Cr1—O5 <sup>i</sup>	1.9854 (7)	N1—H1A	0.897 (19)
Cr1—O5	1.9854 (7)	N1—H1B	0.873 (19)
O4—C2	1.2861 (8)	N2—C3	1.3263 (17)
O1—C1	1.2790 (9)	N2—H2 <sup>ii</sup>	0.812 (19)
O3—C2	1.2237 (8)	N2—H2	0.812 (19)
O5—H5A	0.843 (17)	C2—C1	1.5541 (9)
O5—H5B	0.79 (2)		
O4 <sup>i</sup> —Cr1—O4	180.0	Cr1—O5—H5B	117.6 (14)
O4 <sup>i</sup> —Cr1—O5	86.89 (3)	H5A—O5—H5B	116.4 (18)
O4—Cr1—O5	93.11 (3)	H6A—O6—H6B	107.7 (18)
O4—Cr1—O5 <sup>i</sup>	86.89 (3)	C3—N1—H1A	119.9 (12)
O4 <sup>i</sup> —Cr1—O5 <sup>i</sup>	93.10 (3)	C3—N1—H1B	120.3 (12)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O4	97.06 (2)	H1A—N1—H1B	119.6 (16)
O1—Cr1—O4 <sup>i</sup>	97.06 (2)	C3—N2—H2	123.2 (13)
O1—Cr1—O4	82.94 (2)	C3—N2—H2 <sup>ii</sup>	123.2 (13)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O4 <sup>i</sup>	82.94 (2)	H2—N2—H2 <sup>ii</sup>	114 (3)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O1	180.0	O4—C2—C1	113.63 (6)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O5 <sup>i</sup>	90.99 (3)	O3—C2—O4	126.13 (6)
O1—Cr1—O5 <sup>i</sup>	89.01 (3)	O3—C2—C1	120.23 (6)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O5	89.01 (3)	O1—C1—C2	114.38 (6)
O1—Cr1—O5	90.99 (3)	O2—C1—O1	125.12 (7)
O5—Cr1—O5 <sup>i</sup>	180.0	O2—C1—C2	120.49 (6)
C2—O4—Cr1	114.20 (4)	N1—C3—N1 <sup>ii</sup>	120.30 (12)
C1—O1—Cr1	114.23 (4)	N1 <sup>ii</sup> —C3—N2	119.85 (6)
Cr1—O5—H5A	120.9 (11)	N1—C3—N2	119.85 (6)

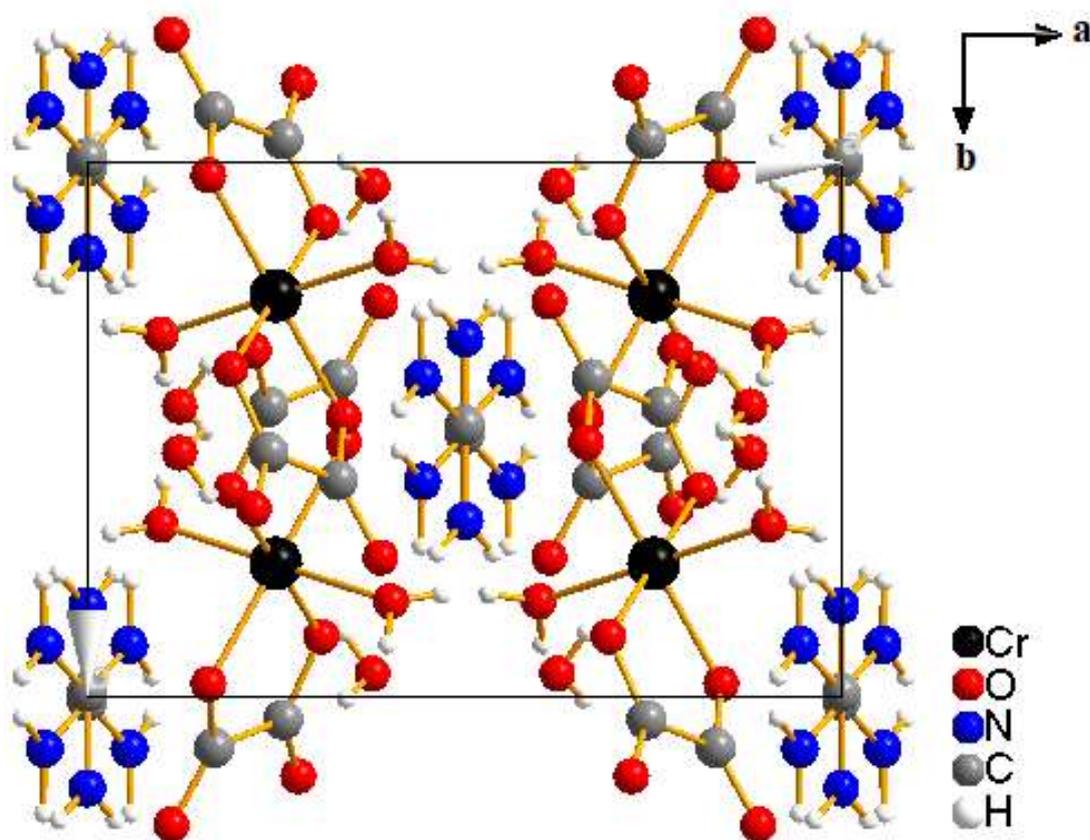
Codes de symétrie: (i)  $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+3/2$ .

Dans le sel **1**, le cation guanidinium complet  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  est généré par un axe de rotation  $\text{C}_2$  passant par la liaison  $\text{C}_3\text{—N}_2$  (Figure 39). Les distances [ $\text{C}_3\text{—N}_1, 1.3166(9)$  Å,  $\text{C}_3\text{—N}_1^i, 1.3166(9)$  Å,  $\text{C}_3\text{—N}_2, 1.3263(17)$  Å] et les angles [ $\text{N}_2\text{—C}_3\text{—N}_1, 119.85(6)^\circ$ ,  $\text{N}_2\text{—C}_3\text{—N}_1^i, 119.85(6)^\circ$ ,  $\text{N}_1\text{—C}_3\text{—N}_1^i, 120.30(12)^\circ$ ] dans le cation guanidinium  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  ne présentent

aucune différence significative par rapport à celles observées dans d'autres sels de guanidinium [71,88].

### 3.1.7.2 Maille élémentaire du sel 1

Une projection de la maille élémentaire du sel **1** le long de l'axe cristallographique *c* est illustrée à la Figure 40.



**Figure 40:** Maille élémentaire du sel **1** projetée le long de l'axe cristallographique *c*.

La projection de la maille élémentaire du sel **1** le long de l'axe cristallographique *c* (Figure 40) révèle un aspect saillant : anions et cations forment chacun des piliers. Pour le cas des cations, on note que deux cations voisins s'empilent en formant un angle de  $60^\circ$  l'un de l'autre. La distance intermétallique  $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$  varie dans l'intervalle  $6.4561(2)\text{--}9.8555(4)$  Å.

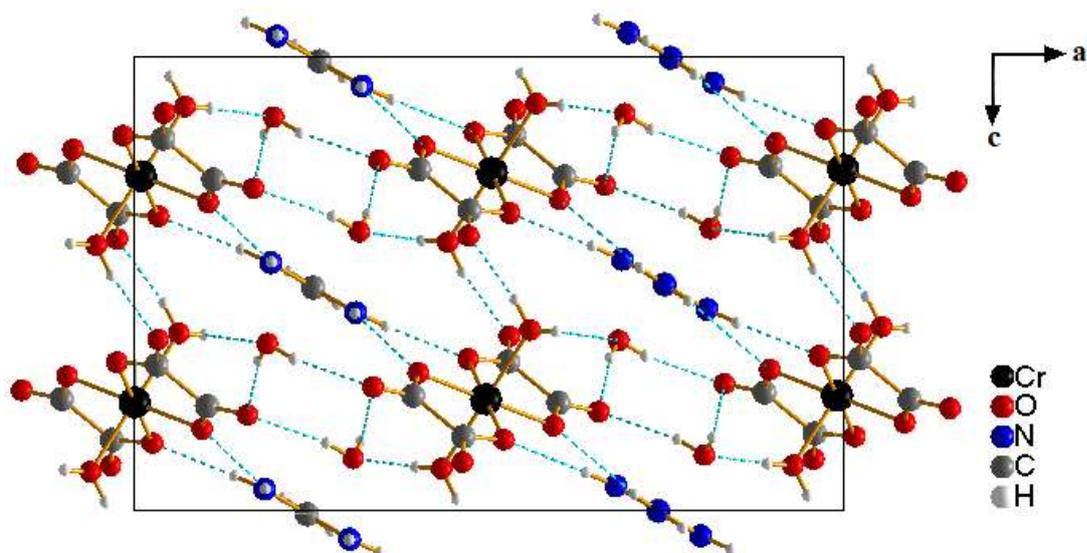
### 3.1.7.3 Interactions supramoléculaires dans le sel 1

Les interactions supramoléculaires dans le sel **1** sont essentiellement des liaisons hydrogènes. Dans le Tableau IX sont consignés les paramètres des liaisons hydrogènes ( $H\cdots A$ ) dans le sel **1**. La Figure 41 donne une vue de la structure supramoléculaire du sel **1**.

**Tableau IX** : Paramètres des liaisons hydrogènes dans le sel **1**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.897 (19)	2.371 (19)	2.9483 (10)	122.2 (15)
N1—H1A $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.897 (19)	2.599 (18)	3.2652 (13)	131.7 (15)
N2—H2 $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0.812 (19)	2.28 (2)	3.0167 (9)	150 (2)
O5—H5A $\cdots$ O6	0.843 (17)	1.809 (17)	2.6428 (10)	170.0 (17)
O5—H5B $\cdots$ O3 <sup>v</sup>	0.79 (2)	1.92 (2)	2.6910 (9)	168 (2)
O6—H6A $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0.729 (18)	2.601 (18)	2.9996 (10)	116.6 (16)
O6—H6A $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0.729 (18)	2.142 (19)	2.8649 (10)	171.4 (19)
N1—H1B $\cdots$ O4	0.873 (19)	2.060 (19)	2.8670 (10)	153.4 (17)
O6—H6B $\cdots$ O2 <sup>vi</sup>	0.792 (19)	2.221 (19)	3.0041 (10)	170.1 (17)

Codes de symétrie : (i)  $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (iii)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (iv)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (v)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (vi)  $x, -y+1, z+1/2$ .



**Figure 41**: Une vue illustrant les interactions hydrogènes (pointillets) dans le sel **1**.

En plus de l'attraction coulombienne entre cations et anions, l'architecture tridimensionnelle du sel **1** est stabilisée par le biais d'un réseau étendu de liaisons hydrogènes de deux types : N–H⋯O [2.867(10) à 3.017(9) Å] reliant les cations guanidiniums  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  et les anions complexes  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  et O–H⋯O [2.643(10) Å] reliant les molécules d'eau de coordination et de cristallisation.

### 3.1.8 Interprétations des thermogrammes du sel **1**

Les courbes d'analyse thermique (ATG/CDB) enregistrées sur un échantillon du sel **1** sont présentées à la Figure 42. La courbe en bleu est celle de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la courbe en pointillés rouges représente celle de la calorimétrie différentielle à balayage (CDB). Concernant cette deuxième courbe, les pics orientés vers le bas traduisent des phénomènes endothermiques et ceux orientés vers le haut indiquent des phénomènes exothermiques.

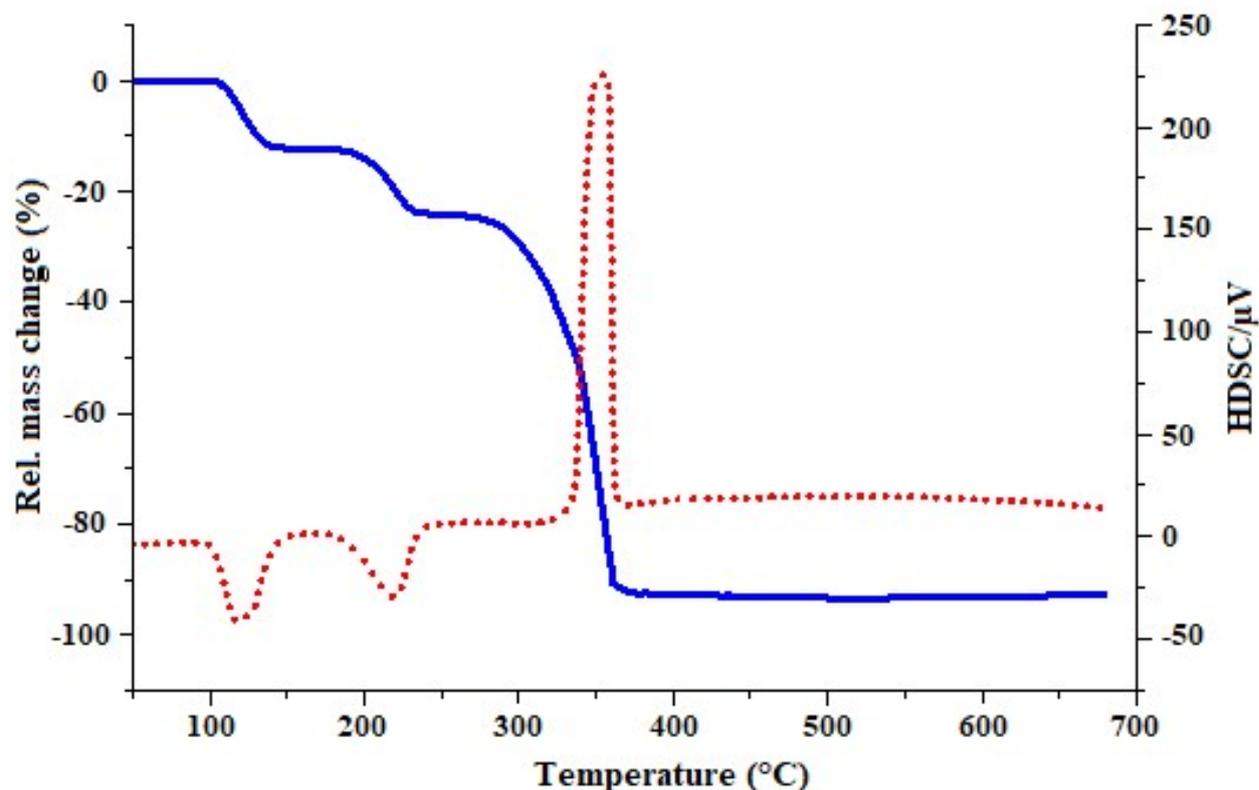


Figure 42 : Courbes ATG (en bleu) et CDB (en rouge) du sel **1**.

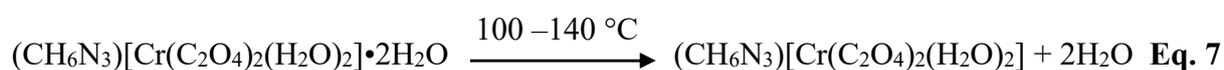
De l'analyse de ces thermogrammes, il ressort que le composé **1** subit trois principales étapes de décomposition aux domaines de températures respectifs : 100–140 °C (premier pic, endothermique), 200–240 °C (deuxième pic, endothermique) et 340–360 °C (troisième pic, exothermique). Dans le Tableau X sont consignés les différents domaines de température, les pertes de masse expérimentale et théorique correspondantes. Une interprétation est proposée pour chacun des phénomènes thermiques identifiés à la dernière colonne du Tableau X.

**Tableau X** : Pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du sel **1** et interprétations.

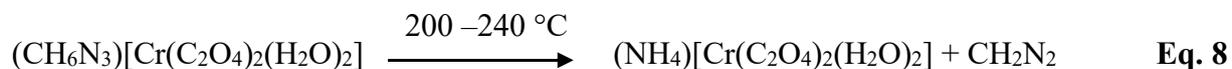
Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétations
100–140 °C	(10,1 %) soit : 36.4 g	(10,0 %) soit : 36 g	Départ de 2 H <sub>2</sub> O de cristallisation
200–240 °C	(11,7 %) soit : 42 g	(11,7 %) soit : 42 g	Décomposition du cation guanidinium avec départ de la molécule de diazométhane CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> [89] et formation de l'intermédiaire (NH <sub>4</sub> )[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].
340–360 °C	(66,2 %) 239 g	(66,1 %) 239 g	Décomposition de l'intermédiaire (NH <sub>4</sub> )[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] et formation d'un résidu noir-verdâtre identifié comme étant Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

Les schémas réactionnels des transformations décrivant les différentes étapes de décomposition thermique du composé (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]•2H<sub>2</sub>O (**1**) sont donnés par les équations **Eq. 7**, **Eq. 8** et **Eq. 9**.

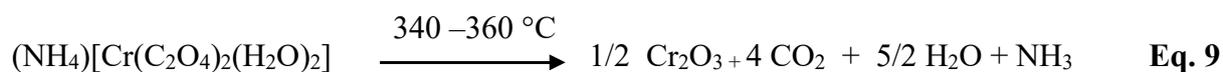
**Première étape (pic 1 : phénomène endothermique)**



*Deuxième étape (pic 2 : phénomène endothermique)*



*Troisième étape (pic 3 : phénomène exothermique)*



### 3.1.9 Spectres RPE expérimental et simulé du sel 1

Le spectre RPE expérimental RPE d'un échantillon de poudre du sel 1 mesuré à la température ambiante (courbe bleu) et celui simulé pour un complexe de chrome (III) en symétrie octaédrique (courbe rouge) sont présentés à la Figure 43.

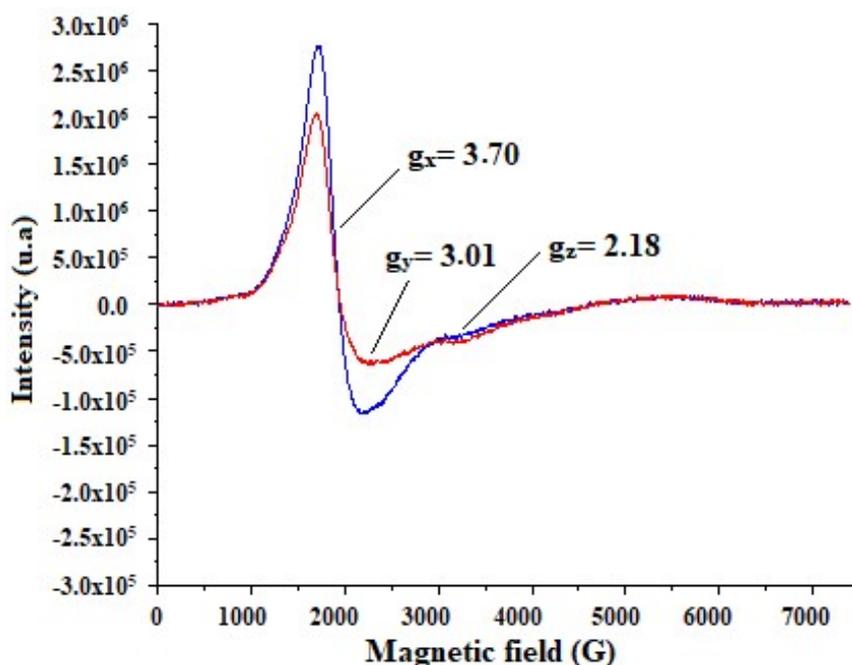
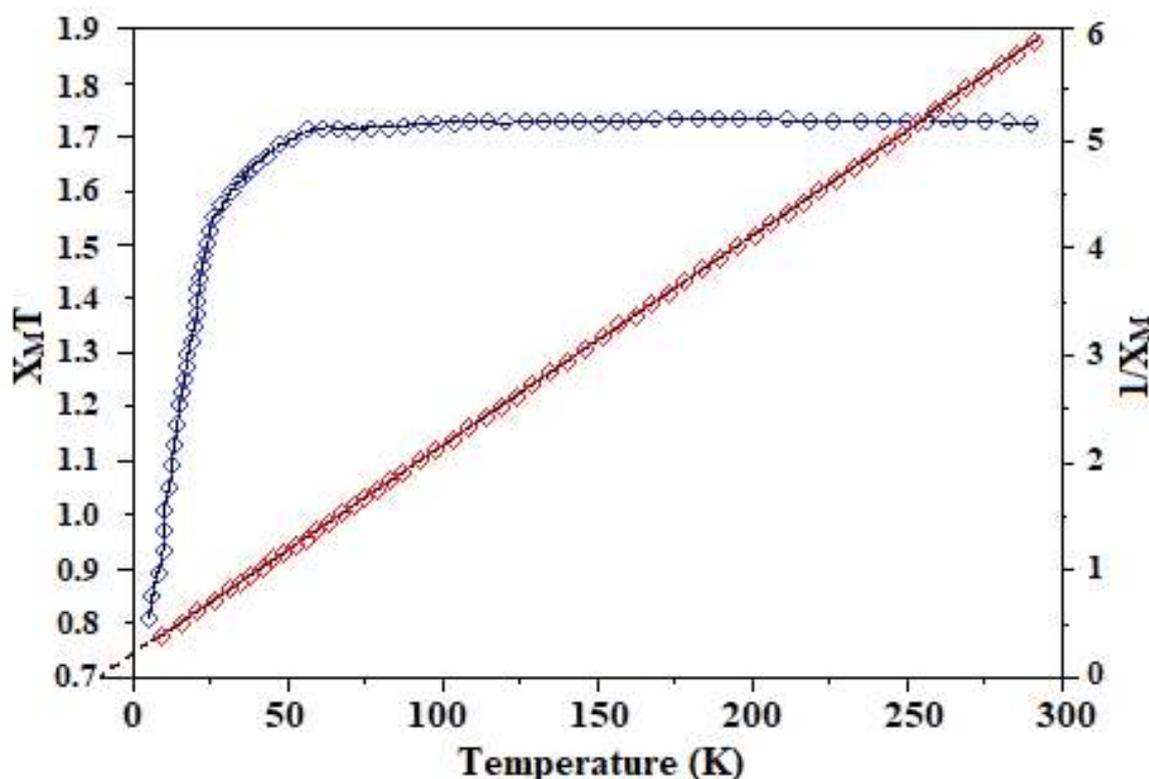


Figure 43 : Spectres RPE expérimental et simulé du sel 1.

Les paramètres  $g$  le long des trois principaux axes sont :  $g_x = 3.70$ ,  $g_y = 3.01$  and  $g_z = 2.18$ . Ces trois différentes valeurs de Eigen sont en accord avec la distortion de la géométrie octaédrique autour du centre chrome(III) de l'anion complexe du sel **1**. La similitude entre le spectre expérimental et le spectre simulé confirme l'état d'oxydation +3 du chrome dans l'anion complexe du sel **1** [60,61,90].

### 3.1.10 Propriétés magnétiques du sel **1**

Les susceptibilités magnétiques du sel **1** ont été mesurées dans le domaine de températures 300–2 K dans un champ magnétique de 0,1 T. Les courbes du produit  $X_M T = f(T)$  (en bleu) et de l'inverse de  $X$ ,  $X^{-1} = f(T)$  (en rouge) sont illustrées à la Figure 44.



**Figure 44** : Courbes du produit  $X_M T = f(T)$  (en bleu) et de l'inverse de  $X$ ,  $X^{-1} = f(T)$  (en rouge) du sel **1**.

A la température ambiante, la valeur du produit  $X_M T$  est d'environ  $1,74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , valeur qui n'est pas très éloignée de la valeur attendue ( $1.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) pour des centres de Cr(III) magnétiquement isolés. Lorsque la température baisse, la valeur du produit  $X_M T$  reste

pratiquement constante jusqu'à la température de 50 K. Aux températures inférieures à 50 K,  $X_M T$  décroît rapidement, atteignant la valeur de  $0.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 2 K. Cette décroissance de la courbe  $X_M T = f(T)$  aux basses températures suggère des interactions antiferromagnétiques dans le sel **1**.

D'autre part, au dessus de 50 K, la courbe  $X^{-1} = f(T)$  obéit à l'équation de Curie-Weiss  $X_M^{-1} = (T-\theta)/C$  avec les constantes de Curie-Weiss  $C = 4.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -10.07 \text{ K}$ . La petite valeur négative de  $\theta$  confirme l'existence de faibles interactions antiferromagnétiques dans le sel **1** [22, 91].

### 3.1.11 Conclusion

Un nouveau sel hybride organique-inorganique bis(oxalato)chromate(III) de formulation  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  = cation guanidinium) a été synthétisé et caractérisé par plusieurs techniques expérimentales : spectroscopies IR et UV-Vis, analyses microélémentaires et thermiques, diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal, résonance paramagnétique de l'électron et mesure de susceptibilités magnétiques en fonction de la température. Dans la structure de **1**, l'ion  $\text{Cr}^{\text{III}}$  est au centre d'inversion d'un octaèdre allongé formé par quatre atomes d'oxygène de deux ligands oxalato chélatant dans le plan équatorial et de deux atomes d'oxygène des molécules d'eau en position axiale. L'aspect structural d'intérêt dans ce sel est la formation des piliers d'anions complexes  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  et de cations guanidiniums  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ , deux cations voisins étant tournés de  $60^\circ$  l'un de l'autre.

Des interactions hydrogènes  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  jouent un rôle crucial dans le renforcement de la cohésion du réseau cristallin tridimensionnel. La pureté du matériau **1** synthétisé est attestée par la parfaite concordance entre le diffractogramme de poudre expérimental et celui simulé à partir d'un monocristal. Le résultat de la résonance paramagnétique de l'électron a confirmé l'état d'oxydation +III du chrome en symétrie octaédrique. L'allure des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température a révélé la présence de faibles interactions antiferromagnétiques dans le sel synthétisé.

Les données cristallines du nouveau sel  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ont été déposées au centre des données cristallographiques de Cambridge sous le numéro **CCDC 2040246**, justifiant ainsi l'originalité de ce sel hybride.

Ce travail enrichit non seulement la famille des sels hybrides bis(oxalato)métalate(III) impliquant des cations iminiums, mais peut également être une référence utile pour la

conception et l'élaboration d'autres sels homologues en ce qui concerne leurs propriétés magnétiques à l'état solide.

## 3.2 Identification des composés 2 et 3

### 3.2.1 Introduction

Etant donné que les composés 2 et 3 appartiennent à la même famille de sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II), nous avons opté, plus de lisibilité, de les présenter ensemble.

### 3.2.2 Commentaire sur la synthèse des composés 2 et 3

Dans le souci d'obtenir effectivement les composés 2 et 3 cristallisant avec les molécules d'acide oxalique, nous avons choisi une approche synthétique basée sur l'utilisation de l'acide oxalique en excès dans la protonation des molécules organiques dérivées de la pyridine. Ces molécules sont : 4-diméthylaminopyridine pour le composé 2, et 3-aminopyridine pour le composé 3. Ainsi, la réaction dans le rapport molaire 2 : 3 : 1 du dérivé de la pyridine, de l'acide oxalique et du sel précurseur  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse a permis d'obtenir les sels visés à savoir  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (2) et  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (3). Il convient de noter que des réactions similaires effectuées d'après le rapport molaire 2 : 1 : 1 ont conduit à l'obtention des sels cristallisant non pas avec les molécules d'acide oxalique mais plutôt avec les molécules d'eau [71,72]. Ce résultat confirme que les produits issus de ces réactions sont fortement influencés par les rapports molaires des réactants en présence. L'excès d'acide oxalique utilisé joue un rôle central dans le processus de cristallisation de ces nouveaux sels.

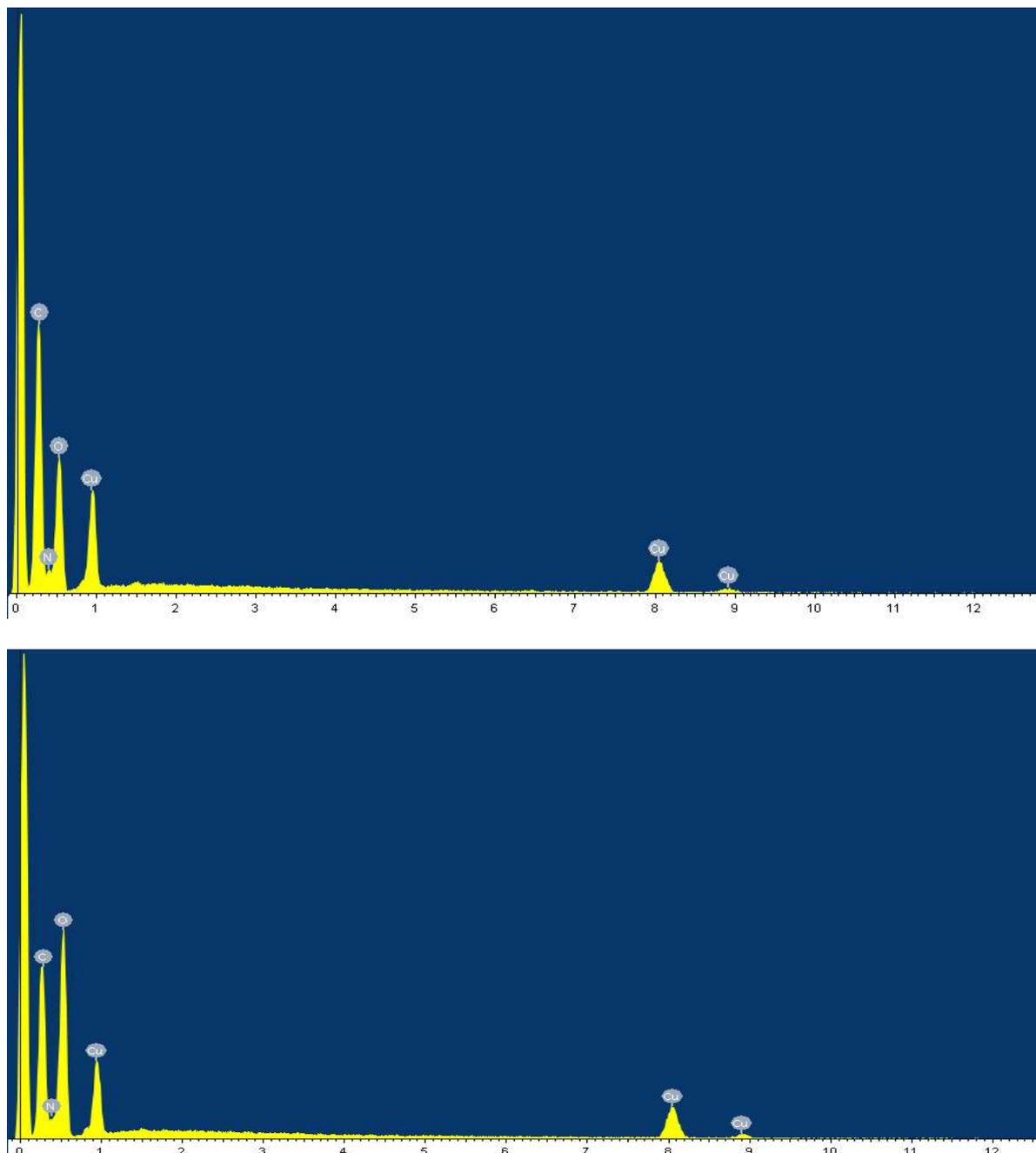
### 3.2.3 Rendements, Points de fusion et solubilité des composés 2 et 3

Les rendements des synthèses des composés 2 et 3 ont été respectivement 87,7% et 88,1% par rapport au sel précurseur  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les cristaux du composé 2 ont une forme allongée, de couleur bleu-clair. Ceux du composé 3 sont en forme de blocks primatiques, de couleur vert-clair. La mesure du point de fusion indique que le composé 2 fond et se décompose autour de 245 °C. Le même constat a été fait pour le composé 3. Les cristaux des composés 2 et 3 sont assez solubles dans l'eau à la température ambiante.

### 3.2.4 Spectres SDE des composés 2 et 3

Les spectres SDE enregistrés sur les composés 2 et 3 sont présentés sur la Figure 45.

On peut déjà relever que les deux spectres sont quasi-identiques, ce qui est normal étant donné que les composés **2** et **3** sont formés des mêmes éléments chimiques, la seule différence résidant au niveau des pourcentages de ces éléments. De ces spectres, il ressort que les éléments carbone (C), azote (N), oxygène (O) et cuivre (Cu) rentrent dans la constitution des composés **2** et **3**.



**Figure 45** : Spectres SDE enregistrés sur les composés **2** (en haut) et **3** (en bas).

### 3.2.5 Résultats de l'analyse microélémentaire de 2 et 3

Les analyses microélémentaires des composés **2** et **3** de formules brutes  $C_{20}H_{24}CuN_4O_{12}$  ( $575,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Eq.4) et  $C_{18}H_{22}CuN_4O_{18}$  ( $645,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Eq.5) ont donné les résultats consignés dans le Tableau XI.

**Tableau XI** : Pourcentages massiques de C, H et N dans  $C_{20}H_{24}CuN_4O_{12}$  ( $575,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (**2**) et  $C_{18}H_{22}CuN_4O_{18}$  ( $645,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (**3**).

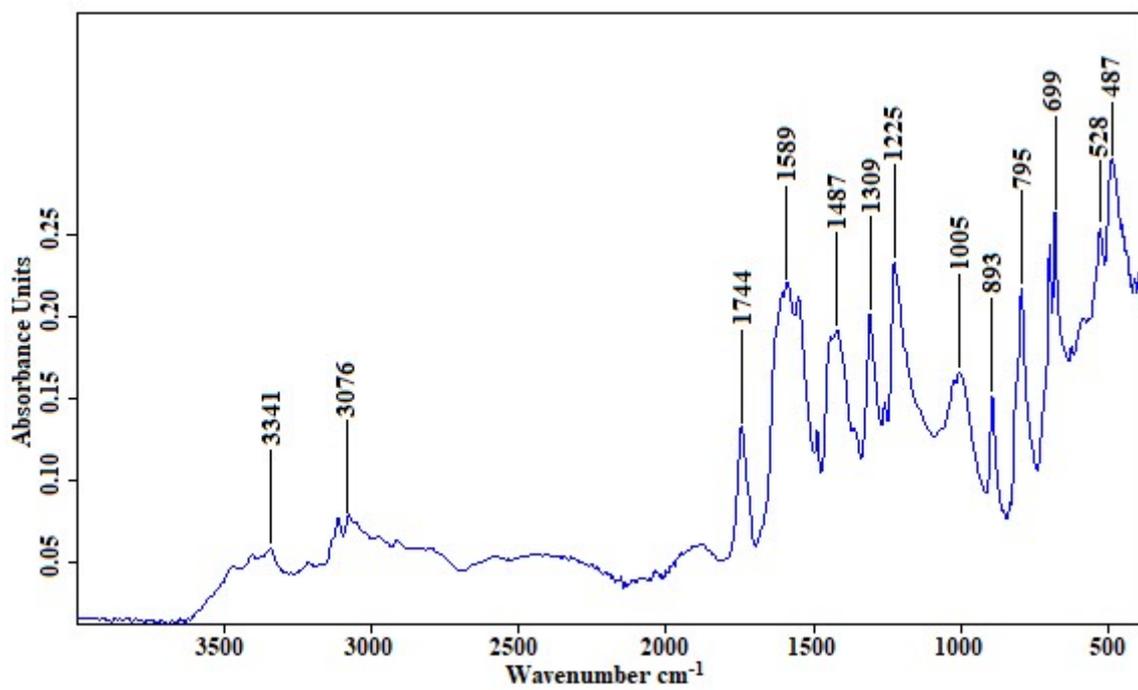
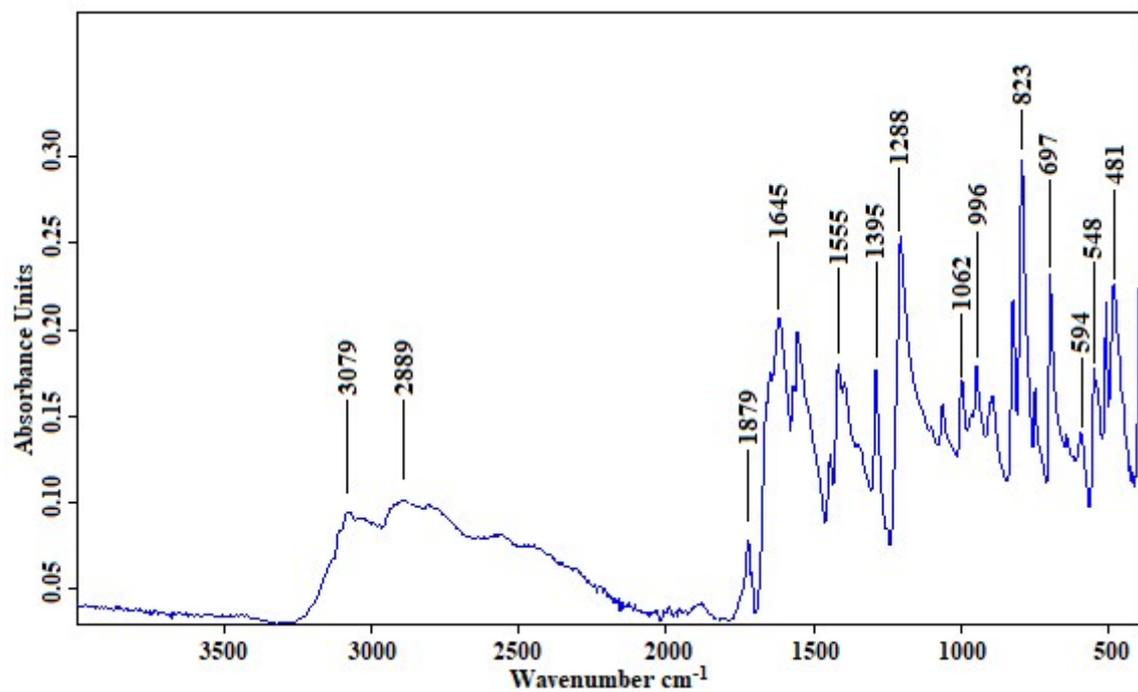
Eléments	C	H	N
<i>Composé 2</i>			
Pourcentages théoriques (%)	41,71	4,20	9,73
Pourcentages expérimentaux (%)	41,59	4,17	9,54
<i>Composé 3</i>			
Pourcentages théoriques (%)	33,47	3,43	8,67
Pourcentages expérimentaux (%)	33,51	3,49	8,56

Les résultats expérimentaux obtenus à partir des poudres cristallines sont comparés aux valeurs théoriques de C, H et N calculées à partir des formules brutes révélées par la diffraction de rayons-X sur monocristal. Il ressort de ce Tableau XI que les pourcentages théoriques (obtenus à partir de la composition révélée par la structure cristalline) des éléments C, H et N sont en parfait accord avec ceux obtenus expérimentalement. L'analyse microélémentaire confirme ainsi les formules brutes  $C_{20}H_{24}CuN_4O_{12}$  (matériau **2**) et  $C_{18}H_{22}CuN_4O_{18}$  (matériau **3**). L'analyse microélémentaire a révélé la présence de l'élément hydrogène (H) que la technique SDE ne pouvait montrer. Ces deux analyses sont complémentaires et permettent de conclure que chacun des deux matériaux synthétisés contient les éléments C, H, N, O et Cu.

### 3.2.6 Spectres IR des composés 2 et 3

À la Figure 46 sont présentés les spectres infrarouges enregistrés sur des échantillons des composés **2** et **3**.

Les principales bandes d'absorption tirées des spectres infrarouges des composés **2** et **3** sont résumées dans le Tableau XII, assorties de leurs identifications respectives.



**Figure 46:** Spectres infrarouges des composés **2** (en haut) et **3** (en bas).

**Tableau XII** : Principales bandes d'absorption IR des composés **2** et **3** et leurs identifications

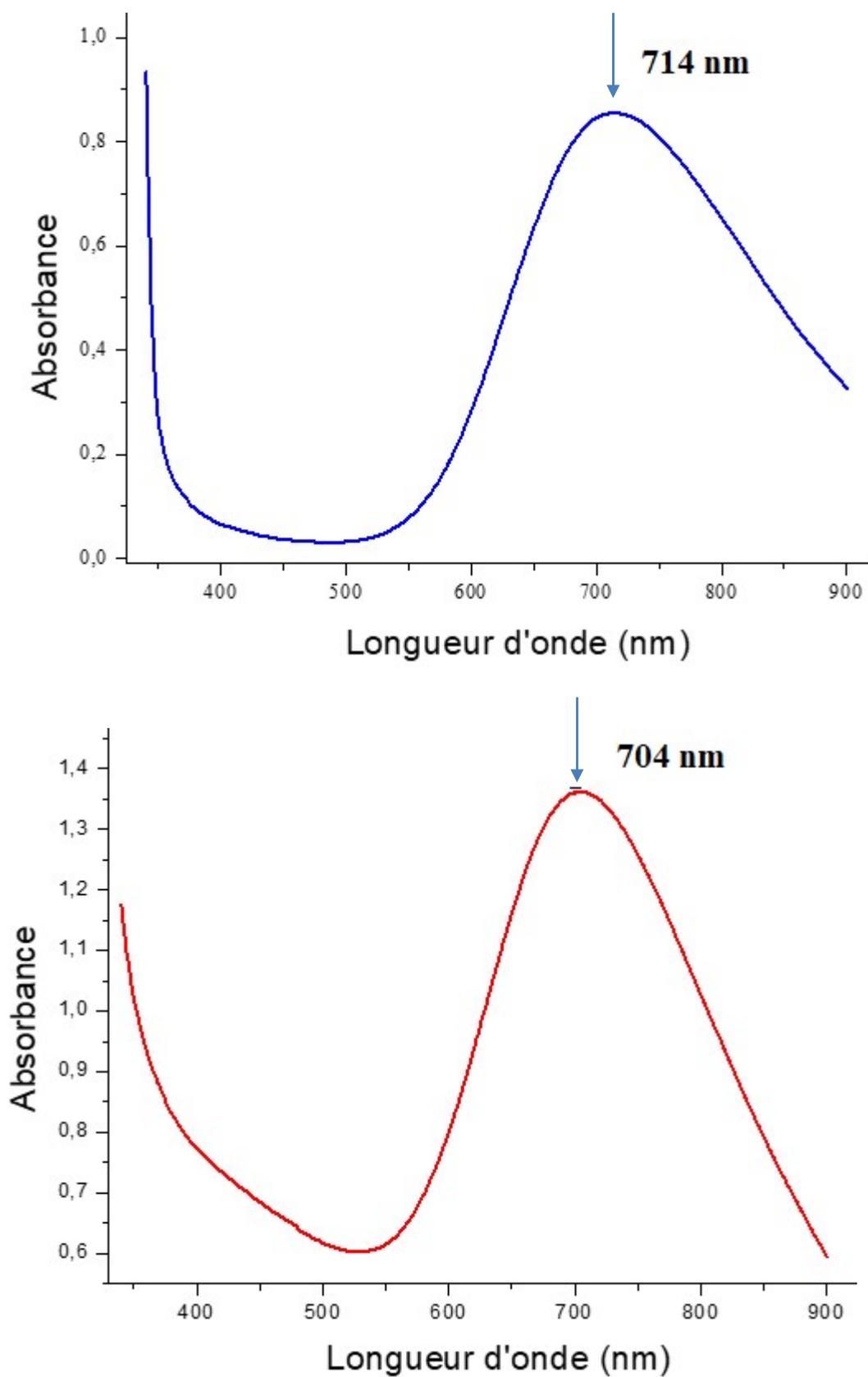
<b>Composé 2: (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2)</b>								
Bandes (cm <sup>-1</sup> )	3079	-	2889	1879	1645	1395	1288	481
Assignations	v(N-H)	-	v(C-H)	v(C=O)	v(C=N)	v(C-O)	v(C-C)	Cu-O

<b>Composé 3: (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3)</b>								
Bandes (cm <sup>-1</sup> )	3076	3341	2913	1744	1589	1487	1309	487
Assignations	v(N-H)	v(O-H)	v(C-H)	v(C=O)	v(C=N)	v(C-O)	v(C-C)	Cu-O

Les spectres IR de **2** et **3** présentent chacun une large bande d'absorption respectivement à 3079 et 3076 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la vibration de valence N-H des liaisons NH des cations pyridiniques. Une bande d'absorption autour de 3341 cm<sup>-1</sup> est présente dans le composé **3** mais absente dans le composé **2**. Cette bande peut être assignée à la vibration de valence O-H des molécules d'eau. La bande d'absorption observée dans l'intervalle 2889-2913 cm<sup>-1</sup> est attribuable à la vibration de valence C-H des liaisons CH dans les cations. Les bandes centrées autour de 1879 et 1744 cm<sup>-1</sup> correspondent au mode de vibration de valence  $\nu_{C=O}$  du ligand oxalato(2-) [84]. Les bandes d'absorption de fréquences 1645 et 1589 cm<sup>-1</sup> correspondent au mode de vibrations de valence C=N présent au sein des cations organiques. Les bandes situées autour de 1395 et 1487 cm<sup>-1</sup> sont assignables à la vibration  $\nu_{C-O}$  des liaisons simples C-O du ligand oxalato(2-) [84]. La bande d'absorption située entre 1288 et 1309 cm<sup>-1</sup> est attribuable à la vibration C-C des liaisons CC du ligand oxalato(2-). La coordination du ligand oxalato(2-) au métal Cu par les atomes d'oxygène est caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption à 481 et 487 cm<sup>-1</sup>, relatives aux liaisons Cu-O [92]. Les bandes observées sur les deux spectre IR confirment la présence des entités cationiques 4-Diméthylaminopyridinium et 3-Aminopyridinium, des ligands oxalato(2-), des molécules d'eau de coordination et même des liaisons Cu-O.

### 3.2.7 Spectres ultraviolet-visibles des composés **2** et **3**

Les spectres ultraviolet-visibles des composés **2** et **3** sont présentés à la Figure 47.



**Figure 47:** Spectres ultraviolet-visibles des composés 2 (en haut) et 3 (en bas).

Chacun des deux composés exhibe un large pic autour de 714 nm ( $14\ 004\ \text{cm}^{-1}$ ) pour **2** et 704 nm ( $14\ 204\ \text{cm}^{-1}$ ) pour **3**. Ces bandes peuvent être assignées à la transition  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ , en conformité avec la géométrie octaédrique autour de l'ion Cu(II) dans les deux complexes [93].

### 3.2.8 Résultats des mesures conductimétriques sur les composés **2** et **3**

La conductivité électrique a été mesurée à partir de la solution aqueuse des complexes de cuivre(II) de concentration  $4,03 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XIII et sont comparés aux valeurs standards [87].

**Tableau XIII** : Conductivité des solutions aqueuses des matériaux **2** et **3** synthétisés.

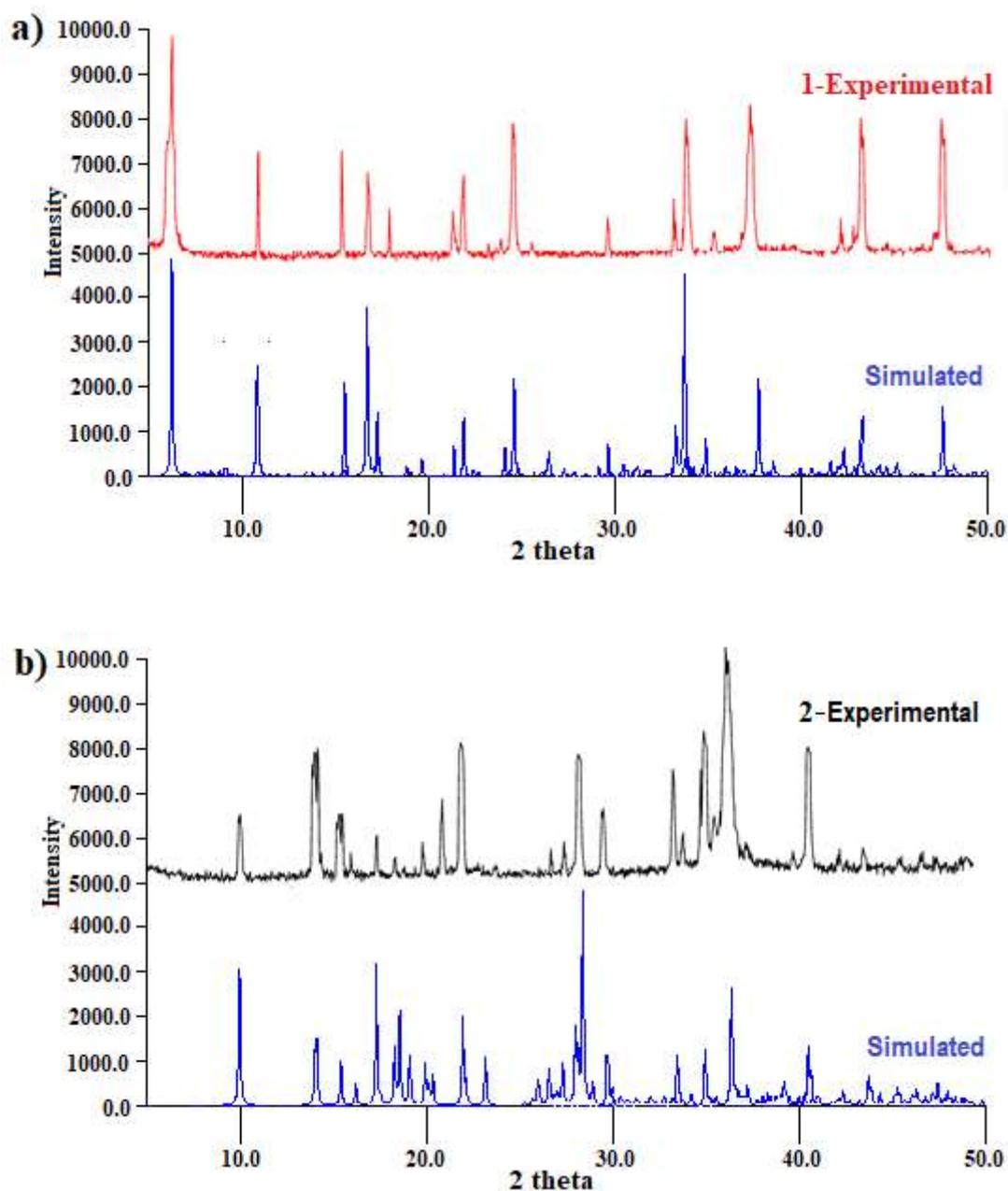
Echantillons	Concentration molaire (mol/L)	Conductivité électrique ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	Conductivité molaire ( $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )
Complexes de Cu(II)	$4,03 \times 10^{-3}$	996,40	247

En comparant la conductivité molaire des échantillons de complexes de Cu(II) à celles des valeurs standards [87], il ressort que les complexes de Cu(II) synthétisés contiendraient trois ions.

### 3.2.9 Diffractogrammes de poudre et simulés des composés **2** et **3**

A la Figure 48 sont présentés en superposition, les diffractogrammes de rayons-X de poudre et simulé à partir d'un monocristal de chacun des composés **2** et **3**.

Il ressort de cette Figure 48 que Les pics du diffractogramme de rayons-X de poudre et celui simulé à partir d'un monocristal de chaque composé sont superposables, suggérant ainsi l'identité des deux diffractogrammes (expérimental et simulé) pour chacun des composés. Cette identité suggère que le monocristal utilisé pour la résolution structurale de chacun des composés est représentatif de l'ensemble des monocristaux obtenus pour chaque échantillon, justifiant ainsi que les composés **2** et **3** synthétisés sont purs.



**Figure 48:** Superposition du diffractogramme de rayons-X sur poudre et celui simulé à partir d'un monocristal du composé **2** (en haut) et du composé **3** (en bas).

### 3.2.10 Description des structures cristallines des composés **2** et **3**

Des monocristaux convenablement choisis de dimensions respectives  $0,479 \times 0,114 \times 0,092 \text{ mm}^3$  (pour le composé **2**) et  $0,325 \times 0,169 \times 0,116 \text{ mm}^3$  (pour le composé **3**) ont permis d'obtenir les structures cristallines des deux composés. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement des structures sont consignés dans le Tableau XIV. Les autres données cristallographiques (coordonnées atomiques, paramètres de déplacement isotropique et anisotropique) sont présentées dans les annexes.

**Tableau XIV** : Résumé des données cristallographiques et de l'affinement des structures des composés **2** et **3**.

Composé	<b>2</b>	<b>3</b>
Formule brute	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	575,97	645,93
Température [K]	100(2)	100(2)
Longueur d'onde utilisée [Å]	0.71073	0.71073
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	3,71360(10)	6,6844(3)
<i>b</i> (Å)	10,5250(4)	10,0551(5)
<i>c</i> (Å)	14,4647(5)	10,5537(5)
$\alpha$ (°)	102,112(3)	116,676(6)
$\beta$ (°)	93,060(3)	107,507(5)
$\gamma$ (°)	95,185(3)	93,053(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	548,99(3)	589,53(6)
<i>Z</i>	1	1
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1,742	1,819
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,073	1,029
<i>F</i> (000)	297	331
Taille du cristal (mm)	0,479 x 0,114 x 0,092	0,325 x 0,169 x 0,116
Théta (°)	5,398 – 57,984	6,506 – 58,648
Indices limites	-5 < <i>h</i> < 4, -14 < <i>k</i> < 13, -18 < <i>l</i> < 19	-8 < <i>h</i> < 8, -13 < <i>k</i> < 13, -14 < <i>l</i> < 13
Nombre de réflexions collectées	11 797	12 895
Nombre de réflexions indépendantes	2627 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0276)	2873 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0232)
Méthode d'affinement	Moindre carré sur <i>F</i> <sup>2</sup>	Moindre carré sur <i>F</i> <sup>2</sup>
Données/contraintes/paramètres	2627/0/175	2873/0/191
Goodness-du-fit sur <i>F</i> <sup>2</sup>	1,103	1,059
Indices finaux <i>R</i> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0267, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0671	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0685
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0289, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0685	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0285, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0696
Densité électronique résiduelle (e/Å <sup>3</sup> )	0,54 et -0,39	0,49 et -0,48

Du tableau XIV, Il apparaît que les données cristallographiques ont été collectées à une température  $T$  égale à  $100(2)$  K soit  $-173$  °C ; cette collecte faite à très basse température permet de surmonter les problèmes d'agitation thermique importante à la température ambiante dans ces composés. Cette agitation thermique n'était pas significative dans le composé **1** puisque ses données ont été collectées à la température ambiante ( $23$  °C).

Parmi 11 797 réflexions collectées pour le composé **2**, 2627 ont effectivement été utilisées pour résoudre et affiner la structure afin d'obtenir un indice final  $R$  inférieur à 10 %. En effet,  $R_1 = 0,0267$  et  $wR_2 = 0,0671$  soit 3 et 7 % respectivement. La fiabilité de l'affinement (Goodness of fit) est de 1,103 : cette valeur très proche de l'unité montre que la résolution structurale est satisfaisante. La formule brute du composé **2** est  $C_{20}H_{24}CuN_4O_{12}$ .

Parmi 12 895 réflexions collectées pour le composé **3**, 2873 ont effectivement été utilisées pour résoudre et affiner la structure afin d'obtenir un indice final  $R$  inférieur à 10 %. En effet,  $R_1 = 0,0268$  et  $wR_2 = 0,0685$  soit 3 et 7 % respectivement. La fiabilité de l'affinement (Goodness of fit) est de 1,059 : cette valeur très proche de l'unité montre que la résolution structurale est satisfaisante. La formule brute du composé **2** est  $C_{18}H_{22}CuN_4O_{18}$ .

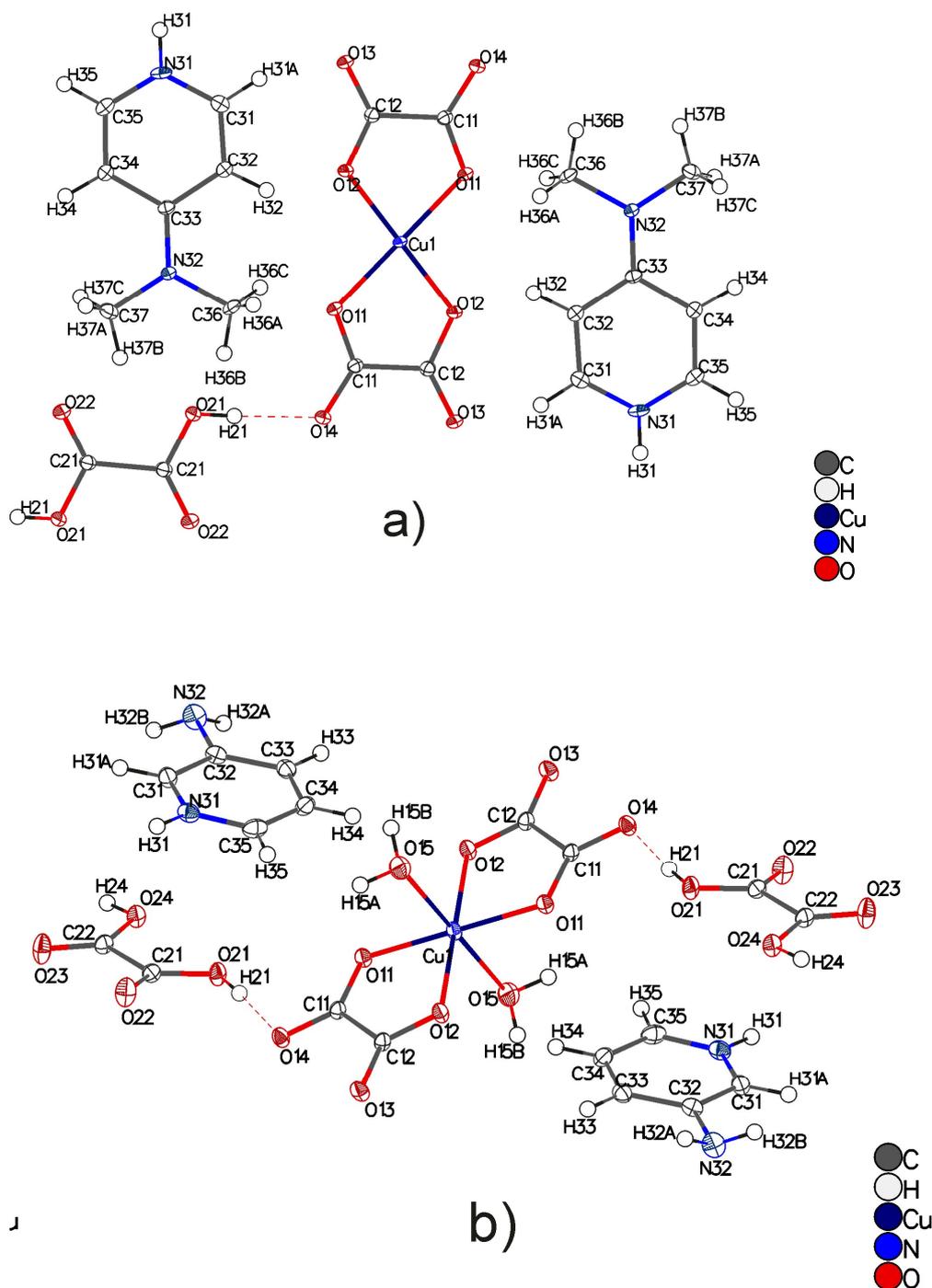
Les deux composés cristallisent dans le système triclinique, groupe d'espace centrosymétrique P-1. Les paramètres de maille du composé **2** sont :  $a = 3,71360(10)$  Å,  $b = 10,5250(4)$  Å,  $c = 14,4647(5)$  Å,  $\alpha = 201,112(3)$  °,  $\beta = 93,060(3)$  °,  $\gamma = 95,185(3)$  °,  $Z = 1$  et  $V = 548,99(3)$  Å<sup>3</sup>. Les paramètres de maille du composé **3** sont :  $a = 6,6844(3)$  Å,  $b = 10,0551(5)$  Å,  $c = 10,5537(5)$  Å,  $\alpha = 116,676(6)$  °,  $\beta = 107,507(5)$  °,  $\gamma = 93,053(4)$  °,  $Z = 1$  et  $V = 589,53(6)$  Å<sup>3</sup>.

### 3.2.10.1 Entités constitutives des composés **2** et **3**

La Figure 49 présente les images des différentes entités constitutives de chacun des deux composés avec la numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont réalisés avec une probabilité de 50%.

La Figure 49 révèle que l'unité formulaire du composé **2** est constituée :

- de deux cations organiques, les cations 4-diméthylaminopyridinium  $C_7H_{11}N_2^+$  ;
- d'un anion inorganique, l'anion bis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$  ;
- d'une molécule d'acide oxalique de cristallisation ( $H_2C_2O_4$ ) en configuration *trans*. La numérotation des atomes dans cette molécule de cristallisation suggère qu'elle est centrosymétrique, le centre de symétrie étant le milieu de la liaison C-C.



**Figure 49** : Une image des entités constitutives des composés **2** (a) et **3** (b).

Etant formé de cations organiques (les cations 4-diméthylaminopyridinium  $C_7H_{11}N_2^+$ ) et d'un anion inorganique (l'anion bis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ ), le composé **2** est un membre de la famille des sels hybrides organiques-inorganiques. Le composé **2** est donc un sel hybride de formule chimique  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$ . Ce sel se nomme : Bis(4-diméthylaminopyridinium bis(oxalato)cuprate(II) acide oxalique monosolvate.

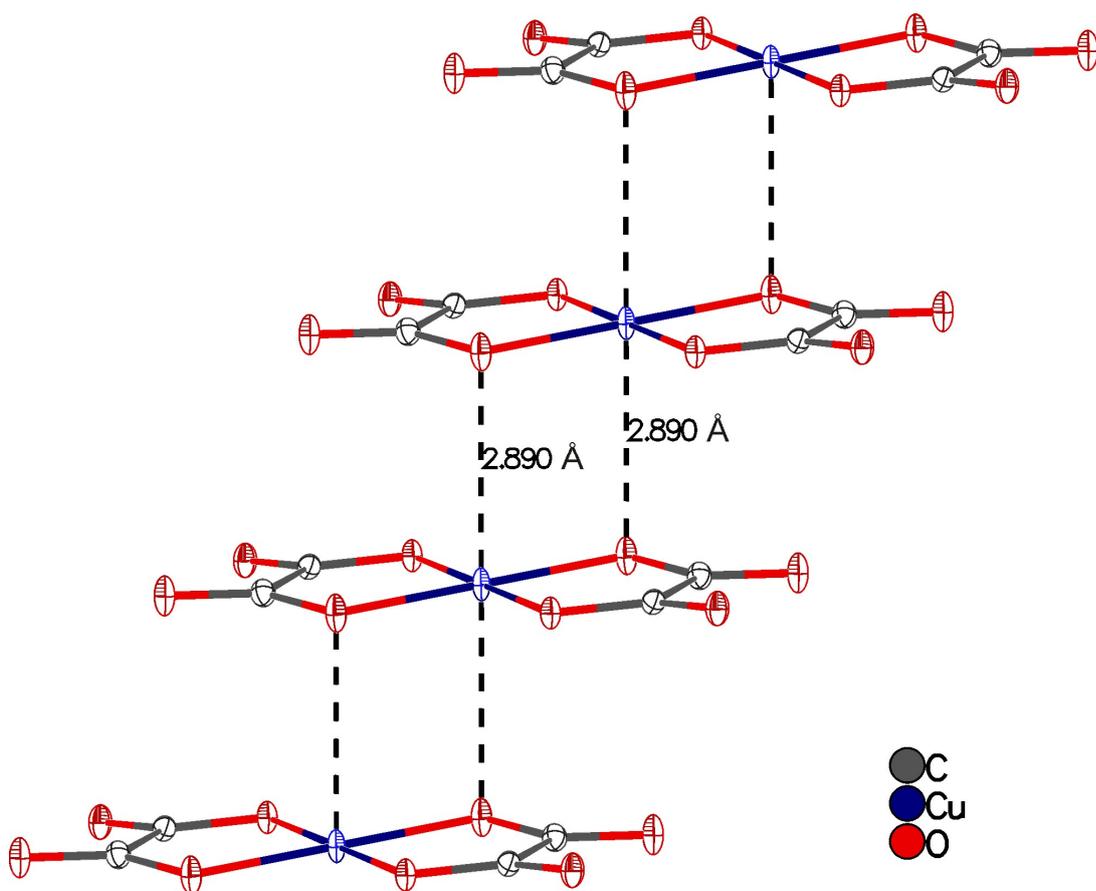
L'unité formulaire du composé **3** est constituée :

- de deux cations organiques, les cations 3-aminopyridinium  $C_5H_7N_2^+$  ;
- d'un anion inorganique, l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  ;
- de deux molécules d'acide oxalique de cristallisation ( $H_2C_2O_4$ ).

. Comme le composé **2**, Le composé **3** est un sel hybride de formule chimique  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$ . Ce sel se nomme : Bis(3-aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II) acide oxalique disolvate.

### 3.2.10.2 Polymérisation anionique dans le composé **2**.

. Dans l'anion complexe du sel **2**, l'ion Cu(II) est un centre d'inversion et est coordonné à deux anions oxalates chelatants et situés dans le plan équatorial, la distance moyenne de Cu-O étant de 1,9355 Å. Les anions bis(oxalato)cuprate(II),  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ , se polymérisent par le biais d'un long contact axial Cu-O (2,890 Å) comme l'illustre la Figure 50.



**Figure 50** : Polymérisation des anions dans le composé **2**.

L'octaèdre CuO<sub>6</sub> autour de l'ion Cu(II) est prolata (allongée). Dans cette structure anionique en chaîne, la distance intermétallique Cu...Cu est de 3,71 Å. Des agencements similaires ont été retrouvés dans les sels Na<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (Cu...O: 2.80 Å; Cu...Cu: 3.58 Å) [21], (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (Cu...O: 2.82 Å; Cu...Cu: 3.58 Å) [71], (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (Cu...O: 2.89 Å; Cu...Cu: 3.67 Å) [72] et (py)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Cu...O: 2.89 Å; Cu...Cu: 3.70 Å) [23].

L'ion Cu(II) dans le complexe anionique *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II), [Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> du sel 3 adopte une coordination octaédrique de type (4 + 2) : 4 pour les deux ligands oxalato(2-) équatoriaux et 2 pour les deux ligands "aqua" en position *trans* par rapport au plan équatorial. Cette configuration *trans* est inhabituelle pour cette famille de sels bis(oxalato)cuprate(II).

### 3.2.10.3 Paramètres géométriques dans les composés 2 et 3

Quelques paramètres géométriques sélectionnés (longueurs des liaisons, angles des liaisons) pour les deux composés sont consignés dans le Tableau XV.

**Tableau XV:** Paramètres géométriques dans les sels 2 et 3

(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <b>1</b> )			
Cu1–O11 <sup>1</sup>	1.9457(11)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O11	180.0
Cu1–O11	1.9457(11)	O12 <sup>1</sup> –Cu1–O11 <sup>1</sup>	85.25(4)
Cu1–O12	1.9246(10)	O12–Cu1–O11	85.25(4)
Cu1–O12 <sup>1</sup>	1.9246(10)	O12 <sup>1</sup> –Cu1–O11	94.75(4)
		O12–Cu1–O11 <sup>1</sup>	94.75(4)
		O12–Cu1–O12 <sup>1</sup>	180.00(5)
		C11–O11–Cu1	112.42(10)
(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <b>2</b> )			
Cu1–O11 <sup>1</sup>	1.9907(10)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O11	180.0
Cu1–O11	1.9907(10)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O15	88.54(4)
Cu1–O12 <sup>1</sup>	1.9479(10)	O11–Cu1–O15	91.46(4)
Cu1–O12	1.9479(10)	O11–Cu1–O15 <sup>1</sup>	88.54(4)
Cu1–O15	2.3236(12)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O15 <sup>1</sup>	91.46(4)
Cu1–O15 <sup>1</sup>	2.3236(12)	O12–Cu1–O11	83.93(4)
		O12 <sup>1</sup> –Cu1–O11 <sup>1</sup>	83.93(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for (**1**): <sup>1</sup>-X,-Y,1-Z;  
for (**2**): <sup>1</sup>-X,-1-Y,-Z

### 3.2.10.4 Mailles élémentaires dans les composés 2 et 3

La Figure 51 est une projection le long de l'axe cristallographique  $a$  de la maille élémentaire de chacun des deux sels.

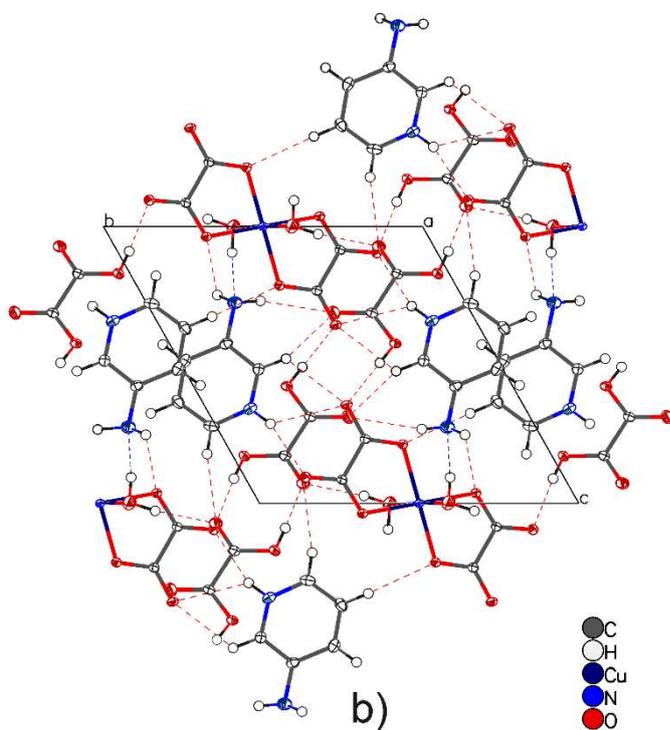
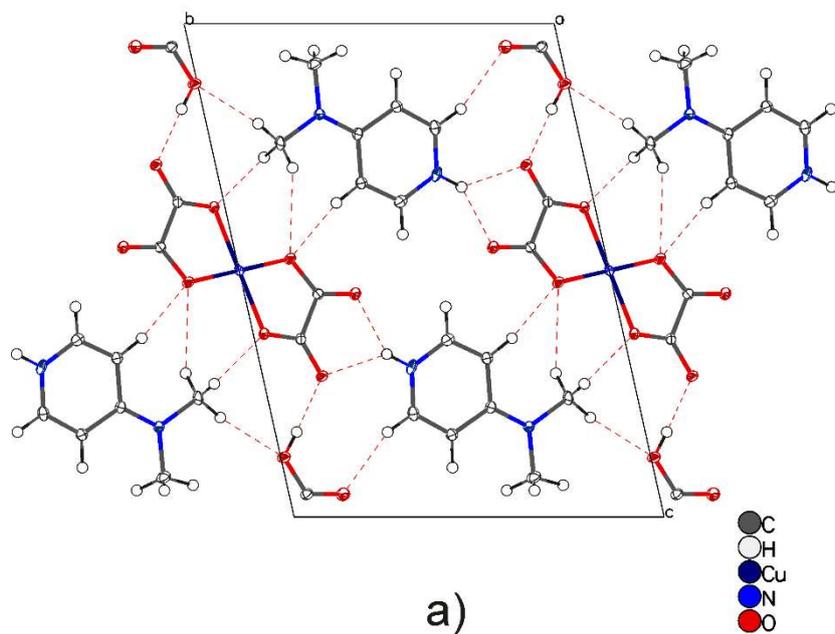


Figure 51 : Mailles élémentaires des sels 2 (a) et 3 (b) projetées le long de l'axe  $a$ .

Les deux mailles sont centrosymétriques (groupe d'espace *P*-1). Ces mailles montrent comment les différentes entités ioniques et les molécules d'eau d'acide oxalique de cristallisation sont interconnectées dans la structure par un réseau étendu de liaisons hydrogènes (en pointillets rouges sur la Figure 51).

### 3.2.10.5 Interactions supramoléculaires dans les composés 2 et 3

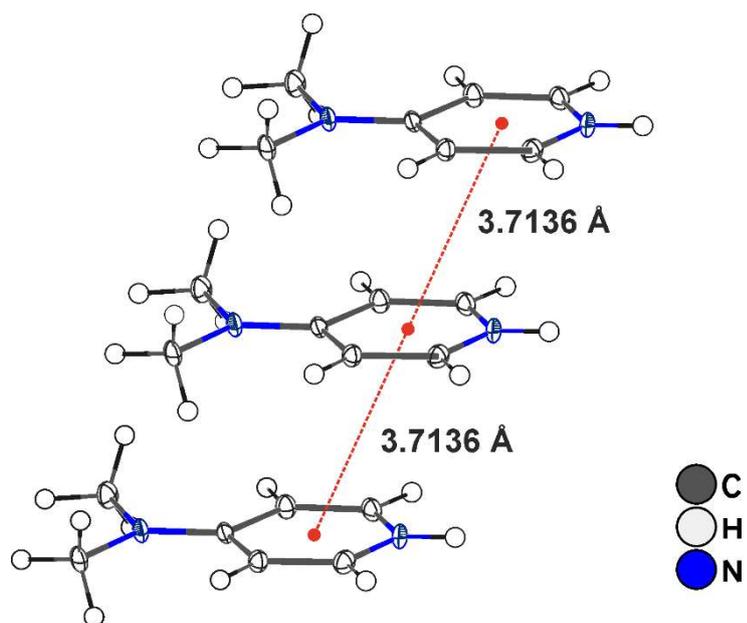
Dans le tableau XVI sont consignés les paramètres des liaisons hydrogènes chacun des composés 2 et 3.

**Tableau XVI:** Paramètres des liaisons hydrogènes dans les sels 2 et 3

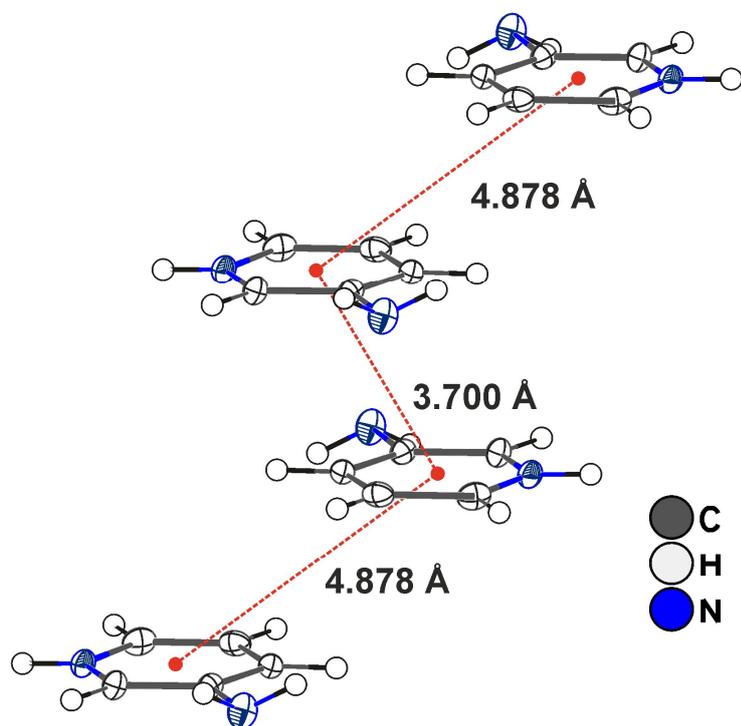
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
<i>(C</i> <sub>7</sub> <i>H</i> <sub>11</sub> <i>N</i> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <b>1</b> )				
O21-H21...O14	0.840	1.810	2.649	178
N31-H31...O13	0.880	1.960	2.705	142
N31-H31...O14	0.880	2.370	3.083	139
<i>(C</i> <sub>5</sub> <i>H</i> <sub>7</sub> <i>N</i> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <b>2</b> )				
O15-H15A...O22	0.850	1.970	2.819	171
O15-H15B...N32	0.850	2.210	2.997	155
O21-H21...O14	0.840	1.780	2.619	176
O24-H24...O13	0.840	1.770	2.605	178
N31-H31...O13	0.880	2.460	3.040	124
N31-H31...O14	0.880	2.100	2.946	160
N32-H32A...O11	0.860	2.290	2.979	137
N32-H32B...O23	0.860	2.360	3.138	150

Dans les sels 2 et 3, le réseau tridimensionnel est consolidé par des liaisons hydrogènes intermoléculaires de type N-H...O [2,946 à 3,138 Å] et type O-H...O [2,605 à 2,819 Å] reliant les oxygènes de la sphere de coordination, les cations organiques et les molécules d'acide oxalique de cristallisation.

En plus des liaisons hydrogènes, une stabilisation additionnelle du réseau tridimensionnel est fournie par des interactions  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$ ) entre les cycles pyridiniques. Ces interactions  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$ ) sont illustrées à la Figure 52. En effet, les cations 4-diméthylaminopyridinium adjacents sont disposés en mode face à face les uns par rapport aux autres suivant un alignement en chaînes (Figure 52 a).



a)



b)

**Figure 52** : Interactions  $\pi$ - $\pi$  (pi-pi) dans les sels **2** (a) et **3** (b).

Par contre, les centres cationiques 3-aminopyridinium adjacents sont disposés de façon décalée les uns par rapport aux autres suivant un alignement en zigzag (Figure 52 b). Les distances centroïdes-centroïdes entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de 3.7136 Å pour le composé **2** et de l'ordre de 3.700 à 4,878 Å pour le composé **3**.

### 3.2.11 Thermogrammes des sels **2** et **3**

Les courbes d'analyse thermique (ATG/CDB) enregistrées sur les échantillons des sels **2** et **3** sont présentées à la Figure 53.

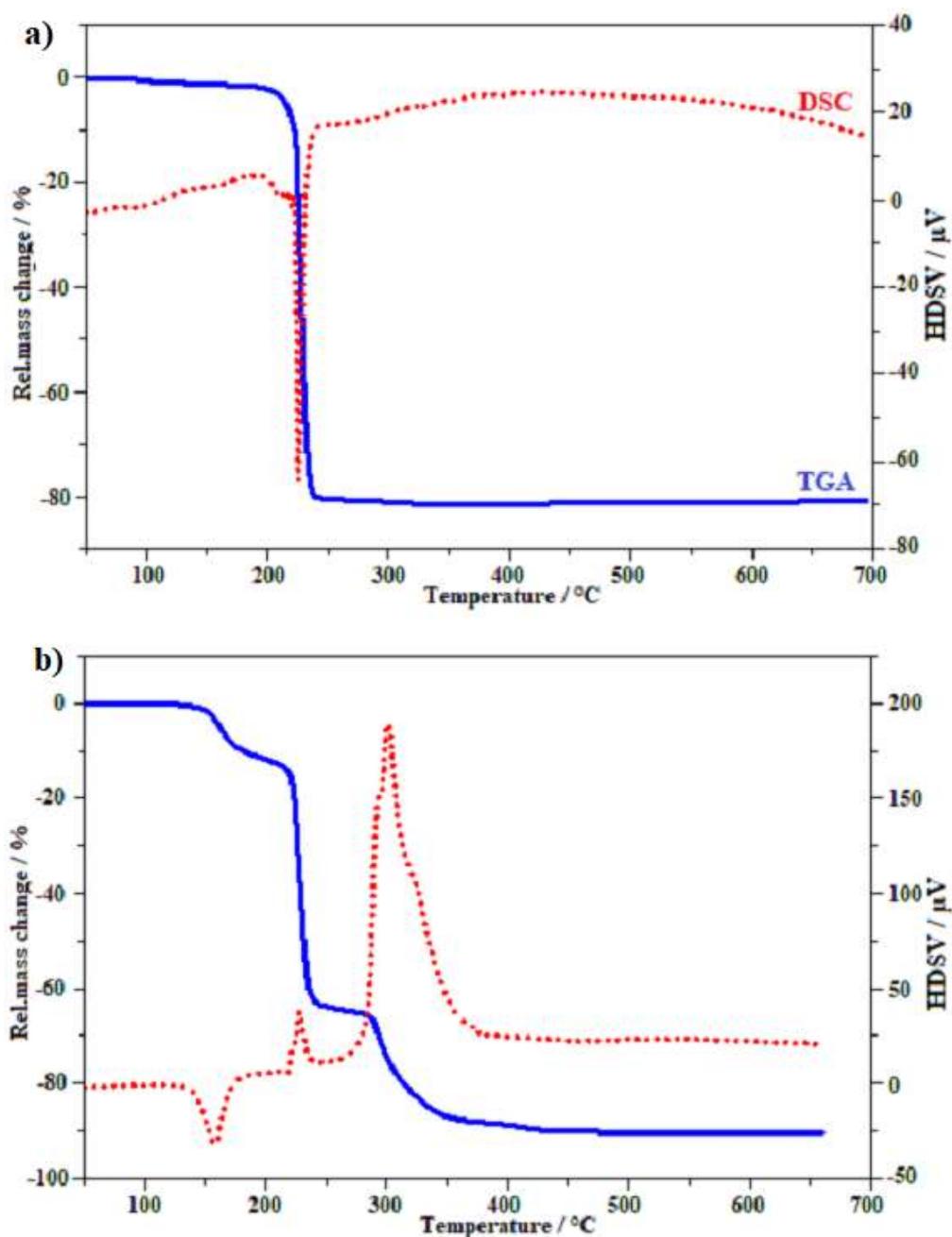
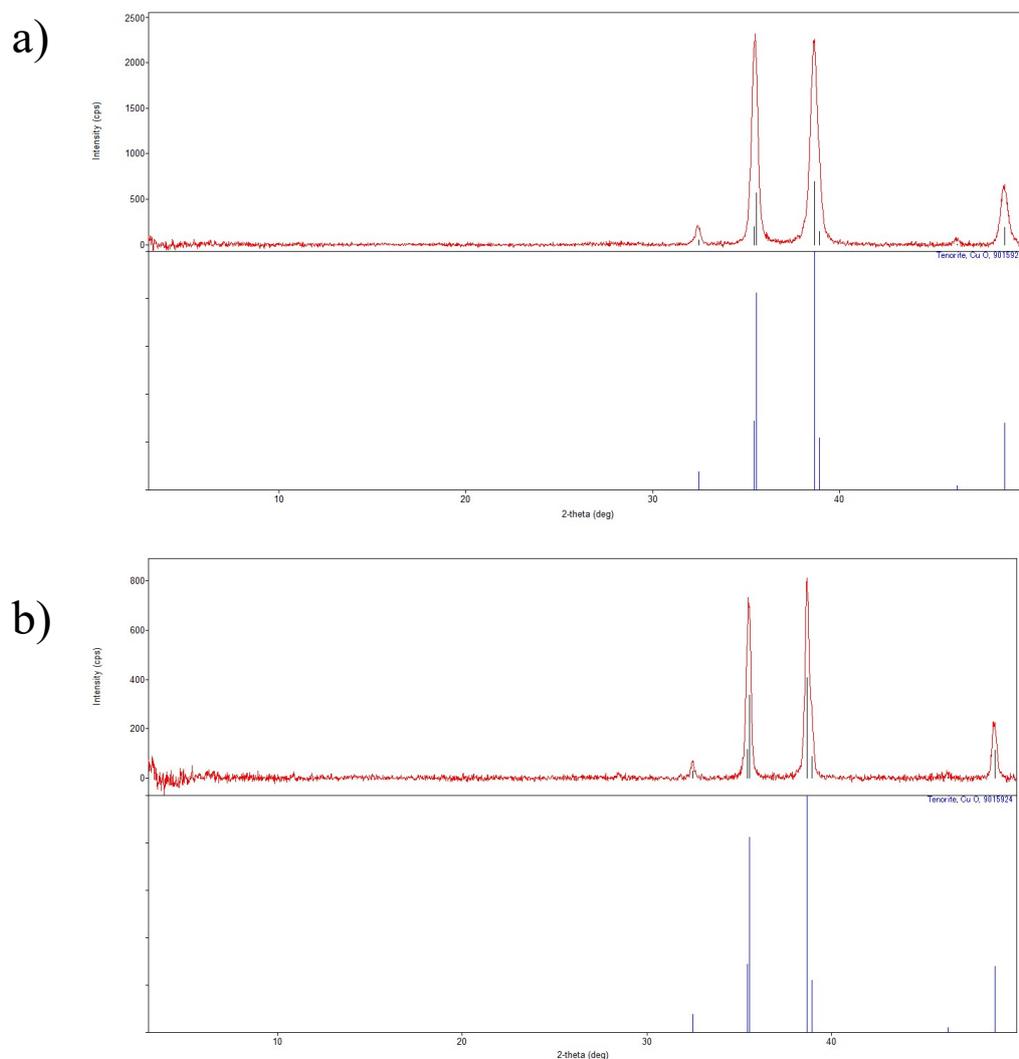


Figure 53: Courbes ATG (en bleu) et CDB (en rouge) des sels **2** (a) et **3** (b).

La courbe en bleu est celle de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la courbe en pointillés rouges représente celle de la calorimétrie différentielle à balayage (CDB). Concernant cette deuxième courbe, les pics orientés vers le bas traduisent des phénomènes endothermiques et ceux orientés vers le haut indiquent des phénomènes exothermiques.

L'analyse du thermogramme montre que le sel **2** ne présente aucune perte de masse de la température ambiante jusqu'à 235 °C, ce qui confirme l'absence des molécules d'eau de cristallisation au sein du matériau. Au delà de 235 °C, l'on note une seule étape de décomposition marquée par un phénomène endothermique qui traduit la destruction totale du matériau avec formation d'un résidu noir. La superposition du diffractogramme de poudre de ce résidu avec celui du Cuivre(II) oxyde pur CuO a révélé que ce résidu est bel est bien du CuO (Figure 54).



**Figure 54:** Superposition des diffractogrammes de poudre des résidus de l'analyse thermique des sels **2** (a) et **3** (b) avec celui du Cuivre(II) oxyde pur CuO.

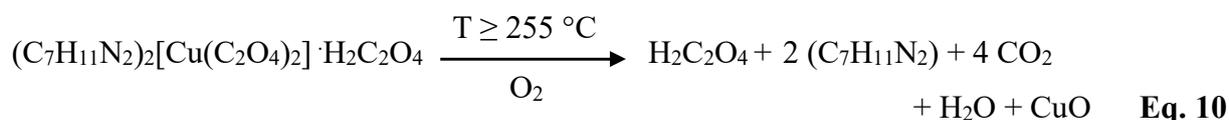
Dans le cas du sel **3**, il y a trois principales étapes de décomposition, aux domaines de températures respectifs : 150–200 °C (premier pic, endothermique), 220–280 °C (deuxième pic, exothermique) et 280–350 °C (troisième pic, exothermique).

Dans le Tableau XVII sont consignés les différents domaines de température, les pertes de masse expérimentale et théorique pour les sels **2** et **3**. Une interprétation est proposée pour chacun des phénomènes thermiques identifiés.

**Tableau XVII** : Pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des sels **2** et **3** et interprétations.

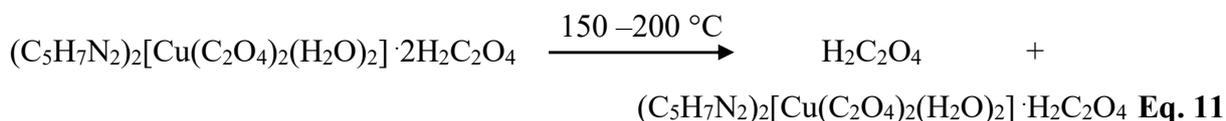
Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétations
<b>Composé 2:</b> $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$ ( <b>2</b> )			
235–340 °C	83,9 % (483,24)	84,1% (484 g)	Départ de $H_2C_2O_4$ , $C_7H_{11}N_2$ , $4CO_2$ et $H_2O$ Et formation de $CuO$ .
<b>Composé 3:</b> $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$ ( <b>3</b> )			
150– 200 °C	13,9 % (89,8 g)	13,9 % (90 g)	Départ d'une molécule d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ de cristallisation
220–280 °C	57,4% (370,7 g)	57,0 % (368 g)	Départ d'une molécule d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ de cristallisation et $2(C_5H_7N_2)$ avec formation d'un intermédiaire $Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$
280–350 °C	17.0 % (109,8 g)	16,7 % (108 g)	Destruction de l'intermédiaire $Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ et formation de $CuO$

Pour le sel **2**, l'équation Eq. 10 illustre la réaction de décomposition en une étape :

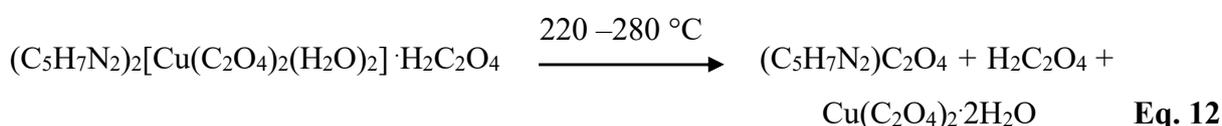


Les schémas réactionnels des transformations décrivant les trois étapes de décomposition thermique du sel  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$  (**3**) sont donnés par les équations **Eq. 11**, **Eq. 12** et **Eq. 13**.

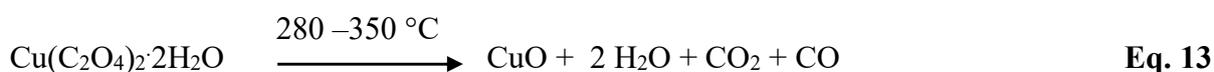
*Première étape (pic 1 : phénomène endothermique)*



*Deuxième étape (pic 2 : phénomène exothermique)*



*Troisième étape (pic 3 : phénomène exothermique)*

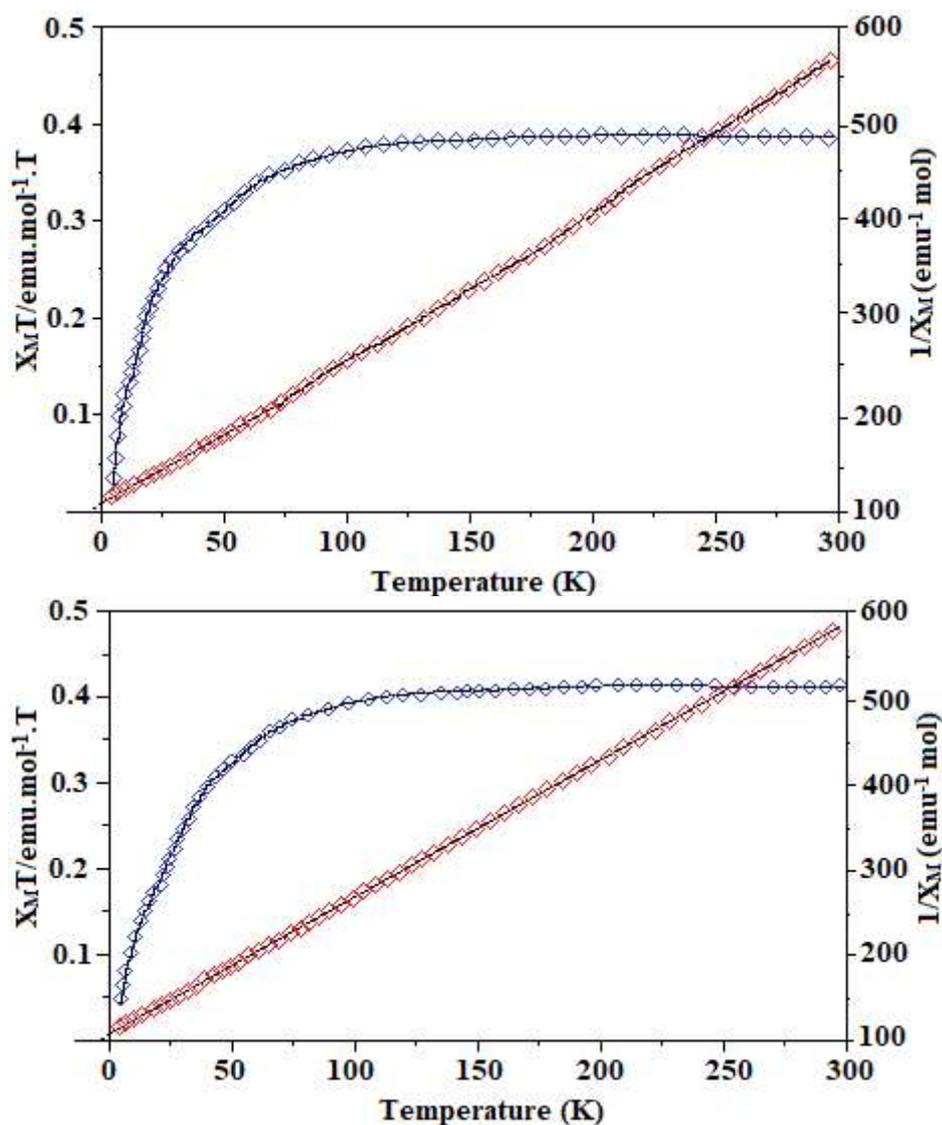


### 3.2.12 Propriétés magnétiques des sels **2** et **3**

Les courbes du produit  $X_M T = f(T)$  (en bleu) et de l'inverse de  $X$ ,  $X^{-1} = f(T)$  (en rouge) sont illustrées à la Figure 55. L'allure des courbes  $X_M T = f(T)$  et  $X^{-1} = f(T)$  est pratiquement la même pour les sels **2** et **3**: ces deux sels présentent le même comportement magnétique. A la température ambiante, les valeurs de  $X_M T$  pour les sels **2** et **3** sont  $0,38 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  et  $0,39 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ , respectivement. Ces valeurs sont très proches de la valeur attendue ( $0,37 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ) pour un complexe mononucléaire de cuivre(II) [72]. Lorsque la température baisse, la valeur du produit  $X_M T$  graduellement et atteint la valeur  $0,35 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  pour le composé **2** et  $0,34 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  pour le composé **3** à la température de 70 K. Aux températures inférieures à 70 K,  $X_M T$  décroît rapidement, atteignant la valeur d'environ  $0,030 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  à 2 K. Cette décroissance de la courbe  $X_M T = f(T)$  aux basses températures indique la présence des interactions antiferromagnétiques dans les sels **2** et **3** [71, 72, 76].

D'autre part, au dessus de 70 K, les courbes  $X^{-1} = f(T)$  obéissent à l'équation de Curie-Weiss  $X_M^{-1} = (T-\theta)/C$  avec les constantes de Curie-Weiss  $C = 0,511 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,

$\theta = -4,9$  K pour le composé **2** et  $C = 0,521$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>,  $\theta = -4,6$  K pour le composé **3**. La petite valeur négative de  $\theta$  confirme l'existence de faibles interactions antiferromagnétiques dans les sels **2** et **3** [94,95].



**Figure 55** : Courbes du produit  $X_M T = f(T)$  (en bleu) et de l'inverse de  $X$ ,  $X^{-1} = f(T)$  (en rouge) des sels **2** (en haut) et **3** (en bas).

### 3.2.13 Conclusion

Dans cette dernière partie de travail, deux nouveaux sels hybrides de formulation  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$  (**1**) et  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$  (**2**)  $\{(C_7H_{11}N_2)^+$

= cation 4-diméthylaminopyridinium,  $(C_5H_7N_2)^+$  = cation 3-aminopyridinium} ont été synthétisés et caractérisés par plusieurs techniques expérimentales : spectroscopies IR et UV-Vis, analyses microélémentaires et thermiques, diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal et mesure de susceptibilités magnétiques en fonction de la température. Les deux sels cristallisent dans le système triclinique, de groupe d'espace centrosymétrique P-1. Les deux structures diffèrent en termes aussi bien de la coordination des ligands autour des centres Cu(II) que du nombre de molécules d'acide oxalique de cristallisation.

La structure cristalline du sel **2** met en exergue des anions  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$  qui se polymérisent par le biais de longs contacts axiaux de  $Cu \cdots O$  (2.89 Å), formant ainsi des chaînes droites d'ions Cu(II). La géométrie autour de chaque ion Cu(II) est un octaèdre  $CuO_6$  allongé axialement, la distance intermétallique  $Cu \cdots Cu$  entre deux ions Cu(II) adjacents étant de 3,71 Å. La structure cristalline du sel **3** est caractérisée par la présence de l'anion complexe  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  dans lequel les molécules d'eau de coordination sont dans une configuration "*trans*". La géométrie autour de chaque ion Cu(II) est un octaèdre  $CuO_6$  déformé de type (4 + 2).

Dans les deux sels, des liaisons hydrogènes  $N-H \cdots O$  and  $O-H \cdots O$  connectent les entités ioniques et les molécules d'acide oxalique pour former le réseau tridimensionnel. En plus, des interactions  $\pi-\pi$  entre les noyaux pyridiniques contribuent au renforcement de la structure cristalline. La pureté des matériaux **2** et **3** synthétisés a été attestée par la parfaite concordance entre le diffractogramme de poudre expérimental et celui simulé à partir d'un monocristal. Les allures des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont révélé la présence de faibles interactions antiferromagnétiques dans les sels synthétisés.

Les données cristallines des sels hybrides **2** et **3** ont été déposées au centre des données cristallographiques de Cambridge sous les numéros **CCDC** 2043721 et 2043726, respectivement, ce qui constitue une preuve indiscutable du caractère nouveau des sels hybrides **2** et **3**.

Avec l'obtention des sels **2** et **3**, la synthèse systématique d'autres membres de cette nouvelle famille de matériaux devient très prometteuse. L'élucidation du mécanisme réactionnelle permettant la formation préférentielle de cette famille de sels hybrides pourrait ouvrir à coup sûr de nouvelles pistes de recherche aux chimistes aussi bien théoriciens qu'expérimentalistes.

## **Conclusion générale et perspectives**

La présente thèse qui s'inscrit dans la thématique "Sels Hybrides Organiques-Inorganiques" a eu pour objectif la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés magnétiques de nouvelles architectures structurales bis(oxalato)métalate(II, III) combinées aux cations iminiums ( $>C=N^+<_H$ ).

La première partie de ce travail de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation du nouveau sel hybride bis(oxalato)chromate(III) à savoir le sel guanidinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) dihydrate,  $(CH_6N_3)[t-Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**). Il cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $C2/c$  avec  $Z = 4$ . Sa structure cristalline met en évidence des piliers d'anions complexes *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III),  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  et de cations guanidiniums,  $CH_6N_3^+$ . La cohésion du réseau tridimensionnel est renforcée par des ponts hydrogènes de type  $H-O \cdots H$  et  $N-H \cdots O$ . La concordance entre le diffractogramme des rayons X sur poudre et celui issu de la simulation a permis de confirmer la pureté du matériau synthétisé. Le spectre RPE en accord avec la simulation a permis de confirmer l'état d'oxydation +3 du chrome dans un environnement octaédrique. La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a suggéré l'existence à basses températures, d'interactions antiferromagnétiques faibles entre les ions Cr(III).

La deuxième partie de ce travail a été focalisée sur la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux sels hybrides bis(oxalato)cuprate(II) à savoir les sels  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$  (**2**) et  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$  (**3**)  $\{(C_7H_{11}N_2)^+ = 4\text{-diméthylaminopyridinium}, (C_5H_7N_2)^+ = 3\text{-aminopyridinium}\}$ . Les deux sels cristallisent dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$ . L'un des aspects saillants de ces deux composés est la présence dans leurs structures cristallines, non pas des molécules d'eau de solvation comme habituellement, mais plutôt des molécules d'acide oxalique. Ce résultat a révélé que l'excès d'acide oxalique utilisé a joué un rôle de choix dans le processus de cristallisation. La pureté de chacun des composés **2** et **3** a été prouvée par la concordance obtenue entre le diffractogramme des rayons X sur poudre et celui issu de la simulation. Dans les composés **2** et **3**, les interactions non-covalentes  $H-O \cdots H$ ,  $N-H \cdots O$  et  $\pi-\pi$  concourent à la stabilisation du réseau tridimensionnel. La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a révélé qu'à basses températures, les sels **2** et **3** exhibent, comme le composé **1**, un comportement antiferromagnétique.

L'obtention des nouveaux composés **1**, **2** et **3** autorise à penser que la stratégie de synthèse conçue ici pourrait être appliquée dans bien de travaux futurs pour élargir davantage ce nouveau champ de recherche sur les sels hybrides oxalatochromate(III) et oxalatocuprate(II). Beaucoup reste à faire et à comprendre dans cette classe de matériaux hybrides, étant donné le large éventail de cations susceptibles de compenser la charge négative des briques moléculaires anioniques tris(oxalato)ferrate(III). L'élucidation du mécanisme réactionnel conduisant à la formation préférentielle de chacun de ces composés pourrait bien ouvrir de nouveaux horizons de recherche aux chimistes aussi bien expérimentalistes que théoriciens.

Dans une autre perspective beaucoup plus ambitieuse, on pourrait s'attendre à ce que les travaux soient étendus, non seulement sur des cations organiques homologues, mais également sur des petites espèces ioniques telles que les cations hydroniums ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Pareils sels dans lesquels des protons compenseraient la charge négative de la grille anionique pourraient sans aucun doute, servir de modèles appropriés pour l'étude des processus de transport de charges protoniques à l'état solide. Des travaux portant sur cet aspect particulier de conduction protonique est en cours dans notre équipe de recherche.

En définitive, les perspectives de recherche à la suite des résultats obtenus dans ce travail sont immenses et les voies de leurs réalisations aussi multiples que diverses./.

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] L. Nicole, L. Roses, C. Sanchez, Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, *Adv Mater.* **2010**, *22*, 3208–3214.
- [2] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Large Free Volume in Maximally Interpenetrating Networks: The Role of Secondary Building Units Exemplified by  $\text{Tb}_2(\text{ADB})_3[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4 \cdot 16[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843–4844.
- [3] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu,  $\text{BETS}_3[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2$ : an Organic-inorganic Hybrid Antiferromagnetic Metal (BETS = Bisethylene Tetraselenfulvalene), *CrystEngComm.* **2013**, *15*, 3529–3535.
- [4] L. Ouahab, T. Enoki, Multiproperty Molecular Materials: TTF-Based Conducting and Magnetic Molecular Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *5*, 933–941.
- [5] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H. K. Chae, T. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature.* **2003**, *423*, 705–714.
- [6] E. Coronado, P. Day, Magnetic Molecular Conductors, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448.
- [7] A. H. Pedersen, M. Julve, J. M. Lillo, J. Cano, E. K. Brechin, Magneto-Structural Correlations in a Family of  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}$  Chains Based on the Hexachlororhenate(IV) Metalloligand, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16025–16033.
- [8] O. Kahn, Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 834–854.
- [9] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F. M. Romero, Multifunctionality in Hybrid Magnetic Materials Based on Bimetallic Oxalate Complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 473–497.
- [10] B. Zhang, Y. Zhang, C. A. Zhu,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  : a Three-dimensional Metal-Oxalato Framework exhibiting Structurally Related Dielectric and Magnetic Transitions around 165 K, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8509–8511.
- [11] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Field, C. A. Chess, A. M. Guloy, Conducting Layered Organic-Inorganic Halides containing (110)-Oriented Perovskite Sheets, *Science.* **1995**, *267*, 1473–1476.

- [12] D. Rihab, C. Saoussen, F. Z. Mohamed, Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Oxalate Chromium(III) Complex, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 1427–1433.
- [13] R. Pellaux, H. W. Schmalle, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf, S. Decurtins, Molecular-based Magnetism in Bimetallic Two Dimensional Oxalate-bridged Network. An X-ray and Neutron Diffraction Study, *Inorg Chem.* **1997**, *36*, 2301–2308.
- [14] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, Design of Metal-complex Magnets: Syntheses and Magnetic Properties of Mixed-metal Assemblies  $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$  ( $\text{NBu}_4^+$  = tetra(n-butyl) Ammonium Ion;  $\text{ox}^{2-}$  = oxalate ion;  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974–6979.
- [15] S. Decurtins, H.W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütllich, A. Hauser, A Polymeric Two-dimensional Mixed-metal Network: Crystal Structure and Magnetic Properties of  $\{\text{P}(\text{Ph})_4[\text{MnCr}(\text{ox})_3]\}_n$ , *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, *216*, 65–73.
- [16] C. Mathonière, J. Nuttall, S. G. Carling, P. Day, Ferrimagnetic Mixed-valency and Mixed-metal tris(oxalato)iron(III) Compounds: Synthesis, Structure and Magnetism, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1201–1206.
- [18] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, Martínez-Agudo, J. M. E. Martínez-Ferrero, J. C. Waerenborgh, M. Almeida, Layered Molecule-based Magnets Formed by Decamethylmetallocenium Cations and Two-dimensional Bimetallic Complexes  $[\text{M}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$  and  $\text{Zn}$ ;  $\text{ox} = \text{oxalate}$ ), *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 391–402.
- [19] I. Chérif, J. Abdelhak, M. F. Zid, A. Driss, 2-Amino-5-chloropyridinium cis-diaquadioxalatochromate(III) Sesquihydrate, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m824–m825.
- [20] M. M. Bélombé, J. Nenwa, F. Emmerling, Crystal Structure of Quinolinium Trans-diaquabis(oxalato-O,O')-chromate(III),  $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , *Z. Kristallogr. NCS.* **2009**, *224*, 239–240.
- [21] D. R. Bloomquist, J. J. Jansen, C. P. Landee, R. D. Willet, R. Buder, Structure and Magnetic Properties of Two Two-dimensional Copper Oxalates:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  and  $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3308–3314.

- [22] I. Chérif, J. Abdelhak, M. Amami, E. K. Hlil, M. F. Zid, A. Driss, A new Bis(oxalato)chromate(III) Salt: Synthesis, Crystal Structure, Thermal Behavior and Magnetic Properties of  $(C_3H_5N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ , *QScience Connect.* **2013**, 46, 1–10.
- [23] U. Geiser, B. L. Ramakrishna, R. D. Willett, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, Crystal Structures and Magnetic Behavior of Pyridinium Bis(oxalato)cuprate(II)-Oxalic Acid and Bis(2-methylimidazole)copper(II) Oxalate, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3750–3756.
- [24] J. Levisalles, M. Jozefowicz, Chimie Organique, Composés Organiques Complexes Edition Flammarion Sciences, Paris 6e, France (1974) 287 p.
- [25] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1210–1250.
- [26] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887–10893.
- [27] G. R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond : In Structural Chemistry and Biology, Oxford University press, UK (2001) 507 p
- [28] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman and Co., San Francisco, CA, **1960**, 1006–1007.
- [29] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, Hydrogen Bondings in Solids, W. A. Benjamin Inc., New York, **1968**, 326–327.
- [30] L. F. Lindoy and I. M. Atkinson, Self-Assembly in Supramolecular Systems, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2000) 220 p.
- [31] N. Vembu, M. Nallu, J. Garrison, W. J. Youngs, 4-Dimethylaminopyridinium picrate: Supramolecular Aggregation through Extensive N–H $\cdots$ O and C–H $\cdots$ O Interactions, *Acta Cryst.* **2003**, E59, o913–o916.
- [32] J. M. Lehn, Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives, Supermolecules, and Molecular Devices, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 27, 89–112.
- [33] J. M. Lehn, Toward Self-Organization and Complex Matter, *Science* 295, **2002**, 2400–2403.
- [34] M. W. Hosseini, Introduction à la Chimie Supramoléculaire, IUF, Université Louis Pasteur, UMR CNRS 7140, France (2011), 119 p.
- [35] G. R. Desiraju, Supramolecular Synthons in Crystal engineering: A New Organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2311–2327.

- [36] X. M. Zhang, M. L. Tong, X. M. Chen, Hydroxylation of N-Heterocycle Ligands Observed in Two Unusual Mixed-Valence  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1029–1031.
- [37] I. Matulková, J. Cihelka, M. Pojarová, K. Fejfarová, M. Dušek, P. Vaněk, J. Kroupa, R. Krupková, J. Fábry, I. Němec, A New Series of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazolium(1+) Inorganic Salts and their Potential in Crystal Engineering of Novel NLO Materials { *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 1–12.
- [38] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang, Design and Syntheses of Hybrid Metal-organic Materials based on  $\text{K}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [M(III)=Fe, Al, Cr] Metallotectons, *J. Solid State Chem.* **2016**, *237*, 1–26.
- [39] P. G. Lacroix, I. Malfant, Hybrid Molecular-Based Magnets Containing Organic NLO Chromophores: A Search toward an Interplay between Magnetic and NLO Behavior, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 441–449.
- [40] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vaněk, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Němec, Semi-Organic Salts of Aniline with Inorganic Acids: Prospective Materials for The Second Harmonic Generation, *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 4131–4138.
- [41] M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, E. Canadell, Hybrid Molecular Materials Based upon the Photochromic Nitroprusside Complex,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , and Organic  $\pi$ -Electron Donors. Synthesis, Structure, and Properties of the Radical Salt  $(\text{TTF})_7[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$  (TTF) Tetrathiafulvalene), *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5394 – 5397.
- [42] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, Coexistence of Ferromagnetism and Metallic Conductivity in a Molecule-based Layered Compound, *Nature.* **2000**, *408*, 447–449.
- [43] W. Rekik, H. Nali, T. Mhiri, T. Bataille, Ethylenediammonium Tetraaquadisulfatocadmate, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, m1176–m1177.
- [44] E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S-I. Ohkoshi, M. Verdaguer, Multiferroics by Rational Design: Implementing Ferroelectricity in Molecule-based Magnets, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 1–6.
- [45] O. Kirk, Encyclopedia of chemical technology, vol. 16, John Wiley & Sons, New York, **1981**, 618–636.

- [46] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, (1972), 503 p.
- [47] J. Nenwa, O. Befolo, B. Gouet, M. Mbarki, B. P. T. Fokwa, Pyridinium cis-diaquabis(oxalato- $k^2$  O,O')chromate(III), *Acta Crystallogr.* **2012**, E68, m1434–m1442.
- [48] F. A. Basem, F. H. Salim, A. F. Rawhi, Bis(2,4,6-trimethylpyridinium) tetrabromidozincate, *Acta. Cryst.* **2012**, E68, m1320– m1328.
- [49] J. Nenwa, G. Bebga, S. Martin, M. M. Bélombé, M. Mbarki, B. P. T. Fokwa, 2-Aminopyridinium trans-diaquabis- (oxalato- $k^2$  O,O)chromate(III), *Acta Crystallogr.* **2012**, E68, m1325– m1326.
- [50] I. Chérif, M. F. Zid, M. El-Ghozzi, D. Avignant, 3-Aminopyridinium Trans-diaquadioxalatochromate(III), *Acta Crystallogr.* **2012**, E68, m900– m901.
- [51] J. Nenwa, M. M. Belombe, J. Ngoune, B. P. T. Fokwa, 4-(Dimethylamino)pyridinium Trans-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2$ O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>]chromate(III), *Acta Crystallogr.* **2010**, E66, m1410– m1420.
- [52] I. Chérif, J. Abdelhak, M. F. Zid, A. Driss, 4-Aminopyridinium trans-diaquadioxalatochromate(III) Monohydrate, *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, m1648– m1649.
- [53] R. Dridi, C. S. Namouchi, M. F. Zid, A. Driss, 2-Amino-6-methylpyridinium Trans-diaquadioxalatochromate(III) Monohydrate, *Acta Crystallogr.* **2013**, E69, m489– m490.
- [54] B. Gouet, M. Signé, J. Nenwa, M. Mbarki, B.P. T. Fokwa, Pyridinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) Urea Monosolvate, *Acta Crystallogr.* **2013**, E69, m567– m568.
- [55] I. Chérif, J. Abdelhak, M. F. Zid, A. Driss, Imidazolium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) Dihydrate, *Acta Crystallogr.* **2013**, E69, m667– m668.
- [56] E. D. Djomo, F. Capet, J. Nenwa, M. M. Bélombé, M. Foulon, *Crystal Structure of 4-(Dimethylamino)pyridinium cis-diaquabis(oxalato)ferrate(III) Hemihydrate*, *Acta Crystallogr.* **2015**, E71, 934–936.
- [57] M. Jonas, *Concepts and Methods of ESR Dating, Radiation Measurements.* **1997**, 27, 943–973.
- [58] C. P. J. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Dover Publications (1996), 780p.

- [59] K. M. Uddin, A. I. Alrawashdeh, T. Debnath, M. A. Aziz, R. A. Poirier, Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Studies on the Substitution Reaction of Chromium(III) Picolinate, *J. Mol. Struct.* **2019**, 1189, 28–39.
- [60] A. N. Nana, D. Haynes, H. Vezin, C. Minaud, P. Shankhari, B. P. T. Fokwa, J. Nenwa, Nanochanneled Silver-deficient Tris(oxalato)chromate(III) Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy, Thermal Analysis and Magnetism, *J. Mol. Struct.* **2020**, 1220, 128642–128650.
- [61] C. M. N. Choubeu, B. N. Ndosiri, H. Vezin, C. Minaud, J. B. Orton, S. J. Simon, J. Nenwa, Two Isostructural Oxalato-bridged Dimetallic Heptanuclear  $[Ba^{II}3M^{III}4]$  Complexes (M = Cr; Fe) associated with 3-Aminopyridinium Cations: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties, *Polyhedron*. **2021**, 193, 114885–114892.
- [62] M. M. Bélombé, J. Nenwa, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, P. Strauch, K. R. Koch, Synthesis, EPR spectrum and X-ray Structure of Tetra-n-butylammonium bis(benzene-1,2-dithiolato(2-)- $k^2S,S'$ )platinate(III), *Polyhedron*. **2008**, 27, 3688–3692.
- [63] H. Alves, D. Simão, I. C. Santos, V. Gama, R. T. Henriques, H. Novais, M. Almeida, A Series of Transition Metal Bis(dicyanobenzenedithiolate) Complexes  $[M(dcbdt)_2]$  (M = Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Au and Zn), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1318–1329.
- [64] P. Pal, S. Konar, M. S. E. Fallah, K. Das, A. Bauzá, A. Frontera, S. Mukhopadhyay, Synthesis Crystal Structure, Magnetic Properties and DFT Calculation of Nitrate and Oxalate Complexes with 3,5-Dimethyl-1-(2-pyridyl)-pyrazole-Cu, *RSC Adv.* **2015**, 5, 45082–45091.
- [65] M. Mon, J. Vallejo, J. Pasán, O. Fabelo, C. Train, M. Verdaguer, S-I. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa, E. Pardo, A Novel Oxalate-based Three-dimensional Coordination Polymer showing Magnetic ordering and High Proton Conductivity, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 15130–15137.
- [66] E. Pardo, C. Train, K. Boubekeur, G. Gontard, J. Cano, F. Lloret, K. Nakatani, M. Verdaguer, Topological Versatility of Oxalate-based Bimetallic One-Dimensional (1D) Compounds Associated with Ammonium Cations, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11582–11593.
- [67] L. J. Zhang, X. C. Shen, H. Liang, 4,4-Bipyridinium bis(Oxalato- $K^2O^1, O^2$ ) cuprate(II): an Ion-Pair Complex, *Acta Cryst.* **2009**, E65, 1276–1277.
- [68] X. H. Li, Bis(dimethylammonium aquadioxalatocuprate(II) Monohydrate, *Acta Cryst.* **2005**, E61, m2327–m2328.

- [69] J. Wang, Y. Hou, Z. Fang, Catena-poly[[ $(1,10\text{-phenanthroline})\text{copper(II)}\text{-}\mu\text{-oxalato}$ ], *Acta Cryst.* **2010**, E66, m1229– m1239.
- [70] T. D. Keene, M. B. Hursthouse, D. J. Price, 1,4-Diazoniabicyclo[2,2,2]octane aquabis(oxalate- $\kappa^2\text{O,O'}$ )copper(II) Dihydrate, *Acta Cryst.* **2004**, E60, m378–m380.
- [71] J. Nenwa, E. D. Djomo, E. N. Nfor, P. L. Djonwouo, M. Mbarki, B. P. T. Fokwa, Two Novel Organic-Inorganic Hybrid Compounds with Straight and Zigzag Chain Alignments of Cu(II) Centers: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy, Thermal Analysis and Magnetism, *Polyhedron.* **2015**, 99, 26–33.
- [72] C. L. F. Dazem, B. N. Ndosiri, E. N. Nfor, R. Köferstein, P. Shankhari, B. P. T. Fokwa, J. Nenwa, Synthesis, Structures, Thermal and Magnetic Properties of Two Bis(oxalato)cuprate(II) Hybrid Salts Containing Pyridinium Derivative Cations, *J. Mol. Struct.* **2020**, 1203, 127399–127424.
- [73] S. K. Chattopadhyay, T. C. W. Mak, B. S. Luo, L. K. Thompson, A. Rana, S. Ghosh, Synthesis, Structural and Magnetic Studies of Imidazolium Bis(Oxalato)Cuprate(II) *Polyhedron.* **1995**, 14, 3661– 3667.
- [74] A. Gleizes, F. Maury, J. Galy, Crystal Structure and Magnetism of Sodium Bis(oxalato)cuprate(II) Dihydrate,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A Deductive Proposal for the Structure of Copper Oxalate,  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )<sup>1</sup>, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2074– 2078.
- [75] X. Zhou, Q. Chen, B. Liu, L. Li, T. Yang, W. Huang, Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Nine Coordination Polymers Based on Terphenyl-Tetracarboxylic Acid Ligands, *Dalton Trans.* **2016**, 46, 430– 444.
- [76] H. Oshio, U. Nagashima, Design of a Homonuclear Ferromagnetic Chain: Structures and Magnetic Properties of Oxalato-Bridged Copper(II) Complexes with One-Dimensional Structures, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3295– 3301.
- [77] W. Li, H.P. Jia, Z. F. Ju, J. Zhang, A Rare Ferromagnetic  $\mu_{1,1,2}$ -Oxalato-Bridged Cu(II) Complex, *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, 11, 591–594.
- [78] M.A. Viswamitra, Crystal Structure of Copper Ammonium Oxalate Dihydrate  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1408–1414.
- [79] G.M. Sheldrick, Crystal Structure Refinement with SHELXL, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.
- [80] G.M. Sheldrick, Crystal Structure Refinement with SHELXL, *Acta Cryst.* **2008**, C71, 112–122.

- [81] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [82] P. Westrip, *PublCIF: Software for Editing, Validating and Formatting Crystallograph Informations, File*, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *43*, 920–925.
- [83] D. N. Tran, Nouveaux Ligands Heterocycliques et leurs Complexes Métalliques: Etude des Propriétés Magnétiques, Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Formation Doctorale Chimie et Physico-chimie Moléculaires, Faculté des Sciences & Techniques de l'Université de Henri Poincaré, Nancy I, France. **2008**, 1–213.
- [84] M. Chavarne, A. Julien, G. J. Beaudouin, *Chimie Organique Expérimentale*, 2nd ed. Flammand, Belin, **1991**, 374-395.
- [85] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-Interscience, New York, **1970**, 244-247.
- [86] D. A. House, V. Mckee, Optically Active Cis-dianion(Tetraanion)Chromium(III) Complex: The Absolute Configuration of (-)-cis-(RRRR)-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]ClO<sub>4</sub>, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4237-4242.
- [87] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, Chapman hall, London, 4<sup>th</sup> Ed. (**1991**) 354 p.
- [88] L. Golic, N. Bulc, Structure of Guanidinium Tris(oxalato)chromate(III) Monohydrate, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 2065–2068.
- [89] Y. Thomas, B. Taravel, F. Fromage, P. Delorme, Etude des Produits de Décomposition Thermique de L'ion Guanidinium par Spectrometrie Infrarouge, *Mater. Chem.* **1980**, *5*, 117–123.
- [90] 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, Molecular Metals Based on BEDT-TTF Radical Cation Saltswith Magnetic Metal Oxalates as Counterions: b''-(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.
- [91] Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, USA (**1993**).
- [92] K. Muraleedharan, S. Kripa, Thermal Dehydration Kinetics of Potassium Bis(Oxalato) Cuprate(II) Dihydrate, *J. Anal. Appl. Pyrolis.* **2014**, *107*, 298–305.
- [93] K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, The Chemistry of The Metal Oxalato Complexes *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 213–246.

- [94] M. M. Belmonte, D. J. Price, Copper(II) Complexes with a Flexible Oxamato Ligand, *Transition Met. Chem.* **2010**, 35, 33–40.
- [95] J. Nenwa, P. L. Djonwouo, E. N. Nfor, M. M. Bélombé, E. Janneau, M. Mbarki, B. P. T. Fokwa, A Dimeric Copper(II) Complex of Oxalate and Oxamide Dioxime Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability, and Magnetic Properties, *Z. Naturforsch.* **2014**, 69b, 321–326.

# **Annexes**

**ANNEXE I: COMPOSE (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (1)**  
**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotrope ( $\text{Å}^2$ )**

	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cr1	0.250000	0.750000	0.500000	0.01653 (5)
O4	0.33932 (5)	0.52443 (7)	0.52683 (3)	0.02054 (10)
O1	0.19026 (6)	0.61351 (8)	0.40286 (4)	0.02515 (12)
O3	0.38846 (6)	0.26101 (7)	0.46898 (4)	0.02349 (11)
O5	0.09789 (6)	0.67855 (10)	0.56033 (4)	0.03070 (13)
O2	0.22053 (7)	0.35239 (9)	0.33891 (4)	0.03302 (15)
O6	0.12251 (8)	0.45594 (10)	0.68681 (4)	0.03241 (14)
N1	0.44404 (10)	0.59673 (13)	0.68859 (5)	0.03793 (19)
N2	0.500000	0.32958 (17)	0.750000	0.0415 (3)
C2	0.33223 (6)	0.40521 (9)	0.46941 (4)	0.01707 (11)
C1	0.24044 (7)	0.45747 (10)	0.39646 (4)	0.01997 (12)
C3	0.500000	0.50839 (15)	0.750000	0.02148 (17)
H1A	0.4424 (17)	0.718 (3)	0.6892 (11)	0.050 (5)*
H2	0.463 (2)	0.270 (2)	0.7151 (12)	0.061 (6)*
H5A	0.1023 (15)	0.598 (2)	0.5969 (10)	0.047 (4)*
H5B	0.0314 (19)	0.693 (3)	0.5380 (12)	0.060 (5)*
H6A	0.1608 (16)	0.379 (3)	0.6754 (11)	0.052 (5)*
H1B	0.4141 (16)	0.539 (2)	0.6454 (11)	0.052 (4)*
H6B	0.1571 (16)	0.503 (3)	0.7250 (12)	0.054 (5)*

*Paramètres de déplacement anisotrope (Å<sup>2</sup>)*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cr1	0.02022 (8)	0.01405 (7)	0.01483 (7)	0.00155 (4)	-0.00620 (5)	-0.00006 (4)
O4	0.0263 (2)	0.0169 (2)	0.0178 (2)	0.00271 (17)	-0.00886 (17)	-0.00059 (16)
O1	0.0319 (3)	0.0207 (2)	0.0217 (2)	0.00649 (19)	-0.0134 (2)	-0.00357 (18)
O3	0.0231 (2)	0.0192 (2)	0.0278 (3)	0.00480 (17)	-0.0040 (2)	-0.00078 (18)
O5	0.0238 (3)	0.0369 (3)	0.0312 (3)	0.0006 (2)	-0.0024 (2)	0.0129 (3)
O2	0.0418 (3)	0.0300 (3)	0.0261 (3)	0.0089 (3)	-0.0150 (2)	-0.0119 (2)
O6	0.0428 (4)	0.0286 (3)	0.0256 (3)	0.0060 (3)	-0.0019 (3)	-0.0025 (2)
N1	0.0546 (5)	0.0340 (4)	0.0237 (3)	0.0066 (4)	-0.0176 (3)	0.0039 (3)
N2	0.0620 (8)	0.0239 (5)	0.0373 (6)	0.000	-0.0184 (6)	0.000
C2	0.0172 (2)	0.0166 (2)	0.0172 (2)	-0.00041 (19)	-0.00310 (19)	0.00078 (19)
C1	0.0222 (3)	0.0196 (3)	0.0176 (3)	0.0015 (2)	-0.0059 (2)	-0.0019 (2)
C3	0.0245 (4)	0.0241 (4)	0.0154 (4)	0.000	-0.0049 (3)	0.000

## checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) kam04b\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

### Datablock: kam04b\_0m

---

Bond precision:    C-C = 0.0009 Å                      Wavelength=0.71073

Cell:                      a=10.5692 (5)              b=7.4174 (4)              c=16.2592 (8)  
                                    alpha=90                      beta=92.076 (2)              gamma=90

Temperature:              296 K

	Calculated	Reported
Volume	1273.82 (11)	1273.82 (11)
Space group	C 2/c	C 1 2/c 1
Hall group	-C 2yc	-C 2yc
Moiety formula	C4 H4 Cr O10, C H6 N3, 2(H2 O)	C4 H4 Cr O10, C H6 N3, 2(H2 O)
Sum formula	C5 H14 Cr N3 O12	C5 H14 Cr N3 O12
Mr	360.19	360.19
Dx,g cm-3	1.878	1.878
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.972	0.972
F000	740.0	740.0
F000'	741.80	
h,k,lmax	17,12,27	17,12,27
Nref	3090	3084
Tmin,Tmax	0.811,0.848	0.690,0.747
Tmin'	0.733	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.690 Tmax=0.747  
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.998                      Theta(max)= 36.275

R(reflections)= 0.0231( 2796)              wR2(reflections)= 0.0672( 3084)

S = 1.084                      Npar= 127

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format  
**test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level.**  
Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

● **Alert level C**

PLAT244_ALERT_4_C	Low	Solvent Ueq as Compared to Neighbors of		C3	Check
PLAT250_ALERT_2_C	Large	U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor ....		2.2	Note
PLAT417_ALERT_2_C	Short	Inter D-H..H-D	H5A ..H6A .	2.14	Ang.
			x,y,z =	1_555	Check
PLAT911_ALERT_3_C	Missing	FCF Refl Between Thmin & STh/L=	0.600	2	Report

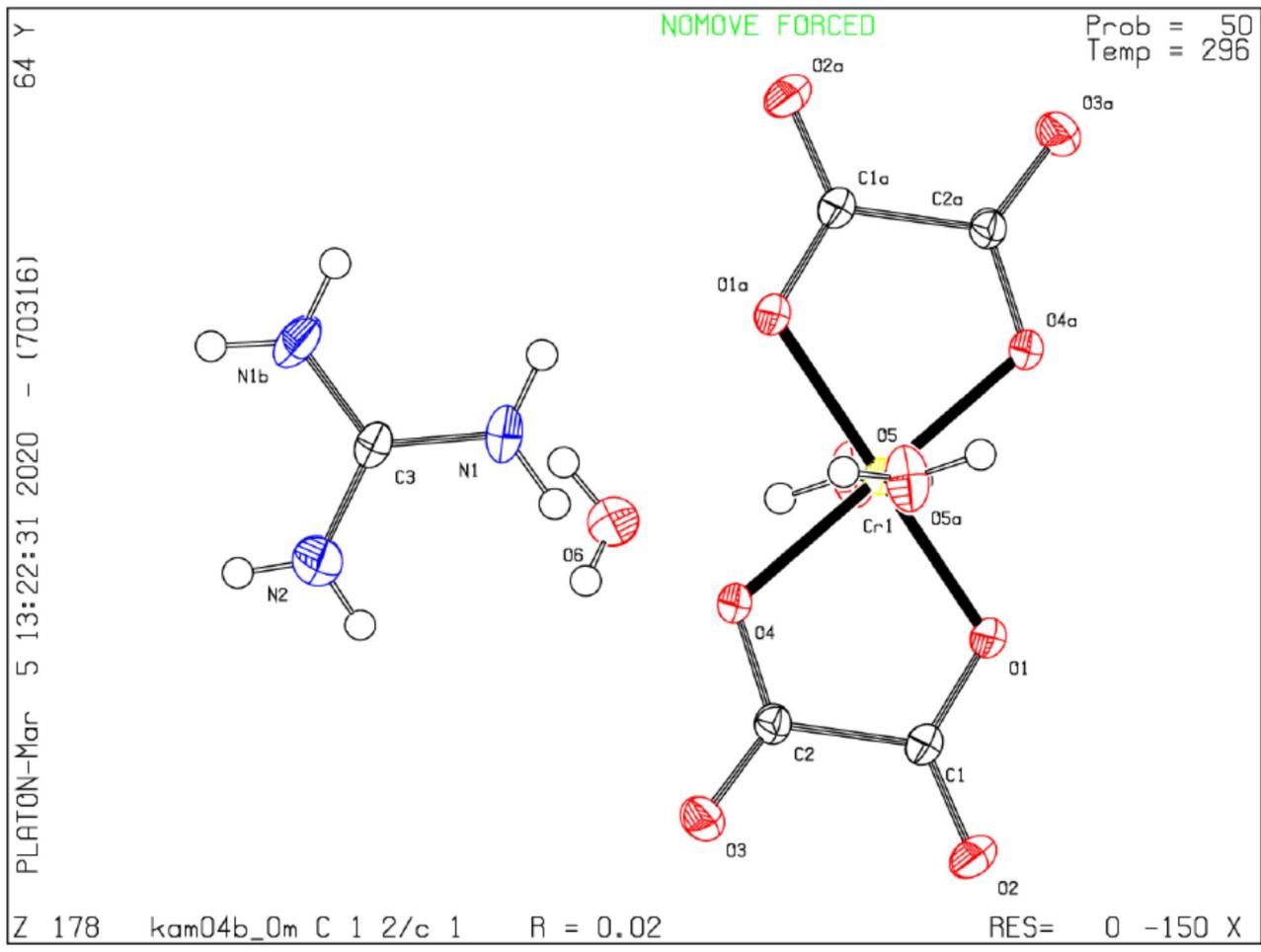
---

● **Alert level G**

PLAT232_ALERT_2_G	Hirshfeld	Test Diff (M-X)	Cr1 --O1 .	11.5	s.u.
PLAT232_ALERT_2_G	Hirshfeld	Test Diff (M-X)	Cr1 --O4 .	11.5	s.u.
PLAT432_ALERT_2_G	Short	Inter X...Y Contact	O3 ..C2	2.85	Ang.
			1/2-x,1/2-y,1-z =	7_556	Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short	Inter X...Y Contact	C2 ..C2	3.07	Ang.
			1/2-x,1/2-y,1-z =	7_556	Check
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative	Bond Valency for Cr1	(III) .	3.09	Info
PLAT912_ALERT_4_G	Missing	# of FCF Reflections Above STh/L=	0.600	4	Note
PLAT933_ALERT_2_G	Number	of OMIT Records in Embedded .res File ...		2	Note
PLAT955_ALERT_1_G	Reported	(CIF) and Actual (FCF) Lmax Differ by .		1	Units
PLAT978_ALERT_2_G	Number	C-C Bonds with Positive Residual Density.		1	Info

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
4 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
9 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
8 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
1 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
2 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
1 ALERT type 5 Informative message, check



**ANNEXE II: COMPOSE (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2)*****Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotrope ( $\text{Å}^2$ )***

Atome	X	y	z	U(eq)
Cu1	0	0	5000	10.02(9)
O11	-416(3)	296.5(10)	3717.1(8)	11.1(2)
C11	1773(4)	1249.2(14)	3610.2(11)	9.8(3)
O12	3734(3)	1445.6(11)	5239.4(8)	13.2(2)
C12	4044(4)	1992.0(15)	4526.9(11)	10.6(3)
O14	2258(3)	1605.0(11)	2858.9(8)	12.3(2)
O13	6000(3)	2994.6(11)	4529.8(8)	14.7(2)
C31	888(4)	4779.2(16)	6401.8(12)	13.7(3)
C32	-845(4)	3830.5(15)	6776.4(11)	11.8(3)
C33	-1050(4)	4026.9(14)	7770.1(11)	10.1(3)
C34	584(4)	5243.1(15)	8325.3(11)	12.1(3)
C35	2259(4)	6152.0(15)	7898.3(12)	13.4(3)
C36	-4444(4)	1880.3(15)	7583.8(12)	13.4(3)
N31	2411(4)	5917.9(13)	6956.1(10)	13.6(3)
C37	-2663(4)	3286.4(16)	9191.6(11)	14.8(3)
N32	-2706(4)	3112.6(13)	8169.4(9)	11.1(3)
O21	299(3)	-81.6(12)	8786.8(8)	15.4(2)
O22	-2738(3)	-1457.8(12)	9536.0(9)	18.9(3)
C21	-785(4)	-482.7(15)	9533.3(11)	11.6(3)

***Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{Å}^2$ )***

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu1	12.44(14)	8.59(13)	8.43(14)	3.01(10)	0.05(9)	-4.52(9)
O11	12.7(5)	9.0(5)	10.9(5)	2.7(4)	0.4(4)	-3.4(4)
C11	10.3(7)	8.1(6)	11.0(7)	2.2(5)	1.4(5)	0.7(5)
O12	16.5(5)	12.6(5)	9.7(5)	4.5(4)	-0.7(4)	-6.1(4)
C12	11.5(7)	9.8(7)	10.4(7)	1.7(6)	2.3(5)	0.2(5)
O14	15.7(5)	11.9(5)	9.4(5)	4.1(4)	0.7(4)	-2.7(4)
O13	18.9(6)	11.7(5)	12.4(6)	3.8(4)	-0.1(4)	-6.7(4)
C31	15.0(7)	15.0(7)	12.2(8)	4.7(6)	1.8(6)	1.8(6)
C32	12.3(7)	10.5(7)	12.0(8)	2.1(6)	0.4(5)	-1.0(5)
C33	8.1(6)	9.9(7)	12.5(7)	3.3(6)	1.0(5)	-0.7(5)
C34	12.9(7)	11.3(7)	11.5(7)	1.9(6)	0.1(5)	-1.0(5)
C35	11.4(7)	10.2(7)	17.7(8)	2.3(6)	-0.2(6)	-0.9(5)

## checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) jn007trmo\_2

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

### Datablock: jn007trmo\_2

---

Bond precision:    C-C = 0.0020 Å                      Wavelength=0.71073

Cell:                      a=3.7136(1)                      b=10.5250(4)                      c=14.4647(5)  
                                    alpha=102.112(3)                      beta=93.060(3)                      gamma=95.185(3)  
Temperature:    100 K

	Calculated	Reported
Volume	548.99(3)	548.99(3)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C4 Cu O8, 2(C7 H11 N2), 2(C H O2)	C4 Cu O8, 2(C7 H11 N2), C2 H2 O4
Sum formula	C20 H24 Cu N4 O12	C20 H24 Cu N4 O12
Mr	575.98	575.97
Dx, g cm-3	1.742	1.736
Z	1	1
Mu (mm-1)	1.073	1.074
F000	297.0	297.0
F000'	297.48	
h,k,lmax	5,14,19	5,14,19
Nref	2899	2627
Tmin,Tmax	0.863,0.906	0.668,1.000
Tmin'	0.598	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.668 Tmax=1.000  
AbsCorr = GAUSSIAN

Data completeness= 0.906                      Theta(max)= 28.992

R(reflections)= 0.0267( 2492)                      wR2(reflections)= 0.0685( 2627)

S = 1.103                      Npar= 175

● **Alert level C**

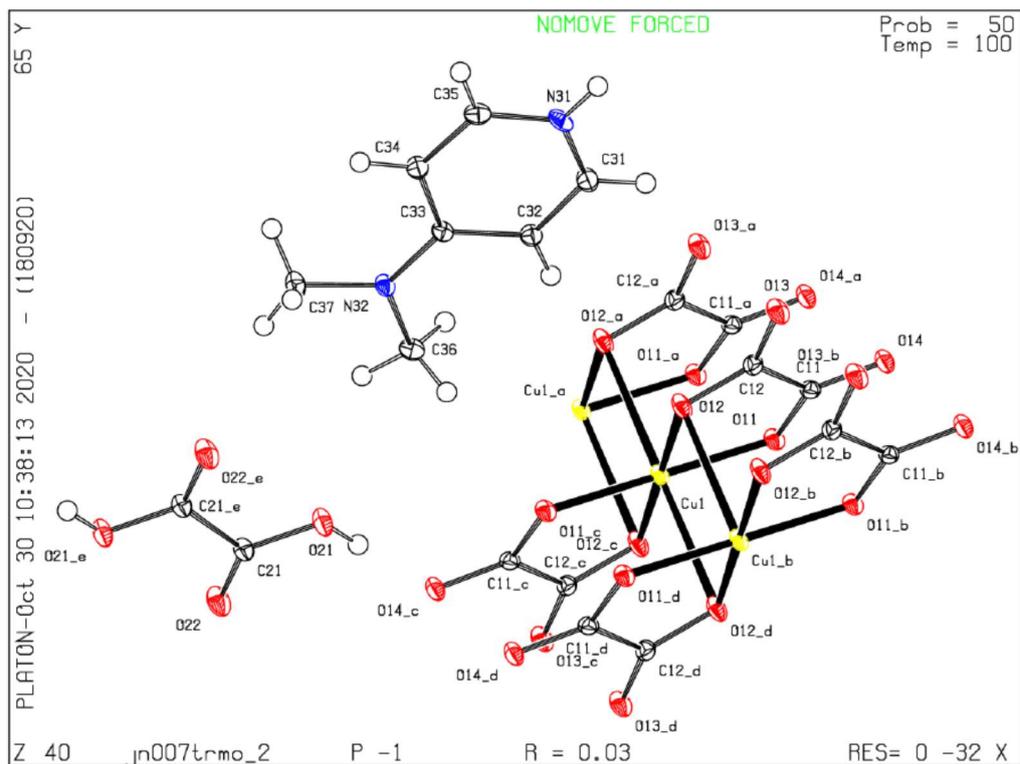
PLAT250\_ALERT\_2\_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor .... 2.5 Note

● **Alert level G**

PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 1 Info  
PLAT007\_ALERT\_5\_G Number of Unrefined Donor-H Atoms ..... 1 Report  
PLAT042\_ALERT\_1\_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check  
PLAT154\_ALERT\_1\_G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal ..(Note) 0.003 Degree  
PLAT232\_ALERT\_2\_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Cu1 --O11 . 5.6 s.u.  
PLAT910\_ALERT\_3\_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 3 Note  
PLAT912\_ALERT\_4\_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 268 Note  
PLAT933\_ALERT\_2\_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ... 1 Note  
PLAT941\_ALERT\_3\_G Average HKL Measurement Multiplicity ..... 4.5 Low  
PLAT978\_ALERT\_2\_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 4 Info

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
1 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
10 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
4 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
2 ALERT type 5 Informative message, check



**ANNEXE III: COMPOSE (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3)**  
**Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotrope ( $\text{Å}^2$ )**

Atome X	y	z	U(eq)	
Cu1	0	-5000	0	11.49 (8)
O11	1577.8 (17)	-3047.2 (12)	370.3 (11)	12.6 (2)
C11	1238 (2)	-2998.5 (16)	-850.7 (16)	11.0 (3)
O12	-881.0 (17)	-5527.8 (12)	-2133.5 (11)	14.0 (2)
C12	-244 (2)	-4446.2 (16)	-2322.0 (16)	11.4 (3)
O13	-690.0 (18)	-4465.9 (12)	-3559.5 (12)	15.4 (2)
O14	2003.7 (18)	-1904.0 (12)	-948.7 (12)	14.7 (2)
O15	-3100.6 (19)	-4064.7 (14)	25.0 (14)	21.3 (2)
O21	4480.2 (18)	361.2 (12)	1707.8 (12)	15.9 (2)
C21	4128 (2)	1628.3 (17)	1714.4 (16)	13.3 (3)
O22	2763.9 (19)	1720.6 (13)	721.6 (13)	21.5 (3)
C22	5598 (2)	3110.0 (17)	3123.5 (16)	13.2 (3)
O23	5496 (2)	4299.7 (13)	3117.2 (13)	22.5 (3)
O24	6834.6 (18)	2924.1 (12)	4226.8 (12)	15.4 (2)
N31	577 (2)	1373.3 (15)	3415.6 (14)	15.7 (3)
C31	1909 (2)	2337.7 (17)	4844.0 (17)	14.8 (3)
N32	4391 (2)	2769.1 (16)	7245.4 (15)	19.8 (3)
C32	3063 (2)	1773.8 (18)	5761.2 (17)	13.9 (3)
C33	2731 (2)	185.2 (18)	5144.7 (18)	14.9 (3)
C34	1355 (3)	-759.7 (18)	3664.7 (18)	17.1 (3)
C35	274 (3)	-143.2 (19)	2787.9 (17)	18.0 (3)

*Paramètres de déplacement anisotrope (Å<sup>2</sup>)*

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu1	15.96(13)	8.63(13)	6.18(12)	3.61(10)	-0.10(9)	-1.07(9)
O11	15.9(5)	10.5(5)	7.9(5)	4.4(4)	0.7(4)	-0.3(4)
C11	12.3(6)	9.0(6)	8.6(6)	3.4(5)	1.5(5)	1.4(5)
O12	19.5(5)	9.8(5)	8.5(5)	4.2(4)	0.8(4)	-1.7(4)
C12	12.5(6)	9.5(6)	8.9(6)	3.6(5)	1.3(5)	1.4(5)
O13	20.6(5)	13.4(5)	7.9(5)	5.3(4)	0.2(4)	-1.9(4)
O14	19.8(5)	10.6(5)	10.3(5)	4.7(4)	2.6(4)	-2.0(4)
O15	26.2(6)	20.5(6)	21.7(6)	13.2(5)	9.1(5)	8.2(5)
O21	19.9(5)	9.4(5)	11.0(5)	3.5(4)	-0.8(4)	-1.4(4)
C21	14.8(7)	11.4(7)	9.9(6)	3.4(6)	2.6(5)	0.2(5)
O22	22.7(6)	15.2(5)	14.8(5)	5.9(5)	-5.5(4)	0.8(4)
C22	13.6(7)	11.2(7)	9.7(6)	3.0(5)	1.5(5)	0.3(5)
O23	25.9(6)	12.1(5)	19.0(6)	6.7(5)	-3.4(5)	1.1(5)
O24	18.3(5)	11.5(5)	9.0(5)	3.5(4)	-1.8(4)	-1.0(4)
N31	15.9(6)	19.8(7)	12.6(6)	9.6(5)	3.9(5)	4.6(5)
C31	16.7(7)	13.2(7)	13.7(7)	7.1(6)	3.8(6)	1.8(5)
N32	17.1(6)	19.6(7)	15.3(6)	7.7(6)	-1.3(5)	-1.3(5)
C32	11.7(6)	17.1(7)	12.1(7)	7.5(6)	3.2(5)	1.6(5)
C33	14.2(7)	17.6(7)	18.2(7)	11.5(6)	7.9(6)	5.9(6)
C34	20.1(7)	12.4(7)	18.1(7)	4.6(6)	10.5(6)	3.6(6)
C35	17.0(7)	19.6(8)	10.9(7)	3.4(6)	3.7(6)	0.4(6)

## checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) jn006trmo

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

### Datablock: jn006trmo

---

Bond precision: C-C = 0.0023 A

Wavelength=0.71073

Cell:                    a=6.6844(3)                    b=10.0551(5)                    c=10.5537(5)  
                          alpha=116.676(6)                beta=107.507(5)                gamma=93.053(4)  
Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	589.53(7)	589.53(6)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C4 H4 Cu O10, 2(C5 H7 N2), 2(C2 H2 O4)	C4 H4 Cu O10, 2(C2 H2 O4), 2(C5 H7 N2)
Sum formula	C18 H22 Cu N4 O18	C18 H22 Cu N4 O18
Mr	645.95	645.93
Dx, g cm-3	1.819	0.000
Z	1	1
Mu (mm-1)	1.029	1.029
F000	331.0	331.0
F000'	331.54	
h,k,lmax	9,13,14	8,13,14
Nref	3224	2873
Tmin,Tmax	0.812,0.887	0.365,1.000
Tmin'	0.716	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.365 Tmax=1.000  
AbsCorr = GAUSSIAN

Data completeness= 0.891

Theta(max)= 29.323

R(reflections)= 0.0268( 2752)

wR2(reflections)= 0.0695( 2873)

S = 1.057

Npar= 191

---

● **Alert level C**

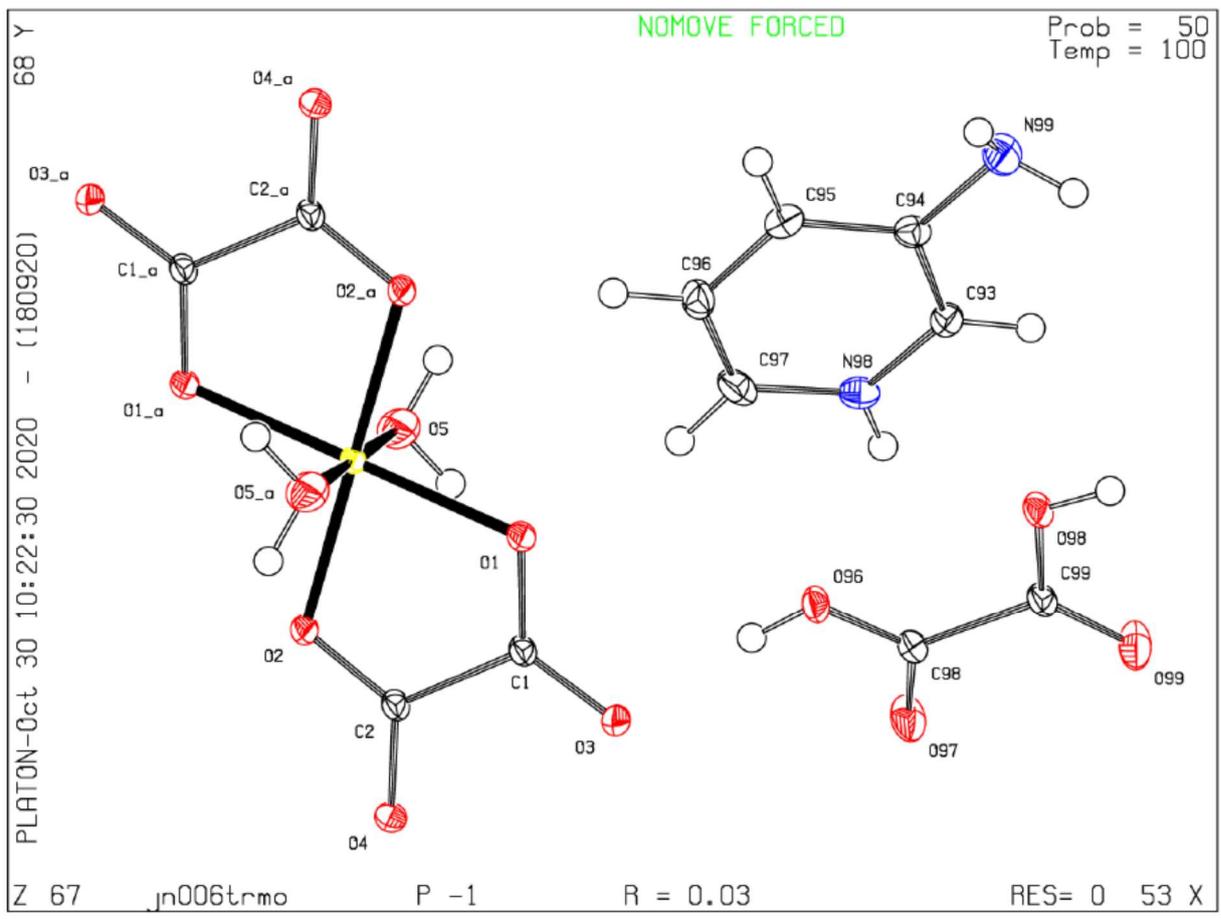
PLAT250_ALERT_2_C	Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor ....	2.2	Note
PLAT250_ALERT_2_C	Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor ....	3.0	Note
PLAT790_ALERT_4_C	Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # C4 H4 Cu O10	1	Note

---

● **Alert level G**

PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms .....	7	Report
PLAT042_ALERT_1_G	Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ		Please Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O3 ..C98	2.97	Ang.
	1-x,-y,-z =	2_655	Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact C95 ..C95	3.16	Ang.
	1-x,-y,1-z =	2_656	Check
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for Cu1 (II) .	2.18	Info
PLAT910_ALERT_3_G	Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	3	Note
PLAT912_ALERT_4_G	Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	326	Note
PLAT941_ALERT_3_G	Average HKL Measurement Multiplicity .....	4.5	Low
PLAT978_ALERT_2_G	Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	5	Info

- 
- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
3 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
9 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected
- 1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
2 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
2 ALERT type 5 Informative message, check
-



**Publications issues de la  
thèse (02)**

**Publication N° 1**

Idelle Nono Kamga, Augustin Nkwento Nana, Bridget Ndoye Ndosiri, Frédéric Capet, Michel Foulon and Justin Nenwa\*

# The guanidinium *t*-diaqua-bis(oxalato)chromate(III) dihydrate complex: synthesis, crystal structure, EPR spectroscopy and magnetic properties

<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0006>

Received January 19, 2021; accepted February 11, 2021;

published online March 22, 2021

**Abstract:** A new salt  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  = guanidinium cation) has been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction, FT-IR and UV-Vis spectroscopies, elemental and thermogravimetric analyses. In the crystal structure of **1**, the chromate(III) ion lies on an inversion center in the form of an elongated octahedron. The coordination sphere consists of four oxygen atoms of two chelating oxalato ligands in the equatorial plane and two axial oxygen atoms of water ligands. The structural feature of focal interest in the structure of **1** is the formation of pillars of  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  complex anions and  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  guanidinium cations, with the next-neighbor cations rotated by an angle of  $60^\circ$  relative to each other. O–H...O and N–H...O hydrogen bonds play an important role in the construction of the three-dimensional network. The electron paramagnetic resonance (EPR) and magnetic properties of **1** have also been investigated.

**Keywords:** chromium(III) oxalate complex; crystal structure; EPR; guanidinium cation; magnetism.

## 1 Introduction

Organic–inorganic hybrid salts (OIHSs) represent an emerging class of crystalline materials formed by the

\*Corresponding author: Justin Nenwa, Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, P. O. Box 812, Yaounde, Cameroon, E-mail: jnenwa@yahoo.fr

**Idelle Nono Kamga, Augustin Nkwento Nana and Bridget Ndoye Ndosiri**, Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, P. O. Box 812, Yaounde, Cameroon

**Frédéric Capet**, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, Université Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

**Michel Foulon**, Département de Physique, Université de Lille, F-59650 Lille, Villeneuve d'Ascq, France

self-assembly of organic cations and inorganic counterparts. In contrast to classical salts with rigid entities held together solely by electrostatic interactions, the flexibility offered by both the cationic and anionic entities provides to the family of OIHSs an opportunity to form unpredictable and interesting structures thanks to non-covalent interactions such as hydrogen bonding,  $\pi$ – $\pi$  and/or van der Waals interactions [1–3]. Interest in OIHSs has been growing continuously over several decades owing to their fascinating structural architectures as well as their potential applications in catalysis [4], electronic and spintronic devices [5, 6], magnetism [7–9], and metallic conductivity [10]. Transition metal complexes provide useful anionic building blocks for the construction of OIHSs. In this context, the bis-oxalato complexes  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , are extremely versatile building units for the synthesis of OIHSs, leading to two possible configurations: one, less common in the literature, in which the two  $\text{H}_2\text{O}$  ligands are *cis* to the equatorial plane formed by two chelating oxalato ligands [11–13] and another one, most common in the literature, in which the two  $\text{H}_2\text{O}$  ligands are *trans* to the equatorial plane [14–22]. Although several OIHSs of general formula  $\text{A}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^+$  = iminium cations) have been explored to date, emphasis has been set on their structural aspects [11–22] and less attention has been paid to their magnetic properties as yet [21]. Taking this into account, in this contribution, we report the synthesis and characterization of a new Cr(III) hybrid salt  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  = guanidinium cation). The thermal stability, electron paramagnetic resonance (EPR) and magnetic properties of **1** have also been examined.

## 2 Results and discussion

The reaction of guanidinium carbonate with oxalic acid and chromium(III) chloride hexahydrate in a molar ratio of 0.5:2:1 in water produced red prismatic crystals of salt **1**

with 85% yield. Salt **1** is air-stable and does not melt below 300 °C.

## 2.1 IR and UV–Vis spectra of salt **1**

The IR spectrum of **1** between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  is shown in Figure S1 (Supplementary Material, available online). The broad absorption bands around 3434 and 3286  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to  $\nu(\text{N-H})$  and  $\nu(\text{O-H})$ , respectively. The band centered at 1659  $\text{cm}^{-1}$  is due to  $\nu(\text{C=O})$ , and the bands centered at 1393 and 1267  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to  $\nu(\text{C-O})$  [23]. The bands centered at 900 and 814  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu\text{C-C}$ . The sharp bands observed at 480 and 408  $\text{cm}^{-1}$  are due to Cr–O vibrations [24].

The UV–Vis spectrum of **1** is shown in Figure S2 (Supplementary Material). It exhibits two bands in the visible region, one at 415 nm and the other at 561 nm due to  $d-d$  transitions,  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  and  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ , respectively. These results are in accordance with reported values [21, 25–27].

## 2.2 Description of the crystal and molecular structure of salt **1**

Single-crystal X-ray structural analysis has shown that crystals of compound **1** belong to the monoclinic system with the space group  $C2/c$  and  $Z = 4$  (Table 1). As highlighted in Figure 1a, the structure of **1** consists of one *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III)  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  complex anion, one  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  guanidinium cation compensating the charge of the anion, and two uncoordinated water molecules. In the anionic complex, the six-coordinated Cr<sup>III</sup> ion lies on a crystallographic inversion center and the coordination sphere involves four O atoms from two chelating oxalate dianions [Cr–O1, 1.9611(6) Å, Cr–O1<sup>i</sup>, 1.9611(6) Å, Cr–O4, 1.9624(5) Å, Cr–O4<sup>i</sup>, 1.9624(5) Å] and two O atoms of *trans*-related water molecules [Cr–O5, 1.9854(7) Å, Cr–O5<sup>i</sup>, 1.9854(7) Å]. The Cr–O<sub>water</sub> distance [1.9854(7) Å] is longer than those of the Cr–O<sub>oxalate</sub> bonds (Table 2). These parameters indicate a slightly elongated octahedron around the Cr<sup>III</sup> ion. These bond lengths are comparable with the values reported for salts containing the  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  complex anion in *trans* configuration [14–16, 21, 22]. It is worth noting that the imidazolium salt  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [22] and the present guanidinium salt  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  are isotopic and they exhibit very similar basic structures except for the distinction of cationic

entities. In both salts, each complete cation is generated by a crystallographic twofold rotation axis, with a carbon atom lying on the rotation axis. The bond lengths [C3–N1 1.3166(9) Å, C3–N1<sup>ii</sup> 1.3166(9) Å, C3–N2 1.3263(17) Å] and angles [N2–C3–N1 119.85(6)°, N2–C3–N1<sup>ii</sup> 119.85(6)°, N1–C3–N1<sup>ii</sup> 120.30(12)°] (symmetry code: (ii)  $-x + 1, y, -z + 3/2$ ) in the  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  guanidinium cation show no significant difference from those observed in other guanidinium salts [28–30].

The structural feature of focal interest in **1** is the formation of pillars of  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  complex anions and  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  guanidinium cations, with the next-neighbor cations rotated by an angle of 60° relative to each other (Figure 1b). The intermetallic Cr...Cr distances vary in the range of 6.4561(2)–9.8555(4) Å. The 3D supramolecular architecture of **1** (Figure 2, Table 3) is stabilized through a network of intermolecular hydrogen bonding interactions: N–H...O [2.867(10)–3.017(9) Å] hydrogen bonds linking guanidinium cations and  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

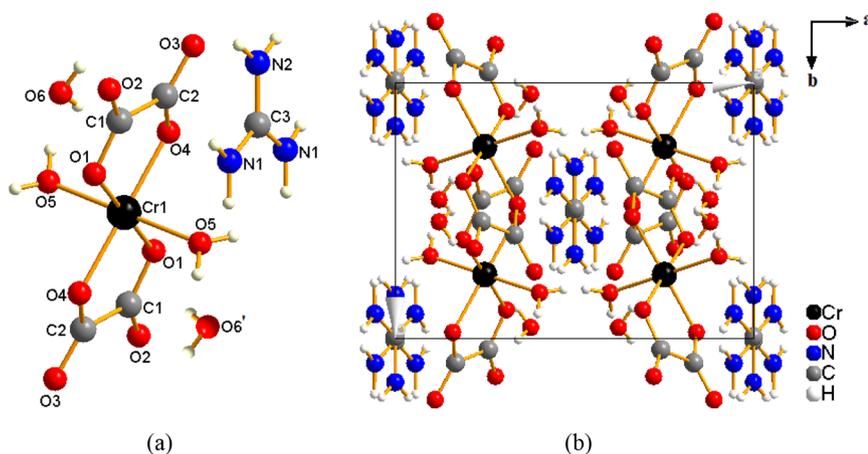
**Table 1:** Crystal data and numbers pertinent to data collection and structure refinement of **1**.

Compound	<b>1</b>
Empirical formula	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{CrN}_3\text{O}_{12}$
Formula weight	360.19
$T$ , K	296
$\lambda$ , Å	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$ (#15)
$a$ , Å	10.5692(5)
$b$ , Å	7.4174(4)
$c$ , Å	16.2592(8)
$\beta$ , deg	92.076(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1273.82(11)
$Z$	4
$D_{\text{calcd}}$ , $\text{g cm}^{-3}$	1.878
$\mu$ , $\text{mm}^{-1}$	1.0
$F(000)$ , $e$	740
Crystal size, $\text{mm}^3$	$0.32 \times 0.18 \times 0.17$
$\theta$ range data collection, deg	2.5–36.2
Index ranges $hkl$	$\pm 17, \pm 12, \pm 27$
Total reflections	47,107
Unique reflections/ $R_{\text{int}}$	3084/0.029
Refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
Data/refined parameters	3084/127
$R_1/wR_2$ <sup>a,b</sup> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.023/0.067
$R_1/wR_2$ <sup>a,b</sup> (all data)	0.026/0.101
$A/B$ (weight $w$ ) <sup>b</sup>	0.0352/0.493
Goodness-of-fit <sup>c</sup> (GoF) on $F^2$	1.08
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $e \text{ \AA}^{-3}$	0.38/–0.43

$${}^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; {}^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2},$$

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}, \text{ where } P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3;$$

$${}^c \text{GoF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}.$$



**Figure 1:** (a) Constitutive entities of **1** with atom numbering scheme. (b) Packing diagram of **1** highlighting pillars of the  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  complex anions and guanidinium  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  cations, with the next-neighbor cations rotated by an angle of  $60^\circ$  relative to each other.

**Table 2:** Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg) for compound **1**.<sup>a</sup>

<b>Cr1–O4</b>	<b>1.9624(5)</b>	<b>O1<sup>i</sup>–Cr1–O1</b>	<b>180</b>
Cr1–O4 <sup>i</sup>	1.9624(5)	O4 <sup>i</sup> –Cr1–O4	180
Cr1–O1	1.9611(6)	O5–Cr1–O5 <sup>i</sup>	180
Cr1–O1 <sup>i</sup>	1.9611(6)	O1–Cr1–O5	90.99(3)
Cr1–O5 <sup>i</sup>	1.9854(7)	O1–Cr1–O4	82.94(2)
Cr1–O5	1.9854(7)	O4–Cr1–O5	93.11(3)

<sup>a</sup>Symmetry code: (i)  $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$ .

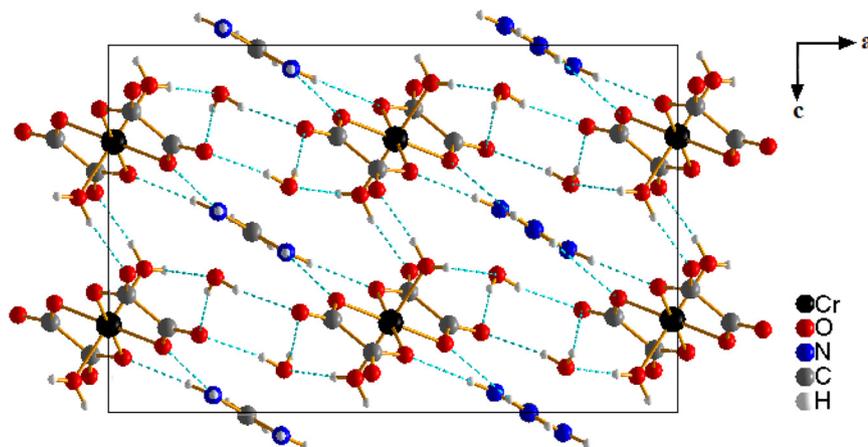
complex anions and  $\text{O–H}\cdots\text{O}$  [2.643(10)  $\text{\AA}$ ] hydrogen bonds linking coordinated water molecules and crystallization water molecules.

### 2.3 PXRD and thermogravimetric analysis of salt **1**

The phase purity of **1** can be proven by powder X-ray diffraction (PXRD) analysis. As shown in Figure S3

(Supplementary Material), the PXRD pattern of the bulk sample is in good agreement with the pattern simulated from the single-crystal data.

Results of the thermal analyses (Thermogravimetric analysis, TGA and Differential scanning calorimetry, DSC) of a powder sample of **1** is depicted in Figure 3. The TGA curve shows three main decomposition steps. In the range of  $100\text{--}140^\circ\text{C}$ , a first weight loss of 10.1%, associated with an endothermic effect, corresponds to the release of two water molecules of crystallization (calcd. 10.0%) to give the anhydrous derivative  $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . In the range of  $200\text{--}240^\circ\text{C}$ , a second weight loss of 11.7%, associated with an endothermic effect, is ascribed to the decomposition of the guanidinium cation (calcd. 11.7%), leading to the release of  $\text{CH}_2\text{N}_2$  [31] and formation of the intermediate  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . In the range of  $340\text{--}360^\circ\text{C}$ , the latter intermediate undergoes a weight loss of 66.2% associated with an exothermic effect, leading to the decomposition of the framework (calcd. 66.1%) and formation of a dark-green residue which has been proven to be  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

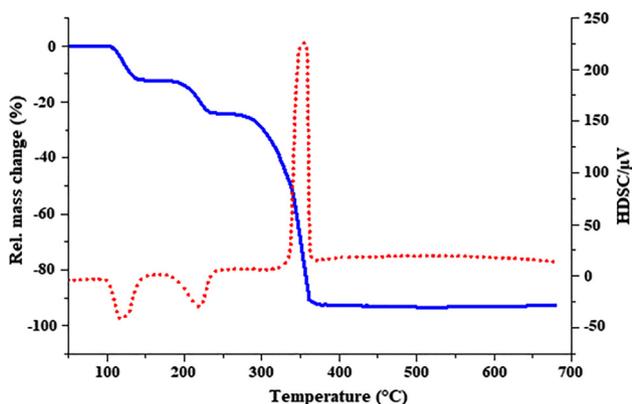
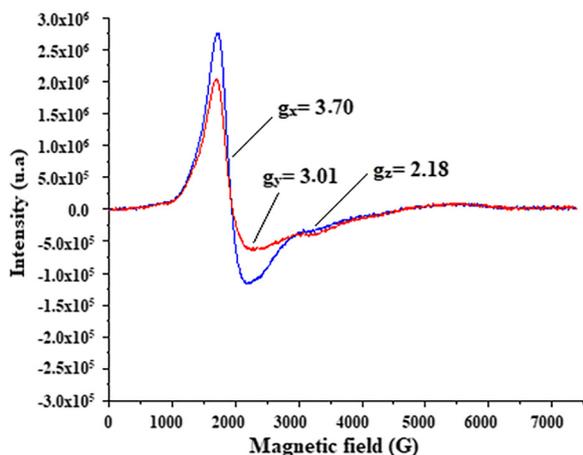


**Figure 2:** View of the three-dimensional supramolecular structure of **1**. The dashed lines show hydrogen bonding interactions.

**Table 3:** Hydrogen bonding interactions (Å, deg) for compound **1**.<sup>a</sup>

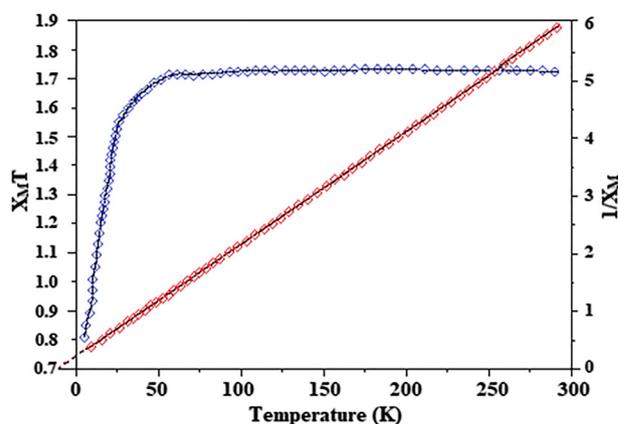
D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H1A...O1 <sup>i</sup>	0.897(19)	2.371(19)	2.948(10)	122.2(15)
N2–H2...O2 <sup>iv</sup>	0.812(19)	2.280(2)	3.017(9)	150(2)
O5–H5A...O6	0.843(17)	1.809(17)	2.642(10)	170.0(17)
O5–H5B...O3 <sup>v</sup>	0.79(2)	1.920(2)	2.691(9)	168(2)
O6–H6A...O3 <sup>iv</sup>	0.729(18)	2.601(18)	2.999(10)	116.6(16)
O6–H6A...O2 <sup>iv</sup>	0.729(18)	2.142(19)	2.865(10)	171.4(19)
N1–H1B...O4	0.873(19)	2.060(19)	2.867(10)	153.4(17)
O6–H6B...O2 <sup>vi</sup>	0.792(19)	2.221(19)	3.004(10)	170.1(17)

<sup>a</sup>Symmetry codes: (i)  $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$ ; (iv)  $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$ ; (v)  $x - 1/2, y + 1/2, z$ ; (vi)  $x, -y + 1, z + 1/2$ .

**Figure 3:** TGA (blue) and DSC (red) diagrams for **1**.**Figure 4:** Experimental (blue) and simulated (red) X-band EPR spectra for **1**.

## 2.4 EPR spectrum and magnetic properties

The experimental EPR spectrum of a powdered sample of **1** with the resulting parameters measured at room

**Figure 5:** Temperature dependences of  $X_M T$  and  $X_M^{-1}$  for **1**.

temperature (blue curve) and a simulated EPR spectrum (red curve) are displayed in Figure 4. The two spectra are practically superimposable. The anisotropy of the  $g$  parameters along the three principal axes are:  $g_x = 3.70$ ,  $g_y = 3.01$  and  $g_z = 2.18$ . The  $g$  anisotropy with three different Eigen values is in accordance with a distortion of the octahedral environment around the chromium(III) complex in **1** [32–34].

Magnetic susceptibilities of **1** were measured from 300 to 2 K in a magnetic field of 0.1 T. The temperature dependences of  $X_M T$  and  $X_M^{-1}$  ( $\chi_M$  is the molar magnetic susceptibility) are depicted in Figure 5.

At room temperature, the value of  $X_M T$  is ca.  $1.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  which is not far from the expected value ( $1.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) for magnetically isolated Cr(III) centers. Upon cooling, the product  $X_M T$  remains practically constant down to 50 K, then it decreases more and more rapidly reaching  $0.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K. The temperature dependence of  $X_M^{-1}$  above 50 K obeys the Curie–Weiss equation  $X_M^{-1} = (T - \theta)/C$  with the Curie–Weiss constants  $C = 4.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -10.07 \text{ K}$ . The negative value of  $\theta$  and the decrease of  $X_M T$  at lower temperatures may be attributed to the zero-field splitting (ZFS) effects associated with the axially elongated Cr(III) ion or to weak antiferromagnetic intermolecular interactions between the Cr(III) spin carriers or to both factors simultaneously [21, 35].

## 3 Conclusion

In summary, a new Cr(III) complex with oxalate ligands with guanidinium as counter cation has been synthesized and structurally and magnetically characterized. In the

Cr(III) complex, the Cr(III) ions are hexacoordinated by four O atoms of two chelating oxalato ligands and two coordinated water molecules in *trans* configuration. Thermal studies confirmed the presence of crystal water in **1**. The observed EPR spectrum is in accordance with the simulation and strongly supports the Cr(III) oxidation state in an octahedral environment. Temperature-dependent molar susceptibility measurements suggest the occurrence of weak antiferromagnetic interactions between the Cr(III) ions. This work not only enriches the family of bis(oxalato) metalate(III) hybrid salts involving iminium cations, but also may be a useful reference for designing other homologous materials with respect to their solid-state magnetic properties.

## 4 Experimental section

### 4.1 Materials and physical measurements

All chemicals were of analytical reagent grade and were used without further purification. Elemental analyses for C, H and N were carried out a Fisons-EA 1108 CHN analyzer. The infrared (IR) spectrum of compound **1** was recorded on a Perkin-Elmer 2000 FT-IR spectrometer using KBr pellets in the range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . The UV–Vis spectrum was obtained on a Bruker HACH DR 3900 spectrophotometer, in water, in the range 300–800 nm. X-ray powder measurements were performed at room temperature. Data were collected on a Bruker D8 Advance A25 diffractometer, in Bragg–Brentano geometry, using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The simulation from the single-crystal data was performed with the MERCURY software [36]. TGA was carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyzer. The powdered sample (20 mg) was heated from 25 to 700 °C with a rate of 10  $\text{K min}^{-1}$  in an air flow. The EPR spectrum was recorded using a Bruker ELEXYS E500 spectrometer operating at 9 GHz at room temperature. The spectrum was simulated with the program WINEPR SIMFONIA by Bruker [37]. Magnetic susceptibility data were performed on a Quantum Design MPMS-5XL SQUID magnetometer in the temperature range 2–300 K at an applied magnetic field of 0.1 T.

### 4.2 Synthesis of $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

A mixture of guanidinium carbonate  $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$  (90 mg; 0.5 mmol) and oxalic acid dihydrate  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (252 mg; 2 mmol) was added in small portions to a stirred green aqueous solution of chromium trichloride hexahydrate

$\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (266 mg; 1 mmol) at 70 °C. After 2 h of stirring in air under ambient conditions, the reaction mixture was gradually cooled to room temperature and filtered. The purple filtrate was allowed to evaporate in a hood at room temperature. Three weeks later, red prismatic crystals suitable for X-ray diffraction were isolated with a yield of 85% based on  $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$  – Elemental analysis calcd. for  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{CrN}_3\text{O}_{12}$  ( $M_r = 360.19$ ): C 16.67, H 3.92, N 11.67; found C 16.51, H 4.01, N 11.56%.

### 4.3 Crystallographic data collection and structure refinement

A suitable single crystal of dimensions  $0.32 \times 0.18 \times 0.17 \text{ mm}^3$  was selected for indexing, and the intensity data were recorded at 296 K on a Bruker APEX II CCD diffractometer equipped with a Mo Incoatec Micro-focus Source  $\text{I}\mu\text{S}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Using OLEX2 [38], the structure of **1** was solved with the program SHELXT [39] by using the intrinsic phasing solution method. The model was refined with SHELXL-2018/3 [40] using least-squares minimization. All nonhydrogen atoms were refined anisotropically and all H atoms linked to N and O atoms were located from the electron density difference map and refined freely. The crystallographic data and structure refinement details are summarized in Table 1, and selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

CCDC 2040246 contains supplementary crystallographic data for **1**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Center via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## 5 Supporting information

The IR and UV/Vis spectra, the experimental and simulated PXRD patterns of compound **1** are given as supplementary material available online (<https://doi.org/10.1515/zn-2021-0006>).

**Acknowledgements:** The authors thank Dr. Pascal Roussel (UCCS) and Dr. Hervé Vezin (LASIRE), (Research Directors at the CNRS), for their assistance with the PXRD and the magnetic measurements, respectively. Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, Région Hauts de France and FEDER are acknowledged for supporting and funding partially this work.

**Author contribution:** All the authors have accepted responsibility for the entire content of this submitted manuscript and approved submission.

**Research funding:** This study was funded by Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, Région Hauts de France and FEDER.

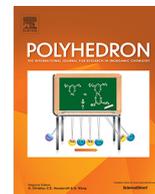
**Conflict of interest statement:** The authors declare no conflicts of interest regarding this article.

## References

- Gamble F. R., DiSalvo F. J., Klemm R. A., Geballe T. H. *Science* 1970, 168, 568–570.
- Reineke T. M., Eddaoudi M., Moler D., O'Keeffe M., Yaghi O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4843–4844.
- Zhang B., Zhang Y., Wang Z., Gao S., Guo Y., Liu F., Zhu D. *Cryst. Eng. Comm.* 2013, 15, 3529–3535.
- Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J. *Nature* 2003, 423, 705–714.
- Coronado E., Day P. *Chem. Rev.* 2004, 104, 5419–5448.
- Pedersen A. H., Julve M., Martínez-Lillo J., Cano J., Brechin E. K. *Dalton Trans.* 2017, 46, 16025–16033.
- Kahn O. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1985, 24, 834–850.
- Clemente-Leon M., Coronado E., Marti-Gastaldo C., Romero F. M. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 473–497.
- Zhang B., Zhang Y., Zhu D. *Dalton Trans.* 2012, 41, 8509–8511.
- Mitzi D. B., Wang S., Field C. A., Chess C. A., Guloy A. M. *Science* 1995, 267, 1473–1476.
- Chérif I., Abdelhak J., Zid M. F., Driss A. *Acta Crystallogr.* 2012, E68, m824–m825.
- Nenwa J., Befolo O., Gouet B., Mbarki M., Fokwa B. P. T. *Acta Crystallogr.* 2012, E68, m1434–m1441.
- Djomo E. D., Capet F., Nenwa J., Bélombé M. M., Foulon M. *Acta Crystallogr.* 2015, E71, 934–936.
- Bélombé M. M., Nenwa J., Emmerling F. Z. Z. *Kristallogr. N. Cryst. Struct.* 2009, 224, 239–240.
- Nenwa J., Belombe M. M., Ngoune J., Fokwa B. P. T. *Acta Crystallogr.* 2010, E66, m1410–m1418.
- Chérif I., Abdelhak J., Zid M. F., Driss A. *Acta Crystallogr.* 2011, E67, m1648–m1649.
- Chérif I., Zid M. F., El-Ghozzi M., Avignant D. *Acta Crystallogr.* 2012, E68, m900–m901.
- Nenwa J., Bebga G., Signé M., Bélombé M. M., Mbarki M., Fokwa B. P. T. *Acta Crystallogr.* 2012, E68, m1325–m1326.
- Dridi R., Namouchi C. S., Zid M. F., Driss A. *Acta Crystallogr.* 2013, E69, m489–m490.
- Bebga G., Signé M., Nenwa J., Mbarki M., Fokwa B. P. T. *Acta Crystallogr.* 2013, E69, m567–574.
- Chérif I., Abdelhak J., Amami M., Hlil E. K., Zid M. F., Driss A. *QSci. Connect* 2013, 46, 10.
- Chérif I., Abdelhak J., Zid M. F., Driss A. *Acta Crystallogr.* 2013, E69, m667–m668.
- Nanda P. K., Ray D. *Inorg. Chim. Acta.* 2005, 358, 4039–4044.
- Bellamy L. J. *Infrared Spectra of Complex Molecules*; Chapman & Hall: New York, 1980.
- Decurtins S., Schmalte H. W., Oswald H. R., Linden A., Ensling J., Gütlich P., Hauser A. *Inorg. Chim. Acta.* 1994, 216, 65–73.
- Roy A., Nag K. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1978, 40, 1501–1505.
- Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Bebga G., Majoumo-Mbé F., Hey-Hawkins E., Lönnecke P. *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 1–4.
- Golic L., Bulc N. *Acta Crystallogr.* 1988, C44, 2065–2068.
- Boghaei D. M., Najafpour M. M. *Anal. Sci.* 2007, 23, x123–x124.
- Nenwa J., Djomo E. D., Nfor E. N., Djonwouo P. L., Mbarki M., Fokwa B. P. T. *Polyhedron* 2015, 99, 26–33.
- Thomas Y., Taravel B., Fromage F., Delorme P. *Mater. Chem.* 1980, 5, 117–123.
- 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. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 403–411.
- Nana A. N., Haynes D., Vezin H., Minaud C., Shankhari P., Fokwa B. P. T., Nenwa J. *J. Mol. Struct.* 2020, 1220, 128642–128650.
- Choubey C. M. N., Ndosiri B. N., Vezin H., Minaud C., Orton J. B., Coles S. J., Nenwa J. *Polyhedron* 2021, 193, 114885–114892.
- Kahn O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M., DeStreek J. V. *J. Appl. Crystallogr.* 2006, 39, 453–457.
- Weber R. T. WIN-EPR SIMFONIA (version 1.2); EPR Division, Bruker Instruments Inc.: Billerica, 1995.
- Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339–341.
- Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* 2015, A71, 3–8.
- Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* 2015, C71, 3–8.

**Supplementary Material:** The online version of this article offers supplementary material (<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0006>).

## **Publication N° 2**



# Synthesis, crystal structure, thermal analysis and magnetic properties of two bis(oxalato)cuprate(II) hybrid salts crystallizing with lattice oxalic acid molecules



Idelle N. Kamga<sup>a</sup>, Bridget N. Ndosiri<sup>a</sup>, Augustin N. Nana<sup>a</sup>, Tiberiu Roman<sup>b,c</sup>, Ledoux S. Pouamo<sup>a</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>Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Integrated Center of Environmental Science Studies in the North Eastern Region – CERNESIM, 11 Carol I Boulevard, 700506 Iasi, Romania

<sup>c</sup>National Institute of Research and Development for Technical Physics, 47 Mangeron Boulevard, 700050 Iasi, Romania

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 March 2021

Accepted 22 May 2021

Available online 27 May 2021

### Keywords:

Hybrid salts

Oxalato(2-)

Oxalic acid

Copper(II) complex

Magnetism

## ABSTRACT

Two novel bis(oxalato)cuprate(II) salts,  $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$  (**1**) and  $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2C_2O_4$  (**2**)  $\{(C_7H_{11}N_2)^+ = 4\text{-dimethylaminopyridinium}, (C_5H_7N_2)^+ = 3\text{-aminopyridinium}\}$  have been synthesized and characterized by elemental and thermal analyses, single-crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy and SQUID magnetometry. Compounds **1** and **2** crystallize in the triclinic *P*-1 space group. The two structures differ in terms of the coordination ligands around the Cu(II) centers as well as the number of the lattice oxalic acid molecules. The crystal structure of **1** is made of columnar stacks of  $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$  anions through axial Cu...O contacts (2.89 Å), yielding straight Cu(II) chains with a prolate CuO6 octahedron around Cu(II) ions. In this chain structure, the intermetallic Cu...Cu separation between two adjacent Cu(II) ions is 3.71 Å. The crystal structure of **2** is characterized by the  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  complex anion in which aqua ligands are in *trans*-configuration, with the Cu(II) ion adopting a distorted (4 + 2) octahedral coordination. In the two compounds, the ionic components together with the lattice oxalic acid molecules are connected *via* intermolecular N—H...O and O—H...O hydrogen bonds into a three-dimensional network. In addition,  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between pyridine rings contribute to the stabilization of the crystal packing. Temperature-dependence susceptibility measurements investigated in the temperature range 2–300 K revealed weak antiferromagnetic coupling at low temperatures in both compounds.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The term Organic-Inorganic Hybrid Salts (OIHSs) commonly defines a class of crystalline materials formed by the self-assembly of organic cations and inorganic counterparts. One major advantage of OIHSs when compared to classical salts is their ability to form unpredictable and interesting structural architectures stabilized by extensive H-bonding and other supramolecular interactions [1–3]. The design and synthesis of OIHSs have long been important goals within the promising field of crystal engineering [4–6]. These advanced materials can find potential applications in a variety of fields, ranging from non-linear optics [7,8], metallic conductivity [9,10], catalysis [11] to magnetism [12–14]. Generally, the structures and architectures adopted by OIHSs are often dependent

on the synthetic conditions under which they are obtained. These conditions include crystallization solvents, pH value, organic counter-cations and more importantly, the molar ratios of reagents [15,16]. Various ligands are employed in the construction of hybrid salts among which the oxalate  $C_2O_4^{2-}$  ion plays a paramount role. Due to the many hydrogen bond accepting sites of the oxalate ions in addition to its chelating character, metal oxalates often form exotic network topologies [17].

Over the past decades, salts involving organic cations and bis(oxalato)cuprate(II) complex anions have gained significant impetus among other reasons for their rich physical properties as well as their fascinating structural architectures [18–23]. These bis(oxalato)cuprate(II) salts,  $(Org-H)_2[Cu(ox)_2] \cdot nH_2O$ , crystallizing with or without water molecules, have been obtained by the stoichiometric reaction (2:1:1 M ratio) of an organic molecule (Org), oxalic acid ( $H_2ox$ ) and a water-soluble  $A[Cu(ox)_2] \cdot nH_2O$  precursor salt. However, to the best of our knowledge, there have been no studies

\* Corresponding author.

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

assessing the impact of the ratio of reagents on the final products. The first milestone contribution to bis(oxalato)cuprate(II) salt crystallizing with oxalic acid as solvent molecule was achieved by Geiser *et al.*, who incidentally obtained the compound pyridinium bis(oxalato)cuprate(II)-oxalic acid, from the reaction of copper(II) carbonate ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), oxalic acid and pyridine in water [24]. The success of stabilizing oxalic acid as solvent molecule in the crystal structure of a bis(oxalato)cuprate(II) salt prompted us to rationally investigate other members of this series.

Herein, we report the synthesis, crystal structure, thermal analysis and magnetic properties of two new members of this family of OHSs, namely,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**1**) and  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**2**)  $\{(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+ = 4\text{-dimethylaminopyridinium}, (\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^+ = 3\text{-aminopyridinium}\}$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and physical measurements

All chemicals were analytically pure and used as received. Reactions were carried out in distilled water. The precursor salt  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was prepared according to the literature procedure [25]. Elemental analyses of C, H and N were performed on a Perkin-Elmer 240C analyzer. Infrared spectra were recorded on an Alpha-P Bruker FT-IR spectrometer in the range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  using the KBr pellets method. Simultaneous TG/DSC analyses were performed on a LINESIS STA PT-1000 thermal analyzer at a heating rate of 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$  in flowing air. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded using a Bruker D8 Advance powder diffractometer at 40 kV, 40 mA with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The sample was ground to a fine powder and loaded into an aluminum 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. A Quantum Design MPMS-5XL SQUID magnetometer was used to collect magnetic susceptibility data of **1** and **2**. The Measurements were done at 0.1 T down to 2 K on polycrystalline samples tightly packed and sealed with a capsule to avoid anisotropic orientation. Diamagnetic corrections were made with Pascal's constants for all the constituent atoms as well as the contributions of samples holder [26].

### 2.2. Syntheses

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

A freshly prepared salt  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (865 mg, 2.5 mmol) was dissolved in lukewarm water (30 mL). This solution was added dropwise to a stirred aqueous solution (50 mL) of 4-dimethylaminopyridine (610 mg, 5 mmol) and oxalic acid (945 mg, 7.5 mmol, large excess). The mixture was stirred for 1 h, cooled to room temperature and filtered. The light-blue filtrate was allowed to stand for three weeks at room temperature (25  $^\circ\text{C}$ ) to afford elongated light-blue crystals suitable for X-ray diffraction. Yield: 1.26 g (87.7% based on  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$  (**1**) (%): C, 41.71; H, 4.20; N, 9.73. Found (%): C, 41.59; H, 4.17; N, 9.54. IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3079 (w), 2889 (w), 1879 (w), 1645 (s), 1555 (m); 1395 (m), 1288 (s), 823 (s); 823 (s); 548 (m); 481 (m) (Fig. S1).

#### 2.2.2. Synthesis of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**2**)

The synthetic procedure for **2** was analogous to that described for **1**, with the exception of using 3-aminopyridine (470 mg, 5 mmol) instead of 4-dimethylaminopyridine. Three weeks later, light-green block crystals suitable for X-ray diffraction were obtained. Yield: 1.42 g (88.13% based on  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_{18}$  (**2**) (%): C, 33.47; H, 3.43; N, 8.67. Found (%): C, 33.51; H, 3.49; N, 8.56. IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3341 (w), 3076 (w), 1744 (m), 1589 (s), 1487 (m), 1309 (m), 1225 (s), 1005 (m), 893 (m), 795 (s), 487 (s), (Fig. S2).

### 2.3. X-ray crystallography

The single-crystal X-ray diffraction data of **1** and **2** were collected at 100 (2) K on a four-circle Rigaku SuperNova diffractometer with Mo- $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by direct methods using SHELXT [27] and refined by least-squares technique on  $F^2$  using SHELXL [27]. 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. The positions of the remaining C—H atoms were calculated geometrically and refined using riding models. OLEX2 [28] and publCIF [29] programs were used for the processed crystallographic data and artwork representations, respectively. Crystal data and structure refinement parameters for **1** and **2** are given in Table 1, selected bond lengths and bond angles in Table 2.

## 3. Results and discussion

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

In order to effectively obtain salts **1** and **2** crystallizing with oxalic acid as solvent molecules, we chose a synthetic approach based on the use of a large excess of oxalic acid to protonate the pyridine derivatives. Thus, the reaction (2:3:1 M ratio) of pyridine derivatives, oxalic acid, and  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in aqueous solution afforded the target salts  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**1**) and  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**2**)  $\{(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+ = 4\text{-dimethylaminopyridinium}, (\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^+ = 3\text{-aminopyridinium}\}$ . It should be noted that similar reactions using the 2:1:1 M ratio rather yielded compounds crystallizing without oxalic acid within their structures [20,23]. This result confirms that the outcome of these reactions is strongly influenced by the stoichiometric ratio of the starting materials.

### 3.2. Structure description of **1** and **2**

The salts  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**1**) and  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**2**) crystallize in the triclinic *P*-1 space group. The molecular structure and crystallographic atom numbering of **1** and **2** are depicted in Fig. 1, with each copper atom in a six-coordinate environment.

The crystal structure of **1** (Fig. 1a) consists of one bis(oxalato)cuprate(II) complex anion,  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ , two 4-dimethylaminopyridinium cation,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ , and one oxalic acid solvent molecule. The Cu(II) ion is located at a center of inversion and is coordinated to two oxalate anions in the usual chelating fashion in the equatorial plane (average Cu—O length: 1.935  $\text{Å}$ ). As shown in Fig. 2, stacking of  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  units through regular axial  $\text{Cu} \cdots \text{O}$  contacts (2.89  $\text{Å}$ ) yields straight Cu(II) chains with a prolate  $\text{CuO}_6$  octahedron around Cu(II) ions. In this chain structure, the intermetallic  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  separation between two adjacent Cu(II) ions is 3.71  $\text{Å}$ . Similar structure types were also found in  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu} \cdots \text{O}$ : 2.80  $\text{Å}$ ;  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ : 3.58  $\text{Å}$ ) [15],  $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  ( $\text{Cu} \cdots \text{O}$ : 2.82  $\text{Å}$ ;  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ : 3.58  $\text{Å}$ ) [20],  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu} \cdots \text{O}$ : 2.89  $\text{Å}$ ;  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ : 3.67  $\text{Å}$ ) [23] and  $(\text{py})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{Cu} \cdots \text{O}$ : 2.89  $\text{Å}$ ;  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ : 3.70  $\text{Å}$ ) [24]. Selected bond lengths and bond angles for **1** are listed in Table 2. As shown in Fig. 3a, a 3D supramolecular assembly is formed in **1** by multiple intermolecular hydrogen bonding interactions involving lattice oxalic acid molecules, cations and anions with the average  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  and

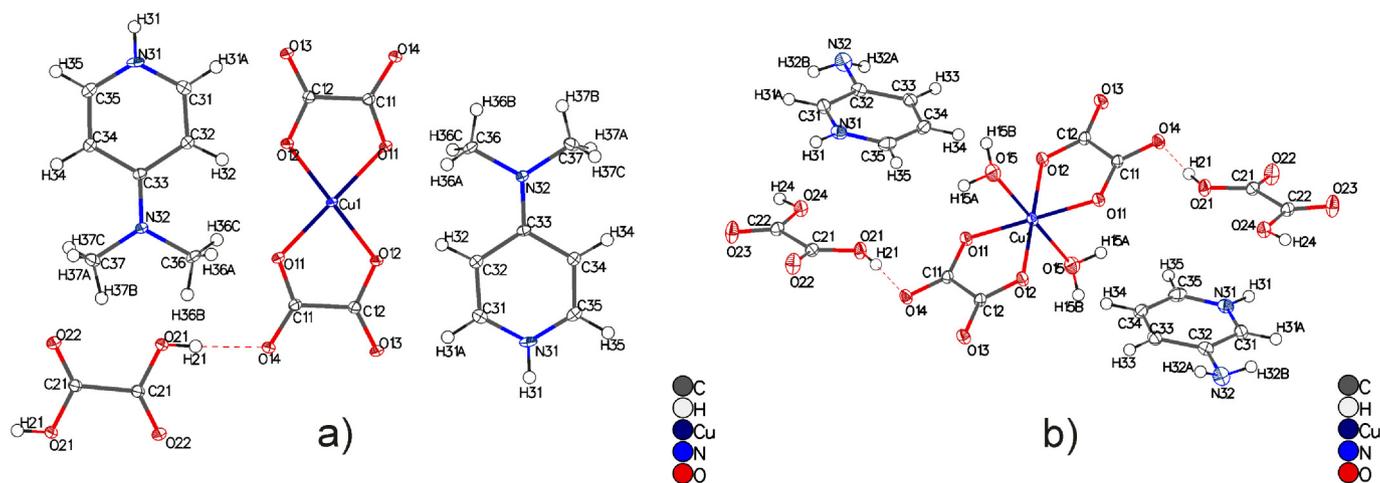
**Table 1**  
Crystal data and refinement parameters for **1** and **2**.

	1	2
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
Formula weight	575.97	645.93
Temperature	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>A</i>	3.71360(10) Å	6.6844(3) Å
<i>B</i>	10.5250(4) Å	10.0551(5) Å
<i>C</i>	14.4647(5) Å	10.5537(5) Å
<i>α</i>	102.112(3)°	116.676(6)°
<i>β</i>	93.060(3)°	107.507(5)°
<i>γ</i>	95.185(3)°	93.053(4)°
Volume	548.99(3) Å <sup>3</sup>	589.53(6) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	1	1
Density (calculated)	1.742 Mg/m <sup>3</sup>	1.819 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.073 mm <sup>-1</sup>	1.029 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	297	331
Crystal size	0.479 × 0.114 × 0.092 mm <sup>3</sup>	0.325 × 0.169 × 0.116 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	5.398 to 57.984°	6.506 to 58.648°
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflections collected	11,797	12,895
Unique reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2627 [ <i>R</i> (int) = 0.0276]	2873 [ <i>R</i> (int) = 0.0232]
Data/restraints/parameters	2627/0/175	2873/0/191
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.103	1.059
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0267, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0671	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0685
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0289, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0685	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0285, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0696
Largest diff. peak and hole	0.54 and -0.39 e.Å <sup>-3</sup>	0.49 and -0.48 e.Å <sup>-3</sup>

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

(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <b>1</b> )			
Cu1–O11 <sup>1</sup>	1.9457(11)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O11	180.0
Cu1–O11	1.9457(11)	O12 <sup>1</sup> –Cu1–O11 <sup>1</sup>	85.25(4)
Cu1–O12	1.9246(10)	O12–Cu1–O11	85.25(4)
Cu1–O12 <sup>1</sup>	1.9246(10)	O12 <sup>1</sup> –Cu1–O11	94.75(4)
		O12–Cu1–O11 <sup>1</sup>	94.75(4)
		O12–Cu1–O12 <sup>1</sup>	180.00(5)
		C11–O11–Cu1	112.42(10)
(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <b>2</b> )			
Cu1–O11 <sup>1</sup>	1.9907(10)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O11	180.0
Cu1–O11	1.9907(10)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O15	88.54(4)
Cu1–O12 <sup>1</sup>	1.9479(10)	O11–Cu1–O15	91.46(4)
Cu1–O12	1.9479(10)	O11–Cu1–O15 <sup>1</sup>	88.54(4)
Cu1–O15	2.3236(12)	O11 <sup>1</sup> –Cu1–O15 <sup>1</sup>	91.46(4)
Cu1–O15 <sup>1</sup>	2.3236(12)	O12–Cu1–O11	83.93(4)
		O12 <sup>1</sup> –Cu1–O11 <sup>1</sup>	83.93(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for (**1**): <sup>1</sup>-*X*,*Y*,1-*Z*,  
for (**2**): <sup>1</sup>-*X*,*Y*,*Z*.

**Fig. 1.** Constitutive entities of **1** (a) and **2** (b) with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

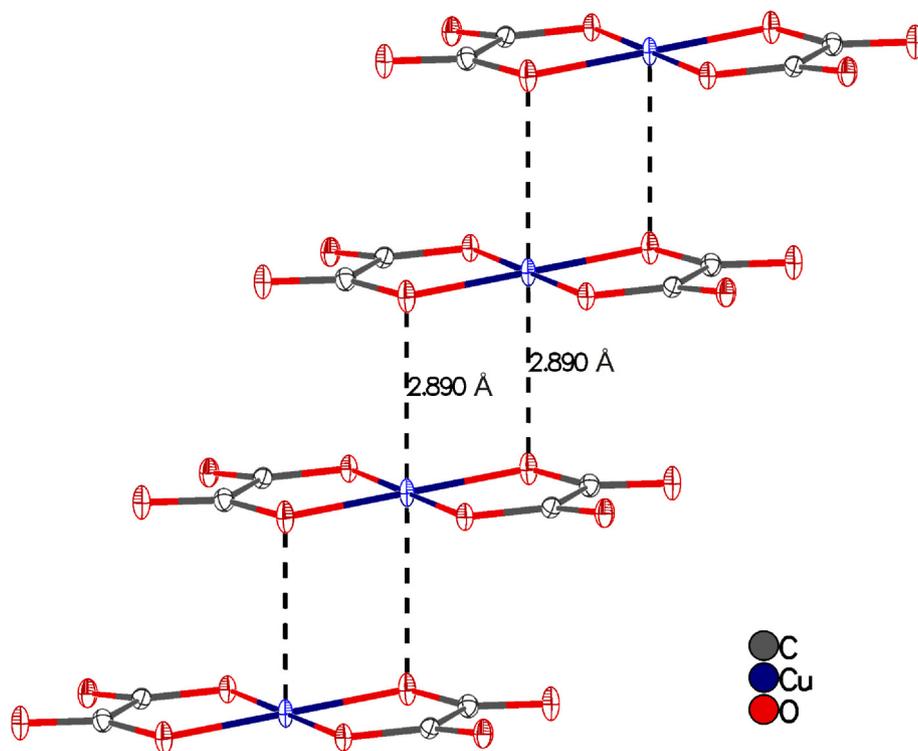


Fig. 2. Straight chain alignment of Cu(II) centers in **1**.

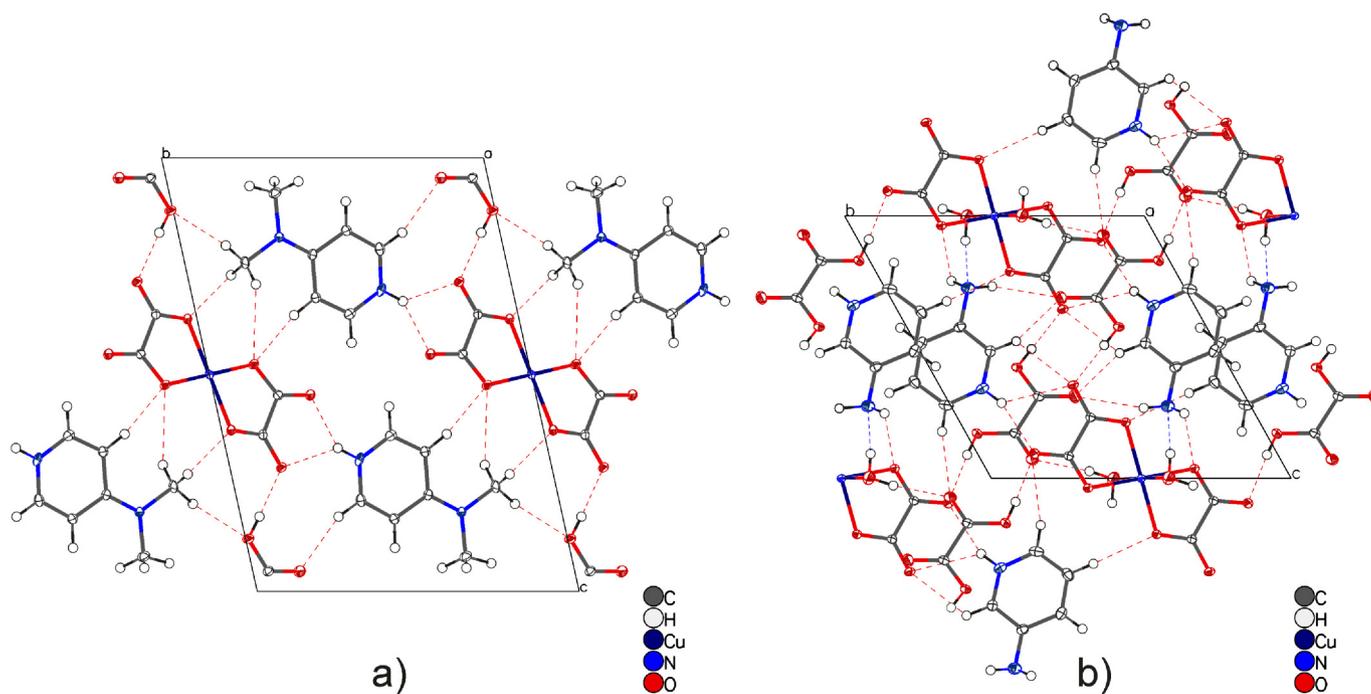


Fig. 3. Crystal packing of **1** (a) and **2** (b) highlighting N—H...O and O—H...O hydrogen bonds (dashed lines).

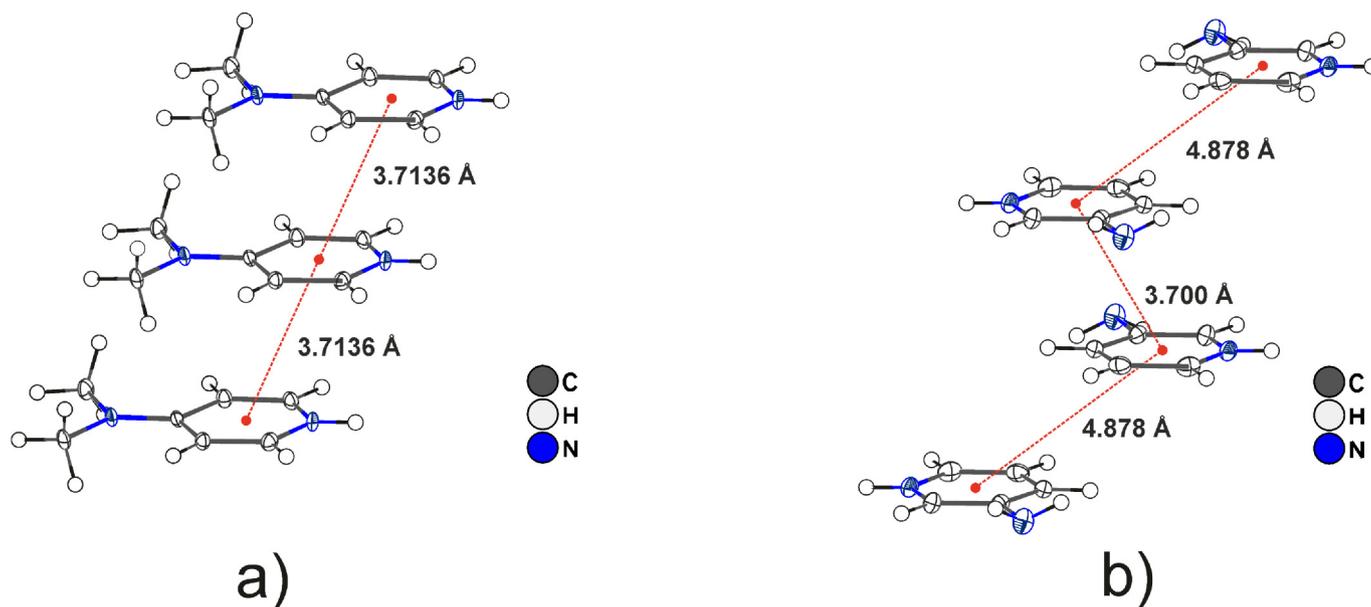
N—H...O distances in the ranges of 2.649 Å and 2.894 Å, respectively. All hydrogen bonding parameters for **1** are listed in Table 3. Further strengthening of this 3D network is provided by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between pyridine rings, with the regular centroid-to-centroid distance of 3.736 Å (Fig. 4a). In the centrosymmetric lattice oxalic acid molecule, the carbon-oxygen distances are different for the two non-equivalent oxygen atoms, the one carrying the hydrogen being as expected, longer (C21-O21: 1.31 Å) than

the other (C21-O22: 1.20 Å). These bond distances are in good agreement with those found in literature [24]. The bond distances and angles in the 4-dimethylaminopyridinium ( $C_7H_{11}N_2$ )<sup>+</sup> cation show no significant difference from those obtained in reported salts with the same organic cation [30-32].

As shown in Fig. 1b, the asymmetric unit of **2** is formed by one-half *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II)  $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  anion, one bis(3-aminopyridinium)  $C_5H_7N_2^+$  cation and one lattice oxalic

**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>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1)</b>				
O21-H21...O14	0.840	1.810	2.649	178
N31-H31...O13	0.880	1.960	2.705	142
N31-H31...O14	0.880	2.370	3.083	139
<b>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2)</b>				
O15-H15A...O22	0.850	1.970	2.819	171
O15-H15B...N32	0.850	2.210	2.997	155
O21-H21...O14	0.840	1.780	2.619	176
O24-H24...O13	0.840	1.770	2.605	178
N31-H31...O13	0.880	2.460	3.040	124
N31-H31...O14	0.880	2.100	2.946	160
N32-H32A...O11	0.860	2.290	2.979	137
N32-H32B...O23	0.860	2.360	3.138	150

**Fig. 4.** The  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between adjacent pyridinium rings in **1** (a) and **2** (b).

acid molecule. The main geometric parameters of the  $C_5H_7N_2^+$  cation are in good agreement with those found in salts with the same cationic entity [23,33]. The  $Cu^{II}$  ion in the complex anion lies on a symmetry center and it adopts a distorted (4 + 2) octahedral coordination involving four equatorial O atoms (O11, O11<sup>1</sup>, O12, O12<sup>1</sup>) of two nearly coplanar oxalate and two quasi axial O atoms (O15, O15<sup>1</sup>) of water ligands. The equatorial distances are 1.9907 (10) Å (Cu–O11, Cu–O11<sup>1</sup>) and 1.9479(10) Å (Cu–O12, Cu–O12<sup>1</sup>), respectively, and are significantly shorter than the axial Cu–O distance of 2.3236(12) Å (Cu–O15, Cu–O15<sup>1</sup>). The axial bonds are longer than the equatorial bonds due to the Jahn-Teller effect. The bond distances in the complex anion (Table 2) are comparable with those reported for the compound N,N'-bis(2-ammonioethyl) oxamide diaquabis(oxalato- $\kappa^2O,O'$ )cuprate(II) dihydrate,  $(C_6H_6N_4O_2)[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  [34]. In contrast to compound **1**, the lattice oxalic acid in **2** is non-centrosymmetric.

The packing arrangement of **2** is illustrated in Fig. 3b. The 3-D framework is stabilized by intermolecular N–H...O [2.946 to 3.138 Å] and O–H...O [2.605 to 2.819 Å] hydrogen bonds linking the coordination sphere, bis(3-aminopyridinium)  $C_5H_7N_2^+$  cation and lattice oxalic acid molecules (Table 3). Similar to compound **1**, additional stabilization of the 3-D framework in **2** is provided by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between pyridine rings, with the centroid-to-centroid distances as 4.878 Å and 3.700 Å (Fig. 4b). One

point at stake relates to the need for a comprehensive analysis of the hydrogen bonded network in the structure of **2** without guest oxalic acid molecules. The crystal packing of the structure of **2** without oxalic acid molecules (Fig. 5) shows that the host lattice is realized solely by weak N–H...O [2.946 to 3.138 Å] hydrogen bonding interactions between the complex anions and the cations. This host lattice delineates voids (155 Å<sup>3</sup>) representing 26.3% of the volume of the unit cell and encapsulating guest oxalic acid molecules which are strongly hydrogen bonded [O<sub>21</sub>–H<sub>21</sub>...O<sub>14</sub>: 2.619 Å; O<sub>24</sub>–H<sub>24</sub>...O<sub>13</sub>: 2.605 Å] to the  $[Cu^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  complex anion. It is worth noting, finally, that salts involving the  $[Cu^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  complex anion in which aqua ligands are in *trans*-configuration are not commonplace in the literature [34].

### 3.3. PXRD patterns and thermal analyses of **1** and **2**

In order to check whether the crystal structures are truly representative of the bulk materials, the powder X-ray diffraction (PXRD) experiments for **1** and **2** were carried out at room temperature. As illustrated in Fig. S3, a comparison of the experimental PXRD patterns of bulk samples **1** and **2** with those simulated from their single crystal structures shows a high degree of matching between them, thus confirming the phase purity of the materials. The slight difference in the reflection intensities between the

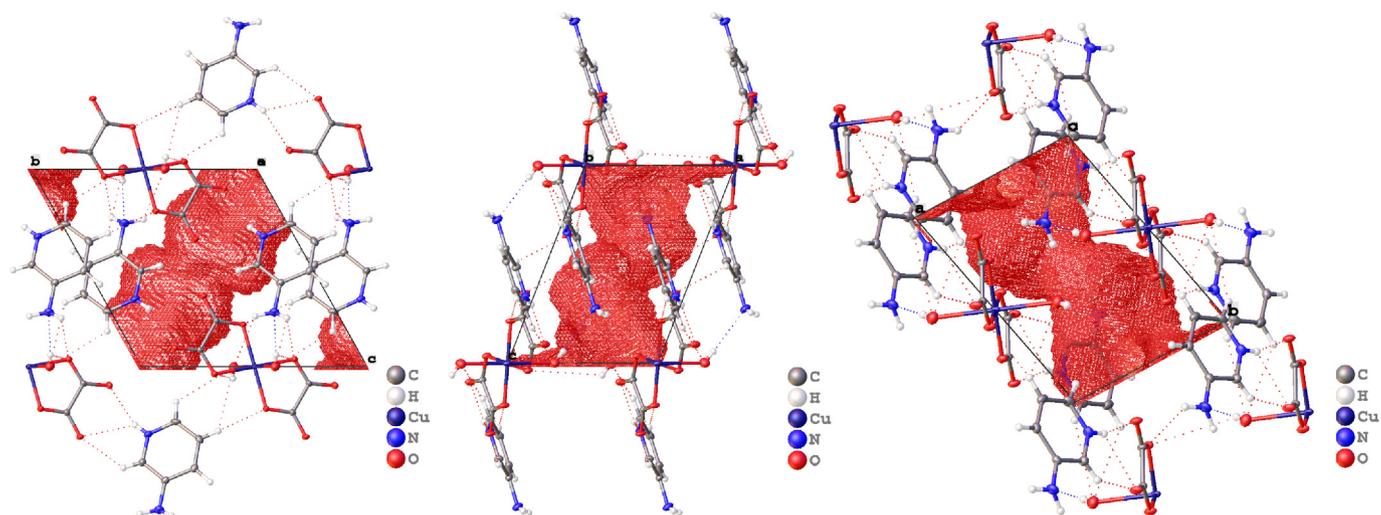


Fig. 5. Projection of the structure of **2** down [100], [010] and [001] illustrating voids (red color) encapsulating oxalic acid molecules, respectively. ((Colour online.))

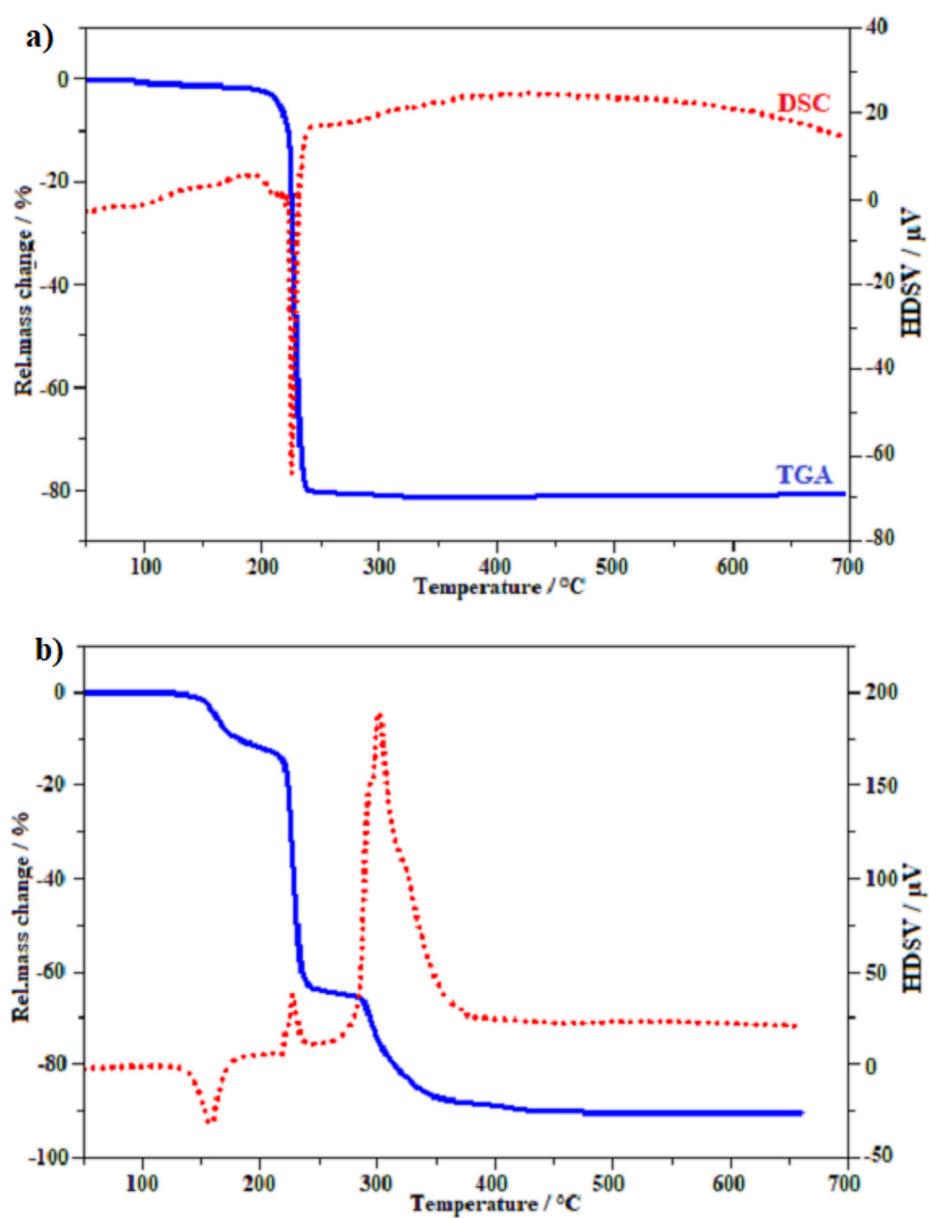


Fig. 6. TGA (blue) and DSC (red) diagrams of **1** (a) and **2** (b). ((Colour online.))

simulated and experimental patterns may be due to the variation in the preferred orientation of powder samples during the collection of PXRD data [35].

The thermal behavior of powder samples of **1** and **2** was examined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) in an air atmosphere with a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  in the temperature range of  $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 6). The thermogram (Fig. 6a) of **1** shows no obvious weight loss from room temperature to around  $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ , thus confirming the absence of solvate water in **1**. Upon further heating, a major weight loss of 83.9% (calcd. 84.1%) associated with endothermic effect is observed in the range of  $235\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ , which corresponds to the decomposition of the framework and formation of a black residue. In the case of compound **2**, the TGA curve (Fig. 6b) shows three regions of weight loss. The first weight loss in the range  $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  is 13.9%, which corresponds to the release of one lattice oxalic acid molecule (calcd. 13.9%). This first step is associated with an endothermic effect. The second weight loss of 57.4% (calcd. 57.0%), associated with an exothermic peak, occurs between  $220$  and  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  and is attributed to the decomposition of the framework and formation of an intermediate,  $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The third and last

weight loss of 17.0% (calcd. 16.7%) associated with exothermic effect, occurs above  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , leading to the decomposition of the intermediate  $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and formation of another black residue. The measured PXRD patterns of both residues were found to match the reported PXRD patterns of  $\text{CuO}$  (Fig. S4).

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

The temperature dependence of the magnetic susceptibilities of **1** and **2** were investigated under a field of  $0.1\text{ T}$  in the temperature range  $300\text{--}2\text{ K}$ . The  $\chi_{\text{M}}T$  and  $\chi_{\text{M}}^{-1}$  vs.  $T$  curves for **1** and **2** are depicted in Fig. 7. The two compounds show similar magnetic behavior. The room temperature  $\chi_{\text{M}}T$  values for **1** and **2** are  $0.38$  and  $0.39\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. These values are very close to that expected ( $0.37\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) for a mononuclear  $\text{Cu}(\text{II})$  complex [23,24]. Upon lowering the temperature,  $\chi_{\text{M}}T$  gradually decreases to reach  $0.35\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  (for **1**) and  $0.34\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  (for **2**) at  $\sim 70\text{ K}$  and then abruptly decreases at low temperatures ( $T < 70\text{ K}$ ). This temperature-dependent behavior can be explained by a weak antiferromagnetic ordering of spins within the two compounds [20,23,24,36–38]. The temperature dependence of  $\chi_{\text{M}}^{-1}$

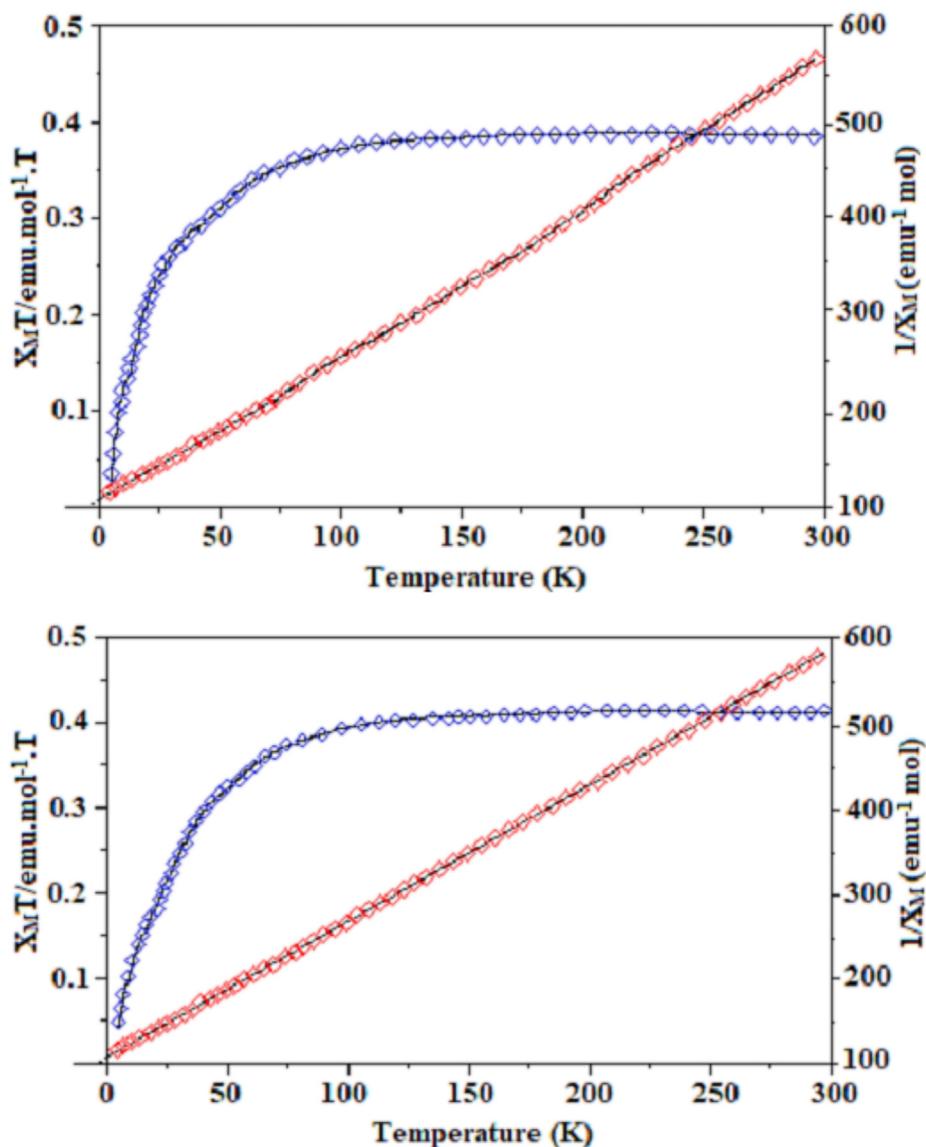


Fig. 7. Temperature dependences of the  $\chi_{\text{M}}T$  products (in blue) and the inverse susceptibilities  $\chi_{\text{M}}^{-1}$  (in red) for **1** (top) and **2** (bottom). The solid lines are the best fits. ((Colour online.))

above 70 K obeys the Curie-Weiss equation  $\chi_M^{-1} = (T-\theta)/C$  with the Curie-Weiss constants  $C = 0.511 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -4.9 \text{ K}$  for **1** and  $C = 0.521 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -4.6 \text{ K}$  for **2**. These negative values of  $\theta$  confirm that there may exist antiferromagnetic interactions between the neighboring Cu(II) centers in **1** and **2** [24,37,38].

#### 4. Conclusions

In summary, two novel bis(oxalato)cuprate(II) hybrid salts crystallizing with oxalic acid as solvent molecules have successfully been synthesized and structurally characterized. The results described here support the fact that the excess of oxalic acid plays a major role in governing the crystallization process. These findings demonstrate the versatility of bis(oxalato)cuprate(II) complex anions towards iminium cations. Low-temperature magnetic studies revealed the occurrence of weak antiferromagnetic interactions between Cu(II) ions in both salts.

The success of stabilizing oxalic acid molecules within these structures lends good grounds to anticipate that many more such derivatives can be isolated using other M(II) variants. Mechanism elucidation of the reactions leading to preferential formation of this family of salts may open new horizons for both experimental and theoretical chemists. Efforts on these perspectives are currently underway in our lab.

#### Declaration of Competing Interest

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

#### Acknowledgements

The authors thank Prof. Augustin Ephraim Nkengfack (Organic Chemistry Department, University of Yaounde I, Cameroon) for the donation of organic reagents. Dr Tiberiu Roman gratefully acknowledges financial support by the Alexandru Ioan Cuza University of Iasi within the Research Grants program, Grant UAIC, code GI-UAIC-2020-07.

#### References

- [1] F.R. Gamble, F.J. DiSalvo, R.A. Klemm, T.H. Geballe, *Science* 168 (1970) 568.
- [2] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4843.
- [3] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu, *CrystEngComm* 15 (2013) 3529.
- [4] X.M. Zhang, M.L. Tong, X.M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1029.
- [5] I. Matulkova, J. Cihelka, M. Pojarova, K. Fejfarova, M. Dušek, P. Vanek, J. Kroupa, R. Krupkova, J. Fabry, I. Nemeč, *CrystEngComm* 14 (2012) 4625.
- [6] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang, *J. Solid State Chem.* 237 (2016) 225.
- [7] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vanek, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Nemeč, *CrystEngComm* 13 (2011) 4131.
- [8] M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, E. Canadell, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5394.
- [9] E. Coronado, J. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* 408 (2000) 447.
- [10] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy, *Science* 267 (1995) 1473.
- [11] A. Zare, F. Monfared, S.S. Sajadikhah, *Appl. Organomet. Chem.* (2020) e6046.
- [12] P.G. Lacroix, I. Malfant, *Chem. Mater.* 13 (2001) 441.
- [13] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F.M. Romero, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 473.
- [14] B. Zang, Y. Zhang, D. Zhu, *Dalton Trans.* 41 (2012) 8509.
- [15] D.R. Bloomquist, J.J. Jansen, C.P. Landee, R.D. Willet, R. Buder, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3308.
- [16] A.B. Caballero, O. Castillo, A. Rodríguez-Diéguez, J.M. Salas, *Acta Crystallogr. E67* (2011) m1531.
- [17] C.L.F. Dazem, F.M. Amombo Noa, J. Nenwa, L. Öhrström, *CrystEngComm* 21 (2019) 6156.
- [18] E. Pardo, C. Train, K. Boubekur, G. Gontard, J. Cano, F. Lloret, K. Nakatani, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11582.
- [19] P. Pal, S. Konar, M.S.E. Fallah, K. Das, A. Bauzá, A. Frontera, S. Mukhopadhyay, *RSC Adv.* 5 (2015) 45082.
- [20] J. Nenwa, E.D. Djomo, E.N. Nfor, P.L. Djonwouo, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Polyhedron* 99 (2015) 26.
- [21] M. Mon, J. Vallejo, J. Pasán, O. Fabelo, C. Train, M. Verdaguer, S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa, E. Pardo, *Dalton Trans.* 46 (2017) 15130.
- [22] T.U. Devi, A.J. Prabha, R. Meenakshi, G. Kalpana, C.S. Dilip, *J. Phys. Sci.* 28 (2017) 31.
- [23] 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.
- [24] U. Geiser, B.L. Ramakrishna, R.D. Willett, F.B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3750.
- [25] M.A. Viswamitra, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1408.
- [26] ALAN EARNSHAW, in: *Introduction to Magnetochemistry*, Elsevier, 1968, pp. 1–8, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-3198-3.50005-9>.
- [27] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3.
- [28] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339.
- [29] S.P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 920.
- [30] J. Nenwa, M.M. Bélombé, J. Ngoune, B.P.T. Fokwa, *Acta Crystallogr. E66* (2010) m1410.
- [31] N.M. ma Houga, F. Capet, J. Nenwa, G. Bebga, M. Foulon, *Acta Crystallogr. E71* (2015) 1408.
- [32] C.F.N. Nguemdzi, F. Capet, J. Ngoune, G. Bebga, M. Foulon, J. Nenwa, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 1484.
- [33] C.M.N. Choubou, B.N. Ndosiri, H. Vezin, C. Minaud, J.B. Orton, S.J. Simon, J. Nenwa, *Polyhedron* 193 (2021) 114885.
- [34] C.Y. Zhu, Y.T. Li, Z.Y. Wu, W. Sun, *Acta Crystallogr. E62* (2006) m3585.
- [35] S.L. Cai, S.R. Zheng, Z.Z. Wen, J. Fan, W.G. Zhang, *Cryst. Growth Des.* 1 (2012) 5737.
- [36] H. Oshio, U. Nagashima, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3295.
- [37] M.M. Belmonte, D.J. Price, *Transition Met. Chem.* 35 (2010) 33.
- [38] J. Nenwa, P.L. Djonwouo, E.N. Nfor, M.M. Bélombé, E. Janneau, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Z. Naturforsch.* 69b (2014) 321.