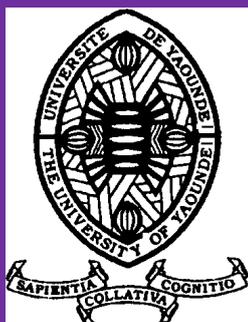


UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND
POSTGRADUATE TRAINING
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**Synthèse, caractérisation, comportement magnétique et
topologie de complexes métalliques d'oxalate(2-).**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 26 janvier 2022 par :

DAZEM FOGOU Cyrielle Leyla

Matricule 09T0281

Master en Chimie Inorganique (UYI)

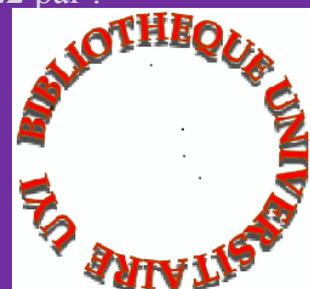
En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT / Ph.D en Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Devant le jury composé de :

- Président** : AGWARA Moïse ONDOH, Professeur, Université de Yaoundé I
Rapporteur : NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I
Membres : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I
: NDI Julius NSAMI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I
: MBANG Joseph, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I
: MAJOU MO Félicité epe MBE, Maître de Conférences, Université de Buea



Année 2023

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND
POSTGRADUATE TRAINING
UNIT IN CHEMISTRY AND ITS
APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse, Caractérisation, Comportement Magnétique et Topologie de Complexes Métalliques d'Oxalate(2-).

Thèse présentée et soutenue publiquement le 26 janvier 2022 par :

DAZEM FOGOUE Cyrielle Leyla

Matricule 09T0281

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** : AGWARA Moïse ONDOH, Professeur, Université de Yaoundé I
Rapporteur : NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I
Membres : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I
: NDI Julius NSAMI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I
: MBANG Joseph, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I
: MAJOUMO Félicité epse MBE, Maître de Conférences, Université de Buea

Année 2023

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 soussignés, membre du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Madame **DAZEM FOGOU Cyrielle Leyla**, Matricule 09T0281, soutenance autorisée par la correspondance N° **04909-2022/Uyi/CRFD/STG/21** du 02 novembre 2022 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 26 janvier 2023 ont été réellement effectuées et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

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

Yaoundé le... 30/01/2023

Président du Jury

oudehgwara
R. Agwara M. Ouhé

Examineur

Djoufae Woumfo
Emmanuel

Dédicace

Je dédie, avec toute ma profonde reconnaissance, ce travail à

Mon cher papa Mr FOGOU Gérôme

Et à

Ma tendre maman Mme FOUDJIO DAZEM Delphine épouse FOGOU

Remerciements

Ce travail de recherche a été mené au Département de Chimie Inorganique de la faculté des Sciences de L'Université de Yaoundé I, au sein de l'Equipe de Recherche Chimie de Coordination du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée.

Je ne saurais exprimer en quelques lignes ma reconnaissance à mon directeur de thèse, monsieur Justin Nenwa, Professeur, qui a su me transmettre sa passion pour la recherche. Toutes ses compétences dans le domaine de la chimie de coordination ont été indispensables pour l'aboutissement de cette thèse de Doctorat/PhD. Il a toujours su allier compétences scientifiques et qualités humaines. Les connaissances qu'il m'a apporté sont et resteront très précieuses pour moi.

Je remercie aussi le Chef de Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I et ses collègues pour l'intérêt qu'il accorde à la formation des étudiants.

Je voudrais adresser mes plus respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Que tous mes enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique soient également assurés de ma profonde gratitude pour tous les enseignements qu'ils ont su me transmettre.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux collaborateurs nationaux et étrangers pour les possibilités de caractérisations qui nous ont été offertes. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Un grand merci à tous mes aînés de l'équipe de recherche de chimie de coordination Pr. Ndosiri B. Ndoye, Pr. Awawou Paboudam, Pr. Linda Nyamen, Dr. Nchimi N. Katia, Dr. Patrick L. Djonwouo, Dr Martin Signé et tous mes camarades de laboratoire pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

Je ne remercierai jamais assez mes frères et sœurs qui m'ont soutenue tout au long de mon cursus scolaire sans jamais cesser de croire en mes capacités et en ma volonté de réussir.

Je remercie très chaleureusement toutes les grandes familles SUAWA et DAZEM. Je leur suis très reconnaissante pour leur aimable soutien moral et leurs encouragements.

Enfin, je n'oublie surtout pas d'associer à mes remerciements toutes les autres personnes qui ont su rendre mon quotidien agréable.

SOMMAIRE

Dédicace	ii
Remerciements	iii
Sommaire	iv
Abréviations et symboles	ix
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xiii
Résumé	xix
Abstract	xxi
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Revue de la Littérature	4
1.1. Chimie supramoléculaire	4
1.2. Matériaux hybrides organiques-inorganiques	5
1.3. Interactions intermoléculaires	7
1.3.1. Liaisons ioniques	7
1.3.2. Liaisons hydrogènes	8
1.3.3. Interactions π - π	9
1.3.4. Interactions de Van der Waals	10
1.4. Sels hybrides organiques-inorganiques	11
1.4.1. Composantes organiques : <i>cas spécifique des dérivés de la pyridine</i>	11
1.4.2. Composantes inorganiques	13
1.5. Chimie du ligand oxalate(2-)	15
1.5.1. Généralités	15
1.5.2. Utilité des complexes impliquant le ligand oxalate(2-)	16
1.6. Sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) et un métal trivalent	17
1.7. Sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) avec un métal divalent	19
1.9. Comportements magnétiques des complexes de Cu(II) pontés par l'oxalate(2-)	29

1.10.	Importance du Cu(II) et de ses complexes	32
1.11.	Problématique.....	33
1.12.	Objectif principal	33
1.13.	Objectifs spécifiques.....	33
1.14.	Conclusion.....	34
Chapitre 2 : Partie expérimentale		35
2.1.	Introduction	35
2.2.	Synthèses	35
2.2.1.	Synthèse du sel précurseur $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
2.2.2.	Synthèse des sels cibles	36
2.3.	Techniques de caractérisation.....	39
2.3.1.	Point de fusion	39
2.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
2.3.3.	Analyse microélémentaire	40
2.3.4.	Spectroscopie infrarouge (IR)	41
2.3.5.	Spectroscopie visible (Vis).....	41
2.3.6.	Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).....	42
2.3.7.	Analyse thermique	42
2.3.8.	Diffraction des rayons-X sur monocristal	43
2.3.9.	Mesure de la susceptibilité magnétique.....	45
2.4.	Conclusion.....	46
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....		47
3.1.	Introduction	47
3.2.	Identification du sel précurseur $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.....	47
3.2.1.	Paramètres structuraux	47
3.2.2.	Description de la structure	48
3.2.3.	Conclusion	49
3.3.	Identification du sel hybride $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cu-1).....	50
3.3.1.	Elaboration et aspect physique	50

3.3.2.	Point de fusion	50
3.3.3.	Micrographe.....	51
3.3.4.	Résultat de l'analyse microélémentaire	52
3.3.5.	Spectre infrarouge.....	53
3.3.6.	Spectre visible.....	54
3.3.7.	Spectre de la résonance paramagnétique électronique	55
3.3.8.	Courbes d'analyse thermique	56
3.3.9.	Structure cristalline.....	58
3.3.10.	Comportement magnétique.....	66
3.3.11.	Conclusion	67
3.4.	Identification du sel hybride (C₇H₁₁N₂)₂[Cu(C₂O₄)₂]·5H₂O (Cu-2).....	67
3.4.1.	Elaboration et aspect physique	67
3.4.2.	Point de fusion	68
3.4.3.	Micrographe.....	68
3.4.4.	Résultat de l'analyse microélémentaire	70
3.4.5.	Spectre infrarouge.....	70
3.4.6.	Spectre visible.....	72
3.4.7.	Spectre de la résonance paramagnétique électronique	73
3.4.8.	Courbe d'analyse thermique	74
3.4.9.	Structure cristalline.....	76
3.4.10.	Comportement magnétique.....	83
3.4.11.	Conclusion	84
3.5.	Identification du sel hybride (C₅H₇N₂O)₂[Cu(C₂O₄)₂] (Cu-3).....	85
3.5.1.	Elaboration et aspect physique	85
3.5.2.	Point de fusion	86
3.5.3.	Micrographe.....	86
3.5.4.	Résultat de l'analyse microélémentaire	87
3.5.5.	Spectre infrarouge.....	88
3.5.6.	Spectre visible.....	90
3.5.7.	Courbes d'analyse thermique	90
3.5.8.	Structure cristalline.....	92
3.5.9.	Conclusion	97

3.6. Identification du sel hybride $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-4)	98
3.6.1. Elaboration et aspect physique	98
3.6.2. Point de fusion	99
3.6.3. Micrographe	99
3.6.4. Résultat de l'analyse microélémentaire	100
3.6.5. Spectre infrarouge	101
3.6.6. Spectre visible	102
3.6.7. Courbe d'analyse thermique	103
3.6.8. Structure cristalline	104
3.6.9. Conclusion	111
3.7. Résultats de l'analyse topologique des composés tris(oxalato)metalate(III)	111
3.7.1. Réseau 3D Lig-	114
3.7.2. Réseau 3D nod-	115
3.7.3. Réseau 3D ths-	115
3.7.4. Réseau 3D noa-	116
3.7.5. Réseau 3D daz-	117
3.7.6. Conclusion	118
Conclusion Générale et Perspectives	119
Références Bibliographiques	121
Annexes : Autres données cristallographiques	139
Annexes I : Autres données cristallographiques de $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1)	139
Annexes II : Autres données cristallographiques de $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (Cu-2)	141
Annexes III : Autres données cristallographiques de $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3)	144
Annexes IV : Autres données cristallographiques de $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-4)	146
Publications issues de la these (02)	148
CrystEngComm prize for best speaker	165

Abréviations et symboles

C ₂ O ₄ ²⁻	:	Oxalate(2-)
NLO	:	Nonlinear Optics
CSD	:	Cambridge Structural Database
ADN	:	Acide Désoxyribonucléique
ORTEP	:	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ATP	:	Adénosine Triphosphate
Derpy	:	Dérivé pyridinique
MEB	:	Miscroscopie Electronique à Balayage
SDE	:	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
IR	:	Infrarouge
Vis	:	Visible
RPE	:	Résonance Paramagnétique Electronique
DRX	:	Diffraction des Rayons X sur monocristal
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
salmen ²⁻	:	N, N'-(1-methylethylene)bis(salicylideneiminato)
imid ₂ -trien	:	bis[N-(imidazol-4-yl)methylidene-3-aminoethyl]ethylene
(tren(6-Me-py) ₃)	:	tris[3-aza-4-(6-methyl-2-pyridyl)but-3-enyl]amine
H ₂ sal ₂ -trien	:	N,N'-disalicylidene-triethylenetetramine
salen ²⁻	:	N,N'-ethylenebis-(salicylideneiminate)
H ₂ PPD ⁺	:	<i>p</i> -phenylenediammonium
trans[14]dien	:	5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene
tren(imid) ₃	:	tris{[2-((imidazole-4-yl)methylidene)amino]-ethyl}amine)
o-FAni ⁺	:	o-fluoroanilinium
DCH	:	<i>cis-syn-cis</i> -dicyclohexano
RCSR	:	Reticular Chemistry Structure Resource

Liste des tableaux

Tableau I	: Principales caractéristiques des liaisons hydrogènes.....	9
Tableau II	: Quelques exemples de sels hybrides organiques-inorganiques à anion complexe $[MX_n]^{m-}$	14
Tableau III	: Quelques sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) et un métal trivalent.....	18
Tableau IV	: Quelques sels hybrides refermant l'anion complexe $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$	22
Tableau V	: Données structurales sélectionnées pour les complexes de cuivre(II) à pont oxalato.....	31
Tableau VI	: Données cristallographiques du précurseur synthétisé et du composé $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	48
Tableau VII	: Analyse microélémentaire de Cu-1	52
Tableau VIII	: Interprétation des différentes pertes de masse identifiées au cours de l'analyse thermique de $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1).....	57
Tableau IX	: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau Cu-1	59
Tableau X	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans le sel hybride Cu-1	60
Tableau XI	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons hydrogènes dans le composé $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1).....	64
Tableau XII	: Analyse microélémentaire de Cu-2	70
Tableau XIII	: Interprétation des différentes pertes de masse identifiées au cours de l'analyse thermique de $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-2).....	75
Tableau XIV	: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau Cu-2	76

Tableau XV	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans le composé Cu-2	78
Tableau XVI	: Longueurs et angles de liaisons hydrogènes dans le composé (C ₇ H ₁₁ N ₂) ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂].5H ₂ O (Cu-2).....	81
Tableau XVII	: Analyse microélémentaire de Cu-3	88
Tableau XVIII	: Interprétation des différentes pertes de masse identifiées au cours de l'analyse thermique de (C ₅ H ₇ N ₂ O) ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂] (Cu-3).....	91
Tableau XIX	: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau Cu-3	93
Tableau XX	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans le composé Cu-3	95
Tableau XXI	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons hydrogènes dans le composé (C ₅ H ₇ N ₂ O) ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂] (Cu-3).....	97
Tableau XXII	: Analyse microélémentaire de Cu-4	100
Tableau XXIII	: Interprétation de la perte de masse identifiée au cours de l'analyse thermique de C ₁₃ H ₁₆ N ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂] (Cu-4).....	103
Tableau XXIV	: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau Cu-4	105
Tableau XXV	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans Cu-4	107
Tableau XXVI	: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons hydrogènes dans le composé (C ₅ H ₇ N ₂) ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂].2H ₂ O (Cu-4).....	109
Tableau XXVII	: Tris-oxalates [M'M(ox) ₃] ^{x-} de la base de données CSD qui ne forment ni le réseau srs ni le réseau hcb	113
Tableau XXVIII	: Paramètres atomiques du composé (C ₅ H ₆ N ₂) ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂].2H ₂ O (Cu-1).....	139

Tableau XXIX	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1).....	140
Tableau XXX	: Paramètres atomiques pour le composé $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (Cu-2).....	141
Tableau XXXI	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (Cu-2).....	143
Tableau XXXII	: Paramètres atomiques du composé $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3).....	144
Tableau XXXIII	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3).....	145
Tableau XXXIV	: Paramètres atomiques pour le composé $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-4).....	146
Tableau XXXV	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-4).....	147

Liste des figures

Figure 1	: Différentes formes de matériaux hybrides organiques-inorganiques.....	6
Figure 2	: Classification des interactions selon leur énergie.....	7
Figure 3	: Représentation schématique des différents types de liaisons H : a) liaison H à 2 centres (simple) ; b) liaison H à 3 centres (bifurquée) ; c) et d) liaison H à 4 centres (trifurquée); D = atome donneur et A = atome accepteur de la liaison hydrogène.....	9
Figure 4	: Différentes configurations des interactions π - π : a) forme parallèle déplacée et b) forme T.....	10
Figure 5	: Effet mésomère rencontré dans la pyridine.....	12
Figure 6	: Représentation schématique du ligand oxalate(2-).....	15
Figure 7	: Différents modes de coordination du ligand oxalate(2-) avec l'ion métallique Cu^{2+}	16
Figure 8	: Images ORTEP de $[\text{pipH}_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) et de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b).....	20
Figure 9	: Images DIAMOND de $\{(\text{Hiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (a) et $(\text{HMeiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (b) Hiz = Imidazolium et HMeiz = 2-methylimidazolium.....	23
Figure 10	: Liaisons hydrogènes dans $\{(\text{Hiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (a) et $(\text{HMeiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (b).....	24
Figure 11	: Environnement de coordination de l'ion métallique central Cu(II) dans $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (a) et $(\text{H}_2\text{CBpy})[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b).....	25
Figure 12	: Liaisons hydrogènes dans $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (a) et $(\text{H}_2\text{CBpy})[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b).....	26

Figure 13	: Entités constitutives des sels hybrides a) $(C_5H_6N)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$, b) $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$, c) $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	28
Figure 14	: Polymérisation de la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ (a) et Liaisons hydrogènes (b) dans $(C_5H_6N)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$; Polymérisation de la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ (c) et Liaisons hydrogènes (d) dans $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$	29
Figure 15	: Deux modèles prédisant les interactions magnétiques dans les complexes de Cu(II) pontés par oxalate.....	30
Figure 16	: Entités constitutives du précurseur synthétisé.....	48
Figure 17	: Projection de la structure du précurseur synthétisé sur le plan yz.....	49
Figure 18	: Aspect physique du matériau Cu-1	50
Figure 19	: Micrographe MEB du composé Cu-1	51
Figure 20	: Spectre SDE du composé Cu-1	52
Figure 21	: Spectres IR du matériau cible (Cu-1) et des réactifs dont il dérive.....	53
Figure 22	: Spectre UV-Vis du composé Cu-1	54
Figure 23	: Spectre RPE – en bandes <i>K</i> du composé Cu-1	55
Figure 24	: Courbes d'ATG et de DSC issues de l'analyse thermique du composé Cu-1	56
Figure 25	: Unité asymétrique du sel hybride $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1).....	58
Figure 26	: Projection de la maille élémentaire de Cu-1 sur le plan yz présentant l'empilement des feuillets de l'architecture de ce composé suivant l'axe <i>x</i>	61

Figure 27	: Polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ dans Cu-1	62
Figure 28	: a) Ponts hydrogènes $\text{N—H}\cdots\text{O}$ consolidant dans un réseau bidimensionnel les cations, anions et molécules d'eau appartenant à un même feuillet. b) Ponts hydrogènes $\text{O—H}\cdots\text{O}$ assurant la connexion des feuillets, projetant ainsi la structure dans un réseau tridimensionnel.....	63
Figure 29	: a) Image présentant le mode de connexion d'un (Cu) nœud à six autres dans un réseau- <i>pcu</i> . b) Représentation du réseau- <i>pcu</i> dans le sel hybride Cu-1 . c) Représentation idéale du réseau- <i>pcu</i> d'après la base de données RCSR.....	65
Figure 30	: Evolution thermique du produit $\chi_M T$ pour le sel hybride Cu-1	66
Figure 31	: Aspect physique du matériau Cu-2	68
Figure 32	: Micrographe MEB du composé Cu-2	69
Figure 33	: Spectre SDE du composé Cu-2	69
Figure 34	: Spectres IR du matériau cible (Cu-2) et des réactifs dont il dérive.....	71
Figure 35	: Spectre UV-Vis du composé Cu-2	72
Figure 36	: Spectre RPE-en bande <i>K</i> du composé Cu-2	73
Figure 37	: Courbes d'ATG et de DSC issues de l'analyse thermique du composé Cu-2	74
Figure 38	: Unité asymétrique du sel hybride $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cu-2).....	77
Figure 39	: a) Projection de la maille élémentaire de Cu-2 sur le plan <i>yz</i> ; b) Polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ dans Cu-2	79

Figure 40	: Ponts hydrogènes O—H···O et N—H···O renforçant la stabilité de la structure du composé Cu-2 dans un réseau tridimensionnel.....	80
Figure 41	: Image présentant le mode de connexion d'un nœud (Cu) à cinq autres dans un réseau- <i>hcb</i>	82
Figure 42	: a) Représentation du réseau- <i>hcb</i> dans le sel hybride Cu-2 . b) Représentation idéale du réseau- <i>hcb</i> d'après la base de données RCSR.....	83
Figure 43	: Evolution thermique du produit $\chi_M T$ pour le composé Cu-2	84
Figure 44	: Aspect physique du matériau Cu-3	85
Figure 45	: Micrographe MEB du composé Cu-3	86
Figure 46	: Spectre SDE du composé Cu-3	87
Figure 47	: Spectres IR du matériau cible (Cu-3) et des réactifs dont il derive.....	83
Figure 48	: Spectre UV-Vis du composé Cu-3	90
Figure 49	: Courbes d'ATG et de DSC issues de l'analyse thermique du composé Cu-3	91
Figure 50	: Unité asymétrique du sel hybride $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3).....	94
Figure 51	: Projection de la structure sur le plan yz présentant les paliers ainsi que leur disposition dans Cu-3	96
Figure 52	: Ponts hydrogènes N—H···O et O—H···O liant cations et anions dans un réseau unidimensionnel.....	97
Figure 53	: Aspect physique du matériau Cu-4	98

Figure 54	: Micrographe MEB du composé Cu-4	99
Figure 55	: Spectre SDE du composé Cu-4	100
Figure 56	: Spectre IR du matériau cible (Cu-4) et des réactifs dont il dérive.....	101
Figure 57	: Spectre UV-Vis du composé Cu-4	102
Figure 58	: Courbes d'ATG et de DSC issues de l'analyse thermique du composé Cu-4	103
Figure 59	: Unité asymétrique du sel hybride $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-4).....	106
Figure 60	: Chaines de forme ondulée constituant l'architecture du composé Cu-4	108
Figure 61	: Polymérisation de la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ dans le composé Cu-4	108
Figure 62	: a) Ponts hydrogènes connectant cations et anions d'un même feuillet. b) Ponts hydrogènes $C16—H7···O2$ et $C6—H9···O3$ assurant la connexion des feuillets, projetant ainsi la structure dans un réseau tridimensionnel.....	110
Figure 63	: Les tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]$, forment des réseaux à trois connexions. Ceux-ci sont connus pour produire le réseau 3D srs- chiral (à droite) avec un seul énantiomère et le réseau 2D hcb- (à gauche) lorsque les deux énantiomères sont présents.....	112
Figure 64	: Gauche : Le réseau idéal lig- . A droite : Le réseau métal-oxalate dans BEWVEG, $[Mn((S)salmen)CH_3OH)_2][MnCr(ox)_3](CH_2Cl_2)_{0.375}(CH_3OH)_{0.375}H_2O)_{0.125}$, formant le réseau lig- . Notons la chiralité opposée des hélices (colorées en bleu et rouge, à gauche).....	114
Figure 65	: Gauche : Le réseau idéal nod- . A droite : Le réseau métal-oxalate dans GURPIT, $[Fe(sal_2-trien)][MnCr(ox)_3]-CH_3OH$, formant le réseau nod- . Notons la chiralité opposée des hélices (colorées en bleu et rouge, à gauche).....	115

- Figure 66** : Gauche : Le réseau idéal **ths-**. A droite : Le réseau métal-oxalate dans QIYXIF, [Cu(trans[14]dien)](KCr-ox)₃], formant le réseau achiral **ths-**..... 116
- Figure 67** : Gauche : Le réseau idéal **noa-**. A droite : Le réseau métal-oxalate dans RUGKIP, (*o*-FAni⁺)₂(DCH[18]crown-6)₂[Mn(CH₃OH) Cr(oxalate)₃][MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)], formant le réseau achiral **noa-**. Les connexions planes carrées sont colorées en vert dans les deux images..... 117
- Figure 68** : A gauche : Le réseau tri-nodal idéal **daz-** et le réseau **noj-** correspondant. La chiralité est codée en couleur comme précédemment, les connecteurs en zigzag non chiraux sont en vert. A droite : Le réseau métal-oxalate dans Fe(tren(imid)₃)₂[MnCr(ox)₃], formant le réseau **daz-**. Les oxalates terminaux sont codés en jaune et les hélices correspondant à la connexion en zigzag en vert, comme dans le réseau idéal (à gauche). Le réseau **noj-** se trouve dans XEHXOX..... 118

Résumé

Dans le présent travail de thèse, quatre nouveaux sels hybrides à anions complexes $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et cations pyridiniums, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-1**), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-2**), $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-3**), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-4**), ont été synthétisés et caractérisés par diverses techniques d'analyse notamment : la mesure du point de fusion, l'analyse microélémentaire, la microscopie électronique à balayage (MBE) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE), les spectroscopies vibrationnelle et électronique, la résonance paramagnétique électronique (RPE), l'analyse thermique (ATG et DSC) et la diffraction des rayons X sur monocristal (DRX). Les études magnétiques ont également été effectuées. Le composé **Cu-1** constitue des cristaux de forme allongée et de coloration bleu foncé cristallisant dans le système Monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. Le composé **Cu-2** se présente sous forme de cristaux prismatiques ayant une coloration bleu-ciel et cristallise dans le système Triclinique, groupe d'espace $P-1$. Les cristaux du composé **Cu-3** ont une forme comparable à celle des grains de riz et sont de couleur vert foncé. Ce dernier cristallise également dans le système Triclinique, groupe d'espace $P-1$. Les cristaux du composé **Cu-4** sont de gros blocs de coloration bleu foncé, cristallisant dans le système Monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. L'environnement de coordination autour du centre métallique Cu(II) apparaît différemment dans chacun de ces sels. Dans **Cu-1**, le Cu(II) est lié à quatre atomes d'oxygène provenant de deux ligands oxalate(2-) situé dans le plan équatorial et interagit faiblement avec deux atomes O axiaux d'unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ voisines formant ainsi un octaèdre CuO_6 prolata. Dans le **Cu-2**, le Cu(II) est dans un environnement octaédrique déformé formé par six atomes d'oxygène provenant de trois ions $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ arrangés de manière hélicoïdale autour de ce dernier. Le Cu(II), dans le composé **Cu-3**, est lié à quatre atomes d'oxygène provenant de deux ligand oxalate(2-) situés dans le même plan et à des distances quasi-identiques ; celui-ci se trouve donc dans ce complexe dans un environnement plan-carré. Dans le dernier composé, **Cu-4**, le Cu(II) est dans une géométrie pyramidale à base carrée. Il est symétriquement bis-chélaté par quatre atomes d'oxygène provenant de deux ligands oxalate(2-) situés dans le même plan et lié de manière axiale à un seul atome d'oxygène provenant de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Par ailleurs, nous avons aussi noté un mode de polymérisation distinct de l'unité $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Dans **Cu-1**, l'unité $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ se polymérise via un double pont O, il en résulte un chaîne linéaire de Cu(II) ; Dans le **Cu-2** par contre la polymérisation de cette unité s'effectue via la molécule d'oxalate(2-), il en ressort une chaîne en zigzag de Cu(II); Ce phénomène ne se produit pas dans le sel hybride **Cu-3**. Contrairement à ses prédécesseurs, le sel hybride **Cu-4** présente une polymérisation de l'unité $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ via un seul pont O conduisant à une chaîne en zigzag de Cu(II). Les spectres SDE ont indiqué la présence des éléments carbone, oxygène, azote et cuivre dans tous les composés obtenus. Les spectres électroniques de ces sels ont révélé des bandes d'absorption

caractéristiques des transitions *d-d*. Les études thermiques ont indiqué la présence de molécules d'eau de solvation dans les sels **Cu-1** et **Cu-2** et leurs absences dans les sels **Cu-3** et **Cu-4**. Elles ont par ailleurs révélé que les matériaux **Cu-1** et **Cu-2** sont thermiquement stables jusqu'à 280 °C ; **Cu-3** et **Cu-4** jusqu'à 180 °C. Les études magnétiques ont révélé de faibles interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les ions Cu(II) dans **Cu-1** et **Cu-2**, respectivement. L'analyse topologique des complexes tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]^{x-}$ a conduit à cinq réseaux topologiques autres que ceux jusqu'ici rencontrés dans la littérature (réseau 2D **hcb** et réseau 3D **srs**). Il s'agit des réseaux 3D **lig**, **nod**, **ths** (déjà connus de la littérature car rencontrés dans des composés autres que les tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]^{x-}$) et des réseaux 3D **noa** et **daz** (complètement nouveaux, jamais obtenus comme réseau topologique pour aucun composé).

***Mots clés :** Sels hybrides, Complexes métalliques d'oxalate, Structure cristalline, Analyse thermique, Comportements magnétiques, Analyse topologique.*

Abstract

Within the scope of this work, four new hybrid salts involving $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ anions and pyridiniums cations, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-1**), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-2**), $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-3**), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-4**), were synthesized and characterized by various analytical techniques, especially : melting point, microelemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) associated with energy dispersive spectroscopy (EDX), vibrational and electronic spectroscopies, electron paramagnetic resonance (EPR), thermal analysis (TGA et DSC) and single crystal X-ray diffraction (XRD). Magnetic studies have also been conducted. The **Cu-1** compound with dark blue and elongated crystals crystallizes in the Monoclinic system, space group $P21/c$. The **Cu-2** compound appears as prismatic crystals with a sky-blue coloration and crystallizes in the Triclinic system, space group $P-1$. The dark green crystals of the **Cu-3** compound have a shape comparable to that of rice grains. It also crystallizes in the Triclinic system, space group $P-1$. The crystals of the **Cu-4** compound are large blocks with dark blue color, crystallizing in the Monoclinic system, space group $P21/c$. The coordination environment around the Cu(II) metal center appears differently in each of these coordination compounds. In **Cu-1**, Cu(II) is bound to four oxygen atoms from two oxalate(2-) ligands located in the equatorial plane and interacts weakly with two axial O atoms of neighboring $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ units forming a CuO_6 prolate octahedron. In **Cu-2**, Cu(II) is in a disordered octahedral environment formed by six oxygen atoms from three $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ions with a well-established helical orientation. The Cu(II) in the **Cu-3** compound is bound to four oxygen atoms from two oxalate(2-) ligands located in the same plane and at nearly identical distances, therefore the Cu(II) is in this complex in a square-planar environment. In the last compound, **Cu-4**, Cu(II) is a square base pyramidal geometry. It is symmetrically bis-chelated by four oxygen atoms from two oxalate(2-) ligands located in the same plane and bonded axially to a single oxygen atom from the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ anionic entity. On the other side, we noted distinct polymerization mode of the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ unit. In **Cu-1**, the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ unit polymerizes via a double O-bridge, resulting in a linear Cu(II) chain; in **Cu-2**, the polymerization of this unit takes place via the oxalate(2-) molecule, resulting in a zigzag chain of Cu(II); we don't assist to a polymerization phenomenon in the **Cu-3** hybrid salt. In contrast to its predecessors, the **Cu-4** hybrid salt exhibits a polymerization of the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ unit via a single O-bridge leading to a Cu(II) zigzag chain. The energy dispersive spectra indicated the presence of carbon, oxygen, nitrogen and copper in all compounds. The electron spectra of these salts revealed absorption bands characteristic of $d-d$ transitions. Thermal studies indicated the presence of crystallization water molecules in the **Cu-1** and **Cu-2** salts and their absence in

the **Cu-3** and **Cu-4** salts. They also revealed that **Cu-1** and **Cu-2** materials are thermally stable up to 280°C; **Cu-3** and **Cu-4** up to 180°C. The magnetic studies revealed weak antiferromagnetic and ferromagnetic interactions between Cu(II) ions in **Cu-1** and **Cu-2**, respectively. The topological analysis of tris-oxalate, $[M'M(ox)_3]^{x-}$ complexes led to five topological networks other than those so far encountered in the literature (2D **hcb**-net and 3D **srs**-net). These are the 3D **lig**-, **nod**-, **ths**-nets (already known from the literature as encountered in compounds other than tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]^{x-}$) and the 3D **noa**- and **daz**-nets (completely new, never obtained as a topological network for any compound).

Keywords: *Hybrid salts, Oxalate metal complexes, Crystal structure, Thermal analysis, Magnetic properties, Topological analysis*

Introduction générale

Les domaines de l'ingénierie cristalline et des sciences des matériaux connaissent une croissance très importante motivée par le besoin continu de matériaux d'intérêt dans le développement de technologies émergentes (systèmes autonomes, technologies quantiques). La recherche scientifique porte donc sur des composés de plus en plus performants possédant simultanément plusieurs fonctions (couches diélectriques, isolants, formateurs de nanostructures, circuits imprimés, microlentilles, guides d'ondes, cristaux photoniques) [1-3]. Dans ce contexte, les matériaux hybrides organiques-inorganiques occupent depuis plusieurs années une place de choix [4,5]. Ce sont des matériaux obtenus par auto-assemblage d'entités organiques et inorganiques, lequel est assuré par des interactions faibles (attraction coulombienne, liaisons hydrogènes, interactions π - π , forces de Van der Waals) et/ou fortes (liaisons covalentes) entre les dites entités [6]. En effet, ce sont des matériaux aux propriétés variantes. Celles-ci peuvent être modulées en fonction du cation organique utilisé, des conditions de synthèse, de l'environnement de coordination autour du métal central, du mode de coordination des ligands pour ne citer que ceux-ci. L'intérêt accordé à cette famille de matériaux est dû à plusieurs raisons: *i*) le large éventail de structures cristallines [7,8] et les propriétés physiques et chimiques intéressantes qu'elle offre [9,10], – cette flexibilité structurale constitue un avantage pour les applications de reconnaissance, de séparation et de détection moléculaires hautes performances [11] ; *ii*) leur élaboration aisée aussi bien avec des briques moléculaires neutres que ioniques (chargées) contribuant à élargir ou agrandir rapidement la gamme de matériaux solides multifonctionnels [12,13], *iii*) la recherche de nouveaux réseaux topologiques et de nouveaux modes de connexion entre les entités constituant un composé [14] – en effet, les réseaux topologiques jusqu'ici rencontrés dans cette famille de composés ont été obtenus en considérant comme unique nœud l'ion métallique avec un nombre de connectivité de ce dernier variant entre 3 et 6 [15], ceux obtenus en considérant différents types de nœuds sont moins courants [16]. Par ailleurs, ce type de matériaux, présentent des applications importantes dans divers domaines entre autres, le magnétisme, la conductivité, l'adsorption et la séparation, la catalyse [17,18], la luminescence [19-21], l'opto-électronique [22], la pharmacie et le biomédical pour la vectorisation de médicaments [23,24], le médical pour l'élaboration de revêtements antimicrobiens [25], la fabrication des cellules solaires, des diodes électroluminescentes et dispositifs optiques non linéaires commutables (NLO) [26].

Dans cette grande famille, le sous-groupe que constituent les sels hybrides organiques-inorganiques, bien que faisant l'objet de recherches depuis plusieurs décennies [27,28], continue d'attirer l'attention de nombreux chercheurs [29,30]. Ce sont des composés dans lesquels entités organiques et inorganiques s'assemblent sont des espèces ioniques de charges opposées. Une revue de

littérature effectuée dans la base de données des structures cristallographiques CSD (Cambridge Structural Database) révèle que les entités organiques constituent très souvent des cations et celles inorganiques des anions complexes. Parmi les anions complexes répertoriés, ceux impliquant les métaux de transition et les carboxylates comme ligands ont fait l'objet de nombreux travaux. Dans la plupart de ces derniers, l'anion oxalate(2-) est le carboxylate ayant le plus été utilisé. Son mode de coordination varié [31], sa capacité à transmettre des effets électroniques entre des centres paramagnétiques séparés de plus de 5 Å [32,33] ainsi que son aptitude à établir des ponts hydrogènes solides [34] grâce à ses atomes d'oxygène (accepteurs de liaisons hydrogènes) sont des caractéristiques qui justifient l'intérêt accordé à ce dernier. D'intéressants sels hybrides organiques-inorganiques impliquant ce ligand ont été obtenus avec des métaux de transition tels que le chrome (Cr) [35-37], le fer (Fe) [38], le cobalt (Co) [39], et le cuivre Cu [29,30] pour ne citer que ceux-ci.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons aux sels hybrides d'oxalate de Cu(II) et utilisons des cations dérivés de la pyridine comme compensateurs de charge de la brique moléculaire anionique qui se formerait. Ce type de cations présente un grand avantage car ils combinent plusieurs caractéristiques clés, telles que leur facilité de synthèse, leur double capacité à s'auto-assembler *via* des liaisons hydrogènes et les interactions π - π pouvant exister entre les cycles pyridiniques adjacents. Ils favorisent donc la formation de composés ayant une grande stabilité thermodynamique. Cependant, très peu de sels hybrides d'oxalate de Cu(II) obtenus avec ce type de cations sont connus de la littérature, tandis que ceux obtenus avec des cations ammoniums sont légion (environ 73 composés trouvés dans la base de données CSD). Par ailleurs, parmi ceux dénombrés à ce jour, l'on note des variations dans le mode de coordination du ligand oxalate(2-) et la géométrie de coordination autour du Cu(II) ; il est donc extrêmement difficile de prévoir les architectures structurales de ces sels à l'état solide. Il serait donc judicieux d'agrandir cette famille de sels hybrides organiques-inorganiques, ce qui permettrait de comprendre les subtilités structurales que révèle cette famille de sels. Au regard de la grande diversité des cations dérivés du pyridinium, il est possible que beaucoup d'autres membres de cette famille de sels hybrides soient envisagés.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est donc de parvenir à synthétiser des sels hybrides organiques-inorganiques à anion complexe bis(oxalato)cuprate(II) avec des cations dérivés de la pyridine comme contre-ions. L'approche utilisée pour l'élaboration de ces composés a consisté en une réaction d'échange ionique préférentielle (réaction de métathèse) entre deux sels en solution aqueuse. A l'issue des synthèses effectuées, les composés obtenus ont été soumis à diverses techniques d'analyse spectroscopiques ainsi qu'à la diffraction des rayons X sur monocristal afin d'obtenir leurs

structures cristallines exactes. Une attention particulière a aussi été portée à l'analyse thermique de ces composés ainsi qu'à leurs comportements magnétiques.

Ce travail est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous donnons des notions générales sur les concepts, chimie supramoléculaire, matériaux et sels hybrides organiques-inorganiques, nécessaires à la compréhension de ce travail. Nous proposons une vue d'ensemble de la chimie du ligand oxalate(2-). Un commentaire sur les comportements magnétiques des complexes d'oxalate de Cu(II) est aussi donné. Nous présentons enfin quelques familles de sel hybrides organiques-inorganiques jusqu'ici connues de la littérature.

Dans le second chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux des différentes synthèses effectuées, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour identifier les composés formés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les différents résultats expérimentaux obtenus. Etant donné que les matériaux obtenus dans le cadre de ce travail ont été synthétisés à partir du sel précurseur $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'identification de ce dernier par la diffraction des rayons X sur monocristal fait l'objet du début de ce chapitre. Il s'en suit l'identification des composés obtenus, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-1**), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-2**), $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-3**) et $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-4**). Pour chacun d'eux, cette identification passe par les résultats issus de l'analyse micro-élémentaire, des spectroscopies infrarouge et ultraviolet visible, de la microscopie électronique à balayage, des analyses thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage, de la diffraction des rayons X sur monocristal, et de l'étude de leurs comportements magnétiques.

Nous achevons le manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous rappelons les principaux résultats obtenus, et mentionnons quelques perspectives pour la poursuite de ce travail. Des annexes apportant des informations supplémentaires sur les techniques expérimentales et deux publications obtenues dans le cadre de ce travail sont également présentées.

Objectif principal

L'objectif principal, dans le cadre de notre équipe de recherche, est de synthétiser et caractériser de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de formule générale $\text{A}_n[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (A = cation dérivé de la pyridine ; $1 \leq n \leq 2$ en fonction de la charge du cation).

Objectifs spécifiques

Afin de parvenir à l'objectif principal visé, nous envisageons de manière spécifique :

- l'utilisation d'une voie de synthèse convenable pour l'obtention des matériaux recherchés ;
- la culture des monocristaux de taille convenable des solutions aqueuses obtenues.
- La résolution structurale des matériaux obtenus afin d'apprécier les architecturales formées.

Chapitre 1 :
Revue de la littérature

Ce travail de thèse concerne l'élaboration de sels hybrides organiques-inorganiques d'oxalate de Cu(II) avec des cations dérivés de la pyridine. Ce sont des composés qui constituent un sous-groupe de la grande famille de matériaux hybrides, laquelle constitue à son tour une branche de la chimie supramoléculaire. Nous nous proposons donc tout d'abord un bref commentaire pour chacun de ces concepts généraux auxquels se rapportent les composés d'intérêt dans le cadre de ce travail. Ensuite sont explicitées quelques notions fondamentales dans l'auto-assemblage des matériaux hybrides organiques-inorganiques en l'occurrence les interactions intermoléculaires. Nous faisons par la suite un état des lieux sur les familles de sels hybrides que nous avons pu rencontrer dans la littérature. Les composés d'intérêt dans ce travail étant principalement les sels hybrides à base d'anions $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, les structures cristallines de quelques-uns sont décrites. Nous soulignons entre autres l'importance du cuivre et de ces complexes. Une problématique liée à ce travail de recherche, la question de recherche élaborée, l'objectif principal et les objectifs spécifiques fixés clôturent ce chapitre.

1.1. Chimie supramoléculaire

La découverte en 1962 de la structure de l'ADN qui est une espèce formée d'une double hélice liée par des liaisons hydrogènes constitue l'un des facteurs qui a amené la communauté scientifique à prendre conscience de l'importance des interactions faibles et la chimie supramoléculaire a été créée. C'est un domaine situé entre la chimie, la biochimie, la physique et la science des matériaux [40]. Ses fondements ont été établis en 1978 par Charles John Pedersen, Donal James Cram et Jean-Marie Lehn [41,42]. Ce dernier proposa à cette discipline deux définitions : « la chimie au-delà de la molécule » et « la chimie des assemblages moléculaires et des liaisons intermoléculaires ». La chimie supramoléculaire englobe ainsi tous les domaines de recherche où interviennent des interactions faibles lors de l'association de deux ou de plusieurs entités chimiques. Notamment les architectures hôte-invités, les machines moléculaires, l'ingénierie cristalline [43] pour ne citer que ceux-ci.

Etant donné que les entités pouvant s'assembler peuvent être soit organiques, soit inorganiques, soit un mélange des deux, il est donc clair que les réseaux polymérisés (ou édifices supramoléculaires) formés seront soit des :

- matériaux organiques
- matériaux inorganiques
- matériaux hybrides organiques-inorganiques (l'un des axes de recherche à l'heure actuelle le plus exploré dans le domaine de l'ingénierie cristalline) : c'est dans cette grande famille de composés que se situent les travaux effectués dans le cadre de cette thèse.

1.2. Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des systèmes résultant de l'assemblage d'une entité organique cationique et d'une entité inorganique anionique. Cependant, cet assemblage ne constitue pas toujours un simple mélange physique [44]. En fonction des entités utilisées, ainsi que du type d'interface entre les entités, le mélange peut être plus intime [45] c'est-à-dire que l'hybride résultant présenterait des propriétés nouvelles que chacun des composants de base ne renfermerait pas. La qualité de l'interface étant caractéristique ici de la taille, la forme, la quantité de particules ; la régularité de la dispersion des particules dans la matrice et la nature de l'interaction entre les deux composants.

La chimie des matériaux hybrides organiques-inorganiques constitue donc un itinéraire novateur pour la recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée [46,47]. C'est l'un des champs de recherche les plus explorés non seulement de l'ingénierie cristalline mais aussi de la science des matériaux [48] car, les propriétés que révèlent ce type de composés leur confèrent des applications dans des domaines extrêmement variés tels l'optique [49-51], l'électronique [44,49], la mécanique [52-54], l'environnement [49,55], la biologie [49,50], la médecine [50,56].

Plusieurs formes de matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été dénombrés à ce jour : les réseaux interpénétrés, les colloïdes, les polymères branchés, méso- et nano poreux, les copolymères et les feuillettes de silicates modifiés. Ces différentes formes sont représentées à la Figure 1. S'il n'est pas assez évident de définir la forme d'un hybride synthétisé, il pourrait être aisé de déterminer la classe à laquelle ce dernier appartiendrait, ceci sur la base du type

d'interactions existant entre les constituants dudit hybride. L'on distingue à cet effet deux grandes classes de matériaux hybrides organiques-inorganiques :

- les hybrides de classe I : ce sont des systèmes au sein desquels la cohésion entre entités organiques et inorganiques est assurée par des interactions de faible énergie (liaisons hydrogènes, liaisons de van der Waals, liaisons ioniques).
- les hybrides de classe II : ce sont des systèmes au sein desquels la cohésion entre entités organiques et inorganiques est assurée par des interactions de forte énergie (liaisons covalentes ou liaisons iono-covalentes).

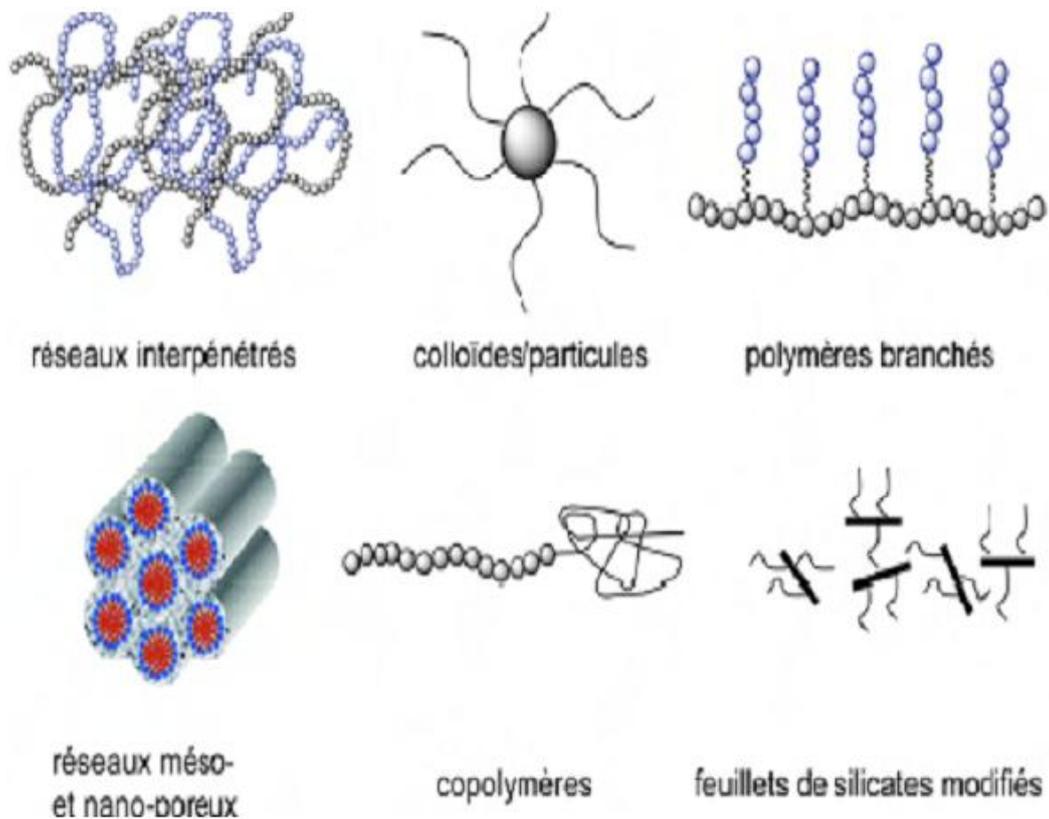


Figure 1 : Différentes formes de matériaux hybrides organiques-inorganiques.

1.3. Interactions intermoléculaires

Elles jouent un rôle prédominant au cours de l'auto-assemblage des composants organiques et/ou inorganiques. Elles peuvent avoir ou ont une influence sur les structures et certaines propriétés caractéristiques que renfermeraient les matériaux résultants. Cependant, elles sont d'une grande contribution dans la stabilisation de ces derniers. Classées dans l'ordre des énergies décroissantes comme illustrées à la Figure 2 [57], on retrouve dans ces interactions intermoléculaires : les liaisons covalentes, les liaisons ioniques ou attractions coulombiennes, les liaisons hydrogènes, les interactions π - π et les liaisons de Van der waals.

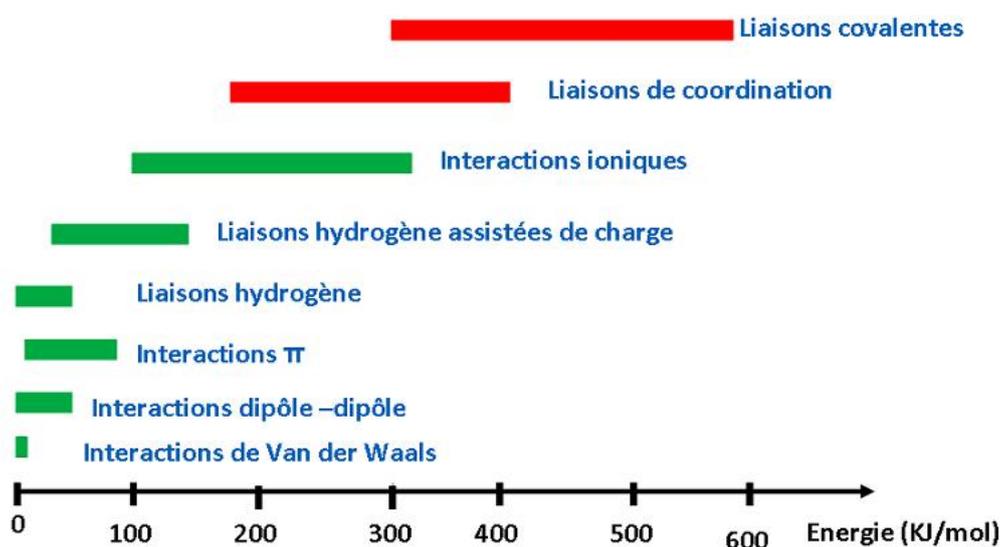


Figure 2 : Classification des interactions selon leur énergie.

1.3.1. Liaisons ioniques

Encore appelées interactions électrostatiques, elles s'établissent lorsque deux entités portant des charges opposées sont en présence et à une distance d'interaction. Régies par la loi de coulomb, elles sont aussi appelées interactions coulombiennes. Elles sont le plus rencontrées dans les sels de métaux, les sels complexes (sels hybrides organiques-inorganiques par

exemple). Contrairement aux liaisons covalentes, celles-ci ne sont pas directionnelles car les électrons restent localisés sur les ions. On distingue deux types de liaisons ioniques :

- Les interactions entre paires d'ions.
- Les interactions ions-dipôles.

1.3.2. Liaisons hydrogènes

Les liaisons hydrogènes sont des interactions fondamentales en chimie supramoléculaire. Elles font aujourd'hui, dans ce domaine l'objet de plusieurs publications et ouvrages [58,59]. Elles sont déterminantes pour la stabilisation des structures cristallines à l'état solide [60]. En effet, ces forces aident à disposer les unités structurales dans le réseau cristallin et, ce faisant, influencent les propriétés physiques des matériaux solides, par exemple, le comportement optique non linéaire, les propriétés magnétiques, électriques, etc. [61,62]. La liaison hydrogène s'établit lorsqu'un atome d'hydrogène est lié à un atome électronégatif (donneur) et à une distance d'interaction d'un atome électronégatif (accepteur). Elle est généralement notée $D-H\cdots A$ où D = atome donneur et A = atome accepteur de liaison hydrogène. Trois variables définissent une liaison hydrogène :

- ❖ La distance donneur-hydrogène : $D-H$.
- ❖ L'interaction hydrogène-accepteur : $H\cdots A$.
- ❖ L'angle donneur-hydrogène-accepteur : $D-H\cdots A$.

En fonction des valeurs que peuvent prendre ces variables, la liaison hydrogène peut être soit forte, modérée ou faible (Tableau I) [58].

Tableau I : Principales caractéristiques des liaisons hydrogènes.

Interaction	Forte	Modérée	Faible
Distances	$H\cdots A \approx D-H$	$H\cdots A > D-H$	$H\cdots A \gg D-H$
D—H (Å)	0,05-0,2	0,01-0,05	$\leq 0,01$
D \cdots A (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	3,0-4,0
H \cdots A (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	2,0-3,0
D—H \cdots A (°)	175-180	130-180	90-180

Enfin, on distingue plusieurs types de liaisons hydrogènes : simple, bifurquée et trifurquée. Une représentation schématique de chacun de ces types est donnée à la Figure 3.

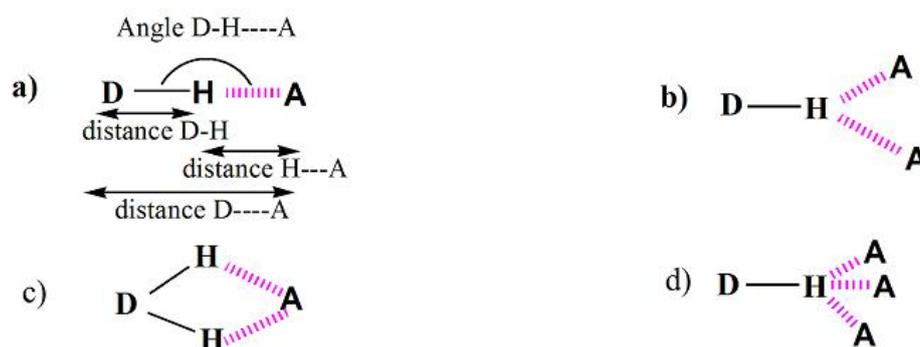


Figure 3 : Représentation schématique des différents types de liaisons H : a) liaison H à 2 centres (simple) ; b) liaison H à 3 centres (bifurquée) ; c) et d) liaison H à 4 centres (trifurquée); D = atome donneur et A = atome accepteur de la liaison hydrogène [60].

1.3.3. Interactions π - π

Interactions d'énergie située entre 0-80 KJ.mol⁻¹ [63], elles n'existent qu'entre des cycles aromatiques. Ces interactions contribuent au renforcement de la stabilité de beaucoup de systèmes hybrides étant donné que les composantes organiques les plus utilisées sont des dérivés du benzène, de la pyridine et de bien d'autres composés aromatiques. Elles peuvent

être rencontrées suivant l'une ou l'autre des configurations suivantes : la configuration forme parallèle déplacée (a) et la configuration forme T (b) comme représentées à la Figure 4.

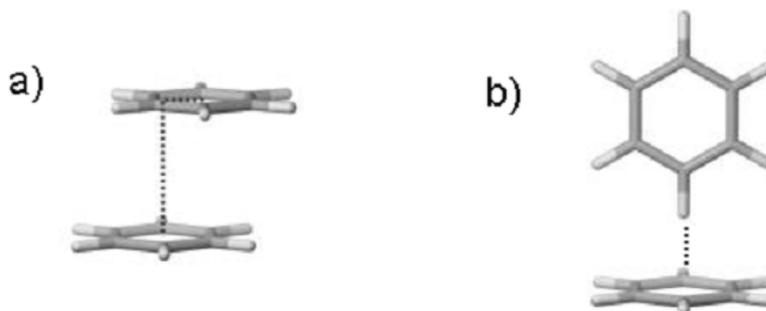


Figure 4 : Différentes configurations des interactions π - π : a) forme parallèle déplacée et b) forme T.

1.3.4. Interactions de Van der Waals

Moins énergétiques que les interactions précédentes, leurs énergies sont comprises entre 0,2-2 Kcal.mol⁻¹ [64]. Ce sont des interactions effectuées entre dipôles permanents et/ou induits. Elles ne sont pas directionnelles et augmentent avec la surface de contact. Ces forces englobent les effets de Keesom, d'induction de Debye et de dispersion de London.

- Effet de Keesom : interactions dipôle-dipôle permanent intervenant entre des molécules polaires neutres. Elles sont directionnelles.
- Effet d'induction de Debye : interactions entre dipôles permanent et induit. Elles se forment généralement suite à une déformation du nuage électronique de l'atome à l'approche des dipôles permanents.
- Effet de dispersion de London : interactions entre dipôles induits. Elles existent entre des moléculaires apolaires capables de présenter des moments dipolaires instantanés du fait du déplacement des électrons dans les molécules.

1.4. Sels hybrides organiques-inorganiques

Les sels hybrides organiques-inorganiques sont un sous-groupe de la grande famille de matériaux hybrides. Ce sont des hybrides de classe I. Comme pour un sel métallique, dans ce type de matériaux, les composants organique et inorganique s'associant sont des espèces chargées. L'une positivement et l'autre négativement. Dans cet ordre d'idée, on pourrait donc avoir des sels hybrides de type cation organique-anion inorganique d'une part, cation inorganique-anion organique d'autre part.

1.4.1. Composantes organiques : *cas spécifique des dérivés de la pyridine*

Les composantes organiques constituent la plus part du temps la partie cationique. Ce sont généralement des composés renfermant au moins un ou plusieurs atome(s) avec un doublet d'électrons libre car pouvant se fixer dans la case quantique vide du proton ($\square\text{H}^+$). Au regard des sels hybrides jusqu'ici rencontrés, les chercheurs portent une attention particulière aux composés organiques possédant un ou plusieurs atomes d'azote. Etant donné que dans le cadre de travail, notre intérêt porte principalement sur les dérivés pyridiniques, seuls ces derniers font l'objet de commentaires dans la suite de cette partie.

Les dérivés de la pyridine : ce sont des composés qui ont pour motif structural de base la pyridine. L'on les rencontre dans la nature parmi les alcaloïdes et les co-facteurs enzymatiques. Cependant depuis la détermination de la structure de la pyridine par Wilhelm Körner et James Dewar en 1870, ceux-ci peuvent désormais être obtenus par des techniques de laboratoire, notamment celles de William Ramsey, d'Arthur Hantzsch et de Guareschi. La structure obtenue de la pyridine révèle que celle-ci est un hétérocycle aromatique à six chaînons dont l'un des sommets est occupé par l'atome d'azote (Figure 5). C'est un composé qui grâce au doublet d'électrons libre présent sur l'atome d'azote, peut soit se fixer à un ion métallique et jouer ainsi le rôle de ligand ; soit se fixer au proton H^+ (possède une case quantique vide) et donner lieu au cation pyridinium, lequel pourrait jouer le rôle de contre-ion au cours d'une réaction chimique [65]. Ce caractère basique que confère l'atome d'azote à la pyridine

découlerait du fait que son doublet d'électrons libre ne soit pas engagé dans l'effet mésomère (Figure 5). En effet, celui-ci n'est pas délocalisable étant donné qu'il se trouve dans une orbitale sp^2 .

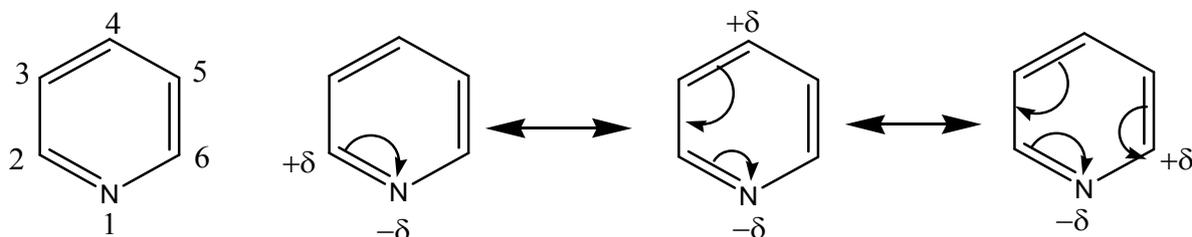


Figure 5 : Effet mésomère rencontré dans la pyridine.

L'effet mésomère observé au sein du noyau pyridinique (Figure 5) permet aussi de comprendre pourquoi celui-ci est plus favorable aux réactions de substitution plutôt qu'à celles d'addition, ce qui expliquerait probablement le très grand nombre de dérivés pyridiniques existant à ce jour.

Des recherches faites dans le but de voir si les dérivés pyridiniques utilisés (3-aminopyridine, la 2-amino-4,6-diméthylpyridine, la 2-amino-3-hydroxypyridine et la 4,4-triméthylènedipyridine) seraient au cours de certaines réactions chimiques protonables, ont conduit aux travaux suivants :

- Cas de la 3-aminopyridine : Bis(3-aminopyridinium) tetrachlorocuprate(II) synthétisé par Trendafilova en 2015 [66].
- Cas de la 2-amino-4,6-diméthylpyridine : [2-amino-4,6-diméthylpyridinium]₂CuCl₄ synthétisé par Haddad et *al* en 2006 [67].
- Cas de la 2-amino-3-hydroxypyridine : 2-Amino-3-hydroxypyridinium dioxido(pyridine-2,6-dicarboxylato-*k*³*O*²,*N*,*O*⁶)vanadate(V), (C₅H₇N₂O)[V(C₇H₃NO₄)O₂] synthétisé par Hejrani-Dalir et *al* en 2015 [68].
- Cas de la 4,4-triméthylènedipyridine : 4-triméthylènedipyridinium tetrachlorocuprate(II), (H₂bpp) CuCl₄·nH₂O synthétisé par Kao et *al* en 2014 [69].

L'existence de ces travaux laisse présager la possibilité d'obtenir des sels hybrides d'oxalate de Cu(II) dans lesquels ces dérivés pyridiniques joueraient bien le rôle de contre-ions et non de ligands.

❖ *Intérêt des dérivés de la pyridine*

La chimie des hétérocycles aromatiques azotés est un domaine très vaste, vu le nombre de composés répertoriés, et qui ne cesse de s'étendre. L'intérêt porté aux dérivés de la pyridine résiderait d'une part dans la pluralité de leurs activités biologiques, notamment anti-tumorale [70,71], anti-virale [72-74], antimicrobienne [75,76], anti-diabétique [77], anti-oxydant [78] pour ne citer que ceux-ci, qui leurs confèrent d'importantes applications dans les domaines pharmaceutique et médical. Ils sont d'autre part d'une grande utilité dans les secteurs agrochimique (insecticides) et industriel (catalyseur, retardateur de flammes, inhibiteur de corrosion des aciers) [79]. Enfin, ceux-ci constituent une classe importante de molécules en chimie fondamentale pour l'élaboration de complexes très stables (polymères de coordination, sels hybrides etc.), ceci grâce à leur double aptitude à former des ponts hydrogènes et à établir des interactions π - π [65]. Au regard de ce qui précède, l'assemblage de telles entités organiques avec des entités inorganiques pourrait générer des matériaux hybrides organiques-inorganiques qui présenteraient d'intéressantes propriétés physiques [80-84] et activités biologiques [85,86].

1.4.2. Composantes inorganiques

Dans le cadre des sels hybrides organiques-inorganiques, on considère comme composantes inorganiques, l'ensemble métal-ligands chargé positivement ou négativement (plus souvent rencontré). En fonction des ligands associés à l'ion métallique central, on distingue plusieurs entités inorganiques. Nous pouvons par exemple citer :

❖ Les **sulfatométalates**, $[M(SO_4)_n(H_2O)_x]^{m-}$.

Sur la base de la littérature faite, les sels hybrides impliquant cette brique moléculaire anionique ont très peu, voir presque pas été explorés par la communauté scientifique. Un composé ayant été répertorié est l'éthylenediammonium bis(sulfato)tetrahydratecobaltate(III), $[NH_3(CH_2)_2NH_3][Co(SO_4)_2(H_2O)_4]$ [87].

❖ Les **halométalates** $[MX_n]^{m-}$ (X = halogènes).

Par comparaison à la brique anionique précédente, nombres de groupes de recherche ont accordé un intérêt à la synthèse de sels hybrides impliquant les anions de type $[MX_n]^{m-}$. Certains chercheurs s'y sont intéressés du fait de la possibilité d'obtenir des matériaux polaires, optiquement non-linéaires et ferroélectriques [88] ; d'autres pour étudier l'influence de la variation de cations sur la structure de l'anion, les interactions qui gouvernent l'organisation structurale et les propriétés du matériau formés [89] ; d'autres enfin pour élargir la gamme de composés ioniques faisant intervenir les liaisons hydrogènes dans la formation ou la stabilisation de la structure [90]. Quelques-uns de ces sels sont mentionnés dans le Tableau II.

Tableau II : Quelques exemples de sels hybrides organiques-inorganiques à anions complexes $[MX_n]^{m-}$.

Composés	Système cristallin	Référence
$(C_5H_5NH)BiCl_4$	Monoclinique	[91]
$[(CH_3)_2NH_2]_2[SbCl_5]$	Orthorhombique	[92]
$[C_6H_{18}N_3]BiCl_6$	Monoclinique	[88]
$[NH(CH_3)_3]_3[Sb_2Cl_9]$	Monoclinique	[93]
$(C_3N_2H_5)_5Sb_2Br_{11}$	Monoclinique	[94]
$(C_7H_{11}N_2)_2CuCl_4$	Monoclinique	[89]
$(C_{12}H_{14}N_2)(AuCl_4) \cdot Cl$ $(C_{12}H_{12}N_2) \cdot (AuCl_4) \cdot Cl$ $(C_{10}H_9N_2O_2) \cdot (AuCl_4)$	Triclinique Triclinique Orthorhombique	[90]

❖ Les **carboxylatométalates**, $[M(RCOO^{\eta-})_y(H_2O)_x]^{m-}$ ($0 \leq x \leq 2$)

Ce sont les composantes inorganiques, à l'heure actuelle d'intérêt pour la synthèse de sels hybrides organiques-inorganiques. Tout comme pour $[MX_n]^{m-}$, nombres de sels hybrides impliquant $[M(RCOO^{\eta-})_y(H_2O)_x]^{m-}$ existent dans la littérature. Cependant, vu le nombre important de carboxylates jusqu'ici utilisés, nous nous attarderons uniquement sur l'oxalate(2-), ligand principal des sels hybrides obtenus au cours de ce travail. Ainsi, nous proposons tout

d'abord un état de l'art sur la chimie du ligand oxalate(2-), ensuite nous présentons quelques sels hybrides d'oxalate impliquant un métal de transition trivalent, enfin quelques sels hybrides d'oxalate impliquant un métal de transition divalent.

1.5. Chimie du ligand oxalate(2-)

1.5.1. Généralités

Le dianion anion oxalate(2-) encore appelé ethanedioate est obtenu par déprotonations successives de l'acide oxalique. Il présente comme illustré à la Figure 6 quatre sites de coordination matérialisés par les quatre atomes d'oxygène numérotés de 1 à 4 : ce qui fait de lui un ligand polydenté.

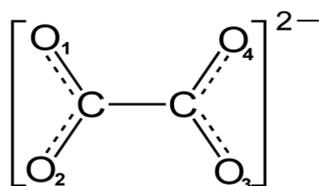


Figure 6 : Représentation schématique du ligand oxalate(2-).

Ce ligand est au fil du temps de plus en plus convoité en science des matériaux et en ingénierie cristalline pour l'élaboration de nouveaux systèmes chimiques pour deux principales raisons :

- ❖ Premièrement c'est un ligand chélatant : il présente de très bonnes aptitudes à se lier et sous différentes formes à plusieurs centres métalliques (M^{n+}) [95]. Cependant, en fonction du type de cations M^{n+} et des conditions de synthèse, le mode de coordination et la structure cristalline des complexes d'oxalate formés sont variables. Nous avons par exemple à la Figure 7 les différents modes de coordination du ligand oxalate(2-) avec le Cu^{2+} [96]. Cette propriété lui confère une très bonne habilité à former des systèmes de différente dimensionnalité [97].

- ❖ Deuxièmement, c'est un ligand pontant : il joue le rôle de médiateur entre les centres paramagnétiques voisins identiques ou non. Cette propriété lui confère une très bonne habilité à transmettre des interactions magnétiques entre ces différents centres [32,33,98].

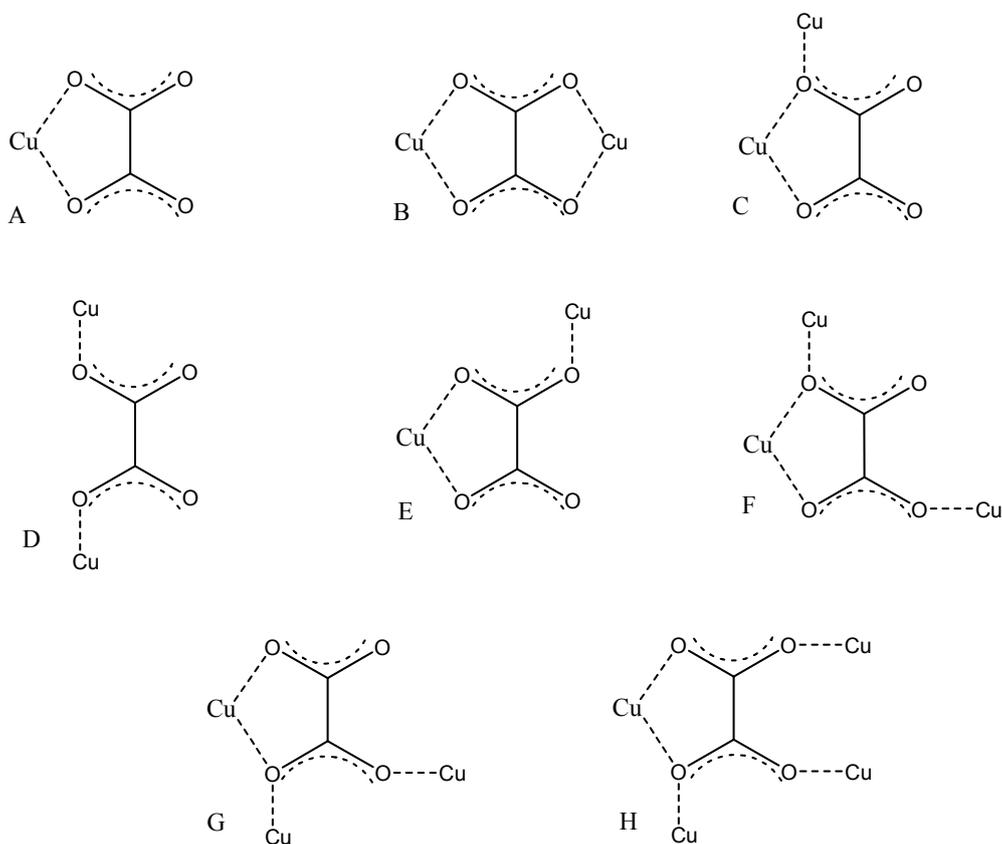


Figure 7 : Différents modes de coordination du ligand oxalate(2-) avec l'ion métallique Cu^{2+} .

1.5.2. Utilité des complexes impliquant le ligand oxalate(2-)

Au cours des dernières décennies, de nombreux composés de coordination basés sur le ligand oxalate(2-) jouent un rôle crucial dans la conception rationnelle et le développement de nouveaux matériaux solides combinant en leur sein un ensemble de fonctionnalités intéressantes telles : le magnétisme, l'activité optique, les nano-canaux, les pontages hydrogènes étendus pour ne citer que celles-là. Les complexes obtenus avec l'oxalate(2-) sont très utilisés comme précurseurs pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde métallique [99] et

pour l'élaboration de matériaux magnétiques moléculaires [100-103]. Ceux des complexes d'oxalate où celui-ci sert de pont entre les centres paramagnétiques peuvent être utilisés comme précurseurs pour la conception d'aimant multifonctionnels bi- et tridimensionnels [104]. Par ailleurs, les études sur les composés d'oxalate sont intéressantes en raison de leur importance dans le domaine médical et de leur présence dans les calculs rénaux et urinaires [105]. Ce sont des composés qui sont aussi très bien utilisés dans les procédés de photographie chimique artistique [106]. Enfin, les oxalates métalliques ont également été utilisés dans la production du radio-isotope médical ^{89}Zr [107] et des ions oxalates autonomes ont été signalés comme des rotateurs moléculaires cristallins dans des sels avec $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ servant de stator moléculaire [108].

1.6. Sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) et un métal trivalent

Nous avons pu distinguer en fonction de la brique moléculaire anionique formée, deux sous-groupes de sels hybrides organiques-inorganiques dont les formules générales sont les suivantes :

- $\text{A}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{A}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Dans le Tableau III, sont répertoriés quelques-uns des composés appartenant à chacun de ces groupes. Ces systèmes sont une contribution dans la recherche de nouveaux systèmes moléculaires magnétiques combinant propriétés magnétiques et propriétés physiques (électriques, optiques, etc) [109,110]. Ces sels ont pour la plupart été obtenus avec des réseaux organiques donneurs d'électrons π . Ce choix serait dû à la capacité qu'ils auraient à acheminer la conduction électronique. L'intérêt pour ce type de matériaux continu jusqu'aujourd'hui vu le répertoire de ce type de composante organique [34,111].

Tableau III : Quelques sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) et un métal trivalent.

Sels hybrides de formule $A[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_x] \cdot nH_2O$	Références	Sels hybrides de formule $A_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$	Références
$[C_9H_8N][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ $C_9H_8N =$ Quinolinium	112	$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ $C_7H_{11}N_2 =$ 2-amino-4,6-dimethylpyridinium	34
$(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ $C_5H_7N_2 =$ 4-Aminopyridinium	113	$TTF_3[Ru(ox)_3] \cdot 0.5EtOH \cdot 4H_2O$ TTF = tetrathiafulvalene	108
$(C_7H_{11}N_2)[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$ $C_7H_{11}N_2 =$ 4-(diméthylamino)pyridinium	114	$(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ $C_7H_{11}N_2 =$ 4-(diméthylamino)pyridinium	37
$(C_7H_{11}N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ $C_7H_{11}N_2 =$ 4-(diméthylamino)pyridinium	115	$[(HL_7)_4\{Fe(C_2O_4)_3\}Cl \cdot 2H_2O]$ $L_7 =$ melamine	17
$(C_5H_6ClN_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 1.5H_2O$ $C_5H_6ClN_2 =$ 2-Amino-5-chloropyridinium	116	$(BEDT-TTF)_{12}[Fe(C_2O_4)_3]_2 \cdot xH_2O$ [$x=15$ (I) et 16 (II)] BEDT-TTF = bis(éthylèneedithio)- tetrathiafulvalene	118
$(C_6H_9N_2)[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ $C_6H_9N_2 =$ 2-Amino-6-méthylpyridinium	117		

1.7. Sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) avec un métal divalent

Tout comme avec les métaux trivalents, les briques moléculaires anioniques rencontrées chez les sels hybrides impliquant le ligand oxalate(2-) et un métal divalent sont de deux ordres :

- $[M^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_x]^{2-}$ ($1 \leq x \leq 2$)
- $[M^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$

Dans l'un ou l'autre des cas, les briques anioniques de Cu(II) ont été et continuent d'être considérées comme des blocs attrayants pour la construction de sels hybrides organiques-inorganiques. Ceci en raison de leurs topologies structurales versatiles et captivantes issues de la diversité des sphères de coordination.

a) Cas de l'anion $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_x]^{2-}$

Le nombre de molécules d'eau (x) dans les sels hybrides organiques-inorganiques impliquant l'anion complexe $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_x]^{2-}$ peut être égale à 1 ou 2. Dans l'un ou l'autre des cas, le Cu(II) adopte préférentiellement une géométrie octaédrique (CuO_6) faiblement ou fortement déformée selon la disposition des atomes d'oxygène. En général, les oxygènes provenant des deux ligands oxalates (soit 4) sont situés dans le plan équatorial et ceux provenant des molécules d'eau en position axiale. Dans le cas où $x = 1$, la sphère de coordination se voit compléter par un atome d'oxygène provenant de la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2H_2O]^{2-}$ voisine. Les travaux de Keene illustrent bien ces propos.

Keene synthétisa le piperazinium trans-[bis-aqua-bis(oxalato-O,O'-) copper(II) dihydrate, $[pipH_2][Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ [119], qui cristallise avec deux molécules d'eau de coordination. Celui-ci a été obtenu suivant le procédé sol-gel en faisant réagir ensemble en milieu aqueux et dans des conditions fortement acides le cuivre(II) sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, le tetraméthoxysilane et le piperazinium oxalate monohydrate. Quelques mois après, en utilisant la même méthode de synthèse, les mêmes réactifs, mais en remplaçant le piperazinium oxalate monohydrate par 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane bis(hydrogenoxalate), Keene obtient un autre composé cristallisant cette fois-ci avec une molécule d'eau de coordination : le 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane aqua-bis(oxalato-

k^2O,O') copper(II) dihydrate, $(C_6H_{11}N_2)[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ [120]. Les images ORTEP de ces composés obtenus grâce à la diffraction des rayons X sur monocristal sont respectivement présentées aux Figures 8a et 8b montrent la disposition des atomes constituant la sphère de coordination.

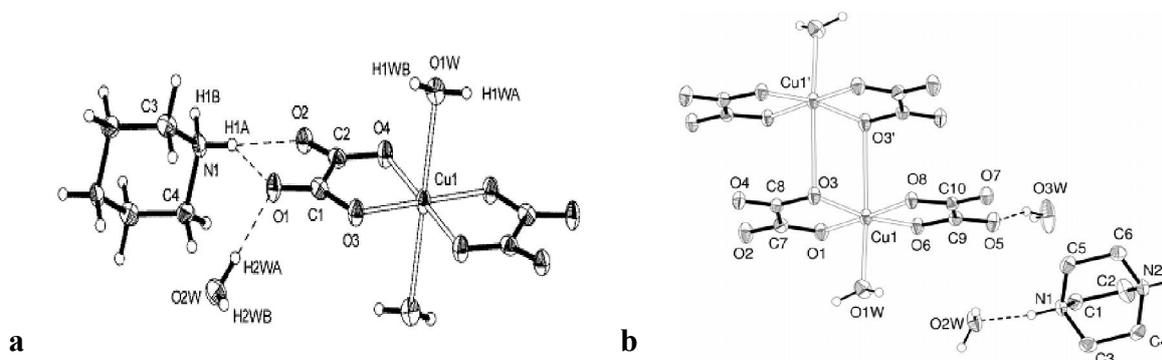


Figure 8 : Image ORTEP de $[pipH_2][Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (a) et de $(C_6H_{11}N_2)[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (b).

Il est important de relever qu'à l'issue de ces travaux, la diminution du nombre de molécules d'eau de coordination amena Keene à faire la remarque selon laquelle les molécules d'eau sont labiles, c'est-à-dire que les liaisons $Cu-O_w$ sont peu stables (valeur moyenne 2.906 Å). Ce qui expliquerait le nombre élevé de sels hybrides renfermant la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ en comparaison à ceux renfermant l'anion $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_x]^{2-}$.

b) Cas de l'anion $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$

Les sels hybrides organiques-inorganiques renfermant la brique moléculaire anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ sont fortement rencontrés dans la littérature. L'une des stratégies les plus utilisées pour l'élaboration ou la synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques impliquant la brique moléculaire anionique $[M(C_2O_4)_2]^{2-}$, consiste en la mise en commun des entités organiques cationiques et des entités inorganiques anioniques préfabriquées. Ces entités inorganiques anioniques sont formées d'un ion métallique divalent (M(II)) entouré de deux ligands oxalato(2-). Elles proviennent la plupart du temps des composés de formule générale $B_2[M(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ où B = cations inorganiques. On les appelle habituellement ou couramment des sels précurseurs. Quelques-uns de ces sels sont :

- $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [121]
- $(\text{Na})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [122]

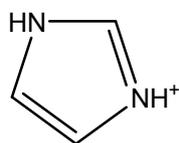
L'obtention du sel hybride organique-inorganique revient donc à remplacer le cation inorganique B par un cation organique : c'est le processus d'échange ionique préférentiel encore appelé réaction métathétique. Dans ce processus, les paramètres stériques des cations organiques, la nature du ligand ou de la molécule de solvant supplémentaire et le milieu de la synthèse peuvent être les facteurs notables affectant les structures et les propriétés des complexes obtenus. La diversité de cations organiques donne lieu à une diversité de sels hybrides et donc à une diversité de matériaux multifonctionnels avec d'intéressantes propriétés. Etant donné que ces sels présentent à chaque fois des structures variées, les travaux effectués autour de ces derniers constituent donc un véritable moyen pour l'émergence de l'ingénierie cristalline [8]. Sont énumérés dans le Tableau IV quelques-uns des sels hybrides refermant l'anion complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

A l'observation de ce tableau, on peut remarquer de manière générale, dans le cas des cations organiques de type iminiums, que pour les sels hybrides au sein desquels on assiste à la polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, celle-ci aurait tendance à impliquer un atome d'oxygène interne de la brique voisine. Egalement, l'oxalate(2-) tend à se comporter comme un ligand tridentate. Soulignons ici, au regard des complexes de Cu(II) dont les structures cristallines ont jusqu'ici pu être déterminées, que ce mode de coordination a rarement ou presque pas été observé, le mode de chélation $\mu_{1,2,3,4^-}$ (ligand tétradentate) serait celui fréquemment rencontré. Enfin les interactions entre les centres paramagnétiques tendent à être beaucoup plus antiferromagnétiques. Cependant, des ressemblances ou des dissemblances pourraient être bien établies entre des sels si la comparaison venait à être faite en considérant par exemple un cation et ses dérivés.

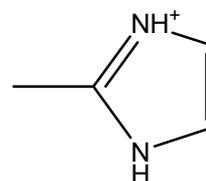
Tableau IV: Quelques sels hybrides refermant l'anion complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

Type de Cations organiques	Sels hybrides	Géométrie de coordination	Mode de coordination de l'oxalate(2-)	Oxygène responsable de la polymérisation	Comportements magnétiques	Références
Ammonium	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2 [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3 =$ benzyl ammonium	-	$\mu_{1,2,3^-}$	Oxygène externe	Antiferromagnétique	27
	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6 =$ propylènediammonium	-	$\mu_{1,2,3^-}$	Oxygène externe	Ferromagnétique	27
Iminium	$\{(\text{Hiz})_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]\}_n$ $\text{Hiz} =$ Imidazolium	Octaédrique	$\mu_{1,1,2^-}$	Oxygène interne	-	29
	$(\text{HMeiz})_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$ $\text{HMeiz} =$ 2-methylimidazolium	Plan carré	$\mu_{1,2^-}$	-	Antiferromagnétique	123
	$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5 =$ 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]-pyrimidin-4-ium	Plan carré	$\mu_{1,2^-}$	-	-	124
	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ $\text{CN}_3\text{H}_6 =$ guanidinium	Octaédrique	$\mu_{1,1,2^-}$	Oxygène interne	Antiferromagnétique	125
	$(\text{AmgH})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ $\text{AmgH} =$ Aminoguanidinium	Pyramidal à base carré	$\mu_{1,2,3^-}$ $\mu_{1,2^-}$	Oxygène externe	-	30
	$(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 =$ 4,4'-Bipyridinium	Octaédrique	$\mu_{1,1,2^-}$	Oxygène interne	-	126
	$(\text{H}_2\text{CBpy})[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{CBpy} =$ 1-(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium	-	$\mu_{1,1,2^-}$ $\mu_{1,2^-}$	Oxygène interne	ferromagnétique	127
	$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{C}_5\text{H}_6\text{N} =$ pyridinium	Octaédrique	$\mu_{1,1,2^-}$	Oxygène interne	Antiferromagnétique	128
	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2 =$ 2-aminopyridinium	Octaédrique	$\mu_{1,2,3^-}$	Oxygène externe	Antiferromagnétique	125
	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2 =$ 4-aminopyridinium	Plan-carré	$\mu_{1,2^-}$	-	Antiferromagnétique	129

- *Cas du sel hybride d'oxalate de cuivre(II) avec l'imidazolium et celui avec le 2-methylimidazolium*



Imidazolium



2-methylimidazolium

La structure cristalline du sel hybride obtenu avec l'imidazolium présente le Cu(II) dans un environnement de coordination 4+2 ($\text{CuO}_4\text{O}'_2$), les ligands oxalate(2-) adoptant le mode de coordination $\mu_{1,1,2}$ - favorisant la polymérisation de la brique anionique. Par contre, le sel hybride avec le 2-methylimidazolium présente le Cu(II) dans un environnement plan-carré ($\text{CuO}'\text{O}''\text{O}'''$), avec l'oxalate(2-) adoptant le mode de coordination $\mu_{1,2}$ - ne favorisant pas la polymérisation de la brique anionique. Cette description est observable à la Figure 9.

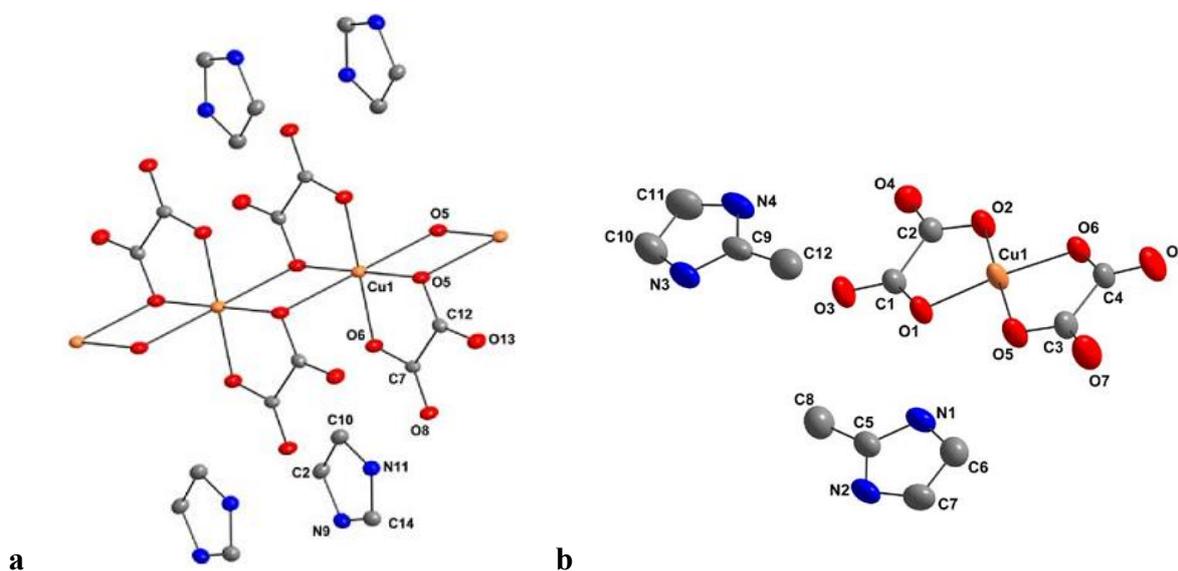


Figure 9 : Images DIAMOND de $\{(\text{Hiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (a) et $(\text{HMeiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (b)

Hiz = Imidazolium et HMeiz = 2-methylimidazolium.

Par ailleurs, la connectivité par ponts hydrogènes des entités constitutives apparaît différente dans chacun des sels. Dans celui impliquant l'imidazolium, chaque cation effectue des ponts hydrogènes simples avec la brique anionique (Figure 10a), quant au sel avec le méthylimidazolium, l'un des deux cations est lié par pont hydrogène simple et l'autre par pont hydrogène bifurqué (Figure 10b) ce qui entraîne une organisation structurale différente.

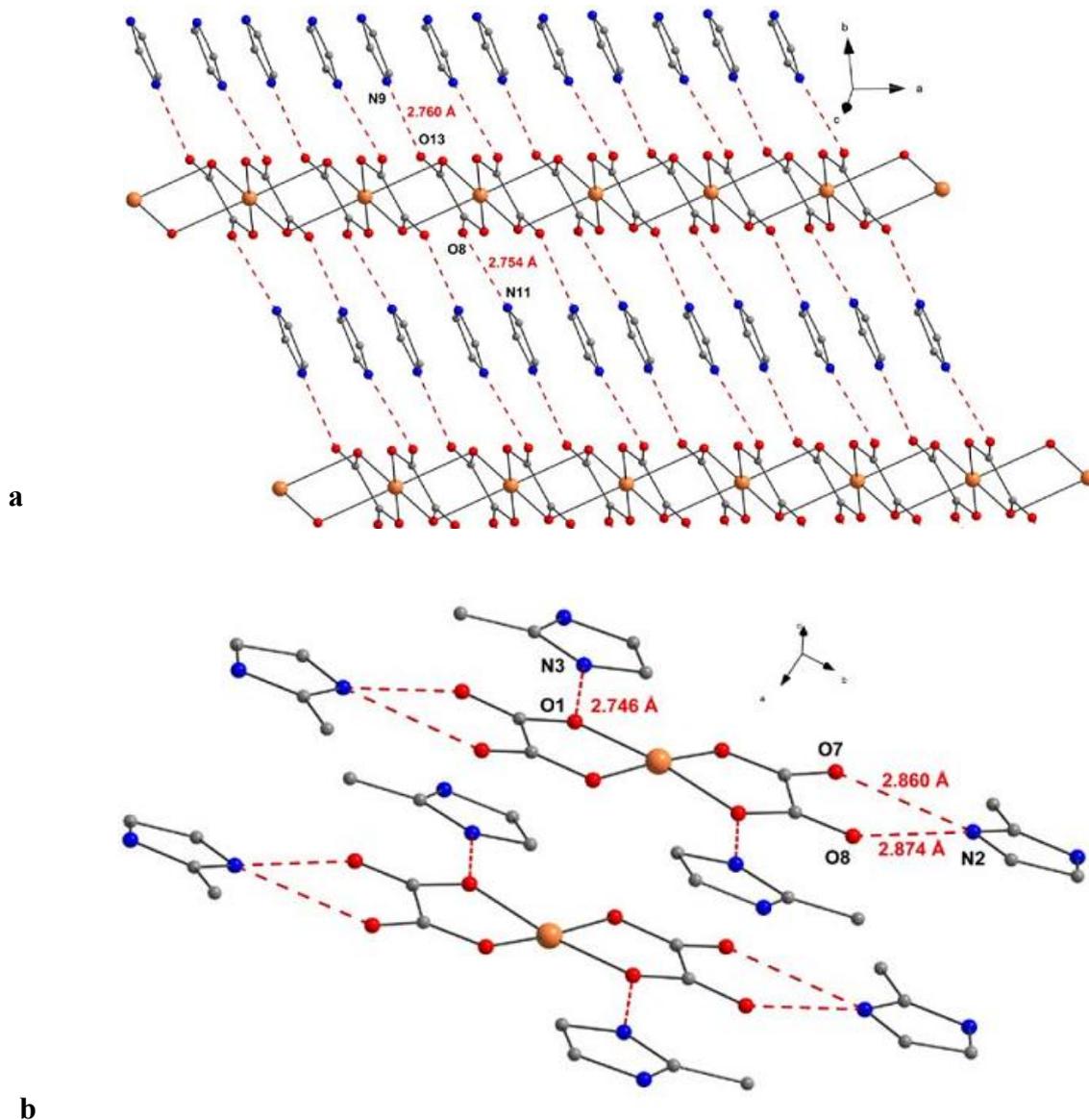
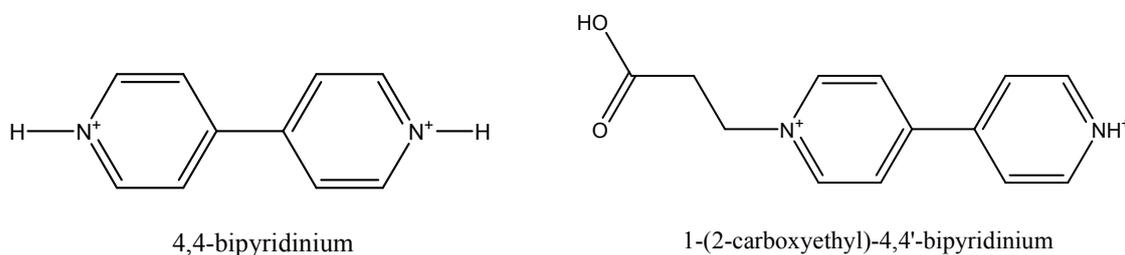


Figure 10 : Liaisons hydrogènes dans $\{(\text{Hiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (a) et $(\text{HMeiz})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (b).

- *Cas du sel hybride obtenu avec le 4,4-bipyridinium et celui obtenu avec le 1-(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium.*



La structure du sel avec le 4,4-bipyridinium présente le Cu(II) dans un environnement CuO₆ (4+2), tous les oxalates présentent un même mode de coordination $\mu_{1,1,2^-}$ et les ions Cu(II) sont liés par double pont d'oxygène (Figure 11a). Quant à celle obtenue avec le 1-(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium, elle présente le Cu(II) dans un environnement CuO₅ (4+1), les oxalates ont adopté différents modes de coordination l'un $\mu_{1,1,2^-}$ et l'autre $\mu_{1,2^-}$. En ce qui concerne la connectivité des ions Cu(II) celle-ci s'effectue dans ce composé via un seul pont d'oxygène (Figure 11b). On peut aussi relever comme autre différence que, la cristallisation avec le premier cation s'est faite sans molécules d'eau de solvation alors celle avec le second cation a eu lieu avec deux molécules de solvation.

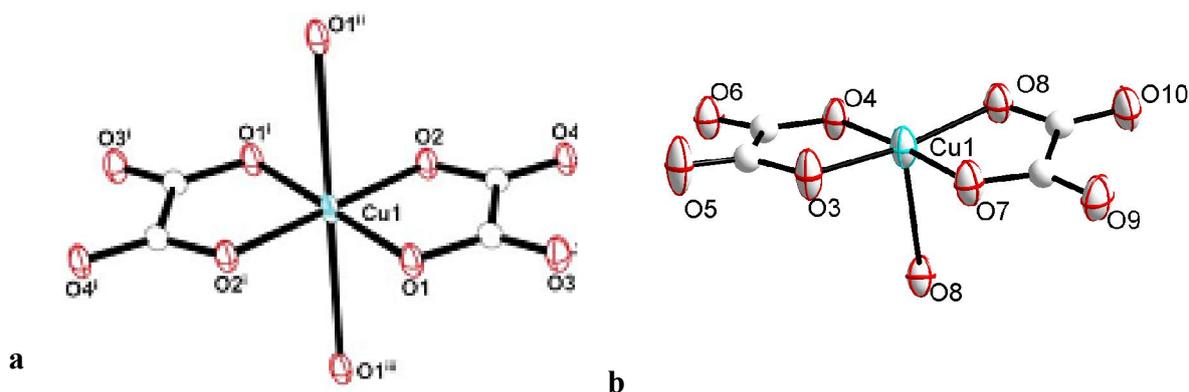


Figure 11 : Environnement de coordination de l'ion métallique central Cu(II) dans (C₁₀H₁₀N₂)[Cu(C₂O₄)₂] (a) et (H₂CBpy)[Cu(C₂O₄)₂] \cdot 2H₂O (b).

Quant à la cohésion structurale, bien que des cations de la même famille aient été utilisés, celle-ci se révèle différente pour chacun des sels. Les interactions électrostatiques ainsi que les ponts hydrogènes de type N—H···O sont propres aux deux sels. Cependant, les ponts hydrogènes C—H···O et les interactions π — π s'ajoutent à ces derniers pour consolider la structure du sel hybride obtenu avec le 4,4'-bipyridinium, lesquels sembleraient ne pas intervenir dans le sel obtenu avec le 1-(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium. Les ponts hydrogènes retrouvés dans chacun des sels sont observables à la Figure 12.

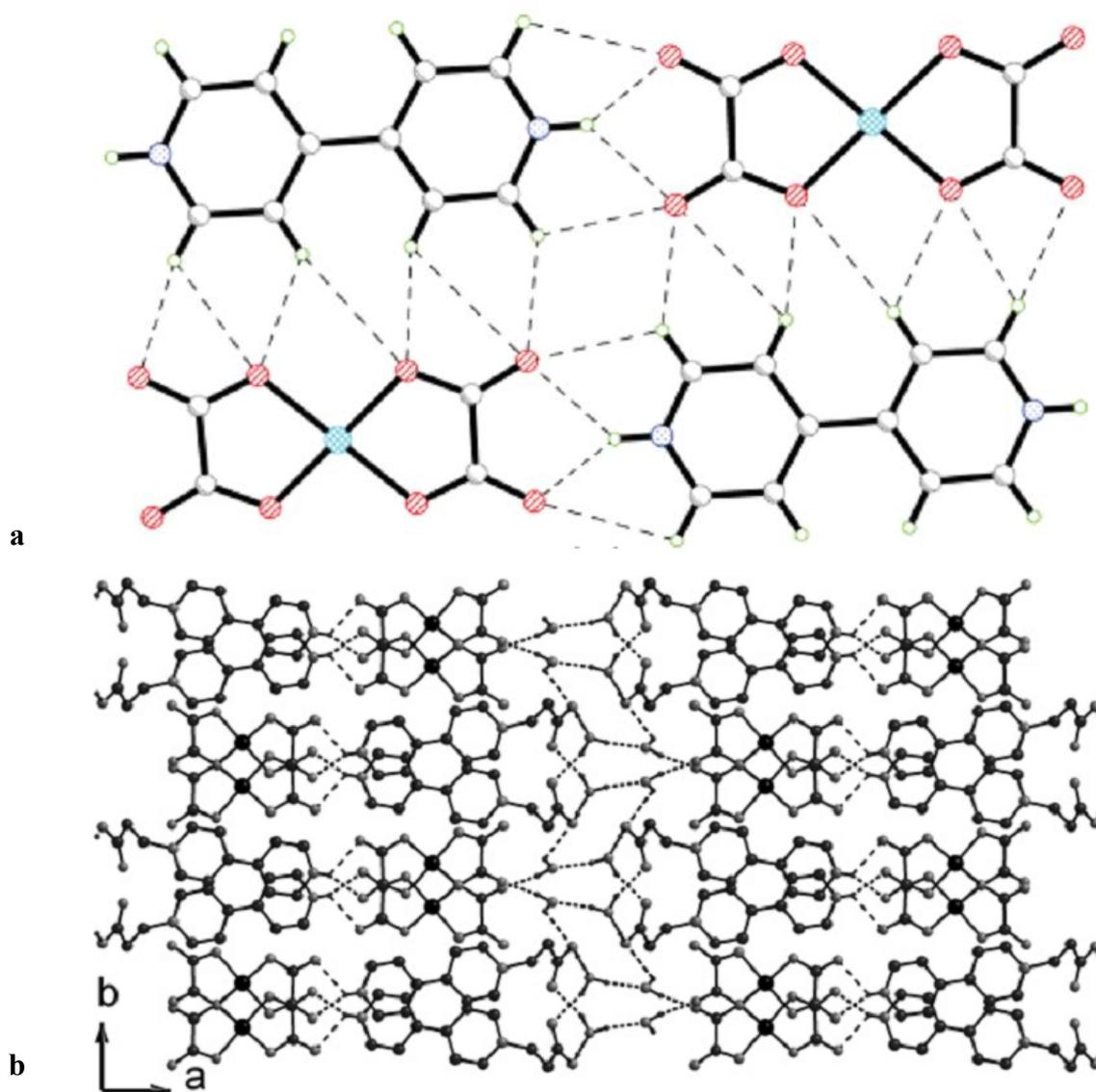
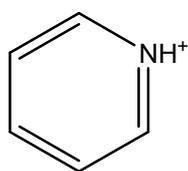
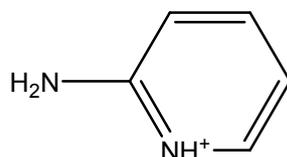


Figure 12 : Liaisons hydrogènes dans $(C_{10}H_{10}N_2)[Cu(C_2O_4)_2]$ (a) et $(H_2CBpy)[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (b).

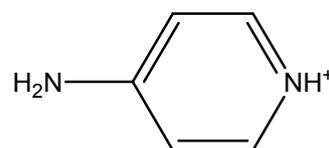
- *Cas du sel hybride d'oxalate de cuivre(II) avec le pyridinium, celui avec le 2-aminopyridinium et celui avec le 4-aminopyridinium*



Pyridinium



2-aminopyridinium



4-aminopyridinium

Dans le sel obtenu avec le cation pyridinium, le Cu(II) se trouve dans un environnement 4+2 et tous les ligands oxalate(2-) adoptent le même mode de coordination soit $\mu_{1,1,2}$ (Figure 13a). On assiste à une polymérisation uniforme de l'anion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 3,697 \text{ \AA}$) via les atomes d'oxygène interne des briques anioniques voisines. Au cours de cette polymérisation, les ions Cu(II) forment une chaîne linéaire (Figure 14a). La cristallisation de ce composé s'est avec l'acide oxalique comme molécule de solvation. Les ponts hydrogènes qu'établit cette molécule avec les oxygènes des oxalates constituent l'unique mode de connexion des chaînes anioniques $([\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-})_n$ (Figure 14b).

Dans le sel obtenu avec le 2-aminopyridinium, le Cu(II) se trouve également dans un environnement 4+2, l'un des oxalates adoptant le mode de coordination $\mu_{1,1,2-}$ et l'autre le mode $\mu_{1,2,3-}$ (Figure 13b). On assiste à une polymérisation non uniforme de l'anion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 3,43$ et $4,96 \text{ \AA}$) impliquant un atome d'oxygène interne ou externe de la brique anionique voisine. Au cours de cette polymérisation, les ions Cu(II) forment une chaîne en zigzag (Figure 14c). La résolution structurale a révélé la présence de l'eau (au nombre de trois) comme molécules de solvation. Quant à la connectivité des chaînes d'anions, en plus d'être assurée par les ponts hydrogènes que forment les molécules d'eau avec les oxalates, elle peut aussi l'être au travers des ponts hydrogènes qu'établissent les cations avec les oxalates (Figure 14d).

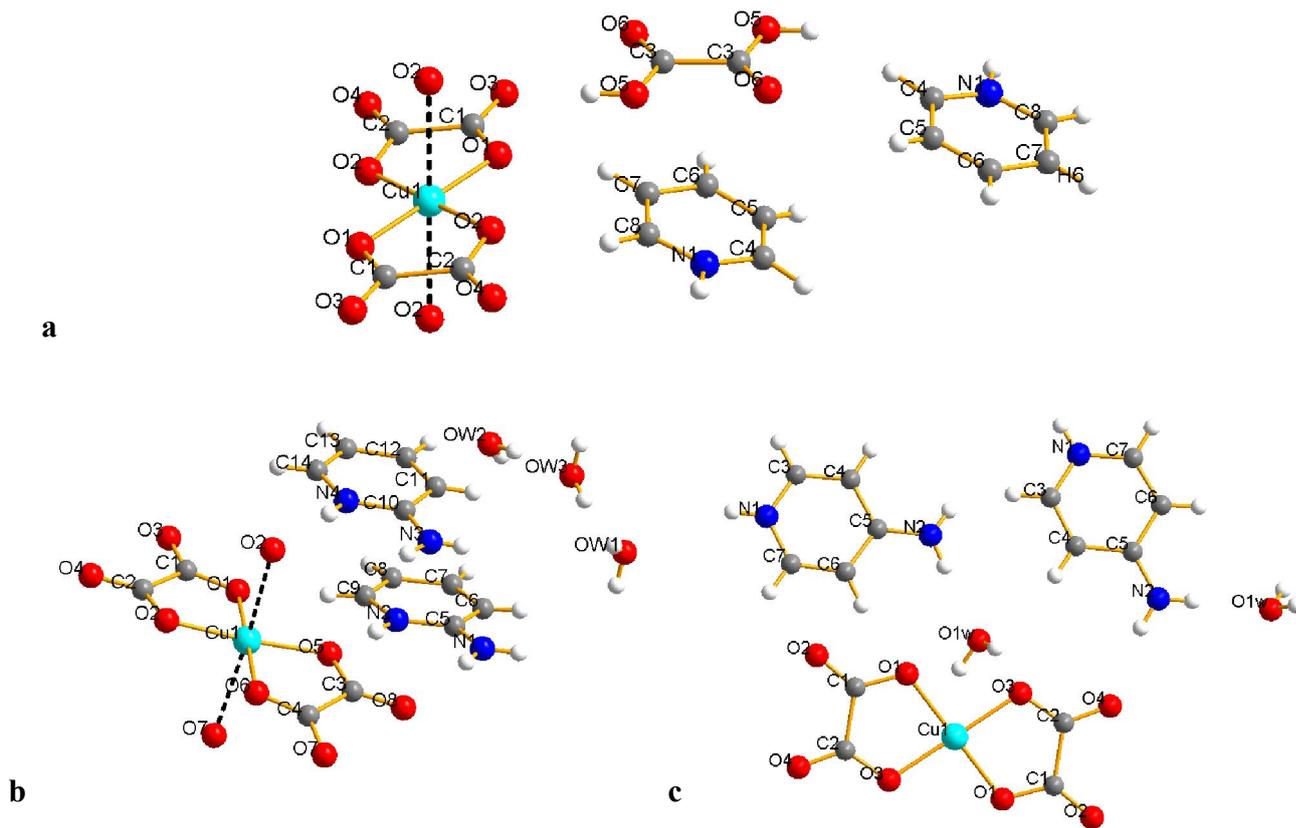


Figure 13 : Entités constitutives des sels hybrides **a)** $(C_5H_6N)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2C_2O_4$, **b)** $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$, **c)** $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$.

Concernant le sel obtenu avec le cation 4-aminopyridinium, le Cu(II) se trouve dans un environnement plan carré (Figure 13c) avec tous les oxalates ayant adopté le mode de coordination $\mu_{1,2^-}$. L'on n'assiste pas ici à la polymérisation de la brique anionique et le composé renferme tout comme avec le 2-aminopyridinium l'eau comme molécules de solvation mais en nombre de deux.

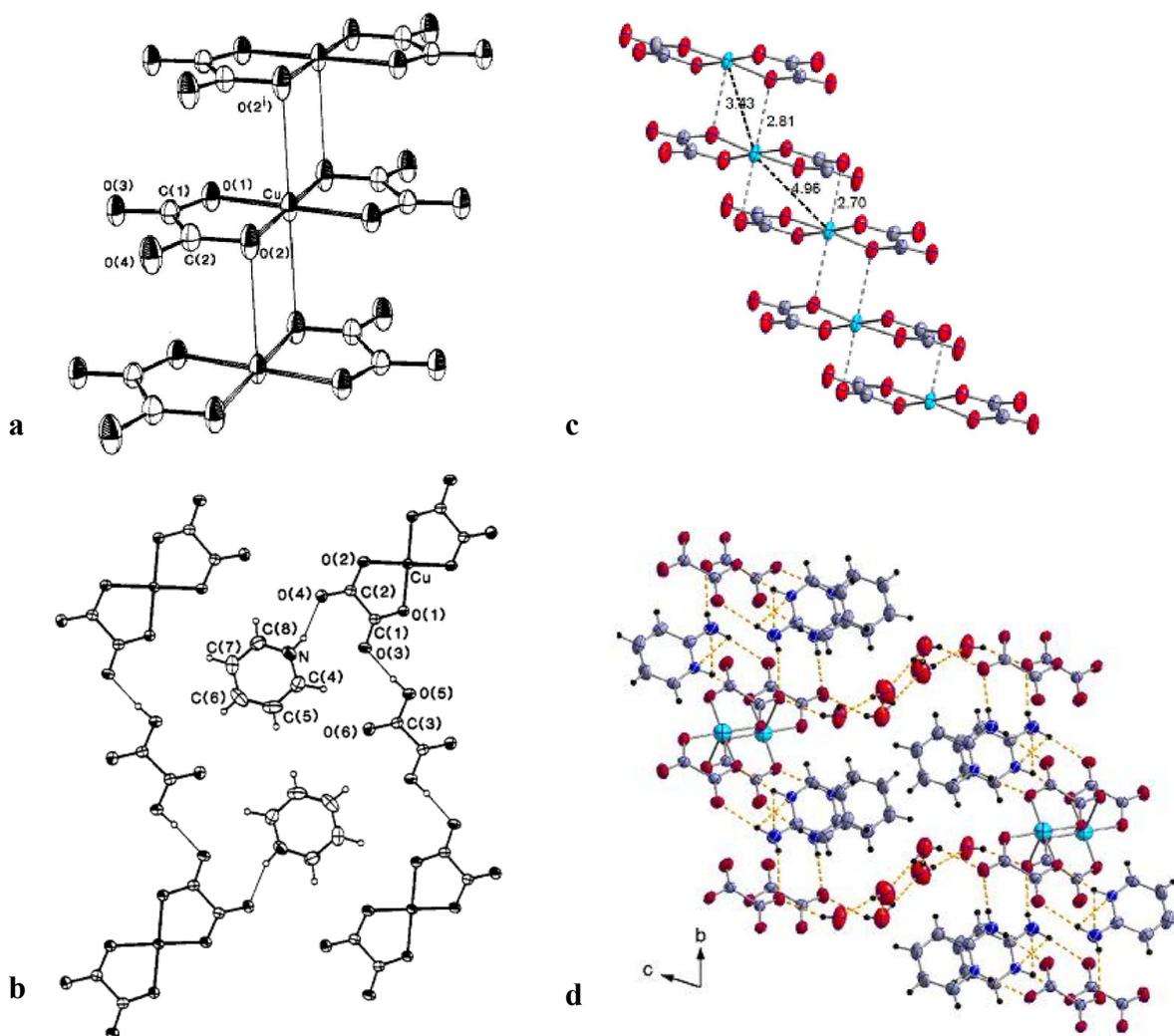


Figure 14 : Polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (a) et Liaisons hydrogènes (b) dans $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (c) et Liaisons hydrogènes (d) dans $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.9. Comportements magnétiques des complexes de Cu(II) pontés par l'oxalate(2-)

La littérature nous apprend que le couplage magnétique dans les complexes de Cu(II) ponté par l'oxalate, dépend fortement de la géométrie autour de l'ion Cu(II), du mode de coordination des oxalates et de l'orientation de l'orbitale magnétique de chaque ion Cu(II) par rapport au plan contenant les oxalates [127,130]. Ce dernier facteur, constitue celui ayant le plus été utilisé par les chercheurs. Au moyen de ce paramètre, il peut être déterminé soit un couplage antiferromagnétique, soit un couplage ferromagnétique entre les centres paramagnétiques.

Ainsi il a été démontré que, lorsque que les orbitales magnétiques sont orientés vers les atomes d'oxygène des oxalates liés au Cu(II) et qu'ils interagissent de manière presque orthogonale (Figure 15a), l'on assiste au chevauchement des orbitales magnétiques des ions métalliques voisins. Une telle configuration induit un faible couplage antiferromagnétique [131]. Dans le cas où, les orbitales magnétiques sont orientés vers les atomes d'oxygène des oxalates liés au Cu(II) et qu'ils interagissent de manière orthogonale (Figure 15b), les orbitales magnétiques des ions métalliques voisins ne se rencontrent pas (chevauchement nul), on dit qu'il existe entre ces derniers un couplage ferromagnétique [132].

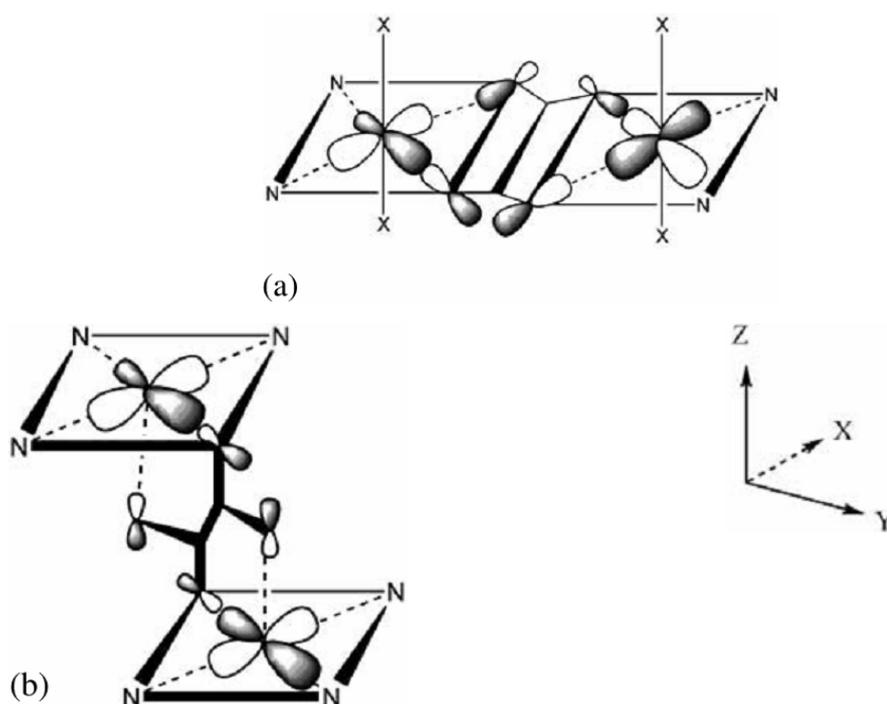


Figure 15 : Deux modèles prédisant les interactions magnétiques dans les complexes de Cu(II) pontés par oxalate.

Un paramètre souvent associé à l'orientation de l'orbitale magnétique de chaque ion Cu(II) par rapport au plan contenant les oxalates est la valeur de l'angle au niveau de l'oxygène axiale noté β . Des valeurs de cet angle, supérieures à $109,58^\circ$ favoriseraient un couplage antiferromagnétique alors que des valeurs inférieures donneraient lieu à des interactions ferromagnétiques. Dans le Tableau V sont énumérés quelques complexes de Cu(II) ponté par l'oxalate avec les valeurs obtenues pour l'angle β ainsi que leurs comportements magnétiques.

Tableau V : Données structurales sélectionnées pour les complexes de cuivre(II) à pont oxalato.

Composés ^a	Atomes donneurs ^b	$d_{\text{Cu-O(ax)}}^c$ (Å)	β^d (°)	$d_{\text{Cu-O}}^e$ (Å)	$d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}}^f$ (Å)	Couplage magnétique ^g	Reference
[Cu ₂ (bpca) ₂ (H ₂ O) ₂ (ox)]·2H ₂ O	N ₃ O ₂ O'	2.41	106.9	1.96	5.63	F	[133]
{[(CH ₃) ₄ N] ₂ [Cu(ox) ₂]·H ₂ O} _n	O ₆	2.38	106.9	1.97	5.59	F	[132]
[Cu ₂ (bpcam) ₂ (H ₂ O) ₂ (ox)]	N ₃ O ₂ O'	2.44	106.6	1.97	5.68	F	[134]
{[Cu(bipy)(ox)]·2H ₂ O} _n	N ₂ O ₄	2.31	108.3	1.95	5.56	F	[135]
[Cu(py) ₂ (ox)] _n	N ₂ O ₄	2.27	108.0	1.94	5.46	F	[136]
[Cu(2-ampy) ₂ (ox)] _n	N ₂ O ₄	2.38	107.8	1.99	5.63	F	[33]
[Cu(isq) ₂ (ox)] _n	N ₂ O ₄	2.23	109.5	2.003	5.48	F	[32]
[Cu(4-ampy) ₂ (ox)] _n	N ₂ O ₄	2.35	109.7	2.03	5.66	AF	[33]
[Cu(3-ampy) ₂ (ox)] _n	N ₂ O ₄	2.17	111.0	2.05	5.46	AF	[33]

^a Abréviations des ligands: bpca: bis(2-pyridylcarbonyl)amidate; ox: oxalate; bpcam: bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidate; bipy: 2,2'-bipyridine; py: pyridine; 2-ampy: 2-naminopyridine; isq: isoquinoline; 4-ampy: 4-aminopyridine; 3-ampy: 3-aminopyridine.

^b Les quatre atomes liés au Cu(II) et formant le plan basal/équatorial.

^c Valeur de la distance axiale Cu-O_{oxalate}.

^d Angle de liaison au niveau de l'oxygène provenant de l'oxalate situé en position axiale (Cu-O-C).

^e Valeur moyenne des distances équatorial Cu-O_{oxalate}.

^f Distance entre deux atomes de Cu(II) pontés par l'oxalate(2-).

^g F = interactions ferromagnétiques; AF = interactions antiferromagnétiques.

1.10. Importance du Cu(II) et de ses complexes

Le cuivre et ses complexes constituent des matériaux aux potentialités variées qui leur confèrent des applications dans divers domaines notamment la supraconductivité, l'aquaculture, le biomédical, etc. Cependant, ce dernier semble être celui dans lequel l'intérêt du cuivre et de ses complexes se fait le plus ressentir. Le cuivre est un métal de transition essentiel dans les processus biologiques vitaux des organismes. Par exemple, il peut agir comme catalyseur ou cofacteur enzymatique ceci grâce à sa capacité à subir un cycle redox (Cu(I) à Cu(II)) [137]. Par ailleurs, le cuivre contribue à la production d'ATP mitochondrial [138,139]. Enfin, il apparaît comme l'un des biomatériaux les plus intéressants pour la préparation de nouveaux médicaments à fort potentiel pour des applications thérapeutiques [140-142]. Il est important de relever ici d'une part qu'une carence en cuivre a provoqué des troubles hématologiques, une hypo-pigmentation, une réticulation défectueuse du tissu conjonctif et une ataxie [143,144]. D'autre part que bien que le cuivre soit important pour le fonctionnement normal des organismes, il peut causer des effets nocifs ou délétères lorsque son homéostasie est mal régulée.

Quant aux complexes de cuivre, l'intérêt pour ces derniers réside dans leur utilisation potentielle comme antimicrobiens, antiviraux, anti-inflammatoires, agents anticancéreux, inhibiteurs enzymatiques ou nucléases chimiques [145]. D'autres études se sont concentrées sur les propriétés chimio-thérapeutiques des composés de cuivre [142, 146, 147]. Soulignons ici que nombres d'études sont en train d'être menées sur l'intérêt biologique que pourrait avoir les complexes de cuivre plutôt que sur le métal seul. Car, en effet, La complexation des métaux avec des ligands provoque un changement radical des propriétés physico-chimiques et biologiques des espèces métalliques et également du ligand [148-151]. Enfin, ces composés sont aussi d'intérêt dans l'élaboration de dispositifs magnétiques de détection chimique [152].

1.11. Problématique

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques connaissent depuis plusieurs années un essor considérable ceci à cause de leurs aptitudes à exercer plusieurs fonctions. Cependant la recherche bibliographique effectuée a permis de remarquer que la sous-famille de sels hybrides impliquant la brique moléculaire anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et un cation dérivé de la pyridine reste jusqu'ici un champ de recherche presque inexploré. Par ailleurs nous avons noté au regard des structures cristallines de ceux obtenus que celles-ci présentent des différences soit au niveau du mode de coordination du ligand oxalate(2-), soit au niveau de la géométrie autour de l'ion métallique central Cu^{2+} , soit encore au niveau de la cohésion entre les différentes entités constituant le sel. Il serait donc difficile de prédire les architectures structurales de ces sels à l'état solide. La synthèse de tels systèmes contribuerait donc non seulement à élargir la gamme de matériaux multifonctionnels existante mais aussi à mieux comprendre les subtilités structurales que révèle cette dernière.

1.12. Objectif principal

L'objectif principal, dans le cadre de notre équipe de recherche, est de synthétiser et caractériser de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de formule générale $A_n[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (A = cation dérivé de la pyridine ; $1 \leq n \leq 2$ en fonction de la charge du cation).

1.13. Objectifs spécifiques

Afin de parvenir à l'objectif principal visé, nous envisageons de manière spécifique :

- l'utilisation d'une voie de synthèse convenable pour l'obtention des matériaux recherchés ;
- la culture des monocristaux de taille convenable des solutions aqueuses obtenues.
- La résolution structurale des matériaux obtenus afin d'apprécier les architectures formées.

1.14. Conclusion

Dans ce chapitre, il était question de faire un état de l'art sur les matériaux hybrides en général et les sels hybrides en particulier. Nous nous sommes davantage intéressée à la présentation de quelques sels hybrides organiques-inorganiques à base d'anion complexe bis(oxalato)cuprate(II), étant donné qu'ils constituent le thème central du présent travail de thèse. Nous avons pu constater que ceux impliquant un cation organique dérivés de la pyridine comme contre ion avaient jusqu'ici été très peu explorés ; par ailleurs, l'utilisation d'un nouveau contre-cation conduisait à chaque fois d'obtenir de nouvelles structures, ce qui pourrait rendre difficile la prédiction des architectures structurales de ces sels à l'état solide. Ces remarques qui constituent en effet la problématique, nous avons ainsi pu définir une question de recherche, un objectif principal et des objectifs spécifiques à ce travail. La présentation des méthodes de synthèse et des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail font l'objet du second chapitre.

Chapitre 2 :

Partie expérimentale

2.1. Introduction

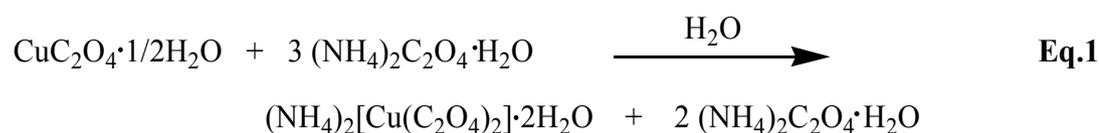
Le présent chapitre est consacré à la présentation des procédés chimiques suivant lesquels les composés faisant l'objet de ce travail ont été synthétisés et à la description des techniques utilisées pour la caractérisation desdits composés.

2.2. Synthèses

Les sels hybrides organiques-inorganiques obtenus dans le cadre de ce travail ($(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**), $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**), $(C_5H_7ON_2)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**) et $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) ont été synthétisés à l'air libre, en milieu aqueux et à des températures comprises entre 25 et 50 °C. Le sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ pourvoyeur de la brique moléculaire anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, ayant été utilisé pour leur élaboration, sa méthode de synthèse est aussi décrite dans cette partie de la thèse.

2.2.1. Synthèse du sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$

Cette synthèse a été effectuée d'après la méthode tirée de la littérature [121]. Elle obéit au schéma réactionnel ci-contre (**Eq.1**).



Mode opératoire

L'ammonium oxalate monohydrate, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2130 mg, 15 mmol), a été dissout sous agitation magnétique dans 100 mL d'eau distillée (50 °C). A cette solution incolore, a été ajoutée par petites portions le cuivre oxalate hemi-hydraté, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (800 mg, 5 mmol). La solution bleue obtenue a été laissée sous agitation magnétique, sans chauffage pendant 1 heure et 30 minutes, puis filtrée et déposée sous la hotte pour évaporation lente. Une semaine après des cristaux bleus, apparaissant sous forme de bloc, ont été obtenus. La masse correspondante aux cristaux collectés est 296 mg soit un rendement de 95 %.

La taille de cristaux obtenus n'étant pas très appropriée pour la résolution structurale laquelle nous permettrait de nous assurer de la conformité du composé synthétisé avec celui connu de la littérature, une partie de ces derniers a été recristallisée afin d'obtenir des cristaux de taille convenable pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Pour ce faire, une masse 140 mg de bloc cristallin précédemment obtenus a été dissoute dans 40 mL d'eau distillée contenue dans un bécher de 50 mL. La solution obtenue a été laissée sous la haute pour évaporation lente. Deux semaines plus tard, de petits cristaux de taille convenable pour la diffraction des rayons X sur monocristal ont été récoltés.

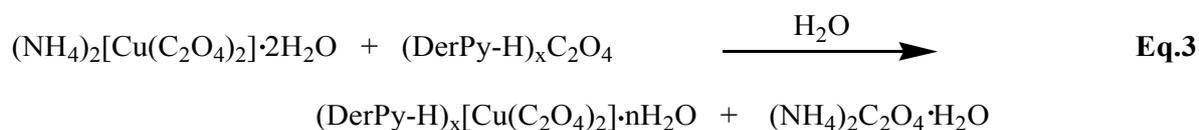
2.2.2. Synthèse des sels cibles

D'une manière générale, les synthèses de ces sels ont été effectuées suivant deux principales étapes :

1^{ère} étape : Protonation du (des) groupe(s) imine du dérivé pyridinique (DerPy) par l'acide oxalique, conduisant à un cation iminium $(\text{DerPy-H})^{n+}$ ($n = 1$ ou 2). Cette étape a reposé sur l'équation **Eq.2**.



2^{ème} étape : Réaction d'échange ionique préférentielle (encore appelée réaction métathétique) entre le sel précurseur $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le sel $(\text{DerPy-H})_x\text{C}_2\text{O}_4$ (formé lors de la première étape). Celle-ci a obéi à l'équation suivante :



a) Synthèse de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cu-1)

Il s'agit du bis(3-aminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate. Le composé organique utilisé dans ce cas est la 3-aminopyridine et le cation formé est le 3-aminopyridinium.

Mode opératoire

A une solution aqueuse (20 mL) contenant l'acide oxalique dihydrate, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (126 mg, 1 mmol) et le composé organique, 3-aminopyridine (188 mg, 2 mmol), a été ajouté lentement et sous agitation magnétique une solution aqueuse (30 mL) d'ammonium dioxalatocuprate(II) dihydrate, $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (311 mg, 1 mmol). Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant 2h à **50 °C**. La solution verte résultante a été filtrée, puis placée sous la hotte pour évaporation lente. Des cristaux vert foncé, de forme prismatique allongée, analysable par diffraction des rayons X sur monocristal ont été récoltés trois semaines plus tard. Une masse totale de 405 mg a été obtenue pour un rendement de 87 % par rapport au sel précurseur.

b) Synthèse de $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cu-2)

Il s'agit du bis(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) pentahydrate. La 2-amino-4,6-diméthylpyridine est le composé organique ayant été utilisé dans ce cas et le 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, le cation issue de la protonation.

Mode opératoire

Le procédé auquel a obéi la synthèse du composé **Cu-2** est le même que celui ayant permis l'obtention du composé **Cu-1**. La 2-amino-4,6-diméthylpyridine (244 mg, 2 mmol) ayant été utilisé en lieu et place de la 3-aminopyridine. Les cristaux de ce composé de même couleur que la solution dont ils dérivent, à savoir verdâtre, ont été observés au fond du bécher, trois semaines plus tard. L'ensemble des cristaux récoltés a conduit à une masse de 490 mg pour un rendement de 85 % par rapport au sel précurseur.

c) Synthèse de $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3)

Ce troisième composé a pour nom : bis(2-amino-3-hydroxy)pyridinium bis(oxalato)cuprate(II). La 2-amino-3-hydroxy)pyridine est le dérivé pyridinique utilisé pour l'obtenir.

Mode opératoire

Dans un bécher contenant 30 mL d'eau distillée, a été dissout l'ammonium dioxalatocuprate(II) dihydrate, $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (311 mg, 1 mmol). La solution obtenue de coloration bleue a été ajoutée par petites portions à la solution marron claire issue du mélange de l'acide oxalique dihydrate, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (126 mg, 1 mmol) et du composé organique 2-amino-3-hydroxypyridine (220 mg, 2 mmol). La solution verdâtre résultante a été maintenue sous agitation magnétique à 50 °C pendant 2 heures, puis filtrée après refroidissement et placée sous la haute pour évaporation lente. Deux semaines après, des cristaux verdâtres, de taille et forme convenables pour la diffraction des rayons X sur monocristal ont été obtenus du filtrat. La récolte a donné lieu à 443 mg de cristaux soit un rendement de 96 % par rapport au sel précurseur.

d) Synthèse de $C_{12}H_{16}N_2[CuC_2O_4]_2$ (Cu-4)

Il s'agit dans ce dernier cas, du sel hybride 4,4-triméthylènedipyridinium bis(oxalato)cuprate(II). Le composé organique ayant été utilisé est la 4,4-triméthylènedipyridine.

Mode opératoire

Le processus et les conditions de synthèse du composé **Cu-4** sont les mêmes que celles ayant conduits à l'obtention du composé **Cu-3**. La 4,4-triméthylènedipyridine (200 mg, 1 mmol) ayant été utilisé en lieu et place de la 2-amino-3-hydroxypyridine. Les cristaux de ce composé de même coloration que la solution dont ils dérivent, à savoir bleu foncé, ont été observés au fond du bécher deux semaines après. Par filtration, ceux-ci ont été séparés du filtrat. Pour un total de 409 mg de cristaux récoltés, le rendement est de 93 % par rapport au sel précurseur. Une recristallisation en solution aqueuse de ces cristaux, car obtenus sous forme de gros blocs prismatiques, a permis d'obtenir de petits cristaux de taille appropriée pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

2.3. Techniques de caractérisation

2.3.1. Point de fusion

La mesure du point de fusion est une analyse permettant de vérifier la pureté d'un composé ou d'étudier sa stabilité. Elle a été effectuée au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I (Equipe de Recherche Chimie de Coordination) sur un appareil de marque STUART SCIENTIFIC dont la vitesse de chauffe est de 10 °C/min. Cet appareil requiert l'utilisation d'un thermomètre qui permettra de visualiser la température exacte de fusion de l'échantillon analysé. La température du thermomètre utilisé variant entre 0 et 360 °C.

2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie de la surface d'un système chimique étudié. Elle permet :

- ❖ D'obtenir des images tridimensionnelles de la surface de ce système avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres.
- ❖ D'identifier et d'analyser semi-quantitativement par la méthode SDE (Spectroscopie X à Dispersion d'Energie) les différents éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène (H), constituant le composé analysé.

Elle est fondée sur la détection de signaux émergents de la surface du matériau étudié sous l'impact d'un faisceau d'électrons. Ces signaux sont d'une part des radiations électroniques (indispensables pour la construction des images) et d'autre part des rayonnements X (indispensables pour la microanalyse chimique). Les raies X enregistrées sous forme de spectre SDE, correspondent chacune à un atome donné.

Cette analyse a été effectuée à l'Université de Stockholm en Suède au moyen d'un microscope électronique à balayage de marque JSF-7500F couplé à un spectrophotomètre de marque XSAM 800.

2.3.3. Analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire est une technique de caractérisation donnant lieu aux pourcentages en masse expérimentaux des éléments carbone, hydrogène, soufre, phosphore et halogène du matériau étudié. Elle permet, par comparaison des pourcentages expérimentaux et théoriques de s'assurer de la pureté du composé étudié.

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

Cette analyse a été effectuée, pour les composés $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**) et $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**), à l'Université de Californie-Riverside aux Etats-Unis au

moyen d'un analyseur de type Perkin-Elmer 240C. Celle des composés $(C_5H_7ON_2)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**) et $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) a été faite à l'Université de Chalmers en Suède au moyen d'un analyseur de type Perkin-Elmer 2400 CHN.

2.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée en chimie pour la caractérisation des composés. Elle donne accès aux différentes vibrations de liaisons rencontrées dans le composé analysé, lesquelles permettent d'avoir des informations sur les groupements fonctionnels que présenterait ou renfermerait ce dernier.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en absorbance dans la zone de fréquence 4000 à 400 cm^{-1} à partir d'échantillons solides (environ 1% en masse du matériau à analyser dans 0.3 g de pastille de KBr) et traités à l'aide du logiciel Spectrum version 2.00 par la méthode ATR. La collecte des données spectroscopiques s'est faite pour les composés $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**) et $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**) sur un spectrophotomètre de type Alpha-P Bruker au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique de l'Université de Yaoundé I (Equipe de Recherche Chimie Analytique). Celle des composés $(C_5H_7ON_2)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**) et $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) a été réalisée sur un spectrophotomètre de marque Bruker Equinox 55 à l'Université de Chalmers en Suède.

2.3.5. Spectroscopie visible (Vis)

La spectroscopie visible est une technique de caractérisation qui nous informe des différentes transitions électroniques présentes au sein du matériau étudié, permettant ainsi dans le cas des complexes de coordination de prévoir la géométrie autour du métal central.

Cette analyse a été effectuée au Laboratoire de Biologie Végétale et Environnemental de l'Université de Yaoundé I au moyen d'un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer Lambda 900. Le balayage en longueur d'onde couvre le domaine de l'ultraviolet et du visible (340 à 900 nm).

2.3.6. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les données obtenues de la résonance paramagnétique électronique encore appelée résonance de spin électronique renseignent sur la structure électronique et géométrique, le comportement dynamique d'un matériau étudié ; Egalement sur les mécanismes réactionnels. Elle a permis dans ce travail de prévoir la géométrie autour du métal central dans les complexes $C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**) et $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**).

Cette technique de caractérisation ne s'applique qu'à des systèmes renfermant au moins un électron non apparié (espèces paramagnétiques) tels que les sels, les radicaux organiques, les métaux de transition, etc. Elle repose sur l'interaction entre les moments magnétiques électroniques présents dans le matériau analysé et une onde électromagnétique et consiste à mesurer l'énergie absorbée par le système étudié lors de l'application d'un champ magnétique statique externe (différent de celui de l'onde magnétique). Les spectres de résonance paramagnétique électronique des complexes ci-dessus ont été enregistrés à l'Université de Californie-Riverside aux Etats-Unis à l'aide d'un spectromètre « bande X » utilisant une fréquence micro-onde de 9 GHz.

2.3.7. Analyse thermique

L'analyse thermique englobe un ensemble de techniques destinées à mesurer l'évolution d'un matériau en fonction du temps, de la température et de l'atmosphère. Ces différentes techniques rendent possible l'identification des propriétés physiques des matériaux au cours de leur cycle de vie. Parmi les différents types d'analyse thermique, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été utilisées pour l'étude des composés synthétisés.

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction de la température. Elle nous renseigne sur les pertes en masse subies par l'échantillon analysé lorsque celui-ci est soumis à une montée en température. Grâce à cette technique, certaines caractéristiques des matériaux analysés peuvent être déterminées notamment la

présence ou non des molécules d'eau de cristallisation, la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques, les températures de dégradation ou encore la volatilité.

La calorimétrie différentielle à balayage quant à elle permet de mesurer le flux de chaleur associé aux transitions de phase ou aux réactions. Cependant, nous pouvons grâce à cette technique déterminer les températures exactes auxquelles les pertes de masses sont enregistrées, également, identifier le type de phénomènes auxquels celles-ci correspondraient : phénomène endo- ou exothermique.

Les analyses thermiques (ATG et DSC) des composés $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**) et $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**) ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I (Equipe de recherche Chimie des Matériaux) à l'aide d'une thermo balance de marque LINSEIS STA PT-1000. Celles des composés $(C_5H_7ON_2)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**) et $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) ont été menées au Département de Chimie appliquée de l'Université de Chalmers (Suède) à l'aide d'une thermo balance de marque TGA/DSC 3+. Nos échantillons ont été chauffés sous atmosphère d'air dans un creuset en céramique pour les composés **Cu-1** et **Cu-2**, et dans un creuset en aluminium pour les composés **Cu-3** et **Cu-4**, à une vitesse constante de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$. Les données ont été enregistrées pour des températures variant entre 25 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.8. Diffraction des rayons-X sur monocristal

C'est une technique de caractérisation applicable exclusivement à des solides cristallisés. Deux principales informations ressortent de cette analyse :

- Les données relatives à la symétrie au sein du cristal étudié : le système cristallin, le groupe d'espace, les paramètres de maille.
- L'arrangement des atomes constituant le cristal dans l'espace tridimensionnel.

Elle a été effectuée pour les composés $C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**) et $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**) à l'Université de Californie-Riverside aux Etats-Unis et pour les composés $(C_5H_7ON_2)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**) et $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) à l'Université de Stockholm en Suède. Trois étapes sont incontournables lors de la détermination de la structure cristalline d'un composé : le choix de monocristal, la collecte des données et la résolution structurale.

a) Choix du monocristal

C'est une étape très importante dans la détermination de la structure cristalline de l'échantillon analysé. En effet l'obtention de données cristallographiques exploitables dépend fortement du cristal choisi. C'est un choix basé sur l'aspect, la forme et la taille. En général le cristal idéal, est celui dépourvu de macles (cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène) ; il doit, de préférence, avoir une forme sphérique ou cubique pour faciliter la correction d'absorption, enfin sa taille doit être légèrement inférieure à la largeur du faisceau de rayons X utilisé.

Pour chacun des composés obtenus dans le cadre de ce travail, le choix du monocristal s'est fait grâce à une loupe binoculaire. Ces cristaux ont ensuite été collés sur une tige en verre elle-même préalablement fixée sur une douille en laiton. Cet ensemble est placé sur une tête goniométrique, laquelle est montée sur le diffractomètre pour la collecte des données.

b) Collecte des données

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué, pour tous les composés, sur un diffractomètre de marque Bruker Apex II. La radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ayant été sélectionnée pour tous les enregistrements.

c) Résolution et affinement de la structure

Les résolutions structurales ont été effectuées par la méthode directe en utilisant les programmes SHELX-2014 [153]. La méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$ à l'aide du programme SHELXL-2014 [153], a été utilisée pour l'affinement des paramètres structuraux. A la fin de l'affinement, les valeurs obtenues des paramètres R_1 et wR_2 (facteurs permettant d'apprécier la qualité d'une structure) ont permis d'adopter les structures cristallines obtenues. Les représentations structurales ont été générées à l'aide du programme DIAMOND [154] pour les deux premiers composés et CRYSTALMAKER [155] pour les deux derniers.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_{obs}| - |F_{cal}||}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2)^2}}$$

d) Analyse topologique

L'analyse topologique d'un composé est effectuée dans le but d'avoir une représentation simplifiée de la structure cristalline dudit composé. Cette représentation découle du type de réseau bi- ou tridimensionnel trouvé suite au traitement de données obtenues à l'issue d'un examen minutieux de la structure cristalline du composé étudié. Ces données correspondent à ce que l'on appelle « nœuds » et « connectivités », concepts clés de l'analyse topologique. Ainsi, la détermination de ces éléments constitue la première étape de cette analyse.

Le nœud, dans un matériau analysé, peut être un atome métallique ou non, le centre d'un ligand ou encore une fonction chimique permettant de lier un ligand à un ion pour ne citer que ces quelques exemples. Cependant, un matériau peut renfermer un ou plusieurs nœuds.

La connectivité quant à elle est le lien qui existe entre deux nœuds identiques ou non. La connectivité minimale d'un nœud doit être de 3. En d'autres termes, ne peut être considéré comme nœuds celui qui est lié à au moins trois autres nœuds identiques entre eux mais pouvant être différents du nœud central.

La seconde étape consiste en l'utilisation d'un logiciel permettant le traitement des données précédemment présentées. De ce calcul, ressort immédiatement le réseau bi- ou tridimensionnel correspondant au matériau étudié. Celui-ci pouvant être connu ou non. Dans le cadre de ce travail, le logiciel utilisé pour le traitement de données est SYSTRE [156].

2.3.9. Mesure de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique traduit la capacité de tout corps à acquérir une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique. La mesure de la susceptibilité magnétique d'un composé permet de déterminer le comportement magnétique de ce dernier : para-, ferri-, ferro- ou antiferromagnétique.

Les mesures magnétiques des composés $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**) et $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**) ont été effectuées à l'Institut de Chimie de l'Université Martin Luther Halle Wittenberg en Allemagne au moyen un magnétomètre de type SQUID Quantum Design PPMS-5XL. Les mesures ont été effectuées pour un champ magnétique appliqué de 0,3 T dans la plage de température allant de 3 à 300 K. Celles des composés $(C_5H_7ON_2)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**) et $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) sont en cours à l'Université Claude Bernard de Lyon 1 (France).

2.4. Conclusion

L'un des objectifs de ce chapitre était de présenter les protocoles de synthèse des composés obtenus au cours de ce travail. Il en ressort que l'obtention ou l'élaboration de ces derniers requiert deux principales étapes :

- La protonation des composés organiques qui sont des dérivés pyridiniques (en abrégé DerPy) dans le cadre de ce travail.
- L'échange ionique préférentielle entre deux sels : celui issue de la protonation, $(DerPy-H)_x C_2O_4$ ($x = 1$ ou 2) et le sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$.

Chapitre III

Résultats et discussion

3.1. Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats issus des différentes techniques de caractérisation auxquelles les matériaux obtenus ont été soumis, mais aussi à la présentation des résultats issus de l'analyse topologique des complexes métalliques tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]^{x-}$. Nous faisons aussi part dans ce chapitre des résultats obtenus suite à la caractérisation structurale du sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, utilisé pour élaborer les composés obtenus. Bien que celui-ci soit connu de la littérature, étant donné que nous avons eu à le synthétiser, nous l'avons tout de même soumis avant utilisation, à la diffraction des rayons X sur monocristal afin de s'assurer de la conformité du produit obtenu avec celui connu de la littérature. Ce chapitre commence par la présentation des résultats issus de la caractérisation de ce sel.

3.2. Identification du sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$

3.2.1. Paramètres structuraux

Dans le but de s'assurer de la conformité structurale du précurseur synthétisé avec le sel bis(ammonium) bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate, $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ connu de la littérature [118], la diffractométrie des rayons X sur monocristal a été effectuée. Le précurseur synthétisé cristallise dans le système triclinique avec pour groupe d'espace $P-1$. Les paramètres de maille enregistrés pour le précurseur ainsi que ceux obtenus en 1962 par Viswamitra pour le composé $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ sont présentés dans le Tableau VI. L'observation de ce tableau révèle que les paramètres de maille du précurseur sont très proches de ceux du composé $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. Ceci signifie qu'il existe une similitude entre ces derniers.

Tableau VI : Données cristallographiques du précurseur synthétisé et du composé $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [118].

Composé	Précurseur synthétisé	$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Paramètres de maille</i>		
a (Å)	6,950	6,937
b (Å)	8,910	8,895
c (Å)	9,055	9,026
α (°)	107,66	107,52
β (°)	97,70	97,79
γ (°)	96,13	96,58
V (Å ³)	522,99	519,01
Z	2	2

3.2.2. Description de la structure

Le modèle structural obtenu du précurseur synthétisé révèle que l'unité asymétrique est constituée de deux cations ammonium, $2(\text{NH}_4)^+$; d'un ion atomique Cu^{2+} liés à deux ligands oxalate(2-), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et de deux molécules d'eau de cristallisation, $2\text{H}_2\text{O}$ (Figure 16). Ces éléments sont, en nombre et nature, identiques à ceux formant l'unité asymétrique du sel bis(ammonium) bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate, $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, connu de la littérature [121].

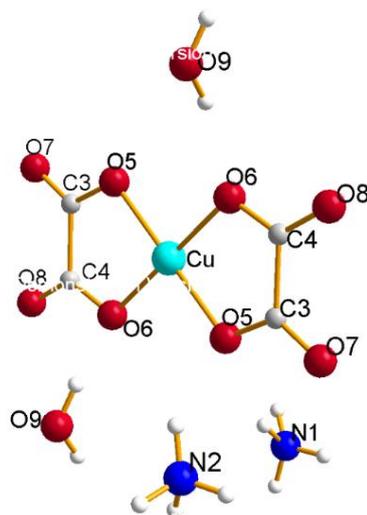


Figure 16 : Entités constitutives du précurseur synthétisé.

Nous présentons par ailleurs à la Figure 17, la projection de la structure du précurseur synthétisé sur le plan yz . Les molécules d'ammoniums ont été enlevées pour plus de clarté. De cette figure, il ressort que la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ en se polymérisant se lie à la fois aux molécules d'eau et aux atomes d'oxygène terminaux de la brique anionique. Ce phénomène est également celui observé dans le sel complexe $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au regard la description structurale faite de ce dernier [121].

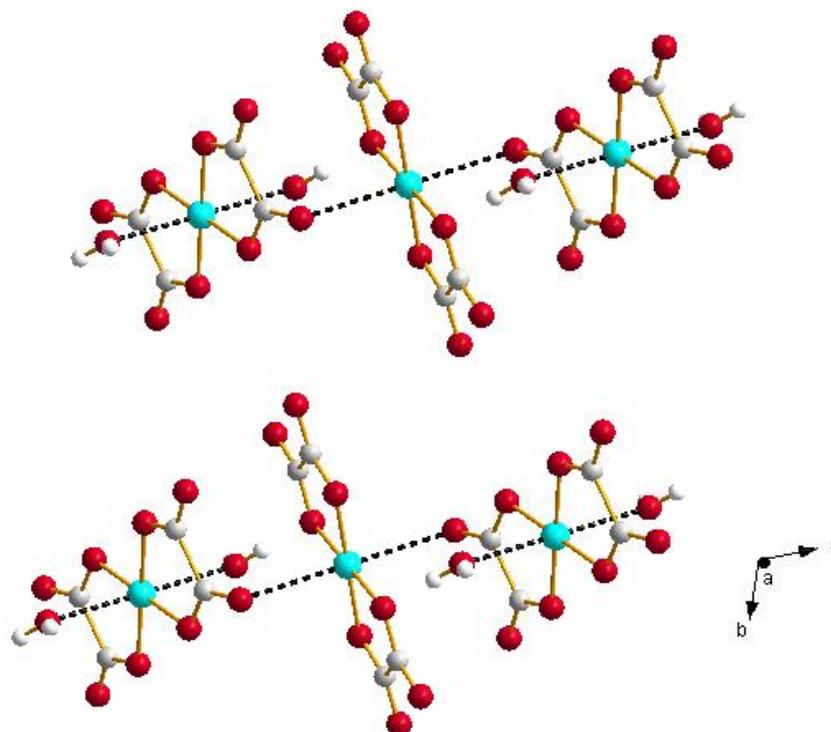


Figure 17 : Projection de la structure du précurseur synthétisé sur le plan yz .

3.2.3. Conclusion

Le très grand rapprochement entre les paramètres de maille du précurseur synthétisé et ceux du sel complexe $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [121], auquel s'ajoute l'identité de leurs architectures structurales, sont les éléments qui montrent que le composé synthétisé est le bis(ammonium) bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate, $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier étant en effet le précurseur recherché pour effectuer les synthèses des sels hybrides faisant l'objet de ce travail de thèse.

3.3. Identification du sel hybride $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1)

3.3.1. Elaboration et aspect physique

Il s'agit du premier matériau obtenu dans le cadre de ce travail. Il a été synthétisé en milieu aqueux et à une température d'environ 50 °C, en faisant réagir ensemble l'acide oxalique ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), la 3-aminopyridine ($C_5H_7N_2$) et le sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. Les cristaux obtenus, représentatifs de ce composé, sont de taille convenable pour la DRX sur monocristal, ont une forme allongée et sont de coloration bleu foncé (Figure 18). Ce matériau est soluble à chaud (30 °C) dans l'eau.



Figure 18 : Aspect physique du matériau Cu-1.

3.3.2. Point de fusion

La mesure du point de fusion a été effectuée dans le but d'évaluer la stabilité. Elle révèle que ce premier composé fond à une température de 180 ± 2 °C. Ce résultat indique de ce fait que celui serait stable pour des températures strictement inférieures à 178 °C.

3.3.3. Micrographe

La caractérisation du composé **Cu-1** par MEB a permis d'obtenir :

- ❖ L'image présentée à la Figure 19 dont l'interprétation consiste dans le cadre de ce travail à dire s'il s'agit d'un composé mono- ou polyphasé.
- ❖ Le spectre SDE (Figure 20) informant des différents éléments chimiques trouvés dans le composé.

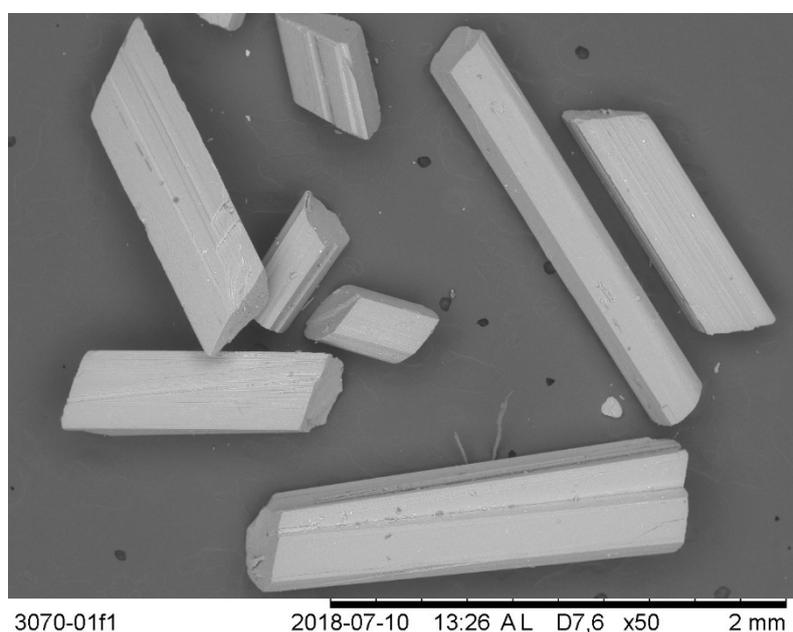


Figure 19 : Micrographe MEB du composé **Cu-1**.

L'observation de l'image révèle une homogénéité dans la portion d'échantillon analysé. Les fragments observés, de forme allongée, sont de même nature. Le composé **Cu-1** est donc monophasé, potentiellement analysable par diffractométrie des rayons X sur monocristal.

Le spectre SDE obtenu (Figure 20), révèle que le composé **Cu-1** renferme comme éléments chimiques le cuivre (Cu), le carbone (C), l'oxygène (O) et l'azote (N).

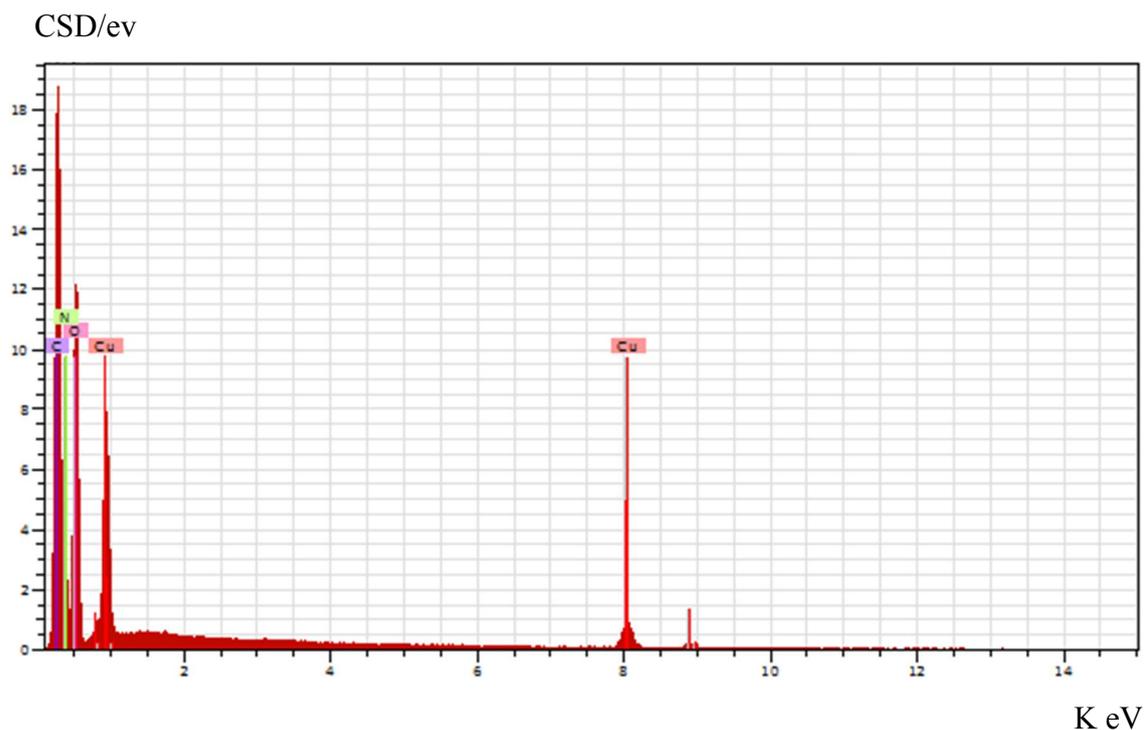


Figure 20 : Spectre SDE du composé **Cu-1**.

3.3.4. Résultat de l'analyse microélémentaire

Les données issues de l'analyse microélémentaire du composé **Cu-1** de formule brute $C_{14}H_{18}CuN_4O_{10}$ ($M = 465.86$ g/mol) sont présentées dans le Tableau VII.

Tableau VII : Analyse microélémentaire de **Cu-1**.

Elément	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	36,09	3,89	12,03
Pourcentages expérimentaux (%)	36,00	3,93	12,09

L'observation de ces données révèle une cohérence entre les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C, H, et N. Ce résultat montre que le cristal choisi pour la DRX sur monocristal est bien représentatif de l'ensemble du matériau synthétisé. Ce matériau est donc monophasé (ne renferme qu'une seule phase) en d'autres termes pur.

3.3.5. Spectre infrarouge

La Figure 21 montre le spectre infrarouge du composé $C_{14}H_{18}CuN_4O_{10}$ (**Cu-1**) superposé à ceux des réactifs utilisés pour sa synthèse notamment l'acide oxalique, la 3-aminopyridine et le précurseur bis(ammonium) bis(oxalato)cuprate(II). Cette superposition a été faite dans le but de montrer que le composé obtenu est bien différent des réactifs utilisés.

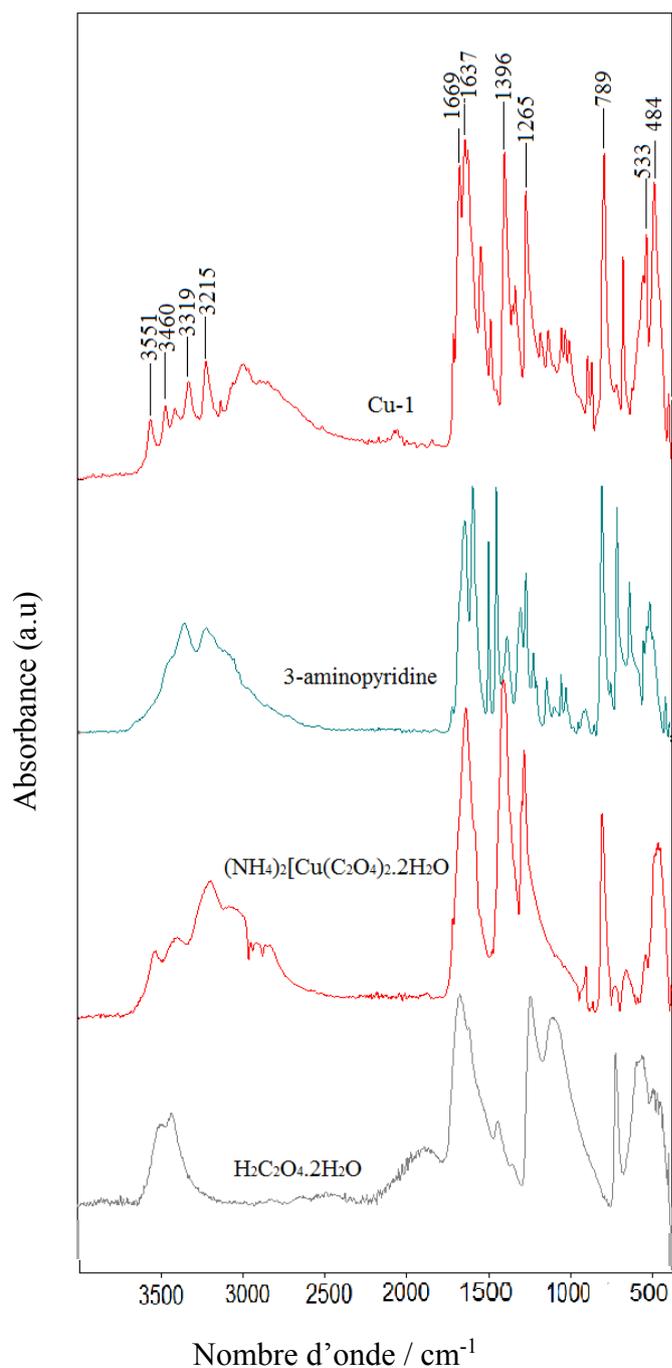


Figure 21 : Spectres IR du matériau cible (**Cu-1**) et des réactifs dont il dérive.

A l'observation des spectres obtenus, on peut remarquer que celui correspondant à **Cu-1** présente une allure différente de celles des composés dont il dérive. Ceci laisse bien penser qu'un composé différent des réactifs utilisés a eu à se former au cours de la synthèse.

Sur le spectre IR du matériau cible (**Cu-1**), nous observons entre 3500 et 3000 cm^{-1} , quatre bandes d'absorption d'intensité moyenne. Les deux premières à 3551 et 3460 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence $\nu_{\text{N-H}}$ des amines et celles à 3319 et 3215 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence $\nu_{\text{O-H}}$ [157]. L'absence de bandes d'absorption intenses autour de 1611 cm^{-1} , qui correspondraient aux vibrations de valence $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ du noyau pyridinique, suggèrerait que l'azote iminique dans la 3-aminopyridine utilisée ait été protonée [158]. Les bandes apparaissant à 1669 et 1637 cm^{-1} attribuables aux vibrations de valence $\nu_{\text{C=O}}$, celles à 1396 et 1265 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations de valence $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$ et celle à 789 cm^{-1} attribuable à la vibration de déformation $\delta_{\text{C-O}}$ sont caractéristiques de la fonction carboxyle. Les vibrations de valence $\nu_{\text{Cu-O}}$ sont observées à 533 et 485 cm^{-1} [159]. Au regard des groupements fonctionnels et liaisons identifiés, la présence au sein du matériau (**Cu-1**) de molécules d'eau, des cations 3-aminopyridinium et des ligand oxalate(2-) peut ou pourrait être envisagée.

3.3.6. Spectre visible

Le spectre visible du composé $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_{10}$ (**Cu-1**) est présenté à la Figure 22.

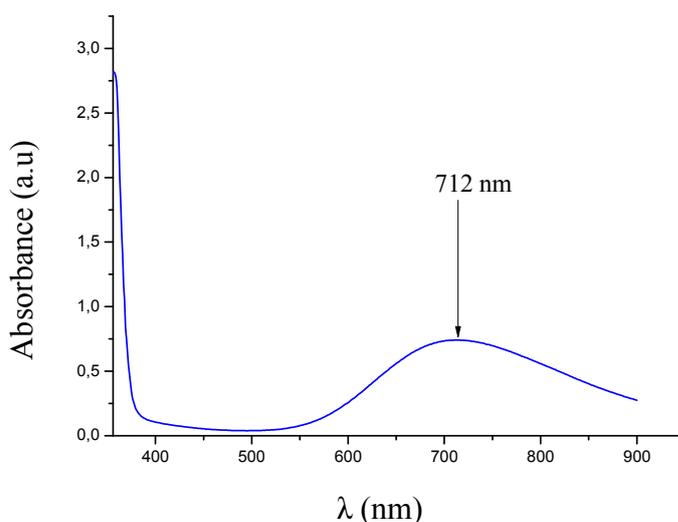


Figure 22 : Spectre UV-Vis du composé **Cu-1**.

Ce résultat a été obtenu pour une mesure faite sur une solution aqueuse du composé **Cu-1** (0.0057 mol.L⁻¹). Ce spectre indique la présence d'une bande d'absorption dans le visible, à 712 nm (14044 cm⁻¹). Cette valeur est en accord avec celle trouvée dans la littérature pour un complexe de Cu(II) dans un environnement octaédrique soit 711 nm (14060 cm⁻¹) et correspond à la transition $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ [160-162].

3.3.7. Spectre de la résonance paramagnétique électronique

L'interprétation du spectre RPE de **Cu-1** a aussi été faite dans le but d'avoir une idée sur la géométrie qui existerait autour du Cu (II) dans le complexe synthétisé. Ce spectre est présenté à la Figure 23.

Il ressort de l'observation de cette figure que le spectre obtenu présente deux pics intenses et anisotropes. Il est similaire à celui obtenu par Guskos et *al* pour le complexe Cu[H₂N(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃NH₂](ClO₄)₂ au sein duquel le Cu(II) est dans un environnement octaédrique [163]. L'on pourrait déduire de cette similitude que la géométrie autour du cuivre (II) dans le composé **Cu-1** est la même, à savoir octaédrique. Ce résultat est bien en accord avec celui issu de l'analyse visible.

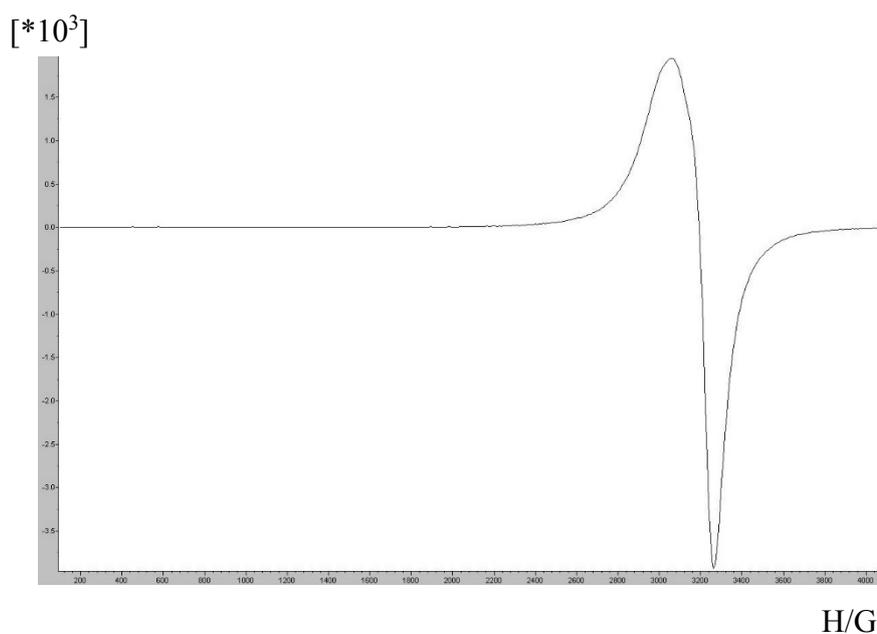


Figure 23 : Spectre RPE – en bandes K du composé **Cu-1**.

3.3.8. Courbes d'analyse thermique

La Figure 24 représente les thermogrammes d'ATG et de DSC enregistrés sur la poudre du composé **Cu-1**.

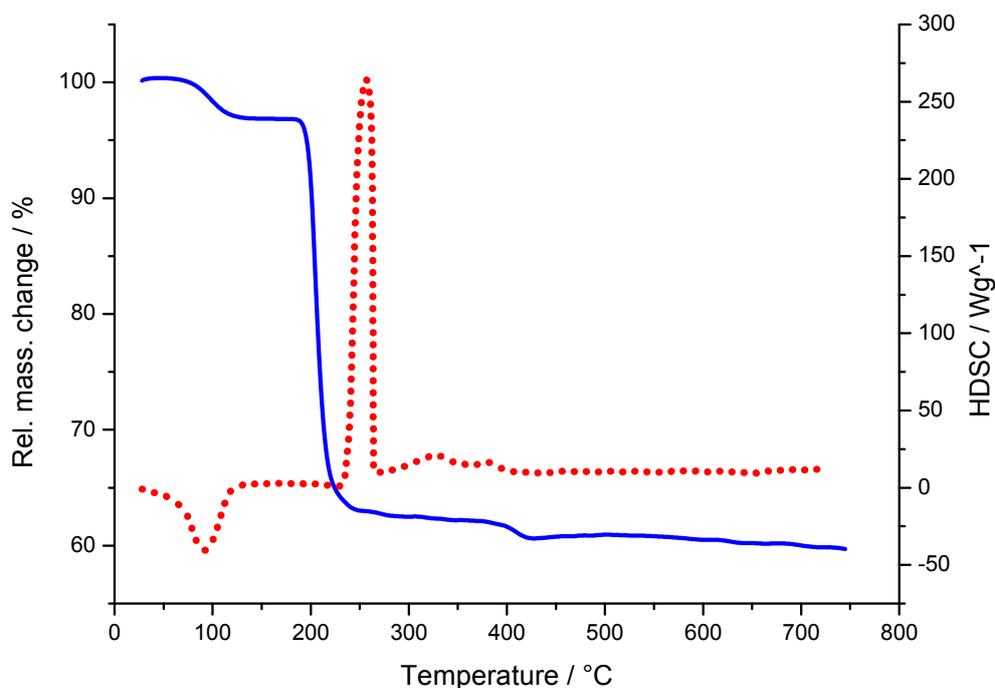


Figure 24 : Courbes d'ATG (Bleu) et de DSC (rouge) issues de l'analyse thermique du composé **Cu-1**.

La courbe d'ATG présente deux pertes de masse. La première perte de masse (3,8 %) est observée entre 50 et 100 °C et la seconde (35,8 %) entre 230 et 300 °C. Elles sont respectivement associées, d'après la DSC, aux effets endothermique et exothermique. La perte de masse enregistrée avant 180 °C, laisse penser que le matériau synthétisé renfermerait des molécules d'eau de solvation. Les pertes de masse enregistrées (expérimentales) ainsi que les pertes de masse théoriques (calculées) correspondantes sont consignées dans le Tableau VIII. Nous mentionnons aussi dans ce tableau, les éléments ou composés qui auraient été éliminés.

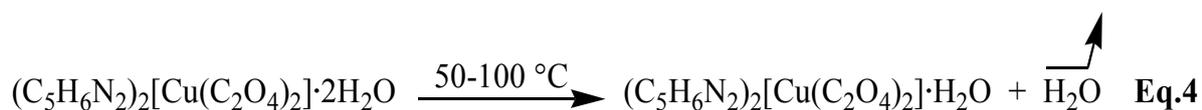
Tableau VIII : Interprétation des différentes pertes de masse identifiées au cours de l'analyse thermique de $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
50-100	17,70	18,00	Départ de : H_2O
230-300	166,78	162,00	Départ de : H_2O , $2CO_2$, N_2 , $4H$ qui fixe O_2 de l'air, $2C$ qui fixe $2O_2$ de l'air.
Résidu noir restant pour $T \geq 300$ °C			
$T \geq 300$ °C	281,38	283,50	mélange de $(CuO + (NH_4)_2CO_3 + 9C)$

En accord avec les interprétations faites, des équations chimiques relatives aux pertes de masse enregistrées ont été établies.

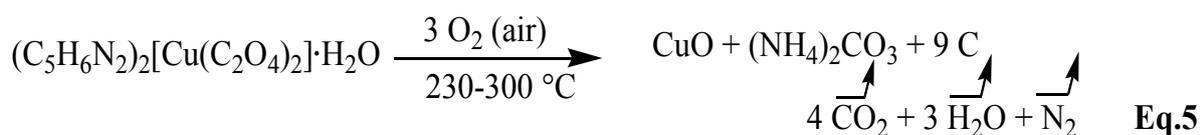
❖ **Première perte** : 50-100 °C

Elle correspond au départ d'une molécule d'eau de solvation. L'équation chimique (**Eq. 4**) à laquelle se rapporte cette perte de masse est la suivante :



❖ **Deuxième perte** : 230-300 °C

Cette seconde et dernière perte de masse correspond à la décomposition de $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$. Le résidu obtenu à l'issue de cette étape est un mélange de cuivre(II) oxyde (CuO), d'ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$) et de Carbone (9C). (L'équation chimique (**Eq. 5**) caractéristique de cette perte de masse est la suivante :



3.3.9. Structure cristalline

De la résolution structurale du composé **Cu-1** ressort des informations qui sont consignés dans le Tableau IX. Au regard de ses informations, ce composé est un matériau ayant pour formule brute $C_{14}H_{18}CuN_4O_{10}$. Sa masse molaire est de 465,86 g/mol. Il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique. Les paramètres de sa maille cristalline sont : $a = 3,6658(1) \text{ \AA}$; $b = 21,3317(7) \text{ \AA}$; $c = 11,2592(4) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 90,165^\circ$; $Z = 2$; $V = 880,44(5) \text{ \AA}^3$. Les facteurs d'accord obtenus sont les suivants $R = 0,0284$; $wR = 0,0671$ et $GOF = 1,114$; ces valeurs témoignent de la bonne qualité de l'affinement et de la structure adoptée.

a) Unité asymétrique

L'image à la Figure 25 représente l'unité asymétrique du composé **Cu-1**. L'observation de cette image révèle qu'elle est formée d'un anion complexe bis(oxalato)cuprate(II), $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$; de deux cations 3-aminopyridinium, $(C_5H_6N_2)^+$ (la protonation a eu lieu au niveau de l'azote iminique) assurant la neutralité de la structure et deux molécules d'eau de cristallisation. Relativement aux éléments identifiés, ce composé a pour formule : $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. Il entre bien dans la gamme de sel hybride organiques-inorganiques explorée dans le cadre de ce travail. Son nom systématique d'après la nomenclature IUPAC est : bis(3-aminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate.

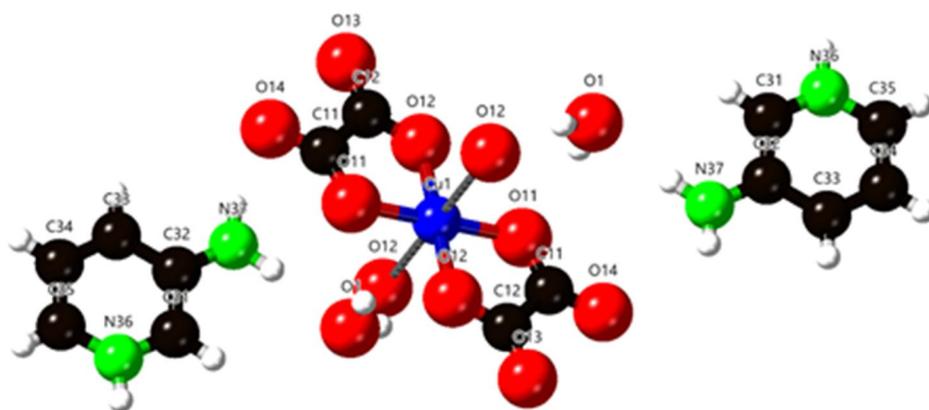


Figure 25 : Unité asymétrique du sel hybride $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**).

Tableau IX : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau **Cu-1**.

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₄ H ₁₈ CuN ₄ O ₁₀
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	465,86
Température (K)	100 (2)
Longueur d'onde utilisée (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	3,6658(1)
b (Å)	21,3317(7)
c (Å)	11,2592(4)
α (°)	90
β (°)	90,165(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	880,44(5)
Z	2
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	1,307
Conditions d'enregistrement	
F(0 0 0)	478
Taille du cristal utilisé (mm)	0,18 x 0,30 x 0,30
Theta (°)	2,045– 31,456
Indices limites	-5 < h < 5, -24 < k < 30, -15 < l < 16
Nombre de réflexions collectées	2900
Nombres de réflexions indépendantes (R _{int})	2691(0,0171)
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Données/contraintes/paramètres	2900/0/133
Goodness-du-fit (GOF) sur F ²	1,114
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0284 ; wR ₂ = 0,0671
Indices R (Toutes les données)	R ₁ = 0,0311 ; wR ₂ = 0,0680
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	0,605 et -0,323

b) Géométrie autour du Cu(II)

Nous pouvons observer à la Figure 25 que, le Cu(II) est lié à six atomes d'oxygène dont quatre sont situés dans le plan équatorial et proviennent de deux ligands oxalato(2-). Les deux autres, situés en position axiale, proviennent chacun de briques moléculaires anioniques $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]$ voisines. Les distances Cu-O axiales (valeur régulière 2.890 Å) étant supérieures aux distances Cu-O équatoriales (valeur moyenne 1.931 Å), la géométrie de coordination autour du Cu(II) dans ce composé pourrait être décrite comme étant un octaèdre allongé. Dans le Tableau X sont présentées les longueurs de ces liaisons ainsi que les valeurs des angles de liaisons autour du métal central.

Tableau X : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans le sel hybride **Cu-1**.

Liaisons	Longueurs (Å)	Liaisons	Angles(°)
Cu1-O11	1,925(1)	O11-Cu1- O11_01 ⁱ	179,997(1)
Cu1-O11_01 ⁱ	1,925(1)	O11-Cu1- O12_01 ⁱ	94,205(1)
Cu1-O12	1,938(0)	O12-Cu1- O12_01 ⁱ	179,991(1)
Cu1-O12_01 ⁱ	1,925(1)	O12-Cu1- O11_01 ⁱ	94,206(1)
C11-C12	1,553(0)	O11-Cu1-O12	85,795(1)
C11_01 ⁱ -C12_01 ⁱ	1,553(0)	O11_01 ⁱ -Cu1- O12_01 ⁱ	85,794(1)
Cu1-O12 _{axiale}	2,890		

Code de symétrie: (i) -x, 1- y, 1- z

Un regard minutieux de ce tableau permet également de remarquer que pour des liaisons diamétralement opposées, les longueurs obtenues sont identiques. Cette remarque peut aussi être faite en ce qui concerne les angles. Ceci fait donc du Cu(II) un centre d'inversion dans la sphère de coordination.

c) Description structurale

Une projection de la maille élémentaire de **Cu-1** sur le plan yz (Figure 26) révèle une structure en couches pour ce composé. Chacune de ces couches présente des cations arrangés en forme de cercles dans lesquels sont logés les anions et les molécules d'eau. Cette organisation structurale se révèle différente de celle rencontrée dans les sels hybrides de pyridinium avec le dianion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ que nous avons pu rencontrer dans la littérature. Dans ce composé, comme dans certains de ces sels de pyridinium, la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ se polymérise. Cette polymérisation implique les atomes d'oxygène internes O12 des briques anioniques voisines ($\text{Cu}-\text{O}_{12_{\text{axiales}}}$) et conduit à une chaîne linéaire de $\text{Cu}(\text{II})$ espacé de manière régulière (Figure 27). La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 3,666 Å. Cette valeur ainsi que le mode de polymérisation sont similaires à ceux observés pour le sel hybride : Pyridinium Bis(oxalato)cuprate(II) Acide oxalique, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$: 3.697(7) Å [128]).

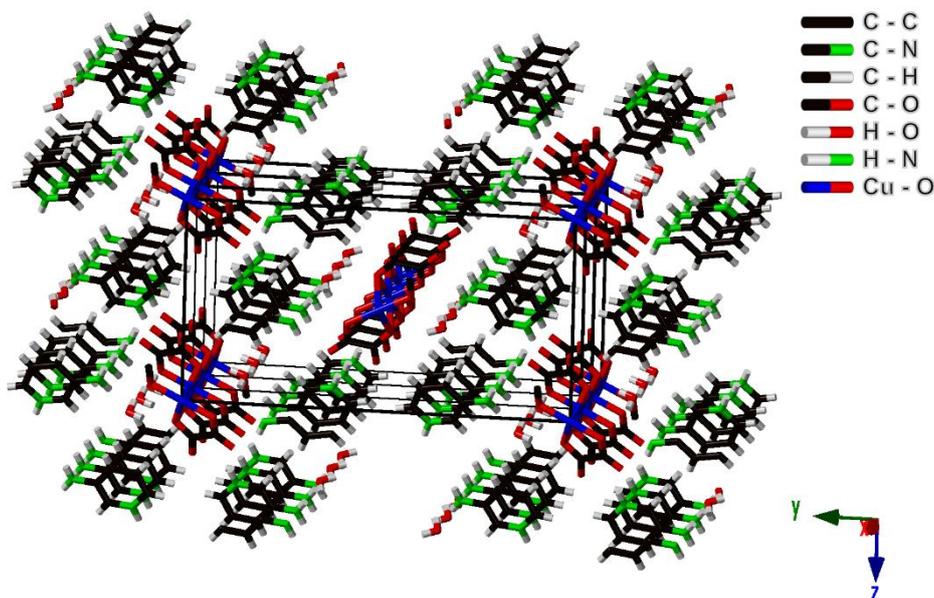


Figure 26 : Projection de la maille élémentaire de **Cu-1** sur le plan yz présentant l'empilement des feuillettes de l'architecture de ce composé suivant l'axe x .

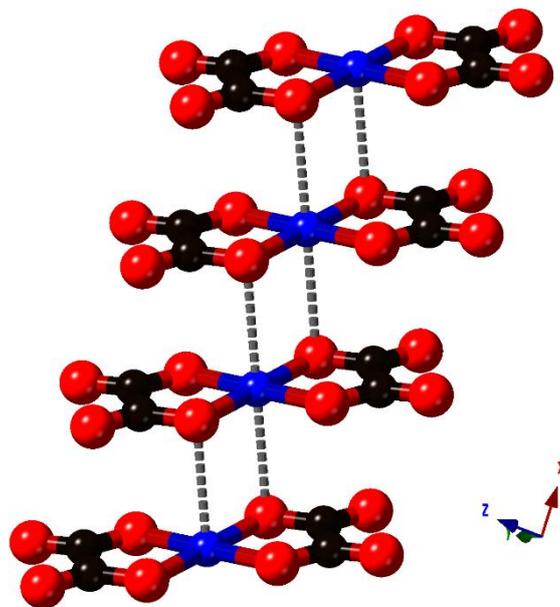


Figure 27 : Polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ dans **Cu-1**.

d) Ponts Hydrogènes

Deux types de ponts hydrogènes s'associent à l'attraction coulombienne qui existe déjà entre cations (3-aminopyridinium) et anions (bis(oxalatocuprate(II)) pour assurer le maintien de l'édifice cristallin du sel hybride $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-1**). Il s'agit des ponts hydrogènes $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$.

Les ponts hydrogènes $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$: ils constituent le lien entre cations-anions et cations-molécules d'eau d'une même couche (Figure 28a). Ils sont formés :

- ❖ D'une part suite à la liaison entre le proton sur l'azote iminique et les atomes d'oxygène libre de l'oxalate.
- ❖ D'autre part suite à la liaison entre l'atome d'hydrogène H37A du groupement amino et l'atome d'oxygène de l'eau.
- ❖ Enfin suite à la liaison entre l'atome d'hydrogène H37B du groupement amino ($-\text{NH}_2$) et l'atome d'oxygène libre O14 de l'oxalate.

Les ponts hydrogènes $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$: ils lient les couches étendues sous forme d'onde le long de l'axe x entre elles (Figure 28b). Ces ponts résultent du contact entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène (internes) des ligands oxalate de couches

différentes. L'existence de ces ponts hydrogènes dans ce composé lui confère désormais un caractère tridimensionnel.

Il est consigné dans le Tableau IX, les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaisons) en rapport avec les liaisons hydrogènes rencontrées dans ce composé. Il ressort de l'observation des valeurs caractéristiques des ponts hydrogènes que celles-ci sont proches des valeurs obtenues (2,675(2) à 3,078(2)) pour certains sels hybrides à cations dérivés de la pyridine [129,164].

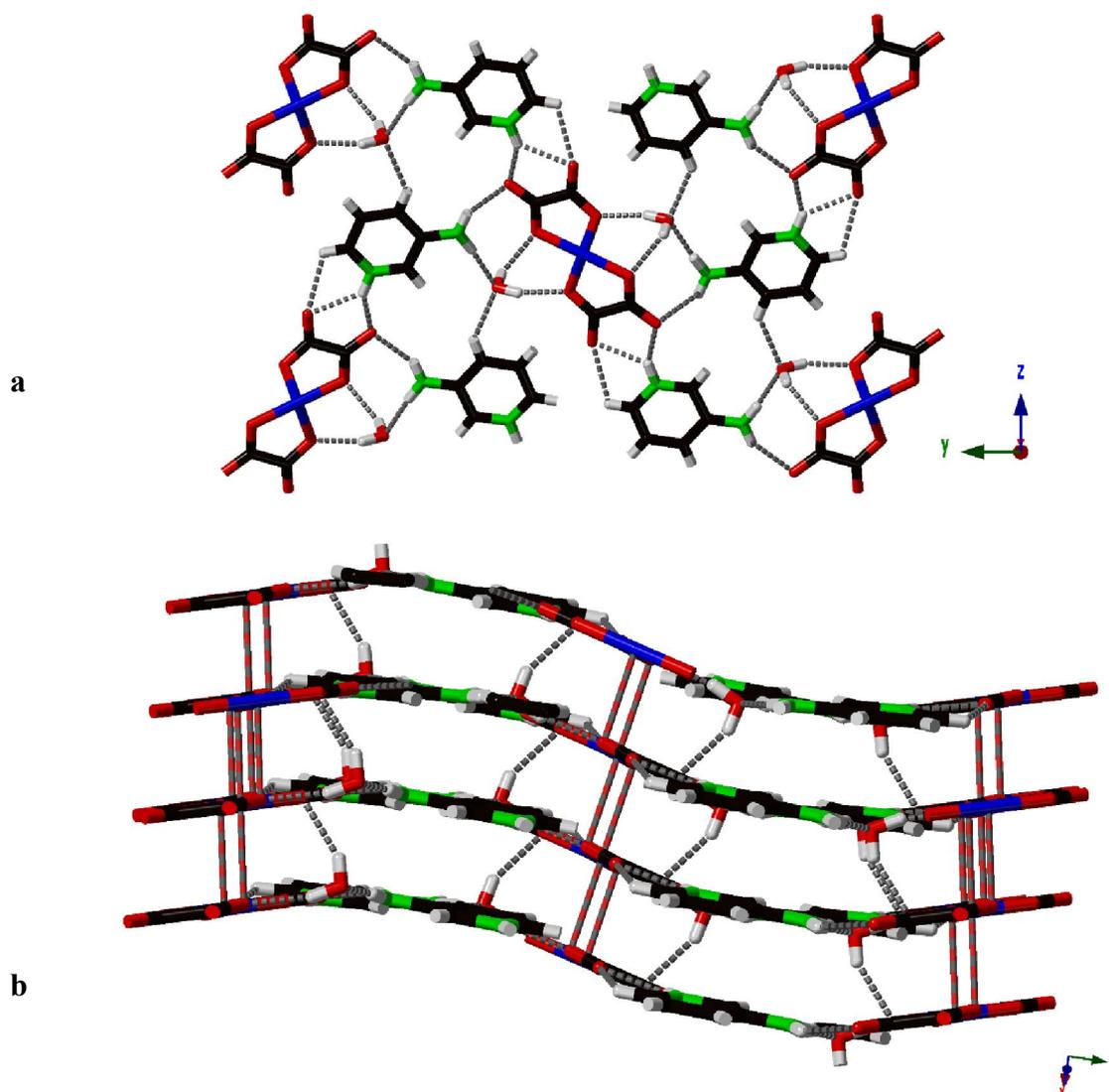


Figure 28 : **a)** Ponts hydrogènes N—H···O consolidant dans un réseau bidimensionnel les cations, anions et molécules d'eau appartenant à un même feuillet. **b)** Ponts hydrogènes O—H···O assurant la connexion des feuillets, projetant ainsi la structure dans un réseau tridimensionnel.

Tableau XI : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons hydrogènes dans le composé
(C₅H₇N₂)₂[Cu(C₂O₄)₂].2H₂O (**Cu-1**).

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N37—H37B···O14	0,84(0)	2,26(0)	3,04(1)	152,68(2)
N37—H37A···O1	0,94(0)	2,02(0)	2,96(1)	175,01(1)
N36—H36···O14	0,93(0)	1,95(0)	2,80(1)	148,88(2)
N36—H36···O13	0,93(0)	2,24(1)	2,92(1)	128,75(2)
O1—H1A···O12	0,89(0)	2,01(1)	2,88(1)	164,74((2)
O1—H1B···O11	0,81(0)	2,23(0)	2,98(1)	151,77(2)

e) Résultat de l'analyse topologique

Cette analyse consiste à déterminer un réseau topologique bi- ou tridimensionnel auquel correspondrait la structure cristalline d'un composé étudié. Le réseau trouvé peut être connu ou pas de la littérature. Au cours de notre analyse, seul l'atome métallique Cu(II) a pu être considéré comme nœud. Nous avons donc eu affaire ici à une *approche uninodale*. La suite qui a consisté à déterminer tous les autres atomes de Cu(II) avec lesquels il effectue des circuits courts, nous a conduit à 6 autres atomes de Cu(II) (Figure 29a). La connectivité pour chaque nœud est donc de 6. Le traitement de ces données (nœud = 1 ; connectivité = 6) à l'aide du logiciel SYSTRE, a conduit au réseau topologique « *pcu* » (*Primitive cubic lattice*) (Figure 29b). Celui-ci correspond d'après la base de données « *RCSR* » à un réseau tridimensionnel. Sa représentation idéale est donnée à la Figure 29c. Ce résultat met donc en évidence le caractère tridimensionnel de ce composé et est représentatif de l'ensemble du matériau car toutes les molécules participent à la construction dudit réseau. La conformité entre ce résultat et celui obtenu d'après l'analyse des liaisons hydrogènes s'expliquerait par le fait que la connexion des nœuds a nécessité l'intervention des deux types de ponts hydrogènes rencontrés dans ce composé, à savoir N—H···O que O—H···O ont assurés les liaisons entre les nœuds.

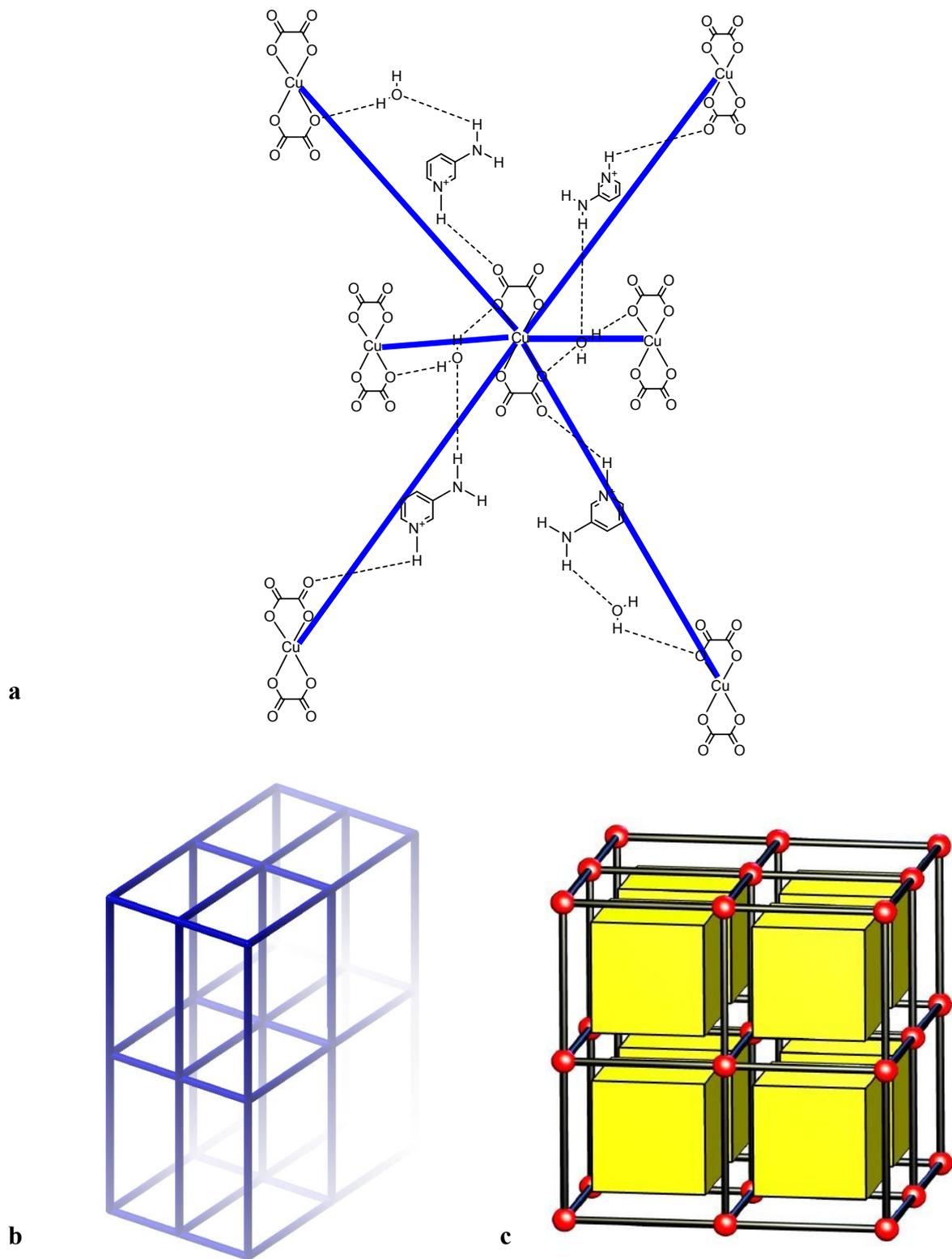


Figure 29 : **a)** Image présentant le mode de connexion d'un (Cu) nœud à six autres dans un réseau-*pcu*. **b)** Représentation du réseau-*pcu* dans le sel hybride **Cu-1**. **c)** Représentation idéale du réseau-*pcu* d'après la base de données RCSR.

3.3.10. Comportement magnétique

L'étude du comportement magnétique du composé **Cu-1** s'est faite à partir de la courbe issue de l'étude de l'évolution du produit $\chi_M T$ (χ_M = susceptibilité magnétique) en fonction de la température (T). Cette courbe est présentée à la Figure 30.

Cette courbe révèle qu'à 100 K, $\chi_M T$ a une valeur de 0,37 emu.mol⁻¹.k. Cette valeur correspond parfaitement à celle attendue pour un Cu(II) magnétiquement indépendant (0,37 emu.mol⁻¹.k, S = ½). Elle montre par ailleurs que la variation thermique de $\chi_M T$ consiste, des hautes vers les basses températures, en une légère augmentation de $\chi_M T$ jusqu'à la valeur maximale de 0,39 emu.mol⁻¹.k à 7 K, suivie d'une décroissance progressive de cette dernière jusqu'à 0,35 emu.mol⁻¹.k à 3 K. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions antiferromagnétiques faibles entre les centres paramagnétiques au sein de ce complexe [136]. Nous soulignons que ce comportement a été rencontré dans plusieurs composés de la même famille dont la géométrie autour du Cu(II) est la même [128,125].

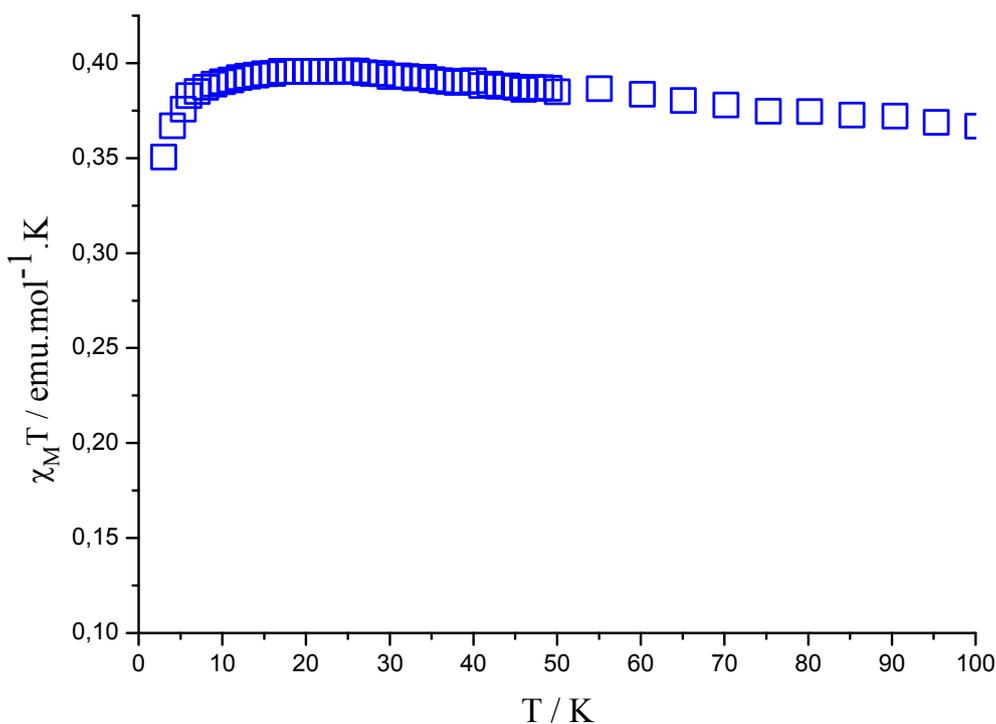


Figure 30 : Evolution thermique du produit $\chi_M T$ pour le sel hybride **Cu-1**.

3.3.11. Conclusion

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous avons fait une présentation des différents résultats issus des analyses spectroscopiques, thermique, magnétique et structurales du composé $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**). C'est un sel hybride organique-inorganique à anion complexe bis(oxalato)cuprate(II) dont la neutralité est assurée par deux cations 3-aminopyridinium $(C_5H_7N_2)^+$. C'est bien un membre de la famille de sels hybrides explorées dans le cadre de ce travail. Il cristallise dans le groupe d'espace $P21/c$ du système monoclinique. Sa structure est un arrangement de couches qui sont chacune constituées de tubes formés par les cations, dans lesquels sont logés les anions et les molécules d'eau. Il ressort par ailleurs de la structure de ce composé que, l'empilement des anions $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ s'effectue via les liaisons axiales Cu-O_{interne} et génère une chaîne linéaire de Cu(II). Des distances régulières existent entre les cuivres soit $Cu \cdots Cu = 3.666 \text{ \AA}$. Au regard de cette analyse structurale, une réaction d'échange ionique a bien eu lieu, de plus, nous assistons aussi à un réarrangement structural par rapport au précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ utilisé. Ce composé renferme des liaisons hydrogènes de types N—H \cdots O et O—H \cdots O qui le stabilisent dans un réseau tridimensionnel. Le réseau « *pcu* » a été obtenu d'après l'analyse topologique confirmant ainsi le caractère tridimensionnel de ce sel hybride. L'étude de son comportement magnétique a révélé l'existence d'interaction antiferromagnétique entre les centres paramagnétiques.

3.4. Identification du sel hybride $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**)

3.4.1. Elaboration et aspect physique

Les cristaux du second matériau (**Cu-2**) faisant l'objet de ce travail ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse contenant dans un rapport 1 : 2 : 1, l'acide oxalique dihydrate ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), de la 2-Amino-4,6-diméthylpyridine ($C_7H_{10}N_2$), et du précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. Ce sont des cristaux prismatiques ayant une coloration bleu-ciel. Une photo de ces derniers est présentée à la Figure 31.



Figure 31 : Aspect physique du matériau **Cu-2**.

3.4.2. Point de fusion

Il résulte de la mesure du point de fusion de ce composé, qu'il ne fond pas à 360 °C (température maximale du thermomètre utilisé). D'après ce résultat, ce composé serait stable pour des températures inférieures ou égales cette dernière.

3.4.3. Micrographe

L'observation au microscope électronique à balayage (Figure 32) du composé **Cu-2**, met en évidence la présence de rainures (entaille en longueur) sur les cristaux. Ces rainures apparaissent similaires sur toutes les zones observées, la cristallisation au sein de ce matériau est donc homogène. Ceci laisse présager une conformité entre les cristaux obtenus.

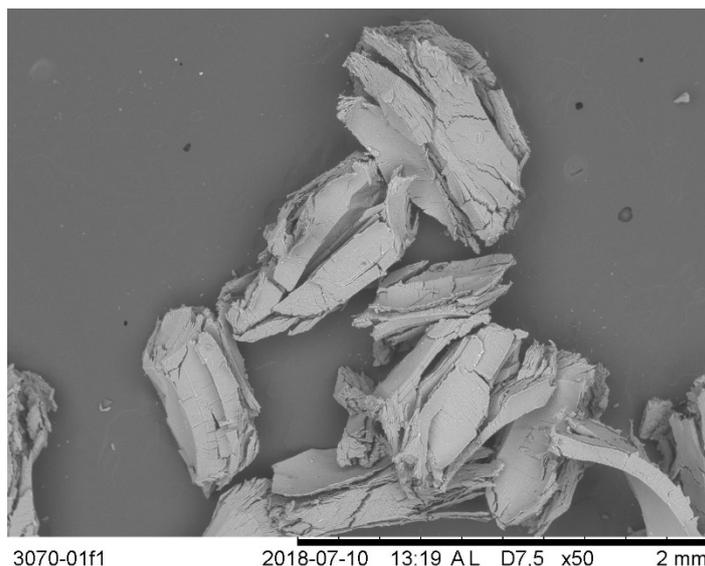


Figure 32 : Micrographe MEB du composé **Cu-2**.

Tout comme pour le composé **Cu-1**, nous avons eu recours à une analyse SDE afin d'avoir une idée de la composition chimique de ce matériau. A l'issue de cette dernière, le spectre SDE obtenu et présenté à la Figure 33 nous montre que le composé **Cu-2** renferme le cuivre (Cu), le carbone (C), l'oxygène (O) et l'azote (N). Nous remarquerons que cette composition est la même que celle obtenue pour le composé **Cu-1**. Ce résultat était prévisible dans la mesure où les réactifs utilisés sont les même que ceux ayant servis à la synthèse de **Cu-1** à l'exception du dérivé pyridinique.

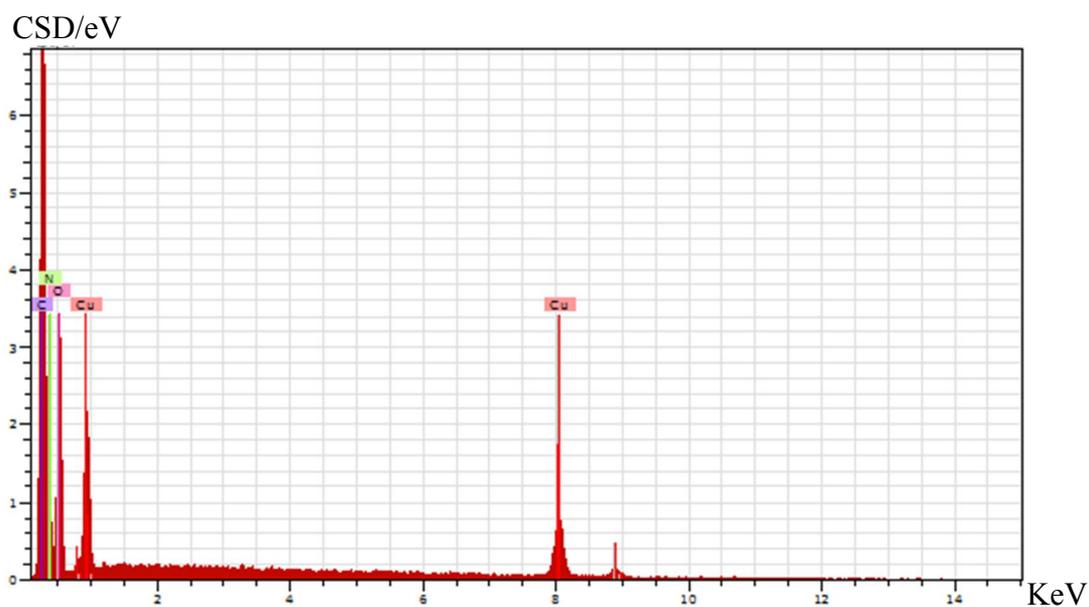


Figure 33 : Spectre SDE du composé **Cu-2**.

3.4.4. Résultat de l'analyse microélémentaire

Nous présentons dans le Tableau XII les résultats de l'analyse microélémentaire du composé **Cu-2** dont la formule et la masse molaire sont $C_{18}H_{32}CuN_4O_{13}$ et 576,02 g/mol respectivement. Nous remarquons que la valeur expérimentale obtenue pour chaque élément chimique (C, H et N) est en accord avec la valeur calculée (pourcentage théorique). Le cristal choisi pour la DRX sur monocristal est une fois de plus représentatif de l'ensemble du matériau synthétisé. Les cristaux constitutifs de ce dernier sont donc de même nature. Ce résultat vient confirmer l'homogénéité remarquée lors de l'observation de ce composé au microscope électronique à balayage.

Tableau XII : Analyse microélémentaire de **Cu-2**.

Elément	C	H	N
Pourcentage théorique (%)	37,53	5,60	9,73
Pourcentage expérimental (%)	37,82	5,63	10,06

3.4.5. Spectre infrarouge

Dans le but de s'assurer de la différence du composé **Cu-2** d'avec ses réactifs de synthèse (voir partie 3.4.1), nous avons effectué une superposition de leurs spectres infrarouges (Figure 34). La dissemblance entre l'allure de la courbe de **Cu-2** et celles de chacune des autres courbes est un facteur qui prouve que ce composé est en effet différent des réactifs dont il dérive. Ce constat fait, nous avons interprété le spectre infrarouge de **Cu-2** afin d'avoir une idée des molécules qu'il renfermerait.

Il apparaît sur ce spectre deux larges bandes d'absorption à 3318 et 3157 cm^{-1} . Celles-ci sont respectivement caractéristiques des vibrations d'élongation ν_{N-H} et ν_{O-H} . Le pic intense observé à 1666 cm^{-1} est attribuable à la vibration d'élongation $\nu_{C=O}$ du groupement carboxyle.

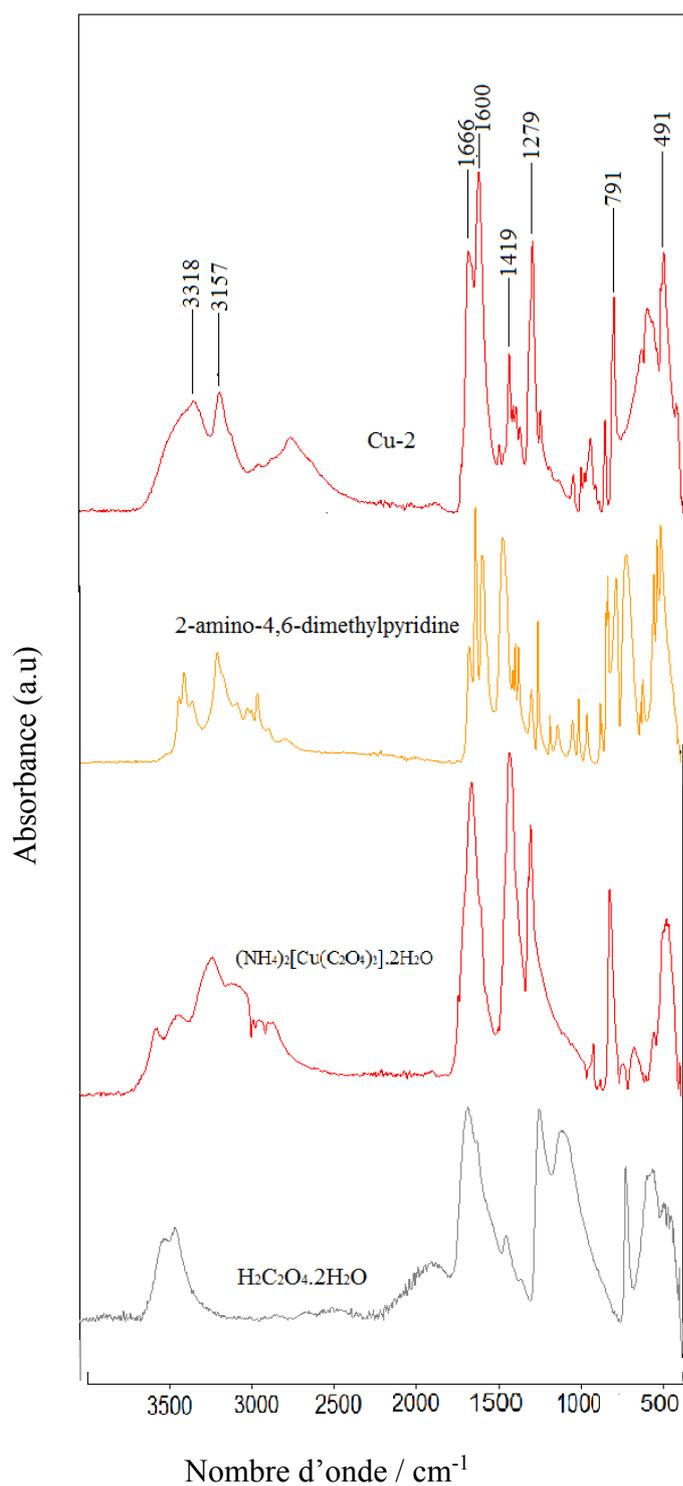


Figure 34 : Spectres IR du matériau cible (**Cu-2**) et des réactifs dont il dérive.

Comme pour le composé **Cu-1**, l'on remarque l'absence de bandes d'absorption autour de 1611 cm⁻¹ qui correspondraient aux vibrations d'élongation $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ du noyau pyridinique. Ceci indiquerait comme dans le cas du composé **Cu-1** la protonation de l'azote iminique de la

2-amino-4,6-dimethylpyridine [158]. La vibration observée à 1600 cm^{-1} correspond ici à la vibration de déformation $\delta_{\text{N-H}}$ [123]. Les bandes intenses autour de 1419 et 1279 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-O}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$ respectivement. La bande à 791 cm^{-1} est quant à elle due à la vibration de déformation $\delta_{\text{C-O}}$. La vibration se manifestant à 471 cm^{-1} est caractéristique de la liaison Cu—O [4]. Au regard des liaisons et groupements fonctionnels identifiés et des réactifs utilisés pour la synthèse, le composé **Cu-2** renfermerait des molécules d'eau, l'anion oxalate(2-) et des entités cationiques 2-amino-4,6-diméthylpyridinium.

3.4.6. Spectre visible

Le spectre visible du complexe **Cu-2** montre une seule bande d'absorption. Elle apparaît comme dans le cas du composé **Cu-1** entre 700 et 750 nm (Figure 35) et correspond comme dans ce dernier à la transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ puisque nous avons également affaire dans cette partie à un complexe de Cu(II). Ainsi le cuivre serait aussi au sein de ce complexe dans un environnement octaédrique.

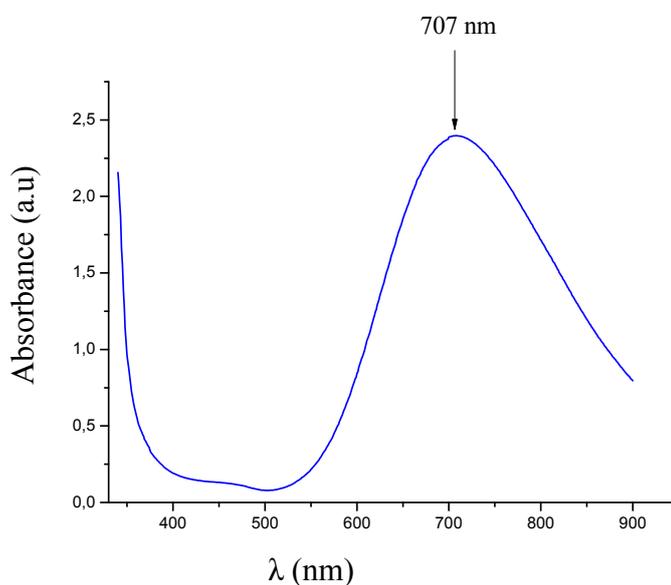


Figure 35 : Spectre UV-Vis du composé **Cu-2**.

3.4.7. Spectre de la résonance paramagnétique électronique

Le spectre RPE obtenu du composé **Cu-2** est présenté à la Figure 36. Il est observé sur celui-ci un signal RPE additionnel par rapport au spectre obtenu pour le composé **Cu-1**. Cependant, il n'en demeure pas moins qu'il reste caractéristique d'un Cu(II) dans un environnement octaédrique. En effet, ce type de spectre a déjà obtenu pour plusieurs complexes de Cu (II) au sein desquels il est dans un environnement octaédrique. Notamment $K_2[CuC_2O_4]_2 \cdot 2H_2O$ [121], $(NH_4)_2[CuC_2O_4]_2 \cdot 2H_2O$ et $Cu[H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2](ClO_4)_2$ [163] pour ne citer ces quelques exemples. En fait le signal additionnel observé pourrait être dû à une faible interaction qui se serait produite entre les électrons et le spin nucléaire au sein de l'ion Cu(II).

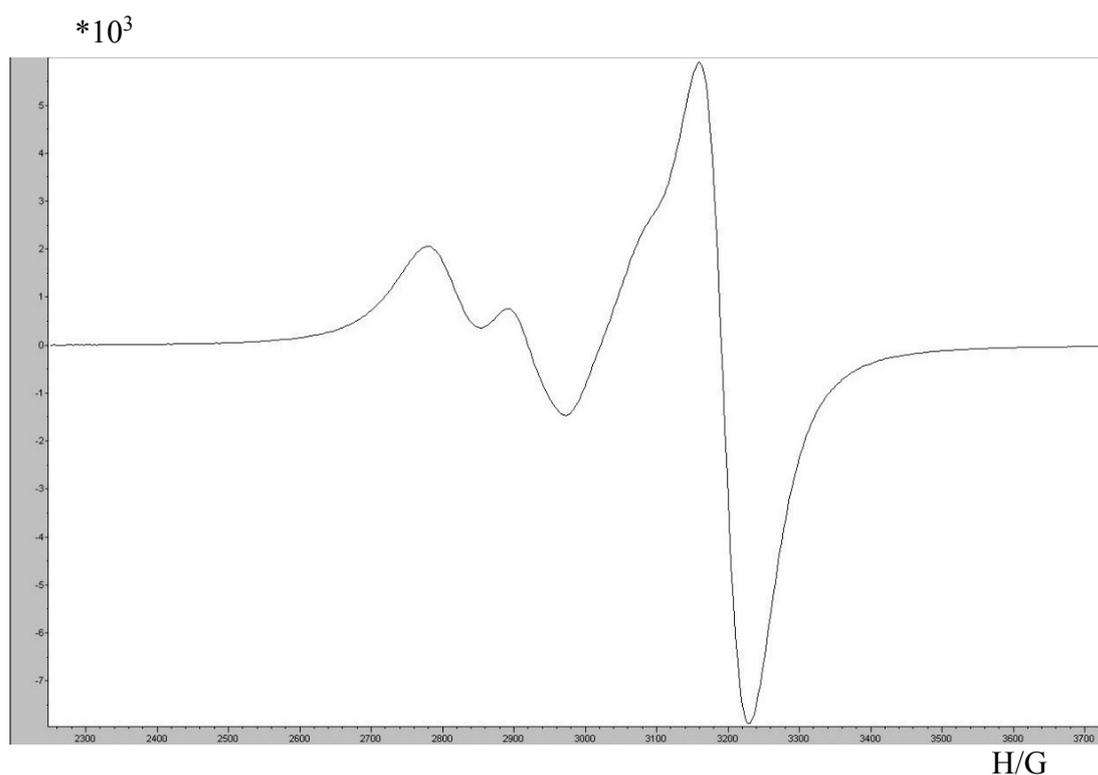


Figure 36 : Spectre RPE-en bande *K* du composé **Cu-2**.

3.4.8. Courbe d'analyse thermique

La courbe d'ATG (Figure 37) du composé **Cu-2** a une allure similaire à celle obtenue pour le sel hybride **Cu-1** avec deux pertes enregistrées respectivement entre 50-100 °C (9,1 %) et 230-300 °C (41,9 %). Ce composé renfermerait aussi des molécules d'eau de solvation, au regard de la perte enregistrée avant 180 °C. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage présente ou révèle pour la première perte de masse, un pic endothermique et pour la seconde, un pic exothermique.

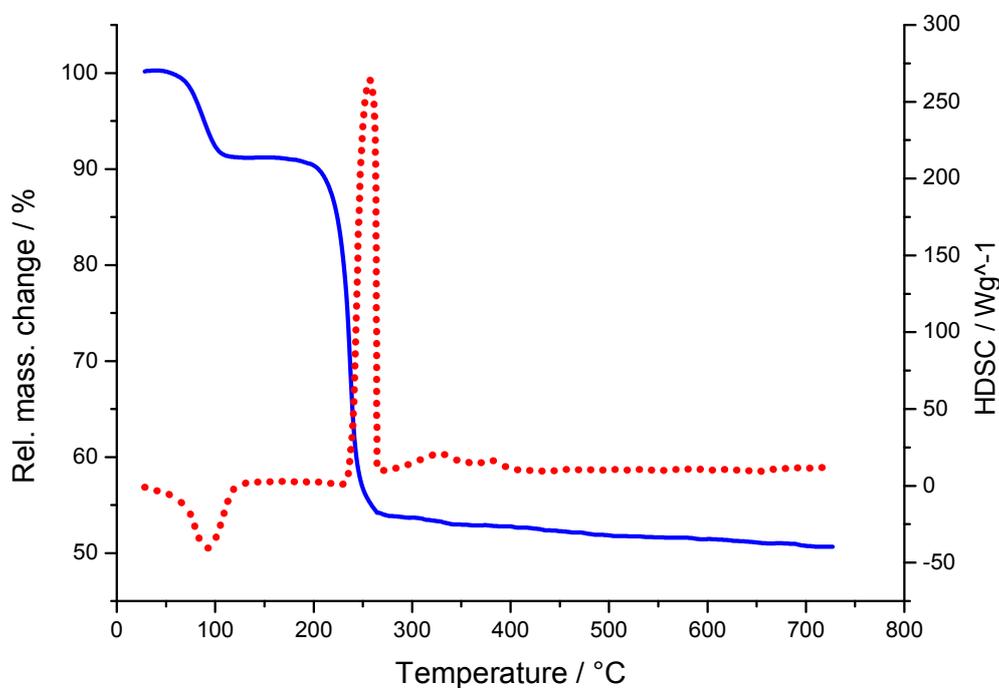


Figure 37 : Courbes d'ATG (Bleu) et de DSC (rouge) issues de l'analyse thermique du composé **Cu-2**.

Dans le Tableau XIII, nous proposons une interprétation pour chacune des pertes de masse enregistrées.

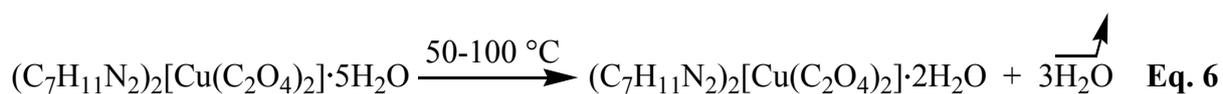
Tableau XIII : Interprétation des différentes pertes de masse identifiées au cours de l'analyse thermique de $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
50-100	52,42	54,00	Départ de : $3H_2O$
230-300	241,35	238,00	Départ de : $2H_2O$, $2CO_2$, N_2 , 14H qui fixent $7/2 O_2$ (air), 6C qui fixent $6 O_2$ (air)
Résidu noir restant pour $T \geq 300$ °C			
$T \geq 300$	282,25	283,50	mélange de $(CuO + (NH_4)_2CO_3 + 9 C)$

A la suite de ces interprétations, des équations chimiques auxquelles correspondrait chaque perte de masse ont été élaborées.

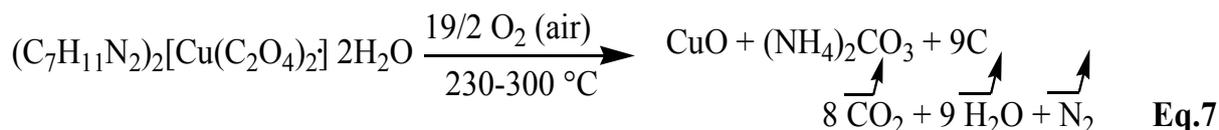
❖ **Première perte** : 50-100 °C

Elle correspond au départ de trois molécules d'eau de solvation. L'équation chimique (**Eq. 6**) à laquelle se rapporte cette perte de masse est la suivante :



❖ **Deuxième perte** : 230-300 °C

Cette seconde et dernière perte de masse correspond à la décomposition de $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. Le résidu obtenu à l'issue de cette étape est un mélange de cuivre(II) oxyde (CuO), d'ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$) et de Carbone (9C). L'équation chimique (**Eq. 7**) caractéristique de cette perte de masse est la suivante :



3.4.9. Structure cristalline

L'ensemble des paramètres relatifs à la résolution et l'affinement structural du composé **Cu-2** est présenté dans le Tableau XIV.

Tableau XIV : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau **Cu-2**.

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₈ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	576,02
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde utilisée (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	9,5727(3)
b (Å)	10,9847(4)
c (Å)	13,6468(5)
α (°)	108,096(10)
β (°)	96,209(10)
γ (°)	107,815(10)
V (Å ³)	1265,46(8)
Z	2
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	0,934
Condition d'enregistrement	
F(0 0 0)	602
Taille du cristal utilisé (mm)	0,09 x 0,10 x 0,17
Theta (°)	1,611 – 31,476
Indices limites	-9 < h < 14, -15 < k < 15, -20 < l < 19
Nombre de réflexions collectées	8184
Nombres de réflexions indépendantes (R _{int})	7311(0,0190)
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Données/contraintes/paramètres	8184/ 21/ 366
Goodness-du-fit (GOF) sur F ²	1,091
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0447 ; wR ₂ = 0,1399
Indices R (Toutes les données)	R ₁ = 0,0486 ; wR ₂ = 0,1430
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	1,503 et -0,951

Il ressort de ce dernier que, du cristal choisi dans l'ensemble de cristaux obtenus (dimensions : 0,09 x 0,10 x 0,17), le composé **Cu-2** est un matériau ayant pour formule brute $C_{18}H_{32}CuN_4O_{13}$ et pour masse molaire $M = 576,02$ g/mol. Son groupe d'espace est $P-1$ et il cristallise dans le système triclinique. Les paramètres de sa maille cristalline sont : $a = 9,5727(3)$ Å ; $b = 10,9847(4)$ Å ; $c = 13,6468(5)$ Å ; $\alpha = 108,0960^\circ$; $\beta = 96,209^\circ$; $\gamma = 107,815^\circ$; $Z = 2$; $V = 1265,46(8)$ Å³. Les facteurs d'accord $R = 0,0447$; $wR = 0,1399$ et $GOF = 1,086$ auxquels a conduit l'affinement, rendent compte de la bonne qualité de la structure obtenue.

a) Unité asymétrique

Il est observable à la Figure 38, l'image ressortant l'unité asymétrique du composé **Cu-2**. L'interprétation de cette image en accord avec la formule brute obtenue a permis de déterminer la formule moléculaire. L'unité asymétrique de ce composé se constitue en effet d'un ion Cu^{2+} ; de deux ligands oxalate(II) dont un entier et deux moitiés chacune provenant des oxalates ayant adoptées le mode de coordination bis-bidentate ; de deux cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium et de cinq molécules d'eau de cristallisation. Le composé **Cu-2** a donc pour formule moléculaire $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$. Il est tout comme le composé **Cu-1**, un membre de la famille de sels hybrides organiques-inorganiques d'intérêt dans le cadre de ce travail. Son nom systématique d'après la nomenclature IUPAC est bis(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) pentahydrate.

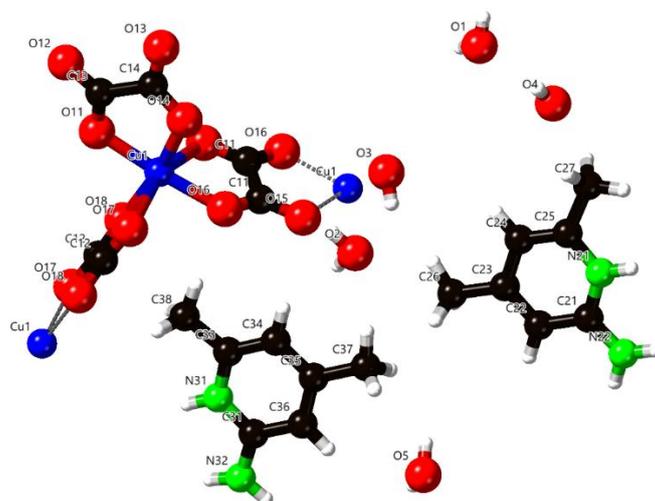


Figure 38 : Unité asymétrique du sel hybride $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**).

b) Géométrie autour du métal central Cu(II)

Le Cu(II) dans le sel hybride organique-inorganique (C₇H₁₁N₂)₂[Cu(C₂O₄)₂] \cdot 5H₂O (**Cu-2**), est chélaté par 3 ligands oxalate(2-) dont deux pontants (ceux contenant les liaisons C11-C11 et C12-C12) et un non pontant (celui renfermant la liaison C13-C14), formant ainsi un CuO₆. Quatre des liaisons de coordination établies (Cu-O11, Cu-O14, Cu-O16 et Cu-O18) ont une longueur ≤ 2 Å et les deux autres, soient Cu-O15 et Cu-O17, se situent autour de 2.3 Å (Tableau XV). L'inégalité entre ces liaisons place le Cu(II) un octaèdre déformé.

Tableau XV : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans le composé **Cu-2**.

Liaisons	Longueurs(Å)	Liaisons	Angles(°)
Cu1-O11	1,9809(13)	O15-Cu1-O16	76,750(5)
Cu1-O14	1,9547(12)	O17-Cu1-O18	77,910(5)
Cu1-O15	2,3293(14)	O11-Cu1-O14	82,940(5)
Cu1-O16_01 ⁱ	2,0041(13)	O11-Cu1-O16	173,810(5)
Cu1-O17	2,3178(15)	O15-Cu1-O17	157,960(5)
Cu1-O18	1,9722(13)	O14-Cu1-O18	170,400(5)
C13-C14	1,5530(2)		
C11-C11_01 ⁱ	1,5580(4)		
C12-C12_01 ⁱ	1,5630(4)		

Code de symétrie : 1-x, 1-y, -z

Le mode de coordination observé au sein du sel complexe (C₇H₁₁N₂)₂[Cu(C₂O₄)₂] \cdot 5H₂O (**Cu-2**), constitue un aspect remarquable. Il est pour la première fois observé dans la famille de sel hybride organique-inorganique impliquant la brique moléculaire anionique bis(oxalato)cuprate(II) et un contre cation iminium en général et pyridinium en particulier. En effet, 73 composés présentant une sphère de coordination similaire à celle observée dans **Cu-2** ont été dénombrés dans la base de données de Cambridge, mais force a été de constater que les cations compensateurs de charge de la brique moléculaire anionique étaient plutôt des cations ammonium. Quelques exemples sont bis[diethyl-(2-hydroxy-ethyl)ammonium] catena- μ -tris[oxalato(2-)-O¹,O²;O³,O⁴]-dicuprate(II) [165] et $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n [(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ = \text{tetramethylammonium cation}]$ [132].

c) Description structurale

Le sel hybride $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**) présente une structure en feuillets. On distingue des feuillets constitués uniquement d'anions (feuillets anioniques) et des feuillets constitués uniquement de cations (feuillets cationiques). Ces feuillets sont interpénétrés et disposés quasi perpendiculairement les uns par rapport aux autres. Les feuillets anioniques étant orientés suivant le plan xy et ceux cationiques suivant le plan yz . Cette description est observable à la Figure 39a qui représente la projection de la maille élémentaire le long de l'axe cristallographique z .

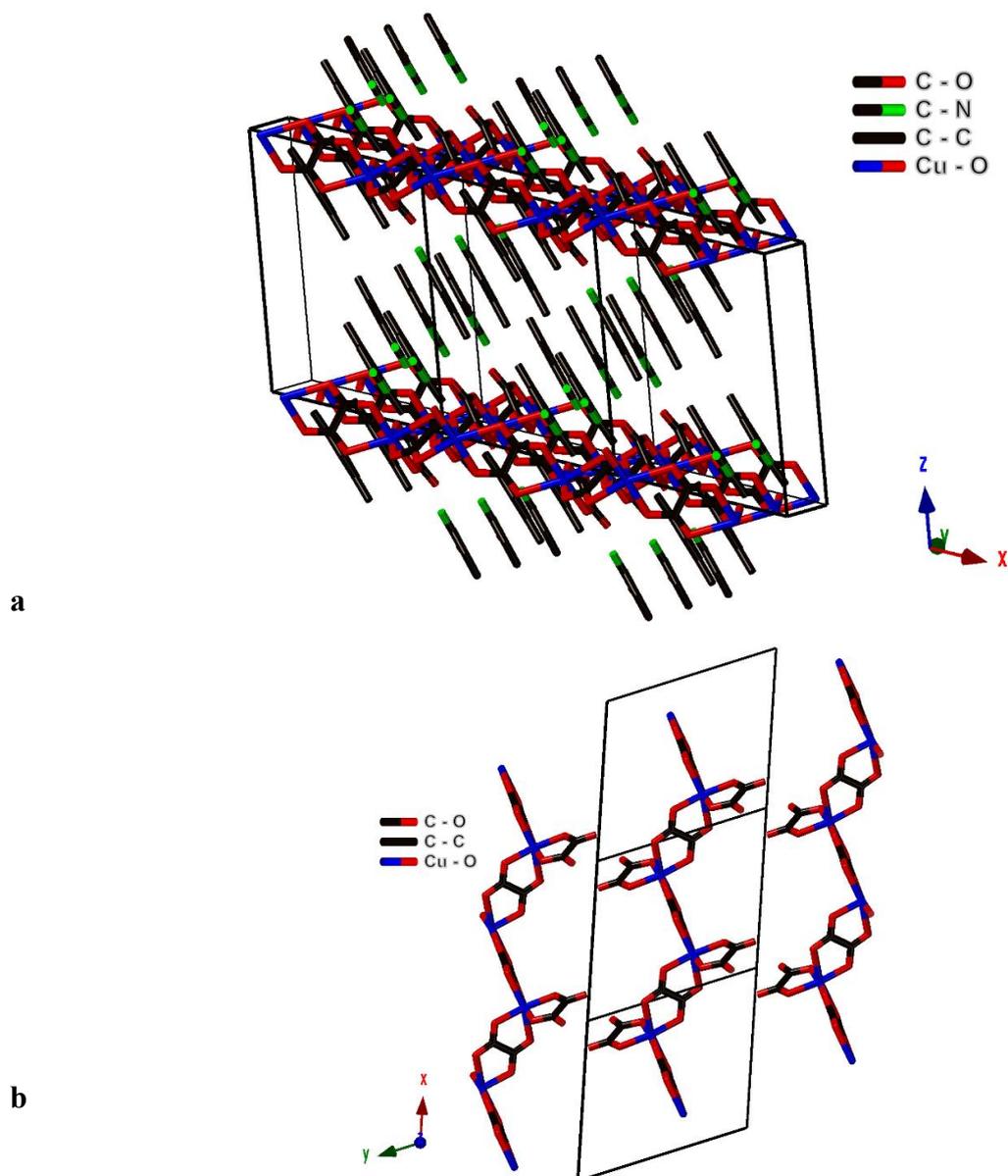


Figure 39 : a) Projection de la maille élémentaire de **Cu-2** sur le plan yz ; b) Polymérisation de la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ dans **Cu-2**.

Une projection de la maille élémentaire suivant le plan yz a permis de constater que l'interconnexion des anions qui s'effectue au moyen des oxalates ayant adopté un mode de coordination bis(bidentate), conduit contrairement à une chaîne linéaire de Cu(II) comme obtenu dans le composé **Cu-1**, à une chaîne en zigzag de Cu(II) (Figure 39b). Ces Cu(II) forment le long de la chaîne des distances irrégulières Cu...Cu = 5,560 Å et Cu...Cu = 5,619 Å.

d) Ponts Hydrogènes

La stabilité structurale du composé **Cu-2** est aussi assurée par des ponts hydrogènes de type O—H...O et N—H...O. L'image à la Figure 40 ressort ces ponts hydrogènes.

- ❖ Les ponts hydrogènes O—H...O : ils lient les molécules d'eau entre elles d'une part ; les molécules d'eau et les briques moléculaires anioniques d'autre part. Grâce à ces ponts hydrogènes, la structure se développe en deux dimensions.
- ❖ Les ponts hydrogènes N—H...O : ils s'établissent d'une part entre cations et anions, ils assurent de cette manière la connexion des feuilletts constituant la structure ; d'autre part entre cations et molécules d'eau. Ces liaisons étendent la structure dans un réseau tridimensionnel.

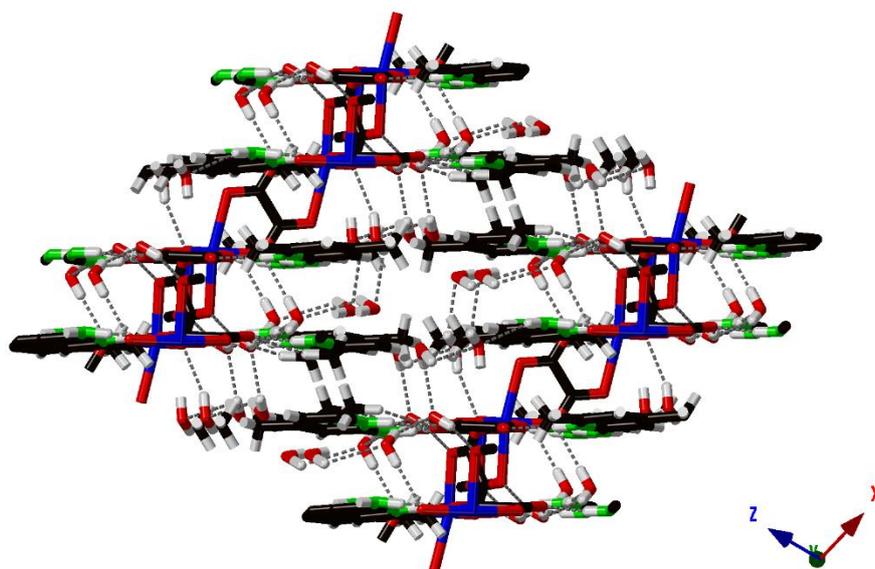


Figure 40 : Ponts hydrogènes O—H...O et N—H...O renforçant la stabilité de la structure du composé **Cu-2** dans un réseau tridimensionnel.

Les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaison) de l'ensemble des liaisons hydrogènes présentes dans le composé **Cu-2** sont regroupés dans le Tableau XVI. Nous les avons comparé à ceux d'autres sels hybrides organiques-inorganiques de la même famille. Les longueurs de liaisons obtenues sont proches de celles rencontrées dans (1H,9H-ade)₂[Cu(ox)₂(H₂O)] (1H,9H-ade = cation 1H,9H-adeninium) [166] et (1H,3H-cyt)₂[Cu(ox)₂(H₂O)₂] (1H,3H-cyt = cation 1H,3H-cytosinium) [167].

Tableau XVI : Longueurs et angle de liaison hydrogène dans le composé
(C₇H₁₁N₂)₂[Cu(C₂O₄)₂]·5H₂O (**Cu-2**).

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N21—H26···O12 ⁱ	0,88(1)	1,93(2)	2,79(2)	168,70(2)
N22—H29B···O4	0,89(1)	2,11(1)	2,99(2)	167,00(3)
N22—H29A···O11 ⁱ	0,90(1)	2,04(2)	2,91(1)	164,00(3)
O2—H3A···O3	0,85(2)	2,28(2)	2,86(3)	126,15(1)
O4—H4B···O16	0,79(1)	2,00(1)	2,79(2)	175,00(3)

e) Résultat de l'analyse topologique

Au cours de la recherche nodale c'est-à-dire la recherche d'atomes ou de molécules au sein de la structure cristalline du composé **Cu-2** pouvant être considéré comme nœud, nous n'avons pu identifier que le Cu(II). Il s'est avéré connecté par le biais des liaisons hydrogènes de type O—H···O à cinq autres atomes de Cu(II) (Figure 41). Ce qui permet de déduire la connectivité *n* pour chaque nœud, soit cinq.

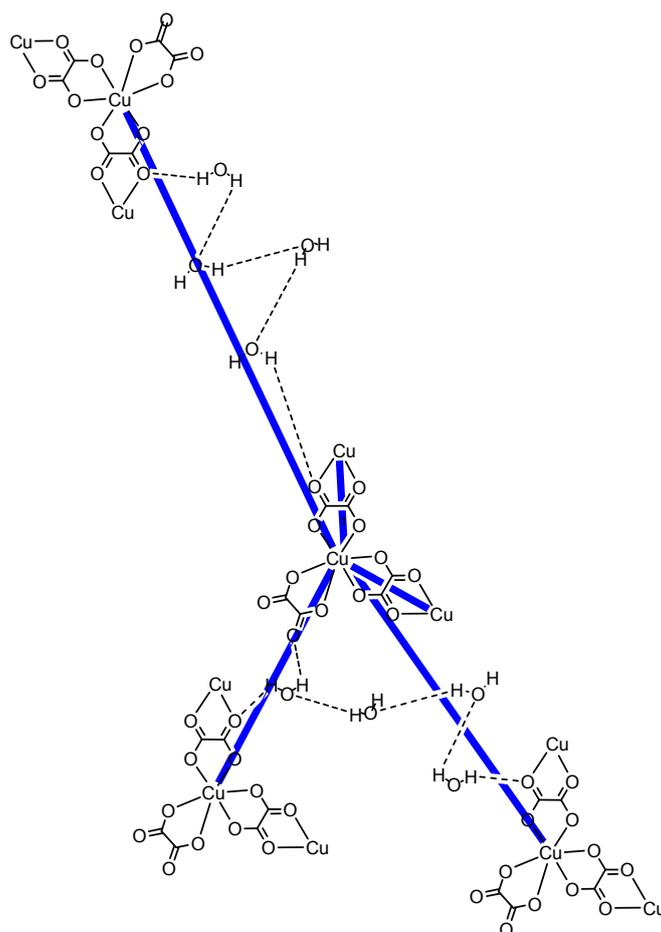


Figure 41 : Image présentant le mode de connexion d'un nœud (Cu) à cinq autres dans un réseau-*hcb*.

Le calcul topologique effectué à l'aide du logiciel SYSTRE en prenant en compte les coordonnées spatiales du nœud identifié (Cu(II)) et la connectivité trouvée ($n = 5$), a conduit au réseau « *hcb* (*honeycomb*) » (Figure 42a). Celui-ci correspond d'après la base de données « RCSR » à un réseau bidimensionnel dont la représentation idéale est donnée à la Figure 42b. Notons que ce réseau est une représentation partielle de la structure du composé **Cu-2**, étant donné que les cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, $(C_7H_{11}N_2)^+$ n'interviennent pas dans sa construction.

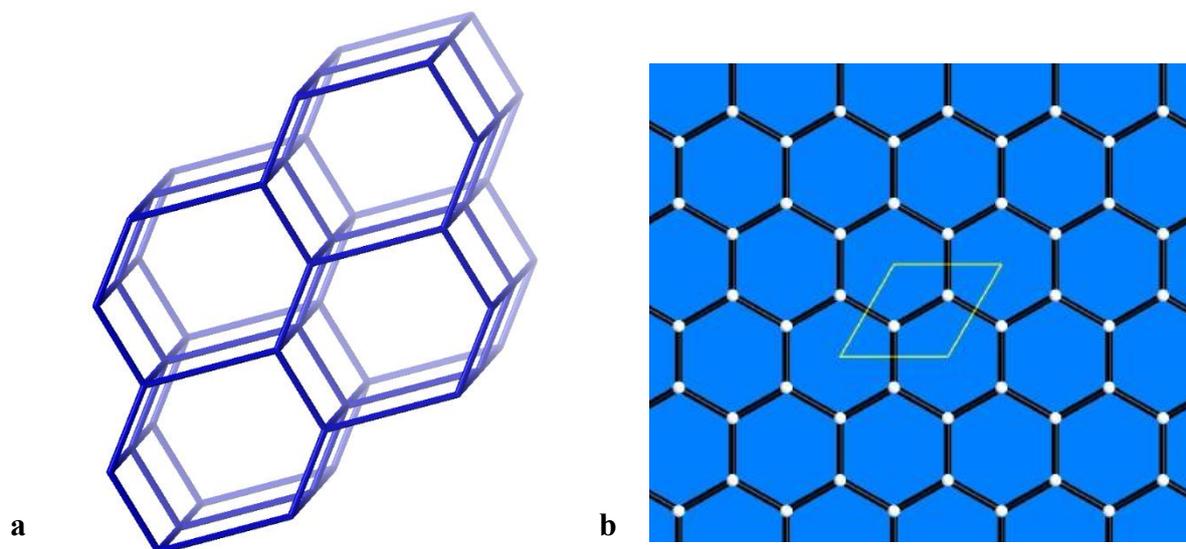


Figure 42 : a) Représentation du réseau-*hcb* dans le sel hybride **Cu-2**. b) Représentation idéale du réseau-*hcb* d'après la base de données RCSR.

3.4.10. Comportement magnétique

Nous avons étudié le comportement magnétique du sel hybride $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**) en considérant la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température comme dans le cas du composé **Cu-1**. La courbe obtenue est présentée à la Figure 43.

A 100 K, $\chi_M T$ a une valeur de $0,50 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, laquelle est supérieure à celle caractéristique d'un Cu(II) magnétiquement indépendant, soit $0,37 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. $\chi_M T$ augmente ensuite régulièrement lorsqu'on abaisse la température jusque atteindre la valeur de $0,78 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 3K qui est proche de la valeur caractéristique de deux cuivres couplés ($S = 1$, $\chi_M T = 0,74 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$). Ce type de comportement dans les complexes d'oxalate de Cu(II) est signe de la présence d'interactions ferromagnétiques entre les centres paramagnétiques [127].

Il a été possible avec ce composé d'explorer la seconde approche basée sur le concept d'orbitale(s) magnétique(s). C'est une approche très utilisée pour apprécier le comportement magnétique des complexes au sein desquels l'oxalate(2-) joue le rôle de ligand pontant. Rappelons que d'après cette approche, lorsqu'il y a chevauchement entre les orbitales magnétiques, des interactions antiferromagnétiques sont observées entre les centres

métalliques ; lorsqu'elles ne se chevauchent pas, ce sont des interactions ferromagnétiques qui sont observées.

D'après la structure cristalline obtenue, il est clair que le Cu(II) est situé dans un plan perpendiculaire (plan équatorial) à celui contenant les oxalates. Il en est donc de même entre l'orbitale magnétique $d_{x^2-y^2}$ (il s'agit de celle renfermant l'électron célibataire du Cu(II)) et les orbitales sur les atomes d'oxygène des oxalates pontants. Du fait que les orbitales magnétiques soient donc perpendiculaires à celles des oxygènes de l'oxalate pontant, le chevauchement entre les orbitales magnétiques pour deux cuivres adjacents est donc nul. Il s'en déduit de ceci que des interactions ferromagnétiques faibles existent entre les Cu(II). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par *Kahn en 1980* et corrobore l'interprétation faite de la courbe $\chi_M T = f(T)$ obtenue.

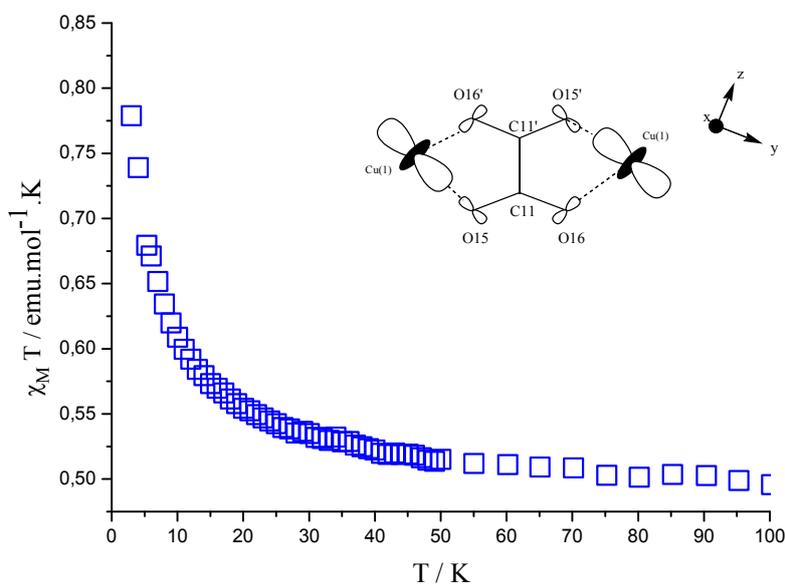


Figure 43 : Evolution thermique du produit $\chi_M T$ pour le composé **Cu-2**.

3.4.11. Conclusion

L'objectif de cette partie était de présenter et discuter les résultats issus des caractérisations auxquelles a été soumis le composé **Cu-2**. Des analyses spectroscopiques et structurales, il ressort que c'est un sel hybride organique-inorganique de formulation $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$. Il cristallise dans le groupe d'espace *P-1* du système triclinique. Dans ce composé, la sphère de coordination est formé d'un Cu(II) pris en pince ou chélaté par

trois ligands oxalate(2-). Ce mode de coordination du Cu(II) par l'oxalate(2-) n'a jamais été rencontré dans la famille de sels hybrides organiques-inorganiques impliquant la brique moléculaire anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et un cation iminium. Ce sel hybride serait donc le premier membre de cette famille à présenter ce phénomène. Sa structure est formée de feuillets anioniques et cationiques disposés quasi perpendiculairement les uns par rapport aux autres. Les anions $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ dans ce composé sont connectés par les oxalate(2-) bis-bidentés, il en résulte une chaîne en zigzag de Cu(II). La cohésion et la stabilité de la structure cristalline obtenue est renforcée par des ponts hydrogènes N—H...O et O—H...O. L'approche topologique utilisée nous a conduit au réseau « *hcb* », lequel décrit principalement la partie anionique. L'étude du comportement magnétique de ce composé a révélé la présence d'interactions ferromagnétiques entre les centres métalliques.

3.5. Identification du sel hybride $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (Cu-3)

3.5.1. Elaboration et aspect physique

En suivant le protocole de synthèse utilisé pour préparer les sels hybrides **Cu-1** et **Cu-2**, et en considérant comme dérivé pyridinique la 2-amino-3-hydroxypyridine, le troisième composé (**Cu-3**) a été obtenu. Les cristaux caractéristiques de ce dernier sont de couleur vert foncé et ont une forme comparable à celle des grains de riz (Figure 44).



Figure 44 : Aspect physique du matériau **Cu-3**.

3.5.2. Point de fusion

Comme pour les précédents composés, la mesure du point de fusion du matériau a été effectuée dans le but d'évaluer sa stabilité. Elle indique que celui-ci fond à une température de 250 ± 2 °C. Ce matériau serait donc stable pour des températures strictement inférieures à 248 °C.

3.5.3. Micrographe

Nous présentons à la Figure 45 une photo du composé **Cu-3** prise du microscope électronique à balayage. L'interprétation que nous faisons au regard de cette image est que sur toutes les zones observées, les cristaux apparaissant présentent des structures similaires. Il existerait donc une conformité entre tous les cristaux récoltés lors de la synthèse de ce composé. Dans ce cas, le cristal choisi pour la diffraction des rayons X sur monocristal serait représentatif de l'ensemble du matériau.

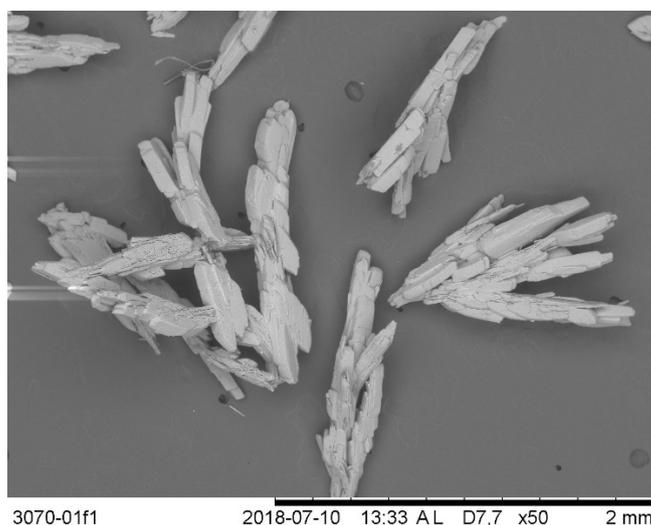


Figure 45 : Micrographe MEB du composé **Cu-3**.

Lors de cette analyse, Il a aussi été possible comme pour ces prédécesseurs (les composés **Cu-1** et **Cu-2**) d'avoir une idée de la composition chimique de ce matériau, ceci grâce à la SDE. En effet, le microscope électronique à balayage utilisé est couplé à un détecteur SDE. Ainsi comme nous pouvons l'observer sur le spectre SDE du composé **Cu-3** (Figure 46), il a également été trouvé comme éléments chimiques le cuivre (Cu), le carbone (C), l'oxygène (O) et l'azote (N).

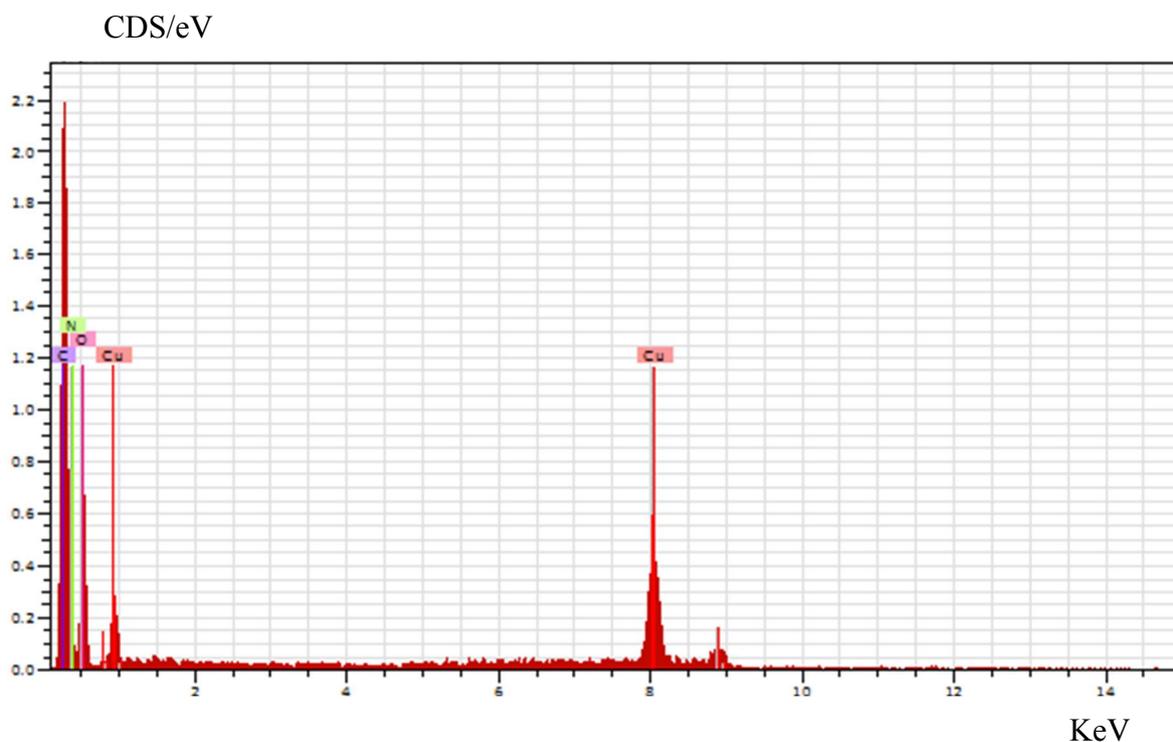


Figure 46 : Spectre SDE du composé **Cu-3**.

3.5.4. Résultat de l'analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire du composé **Cu-3** ($C_{14}H_{14}CuN_4O_{10}$, $M = 461.84$ g/mol) a conduit aux pourcentages expérimentaux consignés dans le Tableau XVII. Ces pourcentages sont très proches de ceux obtenus par calcul (pourcentages théoriques), ce qui signifie que le cristal choisi pour la diffraction des rayons X sur monocristal est représentatif de l'ensemble des cristaux récoltés.

Tableau XVII : Analyse microélémentaire de **Cu-3**.

Élément	C	H	N
Pourcentage théorique (%)	36,38	3,03	12,13
Pourcentage expérimental (%)	35,10	2,90	11,50

3.5.5. Spectre infrarouge

Le composé **Cu-3** présente entre 3500 et 3000 cm^{-1} cinq bandes d'absorption de faible intensité (Figure 47). Elles correspondent pour celles à 3468 et 3423 cm^{-1} aux vibrations de valence $\nu_{\text{N-H}}$ de la fonction amine [168] et celles à 3345, 3194 et 3101 cm^{-1} aux vibrations de valence $\nu_{\text{O-H}}$ de la fonction hydroxyle [169]. A 1708 cm^{-1} , la bande intense formée est caractéristique de la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ de la fonction acide carboxylique [159]. Celle à 1629 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence $\nu_{\text{C=N}}$ des imines. En observant le spectre de la 2-amino-3-hydroxypyridine, cette bande apparaissait à 1574 cm^{-1} . Nous remarquons donc un déplacement de cette bande vers de grands nombres d'onde, qui serait dû à la protonation de l'azote iminique. Concernant la bande formée à 1571 cm^{-1} , elle est attribuée à la vibration de valence $\nu_{\text{C=C}}$ des noyaux aromatiques [168]. Dans l'intervalle 1500-1000 cm^{-1} , la bande intense située à 1391 cm^{-1} correspond à la vibration de valence $\nu_{\text{C-C}}$, celles à 1288 et 1244 cm^{-1} sont dues à la vibration $\nu_{\text{C-O}}$. Aux bandes apparaissant à 795 et 895 cm^{-1} , ont été assignées les vibrations de déformations $\delta_{\text{C-O}}$ et à celle à 586 cm^{-1} la liaison Cu-O [159]. Au regard des groupements fonctionnels identifiés, la 2-amino-3-hydroxypyridine et l'oxalate(2-) seraient présent dans la structure du composé **Cu-3**.

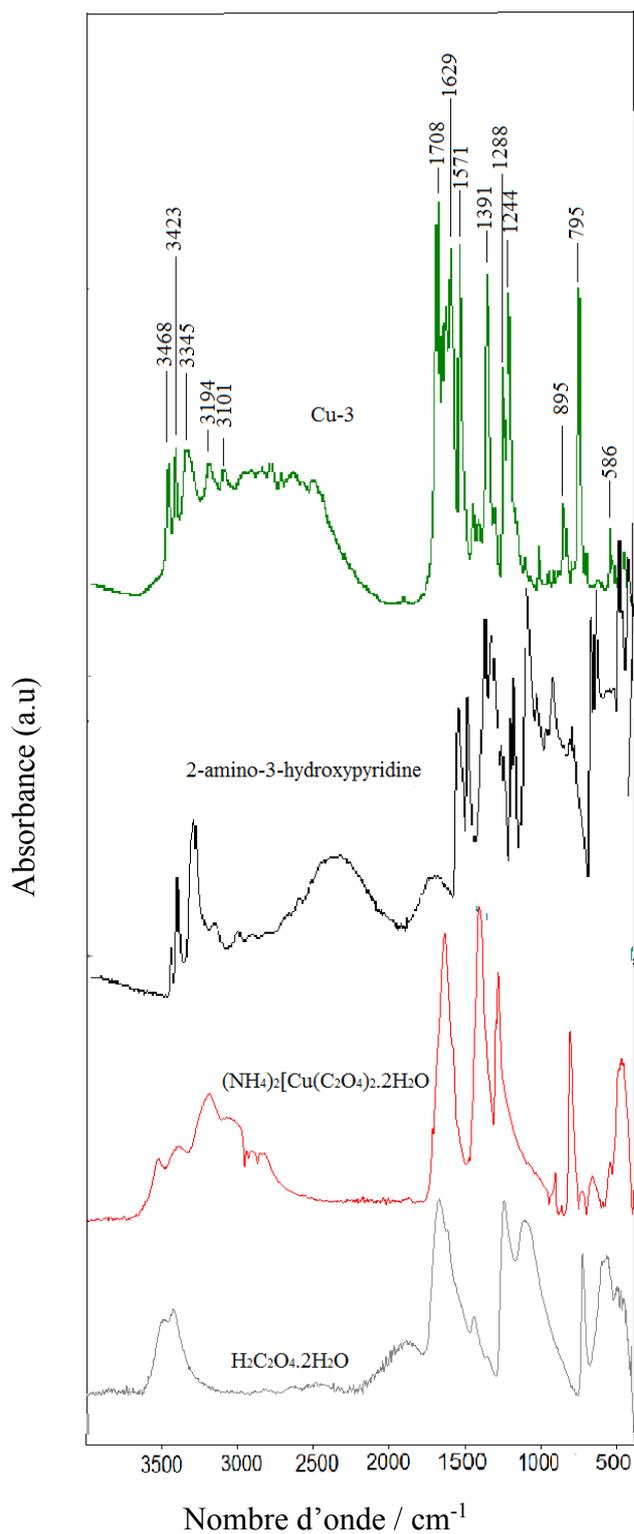


Figure 47 : Spectres IR du materiau cible (**Cu-3**) et des reactifs dont il derive.

3.5.6. Spectre visible

Le spectre électronique du composé **Cu-3** (Figure 48) présente deux larges bandes d'absorption de faible intensité autour de 440 nm (22727 cm^{-1}) et 713 nm (14025 cm^{-1}). Ces bandes sont caractéristiques d'une géométrie carrée-plane autour du cuivre(II) et correspondent aux transitions ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2A_{1g}(d_{z^2})$, ${}^2B_{2g}(d_{xy})$ et ${}^2E_g(d_{xz}, d_{yz})$ [170,171].

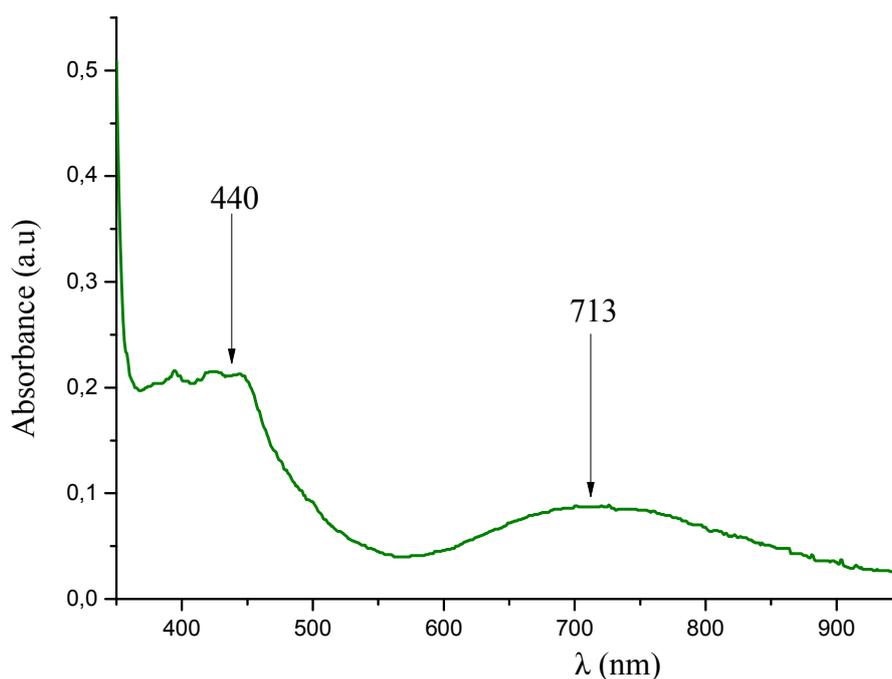


Figure 48 : Spectre UV-Vis du composé **Cu-3**.

3.5.7. Courbes d'analyse thermique

L'analyse thermique du composé **Cu-3** a conduit aux courbes d'ATG (bleu) et de DSC (rouge) présentées à la Figure 49.

La courbe d'ATG présente deux pertes de masse. La première perte de masse (40 %) est enregistrée entre 180 et 270 °C et la seconde (21 %) entre 270 et 400 °C. Elles correspondent toutes deux, d'après la DSC, à des phénomènes endothermiques. Le composé **Cu-3** ne présente donc aucune perte de masse avant 180 °C, ce qui laisse penser qu'il ne renfermerait pas de molécule d'eau de cristallisation. Les pertes de masse enregistrées (expérimentales) ainsi que

les pertes de masse théoriques (calculées) correspondantes sont consignées dans le Tableau XVIII. Nous proposons également dans ce tableau, une interprétation pour chacune des pertes de masse.

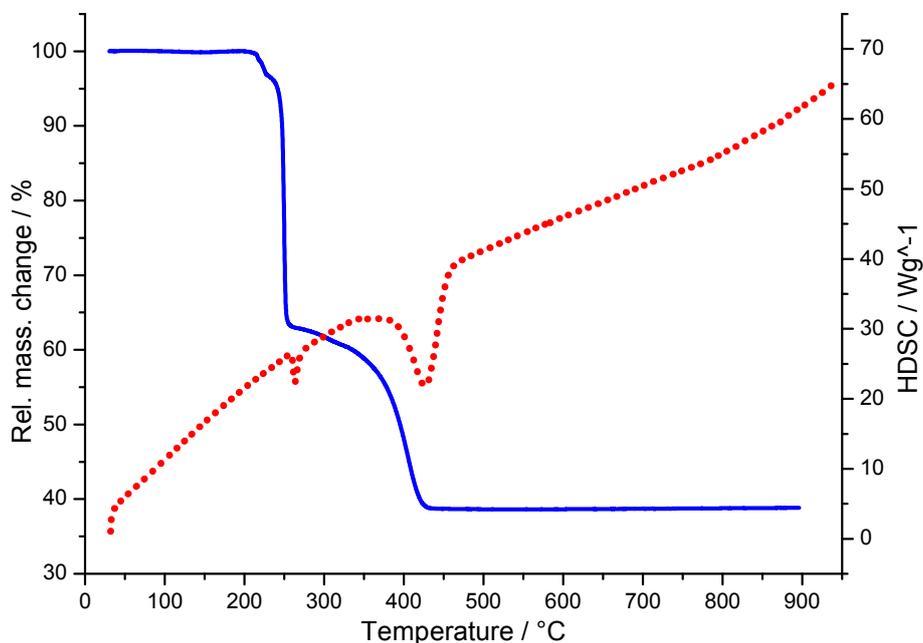


Figure 49 : Courbes d'ATG (bleu) et de DSC (rouge) issues de l'analyse thermique du composé **Cu-3**.

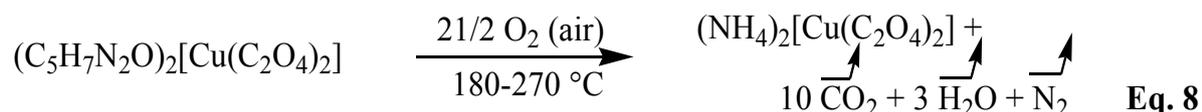
Tableau XVIII : Interprétation des différentes pertes de masse identifiées au cours de l'analyse thermique de $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
180-270	185,00	186,00	Départ de 10C qui fixent 10 O ₂ , 1H qui fixent 1/2 O ₂ , 2H ₂ O, N ₂
270-400	102,00	100,00	Départ de 1C qui fixent O ₂ , 2CO ₂
Résidu noir restant pour T ≥ 400 °C			
T ≥ 500	175,49	175,50	mélange de (CuO + (NH ₄) ₂ CO ₃)

En accord avec les interprétations faites, des équations chimiques relatives aux différentes pertes de masse ont été établies.

❖ **Première perte** : 180-270 °C

Elle correspond au départ de deux molécules de 2-amino-3-hydroxypyridine. L'équation chimique (**Eq. 8**) à laquelle se rapporte cette perte de masse est la suivante :



❖ **Deuxième perte** : 270-400 °C

Cette seconde et dernière perte de masse correspond à la décomposition de $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Le résidu obtenu à l'issue de cette étape est un mélange de cuivre(II) oxyde (CuO) et d'ammonium carbonate $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$. L'équation chimique (**Eq. 9**) caractéristique de cette perte de masse est la suivante :



3.5.8. Structure cristalline

Les données cristallographiques collectées ainsi que les paramètres d'affinement utilisés lors de la résolution structurale du composé **Cu-3** sont inscrits dans le Tableau XIX.

En fonction des facteurs de confiance ou d'accord $R_1 = 0,0395$; $wR_2 = 0,0848$ et $\text{GOF} = 1,01$ la structure obtenue a été adoptée pour le composé **Cu-3**. C'est un matériau dont la formule brute est $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_{10}$ et la masse molaire $M = 461,83$ g/mol. Il cristallise dans le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique. Les paramètres de sa maille cristalline sont $a = 5,1171(6)$ (Å) ; $b = 7,2429(7)$ (Å) ; $c = 11,4209(11)$ (Å) ; $\alpha = 85,712(5)^\circ$; $\beta = 77,270(5)^\circ$; $\gamma = 80,208(5)^\circ$; $V = 406,56(7)$ Å³.

Tableau XIX : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau **Cu-3**.

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ CuN ₄ O ₁₀
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	461,83
Température (K)	298
Longueur d'onde utilisée (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	5,1171(6)
b (Å)	7,2429(7)
c (Å)	11,4209(11)
α (°)	85,712(5)
β (°)	77,270(5)
γ (°)	80,208(5)
V (Å ³)	406,56(7)
Z	2
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	1,415
Conditions d'enregistrement	
F(0 0 0)	235
Theta (°)	2,9 – 27,3
Indices limites	-6 < h < 6, -9 < k < 9, -14 < l < 14
Nombre de réflexions collectées	13398
Nombres de réflexions indépendantes (R _{int})	1541(0,082)
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Données/contraintes/paramètres	1824/1/161
Goodness-du-fit (GOF) sur F ²	1,01
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0395 ; wR ₂ = 0,0848
Indices R (Toutes les données)	R ₁ = 0,0551 ; wR ₂ = 0,0917
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	0,42 et -0,36

a) Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé **Cu-3** (Figure 50) est constituée d'un anion complexe bis(oxalato)cuprate(II), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et de deux cations 2-amino-3-hydroxypyridinium, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})^+$ (la protonation ayant eu lieu au niveau de l'azote iminique).

Au regard de la composition de l'unité asymétrique de ce composé, on peut noter l'absence de molécules d'eau de cristallisation, cette structure vérifie donc l'interprétation faite de la courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour l'intervalle de température [0-180 °C].

Relativement aux entités identifiées, le composé **Cu-3** a pour formule moléculaire : $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Tout comme les composés **Cu-1** et **Cu-2**, il s'inscrit bien dans la famille de sels hybrides organiques-inorganiques d'intérêt dans ce travail, $\text{A}_n[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \geq 0$). Son nom systématique d'après la nomenclature IUPAC est bis(2-amino-3-hydroxypyridinium) bis(oxalato)cuprate(II).

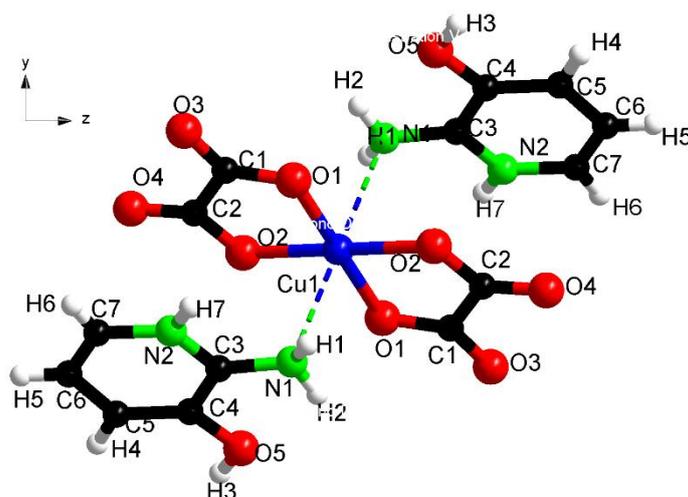


Figure 50 : Unité asymétrique du sel hybride $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**Cu-3**).

b) Géométrie autour du métal central Cu(II)

La sphère de coordination dans ce sel hybride organique-inorganique est définie par un atome de Cu(II) et quatre atomes d'oxygène (O_1 , O_2 , O'_1 , O'_2) provenant de deux molécules d'oxalate(2-) (Figure 50). Ces atomes d'oxygène sont tous situés dans un même plan et à des

distances quasi-identiques (Tableau XX) du centre métallique, Cu(II) ; celui-ci se trouve donc dans ce complexe dans un environnement plan-carré. Les longueurs et les angles de liaison, Cu-O et O-Cu-O respectivement, sont comme dans les composés précédents symétriquement identiques (Tableau XX), le cuivre (II) constitue donc aussi un centre d'inversion dans ce complexe. Ces distances sont semblables à ceux que l'on trouve dans certains sels hybrides d'oxalate de Cu(II) avec des motifs de coordination similaires [126,129].

Tableau XX : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans le composé **Cu-3**.

Liaisons	Longueurs (Å)	Liaisons	Angles (°)
Cu1-O1	1,9251(18)	O1-Cu1- O1_ 01 ⁱ	180,00
Cu1-O1_ 01 ⁱ	1,9251(18)	O1-Cu1- O2	84,89(2)
Cu1-O2	1,9293(18)	O1_ 01 ⁱ -Cu1- O2	95,11(8)
Cu1-O2_ 01 ⁱ	1,9293(18)	O1-Cu1- O2_ 01 ⁱ	95,11(8)
C1-C1	1,557(4)	O1_ 01 ⁱ -Cu1-O2_ 01 ⁱ	84,89(8)
		O2-Cu1- O2_ 01 ⁱ	180,00

c) Description structurale

La structure du sel hybride **Cu-3** peut être vu comme un ensemble de paliers disposés les uns sur les autres le long de l'axe cristallographique *z* (Figure 51). Chaque palier, défini suivant le plan *xy*, est en effet le résultat de la répétition de l'unité asymétrique le long de l'axe cristallographique *y* et de l'empilement de chaque entité constitutive du matériau le long de l'axe cristallographique *x*.

Il est important de souligner ici que, contrairement aux composés **Cu-1** et **Cu-2** précédemment présentés, l'anion complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ne se polymérise pas.

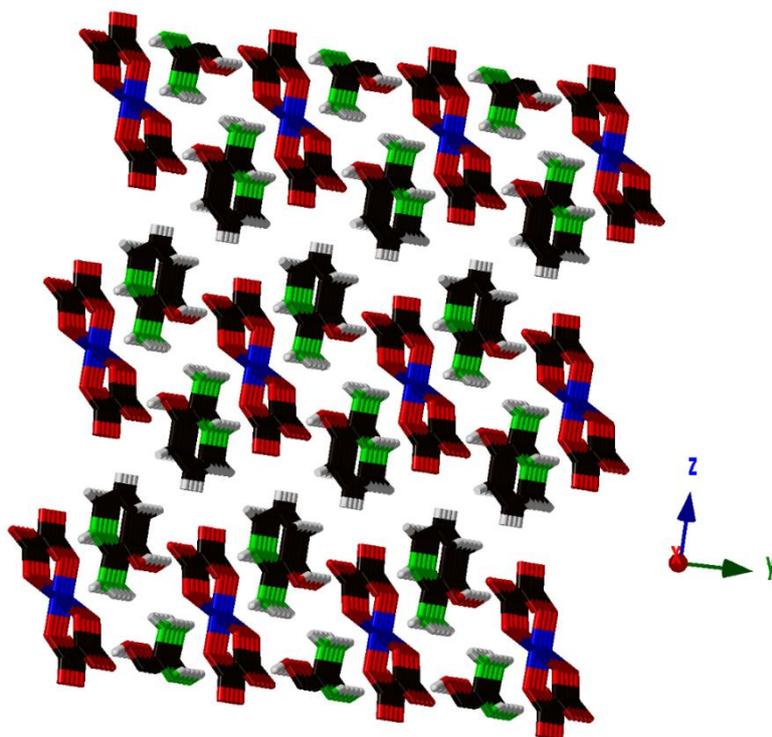


Figure 51 : Projection de la structure sur le plan yz présentant les paliers ainsi que leur disposition dans **Cu-3**.

d) Ponts hydrogènes

L'étude des ponts hydrogènes dans la structure du sel hybride organique-inorganique $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**), met en évidence l'existence d'interactions de types :

- ❖ N—H \cdots O : ils résultent du contact des hydrogènes des iminiums (C=N⁺—H), avec les oxygènes des oxalates d'une part et avec l'oxygène du groupement hydroxyle d'autre part.
- ❖ O—H \cdots O : ils établissent entre l'hydrogène du groupement hydroxyle et les oxygènes des oxalates.

L'ensemble de ces interactions développe un réseau étendu unidimensionnel tel que l'illustre la Figure 52. Les distances N \cdots O intermoléculaires (N1—H1 \cdots O1 et N2—H7 \cdots O2) sont proches de 2.8 Å (Tableau XXI). Elles sont en accord avec celles rencontrées dans d'autres sels hybrides impliquant des oxalates et des cations iminiums comme contre ion [126,127].

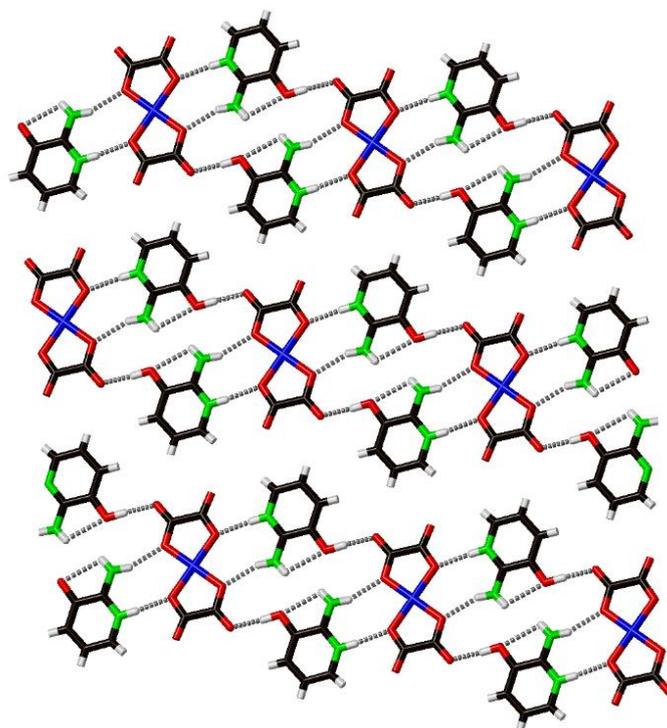


Figure 52 : Ponts hydrogènes N—H···O et O—H···O liant cations et anions dans un réseau unidimensionnel.

Tableau XXI : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons hydrogènes dans le composé $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**).

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N1—H1···O1	0.84(4)	2.08(4)	2.874(3)	158(3)
N1—H2···O5	0.85(4)	2.31(4)	2.678(3)	107(3)
O5—H3···O3	0.92(4)	1.68(4)	2.603(3)	177(3)
N2—H7···O2	0.85(4)	1.94(4)	2.783(3)	176(4)

3.5.9. Conclusion

Somme toute, il ressort de la caractérisation du 3^{ème} matériau obtenu dans ce travail que c'est aussi un sel hybride à anion complexe $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ dont la charge se veut bien neutraliser par le cation issu du dérivé pyridinique utilisé, à savoir le 2-amino-3-hydroxypyridinium car la protonation a eu lieu au niveau de l'azote iminique. La formule moléculaire de sel est $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$. Il cristallise dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique. Sa

structure est formée de paliers, lesquels sont le résultat de la répétition de l'unité asymétrique (ensemble formé d'un anion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et de deux cations $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O})^+$) le long de l'axe cristallographique y et de l'empilement de cations et d'anions respectivement le long de l'axe x . Dans ce sel, l'anion ne se polymérise pas. La cohésion intermoléculaire (entre anions et cations) est assurée par un réseau de liaison hydrogène de types $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. L'analyse topologique n'a conduit à aucun réseau topologique de type « xxx-net », car aucun nœud n'a été identifié. Une simulation des données de la susceptibilité magnétique est en cours avec le Professeur Dominique Luneau à l'Université Claude Bernard Lyon 1 en France.

3.6. Identification du sel hybride $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (Cu-4)

3.6.1. Elaboration et aspect physique

La méthode d'élaboration du composé **Cu-4** est la même que celle utilisée pour obtenir les composés **Cu-1**, **Cu-2** et **Cu-3**, à la seule différence que le dérivé pyridinique utilisé dans ce cas est la 4,4-triméthylènedipyridine. Le mélange de la solution apportant le cation (solution aqueuse de 4,4-triméthylènedipyridinium oxalate) et celle apportant la brique moléculaire anionique (solution aqueuse de bis(oxalato)cuprate(II)) a conduit à une solution limpide ou homogène de coloration bleu foncée. De cette solution, ont été récoltés deux semaines plus tard, de gros cristaux de même coloration que la solution dont ils dérivent (Figure 53).

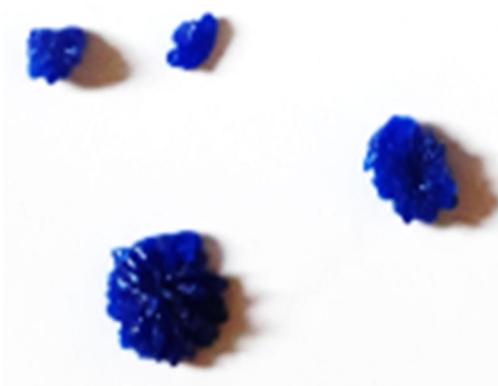


Figure 53 : Aspect physique du matériau **Cu-4**.

3.6.2. Point de fusion

La mesure du point de fusion effectuée sur le composé **Cu-4** a révélé que celui-ci fond à une température de 190 ± 2 °C. Ce résultat laisse penser que ce matériau serait stable pour des températures strictement inférieures à 189 °C.

3.6.3. Micrographe

L'observation au microscope électronique à balayage du composé **Cu-4** (figure 54) montre un matériau relativement homogène. Cependant, au regard de l'image obtenue, il est difficile d'attribuer une forme exacte ou de définir la morphologie du matériau synthétisé.

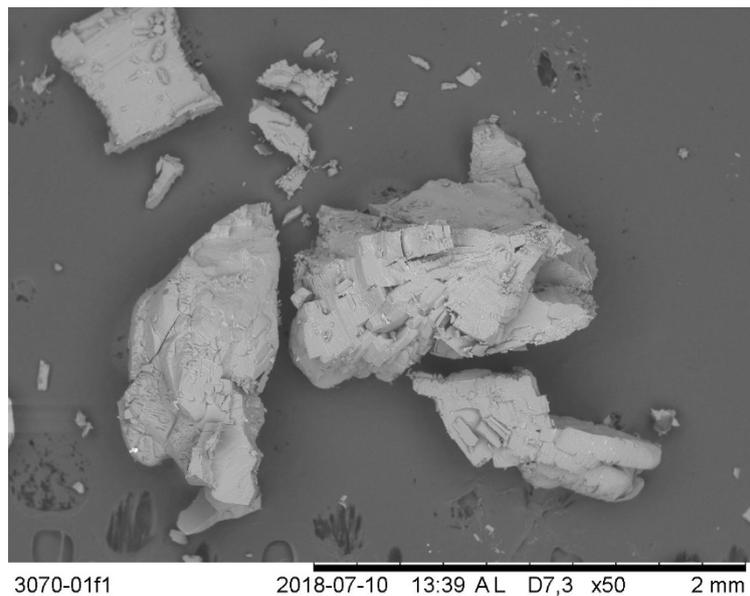


Figure 54 : Micrographe MEB du composé **Cu-4**.

Nous avons tout de même pu déterminer au moyen de la SDE, les différents éléments chimiques présents au sein de ce dernier. Le spectre SDE obtenu (Figure 55) présente les différents éléments chimiques trouvés : Cuivre (Cu), Carbone (C), Oxygène (O) et azote (N).

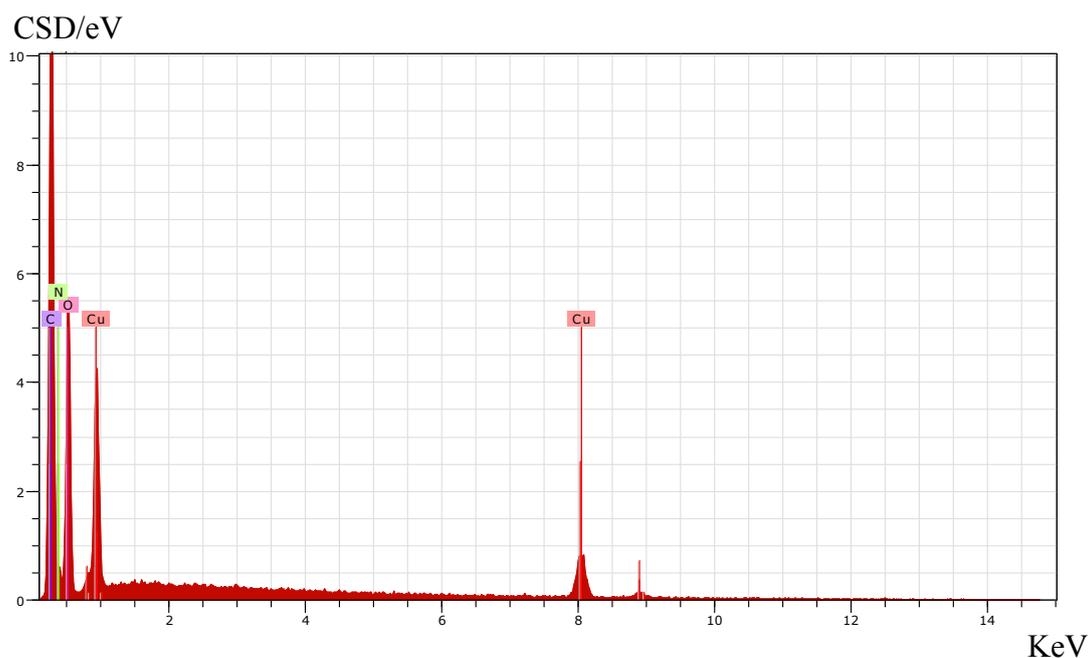


Figure 55 : Spectre SDE du composé **Cu-4**.

3.6.4. Résultat de l'analyse microélémentaire

Nous présentons dans le Tableau XXII les résultats de l'analyse microélémentaire du composé **Cu-4** dont la formule et la masse molaire sont $C_{17}H_{16}CuN_2O_8$ et 439.87 g/mol respectivement.

Tableau XXII : Analyse microélémentaire de **Cu-4**.

Élément	C	H	N
Pourcentage théorique (%)	46,4	3,6	6,4
Pourcentage expérimental (%)	45,9	3,5	6,2

Nous remarquons des données consignées dans ce tableau que la valeur expérimentale obtenue pour chaque élément chimique (C, H et N) est en accord avec la valeur calculée (pourcentage théorique). Le cristal choisi pour la DRX sur monocristal est une fois de plus représentatif de l'ensemble du matériau synthétisé. Les cristaux constitutifs de ce dernier sont donc de même nature. Ce résultat vient confirmer l'homogénéité remarquée lors de l'observation de ce composé au microscope électronique à balayage.

3.6.5. Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du quatrième matériau (**Cu-4**) et des réactifs dont il est issu sont présentés à la Figure 56. La superposition de ces spectres permet de s'assurer que le produit obtenu n'est pas l'un des réactifs utilisés.

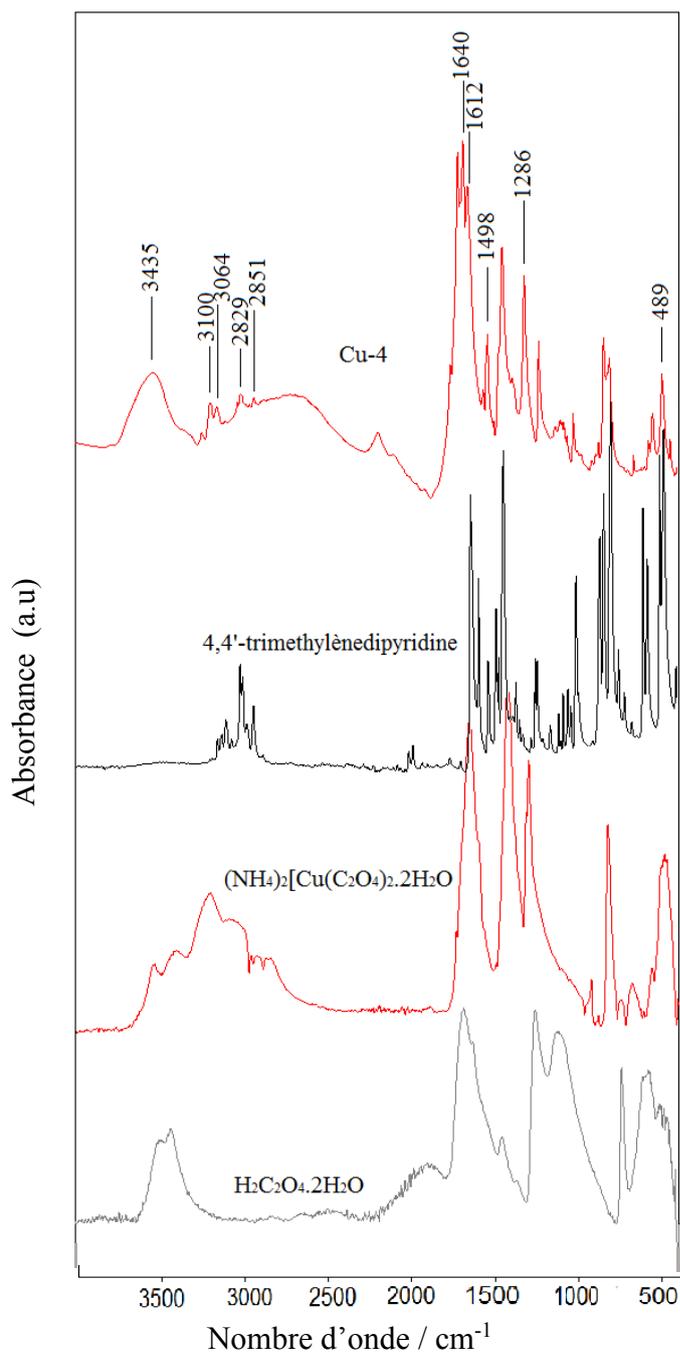


Figure 56 : Spectre IR du matériau cible (**Cu-4**) et des réactifs dont il dérive.

A partir de la bibliographie, nous avons effectué des attributions pour différentes bandes d'absorption. La large bande observée entre 3500 et 3400 cm^{-1} serait due à la vibration de valence de la liaison N-H, celles situées entre 3200-3100 cm^{-1} seraient caractéristiques des vibrations de valence des liaisons Ph-H [168]. Les bandes présentes aux alentours de 1640 et 1288 cm^{-1} correspondraient aux vibrations des liaisons C=O et C-O respectivement [159]. Les pics dans la région de 1610-1498 cm^{-1} seraient une signature des liaisons C=N et C=C [168]. Enfin, la bande à 489 cm^{-1} serait une conséquence de la vibration des liaisons Cu-O [159].

3.6.6. Spectre visible

Le spectre visible du composé **Cu-4** est marqué par la présence d'une bande d'absorption dans le visible à 719 nm (Figure 57). Cette bande est due à la transition intramétallique d-d permise et suggère d'après la bibliographie une géométrie pyramidale à base carrée pour ce composé [172,173]. L'enveloppe de transitions à laquelle renvoie cette bande d'absorption est : état fondamentale $^2B_{1g}(d_{x^2-y^2})$ vers états excités $^2A_{1g}(d_{z^2})$, $^2B_{2g}(d_{xy})$ et $^2E_g(d_{xz}, d_{yz})$.

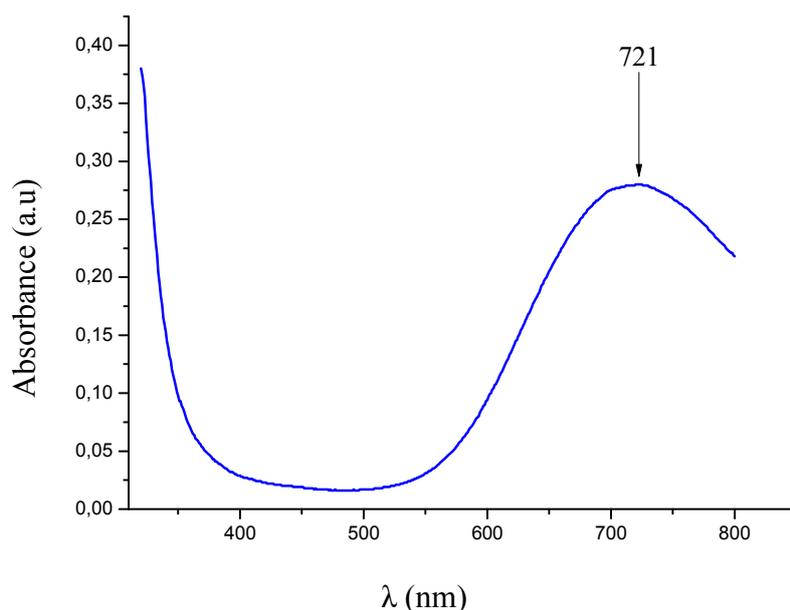


Figure 57 : Spectre UV-Vis du composé **Cu-4**.

3.6.7. Courbe d'analyse thermique

La courbe d'ATG (Figure 58) du composé **Cu-4** a une allure similaire à celle obtenue pour le sel hybride **Cu-3** avec aucune perte de masse enregistrée avant 180 °C. Elle présente cependant contrairement à **Cu-3** une seule perte enregistrée entre 180-500 °C. Nous pouvons d'après l'allure de la courbe dire que le composé ne renferme aucune molécule d'eau de cristallisation. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage révèle pour cette perte de masse, un pic endothermique.

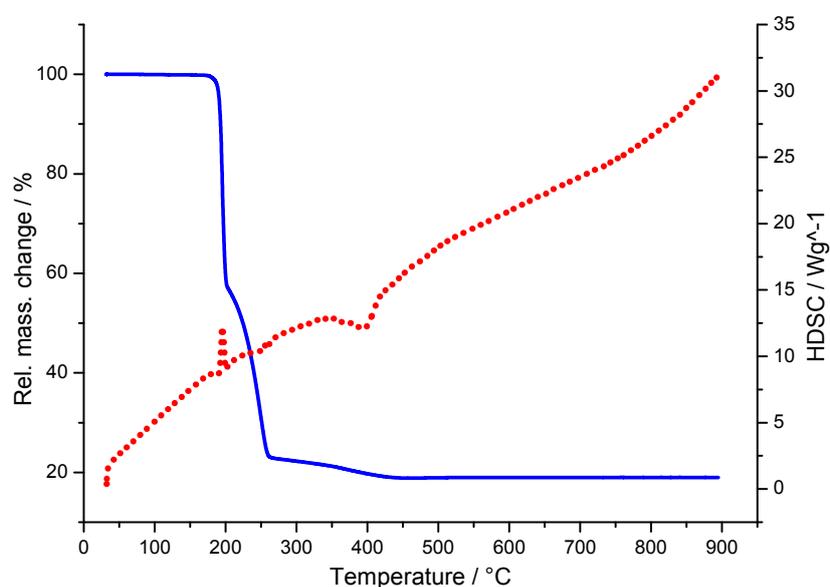


Figure 58 : Courbes d'ATG (bleu) et de DSC (rouge) issues de l'analyse thermique du composé **Cu-4**.

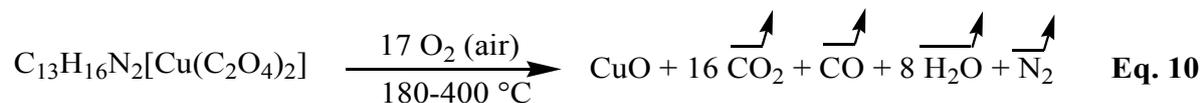
Dans le Tableau XXIII, nous proposons une interprétation de la perte de masse enregistrée.

Tableau XXIII : Interprétation de la perte de masse identifiée au cours de l'analyse thermique de $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse.
180-400	356,91	360,00	Départ de $3CO_2$, CO , N_2 , $13C$ qui fixent $13O_2$ (air), $16H$ qui fixent $8O_2$ (air).
Résidu noir restant pour $T \geq 400$ °C			

$T \geq 400 \text{ } ^\circ\text{C}$	82,96	79,50	Dépôt de (CuO)
--------------------------------------	-------	-------	-----------------

A la suite de cette interprétation, l'équation chimique (**Eq.10**) à laquelle obéirait cette perte de masse a été élaborée.



3.6.8. Structure cristalline

L'étude cristallographique menée par diffraction des rayons X sur monocristal sur le composé **Cu-4** a révélé que celui-ci a pour formule brute $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_8$ ($M = 439,87 \text{ g/mol}$). Il cristallise dans le groupe d'espace $P21/c$ du système monoclinique. Les données cristallographiques obtenues à la fin de la résolution, les conditions d'enregistrements et les résultats d'affinement sont consignés dans le Tableau XXIV.

Tableau XXIV : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du matériau **Cu-4**.

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₇ H ₁₆ CuN ₂ O ₈
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	439,87
Température (K)	293
Longueur d'onde utilisée (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/c
a (Å)	10,6080(7)
b (Å)	22,2300(13)
c (Å)	7,3875(4)
α (°)	90 (0)
β (°)	103,044(2)
γ (°)	90 (0)
V (Å ³)	1697,14(18)
Z	4
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	1,340
Conditions d'enregistrement	
F(0 0 0)	900
Theta (°)	2,7 – 26,4
Indices limites	-13 < h < 13, -27 < k < 27, -9 < l < 9
Nombre de réflexions collectées	17385
Nombres de réflexions indépendantes (R _{int})	2592 (0,066)
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Données/contraintes/paramètres	3463/2/261
Goodness-du-fit (GOF) sur F ²	1,152
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0386 ; wR ₂ = 0,0875
Indices R (Toutes les données)	R ₁ = 0,0642 ; wR ₂ = 0,0917
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	0,43 et -0,41

a) Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé **Cu-4** est présentée à la Figure 59. On distingue sur cette figure, une entité anionique [Cu(C₂O₄)₂]²⁻ et une entité cationique (C₁₇H₁₆N₂)²⁺. Les deux atomes d'azote iminiques que renferme le dérivé pyridinique utilisé ont été protonés, il porte donc une charge dipositive. La neutralité de la brique anionique n'est donc assurée que par ce dication. La formule moléculaire de ce matériau est donc C₁₇H₁₆N₂[Cu(C₂O₄)₂]. Dans ce dernier

cas, nous avons donc aussi affaire à un sel hybride organique-inorganique impliquant les entités anionique et cationique d'intérêt dans ce travail. Son nom systématique d'après la nomenclature IUPAC est 4,4-triméthylènedipyridinium bis(oxalato)cuprate(II). Il est important de remarquer que l'étude cristallographique n'a révélé la présence d'aucune molécule d'eau de cristallisation, ce qui justifie le comportement ou l'allure de la courbe d'ATG avant 180 °C.

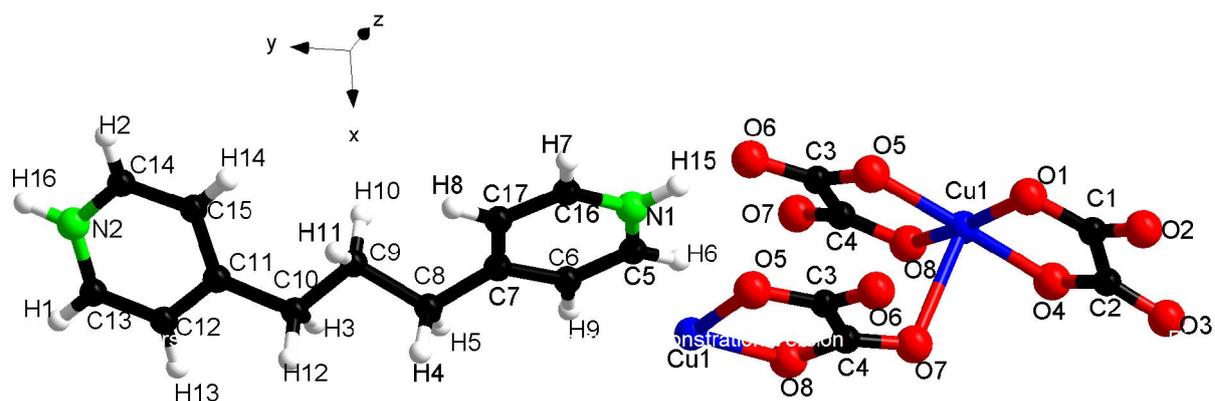


Figure 59 : Unité asymétrique du sel hybride $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**).

b) Géométrie autour du métal central Cu(II)

D'après l'unité asymétrique, l'atome de cuivre est entouré par cinq atomes d'oxygène dont quatre (O1, O4, O5, et O8) proviennent de deux groupements oxalate(2-) ayant adopté chacun le mode de coordination « bidentate chélate » et un (O7) provient de la brique anionique voisine. Cependant, pour définir la géométrie de coordination, il serait judicieux de regarder la disposition de ces atomes. Ainsi, nous pouvons noter, toujours en observant la Figure 59 que les atomes O1, O4, O5, et O8 sont situés dans un même plan que le cuivre (plan équatorial) et à des distances quasi égales ; quant à l'atome O7, il est situé en position axiale (plan perpendiculaire au plan équatorial), le Cu(II) se trouve donc ici dans une géométrie pyramidale à base carrée.

Les distances et angles de liaisons de la sphère de coordination sont répertoriés dans le Tableau XXV. Les distances obtenues se révèlent proches de celles trouvées dans la littérature pour les oxalates de cuivre(II) [29,30, 174].

Tableau XXV : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de la sphère de coordination dans **Cu-4**.

Liaisons	Longueurs (Å)	Liaisons	Angles (°)
Cu1-O4	1,957(2)	O4-Cu1-O8	92,49(8)
Cu1-O8	1,929(2)	O4-Cu1-O5	177,95(8)
Cu1-O5	1,936(2)	O8-Cu1-O5	85,47(9)
Cu1-O1	1,951(2)	O4-Cu1-O1	85,43(8)
C1-C2	1,552(4)	O8-Cu1-O1	170,04(9)
C3-C4	1,559(4)	O5-Cu1-O1	96,61(8)

Un aspect important à relever dans ce paragraphe est le mode de coordination du ligand oxalate(2-). Il s'agit du mode de coordination $\mu_{1,2,3-}$, celui-ci n'a pas encore été observé dans cette famille de composés. En effet, parmi les neuf sels hybrides répertoriés dans la base de données CSD, correspondant aux complexes bis(oxalato)cuprate(II) impliquant des contre-ions de type pyridinium, la plupart des modes de coordination ayant jusqu'ici été rencontrés sont : $\mu_{1,1,2-}$, $\mu_{1,2,3,4-}$ Ce composé serait donc le premier sel hybride de pyridinium au sein duquel l'oxalate(2-) présenterait un tel mode de coordination.

c) Description structurale

La structure du sel hybride **Cu-4** peut être vue comme un ensemble de chaînes. Elles s'étendent comme des ondes le long de l'axe cristallographique *y* et sont constituées d'anions et de cations arrangés de manière alternée (Figure 60).

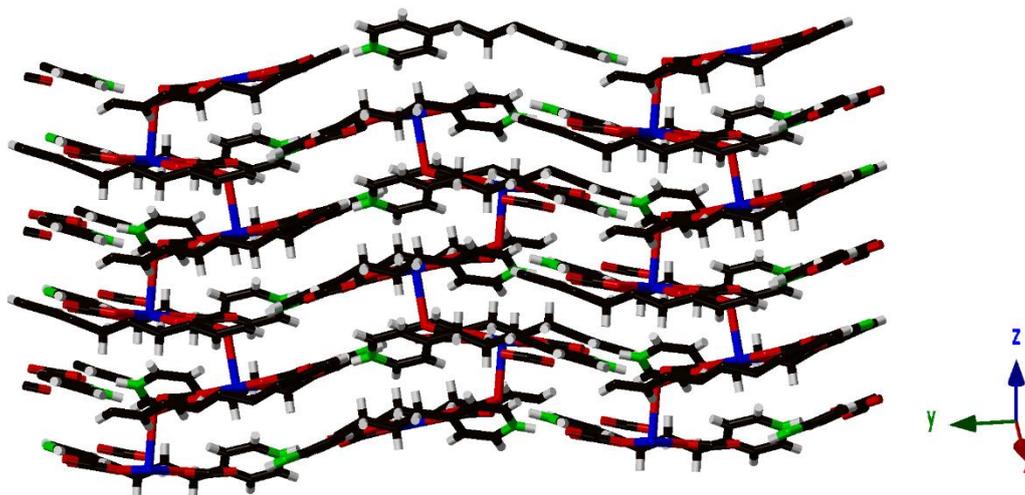


Figure 60 : Chaines de forme ondulée constituant l'architecture du composé **Cu-4**.

La polymérisation de la brique anionique dans ce complexe se veut un peu particulière par rapport aux complexes précédemment présentés et quelques-uns connus de la littérature. Elle implique habituellement ou généralement deux atomes d'oxygène d'une brique anionique voisine, mais dans ce composé (**Cu-4**) elle a fait recourt un seul atome d'oxygène de la brique anionique voisine (Figure 61). Ce mode de polymérisation serait pour la deuxième observé dans cette famille de sels hybrides organiques-inorganiques. Il aurait pour la première fois été rencontré dans le sel hybride $(\text{H}_2\text{CBPy})[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ bien que l'oxalate ait adopté dans ce dernier, un mode de coordination de type $\mu_{1,1,2}$ -. La polymérisation dans le sel hybride **Cu-4** conduit à une chaîne en zigzag de Cu(II) avec une séparation régulière entre deux proches centres métalliques de 5,348 Å.

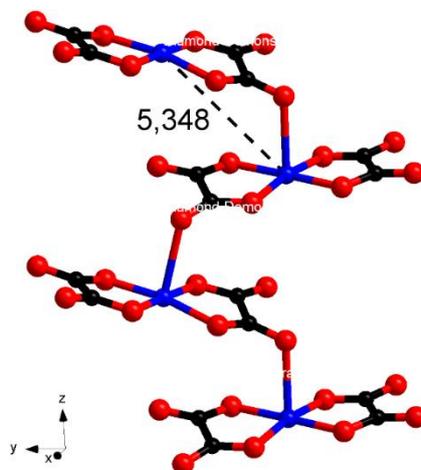


Figure 61 : Polymérisation de la brique anionique $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ dans le composé **Cu-4**.

d) Ponts hydrogènes

Jusqu'ici, nous avons signalé l'auto-assemblage des entités constituant la famille de sels hybrides d'intérêt dans ce travail à savoir l'anion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et des cations dérivés de la pyridine, par le biais d'interaction $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Cependant, au cours de notre étude sur la réaction de l'anion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ avec le cation 4,4-triméthylènedipyridinium, nous avons constaté l'association de ponts hydrogènes de type $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ [69,175] à ceux susmentionnés pour le renforcement de la stabilité de la structure du composé formé. L'ensemble de ces liaisons est répertorié dans le Tableau XXVI.

Tableau XXVI : Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaisons hydrogènes dans le composé $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Cu-4**).

D—H \cdots A	d(D—H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\angle(\text{DHA})$
N1—H15 \cdots O6	0,98(2)	1,76(3)	2,711(3)	164(3)
N1—H15 \cdots O7	0,98(2)	2,52(3)	3,029(3)	112(2)
N2—H16 \cdots O2	0,94(3)	1,80(3)	2,717(3)	165(4)
N2—H16 \cdots O3	0,94(3)	2,43(4)	2,956(3)	116(3)
C13—H1 \cdots O3	0,93	2,49	2,994(4)	114
C5—H6 \cdots O7	0,93	2,30	2,949(4)	126
C16—H7 \cdots O2	0,93	2,25	3,033(4)	142
C6—H9 \cdots O3	0,93	2,29	3,188(4)	161

Les ponts hydrogènes $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, assurent la connexion entre cations et anions le long de la chaîne. $\text{C5}-\text{H6}\cdots\text{O7}$ et $\text{C13}-\text{H1}\cdots\text{O3}$ quant à eux lient les chaînes, générant ainsi des feuillets disposés parallèlement au plan xy (Figure 62a). Enfin, les ponts hydrogènes $\text{C16}-\text{H7}\cdots\text{O2}$ et $\text{C6}-\text{H9}\cdots\text{O3}$ connectent les feuillets conduisant ainsi à un réseau supramoléculaire tridimensionnel (Figure 62b).

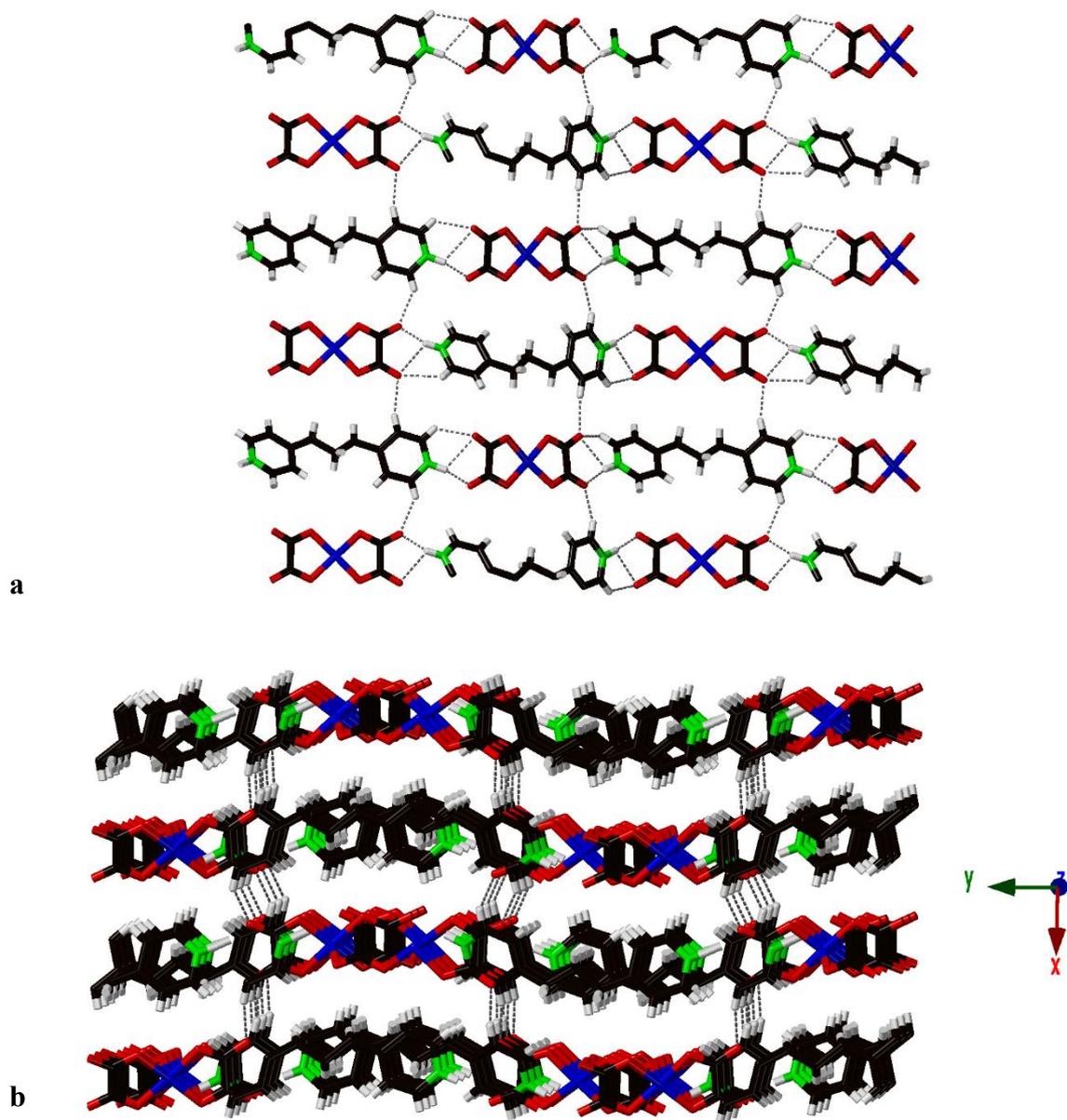


Figure 62 : a) Ponts hydrogènes connectant cations et anions d'un même feuillet. b) Ponts hydrogènes C16—H7···O2 et C6—H9···O3 assurant la connexion des feuillets, projetant ainsi la structure dans un réseau tridimensionnel.

3.6.9. Conclusion

Le quatrième composé obtenu dans le cadre de cette thèse, et dont la présentation des résultats issus des différentes caractérisations a fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre, s'identifie comme tous ses prédécesseurs à un sel hybride de pyridinium à anion complexe bis(oxalato)cuprate(II). Il a pour formule moléculaire $C_{17}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$. Il cristallise dans le groupe d'espace $P21/c$ du système monoclinique. Le Cu(II) présente ici une géométrie pyramidale à base carré. La structure de ce sel peut être vu comme un ensemble de chaînes, lesquelles s'étendent comme des ondes le long de l'axe cristallographique y et sont constituées d'anions et de cations arrangés de manière alternée. Ce sel hybride présente en comparaison à ceux précédemment et certains connus de la littérature deux caractéristiques particulières. La première est le mode de coordination $\mu_{1,2,3}$ - du ligand oxalate(2-) qui n'aurait jusqu'à ce jour pas encore été observé dans la famille de sel hybride organique-inorganique impliquant un cation dérivé de la pyridine et l'anion complexe bis(oxalato)cuprate(II). La deuxième est le mode de polymérisation de l'anion complexe. Cette polymérisation implique dans ce composé un seul atome d'oxygène de chaque brique anionique. Le sel hybride $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) serait le 2^{ème} après $(H_2CBPy)[Cu(C_2O_4)_2]$ à présenter ce mode polymérisation, bien que le ligand l'oxalate(2-) ait adopté des modes de coordination différents dans chacun de ces sels. La polymérisation a conduit à une chaîne en zigzag de Cu(II) avec une séparation régulière entre les centres métalliques proches de 5.348 Å. La cohésion de la structure est renforcée par des liaisons hydrogènes de type N—H...O et C—H...O. La simulation des données de la susceptibilité magnétique est aussi en cours pour ce composé avec le Professeur Dominique Luneau à l'Université Claude Bernard Lyon 1 en France.

3.7. Résultats de l'analyse topologique des composés tris(oxalato)metalate(III)

La base de données structurale de Cambridge contient au total 682 complexes métalliques tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]^{x-}$, avec un minimum de trois oxalates pontant (15 ajoutés à la dernière mise à jour tri-annuelle 5.40), et au moins 301 d'entre eux sont des réseaux de tris-oxalates soit avec $M = M'$, soit avec M et M' différents. Une étude récente des réseaux **srs** (Figure 63) répertorie 91 tris-oxalates ayant cette topologie [176] et comme tous ceux qui restent ne forment

pas le réseau 2D **hcb** (Figure 63), nous nous sommes interrogés sur ces topologies de réseau. Y a-t-il une topologie particulière qui constitue le deuxième "choix" ou existe-t-il de nombreuses possibilités ? Et sont-elles toutes chirales comme le réseau 3D **srs** ? Dans le Tableau XXVII, nous avons rassemblé les tris-oxalates de la base de données CSD qui ne forment ni le réseau **srs** ni le réseau **hcb**.

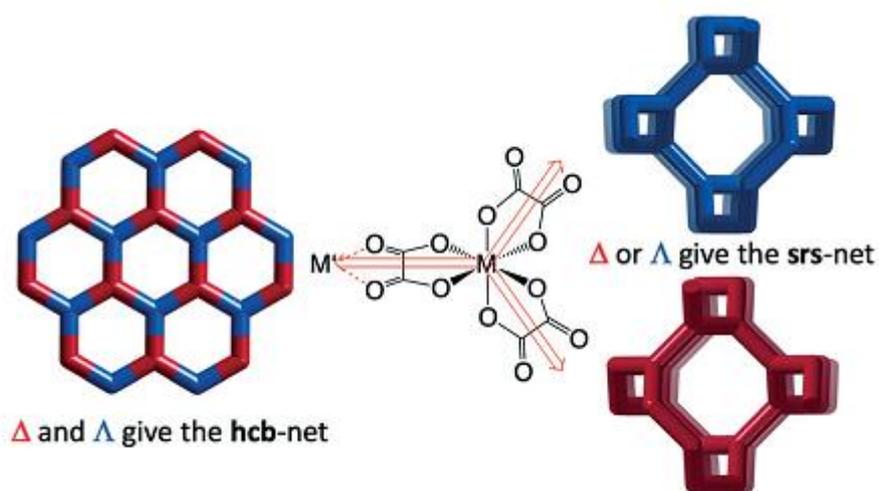


Figure 63 : Les tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]$, forment des réseaux à trois connexions. Ceux-ci sont connus pour produire le réseau 3D **srs**- chiral (à droite) avec un seul énantiomère et le réseau 2D **hcb**- (à gauche) lorsque les deux énantiomères sont présents.

Tableau XXVII : Tris-oxalates $[M'M(ox)_3]^{x-}$ de la base de données CSD qui ne forment ni le réseau **srs** ni le réseau **hcb**.

M'M	Cation	CSD	Net
Mn(II) Cr(III)	$[Mn((S)\text{-salmen})CH_3OH)_2]^+$	BEWVEG	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Mn((R)\text{-salmen})CH_3OH)_2]^+$	BEWVOQ	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(\text{imid}_2\text{-trien})]^{2+}$	VINHOR	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(\text{tren}(6\text{-Me-py})_3)]^{2+}$	VINHIL	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine})_2]^{2+a}$	EDATOT	nod
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(\text{sal}_2\text{-trien})]^{3+}$	GURPIT	nod
Mn(II) Cr(III)	$[In(\text{sal}_2\text{-trien})]^{3+}$	GURPOZ	nod
Mn(II) Cr(III)	$[In(\text{sal}_2\text{-trien})]^{3+}$	GURPUF	nod
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(5\text{-CH}_3\text{Osal}_2\text{-trien})]^{3+}$	PUWZOX	nod
Mn(II) Cr(III)	$[Mn(\text{salen})(H_2O)]_2^{2+}$	PIQFIG	nod
Mn(II) Cr(III)	$(H_2PPD^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})_2$	RUGKEL	nod
K(I) Cr(III)	$[Cu(\text{trans}14)\text{dien}]^{2+}$	QIYXIF	ths
Cu(II)	$HN(\text{Et})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$	KIRFIA	ths
Cu(II)	$HN(\text{Et})^{3+}$	KEDJAG	ths
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(\text{tren}(\text{imid})_3)]_2^{2+}$	VINHEH	daz^b
Mn(II) Cr(III)	$(o\text{-FAni}^+)_2(\text{DCH}[18]\text{crown-6})_2$	RUGKIP	noa^b
^a Très désordonnée. ^b Nouvelles technologies			

Il peut être observé dans ce tableau que cinq réseaux autres que les réseaux **srs** et **hcb** ont été obtenus. Il s'agit des réseaux 3D **lig-**, **nod-**, **ths-**, **daz-** et **noa-**.

3.7.1. Réseau 3D Lig-

Le réseau **lig-** a été identifié par Blatov et al. dans le polymère de coordination $[\text{CdCl}(\text{tpht})(\text{PPh}_3\text{Bz})]$, YINPEQ, où il est doublement interpénétré [177]. Il a également été brièvement discuté comme un empilement de tiges par Rosiet al. [178].

Nous l'avons trouvé dans le réseau métal-oxalate du composé BEWVEG, $[\text{Mn}((S)\text{-salmen}))\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.375}(\text{CH}_3\text{OH})_{0.375}\text{H}_2\text{O})_{0.125}$ [179] voir Figure 64. Par rapport aux réseaux discutés par Öhrström & Larsson qui étaient tous formés de 10-gones comme anneaux les plus courts entre les nœuds, le réseau **lig-** forme également des 8-anneaux (symbole de point 8^210 et symbole de sommet $8.8.10_3$ [180]. Ce réseau, ainsi que d'autres réseaux à trois branches, sont examinés en détail dans la [181].

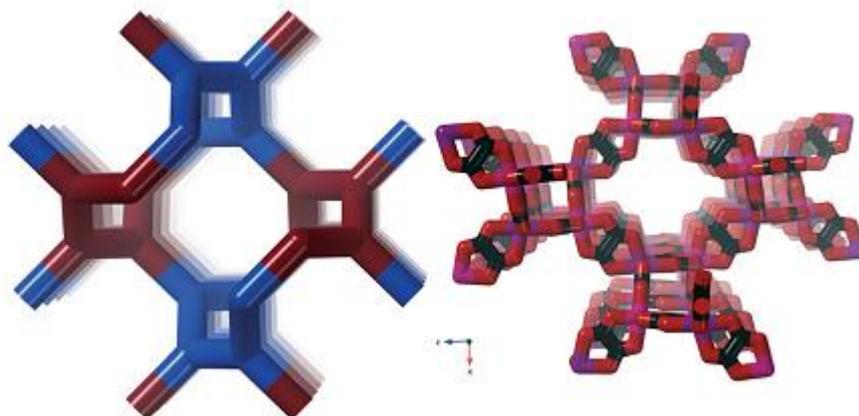


Figure 64 : Gauche : Le réseau idéal **lig-**. A droite : Le réseau métal-oxalate dans BEWVEG, $[\text{Mn}((S)\text{-salmen}))\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.375}(\text{CH}_3\text{OH})_{0.375}\text{H}_2\text{O})_{0.125}$, formant le réseau **lig-**. Notons la chiralité opposée des hélices (colorées en bleu et rouge, à gauche).

3.7.2. Réseau 3D nod-

Le réseau **nod-** forme également des 8-anneaux, mais c'est un réseau binodal dont le symbole du point est $8^2 10 \cdot 8^2 10$ [182] et les symboles du sommet sont $8 \cdot 8 \cdot 10_3$ $8 \cdot 8 \cdot 10_3$ [182]. Le réseau métal-oxalate de GURPIT, $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\text{-CH}_3\text{OH}$ [183] forme le réseau **nod-**, voir Figure 65.

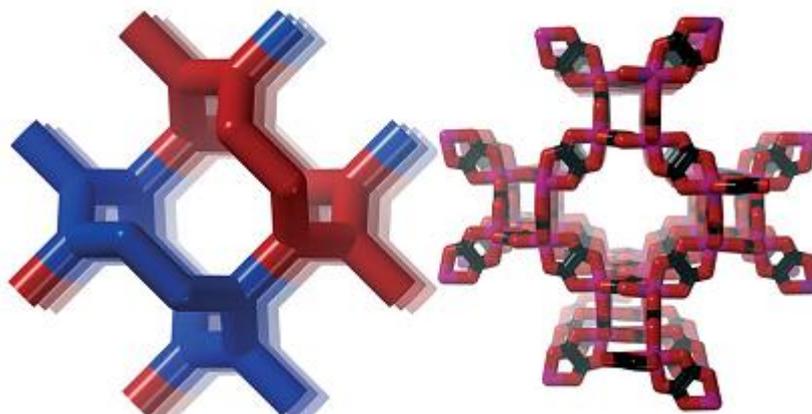


Figure 65 : Gauche : Le réseau idéal **nod-**. A droite : Le réseau métal-oxalate dans GURPIT, $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\text{-CH}_3\text{OH}$, formant le réseau **nod-**. Notons la chiralité opposée des hélices (colorées en bleu et rouge, à gauche).

3.7.3. Réseau 3D ths-

Le réseau **ths**, il est également connu sous le nom de réseau 10,3-b. Il est similaire au réseau **srs** car il s'agit également d'un réseau 10,3, ce qui signifie que tous les anneaux les plus courts sont des 10-gons. Son symbole de point est 10^3 tout comme le réseau **srs**, mais ils possèdent des symboles de sommet différent ; soit $10_5 \cdot 10_5 \cdot 10_5$ pour le réseau **srs** contre $10_2 \cdot 10_4 \cdot 10_4$ pour le réseau **ths** (ce qui signifie que le nombre de 10-gons différents formant les circuits les plus courts diffèrent). Une autre différence est que **ths** est achiral et ne possède pas les hélices quadruples caractéristiques de **srs**, **lig**, **nod**. Nous avons trouvé ce réseau, par exemple, dans $[\text{Cu}(\text{trans}[14]\text{dien})](\text{KCr-ox})_3$ [180] où **trans[14]dien** est le 5,7,7,12,14,14-hexaméthyl-

1,4,8,11-tétraazacyclotetradeca-4,11-diène. A la Figure 66, il est représenté à droite avec la version idéale du réseau **ths** à gauche.

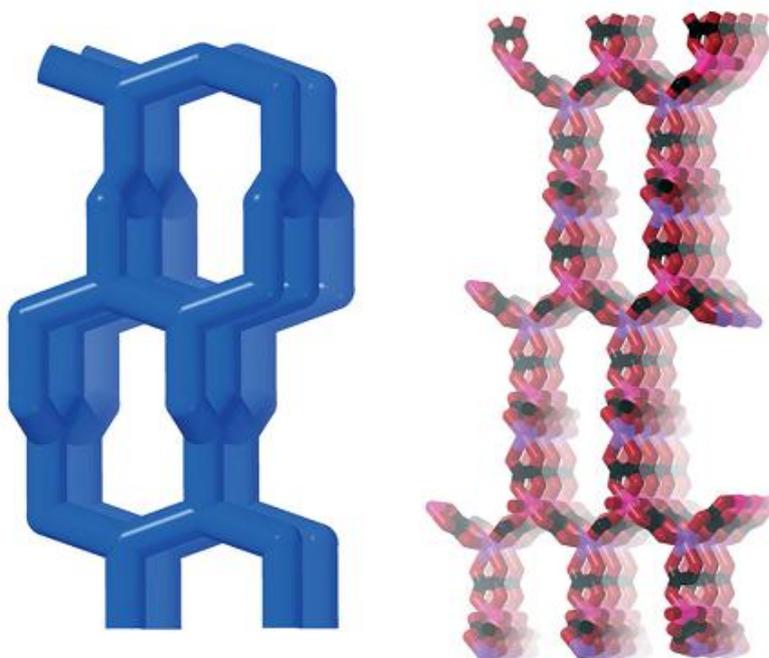


Figure 66 : Gauche : Le réseau idéal **ths**-. A droite : Le réseau métal-oxalate dans QIYXIF, $[\text{Cu}(\text{trans}[14]\text{dien})](\text{KCr-ox})_3$, formant le réseau achiral **ths**-.

3.7.4. Réseau 3D **noa**-

Alors que les réseaux précédents ont tous été décrits et trouvés dans divers composés (leur occurrence peut être vérifiée avec ToposPro), nous avons été surpris de trouver un nouveau réseau à deux nœuds et trois connexions « **noa**- » dans RUGKIP (*o*-FAni⁺)₂(DCH[18]crown-6)₂[Mn(CH₃OH) Cr(oxalate)₃][MnCr-(oxalate)₃](CH₃OH) [185]. Ce nouveau réseau a pour symboles ponctuels 4·8·10 et 8·10² et nous voyons à nouveau les hélices quadruples caractéristiques dans une configuration racémique, mais cette fois-ci reliées par quatre anneaux. Ceci impose des angles de 90° dans le réseau, et ceci est obtenu par l'un des ions Mn ayant un ion oxalate mono-coordonné et une molécule de méthanol complétant l'octaèdre. Le réseau idéal et le réseau dans RUGKIP sont présentés à la Figure 67. Il ne nous a pas échappé que le réseau **noa**- est une forme augmentée d'un réseau à trois et quatre connexions, avec les quatre nœuds connectés au centre des carrés. De façon assez surprenante, il ne s'agit pas du réseau

connu **jph**-[181] mais d'une autre nouvelle topologie, **mys**, avec des symboles ponctuels. Topologie, **mys**-, avec des symboles de points $6 \cdot 8 \cdot 2$ et $6^2 \cdot 8^2 \cdot 10^2$. Ils diffèrent à nouveau, tout comme **lig**- et **nod**-, dans l'arrangement des hélices quadruples de chiralité opposée.

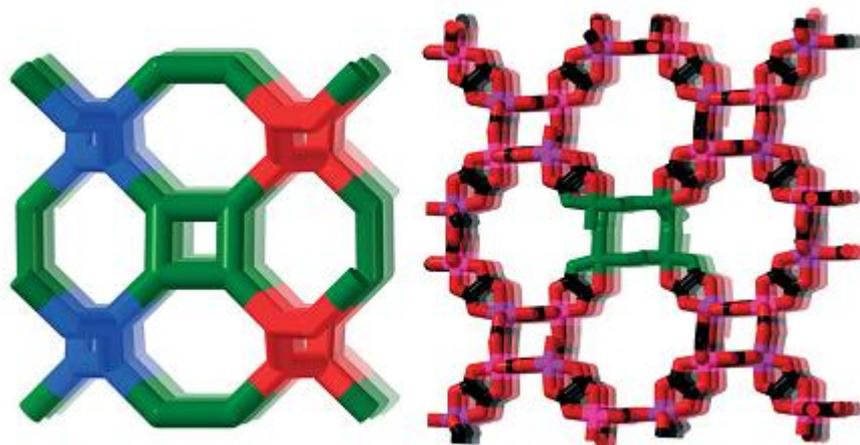


Figure 67 : Gauche : Le réseau idéal **noa**-. A droite : Le réseau métal-oxalate dans RUGKIP, $(o\text{-FAni}^+)_2(\text{DCH}[18]\text{crown-6})_2[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cr}(\text{oxalate})_3][\text{MnCr}(\text{oxalate})_3](\text{CH}_3\text{OH})$, formant le réseau achiral **noa**-. Les connexions planes carrées sont colorées en vert dans les deux images.

3.7.5. Réseau 3D **daz**-

Ce réseau a été obtenu pour une structure plus complexe, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)_2][\text{Mn}_{2.5}(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cr}_3(\text{ox})_9] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{4.75} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ [186]. Celui-ci possède à la fois des oxalates pontants et terminaux, ainsi qu'une entité bis-oxalate avec des ligands méthanol terminaux. Cela donne un total de six entités de coordination indépendantes de la symétrie dans la structure, mais seulement trois d'entre elles sont des nœuds dans le réseau montré à la Figure 68.

La topologie du réseau qui en résulte est tri-nodale et chirale, mais serait d'un intérêt limité pour la communauté de l'ingénierie des cristaux si ce n'était pour sa relation claire avec les réseaux déjà discutés et avec d'autres réseaux similaires dans le RCSR. Les symboles de points sont $8^3, 8^3$, et $8 \cdot 10^2$.

Comme on peut le voir sur la Figure 68 (à gauche), le réseau idéal **daz**- ressemble au réseau **srs**, mais avec un motif en zigzag ajouté entre les hélices le long de l'axe z. Il est également lié

au réseau **noj**- binodal également chiral qui est essentiellement un réseau **srs**- avec le motif en zigzag inséré entre toutes les hélices.

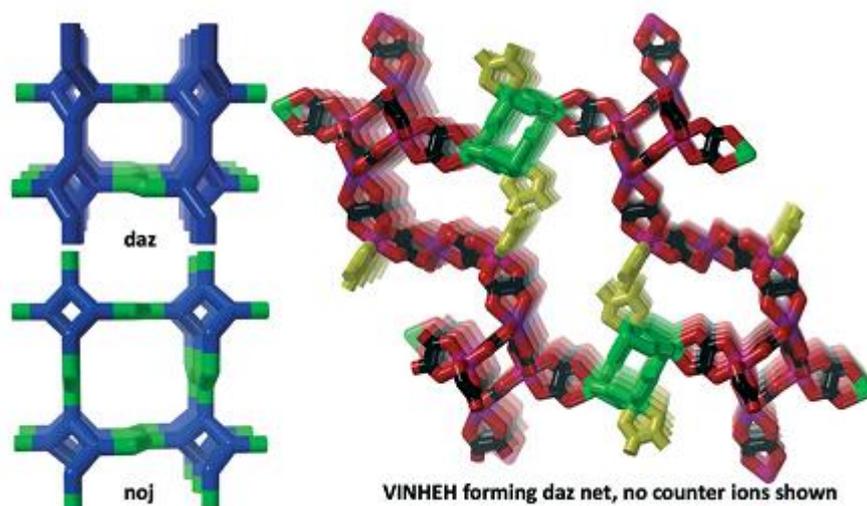


Figure 68 : A gauche : Le réseau tri-nodal idéal **daz**- et le réseau **noj**- correspondant. La chiralité est codée en couleur comme précédemment, les connecteurs en zigzag non chiraux sont en vert. A droite : Le réseau métal-oxalate dans Fe (tren(imid)₃)₂[MnCr(ox)₃], formant le réseau **daz**-. Les oxalates terminaux sont codés en jaune et les hélices correspondant à la connexion en zigzag en vert, comme dans le réseau idéal (à gauche). Le réseau **noj**- se trouve dans XEHXOX.

3.7.6. Conclusion

L'analyse des données de la base de données CSD indique que les composés 3D tris-oxalates synthétisés apparaissent dans plus d'une topologie de réseau, même si le réseau **srs**- est de loin le plus courant. Les réseaux bien connus **nod**-, **lig**- et **ths**- sont également présents, ainsi que les nouvelles topologies **noa**- et **daz**-. Cela suggère également que, comme les différentes topologies ont des cavités de forme et de taille différentes, une approche rationnelle pour concevoir des composés avec d'autres topologies de réseau non rencontrées jusqu'à présent, devrait être possible. Malgré cela, les exemples fournis ici ne donnent pas d'indications claires sur la manière de réaliser une telle conception rationnelle. Des études computationnelles sont en cours pour répondre à cette question.

Conclusion Générale et perspectives

Le présent travail avait pour objectif de synthétiser et caractériser quelques complexes sels hybrides organiques-inorganiques de formulation générale $(A^{m+})_n[Cu(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ où A^{m+} = cation dérivé de la pyridine ; $n = 2$ si $m = 1$ et $n = 1$ si $m = 2$; x = nombre de molécules d'eau de solvation. Des différentes synthèses effectuées, dont le principe a consisté dans un premier temps à la protonation du (des) groupe(s) imine du dérivé pyridinique (DerPy) par l'acide oxalique, conduisant à un cation iminium $(DerPy-H)^{n+}$ ($n = 1$ ou 2) et dans un second temps à la réaction d'échange ionique préférentielle (encore appelée réaction métathétique) entre le sel précurseur $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ et le sel $(DerPy-H)_x C_2O_4$ (formé lors de la première étape), nous avons réussi à obtenir quatre sels hybrides organiques-inorganiques. Il s'agit de $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**Cu-1**), $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**Cu-2**), $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-3**), $C_{12}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (**Cu-4**) ($C_5H_7N_2 = 3$ -aminopyridinium, $C_7H_{11}N_2 = 2$ -amino-4,6-diméthylpyridinium, $C_5H_7N_2O = 2$ -amino-3-hydroxypyridinium, $C_{12}H_{16}N_2 = 4,4$ -triméthylènedipyridinium). L'analyse microélémentaire a permis de confirmer la composition chimique des matériaux synthétisés. La spectroscopie vibrationnelle Infrarouge a permis, grâce aux groupements fonctionnels identifiés, de reconstituer dans chacun des composés obtenus le ligand oxalate(2-), les dérivés pyridiniques et si présent la molécule d'eau. La spectroscopie électronique visible a montré des pics d'absorption dans le visible caractéristiques des transitions *d-d*. La microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie a révélé une homogénéité au sein des matériaux synthétisés et la présence des éléments chimiques Cu, C, O et N. L'analyse thermogravimétrique a montré que les composés **Cu-1** et **Cu-2** sont aisément déshydratés à des températures relativement douces. Cette déshydratation est sans effet sur le squelette de leurs architectures structurales. La décomposition du squelette commence dans les deux cas à 280 °C. Dans le cas des sels hybrides **Cu-3** et **Cu-4**, l'analyse thermogravimétrique révèle qu'ils sont stables jusqu'à la température de 180 °C. Les résolutions structurales ont révélé d'une part une cristallisation avec des molécules d'eau de solvation dans le cas des sels hybrides **Cu-1** et **Cu-2** et sans molécules d'eau de solvation dans le cas des sels hybrides **Cu-3** et **Cu-4**. Les structures cristallographiques ont présentées des motifs anioniques distincts. En effet, nous avons assisté à des modes de coordination du ligand oxalate(2-) variés ainsi que des modes de polymérisation différents de la brique anionique $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$. Dans le sel hybride **Cu-1**, l'oxalate(2-) a adopté un mode de coordination $\mu_{1,1,2}$ - et la polymérisation s'effectue suivant un double pont oxygène ce qui génère une structure en chaîne avec un alignement droit de Cu(II) centres. Dans le sel hybride **Cu-2**, l'oxalate(2-) a adopté les modes de coordinations

$\mu_{1,2-}$ et $\mu_{1,2,3,4-}$ et les unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ sont pontées par des ligands oxalates générant des chaînes de cuivre(II) en zigzag. Le composé **Cu-3** par contre présente l'oxalate dans un mode de coordination $\mu_{1,2-}$ et l'unité $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ne se polymérise pas. Enfin, le composé **Cu-4** présente, contrairement à ce qui a été observé chez ces prédécesseurs, l'oxalate(2-) dans un mode de coordination $\mu_{1,2,3-}$ et une polymérisation suivant un seul pont oxygène qui génère une chaîne en zigzag de cuivre(II). Ces différences révèlent que les espèces cationiques joueraient un rôle clé dans l'organisation structurale des composés cibles. Les mesures magnétiques ont montré l'existence, entre les centres paramagnétiques au sein du composé **Cu-1**, de faibles interactions antiferromagnétiques et au sein du composé **Cu-2**, de faibles interactions ferromagnétiques. Ces résultats suggèrent clairement que les comportements magnétiques des sels d'oxalatocuprate(II) sont sensibles au type d'espèces cationiques et à l'environnement de coordination des ions métalliques au sein de la structure. L'analyse topologique des complexes tris-oxalates, $[\text{M}'\text{M}(\text{ox})_3]^{x-}$ a conduit à cinq réseaux topologiques autres que ceux jusqu'ici rencontrés dans la littérature (réseau 2D **hcb** et réseau 3D **srs**). Il s'agit des réseaux 3D **lig**, **nod**, **ths** (déjà connus de la littérature car rencontrés dans des composés autres que les tris-oxalates, $[\text{M}'\text{M}(\text{ox})_3]^{x-}$) et des réseaux 3D **noa** et **daz** (complètement nouveaux, jamais obtenu comme réseau topologique pour aucun composé).

Ce travail, selon toute vraisemblance, offre de bonnes raisons d'anticiper que beaucoup reste à faire dans cette catégorie de matériaux hybrides, compte tenu du large éventail de cations susceptibles d'annuler la charge négative des chaînes infinies d'oxalatocuprate(II). Par conséquent, nous envisageons dans l'avenir d'étendre cette évaluation non seulement aux cations organiques homologues, mais aussi aux petites espèces inorganiques chargées comme les cations hydronium (H_3O^+). Des matériaux de ce type pourraient sans doute constituer des modèles bien adaptés à l'exploration du concept de solides unidimensionnels conducteurs de protons (1D-PCS).

Références Bibliographiques

1. Decurtins S., Gross M., Schmalle H. W., Felay S., “Molecular Chromium(III)—Lanthanide(III) Compounds (Ln = La, Ce, Pr, Nd) with a Polymeric, Ladder-type Architecture: a Structural and Magnetic Study”, *Inorg. Chem.*, **37**, (1998), 2443-2449.
2. Ouahab L., Enoki T., “Multiproperty Molecular Materials: TTF-Based Conducting and Magnetic Molecular Materials”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, (2004), 933-941.
3. Borovina M., Kodrin I., Đaković M., “Testing the Limits of Halogen Bonding in Coordination Chemistry”, *CrystEngComm.*, **20**, (2017), 539-549.
4. Coronado E., Day P., “Magnetic Molecular Conductors”, *Chem. Rev.*, **104**, (2004), 5419-5448.
5. Kickelbick G., “Hybrid Materials – Past, Present and Future”, *Hybrid Mater.*, **1**, (2014), 39-51.
6. Gautam R. D., “Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders”, *Acc. Chem. Res.*, **35**, (2002), 565-573.
7. Wang L., Wang W., Guo D., Zhang A., Song Y., Zhang Y., Huang K., “Design and Syntheses of Hybrid Supramolecular Architectures: Based on $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ Metallotectons and Diverse Organic Cations”, *CrystEngComm.*, **16**, (2014), 5437-5449.
8. Sun Y., Zong Y., Ma H., Zhang A., Liu K., Wang D., Wang L., “Design and Synthesis 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.*, **237**, (2016), 225-233.
9. Desiraju G. R., “Designer Crystals: Intermolecular Interactions, Network Structures and Supramolecular Synthons”, *Chem. Commun.*, (1997), 1475-1482.
10. Gómez V., Fuhr O., Ruben M., “Structural Diversity in Substituted-Pyridinium Iodo- and Bromoplumbates: a Matter of Halide and Temperature”, *CrystEngComm.*, **18**, (2016), 8207-8219.
11. Kepert C. J., “Advanced Functional Properties in Nanoporous Coordination Framework Materials”, *Chem. Commun.*, **0**, (2006), 695-700.
12. Zeng M.-H., Zhang W.-X., Sun X.-Z., Chen X.-M., “Spin Canting and Metamagnetism in a 3D Homometallic Molecular Material Constructed by Interpenetration of Two

- Kinds of Cobalt(II)-Coordination-Polymer Sheets”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, (2005), 3079-3082.
13. Chen X., Han S., Wang R., “Crystal Engineering through Charge-Assisted Hydrogen Bonds, Multiple C–H···O Bonds and π – π Stacking: from (H₂bipy)[Cu(ox)₂] to (H₂bipy)[NaH(ox)₂] and (H₂bipy)[H₂(ox)₂] (H₂bipy = 4,4'-bipyridin-1,1'-dium; ox = oxalate)”, *CrystEngComm.*, 14, (2012), 6400-6403.
 14. O’Keeffe M., Yaghi O. M., “Deconstructing the Crystal Structures of Metal-Organic Frameworks and Related Materials into their Underlying nets”, *Chem. Rev.*, 112, (2012), 675-702.
 15. Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., “Polycatenation, Polythreading and Polyknotting in Coordination Network Chemistry”, *Coord. Chem. Rev.*, 246, (2003), 247-289.
 16. Du M., Zhang Z.-H., Li C.-P., Ribas-Ariño J., Aliaga-Alcalde N., Ribas J., “A 3D Cu(II) Coordination Framework with μ_4 -/ μ_2 -oxalato Anions and a Bent Dipyriddy Coligand: Unique Zeolite-Type NiP₂ Topological Network and Magnetic Properties,” *Inorg. Chem.*, 50, (2011), 6850-6852.
 17. Ferey G., “Some Suggested Perspectives for Multifunctional Hybrid Porous Solids,” *Dalton Trans.*, (2009), 4400-4415.
 18. Lee J., Farha O. K., Roberts J., Scheidt K. A., Nguyen S. T., Hupp J. T., “Metal-Organic Framework Materials as Catalysts”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, (2009), 1450-1459.
 19. Park D. H., Kim M. S., Joo J., “Hybrid Nanostructures Using π -Conjugated Polymers and Nanoscale Metals: Synthesis, Characteristics, and Optoelectronic Applications,” *Chem. Soc. Rev.*, 39, (2010), 2439-2452.
 20. Binnemans K., “Review Previous Article Next Article Table of Contents Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials”, *Chem. Rev.*, 109, (2009), 4283-4374.
 21. Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K., Houk R. J. T., “Luminescent Metal-Organic Frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, (2009), 1330-1352.
 22. Trindade T., O’Brian P., Pickett N. L., “Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives”, *Chem. Mater.*, 13, (2001), 3843-3858.
 23. Daniel M. C., Astruc D., “Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology”, *Chem. Rev.*, 104, (2004), 293-346.

24. Huang X., Neretina S., El Sayed M. A., "Gold Nanorods: from Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications", *Adv. Mater.*, 21, (2009), 4880-4910.
25. Kumar A., Vemula P. K., Ajayan P. M., John G., "Silver-Nanoparticle-Embedded Antimicrobial Paints Based on Vegetable Oil", *Nat. Mat.*, 7, (2008), 236-241.
26. Saparov B., Mitzi D. B., "Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design", *Chem. Rev.*, 116, (2016), 4558-4596.
27. Bloomquist D. R., Hansen J. J., Landee C. P., Willett R. D., Buder R., "Structure and Magnetic Properties of Two Two-Dimensional Copper Oxalates: $(C_6H_5CH_2NH_3)_2Cu(C_2O_4)_2$ and $(C_3H_6N_2H_6)Cu(C_2O_4)_2((PDA)Cu(ox)_2)$ ", *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 3308-3314.
28. Shyamal K. C., Thomas C. W. M., Bao-Sheng L., Laurence K.T., Arindam R., Saktiprosad G., "Synthesis, Structural and Magnetic Studies of Imidazolium Bis(oxalato)cuprate(II)", *Polyhedron*, 14, (1995), 3661-3667.
29. Matelková K., Kucková L., Mašlejová A., Moncoř J., Jorík V., Kožíšek J., "Copper Oxalate Complexes: Synthesis and Structural Characterization," *Chem. Pap.*, (2015), 1-11.
30. Selvakumar R., Geib S. J., Premkumar T., Govindarajan S., "Synthesis, Spectroscopic, Thermal and XRD Studies of Aminoguanidinium Copper and Cadmium Oxalates", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 124, (2016), 375-385.
31. Marinescu G., Andruh M., Lloret F., Julve M., "Oxalate-Bridged Binuclear Iron (III) Complexes of 3,5-Dimethylpyrazole Ligands: Synthesis, Structure, Spectral and Electrochemical Properties", *Coord. Chem. Rev.*, 255, (2011), 161-185.
32. Castillo O., Luque A., Lloret F., Román P., "Synthesis, Characterisation, Crystal Structures, and Magnetic Properties of One-Dimensional Oxalato-Bridged Metal(II) Complexes with 3-Hydroxypyridine and Isoquinoline", *Inorg. Chim. Acta*, 324, (2001), 141-149.
33. Castillo O., Luque A., Román P., Lloret F., Julve M., "Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of One-Dimensional Oxalato-Bridged Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes with n-Aminopyridine (n = 2-4) as Terminal Ligand", *Inorg. Chem.*, 40, (2001), 5526-5535.

34. Nguemdzi C. F. N., Capet F., Ngouné J., Bebga G., Foulon M., Nenwa J., “Two tris(oxalato)ferrate(III) Hybrid Salts with Pyridinium Derivative Isomers as Counter Cations: Synthesis, Crystal Structures, Thermal Analyses, and Magnetic Properties”, *J. Coord. Chem.*, 71, (2018), 1484-1496.
35. Golic L., Bulc N., “Structure of Guanidinium Tris(oxalato)chromate(III) Monohydrate” *Acta Cryst.*, C44, (1988), 2065-2068.
36. Nenwa J., Gouet Bebga., Signé M., Bélombé M. M., Mbarki M., Fokwa B. P. T., “2-Aminopyridiniumtrans-diaquabis-(oxalato-K²O,O)chromate(III),” *Acta Cryst.*, E68, (2012), m1325-m1326.
37. Ma Houga N. M., Capet F., Nenwa J., Bebga G., Foulon M., “Crystal Structure of tris[4-(Dimethylamino)-pyridinium] tris(oxalato-*k*²O,O')chromate(III) tetrahydrate”, *Acta Cryst.*, E71, (2015), 1408-1410.
38. Duan Z., Zhang Y., Zhang B., Pratt F. L., “Two Homometallic Antiferromagnets Based on Oxalato-Bridged Honeycomb Assemblies: (A)₂[M^{II}₂(C₂O₄)₃] (A = Ammonium Salt Derived from Diethylenetriamine; M^{II} = Fe²⁺, Co²⁺)”, *Inorg. Chem.*, 48, (2009), 2140-2146.
39. Gaye P. A., Sy A., Thiam I. E., Gaye M., Retailleau P., “Bis(N,N'-dimethylethylenediammonium) tris(oxalato-*k*²O¹,O²)cobaltate(II) dihydrate: an Ion-Pair Complex”, *Acta Cryst.*, E67, (2011), m1269.
40. Dodziuk H., “Introduction to Supramolecular Chemistry”, *Kluwer Academic Publishers*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, (2002), 1-350.
41. Cram D. J., “The Design of Molecular Hosts, Guests, and their Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, (1988), 1009-1020.
42. Pederson C. J., “The Discovery of Crown Ethers”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, (1988), 1021-1027.
43. Soldatov D. V., Terekhova I. S., “Supramolecular Chemistry and Crystal Engineering”, *J. Struct. Chem.*, 46, (2005), S1-S8.
44. Sanchez C., “Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites”, *J. Mater. Chem.*, 15, (2005), 3559-3592.
45. Jawaid M., Bouhfid R., el Kacem Quaiss A. “Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives: Synthesis, Processing and Applications”, *Micro and Nano Technologies*, (2019), 1-346.

46. Rozes L., Steunou N., Fornasieri G., Sanchez C., "Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials", *Monatsh. Chem.*, 137, (2006), 501-528.
47. Sanchez C., Boissiere C., Grosso D., Laberty C., Nicole L., "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity", *Chem. Mater.*, 20, (2008), 682-737.
48. Reddy B., "Advanced in Nanocomposites: Synthesis Characterization and Industrial Applications", *In Tech*, (2011), 3-966.
49. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole M., "Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market", *Chem. Soc. Rev.*, 40, (2011), 696-753.
50. Nicole M., Rozes L., Sanchez C., "Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: from Multidisciplinary Research to Applied Technologies", *Adv. Mater.*, 22, (2010), 3208-3214.
51. Krogman K. C., Druffel T., Sunkara M. K., "Anti-reflective Optical Coatings Incorporating Nanoparticules", *Nanotechnology*, 16, (2005), S338-S343.
52. Wu L. Y. L., Chwa E., Chen Z., Zeng X. T., "A Study towards Improving Mechanical Properties of Sol-gel Coatings for Polycarbonate", *Thin Solid Films*, 516, (2008), 1056-1062.
53. Soloukhin V. A., Posthumus W., Brokken-Zijp J. C. M., Loos J., De With G., "Mechanical Properties of Silica-(Meth(Acrylate) Hybrid Coatings on Polycarbonate Substrate", *Polymer*, 43, (2002), 6169-6181.
54. Barna E., Bommer B., Kürsteiner J., Vital A., Trzebiatwosky O. V., Koch W., Schmid B., Graule T., "Innovative, Scratch Proof Nanocomposites for Clear Coatings", *Composites: Part A*, 36, (2005), 473-480.
55. Takahashi S., Goldberg H. A., Feeney C. A., Karim D. P., Farrell M., O'Leary K., Paul D. R., "Gas Barrier Properties of Butyl Rubber/Vermiculite Nanocomposite Coatings", *Polymer*, 47, (2006), 3083-3093.
56. Vallet-Regi M., Colilla M., González B., "Medical Applications of Organic-Inorganic Hybrid Materials within the Field of Silica-Based Bioceramics", *Chem. Soc. Rev.*, 40, (2011), 596-607.

57. Davarcioglu B., "The General Characteristic of Weak Intermolecular Interactions in Liquids and Crystals", *IJMER*, 1, (2011), 443-454.
58. Jeffrey G. A., "An Introduction to Hydrogen Bonding", *Oxford University press*, New York, (1997), 1-303.
59. Desiraju R. G., Steiner T., "The Weak Hydrogen Bond: in Structural Chemistry and Biology", *Oxford University press*, Oxford and New York, (1999), 1-507.
60. Albrecht G., Corey R. B., "The Crystal Structure Analysis of Glycine", *J. Am. Chem. Soc.*, 61, (1939), 1087-1103.
61. Yamamoto H. M., Yamaura J-I, Kato R., "Multicomponent Molecular Conductors with Supramolecular Assembly: Iodine-Containing Neutral Molecules as Buildings Blocks", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998), 5905-5913.
62. Domercq B., Devic T., Fourmigué M., Auban-Senzier P., Canadell E., "Hal...Hal, Interactions in a Series of Three Isostructural Salts of Halogenated Tetrathiafulvalenes. Contributions of the halogen atoms to the HOMO-HOMO Overlap Interactions", *J. Mater. Chem.*, 11, (2001), 1570-1575.
63. Sinnokrot M. O., Valeev E. F., Sherrill C. D., "Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002), 10887-10893.
64. Northrop B. H., Zheng Y-R., Chi K-W. Stang P. J., "Self-Organization in Coordination-Driven Self-Assembly", *Acc. Chem. Res.*, 42, (2009) 1554-1563.
65. Djuikom S. Y. G., Yufanyi D. M., Jagan R., Agwara M. O., "Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties of Cobalt(II) and Cobalt(III) Complexes Derived from 1,10-phenanthroline with Nitrate and Azide Co-ligands", *Cogent Chem.*, 2, (2016) 1-16.
66. Trendafilova E. N., "Molecular Spectral Analysis and Ab Initio Calculations of bis(3-aminopyridinium) Tetrachlorocuprate (II), 3-Ammoniumpyridinium Tetrachlorocuprate (II), and Bis(3-aminopyridinium) Hexachlorodicuprate (II)", *Spectrosc. Lett.*, 48, (2015), 705-711.
67. Haddad S. F., AlDamen M. A., Willett R. D., "The Role of Non-classical Supramolecular Interactions in the Structures of 2-amino-4,6-dimethylpyridinium tetrahalocuprate (II) Salts", *Inorg. Chim. Acta*, 359, (2006), 424-432.

68. Hejrani-Dalir A., Tabatabaee M., Sheibani A., “Synthesis and Crystal Structure of 2-amino-3-hydroxypyridinium dioxido(pyridine-2,6-dicarboxylato- k^3O^2,N,O^6)vanadate (V) and its conversion to nanostructured V_2O_5 ”, *Acta Cryst.*, C71, (2015) 89-92.
69. Kao Y-C., Chen J-D., “Transition Metal Halide Salts of 1,3-bis(4-Pyridyl)propane: Synthesis and Structural Characterization”, *Struct. Chem.*, 15, (2004), 269-276.
70. Nicolaou K., Scarpelli R., Bollbuck B., Werschkun B., Pereira M., Wartmann M., Altmann K., Zaharevitz D., Gussio R., Giannakakou P., “Chemical Synthesis and Biological Properties of Pyridine Epithilones”, *Chem. Biol.*, 7, (2000), 593–599.
71. Liou J.-P., Hsu K.-S., Kuo C.-C., Chang C.-Y., Chang J.-Y., “A Novel Oral Indoline-Sulfonamide Agent (J30), Exhibits Potent Activity Against Human Cancer Cells in Vitro and in Vivo through the Disruption of Microtubule”, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 323, (2007) 398-405.
72. Bernardino A. M. R., da Silva Pinheiro L. C. Rodrigues C. R., Loureiro N. I., Castro H. C., Lanfredi-Rangel A., Sabatini-Lopes J., Borges J. C., Carvalho J. M., Romeiro G. A., “Design, Synthesis, SAR, and Biological Evaluation of New 4-(phenylamino)thieno[2,3-b]pyridine Derivatives”, *Bioorg. Med. Chem.*, 14, (2006), 5765–5770.
73. Attla A. M., Mansour H. A., Almehdi A. A., Abbasi M. M., “Synthesis of some Pyridine Ribosides and their Biological Activity”. *Nucleosides Nucleotides*, 18, (1999), 2301–2306.
74. Chezal J.-M., Paeshuyse J., Gaumet V., Canitrot D., Maisonial A., Lartigue C., Gueiffier A., Moreau E., Teulade J.-C., Chavignon O., “Synthesis and Antiviral Activity of an Imidazo[1,2-a]pyrrolo[2,3-c]pyridine Series against the Bovine Viral Diarrhea Virus”, *Eur. J. Med. Chem.*, 45, (2010), 2044–2047.
75. Goda F. E., Alaa A.-M., Attef O. A., “Synthesis, Antimicrobial Activity and Conformational Analysis of Novel Substituted Pyridines: BF₃-Promoted Reaction of Hydrazine with 2-Alkoxy Pyridines”, *Bioorg. Med. Chem.*, 12, (2004), 1845-1852.
76. Bondock S., Rabie R., Etman H. A., Fadda A. A., “Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Heterocycles Incorporating Antipyrine Moiety”. *Eur. J. Med. Chem.*, 43, (2008), 2122-2129.
77. Bahekar R. H., Jain M. R., Jadav P. A., Prajapati V. M., Patel D. N., Gupta A. A., Sharma A., Tom R., Bandyopadhyaya D., Modi H., “Synthesis and Antidiabetic activity

- of 2,5-Disubstituted-3-imidazol-2-ylpyrrolo[2,3-b]pyridines and Thieno[2,3-b]pyridines”, *Bioorg. Med. Chem.*, 15, (2007), 6782-6795.
78. Shi F., Li C., Xia M., Miao K., Zhao Y., Tu S., Zheng W., Zhang G., Ma N., “Green Chemoselective Synthesis of Thiazolo[3,2-a]pyridine Derivatives and Evaluation of their Antioxidant and Cytotoxic Activities”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19, (2009), 5565-5568.
 79. Muthukumar C., Nallu M., Arunachalam T., Subramarian M., Balamurugan C., “Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Allyl, Benzyl and 4-Nitrobenzyl Derivatives of Aminopyridinium Bromides”, *Indian J. Chem.*, 51B, (2012), 388-392.
 80. Aakeröy C. B., Beatty A. M., Leinen D. S., Lorimer K. R., “Deliberate Combination of Coordination Polymers and Hydrogen Bonds in a Supramolecular Design Strategy for Inorganic/Organic Hybrid Networks”, *ChemComm*, 11, (2000), 935-936.
 81. Willett R. D., Haddad S. F., Twamley B., Bis(2,6-diamino-3,5-dibromopyridinium) Tetrabromocuprate(II)”, *Acta Cryst.*, C56, (2000), e437.
 82. Willett R., Place H., Middleton M., “Crystal Structures of Three New Copper(II) Halide Layered Perovskites: Structural, Crystallographic, and Magnetic Correlations”, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, (1988) 8639-8650.
 83. Severns J. C., Bunting R. K. West D. X. “Spectral and Thermal Studies of Tetrachlorocobaltate(II) Salts of Aminopyridinium Cations”, *Inorg. Chim. Acta*, 115, (1986), L3-L5.
 84. Prince B. J., Turnbull M. M., Willett R. D., “Copper(II) Halide Complexes of 2-Aminopyrimidines: Crystal Structures of [(2-Aminopyrimidine)_n CuCl₂] (n =1,2) and (2-Amino-5-bromopyrimidine)₂ CuBr₂”, *J. Coord. Chem.*, 56, (2003), 441-452.
 85. Bossert F., Meyer H., Wehinger E., 4-Aryldihydropyridines, a New Class of Highly Active Calcium Antagonists”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20, (1981), 762-769.
 86. Wang S. D., Herbert L. G., Rhodes D. G., “Structure of the Calcium Channel Antagonist, Nimodipine”. *Acta Cryst.*, C45, (1989), 1748-1751.
 87. Rekik W., Naili H., Mhiri T., Bataille T., “[NH₃(CH₂)₂NH₃][Co(SO₄)₂(H₂O)₄]: Chemical Preparation, Crystal Structure, Thermal Decomposition and Magnetic Properties”, *Mater. Res. Bull.*, 43, (2008), 2709-2718.

88. Khili H., Chaari N., Madani A., Ratel-Ramond N., Jaud J., Chaabouni S., “Synthesis, Crystal Structure, Vibrational Properties and Dielectric Properties of 1-(2-Ammonium-Ethyl) Pipérazindium Hexachlorobismuthate(III), *Polyhedron* 48, (2012), 146-156.
89. Guo L., Wang X., Wang Q., Song H., Gan X., Liu H., “Synthesis And Characterization of a New Functional Material, $(4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ (where X = H, F, Cl)”, *Polyhedron*, 85, (2015), 874-879.
90. Bourne S. A., Moitsheki L. J., “Hybrid Inorganic–Organic Layered Structures Of $[\text{AuCl}_4]^-$ and Protonated Bipyridyl Derivatives”, *Polyhedron*, 27, (2008), 263-267.
91. Jolanta J. Wojciech M., Jacek Z., Ryszard J., Grazyna B., Zbigniew C., “Structure, Phase Transition and Molecular Motions in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{BiCl}_4$ ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, (2001), 3222-3228.
92. Maciej B., Ross J. A., “Low-Temperature Single Crystal X-Ray Diffraction and High-Pressure Raman Studies on $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{SbCl}_5]$ ”, *J. Solid State Chem.*, 180, (2007) 3026–3034.
93. Kallel A., Bats J. W., “Tris(trimethylammonium) Nonachlorodiantimonate(III), $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ ”, *Acta Cryst.*, C41, (1985), 1024-1026.
94. Piecha A., Pietraszko A., Bator G., Jakubas R., “Structural Characterization and Ferroelectric Ordering in $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_5\text{Sb}_2\text{Br}_{11}$ ”, *J. Solid State Chem.*, 181, (2008), 1155-1166.
95. Castillo O., Luque A., Sertucha J., Román P., Lloret F., “ Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a One-Dimensional Polymeric Copper(II) Complex Containing an Unusual 1,1'-Bicoordinated Oxalato Bridge ”, *Inorg. Chem.*, 39, (2000), 6142-6144.
96. Núñez H., Timor J.-J., Server-Carrió J., Soto L., Escrivà E., “Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic Characterisation and Magnetic Properties of $[\text{Cu}_2(\text{BIBM})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (BIBM=bis(2-imidazolyl)bis(methoxycarbonyl)methylmethane)”, *Inorg. Chim. Acta*, 318, (2001), 8-14.
97. Abeysinghe D., Smith M. D., Yeon J., Morrison G., zur Loye H. C., “Observation of Multiple Crystal-to-Crystal Transitions in a New Reduced Vanadium Oxalate Hybrid

- Material, $\text{Ba}_3[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, Prepared via a Mild, Two-Step Hydrothermal Method”, *Cryst. Growth Des.*, 14, (2014), 4749-4758.
98. Yang S., Li G. B., Tian S. J., Liao F. H., Lin J. H., “Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Hydroxo-Bridged Vanadium Oxalate $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006), 2850-2854.
 99. Bataille T., Louer M., Auffredec J. P., Louer D., “Crystal Structure and Thermal Behavior of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = K, NH_4) studied by Powder X-ray Diffraction”, *J. Solid State Chem.*, 150, (2000), 81-95.
 100. Mathoniere C., Nutall C. J., Carling S. G., and Day P., “Ferrimagnetic Mixed-Valency and Mixed-Metal Tris(Oxalate)iron(III) Compounds: Synthesis, Structure and Magnetism”, *Inorg. Chem.*, 35, (1996), 1201-1206.
 101. Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Gomez-Garcia C. J., “Charge Transfer Salts Of Tetra Thiafulvalene Derivatives With Magnetic Iron(III) Oxalate Complexes: $[\text{TTF}]_7[\text{Fe}(\text{Ox})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{TTF}]_5[\text{Fe}-2(\text{Ox})_5] \cdot 2\text{phme} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{TMTTF}]_4[\text{Fe}-2(\text{Ox})_5] \cdot \text{Phcn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (TMTTF = Tetramethyltetra Thiafulvalene)”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2, (2000), 205-210.
 102. Tamaki H., Zhong Z. J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto, Y., and Okawa H., “Design Of Metal-Complex Magnets- Synthesis And Magnetic Properties Of Mixed-Metal Assemblies ($\text{Nbu}_4[\text{Mcr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) (Nbu^+ = Tetra(Normal-Butyl)ammonium Ion M = Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})”, *J. Am. Chem. Soc.*, , 114, (1992), 6974-6979.
 103. Larionova J., Mombelli B., Sanchez J., Khan O., “Magnetic Properties of The Two-Dimensional Bimetallic Compounds $(\text{Nbu}_4)[\text{M}^{\text{II}}\text{ru}^{\text{III}}(\text{Ox})_3]$ (Nbu_4 =Tetra-Nbutylammonium; M = Mn, Fe, Cu; ox = oxalate)”, *Inorg. Chem.*, 37, (1998), 679-684.
 104. Li Y. T., Yan C. W., Guan H. S., “Synthesis And Magnetic Studies of Oxalato-Bridged Copper(II)Chromium(III)-Copper(II) and Copper(II)-Iron(III)-Copper(II) Heterotrinnuclear Complexes”, *Polyhedron*, 22, (2003), 3223-3230.
 105. Sajjan D., Binoy J., Pradeep B., Krishna K. V., Kartha V. B., Joe I. H., Jayakumar V. S., “NIR-FT Raman and Infrared Spectra and ab Initio Computations of Glycinium Oxalate”, *Spectrochim. Acta A*, 60, (2004), 173-180.

106. Öhrström L., Covès J., “The Rhubarb Connection and Other Revelations: The Everyday World of Metal Ions”, *Royal Society of Chemistry*, London, (2018).
107. Li H.-M., Zhong G.-M., Wu S.-Q., Sato O., Zheng X.-Y., Yao Z.-S., Tao J., “Adjusting Rotational Behavior of Molecular Rotors by a Rational Tuning of Molecular Structure”, *Inorganic Chemistry*, 60, (2021), 8042-8048.
108. Xie Z.-L., Deng L., Yuan C., Weng W.-Z., Zhou Z.-H., “Triazole-assisted trinuclear oxidovanadium(IV) complexes for gas adsorptions”, *Inorganic Chemistry Communications*, 129, (2021), 108661.
109. Clemente-León M., Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J., Rovira C., Lauhkin V. N., “Magnetic Conductors. Current Approaches and Achievements”, *Synth. Met.*, 103, (1999), 2339-2342.
110. Veciana J., Rovira C., Amabilino D. B., “Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials. Conductors and Magnets”, *Springer Netherlands Publishers*, Nato Science Series C, 518, (1998), XX-493.
111. Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Giménez-Saiz C., Gómez-García C. J., Martínez-Agudo J. M., Martínez-Ferrero E., “Magnetic Properties of Hybrid Molecular Materials Based on Oxalato Complexes”, *Polyhedron*, 22, (2003), 2381-2386.
112. Bélombé M. M., Nenwa J., Emmerling F., “Crystal Structure of Quinolinium *trans*-diaquabis(oxalato-O,O')-chromate(III), [C₉H₈N][Cr(H₂O)₂(C₂O₄)₂]", *Z. Kristallogr. NCS*, 224, (2009), 239-240.
113. Chérif I., Abdelhak J., Zid M. F., Driss A., “4-Aminopyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) monohydrate”, *Acta Cryst.*, E67, (2011), m1648-m1649.
114. Djomo E. D., Capet F., Nenwa J., Belombe M. M., Foulon M., “Crystal Structure of 4-(Dimethylamino)pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato-*k*²O,O')ferrate(III) hemihydrate, *Acta Cryst.*, E71, (2015), 934-936.
115. Nenwa J., Belombe M. M., Ngoune J., Fokwa B. P. T., 4-(Dimethylamino)pyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)-*k*²O¹,O²]chromate(III), *Acta Cryst.*, E66, (2010), m1410-m1416.
116. Cherif I., Abdelhak J., Zid M. F., Driss A., “2-Amino-5-chloropyridinium *cis*-diaquadioxalatochromate(III) sesquihydrate”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), m824-m825.
117. Dridi R., Cherni S. N., Zid M. F., Driss A., “2-Amino-6-methylpyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) monohydrate”, *Acta Cryst.*, E69, (2013), m489-m490.

118. Martin L., Day P., Barnett S. A., Tocher D. A., Horton P. N., Hursthouse M. B., “Magnetic Molecular Charge-transfer Salts Containing Layers of Water and tris(oxalato)ferrate(III) anions, *CrystEngComm.*, 10, (2008), 192-196.
119. Keene T. D., Hursthouse M. B., Price D. J., “Stabilization of Discrete $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ Dianions in the Solid State by an Extensive Hydrogen Bonded Network”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, (2004), 350-352.
120. Keene T. D., Hursthouse M. B., Price D. J., “1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane aqua-bis(oxalato- $k^2\text{O},\text{O}'$) copper(II) dihydrate”, *Acta Cryst.*, E60, (2004), m378-m380.
121. Viswamitra M. A., “Crystal Structure of Copper Ammonium Oxalate Dihydrate, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, *J. Chem. Phys.*, 37, (1962), 1408-1414.
122. Gleizes A., Maury F., Galy J., “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, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$)¹”, *Inorg. Chem.*, 19, (1980), 2074-2078.
123. Chattopadhyay S. K., Mak T. C. W., Luo B. S., Thompson L. K., Rana A., Ghosh S., “Synthesis, Structural and Magnetic Studies of Imidazolium bis(oxalato)cuprate(II)”, *Polyhedron*, 14, (1995), 3661-3667.
124. Caballero A. B., Castillo Ó., Rodríguez-Diéguez A., Salas J. M., “Bis(7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]-pyrimidin-4-ium) bis(oxalato- $k^2\text{O}^1,\text{O}^2$)-cuprate(II) dihydrate”, *Acta Cryst.*, E67, (2011), m1531-m1532.
125. Nenwa J., Djomo E. D., Nfor E. N., Djonwouo P. L., Mbarki M., Fokwa B. P.T., “Two Novel Organic–Inorganic Hybrid Compounds with Straight and Zigzag Chain Alignments of Cu(II) Centers: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy, Thermal Analysis and Magnetism”, *Polyhedron*, 99, (2015), 26-33.
126. Zhang L.-J., Shen X.-C., Liang H., “4,4-Bipyridinium bis(oxalato- $k^2\text{O}^1,\text{O}^2$)-cuprate(II): an Ion-pair Complex”, *Acta Cryst.*, E65, (2009), m1276-m1277.
127. Li W., Jia H.-P., Ju Z.-F., Zhang J., “A Rare Ferromagnetic $\mu_{1,1,2}$ -Oxalato-Bridged Cu(II) Complex”, *Inorg. Chem. Commun.*, 11, (2008), 591-594.
128. Geiser U., Ramakrishna B. L., Willett R. D., Hulsbergen F. B., Reedijk J., “Crystal Structures and Magnetic Behavior of Pyridinium Bis(oxalato)cuprate(II)-Oxalic Acid

- and Bis(2-methylimidazole)copper(II) Oxalate”, *Inorg. Chem.*, 26, (1987), 3751-3756.
129. Pan Z.-C., Zhang K.-L., Weng Ng S., “Bis(4-aminopyridinium) bis(oxalato- K^2O,O')cuprate(II) dihydrate”, *Acta Cryst.*, E64, (2008), m221-m225.
 130. Cano J., Alemany P., Alvarez S., Verdaguer M., Ruiz E., “Exchange Coupling in Oxalato-Bridged Copper(II) Binuclear Compounds: A Density Functional Study”, *Chem. Eur. J.*, 4, (1998), 476-484.
 131. O. Kahn, “Molecular Magnetism”, *Wiley-VCH*, Weinheim, (1993), 380.
 132. Vilela R. S., Oliveira T. L., Martins F. T., Ellena J. A., Lloret F., Julve M., Cangussu D., “Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of the Helical-Bridged Copper(II) Chain $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$ ”, *C. R. Chem.*, 15, (2012), 856-865.
 133. Castro I., Faus J., Julve M., Mollar M., Monge A., Gutiérrez-Puebla E., “Formation in Solution, Synthesis and Crystal Structure of μ -Oxalatobis[bis(2-pyridylcarbonyl)amido] dicopper(II)”, *Inorg. Chim. Acta*, 161, (1989), 97-104.
 134. Calatayud M. L., Castro I., Sletten J., Lloret F., Julve M., “Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Chromato-, Sulfato-, and Oxalato-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes”, *Inorg. Chim. Acta*, 300–302, (2000), 846-854.
 135. Cangussu D., Stumpf H. O., Adams H., Thomas J. A., Lloret F., Julve M., “Oxalate, Squarate and Croconate Complexes with Bis(2-Pyrimidylcarbonyl)amidatecopper(II): Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties”, *Inorg. Chim. Acta*, 358, (2005), 2292-2302.
 136. Oshio H., Nagashima U., “Design of a Homonuclear Ferromagnetic Chain: Structures and Magnetic Properties of Oxalato-Bridged Copper(II) Complexes with One-Dimensional Structures”, *Inorg. Chem.*, 31, (1992), 3295-3301.
 137. Jomova K., Valko M., “Advances in Metal-Induced Oxidative Stress and Human Disease”, *Toxicology*, 283, (2011), 65-87.
 138. Borkow G., Gabbay J., “Putting Copper Into Action: Copper Impregnated Products with Potent Biocidal Activities”, *FASEB J.*, 14, (2004), 1728-1730.
 139. Stewart M., Shepherd J., Gaw A., Murphy M., Cowan R., O'Reilly D., “Clinical Biochemistry”, 4th Ed., *Churchill Livingstone*, Philadelphia, Pa, USA, (2008), 188.

140. Kadiiska M. B., Mason R. P., "In Vivo Copper-Mediated Free Radical Production: an ESR Spin-Trapping Study", *Spectrochim. Acta A*, 58, (2002), 1227-1239.
141. Hedera P., Peltier A., Fink J. K., Wilcock S., London Z., Brewer G. J., "Myelopolyneuropathy and Pancytopenia Due to Copper Deficiency and High Zinc Levels of Unknown Origin II. The Denture Cream is a Primary Source of Excessive Zinc", *NeuroToxicology*, 30, (2009), 996-999.
142. Harris Z. L., Klomp L. W., Gitlin J. D., "Aceruloplasminemia: An Inherited Neurodegenerative Disease with Impairment of Iron Homeostasis", *Am. J. Clin. Nut.*, 67, (1998), 972S-977S.
143. Koca E., Buyukasik Y., Cetiner D., Yilmaz R., Sayinalp N., Yasavul U., Uner A., "Copper Deficiency with Increased Hematogones Mimicking Refractory Anemia with Excess Blasts", *Leuk. Res.*, 32, (2008), 495-499.
144. Twomey P. J., Reynolds T.M., Wierzbicki A. S., Viljoen A., "The Relationship Between Serum Copper and Ceruloplasmin in Routine Clinical Practice", *Int. J. Clin. Pract.*, 62, (2008), 485-487.
145. Ejelonu B. C., "Potential of Copper and its Complexes as Therapeutic", *WJRR*, 3, (2016), 47-52.
146. Rouzer C. A., "Metals and DNA Repair", *Chem. Res. Toxicol.*, 23, (2010), 1517-1518.
147. Cecconi I., Scalonì A., Rastelli G., Moroni M., Vilardo P. G., Costantino L., Cappiello M., Garland D., Carper D., Petrash J. M., Del Corso A., Mur u., "Oxidative Modification of Aldose Reductase Induced by Copper Ion. Definition of the Metal-Protein Interaction Mechanism", *J. Biol. Chem.*, 277, (2002), 42017-42027.
148. Sorenson J. R. J., "Biology of Copper Complexes", 1st Ed., *Humana Press*, Clifton, NJ, (1987), 598.
149. Macías B., García, I., Villa M. V., Borrás J., González-Álvarez M., Castiñeiras A., "Oxidative DNA Damage of Mixed Copper(II) Complexes with Sulfonamides and 1,10-Phenanthroline: Crystal Structure of [Cu(N-quinolin-8-yl-p-toluenesulfonamidate)₂(1,10-phenanthroline)]", *J. Inorg. Biochem.*, 96, (2003), 367-374.
150. Chandra S., Gupta L. K., "EPR, Mass, IR, Electronic, and Magnetic Studies on Copper(II) Complexes of Semcarbazones and Thiosemicarbazones", *Spectrochim. Acta A*, 61, (2005), 269-275.

151. Gao K., Pearce J., Jones J., Taylor C., "Interaction Between Peat, Humic Acid and Aqueous Metal Ions", *Environ. Geochem. Health*, 21, (1999), 13-26.
152. Wang L., Wang W., Guo D., Zhang A., Song Y., Zhang Y., Huang K., "Design and syntheses of hybrid supramolecular architectures: based on $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ metallotectons and diverse organic cations", *CrystEngComm*, 16, (2014), 5437-5449.
153. Sheldrick G. M., "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Crystallogr.*, C71, (2015), 3-8.
154. Brandenburg K., Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (1999).
155. Palmer D., CrystalMaker, Cambridge University Technical Services: Cambridge, UK, (1996).
156. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., "Identification of and Symmetry Computation for Crystal Nets," *Acta Crystallogr.*, A59, (2003), 351-360.
157. H. E. Ungnade, L. W. Kissinger, A. Narath, D. C. Barcham, "The Structure of Amidoximes. II.¹ Oxamidoxime", *J. Org. Chem.*, 28, (1963), 134-136.
158. Johnson S. L., Rumon K. A., "Infrared Spectra of Solid 1:1 Pyridine-Benzoic Acid Complexes; the Nature of the Hydrogen Bond as a Function of the Acid-Base Levels in the Complex¹", *J. Phys. Chem.*, 69, (1965), 74-86.
159. Muraleedharan K., Kripa S., "Thermal Dehydration Kinetics of Potassium bis(oxalato)cuprate(II) dihydrate", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 107, (2014), 298-305.
160. Osunlaja A. A., Ndahi N. P., Ameh J. A., "Synthesis, physico-chemical and antimicrobial properties of Co(II), Ni(II) and Cu(II) mixed-ligand complexes of dimethylglyoxime - Part I", *Afr. J. Biotechnol.*, 8, (2009), 004-011.
161. K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, "The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes", *Chem. Rev.*, 61, (1961), 213-246.
162. G. Gümüs, I. Gürol, F. Yuksel, A. G. Gürek, V. Ahsen, *Polyhedron* 2012, 33, 45–51.
163. N. Guskos, V. Likodimos, J. Typek, M. Maryniak, E. Grech, and B. Kolodziej, "Photoacoustic and EPR Studies Of Two Copper(II) Complexes with Spermine Analogues", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 14, (2007), 97-103.
164. Li C.-B., Gao Y.-C., "Bis(4-carboxamidopyridinium) diaquadioxalatocuprate(II)," *Acta Cryst.*, E63, (2007), m1337-m1338.

165. Sundberg M. R., Kivekäs R., Koskimies J. K., “Structure of the First Polymeric *catena*- \square -Tris[oxalato(2-)- O^1, O^2 ; O^3, O^4]-dicopper Complex with Interlocked Helical Chains”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 526-527.
166. García-Terán J. P., Castillo O., Luque A., García-Couceiro U., Beobide G., Román P., “Molecular Recognition of Adeninium Cations on Anionic Metal–Oxalato Frameworks: An Experimental and Theoretical Analysis,” *Inorg. Chem.*, 46, (2007), 3593-3602.
167. García-Terán J. P., Castillo O., Luque A., García-Couceiro U., Beobide G., Román P., “Molecular Recognition of Protonated Cytosine Ribbons by Metal–Oxalato Frameworks”, *Cryst. Growth Des.*, 7, (2007), 2594-2600.
168. Biswal D., Pramanik N. R., Chakrabarti S., Drew M. G. B., Acharya K., Chandra S., “Syntheses, Crystal Structures, DFT Calculations, Protein Interaction and Anticancer Activities of Water Soluble Dipicolinic Acid-Imidazole Based Oxidovanadium(IV) Complexes”, *Dalton Trans.*, 46, (2017), 16682-16702.
169. Xiao Y.-H., Deng Z.-P., Zhu Z.-B., Huo L.-H., Gao S., “Rare Earth Metal-Organic Complexes Constructed from Hydroxyl and Carboxyl Modified Aresulfonate: Syntheses, Structure Evolutions, and Ultraviolet, Visible and Near-Infrared Luminescence”, *Dalton Trans.*, 46, (2017), 16493-16504.
170. Singh N. K., Bharty M. K., Dulare R., Butcher R. J., “Synthesis and X-ray Crystallographic Studies of Ni(II) and Cu(II) Complexes of [5-(4-Pyridyl)-1,3,4]oxadiazole-2-thione/thiol Formed by Transformation of N-(Pyridine-4-Carbonyl)-Hydrazine Carbodithioate in the Presence of Ethylenediamine”, *Polyhedron*, 28, (2009), 2443-2449.
171. Hatfield W. E., Piper T. S., “Spectral and Magnetic Properties of Chlorocuprates”, *Inorg. Chem.*, 3, (1964), 841-843.
172. Zhou M., Song L., Niu F., Shu K., Chaia W., “A Square-Pyramidal Copper(II) Complex with Strong Intermolecular Hydrogen Bonds: Diaqua(*N,N'*-dimethylformamide-*KO*)bis[2-(dihenylphosphoryl)benzoate-*KO*]copper(II)”, *Acta Cryst.*, C69, (2013), 463-466.
173. Roy S., Mitra P., Patra A. K., “Cu(II) Complexes with Square Pyramidal (N₂S)CuCl₂ Chromophore : Jahn-Teller Distortion and Subsequent Effect on Spectral and Structural Properties”, *Inorg. Chim. Acta*, 370, (2011), 247-253.

174. Sun Y.-Q., Zhang J., Chen J.-L., Yang G.-Y., “Two Copper(II) Complexes Built from a Novel Redox-Active Bipyridinium Dimer Ligand And Oxalate Anions: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **(2004)**, 3837-3841.
175. Corrêa C. C., Diniz R., Chagas L. H., Rodrigues B. L., Yoshida M. I., Teles W. M., Machado F. C., de Oliveira L. F. C., “Transition Metal Complexes with Squarate Anion and the Pyridyl-Donor Ligand 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane (BPP): Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Investigation”, *Polyhedron*, 26, **(2007)**, 989-995.
176. Borel C., Ghazzali M., Langer V., Öhrström L., “Network analysis of barium oxalates $Ba(C_2O_4)_m(HC_2O_4)_n(H_2C_2O_4)_p(H_2O)_q$, including the new, uniform, five-connected loh net”, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, **(2009)**, 105–108.
177. Blatov V. A., Carlucci L., Giani G., Proserpio D. M., “Interpenetrating metal–organic and inorganic 3D networks: a computer-aided systematic investigation. Part I. Analysis of the Cambridge structural database”, *CrystEngComm.*, 6, **(2004)**, 377–395.
178. Rosi N. L., Kim J., Eddaoudi M., Chen B., O’Keeffe M., Yaghi O. M., “Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-shaped Secondary Building Units”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **(2005)**, 1504–1518.
179. Clemente-León M., Coronado E., López-Jordà M., “2D and 3D Anilato-Based Heterometallic M(I)M(III) Lattices: The Missing Link”, *Dalton Trans.*, 42, **(2013)**, 5100–5110
180. Öhrström L., Larsson K., “What Kinds of Three-dimensional Nets are Possible with Tris-chelated Metal Complexes as Building Blocks”, *Dalton Trans.*, **(2004)**, 347–353.
181. Öhrström L., Larsson K., “Molecule-Based Materials The Structural Network Approach”, *Elsevier*, Amsterdam, **(2005)**.
182. Blatov V. A., O’Keeffe M., Proserpio D. M., “Vertex-, Face-, Point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in Nets, Polyhedra and Tilings: Recommended Terminology”, *CrystEngComm*, 12, **(2010)**, 44–48.
183. Clemente-León M., Coronado E., López-Jordà M., Mínguez E. G., Soriano-Portillo A., Waerenborgh J. C., “Multifunctional Magnetic Materials Obtained by Insertion of a Spin-Crossover Fe^{III} Complex into Bimetallic Oxalate-Based Ferromagnets”, *Chem.–Eur. J.*, 16, **(2010)**, 2207–2219.

184. Shen H.-Y., Bu W.-M., Liao D.-Z., Jiang Z.-H., Yan S.-P., Wang G.-L., “Three-Dimensional Oxalate-Bridged Heterometal Supramolecular Complex with a Large Helical Tunnel of $21.191 \times 9.294 \text{ \AA}^2$ ”, *Inorg. Chem.*, 39, (2000), 2239–2242.
185. Endo T., Kubo K., Yoshitake M., Noro S.-i., Hoshino N., Akutagawa T., Nakamura T., “Three-Dimensional Architectures of $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3]^-$ Complexes with Cage-Type Networks Surrounding Supramolecular Cations”, *Cryst. Growth Des.*, 15, (2015), 1186–1193.
186. Ben. A., Clemente-León M., Coronado E., López-Jordà M., “Insertion of Fe^{II} complexes with Schiff base ligands derived from imidazole or pyridine into 3D bimetallic oxalate-based ferromagnets”, *Polyhedron*, 64, (2013), 142–150.

Annexes

Annexes I : Autres données cristallographiques de $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1)

Tableau XXVIII : Paramètres atomiques du composé $(C_5H_6N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Cu-1).

Atom	X	Y	Z	U[Å ²]
Cu1	0.0000	0.0000	1.0000	0.01055(6)
O11	-0.0073(3)	0.08129(4)	0.92578(8)	0.01216(17)
O12	0.3279(3)	-0.02405(5)	0.87323(8)	0.01333(18)
O13	0.5478(3)	0.01660(5)	0.70413(9)	0.01541(19)
O14	0.2197(3)	0.12906(5)	0.76505(9)	0.01412(18)
C11	0.1806(3)	0.08293(6)	0.82919(11)	0.0108(2)
C12	0.3697(3)	0.02028(6)	0.79575(11)	0.0111(2)
N26	0.6551(3)	0.12946(6)	0.56103(11)	0.0162(2)
H36	0.5449	0.1144	0.6302	0.019
N37	0.8227(4)	0.28074(6)	0.42993(14)	0.0250(3)
H37A	0.6893	0.3046	0.4853	0.030
H37B	0.9075	0.2965	0.3667	0.030
C31	0.6621(4)	0.19142(7)	0.54711(12)	0.0143(2)
C32	0.8146(4)	0.21801(6)	0.44490(12)	0.0144(2)
H31	0.5651	0.2172	0.6056	0.017
C32	0.8146(4)	0.21801(6)	0.44490(12)	0.0144(2)
C33	0.9595(4)	0.17603(7)	0.36025(12)	0.0150(2)
H33	1.0656	0.1916	0.2913	0.018
C34	0.9451(4)	0.11226(7)	0.37885(13)	0.0172(3)
H34	1.0403	0.0850	0.3224	0.021
C35	0.7885(4)	0.08862(7)	0.48195(13)	0.0179(3)
H35	0.7767	0.0457	0.4956	0.021
O1	0.4020(3)	0.15089(5)	0.11349(9)	0.0186(2)
H1A	0.5023	0.1139	0.1305	0.02
H1B	0.2393	0.1423	0.0665	0.028

Tableau XXIX: Paramètres de déplacement anisotrope du composé

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.01396(10)	0.00812(10)	0.00959(10)	0.00104(7)	0.00351(7)	0.00084(8)
O11	0.0160(4)	0.0098(4)	0.0107(4)	0.0012(3)	0.0037(3)	0.0013(3)
O12	0.0175(4)	0.0102(4)	0.0123(4)	0.0017(3)	0.0047(3)	0.0022(3)
O13	0.0188(5)	0.0149(4)	0.0126(4)	-0.0001(3)	0.0055(4)	0.0008(4)
O14	0.0178(4)	0.0114(4)	0.0132(4)	0.0030(3)	0.0033(3)	0.0005(3)
C11	0.0117(5)	0.0100(5)	0.0107(5)	-0.0006(4)	0.0004(4)	-0.0003(4)
C12	0.0125(5)	0.0102(5)	0.0106(5)	-0.0005(4)	0.0007(4)	-0.0004(4)
N36	0.0157(5)	0.0191(6)	0.0137(5)	0.0037(4)	0.0002(4)	-0.0031(4)
N37	0.0276(7)	0.0154(6)	0.0321(7)	0.0040(5)	0.0124(6)	0.0004(5)
C31	0.0124(5)	0.0179(6)	0.0125(5)	-0.0013(4)	0.0009(4)	-0.0018(4)
C32	0.0117(5)	0.0148(6)	0.0166(6)	0.0007(5)	0.0001(4)	-0.0007(4)
C33	0.0120(5)	0.0202(6)	0.0126(5)	0.0008(5)	0.0018(4)	-0.0008(5)
C34	0.0169(6)	0.0174(6)	0.0175(6)	-0.0032(5)	0.0008(5)	0.0001(5)
C35	0.0173(6)	0.0156(6)	0.0209(6)	-0.0002(5)	-0.0005(5)	-0.0009(5)
O1	0.0231(5)	0.0160(5)	0.0167(5)	-0.0012(4)	0.0004(4)	0.0026(4)

Annexes II : Autres données cristallographiques de $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (Cu-2)

Tableau XXX : Paramètres atomiques pour le composé $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (Cu-2).

Atom	X	Y	Z	U[Å ²]
Cu1	0.21443(2)	0.38736(2)	0.03753(2)	0.01907(8)
O1	0.06229(18)	0.91597(14)	0.23032(11)	0.0249(3)
O2	0.3412(3)	0.2140(3)	0.56942(16)	0.0485(5)
O3	0.5976(2)	0.2390(2)	0.71393(17)	0.0466(5)
O4	0.85030(17)	0.71266(16)	0.28612(13)	0.0282(3)
O5	0.2835(2)	-0.0413(2)	0.40081(15)	0.0410(4)
O11	0.11224(15)	0.32985(13)	0.14310(11)	0.0200(2)
O12	0.03726(14)	0.15081(13)	0.19409(10)	0.0176(2)
O13	0.17347(14)	0.02107(12)	0.04352(10)	0.0173(2)
O14	0.22841(15)	0.20519(13)	-0.00277(11)	0.0193(2)
O15	0.46741(15)	0.50058(14)	0.12362(11)	0.0220(2)
O16	0.31476(14)	0.42418(14)	-0.07716(11)	0.0209(2)
O17	-0.00935(15)	0.33706(13)	-0.07762(12)	0.0244(3)
O18	0.17466(15)	0.55937(14)	0.09060(13)	0.0243(3)
C11	0.54214(18)	0.52162(17)	0.05832(14)	0.0179(3)
C12	-0.05220(19)	0.43562(17)	-0.04861(16)	0.0214(3)
C13	0.09925(17)	0.20868(16)	0.13738(12)	0.0147(3)
C14	0.17191(17)	0.13553(16)	0.05236(12)	0.0146(3)
C21	0.89519(17)	0.41833(16)	0.34059(12)	0.0145(3)
C22	0.81762(18)	0.47611(17)	0.41326(13)	0.0168(3)
C23	0.77516(18)	0.42024(17)	0.48760(13)	0.0176(3)
C24	0.80905(19)	0.30404(18)	0.49008(13)	0.0182(3)
C25	0.88330(18)	0.24891(17)	0.41868(13)	0.0169(3)
C26	0.6946(2)	0.4822(2)	0.56610(14)	0.0234(3)
C27	0.9298(2)	0.12971(19)	0.41583(15)	0.0240(3)
C31	0.38902(18)	0.99953(17)	0.82334(13)	0.0160(3)
C33	0.35954(17)	0.82725(16)	0.89902(13)	0.0151(3)
C34	0.43891(18)	0.76788(17)	0.83440(14)	0.0177(3)
C35	0.49370(18)	0.82375(17)	0.76020(13)	0.0181(3)
C36	0.46820(19)	0.93847(18)	0.75440(13)	0.0182(3)
C37	0.5793(2)	0.7582(2)	0.68794(16)	0.0253(4)
C38	0.2915(2)	0.77341(19)	0.97751(14)	0.0212(3)
N21	0.92241(15)	0.30608(14)	0.34488(11)	0.0149(2)
N22	0.94252(17)	0.47076(15)	0.26890(11)	0.0179(3)
N31	0.33664(15)	0.94111(14)	0.89227(11)	0.0143(2)
N32	0.3632(2)	1.11293(17)	0.82290(13)	0.0231(3)
H1A	0.048(4)	0.978(3)	0.219(3)	0.051(3)
H1B	0.060(4)	0.859(3)	0.1775(19)	0.051(3)
H2A	0.295(2)	0.169(3)	0.603(2)	0.051(3)

H2B	0.347(2)	0.297(2)	0.617(2)	0.051(3)
H3A	0.5743	0.2750	0.6706	0.051(3)
H3B	0.6755	0.2996	0.7602	0.051(3)
H4A	0.910(3)	0.781(2)	0.286(3)	0.051(3)
H4B	0.803(4)	0.669(3)	0.2272(17)	0.051(3)
H5A	0.252(4)	-0.132(2)	0.352(2)	0.051(3)
H5B	0.234(4)	-0.018(3)	0.357(2)	0.051(3)
H22A	0.7948	0.5535	0.4108	0.020
H24A	0.7803	0.2648	0.5411	0.022
H26	0.9674	0.2679	0.2980	0.018
H26B	0.7582	0.5777	0.6084	0.035
H26C	0.6000	0.4796	0.5284	0.035
H27A	0.9811	0.1091	0.3578	0.036
H27B	0.9983	0.1526	0.4831	0.036
H27C	0.8405	0.0494	0.4047	0.036
H29A	0.993(3)	0.437(3)	0.222(2)	0.041(8)
H29B	0.930(3)	0.550(2)	0.273(2)	0.028(7)
H32A	0.2856	0.9782	0.9346	0.017
H34A	0.4569	0.6895	0.8396	0.021
H36A	0.5039	0.9762	0.7040	0.022
H37A	0.5868	0.6785	0.7029	0.038
H37B	0.5264	0.7287	0.6142	0.038
H37C	0.6806	0.8248	0.6996	0.038
H38A	0.3146	0.6920	0.9758	0.032
H38B	0.3330	0.8441	1.0485	0.032
H38C	0.1820	0.7488	0.9597	0.032
H39A	0.407(3)	1.152(2)	0.7817(18)	0.019(6)
H39B	0.325(3)	1.153(3)	0.876(2)	0.039(8)

Tableau XXXI: Paramètres de déplacement anisotrope du composé

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.01862(12)	0.01594(12)	0.03314(14)	0.01402(9)	0.01751(9)	0.01116(8)
C12	0.0190(7)	0.0157(7)	0.0400(9)	0.0159(7)	0.0193(7)	0.0100(6)
C13	0.0134(6)	0.0148(6)	0.0178(6)	0.0053(5)	0.0068(5)	0.0072(5)
C14	0.0132(6)	0.0152(6)	0.0175(6)	0.0058(5)	0.0063(5)	0.0072(5)
O11	0.0231(6)	0.0150(5)	0.0294(6)	0.0103(5)	0.0173(5)	0.0110(4)
O12	0.0207(5)	0.0170(5)	0.0196(5)	0.0084(4)	0.0103(4)	0.0092(4)
O13	0.0212(5)	0.0154(5)	0.0201(5)	0.0078(4)	0.0090(4)	0.0104(4)
O14	0.0229(6)	0.0171(5)	0.0281(6)	0.0126(5)	0.0169(5)	0.0128(5)
O15	0.0199(6)	0.0233(6)	0.0310(6)	0.0153(5)	0.0152(5)	0.0099(5)
O16	0.0151(5)	0.0240(6)	0.0324(7)	0.0172(5)	0.0125(5)	0.0092(5)
O17	0.0215(6)	0.0161(6)	0.0434(8)	0.0127(5)	0.0181(5)	0.0119(5)
O18	0.0206(6)	0.0164(6)	0.0443(8)	0.0146(5)	0.0161(5)	0.0112(5)
C21	0.0133(6)	0.0150(6)	0.0139(6)	0.0032(5)	0.0034(5)	0.0054(5)
C22	0.0157(6)	0.0179(7)	0.0171(6)	0.0038(5)	0.0061(5)	0.0083(5)
C23	0.0139(6)	0.0197(7)	0.0163(6)	0.0024(5)	0.0056(5)	0.0056(5)
C24	0.0185(7)	0.0185(7)	0.0166(6)	0.0054(5)	0.0071(5)	0.0053(6)
C25	0.0176(7)	0.0161(7)	0.0164(6)	0.0055(5)	0.0057(5)	0.0052(5)
C26	0.0216(8)	0.0282(9)	0.0204(7)	0.0044(6)	0.0116(6)	0.0113(7)
C27	0.0329(9)	0.0208(8)	0.0257(8)	0.0119(6)	0.0129(7)	0.0139(7)
N21	0.0151(6)	0.0150(6)	0.0152(5)	0.0043(5)	0.0064(4)	0.0064(5)
N22	0.0213(6)	0.0190(6)	0.0188(6)	0.0084(5)	0.0095(5)	0.0114(5)
C31	0.0163(6)	0.0166(7)	0.0176(6)	0.0076(5)	0.0074(5)	0.0068(5)
C33	0.0126(6)	0.0150(6)	0.0179(6)	0.0066(5)	0.0039(5)	0.0046(5)
C34	0.0153(6)	0.0152(7)	0.0232(7)	0.0062(6)	0.0050(5)	0.0070(5)
C35	0.0131(6)	0.0186(7)	0.0192(7)	0.0018(5)	0.0050(5)	0.0059(5)
C36	0.0186(7)	0.0194(7)	0.0180(7)	0.0060(6)	0.0098(5)	0.0075(6)
C37	0.0207(8)	0.0274(9)	0.0281(8)	0.0042(7)	0.0122(6)	0.0126(7)
C38	0.0222(7)	0.0225(8)	0.0242(8)	0.0140(6)	0.0095(6)	0.0083(6)
N31	0.0145(5)	0.0144(6)	0.0161(5)	0.0057(5)	0.0070(4)	0.0066(4)
N32	0.0319(8)	0.0216(7)	0.0279(7)	0.0145(6)	0.0176(6)	0.0166(6)
O1	0.0344(7)	0.0183(6)	0.0265(6)	0.0113(5)	0.0093(5)	0.0114(5)
O2	0.0520(11)	0.0563(12)	0.0387(10)	0.0182(9)	0.0190(8)	0.0174(10)
O3	0.0474(11)	0.0415(10)	0.0490(11)	0.0225(9)	0.0138(9)	0.0064(8)
O4	0.0237(6)	0.0287(7)	0.0373(8)	0.0199(6)	0.0065(6)	0.0085(5)
O5	0.0413(9)	0.0520(11)	0.0403(9)	0.0243(8)	0.0133(7)	0.0218(8)

Annexes III : Autres données cristallographiques de $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3)

Tableau XXXII : Paramètres atomiques du composé $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ (Cu-3).

Atom	X	Y	Z	U[Å ²]
Cu1	0	1	1/2	0.0257(2)
O1	0.2435(4)	0.8189(3)	0.57298(17)	0.0273(6)
O2	-0.2394(4)	0.9991(3)	0.65623(16)	0.0242(6)
O3	0.2768(4)	0.6822(3)	0.75118(17)	0.0292(6)
O4	-0.2432(4)	0.8748(3)	0.84001(18)	0.0369(7)
O5	-0.2466(4)	1.5003(3)	0.65912(18)	0.0319(7)
N1	0.2264(5)	1.2820(4)	0.5757(2)	0.0295(8)
N2	0.2629(5)	1.1907(3)	0.7718(2)	0.0245(7)
C1	0.1550(5)	0.7867(4)	0.6844(2)	0.0196(8)
C2	-0.1347(5)	0.8920(4)	0.7359(2)	0.0204(8)
C3	0.1294(5)	1.2921(4)	0.6945(2)	0.0202(8)
C4	-0.1247(5)	1.4003(4)	0.7423(2)	0.0216(8)
C5	-0.2197(6)	1.3996(4)	0.8633(3)	0.0286(9)
C6	-0.0685(6)	1.2914(4)	0.9397(3)	0.0328(9)
C7	0.1716(6)	1.1884(4)	0.8922(3)	0.0304(9)
H1	0.391(8)	1.239(5)	0.550(3)	0.033(9)
H2	0.149(7)	1.367(5)	0.534(3)	0.031(9)
H3	-0.415(8)	1.563(5)	0.694(3)	0.056(11)
H4	-0.391(7)	1.475(5)	0.895(3)	0.035(9)
H5	-0.127(7)	1.291(5)	1.0180(17)	0.040(9)
H6	0.280(7)	1.115(4)	0.932(3)	0.030(8)
H7	0.417(8)	1.132(5)	0.740(3)	0.036(9)

Tableau XXXIII: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $(C_5H_7N_2O)_2[Cu(C_2O_4)_2]$
(Cu-3)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.0166(3)	0.0333(3)	0.0221(3)	0.0031(2)	-0.0037(2)	0.0080(2)
O1	0.0166(9)	0.0378(11)	0.0222(10)	0.0027(8)	-0.0019(8)	0.0059(8)
O2	0.0160(9)	0.0312(10)	0.0224(10)	0.0025(8)	-0.0048(7)	0.0044(8)
O3	0.0198(10)	0.0358(11)	0.0274(11)	0.0052(9)	-0.0061(8)	0.0067(8)
O4	0.0289(11)	0.0519(14)	0.0228(11)	0.0017(9)	-0.0016(9)	0.0072(10)
O5	0.0224(11)	0.0403(12)	0.0251(11)	0.0042(9)	-0.0037(8)	0.0129(9)
N1	0.0163(12)	0.0372(15)	0.0272(13)	0.0023(11)	0.0006(10)	0.0094(11)
N2	0.0153(11)	0.0267(12)	0.0294(13)	-0.0006(10)	-0.0055(10)	0.0037(10)
C1	0.0133(12)	0.0206(13)	0.0251(14)	-0.0017(10)	-0.0064(10)	0.0005(10)
C2	0.0160(13)	0.0229(13)	0.0224(14)	-0.0041(10)	-0.0043(10)	-0.0016(10)
C3	0.0140(12)	0.0220(13)	0.0246(14)	-0.0007(10)	-0.0051(10)	-0.0019(10)
C4	0.0154(12)	0.0230(13)	0.0253(14)	-0.0005(11)	-0.0053(10)	0.0009(10)
C5	0.0221(14)	0.0325(16)	0.0261(15)	-0.0023(12)	-0.0012(12)	0.0053(12)
C6	0.0355(17)	0.0388(17)	0.0225(15)	0.0006(13)	-0.0063(13)	-0.0017(14)
C7	0.0294(16)	0.0349(17)	0.0278(16)	0.0045(13)	-0.0141(13)	0.0004(13)

Annexes IV : Autres données cristallographiques de C₁₃H₁₆N₂[Cu(C₂O₄)₂] (Cu-4)

Tableau XXXIV : Paramètres atomiques pour le composé C₁₃H₁₆N₂[Cu(C₂O₄)₂] (Cu-4).

Atom	X	Y	Z	U[Å ²]
Cu1	0.70404(3)	0.83698(2)	0.54503(5)	0.0308(1)
O1	0.59459(18)	0.90404(9)	0.4351(3)	0.0345(7)
O2	0.61754(18)	1.00194(9)	0.3848(3)	0.0366(7)
O3	0.86448(19)	0.99477(9)	0.5945(3)	0.0405(7)
O4	0.83169(18)	0.89760(9)	0.6400(3)	0.0346(7)
O5	0.57992(18)	0.77393(9)	0.4546(3)	0.0361(7)
O6	0.5710(2)	0.67386(10)	0.4630(3)	0.0496(8)
O7	0.7888(2)	0.67733(9)	0.7530(3)	0.0383(7)
O8	0.80423(19)	0.77471(9)	0.6933(3)	0.0369(7)
C1	0.6571(3)	0.95320(13)	0.4539(4)	0.0262(9)
C2	0.7974(3)	0.94966(13)	0.5735(4)	0.0261(9)
C3	0.6222(3)	0.72228(13)	0.5146(4)	0.0329(10)
C4	0.7501(3)	0.72361(13)	0.6678(4)	0.0300(9)
N1	0.6955(2)	0.56668(11)	0.5223(3)	0.0300(8)
N2	0.7466(2)	0.10842(11)	0.4299(3)	0.0323(8)
C5	0.8143(3)	0.55395(13)	0.6191(4)	0.0321(9)
C6	0.8682(3)	0.49933(13)	0.6040(4)	0.0296(9)
C7	0.8012(3)	0.45559(13)	0.4862(4)	0.0264(9)
C8	0.8687(3)	0.39870(12)	0.4583(4)	0.0320(9)
C9	0.7928(3)	0.34011(13)	0.4456(4)	0.0317(9)
C10	0.8853(3)	0.28769(12)	0.4459(4)	0.0312(9)
C11	0.8320(3)	0.22530(13)	0.4368(4)	0.0265(8)
C12	0.9170(3)	0.17688(13)	0.4468(4)	0.0301(9)
C13	0.8737(3)	0.11933(13)	0.4439(4)	0.0331(10)
C14	0.6621(3)	0.15320(14)	0.4161(5)	0.0377(10)
C15	0.7015(3)	0.21210(13)	0.4193(4)	0.0345(10)
C16	0.6262(3)	0.52578(14)	0.4113(4)	0.0353(10)
C17	0.6758(3)	0.46988(13)	0.3917(4)	0.0334(10)
H1	0.93140	0.08750	0.45160	0.0400
H2	0.57490	0.14450	0.40410	0.0450
H3	0.95360	0.29070	0.55780	0.0370
H4	0.89970	0.40280	0.34500	0.0380
H5	0.94430	0.39490	0.55990	0.0380
H6	0.86080	0.58280	0.69800	0.0390
H7	0.54300	0.53530	0.34600	0.0420
H8	0.62560	0.44150	0.31520	0.0400
H9	0.95100	0.49110	0.67340	0.0360
H10	0.75230	0.33670	0.55060	0.0380
H11	0.72540	0.33950	0.33250	0.0380
H12	0.92540	0.29290	0.34120	0.0370
H13	1.00460	0.18410	0.45560	0.0360
H14	0.64130	0.24300	0.40990	0.0410
H15	0.653(3)	0.6057(10)	0.525(4)	0.046(9)
H16	0.714(4)	0.0690(11)	0.429(6)	0.083(14)

Tableau XXXV: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $C_{13}H_{16}N_2[Cu(C_2O_4)_2]$
(Cu-4)

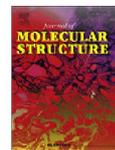
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.0232(2)	0.0208(2)	0.0447(2)	0.0005(2)	-0.0004(2)	0.0013(2)
O1	0.0207(10)	0.0224(11)	0.0553(14)	0.0009(9)	-0.0019(9)	-0.0005(8)
O2	0.0269(10)	0.0253(12)	0.0505(13)	0.0060(9)	-0.0061(9)	0.0020(9)
O3	0.0297(11)	0.0312(12)	0.0518(14)	0.0036(10)	-0.0094(10)	-0.0077(10)
O4	0.0251(10)	0.0263(12)	0.0454(13)	0.0006(9)	-0.0070(9)	0.0026(9)
O5	0.0262(10)	0.0252(12)	0.0525(13)	0.0053(10)	-0.0002(10)	0.0012(9)
O6	0.0394(13)	0.0269(13)	0.0704(17)	0.0014(11)	-0.0133(12)	-0.0046(10)
O7	0.0434(13)	0.0266(12)	0.0409(12)	0.0046(9)	0.0009(10)	0.0056(10)
O8	0.0324(11)	0.0239(12)	0.0473(13)	0.0024(9)	-0.0058(10)	-0.0005(9)
C1	0.0218(14)	0.0257(16)	0.0306(15)	-0.0025(12)	0.0049(12)	0.0005(12)
C2	0.0231(14)	0.0264(16)	0.0273(15)	-0.0029(12)	0.0025(12)	0.0015(12)
C3	0.0253(15)	0.0277(17)	0.0444(18)	0.0013(14)	0.0054(13)	-0.0012(13)
C4	0.0291(15)	0.0284(17)	0.0320(16)	-0.0003(13)	0.0060(13)	0.0021(13)
N1	0.0276(13)	0.0252(13)	0.0365(14)	0.0036(11)	0.0055(11)	0.0024(11)
N2	0.0332(14)	0.0245(14)	0.0373(15)	-0.0002(11)	0.0039(11)	-0.0039(11)
C5	0.0308(16)	0.0317(17)	0.0312(16)	-0.0046(13)	0.0015(13)	-0.0042(13)
C6	0.0230(14)	0.0307(17)	0.0311(16)	-0.0011(12)	-0.0022(12)	-0.0012(12)
C7	0.0281(15)	0.0244(15)	0.0260(15)	0.0024(11)	0.0046(12)	-0.0027(12)
C8	0.0321(16)	0.0249(16)	0.0390(17)	-0.0022(13)	0.0079(13)	-0.0016(13)
C9	0.0327(15)	0.0266(16)	0.0349(16)	-0.0021(13)	0.0060(13)	-0.0034(13)
C10	0.0293(15)	0.0253(16)	0.0387(17)	-0.0020(13)	0.0073(13)	-0.0035(12)
C11	0.0265(14)	0.0287(16)	0.0239(14)	-0.0020(11)	0.0048(12)	-0.0022(12)
C12	0.0222(14)	0.0290(17)	0.0373(17)	-0.0008(12)	0.0032(12)	-0.0001(12)
C13	0.0300(16)	0.0295(17)	0.0381(17)	0.0019(13)	0.0041(13)	0.0048(13)
C14	0.0244(15)	0.0344(19)	0.054(2)	-0.0003(14)	0.0082(14)	-0.0029(13)
C15	0.0242(14)	0.0264(16)	0.053(2)	-0.0009(14)	0.0090(14)	0.0028(13)
C16	0.0248(15)	0.0398(19)	0.0367(17)	0.0036(14)	-0.0028(13)	0.0006(13)
C17	0.0295(16)	0.0320(17)	0.0345(17)	-0.0042(13)	-0.0015(13)	-0.0079(13)

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



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

Synthesis, structures, thermal and magnetic properties of two bis(oxalato)cuprate(II) hybrid salts containing pyridinium derivative cations



Cyrielle L.F. Dazem^a, Bridget N. Ndosiri^a, Emmanuel N. Nfor^b, Roberto Köferstein^c, Pritam Shankhari^d, Boniface P.T. Fokwa^{d,*}, Justin Nenwa^{a,*}

^a Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b Chemistry Department, University of Buea, P.O. Box 63, Buea, Cameroon

^c Institute of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Strasse 2, 06120, Halle, Germany

^d Chemistry Department, University of California Riverside, 501 Big Springs Rd, Riverside, CA, 92521, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2019

Received in revised form

8 November 2019

Accepted 9 November 2019

Available online 12 November 2019

Keywords:

Hybrid salts

Bis(oxalato)cuprate(II) complexes

Copper(II) chains

Magnetic properties

ABSTRACT

Two bis(oxalato)cuprate(II) hybrid salts, $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) and $(C_7H_{11}N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**2**) ($C_5H_7N_2 = 3$ -aminopyridinium; $C_7H_{11}N_2 = 2$ -amino-4,6-dimethylpyridinium) have been synthesized and characterized by elemental and TGA-DSC analyses, IR and UV-Vis, single-crystal X-ray diffraction and magnetic susceptibility measurements. The polymeric anionic motifs in the two salts are significantly different. In **1**, stacking of $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ units through axial Cu...O contacts (2.890 Å) yields straight Cu(II) chains, with a prolate CuO6 octahedron around Cu(II) ions, formed by two cis-chelated oxalate anions and two axial O-atoms of neighboring $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ units. By contrast, in **2**, stacking of $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ units occurs via bis-bidentate oxalate groups, yielding zigzag Cu(II) chains with a distorted CuO6 coordination sphere. Thermal studies confirmed the presence of solvent water molecules in both salts. Magnetic studies revealed weak antiferromagnetic and weak ferromagnetic interactions between Cu(II) ions in **1** and **2**, respectively.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic-inorganic hybrid salts represent undeniably an important class of advanced materials that have attracted widespread attention within the field of crystal engineering [1–3]. They are composed of cationic organic and anionic inorganic building units. As a result of structural integration of organic cations and inorganic counterparts, these materials find wide applications in molecular electronic and spintronic [4], peculiar magnetic [5,6], optical [7,8], metallic conductivity [9] and catalytic properties [10]. Moreover, these materials may be used as model compounds for ferroelectric and ferroelastic applications [11,12]. In such salts, self-assembly processes are governed not only by intrinsic features of each ionic component, but also by non-covalent interactions including hydrogen bonds, ionic interactions, π - π and/or van der

Waals interactions [13,14].

Hybrid salts involving bis(oxalato)cuprate(II) complex anions, $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, and organic entities as counter cations have attracted great interest in recent years due to their rich physical properties as well as their fascinating structural architectures and topologies [15–18].

Although several salts of general formula $A_x[Cu^II(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ (A^+ = aromatic iminium cation, $0 \leq x \leq 5$) have been explored to date, the predictability and consistent formation of their networks is still in its infancy, given that bis(oxalato)cuprate(II) entities are versatile building blocks [19,20]. In most cases, the network topologies are influenced by the organic counter-cations, metal coordination spheres, pH values, guest molecules and crystallization solvents [19–21]. This flexibility of the structural topology in (organic cation)-oxalato)cuprate(II) compounds bears testimony to the renewed interest in their coordination chemistry studies.

In line with our ongoing research program, we recently reported two copper(II) hybrid salts, viz. bis(guanidinium) bis(oxalato)cuprate(II), $(CN_3H_6)_2[Cu(C_2O_4)_2]$ and bis(2-aminopyridinium) bis(oxalato)cuprate(II) trihydrate, $(C_5H_7N_2)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ with

* Corresponding author.

** Corresponding author.

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

straight and zigzag chain alignments of Cu(II) centers [22]. As a result of these findings that further confirms the structural flexibility of $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ anions, we have investigated other members of this family of hybrid salts with the view of not only producing new materials, but also to unravel the subtle structural and magnetic features that characterize these solids. In the present work, we report on two novel bis(oxalato)cuprate(II) hybrid salts, namely $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2 = 3\text{-aminopyridinium}$ and $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2 = 2\text{-amino-4,6-dimethylpyridinium}$) in which the oxalate ligand exhibits different coordination modes, leading to weak antiferromagnetic and weak ferromagnetic interactions in **1** and **2**, respectively.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

All the chemicals were purchased from commercial sources and used without further purification. 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 as described in the literature [23]. X-ray powder diffraction for bulk samples was carried out using a Stadi MP X-ray powder diffractometer. The parallel beam mode was used to collect the data ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Elemental analyses (C, H and N) were performed using a Perkin–Elmer 240C analyzer. IR spectra ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) were recorded using an Alpha-P Bruker FT–IR spectrometer with KBr used as medium. UV/Vis spectra were performed with a PerkinElmer Lambda 900 spectrophotometer, in water, in the range $350\text{--}900 \text{ nm}$ ($c = 5.57 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyzer. The powdered sample (20 mg) was heated from 25 to $700 \text{ }^\circ\text{C}$ with a rate of $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ in flowing air. A Quantum Design PPMS-5XL SQUID magnetometer was used to collect magnetic susceptibility data of **1** and **2**. The measurements were done at 0.3 T down to 3 K on polycrystalline samples. Diamagnetic corrections were made with Pascal's constants for all the constituent atoms as well as the contributions of samples holder [24].

2.2. Syntheses of **1** and **2**

2.2.1. Synthesis of **1**

A freshly prepared salt $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (311 mg, 1 mmol) was added in small portions successively to a stirred aqueous solution (50 mL) of oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (126 mg, 1 mmol) and 3-aminopyridine (188 mg, 2 mmol). The mixture was stirred for 1 h at room temperature before filtration. Green prismatic single crystals suitable for X-ray diffraction were isolated from the filtrate after three weeks. Yield: 405 mg (0.87 mmol, 87%) 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 **1**: C, 36.09; H, 3.89; N, 12.03. Found (%): C, 36.00; H, 3.93; N, 12.09. IR data (cm^{-1}): 3460 (m), 3215 (m), 1709 (s), 1669 (s), 1637 (s), 1397 (s), 1266 (s), 789 (s), 533 (m), 484 (m). UV–Vis (H_2O solution, nm): 712.

2.2.2. Synthesis of **2**

The copper(II) salt **2** was prepared following the above procedure by using 2-amino-4,6-dimethylpyridine (244 mg, 2 mmol) instead of 3-aminopyridine. Green-needle single crystals suitable for X-ray diffraction were collected after three weeks. Yield: 490 mg (0.85 mmol, 85%) 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 **2**: C, 37.53; H, 5.60; N, 9.73. Found (%): C, 37.82; H, 5.63; N, 10.06. IR data (cm^{-1}): 3318 (m), 3157 (m), 1666 (m), 1601 (s), 1419 (m), 1279 (m), 790 (m), 491 (m). UV–Vis (H_2O solution, nm): 707.

2.3. Crystal structure determination

Single-crystal X-ray diffraction intensity data for **1** and **2** were collected on a Bruker APEX II CCD diffractometer using graphite-monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at 100(2) K. The X-ray intensities were corrected for absorption using a semi-empirical procedure [25]. Both structures were solved by direct methods and refined on F^2 by full-matrix least-square techniques using SHELX-2014 program package [26]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The positions of hydrogen atoms were added in idealized geometrical positions for the organic cations except for 2 CH_3 groups (C26 and C27) in **2** which were located from the difference Fourier map to assign appropriate orientation. The positions of hydrogen atoms from the water molecules were assigned from the electronic density map generated by Fourier difference and they were refined freely. In **2**, some water molecules show disorder (not accounted for in our refinement) leading to the slightly high peaks (ca. 1.5 e/\AA^3) in the difference Fourier map. The DIAMOND program [27] was used to deal with the processed crystallographic data and artwork representations. Details of the crystallographic data and structure refinement parameters for **1** and **2** are summarized in Table 1 and selected bond lengths and angles in Table 2.

3. Results and discussion

3.1. Formulation of **1** and **2**

Reaction of oxalic acid, 3-aminopyridine and $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in water at room temperature yielded $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) which was isolated as green prismatic crystals. Under the same experimental conditions and using 2-amino-4,6-dimethylpyridine in lieu of 3-aminopyridine, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) was isolated as green needle-like crystals. Bulk samples of the described compounds were each studied by means of X-ray powder diffraction analysis (Fig. S1). The experimental powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of polycrystalline samples of **1** and **2** reveal a slight difference with those simulated from the single-crystal X-ray diffraction data, indicating that phase impurities can be negligible in the bulk materials. In addition, the elemental analysis results were in agreement with the chemical formulations of **1** and **2**, with the synthetic procedures shown in Scheme 1. Formation of these salts can be understood in terms of the combination of two chemical processes which are, protonation of the imine groups of the pyridine derivatives (DerPy) by oxalic acid, producing iminium cations (DerPy-H^+) and, exchange of the ammonium cations of the precursor $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with the iminium ones.

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

The hybrid salts $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) crystallize in the monoclinic system with space group $P2_1/c$ and triclinic system with space group $P\bar{1}$, respectively. The crystal structure details of **1** and **2** are depicted in Fig. 1, with each metal atom in a six-coordinate environment.

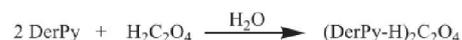
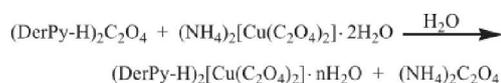
The crystal structure of **1** (Fig. 1a) consists of one bis(oxalato)cuprate(II) complex, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, two 3-aminopyridinium cations, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)^+$, and two lattice water molecules. The Cu(II) ion is located at the inversion center and is bonded to four oxygen atoms (O11, O12, O11', O12') from two oxalate(2-) ligands (average Cu–O length: 1.932 \AA) in the equatorial plane and weakly interacts with two axial O-atoms of neighboring $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ units to build a prolate CuO_6 octahedron, with regular axial Cu–O contacts of

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

Compound	1	2
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₈ CuN ₄ O ₁₀	C ₁₈ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₃
Formula weight	465.86	576.02
T (K)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P-1
<i>Unit Cell parameters</i>		
a (Å)	3.6658(10)	9.5727(3)
b (Å)	21.3317(7)	10.9847(4)
c (Å)	11.2592(4)	13.6468(5)
α (°)	90	108.0960(10)
β (°)	90.165(10)	96.2090(10)
γ (°)	90	107.8150(10)
V (Å ³)	880.44(5)	1265.46(8)
Z	2	2
μ (mm ⁻¹)	1.307	0.934
F(0 0 0)	478	602
Crystal size (mm)	0.18 × 0.30 × 0.30	0.09 × 0.10 × 0.17
θ range for data collection (°)	2.045–31.456	1.611–31.476
Index ranges	–5 < h < 5, –24 < k < 30, –15 < l < 16	–9 < h < 14, –15 < k < 15, –20 < l < 19
Total reflections	2900	8184
Unique reflections (R_{int})	2691(0.0171)	7311(0.0190)
Refinement method	full-matrix least squares on F^2	full-matrix least squares on F^2
Data/restraints/parameters	2900/0/133	8184/21/390
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.114	1.106
R factor [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0284$, $wR_2 = 0.0671$	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.1233$
R factor (all data)	$R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0680$	$R_1 = 0.0446$, $wR_2 = 0.1261$
Max and min residual electron density (e/Å ³)	0.605 and –0.323	1.512 and –0.957

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

Compound			
Compound 1	Cu1–O11	1.9251(9)	O11–Cu1–O11_01 ⁱ
	Cu1–O11_01 ⁱ	1.9251(9)	O11–Cu1–O12_01 ⁱ
	Cu1–O12	1.9379(9)	O12–Cu1–O12_01 ⁱ
	Cu1–O12_01 ⁱ	1.9379(9)	O12–Cu1–O11_01 ⁱ
	C11–C12	1.5525(18)	O11–Cu1–O12
	Cu...O12	2.8900(1)	O11_01 ⁱ –Cu1–O12_01 ⁱ
	C11_01 ⁱ –C12_01 ⁱ	1.5525(18)	
Compound 2	Cu1–O11	1.9804(11)	O16–Cu1–O15
	Cu1–O14	1.9540(11)	O18–Cu1–O17
	Cu1–O15	2.3292(12)	O14–Cu1–O11
	Cu1–O16_01 ⁱ	2.0043(12)	O11–Cu1–O16
	Cu1–O17	2.3183(13)	O15–Cu1–O17
	Cu1–O18	1.9726(12)	O14–Cu1–O18
	C13–C14	1.5544(19)	
	C11–C11_01 ⁱ	1.5610(3)	
	C12–C12_01 ⁱ	1.5650(4)	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i) -x, 1-y, 1-z for **1** and (i) 1-x, 1-y, -z for **2**.1st step: Protonation of imine group of the pyridine derivatives2nd step: Exchange of NH₄⁺ with DerPy-H⁺**Scheme 1.** Two-step synthesis of salts **1** and **2**.2.890 Å. The basal CuO₄ plane is planar due to symmetry restriction, and the O–Cu–O bite angle within the plane is 85.790(1)°, a value

which is similar to those found in previously reported compounds [20,28,29].

The asymmetric unit of **2** (Fig. 1b) consists of a central copper(II) ion, two halves of bis-bidentate oxalate anion, one bidentate oxalate anion, two 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations and five lattice water molecules. The Cu(II) center experiences a pseudo-octahedral coordination geometry by three chelating oxalate(2-) ions with the well-established helical orientation within the complex anion. As in **1**, each Cu(II) ion has four nearest neighbors at short distances Cu1–O11, Cu1–O14, Cu1–O16 and Cu1–O18 (≤ 2 Å), defining the highest singly occupied molecular orbital (SOMO), and two other oxygen atoms (O15, O17) at longer distances (2.3 Å) but much shorter than in **1**. The coordination sphere in **2** can be described as a distorted CuO₆ octahedron. Moreover, with the value obtained for the O15–Cu1–O17 bond angle (157°) being quite distant from 180°, the CuO₆ octahedron in **2** is not only axially

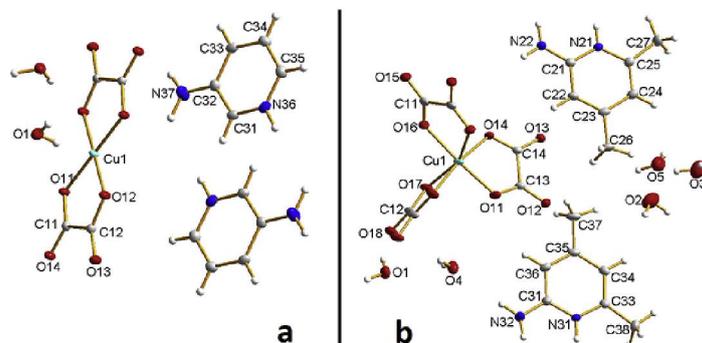


Fig. 1. Constitutive entities of **1** (a) and **2** (b) with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

elongated, it is also axially bent [30]. In **2**, there are two kinds of oxalates: two bridging (the ones with C11–C11 and C12–C12 bonds) and one pendant (with C13–C14 bond). The bonding of Cu(II) ion to the pendant oxalate is realized through two short Cu–O bonds (Cu–O11, Cu–O14), whereas the bonding of the Cu(II) ion to the bridging oxalates is built from a short and a long Cu–O bonds. The long bonds Cu–O17 (in oxalate with C12) and Cu–O15 (in oxalate with C11) are related by an inversion center at the half of the C–C bond of the bridging oxalates. The structure of **2** has a noteworthy aspect: to the best of our knowledge, no example of pyridinium salts in which the copper(II) ion is surrounded by three coordinated oxalate(2-) groups has been reported hitherto. Of all the 73 hits found in CSD in which the coordination sphere of Cu sites is comparable to the present case, the organic cations compensating the charge of the anionic building block were rather ammonium cations [31,32].

The supramolecular anionic entities in **1** and **2** are illustrated in Fig. 2. In **1**, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ entities are polymerized through crystallographic symmetry-related O12 atoms, forming straight Cu(II) chains with regular spacing of $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 3.666(1)$ Å, in accordance with the $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distances [3.697(7) and 3.582(5) Å] for analogous salts [20,22]. By contrast, in **2**, adjacent $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ entities are bridged by oxalate anions in a bis-bidentate mode to form zigzag chain alignments of Cu(II) centers in which the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ units are alternatively lambda and delta symmetry, ending up in a non-

chiral structure, the average $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distance being 5.585 Å.

The crystal structures of **1** and **2** are stabilized by multiple intermolecular hydrogen bonds (Fig. 3) between crystallization water molecules, cations and anions with the O–H \cdots O and N–H \cdots O distances in the ranges of 2.80(1)–3.05(1) Å and 2.79(2)–2.99(2) Å, respectively. Relevant hydrogen bond lengths and angles for **1** and **2** are presented in Table 3.

3.3. IR and UV–Vis spectra of **1** and **2**

3.3.1. IR spectra

The IR spectrum of **1** exhibits two broad and weak absorption bands at 3551 and 3460 cm^{-1} corresponding to $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$ of the 3-aminopyridinium ion, at 3319 and 3215 cm^{-1} corresponding to $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ of the water molecules. Complex **2** shows broad and weak absorption bands at 3318 and 3157 cm^{-1} attributable to $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$ of the 2-amino-4,6-dimethylpyridinium ion and to $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ of the water molecules respectively [33]. In this last complex, a strong and sharp band at 1600 cm^{-1} corresponds to $\delta_{(\text{N}-\text{H})}$ vibration [34]. No strong and sharp absorption band around 1611 cm^{-1} assigned to the C=N vibrations of pyridine ring of 3-aminopyridinium and 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations was observed, thus suggesting that the pyridine group has been protonated [35].

The strong absorption bands at 1709, 1669, 1637 cm^{-1} for **1** and the one at 1666 cm^{-1} for **2** can be attributed to the $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$

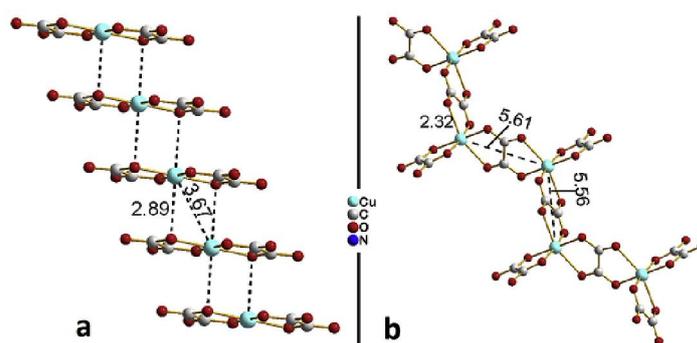


Fig. 2. Straight (a) and zigzag (b) chains of Cu(II) centers in **1** and **2**, respectively.

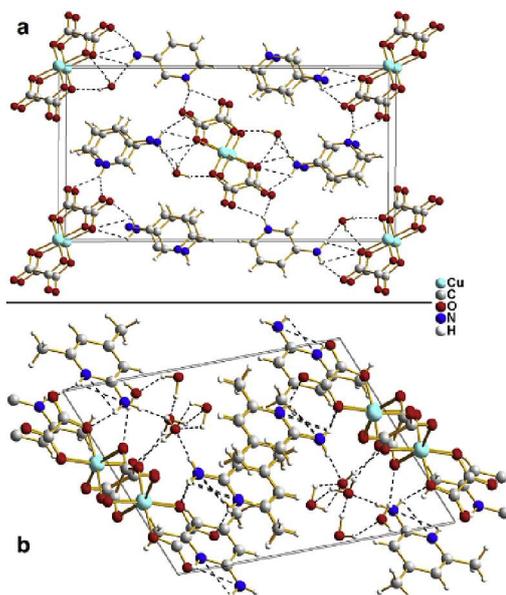


Fig. 3. Packing diagrams of **1** (a) and **2** (b) showing O–H...O and N–H...O hydrogen bonds (dashed lines).

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

D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	<(DHA)
<i>(C₇H₇N₂)₂[Cu(C₂O₄)₂]·2H₂O (1)</i>				
N36–H36–O13	0.94	2.25	2.924(16)	129
N36–H36–O14	0.94	1.96	2.801(15)	149
N37–H37A–O1	0.94	2.03	2.966(18)	175
N37–H37B–O14	0.85	2.27	3.047(17)	153
O1–H1A–O12	0.89	2.02	2.885(14)	165
O1–H1B–O11	0.82	2.24	2.984(15)	152
<i>(C₇H₁₁N₂)₂[CuC₂O₄]·5H₂O (2)</i>				
N21–H26–O12 ⁱ	0.88(1)	1.93(2)	2.794(18)	169
N22–H29B–O4	0.90(1)	2.13(1)	2.998(2)	167
N22–H29A–O11 ⁱ	0.90(2)	2.04(2)	2.911(19)	164
O1–H1A–O12	0.79(2)	2.06(2)	2.846(18)	173
O3–H3A–O2	0.85(2)	2.28(2)	2.862(3)	126
O4–H4B–O16	0.79(2)	2.00(2)	2.792(2)	175

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms (D, donor; A, acceptor): (i) = 1 + x, y, z for **2**.

stretching vibrations [34,36]. The bands at 1396 cm⁻¹ observed for **1** and at 1419 cm⁻¹ observed for **2** are due to $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) + \nu_{\text{C}=\text{C}}$ stretching vibrations. The bands appearing at 1265 and 789 cm⁻¹ in **1**, and at 1279 and 791 cm⁻¹ in **2** can be assigned to $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) + \delta_{\text{C}=\text{O}}$ vibrations [34,36]. The strong bands at 533 cm⁻¹ and 485 cm⁻¹ in **1** and at 491 cm⁻¹ in **2** can be assigned to $\nu_{\text{Cu}=\text{O}}$ vibration [36].

3.3.2. UV–vis spectra

The visible spectra of Cu(II) complexes **1** and **2** were recorded in distilled water. Each of these complexes revealed a broad peak around 712 nm (14044 cm⁻¹) for **1** and 707 nm (14144 cm⁻¹) for **2**. These bands can be assigned to ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ transition [37], which is consistent with an octahedral geometry around the central Cu²⁺

ion in both hybrid salts [38]. This assignment is in agreement with the X-ray structural results.

3.4. Thermal analyses of **1** and **2**

Results of the thermal analyses (TGA and DSC) of powder samples **1** and **2** are depicted in Fig. 4. Both compounds show two main decomposition steps. The first step is associated with endothermic effect and the second one with exothermic effect. For **1**, the TGA curve (Fig. 4 a) shows a first mass loss of 3.8% (calcd. 3.9%) in the range 50–100 °C, due to the release of one lattice water molecule. Above 230 °C, the second mass loss of 35.8% (calcd. 36.1%) occurs, which corresponds to the decomposition of the framework and formation of a residue. For **2**, the TGA curve (Fig. 4 b) shows a first mass loss of 9.1% (calcd. 9.4%) between 50 and 100 °C, corresponding to the release of three lattice water molecules. As in **1**, above 230 °C, a second mass loss of 41.9% (calcd. 42.1%) takes place and the decomposition of the framework is completed, leading to another residue. The measured PXRD patterns of both residues appeared to be very similar to the reported PXRD pattern of CuO (Fig. S2).

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

Magnetic measurements of **1** and **2** were carried out at 0.3 T from room temperature down to 3 K. As illustrated in Fig. 5, **1** and **2** have different magnetic behaviors, as can be expected if structure-

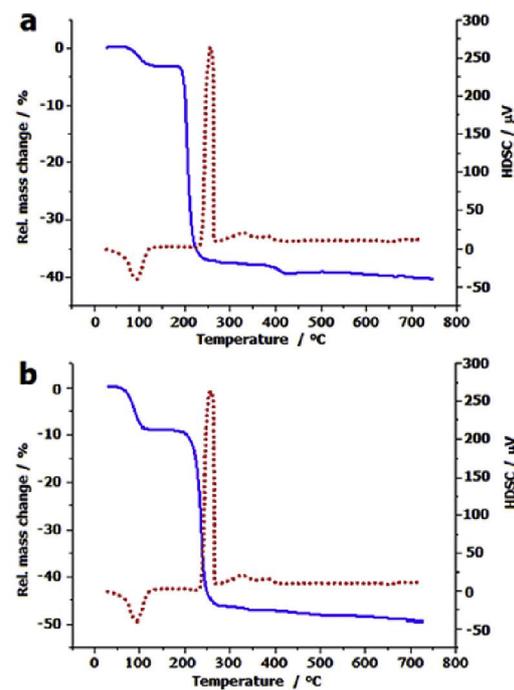


Fig. 4. TGA (blue) and DSC (red) diagrams for **1** (a) and **2** (b).

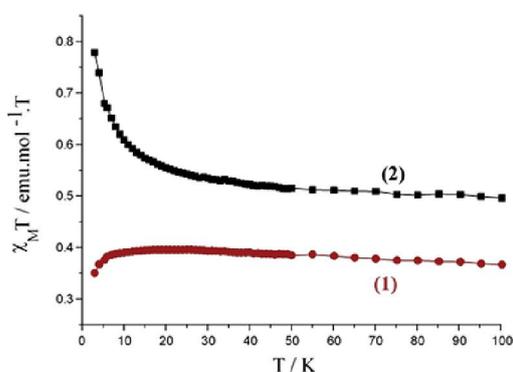


Fig. 5. Temperature-dependent magnetic behavior of **1** (red) and **2** (black).

activity relationships are considered, i.e. the different chains built by the magnetic centers will affect the magnetic properties as demonstrated for many other complexes in recent years [22,39–42]. The $\chi_M T$ vs T plot is commonly used to probe the magnetic interactions between paramagnetic centers: If the $\chi_M T$ values decrease with decreasing temperature, this indicates an antiferromagnetic interaction, while an increase of the $\chi_M T$ values with a decrease in temperature leads to a ferromagnetic interaction [42]. Furthermore, Oshio and Nagashima [42] demonstrated through theoretical calculations on 1D chains of copper(II) complexes using the Heisenberg linear chain model, that the weak antiferromagnetic interaction in the chain is due to the long axial Cu–O bond length (ca. 2.54 Å), which causes a small induction of the spin on the d_{z^2} orbital of the nearby complex. Likewise, they argued that a shorter axial Cu–O bond length (ca. 2.31 Å) would lead to stronger interactions because the orthogonality between the d_{z^2} orbital of the spin induced on the oxalate and the $d_{x^2-y^2}$ orbital of the primary spin is responsible for the ferromagnetic interaction. However, when the orthogonality of the two orbitals is

not strictly kept this causes a weak ferromagnetic interaction.

For **1**, the room temperature $\chi_M T$ value is 0.37 emu.mol⁻¹.K, which perfectly matches the calculated value of one isolated Cu²⁺ ion (0.37 emu.mol⁻¹.K, $S = 1/2$), in accordance with the structural description of well separated mononuclear complexes (not a dinuclear complex) that weakly interact with each other. Upon cooling, the $\chi_M T$ value increases very slowly up to a maximum value of 0.39 emu.mol⁻¹.K at around 7 K and drops sharply to 0.35 emu.mol⁻¹.K at 3 K, revealing therefore the occurrence of weak antiferromagnetic interactions between the Cu(II) ions at low temperatures, as observed in many other complexes containing straight chain alignments of Cu centers [22,42]. According to the above description for the occurrence of weak antiferromagnetic interactions in straight Cu(II) chains, a long axial Cu–O bond length is necessary, and indeed it is realized at an even longer Cu–O distance of 2.89 Å in **1** (Fig. 2a).

At room temperature, the $\chi_M T$ value of **2** is about 0.50 emu.mol⁻¹.K, a value which is higher than the expected 0.37 emu.mol⁻¹.K value mentioned above, but far less than the expected value for a dinuclear complex. Upon lowering the temperature, $\chi_M T$ gradually increases from 0.50 emu.mol⁻¹.K at 100 K to 0.54 emu.mol⁻¹.K at around 20 K, and then abruptly increases to reach the value 0.78 emu.mol⁻¹.K at 3 K. This temperature-dependent behavior indicates the occurrence of weak ferromagnetic interactions between the Cu(II) ions [43]. Interestingly, the above mentioned explanation for the occurrence of weak ferromagnetism in Cu(II) chains is well verified for the structure of **2** as a much shorter axial Cu–O bond length is found (2.33 Å) that perfectly matches the distance reported by Oshio and Nagashima [42]. Moreover, it has been demonstrated for this family of complexes (with short axial Cu–O bond length) that for values of the bond angle at the axial copper to oxalate-oxygen (β) greater than 109.5°, antiferromagnetic coupling is favored, whereas values smaller than 109.5° give rise to ferromagnetic interactions [32,44]. Therefore, the β value (108.8°) in **2** further confirms the ferromagnetism observed. The magneto-structural data of some oxalato-bridged dicopper(II) complexes [32,42,44–50] are listed in Table 4. They nicely confirm that the values of the bond angle at the axial copper to oxalate-oxygen (β) and the axial copper to oxalate oxygen bond length are the main structural factors governing the nature of the magnetic coupling.

Table 4
Selected structural data for oxalato-bridged copper(II) complexes having the out-of-plane exchange pathway.

Compound ^a	Donor set ^b	$d_{Cu-O(ax)}$ (Å)	β^c (°)	d_{Cu-O^e} (Å)	$d_{Cu...Cu^f}$ (Å)	Magn. coupling ^g	Ref.
Cu ₂ (bpca) ₂ (ox)	N ₃ O ₂	2.26	107.5	–	5.44	F	[44]
[Cu ₂ (bpca) ₂ (H ₂ O) ₂ (ox)]·2H ₂ O	N ₃ O ₂ O'	2.41	106.9	1.96	5.63	F	[45]
[(CH ₃) ₄ N] ₂ [Cu(ox) ₂]·H ₂ O	O ₆	2.38	106.9	1.97	5.59	F	[32]
[Cu ₂ (bpcam) ₂ (H ₂ O) ₂ (ox)]	N ₂ O ₂ O'	2.44	106.6	1.97	5.68	F	[46]
(C ₇ H ₁₁ N ₂) ₂ [Cu(ox) ₂]·5H ₂ O (2)	O ₆	2.32	108.8	1.98	5.61	F	This work
[Cu(bipy)(ox)]·2H ₂ O	N ₂ O ₄	2.31	108.3	1.95	5.56	F	[47]
Cu(py) ₂ (ox)	N ₂ O ₄	2.27	108.0	1.94	5.46	F	[42]
Cu(2-ampy) ₂ (ox)	N ₂ O ₄	2.38	107.8	1.99	5.63	F	[48]
Cu(isq) ₂ (ox)	N ₂ O ₄	2.23	109.5	2.003	5.48	F	[49]
(C ₅ H ₇ N ₂) ₂ [Cu(ox) ₂]·2H ₂ O (1)	O ₆	2.89	112.2	1.93	3.67	AF	This work
Cu(4-ampy) ₂ (ox)	N ₂ O ₄	2.35	109.7	2.03	5.66	AF	[48]
Cu(3-ampy) ₂ (ox)	N ₂ O ₄	2.17	111.0	2.05	5.46	AF	[48]
[Cu ₂ (bipy) ₂ (H ₂ O) ₂ (ox)](CF ₃ SO ₃) ₂	N ₂ O ₂ O'O'	2.36	110.7	1.97	5.13	AF	[50]

^a Abbreviations of the ligands: bpca: bis(2-pyridylcarbonyl)amidate; ox: oxalate; bpcam: bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidate; bipy: 2,2'-bipyridine; py: pyridine; 2-ampy: 2-aminopyridine; isq: isoquinoline; 4-ampy: 4-aminopyridine; 3-ampy: 3-aminopyridine.

^b The first four atoms form the basal/equatorial plane.

^c Value of the axial copper to oxalate-oxygen.

^d Bond angle at the axial oxalate-oxygen (Cu–O–C).

^e Value of the equatorial copper to oxalate-oxygen.

^f Copper–copper distance across the bridging oxalato.

^g F = ferromagnetic interactions; AF = antiferromagnetic interactions.

4. Conclusion

In this paper, two organic-inorganic hybrid salts ($C_5H_7N_2$)[Cu(C₂O₄)₂] \cdot 2H₂O (**1**) and ($C_7H_{11}N_2$)[Cu(C₂O₄)₂] \cdot 5H₂O (**2**) ($C_5H_7N_2 = 3$ -aminopyridinium and $C_7H_{11}N_2 = 2$ -amino-4,6-dimethylpyridinium) have been presented together with their spectroscopic, thermal and magnetic results. In **1**, the [Cu(C₂O₄)₂]²⁻ units polymerize through long axial Cu...O contacts of 2.890 Å, thus generating a chain structure with straight alignment of Cu(II) centers. By contrast, in **2**, [Cu(C₂O₄)₂]²⁻ entities are bridged by oxalate ligands in bis(bidentate) coordination mode, yielding zigzag copper(II) chains. The distinct polymeric anionic motifs in the two compounds have marked effects on their magnetic properties. **1** exhibits weak antiferromagnetic interactions whereas **2** exhibits weak ferromagnetic interactions.

These findings clearly suggest that the magnetic properties of oxalato-copper(II) salts are sensitive to the type of cationic species and the coordination environment of the metal ions within the structures. It is worth noting finally, that the present report in all likelihood, lends good grounds to anticipate that a lot is still to be done and understood in this class of hybrid materials, given the wide range of cations that are susceptible to cancel the negative charge of the infinite oxalato-copper(II) chains. Therefore, one may expect this assessment to be extendable, not only to homologous organic cations, but to small inorganic charged species such as hydronium (H₃O⁺) cations as well. Materials of this type, no doubt, could be well-adapted models in the exploration of the concept of one-dimensional proton conducting solids (1D-PCS) [51–54]. Work in this direction is in progress in our lab.

Acknowledgements

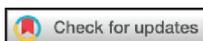
The authors would like to thank Prof. Christian Robl (Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Jena University, Germany) for assistance with the magnetic measurements. This work was supported by the startup to BPTF at UC Riverside and the National Science Foundation Career Award to BPTF (no. DMR-1654780).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jmolstruc.2019.127399>.

References

- [1] X.M. Zhang, M.L. Tong, X.M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1029.
- [2] I. Matulková, J. Cihelka, M. Pojarová, K. Fejfarová, M. Dušek, P. Vaněk, J. Kroupa, R. Krupková, J. Fábry, I. Němec, *CrystEngComm* 14 (2012) 4625.
- [3] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang, *J. Solid State Chem.* 237 (2016) 225.
- [4] A.H. Pedersen, M. Julve, J. Martínez-Lillo, J. Cano, E.K. Brechin, *Dalton Trans.* 46 (2017) 16025.
- [5] P.G. Lacroix, I. Malfant, *Chem. Mater.* 13 (2001) 441.
- [6] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, F.M. Romero, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 473.
- [7] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vaněk, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Němec, *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.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* 408 (2000) 447.
- [10] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 423 (2003) 705.
- [11] W. Rekić, H. Naili, T. Mhiri, T. Bataille, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2709.
- [12] E. Pardo, C. Train, H. Liu, L.M. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, M. Verdaguier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 8356.
- [13] B. Das, D.C. Crans, J.B. Baruah, *Inorg. Chim. Acta* 408 (2013) 204.
- [14] K. Shankar, B. Das, J.B. Baruah, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 6147.
- [15] P. Pal, S. Konar, M.S.E. Fallah, K. Das, A. Bauzá, A. Frontera, S. Mukhopadhyay, *RSC Adv.* 5 (2015) 45082.
- [16] M. Mon, J. Vallejo, J. Pasán, O. Fabelo, C. Train, M. Verdaguier, S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa, E. Pardo, *Dalton Trans.* 46 (2017) 15130.
- [17] E. Pardo, C. Train, K. Boubekeur, G. Gontard, J. Cano, F. Lloret, K. Nakatani, M. Verdaguier, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11582.
- [18] T.U. Devi, A.J. Prabha, R. Meenakshi, G. Kalpana, C.S. Dilip, *J. Phys. Sci.* 28 (2017) 31.
- [19] U. Geiser, B.L. Ramakrishna, R.D. Willett, F.B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3750.
- [20] D.R. Bloomquist, J.J. Jansen, C.P. Landee, R.D. Willett, R. Buder, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3308.
- [21] A.B. Caballero, O. Castillo, A. Rodríguez-Diéguez, J.M. Salas, *Acta Crystallogr.* E67 (2011) m1531.
- [22] J. Nenwa, E.D. Djomo, E.N. Nfor, P.L. Djonwoué, M. Mbarkí, B.P.T. Fokwa, *Polyhedron* 99 (2015) 26.
- [23] M.A. Viswamitra, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1408.
- [24] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
- [25] G.M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2010.
- [26] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C71 (2015) 3.
- [27] K. Brandenburg, *Diamond, Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany, 1999.
- [28] J. Nenwa, P.L. Djonwoué, E.N. Nfor, M.M. Bèlombé, E. Jeanneau, M. Mbarkí, B.P.T. Fokwa, *Z. Naturforschung* 69b (2014) 321.
- [29] D.T. Keene, M.B. Hursthouse, D.J. Price, *Acta Crystallogr.* E60 (2004) m378.
- [30] S. Alvarez, D. Avnir, M. Lluell, M. Pinsky, *New J. Chem.* 26 (2002) 996.
- [31] M.R. Sundberg, R. Kivekäs, J.K. Koskimies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 526.
- [32] R.S. Vilela, T.L. Oliveira, F.T. Martins, J.A. Ellena, F. Lloret, M. Julve, D. Cangussu, *CR. Chimie* 15 (2012) 856.
- [33] H.E. Ungnade, L.W. Kissinger, A. Narath, D.C. Barcham, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 134.
- [34] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1970.
- [35] S.L. Johnson, K.A. Rumon, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 74.
- [36] K. Muraleedharan, S. Kripa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 107 (2014) 298.
- [37] K.V. Krishnamurthy, G.M. Harris, *Chem. Rev.* 61 (1961) 213.
- [38] G. Gümüş, I. Güntöl, F. Yuksel, A.G. Gürek, V. Ahsen, *Polyhedron* 33 (2012) 45.
- [39] S.K. Chattopadhyay, T.C.W. Mak, B.S. Luo, L.K. Thompson, A. Rana, S. Ghosh, *Polyhedron* 14 (1995) 3661.
- [40] A. Gleizes, F. Maury, J. Galy, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2074.
- [41] X. Zhou, Q. Chen, B. Liu, L. Li, T. Yang, W. Huang, *Dalton Trans.* 46 (2017) 430.
- [42] H. Oshio, U. Nagashima, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3295.
- [43] W. Li, H.P. Jia, Z.F. Ju, J. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 591.
- [44] O. Kahn, M.F. Charlot, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 567.
- [45] I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Mollar, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chim. Acta* 161 (1989) 97.
- [46] M.L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 300 (2000) 846.
- [47] D. Cangussu, H.O. Stumpf, H. Adams, J.A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2292.
- [48] O. Castillo, A. Luque, P. Roman, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5526.
- [49] O. Castillo, A. Luque, F. Lloret, P. Román, *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001) 141.
- [50] M. Julve, A. Gleizes, L.M. Chamoreau, E. Ruiz, M. Verdaguier, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2018) 509.
- [51] M.M. Bèlombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, G. Bebga, F. Majoumo-Mbé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1.
- [52] M.M. Bèlombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, F. Majoumo-Mbé, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* (2009) 4519.
- [53] G. Xu, K. Otsubo, T. Yamada, S. Sakaida, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 7438.
- [54] S.S. Nagarkar, S.M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot, S.K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 2638.

Cite this: *CrystEngComm*, 2019, 21, 6156

Natural and synthetic metal oxalates – a topology approach†

 Cyrielle L. F. Dazem,^a Francoise M. Amombo Noa,^b Justin Nenwa^a and Lars Öhrström^{b*}

Oxalates are found in minerals and in biology, are made in the laboratory, and are used on an industrial scale. They form coordination polymers and hydrogen bonded networks that often can be analysed using network topology. In this survey of known naturally occurring oxalates we note weddellite, $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, that seems to be the first known naturally occurring metal–organic framework, forming the four-connected *crb*-net (zeolite CRB). The natural oxalates are typically 3D, 2D or 1D coordination polymers, with extensive hydrogen bonding in the latter cases. For example, humboldtine and lindbergite form the new 3- and 8-connected net *hum* by combining the 1D structure with strong hydrogen bonds. Tris-oxalates rarely occur in nature but stepanovite, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Na}[\text{Fe}(\text{ox})_3]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, is an exception and forms *hcb*-nets (honeycomb 2D layers) with the hexaqua ions sealing any potential voids. Synthetic tris-oxalates on the other hand are well explored and normally form 2D *hcb*-nets or 3D chiral three-connected *srs*-nets. Theoretically a few other topologies should also be possible, and it was found that $[\text{Mn}(\text{R})\text{-salmen}](\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{CN})[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.25\text{CH}_3\text{CN}$ forms the achiral three-connected *lig*-net, $[\text{Fe}(2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine})_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ forms the likewise achiral *nod*-net and $[\text{Cu}(\text{trans}[14]\text{dien})][\text{KCr}(\text{ox})_3]$ the *ths*-net. A new binodal 3-connected net *noa* (with the derived 3c-, 4c- new net *mys*) was found in $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)_2][\text{Mn}_{2.5}(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cr}_3(\text{ox})_9] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{4.75} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$. The more complex $[\text{Fe}(\text{tren}(\text{imid})_3)_2][\text{Mn}_{2.5}(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cr}_3(\text{ox})_9]$ forms a new three-nodal 3-connected *daz*-net.

Received 30th July 2019,
Accepted 13th September 2019

DOI: 10.1039/c9ce01187k

rsc.li/crystengcomm

1. Introduction

Oxalic acid and oxalates date far back in human history, both found as a tasty part of numerous plants, and in painful and dangerous kidney and bladder stones. In industry, they are used in the separation of various metals, and other practical examples employing the ubiquitous $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ unit are in artistic chemical photography processes and the anticancer drug oxaliplatin (trade name Eloxatin).¹ But oxalates are also very much present in today's cutting edge science.^{2–7} Recently, for example, MOFs from tetrakis oxalates with zeolite topologies have been prepared.³

Tri-potassium trioxalato-rhodium monohydrate was the focus of the first diffraction study of oxalates in 1927 (ZZZVZK)⁸ followed by beryllium oxalate trihydrate in 1928 (ZZZQZK), and today the Cambridge Crystallographic Data Centre has collected over 6000 oxalate entries into the CSD.

^a Inorganic Chemistry Department, Faculty of Science, University of Yaoundé I, PO. Box 812, Yaoundé, Cameroon. E-mail: cyrielle_leyla@yahoo.fr, jnenwa@yahoo.fr

^b Chemistry and Biochemistry, Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, Sweden. E-mail: mystere@chalmers.se, ohrstrom@chalmers.se

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9ce01187k

Due to the possibility of the oxalate ion forming bridging chelates in two or more directions, and its many hydrogen bond accepting sites, oxalate compounds often form networks. The topological analysis of such networks has its origins in the work of Alexander Wells starting in the 1950s,^{9,10} gaining popularity by the analysis of coordination polymers and metal–organic frameworks (MOFs) in the 1990s and onwards.^{11–13}

Here, we report how well metal compounds with small oxalate ions (*ox*) lend themselves to such topological analysis. We will show the importance of network topologies in both the synthesis of new oxalate compounds and in the communication and understanding of known oxalates, both natural and synthetic.¹⁴

We have investigated two cases, first the tris-oxalates, $[\text{M}'\text{M}(\text{ox})_3]$, forming three-connected networks. These are known to produce 2D *hcb*-nets (honeycomb nets, Fig. 1 left) or the 3D chiral *srs*-nets (or (10,3)-a, Fig. 1 right), but geometrical considerations suggest that also a number of other 3-connected topologies should be conceivable, even though the *srs*-net appears to be the perfect fit for enantiomerically pure tris-oxalates.^{13,15}

We do not consider the four-connecting tetrakis-oxalates here if they are not naturally occurring, as these have been discussed elsewhere.^{3,16}



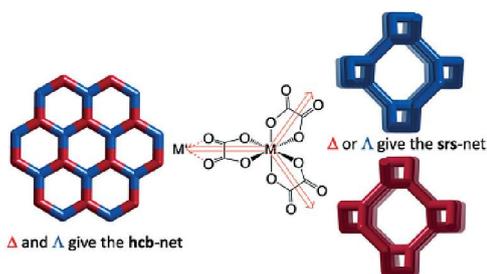


Fig. 1 Tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]$, form three-connected networks. These are known to produce 3D chiral srs-nets (right) with only one enantiomer and 2D hcb-nets (left) when both enantiomers are present.

Secondly, we consider the natural oxalates, recently reviewed by Piro and Baran.¹⁷ Through the 2D tris-oxalate hcb-nets there is some overlap with the first group,¹⁸ and the rare Siberian mineral stepanovite had its 15 minutes of fame a few years ago^{19,20} when the structures were, unexpectedly, found to resemble “well-established magnetic and proton-conducting metal oxalate MOFs”.²¹

2. Experimental

2.1 Materials and methods

2.1.1 Searching the Cambridge Structural Database (CSD). The CSD 5.40 (September 2019) was used. In all runs the Conquest software (version 2.0.2 or 2.0.3) was used. To compute bridging tris-oxalates, an $[M_3[M(ox)_3]]$ entity was used as a query, and to exclude the tetrakis-oxalates and only include extended networks, the central M was restricted to a maximum of 7 bonding atoms and at least one M–O bond was specified as polymeric.

2.1.2 Computational details. The network topologies discussed in this article were obtained using the freeware programs ToposPro²² and Systre²³ operating on the original crystallographic information files for the compounds in question, or on files derived from these. Throughout we discuss the topologies using three-letter symbols in the web-based and free Reticular Chemistry Structural Resource database, RCSR,²⁴ as encouraged by IUPAC.²⁵

3. Results and discussion

3.1 Tris-oxalates, $[M'M(ox)_3]^{x-}$

The Cambridge Structural Database in total contains 682 entries with a minimum of three bridging oxalates (15 added to the latest 5.40 tri-annual update), and at least 301 of these are tris-oxalate networks either with $M = M'$ or with different M and M'. A recent survey of srs-nets (Fig. 1) lists 91 tris-oxalates having the srs-network topology,²⁶ and as not all of the remaining ones form the 2D hcb-net (Fig. 1), we wondered about these network topologies. Is there one particular

topology that is the second “choice” or are there many possibilities? And are they all chiral as the srs-net?

In Table 1, we have collected the tris-oxalates from the CSD that form neither the srs nor hcb-net.

3.1.1 The lig-net. The lig-net (from LiGe, a Zintl phase with a three-connected Ge network) was identified by Blatov *et al.* in the coordination polymer $[CdCl(tpht)(PPh_3Bz)]$, YINPEQ, where it is doubly interpenetrated.¹² It was also briefly discussed as a rod-packing by Rosi *et al.*²⁷ We found it in the metal-oxalate network in BEWVEG, $[Mn((S-salmen)(CH_3OH)_2)[MnCr(ox)_3](CH_2Cl_2)_{0.375}(CH_3OH)_{0.375}(H_2O)_{0.125}]$,²⁸ see Fig. 2.

Compared to the nets discussed by Öhrström & Larsson that were all formed from 10-gons as the shortest rings between nodes, the lig-net also forms 8-rings (point symbol 8^210 and vertex symbol 8-8-10₃ 8-8-10₃). This and other three-connected nets are discussed in detail in ref. 13.

3.1.2 The nod-net. The nod-net also forms 8-rings, but is a binodal net with the point symbol²⁹ $8^210\text{-}8^210$ and the vertex symbol²⁹ 8-8-10₃ 8-8-10₃. The metal-oxalate network in GURPIT, $[Fe(sal_2\text{-trien})][MnCr(ox)_3]\cdot CH_3OH$,³⁰ forms the nod-net, see Fig. 3.

3.1.3 The ths-net. The ths-net (from $ThSi_2$, also known as the 10₃-b net) is similar to the srs-net as it is also a 10₃-net, meaning that all the shortest rings are 10-gons. Its point symbol is 10^3 just as the srs, but the vertex symbols differ; 10₅-10₅-10₅ for srs versus 10₂-10₄-10₄ for ths (meaning that the number of different 10-gons forming the shortest circuits differ). A further difference is that ths is achiral and does not have the characteristic four-fold helices of srs, lig, nod, and some other 3-connected nets.

We found this net in for example $[Cu(\text{trans}[14]\text{dien})][KCr(ox)_3]$,³¹ where trans[14]dien is 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene. In Fig. 4, it is shown (right) together with the ideal version of the ths-net (left).

3.1.4 The noa-net. While the preceding nets have all been described and found in various compounds (occurrence can be checked with ToposPro) we were surprised to find a new two-nodal three-connected net noa in RUGKIP (*o*-FAni⁺)₂(DCH[18]crown-6)₂[Mn(CH₃OH) Cr(oxalate)₃][MnCr(oxalate)₃](CH₃OH).³² This new net has point symbols 4-8-10 and 8-10² and again we see the characteristic four-fold helices in a racemic set-up, but this time connected by four rings. This enforces 90° angles in the network, and this is achieved by one of the Mn ions having one mono-coordinated oxalate ion and a methanol molecule completing the octahedron. The ideal net and the network in RUGKIP are presented in Fig. 5.

It has not escaped us that the noa-net is an augmented form of a three- and four-connected net with the four connected nodes in the centre of the squares. Somewhat surprisingly this is not the known jph-net¹⁶ but yet another new topology, mys, with point symbols 6-8² and 6²-8²-10². They differ again, just as lig and nod, in the arrangement of the four-fold helices of opposite chirality, see ESI† Fig. S1.

3.1.5 The daz-net. To finish off this section we want to comment on a more complicated structure. $[Fe^{\text{II}}(\text{tren}$



Table 1 Tris-oxalates $[M'M(ox)_3]^{n-}$ from the CSD that form neither the srs nor hcb-net

M'M	Cation	CSD	Net
Mn(II) Cr(III)	$[Mn(S)\text{-salmen}](CH_3OH)_2]^+$	BEWVEG	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Mn(R)\text{-salmen}](CH_3OH)_2]^+$	BEWVOQ	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(imid_2\text{-trien})]^{2+}$	VINHOR	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(tren(6\text{-Me-py})_3)]^{2+}$	VINHIL	lig
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(2,6\text{-bis(pyrazol-3-yl)pyridine})_2]^{2+a}$	EDATOT	nod
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(sal_2\text{-trien})]^{3+}$	GURPIT	nod
Mn(II) Cr(III)	$[In(sal_2\text{-trien})]^{3+}$	GURPOZ	nod
Mn(II) Cr(III)	$[In(sal_2\text{-trien})]^{3+}$	GURPUF	nod
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(5\text{-CH}_3\text{Os}al_2\text{-trien})]^{3+}$	PUWZOX	nod
Mn(II) Cr(III)	$[Mn(salen)(H_2O)]_2^{2+}$	PIQFIG	nod
Mn(II) Cr(III)	$(H_2PPD^+)(benzo[18]crown-6)_2$	RUGKEL	nod
K(I) Cr(III)	$[Cu(trans[14]dien)]^{2+}$	QIXXIF	ths
Cu(II)	$HN(Et)_2(CH_2CH_2OH)^+$	KIRFIA	ths
Cu(II)	$HN(Et)_3^+$	KEDJAG	ths
Mn(II) Cr(III)	$[Fe(tren(imid)_3)]_2^{2+}$	VINHEH	daz ^b
Mn(II) Cr(III)	$(o\text{-FAni})_2(DCH[18]crown-6)_2$	RUGKIP	noa ^b

^a Severely disordered. ^b New topologies.

$(imid_3)_2[Mn_{2.5}(CH_3OH)_3Cr_3(ox)_2](CH_3OH)_{4.75}(H_2O)_{3.33}$ has both bridging and terminal oxalates, as well as a *bis* oxalate entity with terminating methanol ligands. This gives a total of six symmetry independent coordination entities in the structure, but only three of these are nodes in the network shown in Fig. 6.

The resulting network topology is tri-nodal and chiral, but would be of limited interest to the crystal engineering community if it was not for its clear relationship to the nets already discussed and to other similar nets in the RCSR. The point symbols are 8^3 , 8^3 , and $8\cdot 10^3$ and the Topos topological type is 3,3,3 T12.

As can be seen in Fig. 6 (left), the ideal daz-net resembles the srs-net, only with a zigzag motif added between helices along the z-axis. It is also related to the likewise chiral binodal noj-net that essentially is an srs-net with the zigzag motif inserted between all helices.

It is currently not known if there are similar versions of the achiral lig and nod nets.

We note, however, that the analysis of the structure using the daz-net greatly simplifies the task and renders "a very

irregular 3D oxalate network"³³ into a reasonably understandable geometrical object.

3.1.6 Geometrical requirements of the nets. Topology is invariant to bending, squeezing and twisting as long as no bonds are broken. Many nets can be adjusted so that the dihedral angles between nodes more or less match what is needed between two tris-oxalate complexes. A detailed analysis of some of these geometries is found in ref. 15. Here, in Table 2, we note the ideal densities (as the number of vertices per unit volume) of these nets.

From this point of view it can be noted that the srs-net has a very good fit to the oxalate networks, (see ref. 13 and 15 for details) and counter ions like $[M(1,10\text{-bipyridine})_3]^{3+}$ fit nicely inside. It is therefore not surprising that nets with similar densities like nod and lig form with cations of similar size.

3.1.7 Rationale for topology choice of the system. In the studies surveyed, there has been no single reason pointed out responsible for which network topology any system will adopt. Unfortunately, we cannot point out a single factor either. The following discussion is a summary and a few comments on the rationales given in each individual paper.

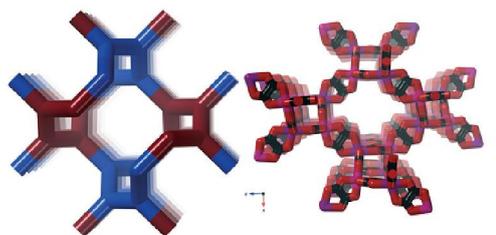


Fig. 2 Left: The ideal lig-net. Right: The metal-oxalate network in BEWVEG, $[Mn(S)\text{-salmen}](CH_3OH)_2[MnCr(ox)_3](CH_2Cl_2)_{0.375}(CH_3OH)_{0.375}(H_2O)_{0.125}$, forming the lig-net. Note the opposite chirality of the helices (coloured blue and red, left).

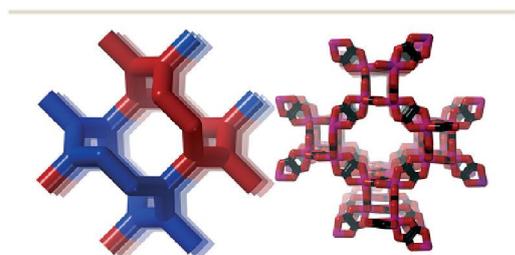


Fig. 3 Left: The ideal nod-net. Right: The metal-oxalate network in GURPIT, $[Fe(sal_2\text{-trien})][MnCr(ox)_3]CH_3OH$, forming the nod-net. Note the opposite chirality of the helices (coloured blue and red, left).



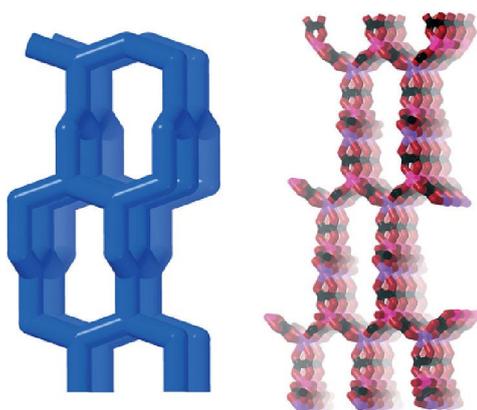


Fig. 4 Left: The ideal ths-net. Right: The metal-oxalate network in Q1YXIF, [Cu(trans[14]dien)][KCr(ox)₃] forming the achiral ths-net.

For clarity, Lewis structures and space filling models of the individual cations are presented in Fig. S2.†

BEWVEG and BEWVOQ are typical examples. The authors demonstrated that using the same cation, [Mn(*R*)-salmen]⁺ or [Mn(*S*)-salmen]⁺, the 3D oxalate network depends on the choice of solvent.²⁸ When crystallized in acetonitrile, a 2D **heb**-net resulted (BEWVIK and BEWVUW) instead of the 3D **lig**-net obtained from dichloromethane. Pertinent differences between the two structures are the configuration of the two phenoxy arms and the presence of different solvent molecules coordinated to Mn^{II} in the two apical positions of the structure, [Mn(*R/S*)-salmen(CH₃OH)₂]⁺ for **lig**, whereas the **heb** ones contain [Mn(*R/S*)-salmen(CH₃CN)₂]⁺ together with [Mn(*R/S*)-salmen(CH₃OH)₂]⁺.

VINHOR and VINHIL³³ on the other hand, both **lig**-nets, get their network from the heptacoordinated Mn^{II} ions in each structure. The difference between these structures is that in VINHOR all the Mn atoms are heptacoordinated, and in VINHIL the second crystallographically independent Mn atom is hexacoordinated with a strong trigonal distortion of

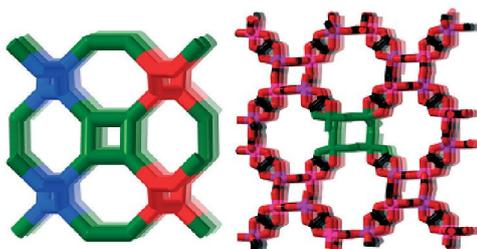


Fig. 5 Left: The ideal noa-net. Right: The metal-oxalate network in RUGKIP, (o-Fani⁺)₂[DCH[18]crown-6]₂[Mn(CH₃OH)Cr(oxalate)₃][MnCr(oxalate)₃](CH₃OH) forming the achiral noa-net. The square planar connections are coloured green in both pictures.

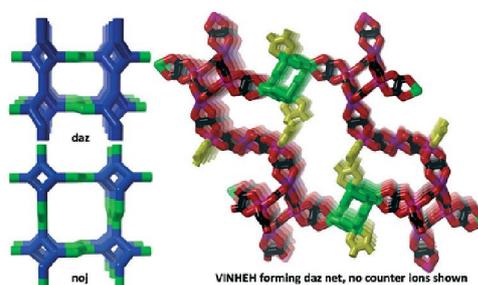


Fig. 6 Left: The ideal tri-nodal **daz**-net and the related **noj**-net. Chirality colour coded as before, in green colour are the non-chiral zigzag connectors. Right: The metal-oxalate network in VINHEH, [Fe(tren(imid)₃)₂][MnCr(ox)₃], forming the **daz**-net. Terminating oxalates colour coded yellow and the helices corresponding to the zigzag connection in green just as in the ideal net (left). The **noj**-net is found in XEHXOX.

its octahedral coordination, which give rise to the presence of O–Mn–O angles of 154.6° instead of 180° expected for an octahedral coordination. The methanol in these two complexes is attached to the trioxalate network. Another remark on these two compounds is that the smaller number of cations necessary (+2 vs. +1 in *i.e.* BEWVEG) to compensate the negative charge of the oxalate network produces a more irregular network with heptacoordinated Mn^{II} ions coordinated to solvent molecules, and a more open structure with pores filled with disordered solvent molecules.

The **nod**-net in EDATOT³⁴ may be related to a solvent effect. There is a presence of many interstitial solvent molecules since only one Fe complex is present per Mn/Cr pair, and results in no extra anions needed to stabilize the complex. The lower occupancy of cations and anions inside the anionic network could be the main cause for losing the enantiopure character of these systems.

Combining [Fe^{III}(5-Xsal₂-trien)]⁺ (X = NO₂ or CH₃O) with the Mn^{II}/Cr^{III} oxalates resulted in two different networks.³⁵ The cation [Fe^{III}(5-NO₂sal₂-trien)] gave a 2D **heb**-net (PUWZIZ) since the electron withdrawing group favors π⋯π stacking interactions between phenyl rings of neighboring cationic complexes. In contrast, in PUWZOX the phenyls are not face to face. This is explained by the presence of the methoxy

Table 2 Densities, as the number of vertices per unit volume, of some selected, ideal, nets. Data from the RCSR

Net	Alt. name	Point symbol	Density ^a
srs	10,3-a	10 ³	0.3536
lig	8 ² -10-a	8 ² -10; 8 ² -10	0.3536
nod	8 ² -10-b	8 ² -10; 8 ² -10	0.3535
bto	10,3-c	10 ³	0.5132
ths	10,3-b	10 ³	0.4218
utp	10,3-d	10 ³	0.4218
noj	8,3-d	8 ³ ; 8 ³	0.3241

^a Number of vertices per unit volume.

groups that hinders the face to face orientation of the neighboring rings. The dihedral angles, α , between the least-squares planes of the two phenoxy rings of the **hcb**-net are $\alpha = 89.002^\circ$ ([Fe1] complex) and $\alpha = 94.248^\circ$ ([Fe2] complex) and the dihedral angles, α , between the phenoxy rings in PUWZOx forming the **nod**-net are for [Fe1A], [Fe1B] and [Fe2] 110.47, 100.41 and 105.55°, respectively. The dihedral angles, α , between the least-squares planes of the two phenoxy rings have very different values in the 2D or 3D structures. Thus, the two phenoxy rings in the 2D compound (PUWZIZ) are closer to 90°, the ideal value for an octahedral complex.

3.1.8 The absence of interpenetration for these systems.

The intergrowth of two or more networks is a common feature for coordination polymers,^{12,13} and for the **srs**-net in particular many examples exist, see for instance ref. 41. However, in the tris-oxalate systems the **srs**-net is always negatively charged and two such nets interpenetrated in the same compound would require doubling the number of cations while at the same time leaving much less space for them. We believe that these two requirements are difficult to fulfil and therefore interpenetration is not observed in this class of compounds.

3.2 Naturally occurring metal oxalates

Metal oxalates from minerals come in a large variety, from the class of tris-oxalates we have seen in the preceding section, to more or less discrete molecular entities held together by hydrogen bonds. While the former are normally straightforward to analyse, hydrogen bonded systems may be more ambiguous, and even simple metal oxalates may use multiple bonding sites on the oxalates, making some of these systems equally challenging.³⁶

In Table 3, we have assembled naturally occurring oxalates according to Piro and Baran¹⁷ with the network analysis performed by our group. We have mainly concentrated on the 3D and 2D coordination polymers, but the very simple humboldtine and lindbergite, the Fe and Mn versions of two

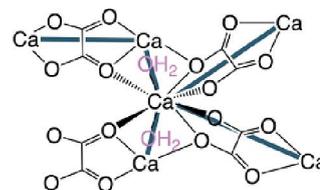


Fig. 7 Weddellite, $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, with a square antiprismatic calcium ion coordinating three oxalate ions and two water molecules forms a four-connected network as indicated by the blue-grey bold lines.

isostructural 1D $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ oxalates, have also been included. In this latter case, the coordination network is supplemented with strong hydrogen bonds between coordinated water and oxalate ions.

3.2.1 Stepanovite and zhemchuzhnikovite. While stepanovite (OKUTUL03) $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{FeNa}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and zhemchuzhnikovite (OKUVAT02) $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlNa}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ form the 2D **hcb**-net in very attractive structures, the hydrated metal ions ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) that completely fill the voids indicate that these are not real MOFs. The IUPAC definition states that a MOF should be “potentially porous”,²⁵ and as the cations fill the perceived channels, it does not fit the bill. Nevertheless, forming a network of metal carboxylates does make them MOF-like in some aspects.

3.2.2 Weddellite. Weddellite (also “weddelite”), on the other hand, has been reported to lose water without a change in morphology³⁷ and is thus a potential candidate for a “natural” MOF. This compound, with a square antiprismatic calcium ion coordinating three oxalate ions and two water molecules, has the approximate formula $[\text{Ca}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and the oxalates bridge the Ca^{2+} ions as depicted in Fig. 7.

The crystal structure according to Tazzoli and Domeneghetti³⁸ (CSD code WHWLTB) is shown in Fig. 8 together with the **crb**-net formed.

Table 3 Naturally occurring metal-oxalates according to Piro and Baran, and their networks

Compound	Formula	Net	Node ^a
3D coordination networks			
Weddellite	$[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	crb	Ca
Natroxalate	$[\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	fit	Na, ox
Wheatleyite	$[\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2]$	sxd	Na
Whewellite	$[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$	sqp	Ca
Novgorodavite	$[\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	sqp	Ca
2D coordination networks			
Zhemchuzhnikovite	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlNa}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	hcb	Mg, Al
Stepanovite	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{FeNa}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	hcb	Mg, Fe
Deveroite	$[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	hcb	Ce
Coskrenite	$[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]$	hxl	Ce
1D coordination networks or polymers			
Humboldtine	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	hum^b	Fe, H ₂ O
Lindbergite	$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	hum^b	Mn, H ₂ O
Levinsonite	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—
Zugshunsite	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—

^a ox = oxalate centroid. ^b New topology.



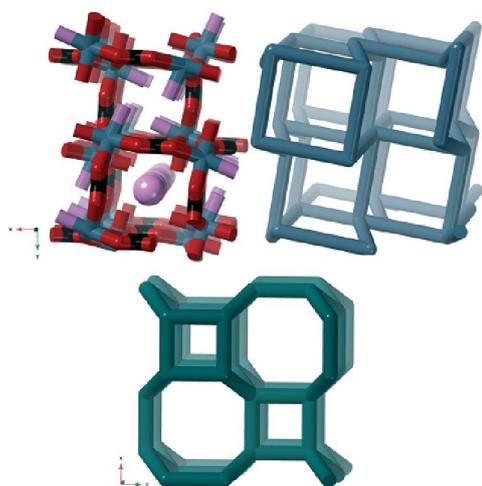


Fig. 8 Top left: Crystal structure of weddellite, $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, water in pink. Top right: The **crb**-net formed. This is the only known naturally occurring metal-organic framework. Bottom: The ideal **crb**-net.

The porosity of weddellite has not been rigorously proven. However, in a study using an environmental scanning electron microscope with a heating stage attached, no changes in the crystal morphology were observed as water was desorbed³⁷ and recently detailed variable temperature single crystal and powder X-ray diffraction (XRD) has confirmed structural integrity up to 105–140 °C after which the structure collapses.³⁹

3.2.3 Natroxalate. In the crystal structure of natroxalate, $[\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (CSD code NAOXAL – NAOXAL20), we no longer see distinct oxalate bridges, but rather a much more tightly packed system. In this compound every sodium ion binds to five oxalate ions, and every oxalate to ten sodium ions. The analysis is very straightforward, generating the 5 and 10 connected **fit**-net shown in Fig. 9.

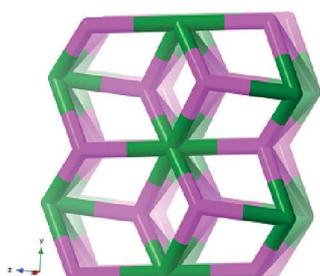


Fig. 9 The 5 (Na^+ , pink) and 10 (oxalate centroids, green) connected **fit**-net in natroxalate, $[\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$. This is a tightly packed structure without voids.

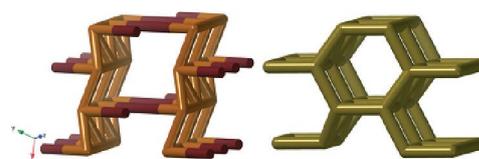


Fig. 10 Left: The **sxd**-net in wheatleyite, $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, orange is Na^+ and mauve represents the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ bridge. Right: The ideal **sxd**-net.

3.2.4 Wheatleyite. Wheatleyite is a mixed-metal mineral with formula $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSD code CUOXNAII) composed of layers of sodium ions doubly bridged by oxygens from either oxalate or water that are connected through the $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ bridge.

This forms the six-connected **sxd**-net and the network in the wheatleyite structure is shown in Fig. 10 together with the most symmetric form of the net.

3.2.5 Deveroite. Deveroite, $[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ CSD code CEOXDH, also forms the 2D **hcb**-net despite Ce^{3+} being 9-coordinated. In contrast to stepanovite and zhemchuzhnikovite there are no counter ions that plug the empty space in the centre of the hexagons. However, the layers pack in an ABAB-fashion, with an offset, so that edges of layer A are in the middle of the hexagonal window of layer B, so no continuous open channels exist in this compound.

3.2.6 Whewellite. In whewellite, $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ CSD code CALOXM, as in weddellite, we find a square antiprismatic calcium ion with two bis-chelating oxalate ions. One water and oxygen atoms from three other oxalate ions complete the coordination sphere, making every calcium ion a five-connected node in an **sqp**-net, see Fig. 11.

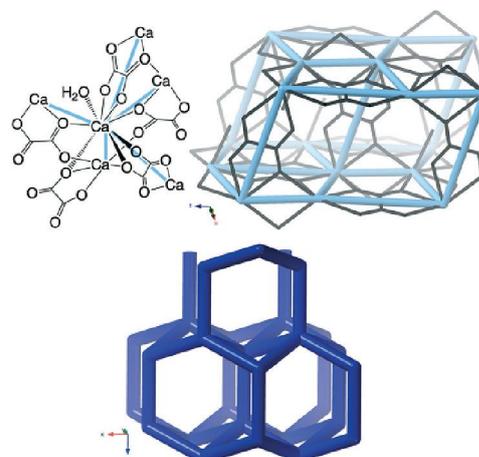


Fig. 11 Top left: Whewellite, $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, with every Ca^{2+} five-connected node in an **sqp**-net. Top right: The **sqp**-net in whewellite. Below: The ideal **sqp**-net.

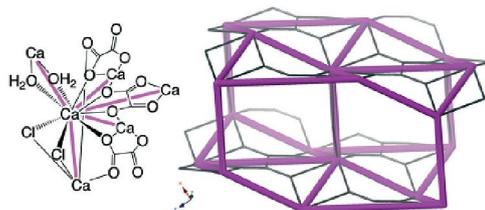


Fig. 12 Top left: Novgorodavaite, $[\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, with every Ca^{2+} five-connected node in an *sqp*-net. Top right: The *sqp*-net in novgorodavaite. The ideal *sqp*-net is shown in Fig. 11.

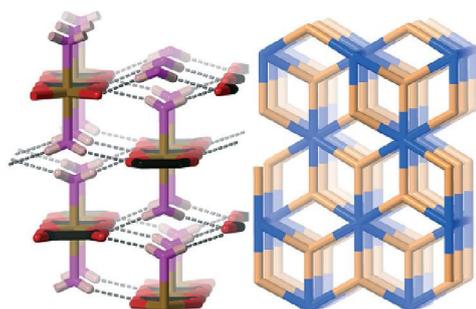


Fig. 13 The new 3- and 8-connected net *hum* (right) is formed from Fe and Mn (8-connect nodes) versions of $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ via 1D coordination polymers and hydrogen bonding between coordinated water (3-connect node) and oxalate (left).

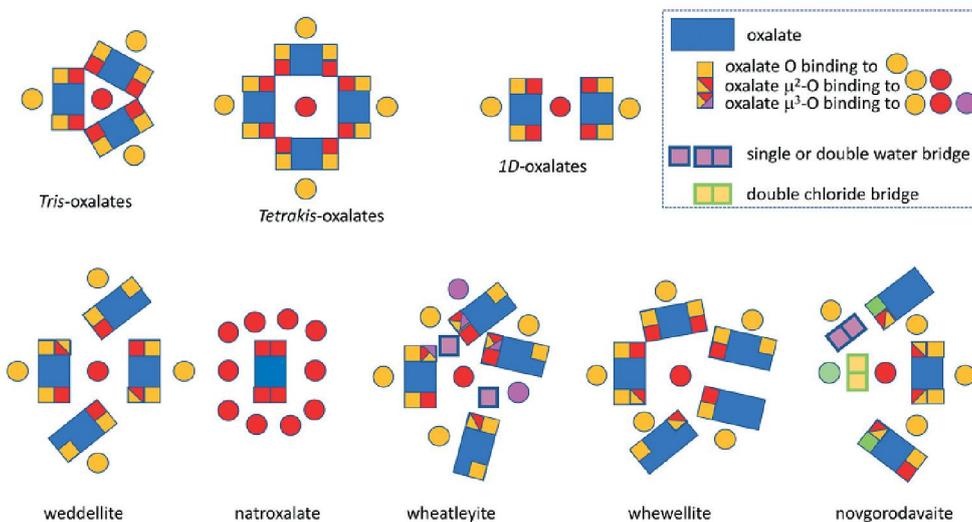


Fig. 14 Schematic overview of the connectivity of the oxalates discussed in this article, including the tetrakis-oxalates only briefly mentioned.

Inspecting this structure, one finds apparent voids, but they are all too small to be chemically significant.

3.2.7 Coskrenite. Coskrenite, $[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, again forms a 2D network, a corrugated version of the six-connected *hxl*-net with lanthanoid ions (many possibilities exist) bridged by oxalates and sulfates. Structure data from entry 9004543 in the Crystallography Open Database.

3.2.8 Novgorodavaite. Novgorodavaite $[\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ resembles whewellite in that it also forms a five-connected net with an *sqp* topology, see Fig. 12. Structure data from entry 0012496 in the American Mineralogist Crystal Structure Database.

3.2.9 1D coordination polymers. The 1D coordination polymers are all straight chains with bis-chelating oxalates, M-oxalate-M. They all form hydrogen bonded networks, some more complex than others. Here, we consider only the isostructural humboldtine and lindbergite, the Fe and Mn versions of $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, respectively.

They have infinite bis-chelating $-\text{M}-\text{oxalate}-\text{M}-$ chains with perpendicular coordinated water molecules, each hydrogen bonding to two oxalates. Taking the metal ions as one node and the water molecules as another, these structures form 3- and 8-connected nets. The water nodes are three-connected as they bind to the metal ion and then hydrogen bonds to two oxalates each. The metal ion node is eight connected as it binds to metal ions through coordination, two water molecules also *via* coordination, and then four waters *via* hydrogen bonds. This new topology *hum* is shown in Fig. 13 (right) together with the structure of humboldtine.



4. Conclusions

Analysis of the CSD data indicates that synthetic 3D tris-oxalates occur in more than one network topology, even if the srs-net is by far the most common. The well-known nets **nod**, **lig**, and **ths** were found to occur, together with the new topologies **noa** and **daz**. It also suggests that, as different topologies have differently shaped and sized cavities, a rational approach to design compounds with other network topologies not encountered so far, should be possible.

Even so, the examples provided here give no clear guidance as how to perform such a rational design. Computational studies are in progress to address this question.

We also note that the issue may be more complex than a simple consideration of ideal geometries may suggest. Topologies stay the same even if bent, squeezed or otherwise distorted, as long as no bonds in the network are broken. Thus both the relative size and the shape of the empty space inside a particular network may be changed without changing the topology. Excellent examples are the “breathing” MOFs such as MIL-53.⁴⁰ Indeed we suggest that it should be possible to calculate a figure of merit for each network topology on the relative energetic cost of different distortions to further enhance their utility as blueprints for the design of molecule based materials.

We also note that the synthetic tris-oxalates are often multi component systems where the network can interplay with one or more guests.⁴¹ Taking the network topology into consideration will be one important step in making the synthesis of such materials a more rational process.

The natural oxalates present a more complex picture, and in Fig. 14 we have tried to summarize and contrast them to the more symmetric synthetic analogues. The new net **hum** was described as a model for the bonding and structure in humboldtine and lindbergite.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

CLFD, FMAN, and LÖ thank the Swedish Research Council. We are grateful to Prof. Michael O’Keeffe for adding the new network topologies **noa**, **mys**, **daz** and **hum** to the RCSR database.

Notes and references

- L. Öhrström and J. Covès, *The Rhubarb Connection and Other Revelations: The Everyday World of Metal Ions*, Royal Society of Chemistry, London, 2018.
- I. Huskić, N. Novendra, D.-W. Lim, F. Topić, H. M. Titi, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev, A. Navrotsky, H. Kitagawa and T. Friščić, *Chem. Sci.*, 2019, 10, 4923–4929.
- F. Y. Yi, H. J. Yang, X. Zhao, P. Y. Feng and X. H. Bu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, 58, 2889–2892.
- B. Zhang, P. J. Baker, Y. Zhang, D. Wang, Z. Wang, S. Su, D. Zhu and F. L. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 122–125.
- M. Darawsheh, L. A. Barrios, O. Roubeau, S. J. Teat and G. Aromi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, 57, 13509–13513.
- P. K. Tsohnang, E. Hastürk, D. Fröhlich, E. Wenger, P. Durand, J. L. Ngolui, C. Lecomte and C. Janiak, *Cryst. Growth Des.*, 2019, 19, 2869–2880.
- C. F. N. Nguemdzi, F. Capet, J. Ngouné, G. Bebga, M. Foulon and J. Nenwa, *J. Coord. Chem.*, 2018, 71, 1484–1496.
- G. W. Burgers and W. Bragg, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1927, 116, 553–586.
- A. F. Wells, *Three-dimensional nets and polyhedra*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- A. F. Wells, *Acta Cryst.*, 1954, 7, 535–544.
- O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, 423, 705–714.
- V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Giani and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2004, 6, 377–395.
- L. Öhrström and K. Larsson, *Molecule-Based Materials The Structural Network Approach*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- L. Öhrström, *Chem. – Eur. J.*, 2016, 22, 13758–13763.
- L. Öhrström and K. Larsson, *Dalton Trans.*, 2004, 347–353.
- L. Öhrström and K. Larsson, *Molecule-Based Materials: The Structural Network Approach*, Elsevier, Amsterdam, 2005, ch. 12.
- O. E. Piro and E. J. Baran, *Crystallogr. Rev.*, 2018, 24, 149–175.
- I. Huskić and T. Frisci, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2018, 74, 539–559.
- B. Smith, *‘Designer’ materials found deep in Siberian permafrost*, Cosmos, 2016, 08 AUGUST.
- E. Stoye, Naturally occurring MOFs found in coal mine minerals, *Chemistry World*, RSC, 2016, 19 AUGUST.
- I. Huskić, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev and T. Frisci, *Sci. Adv.*, 2016, 2, 7.
- V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 3576–3586.
- O. Delgado-Friedrichs and M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2003, 59, 351–360.
- M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. Ramsden and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1782–1789.
- S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85, 1715–1724.
- A. Mizuno, Y. Shuku and K. Awaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2019, 92, 1068–1093.
- N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 1504–1518.
- M. Clemente-León, E. Coronado and M. López-Jordà, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 5100–5110.
- V. A. Blatov, M. O’Keeffe and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2010, 12, 44–48.
- M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, G. Minguez Espallargas, A. Soriano-Portillo and J. C. Waerenborgh, *Chem. – Eur. J.*, 2010, 16, 2207–2219.
- H.-Y. Shen, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan and G.-L. Wang, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 2239–2242.



- 32 T. Endo, K. Kubo, M. Yoshitake, S.-i. Noro, N. Hoshino, T. Akutagawa and T. Nakamura, *Cryst. Growth Des.*, 2015, 15, 1186–1193.
- 33 A. Ben Djamâa, M. Clemente-León, E. Coronado and M. López-Jordà, *Polyhedron*, 2013, 64, 142–150.
- 34 E. Coronado, J. R. Galán Mascarós, M. C. Giménez-López, M. Almeida and J. C. Waerenborgh, *Polyhedron*, 2007, 26, 1838–1844.
- 35 M. Clemente-León, E. Coronado and M. López-Jordà, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 4903–4910.
- 36 C. Borel, M. Ghazzali, V. Langer and L. Öhrström, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, 12, 105–108.
- 37 J. T. Klopogge, T. E. Bostrom and M. L. Weier, *Am. Mineral.*, 2004, 89, 245–248.
- 38 V. Tazzoli and C. Domeneghetti, *Am. Mineral.*, 1980, 65, 327–334.
- 39 A. R. Izatulina, V. V. Gurzhiy, M. G. Krzhizhanovskaya, M. A. Kuz'mina, M. Leoni and O. V. Frank-Kamenetskaya, *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18, 5465–5478.
- 40 L. R. Parent, C. H. Pham, J. P. Patterson, M. S. Denny, S. M. Cohen, N. C. Gianneschi and F. Paesani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 13973–13976.
- 41 M. Ghazzali, V. Langer, K. Larsson and L. Öhrström, *CrystEngComm*, 2011, 13, 5813–5817.



ePCCr

**PAN AFRICAN CONFERENCE ON CRYSTALLOGRAPHY
ONLINE**

Crystallography, an interdisciplinary science for the Africa of the future

Virtual Conference, 15-19 November 2021

**CrystEngComm
PRIZE FOR BEST SPEAKER
awarded to**

CYRIELLE LEYLA FOGOUE DAZEM

