

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE Chimie

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

LABORATOIRE DE CHIMIE

INORGANIQUE APPLIQUEE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCE
LABORATORY OF APPLIED
INORGANIC CHEMISTRY

**Sels hybrides organiques-inorganiques obtenus par
auto-assemblage de la brique anionique
tris(oxalato)ferrate(III) et des cations pyridiniums:
Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques**

Thèse présentée et soutenue publiquement vue de l'obtention du
diplôme de : DOCTORAT/ Ph.D en Chimie

Par : **NGUEMDZI NANJOU Carole Francine**
Master en Chimie Inorganique

Sous la direction de
NENWA Justin
Professeur, Université de Yaoundé I
KETCHA Joseph MBADCAM
Professeur, Université de Yaoundé I

Année Académique : 2020



UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY
AND ITS APPLICATIONS

ATTESTATION DE CORRECTION

Nous, soussignés ELIMBI Antoine (Professeur, Président), NENWA Justin (Professeur, Rapporteur), KETCHA Joseph MBADCAM (Professeur, Examineur), DJOUFAC WOUMFO Emmanuel (Maître de Conférences, Examineur), certifions que cette thèse de Doctorat/PhD soutenue le 24 Juin 2020 au bloc pédagogique, salle S01/S02 de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I par Madame NGUEMDZI NANJOU Carole Francine, matricule 09T0628 sur le thème « **Sels hybrides organiques-inorganiques obtenus par auto-assemblage de la brique anionique tris(oxalato)ferrate(III) et des cations pyridiniums: Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques** » pour l'obtention d'un doctorat/PhD en Chimie inorganique, a été corrigée conformément aux recommandations du jury de la défense.

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

Fait à Yaoundé le _____

Président



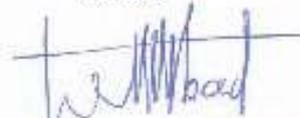
Elimbi Antoine
Professeur
Université de Yaoundé I

Rapporteur



NENWA Justin
Professeur
Université de Yaoundé I

Membre



KETCHA Joseph MBADCAM
Professeur
Université de Yaoundé I

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mes défunts parents :

Papa NGUENDZI Joseph

&

Maman DJOUFACK Jeannette

Remerciements

Ce travail de thèse de Doctorat/PhD a été réalisé dans l'équipe de recherche "Chimie de Coordination" du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, sous la direction du Professeur Justin NENWA. Cette thèse est le fruit de plus de trois années d'aventure aussi bien scientifique qu'humaine. C'est pourquoi je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à tous les acteurs qui m'ont aidée et soutenue tout au long de cette période.

J'exprime d'abord ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Justin NENWA. Il m'a accueillie au sein de son groupe de recherche et m'a toujours écoutée dans les moments d'interrogations. Il m'a accordé une grande confiance en me proposant ce sujet de thèse ambitieux et largement pluridisciplinaire. Je tiens à le remercier pour son enthousiasme et sa patience à me former à la recherche, son investissement personnel, ses encouragements, son soutien multiforme et ses conseils toujours avisés qui m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse dans une atmosphère plus qu'agréable et surtout dans les délais prescrits par l'école doctorale. Au terme de ce travail de thèse, le souvenir qui reste gravé dans ma mémoire est celui d'avoir côtoyé et partagé d'innombrables conversations avec un encadreur pétri de nombreuses qualités aussi bien professionnelles qu'humaines.

Je tiens à exprimer mes sentiments les plus chaleureux à tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, pour l'encadrement, les enseignements et les conseils sans lesquels je n'aurais jamais atteint ce niveau de connaissance.

Je remercie très sincèrement les membres du jury qui ont bien voulu sacrifier de leur précieux temps pour lire, apporter des amendements à mon manuscrit de thèse et accepter de prendre part à sa soutenance.

Je ne saurais omettre dans mes remerciements, tous les autres acteurs qui ont participé de façon prioritaire à la finalisation de ce travail. Je pense ainsi :

- A nos partenaires étrangers, les Professeurs Michel Foulon et Frédéric Capet de l'UFR de Physique, Université de Lille 1 (France), pour leur précieuse collaboration dans la caractérisation des composés synthétisés et notamment la résolution de leur structure cristalline.*
- Au Professeur Emmanuel Ngameni responsable du Laboratoire de Chimie Physique Théorique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique pour la réalisation des spectres infrarouge (IR).*

- *Au Professeur Antoine ELIMBI du Laboratoire de Physicochimie des Matériaux de l'Université de Yaoundé I pour la réalisation des analyses ATG et DSC.*
- *A Monsieur Ives Magloire K. Noumsi, Maître de Conférences, responsable du Laboratoire de Biotechnologie et Environnement de l'Université de Yaoundé I est honoré pour la réalisation des spectres ultraviolet-visible (UV-Vis).*
- *A mes aînés de Laboratoire, particulièrement Drs. Patrick Lionel Djonwouo, Martin Signé, Noé Makon Ma Houga et Clémence Eboga Tanke, pour leur franche collaboration et leur agréable compagnie.*
- *À tous mes camarades de Laboratoire pour la joie, l'esprit de partage et l'atmosphère de travail que nous avons partagés durant ces années de travail de recherche.*

Je remercie toute la grande famille NGUEMDZI, pour son soutien multidimensionnel et l'amour qu'ils ont toujours su exprimer à l'endroit de leur fille et sœur que je suis.

À mon époux MBEU GAZEU Rodrigue TEMAMEN, j'exprime toute ma gratitude pour sa tolérance, son soutien aussi bien moral que matériel et financier qu'il m'apporte au quotidien.

Je remercie mes tantes : Julienne MBOUFACK, Antoinette MEKENZEU, Rose MEDJIOTEU, Louise ELONE, Chantal NGOUAJIO pour leur affection, leur soutien et les multiples conseils de chaque jour.

Je remercie particulièrement mon grand frère Maurice Saturnin TSAGO pour son soutien depuis ma tendre enfance jusqu'à l'obtention de ma thèse malgré des moments de défaillance.

Au-delà de la science, il y a des acteurs qui étaient toujours à mes côtés tout au long de ma thèse : Emilie MAGNIDJUI, Josiane NGONGANG, Clarice NGUEPI, Ryan NGUIMFACK, Lydie MONGO, Zita DJOUFACK, Simplicie Pierre NIMBOGHA, que je remercie très chaleureusement ici pour leur soutien de toute nature. Leur assistance m'a été très précieuse tout au long de cette aventure riche en moments difficiles.

Que tous ceux qui de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réalisation de cette thèse soient très sincèrement remerciés. Je souhaite que la lecture de ce manuscrit qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Abréviations et symboles	vii
Liste des tableaux	viii
Liste des figures	ix
Résumé	xi
Abstract	xii
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Revue de la littérature	5
1.1. Matériaux hybrides	5
1.2. Sels hybrides organiques-inorganiques	5
1.2.1 Définition	5
1.2.2. Interactions intermoléculaires dans les sels hybrides	6
1.2.3. Classification des sels hybrides organiques-inorganiques	7
1.2.4. Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques	8
1.2.5. Domaines d'application des sels hybrides	9
1.3. Anion oxalate(2-) et ses modes de coordination	10
1.3.1. Applications des composés à base d'anions oxalates	12
1.3.2. Anion tris(oxalato)métalate(III)	12
1.4. Pyridine et dérivés pyridiniques	15
1.4.1. Fonction imine	16
1.4.2 Cation iminium	16
1.4.3 Protonation des dérivés pyridiniques	16
1.5. Tectonique moléculaire	18
1.6. Sels hybrides tris(oxalato)métalate(III)	19
1.6.1. Sels hybrides de type $(\text{Org-H}_3)[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	19
1.6.2. Sels hybrides de type $(\text{Org-H})\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	20
1.6.3. Sels hybrides de type $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	22
1.7. Magnétisme	25
1.7.1. Théorie sur le magnétisme	25
1.7.2. Interactions magnétiques dans les complexes tris(oxalato)métalate(III)	27
1.8. Conclusion	27
1.9 Etudes à réaliser dans la présente thèse	28
Chapitre 2 : Partie expérimentale	30

2.1. Réactifs et solvants.....	30
2.2. Synthèse des matériaux.....	30
2.2.1. Synthèse du sel matériau précurseur $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ "Bafeox"	31
2.2.2. Synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques cibles.....	32
2.3. Caractérisations expérimentales.....	34
2.3.1. Conductimétrie	34
2.3.3. Analyse élémentaire	34
2.3.4. Spectroscopie Infrarouge.....	35
2.3.5. Spectroscopie UV-Visible	35
2.3.6. Analyses thermogravimétriques	35
2.3.7. Mesures magnétiques	36
2.3.8. Diffractométrie de rayons X sur monocristal	36
Chapitre 3 : Résultats et Discussion.....	38
3.1. Identification du précurseur $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ "Bafeox"	38
3.2. Formation des sels hybrides organiques-inorganiques	39
3.3. Structures cristallines des composés 1 et 2	40
3.3.1. Entités constitutives des composés 1 et 2.....	40
3.3.2. Paramètres géométriques dans les composés 1 et 2	43
3.3.3 Liaisons hydrogène dans les composés 1 et 2	45
3.3.4. Interactions π - π (π - π) dans les composés 1 et 2	47
3.4. Résultats des analyses microélémentaires des composés 1 et 2.....	47
3.5. Résultats des mesures conductimétriques	48
3.6. Spectres infrarouges des composés 1 et 2	49
3.7. Spectres UV-Vis des composés 1 et 2	51
3.8. Thermogrammes ATG/ATD des composés 1 et 2.....	53
3.9. Comportement magnétique des composés 1 et 2	56
3.10. Conclusion.....	57
3.11. Structure cristalline du sel $(C_5H_8N_3)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (3).....	57
3.11.1. Entités constitutives du sel 3	60
3.11.2. Paramètres géométriques.....	61
3.11.3. Maille élémentaire et liaisons hydrogène	62
3.11.4. Interactions π - π (π - π).....	64
3.12. Résultats de l'analyse microélémentaire	65
3.13. Spectre infrarouge du sel 3.....	66
3.14. Courbes d'analyse thermique et interprétations	67

3.15. Conclusion	68
Conclusion générale et perspectives.....	68
Références.....	70
Bibliographiques.....	70
Annexes : Autres données ; cristallographiques	80
Annexe 1 :	80
Autres données cristallographiques du composé 1	80
Annexe 2 :	89
Autres données cristallographiques du composé 2	89
Annexe 3 :	96
Autres données cristallographiques du composé 3	96
Publication issue de la thèse.....	101

Abréviations et symboles

$[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$:	Anion tris(oxalato)métalate(III)
4-DMAP	:	(4-diméthylamino)pyridine
Aq	:	Aqueux
ATG	:	Analyse thermique gravimétrique
Bafeox	:	$\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$
CDB	:	Calorimétrie différentielle à balayage
H ₂ oxado	:	Oxamide dioxime
MOF	:	Metal-Organic Framework
Org	:	Dérivé de la pyridine
Org-H	:	Dérivé pyridinium
ORTEP	:	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
ox	:	Dianion oxalate(2-)
SQUID	:	Superconducting Quantum Interference Device
tIB	:	1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène)
$\chi(T)$		Susceptibilité magnétique en fonction de la température
$\chi^{-1}(T)$:	Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Liste des tableaux

Tableau I: Résumé des données cristallographiques de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	39
Tableau II: Résumé des données cristallographiques des structures des composés 1 et 2	41
Tableau III: Paramètres géométriques dans les sels 1 et 2	43
Table IV: Paramètres des liaisons hydrogènes dans 1 and 2	45
Tableau V: Analyse microélémentaire des composés 1 et 2	48
Tableau VI: Conductivité des solutions aqueuses des matériaux synthétisés.	48
Tableau VII: Principales bandes d'absorption de 1 et 2 et leurs assignations	49
Tableau VIII: Interprétation des différentes pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des composés 1 et 2	55
Tableau IX: Résumé des données cristallographiques de la structure du composé 3	59
Tableau X: Paramètres géométriques dans le sel $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3	62
Table XI: Paramètres des liaisons hydrogènes dans le sel 3	63
Tableau XII: Principales bandes d'absorption de 1 et 2 et leurs assignations	66

Liste des figures

Figure 1: Différentes configurations des interactions π - π : forme parallèle (a), forme T (b).....	6
Figure 2: Représentation schématique de la liaison hydrogène et du pont hydrogène.....	7
Figure 3: Quelques modes de coordination du ligand oxalate(2-)	11
Figure 4: Structure schématique de l'anion tris(oxalato)métalate(III) ($[M^{III}C_2O_4]_3^{3-}$).....	13
Figure 5: Eclatement des orbitales du Cr^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique fort (a) et faible (b).	13
Figure 6: Coordination des différents centres métalliques dans $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	14
Figure 7: Chaîne obtenue par association de l'anion complexe $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ et du cation complexe $[Co(H_2oxado)_3]^{3+}$	15
Figure 8: Formes mésomères du cation guanidinium	18
Figure 9: Synthons et tectons dans : (a) un réseau organique, (b) un polymère de coordination, et (c) un sel hybride organique –inorganique	18
Figure 10: Formule semi-développée du tIB 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène)	20
Figure 11: Polymères bidimensionnels à base d'anions complexes $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$	21
Figure 12: Une chaîne anionique de $[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]^-$ (a) et Interconnection des chaînes par le biais des liaisons hydrogènes (b). Les canaux hébergent des cations tétraméthylammonium (en bleu)	22
Figure 13: Image des constituants du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	23
Figure 14: Interactions π - π dans le sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	24
Figure 15: Formule semi-développée (2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-triazine (a) et unité asymétrique du $(C_3H_7N_6)_4[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \cdot Cl \cdot 2H_2O$ (b)	25
Figure 16: Courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés $Cat[Mn^{II}(H_2O)_4M^{III}(ox)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (M = Fe ; Cr)	27
Figure 17: Une image des entités constitutives des composés 1 (en haut) and 2 (en bas).....	42
Figure 18: Projection de la maille des sels 1 (à gauche) and 2 (à droite).	44
Figure 19: Liaisons hydrogènes dans les sels 1 (a) et 2 (b).....	46
Figure 20: Interactions π - π (pi-pi) dans les sels 1 (à gauche) et 2 (à droite).	47

Figure 21: Spectre IR du sel 1.	50
Figure 22: Spectre IR du sel 2	51
Figure 23: Spectre UV-Vis enregistré sur une solution aqueuse des sels 1 ou 2	52
Figure 24: Diagramme d'éclatement des orbitales d de l'ion Fe ³⁺ dans un champ octaédrique faible	52
Figure 25: Thermogrammes ATG (bleu) et ATD (rouge) des composés 1 (a) et 2 (b).....	54
Figure 26: Susceptibilités magnétiques χ (T) et les inverses χ^{-1} (T) des composés 1 et 2.....	56
Figure 27: Entités constitutives du composé (C ₅ H ₈ N ₃) ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O 3	60
Figure 28: Maille élémentaire du sel 3 projetée le long de l'axe cristallographique a mettant en exergue les liaisons hydrogènes (pointillés rouges).	64
Figure 29: Interactions π - π (pointillés noirs) entre cations 2,6-diaminopyridiniums adjacents. ..	65
Figure 30: Spectre infrarouge (IR) enregistré sur un échantillon du composé 3.....	66
Figure 31: Courbes d'analyse thermique ATG (en rouge) et ATD (en bleu) enregistrées sur un échantillon du composé 3.....	67

Résumé

Résumé

Dans le cadre de la présente thèse, trois nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques répondant à la formule générale $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1, ont été synthétisés et caractérisés. Il s'agit de : tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium)tris(oxalato)ferrate(III), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**), tris(4-diméthylaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III) tétrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) et tris(2,6-diaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

A l'état solide, le sel **1** se présente sous forme de plaquettes vertes et cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace $P-1$. Le sel **2** se présente sous forme de plaquettes jaune-verdâtres et cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Tout comme le sel **1**, le sel **3** cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace $P-1$.

Chacun parmi les trois sels contient l'anion complexe tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Dans les sels **1** et **2**, les cations tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) et tris(4-diméthylaminopyridinium) sont isomères. Du fait de l'encombrement stérique très important dans le cation du sel **1**, seuls les cations des sels **2** et **3** ont pu favoriser la formation des sels dont les structures contiennent assez d'espaces vides occupés par des molécules d'eau de cristallisation. En plus des effets stabilisateurs des interactions π - π entre les cycles pyridiniques, la consolidation du réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes de types $\text{N-H} \cdots \text{O}$ dans le sel **1** et $\text{N-H} \cdots \text{O}$ et $\text{O-H} \cdots \text{O}$ dans les sels **2** et **3**.

Les résultats des analyses microélémentaires sont en accord avec les structures cristallines des sels. Les absorptions vibrationnelles infrarouges (IR) ont confirmé la présence des ligands oxalato(2-) et des cations organiques dans ces sels. Les courbes d'analyse thermique ont confirmé l'absence de molécules d'eau de cristallisation dans le sel **1** et leur présence dans les sels **2** et **3**. L'examen des courbes de susceptibilité magnétique dans l'intervalle de température 2-300 K révèle que les sels synthétisés présentent de faibles interactions antiferromagnétiques aux températures inférieures à 10 K. Ainsi, les sels hybrides obtenus dans le présent travail pourraient jouer un rôle important comme précurseurs modèles dans les domaines de l'électronique, la pharmacie, la médecine et bien d'autres.

Mots clés : *Sels hybrides organiques-inorganiques; Complexes tris(oxalato)ferrate(III); Structure cristalline; Liaisons non-covalentes; Propriétés magnétiques.*

Abstract

Abstract

Within the scope of this thesis, three new organic-inorganic hybrid salts of general formula $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Org-H = pyridinium derivative) in which the ionic couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ is in the exact ratio of 3:1, were synthesized and fully characterized. They are: tris(2-amino-4,6-dimethylpyridinium)tris(oxalato)ferrate(III), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**), tris(4-dimethylaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III) tetrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and tris(2,6-diaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

In the solid state, salt **1** is in the form of plate green crystals and it crystallizes in the triclinic $P-1$ space group. Salt **2** is in the form of plate greenish-yellow crystals and it crystallizes in monoclinic $C2/c$ space group. Salt **3** crystallizes in triclinic $P-1$ space group like salt **1**. Each compound contains the anionic complex $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ in which the central metal is six-coordinate in a slightly distorted octahedron defined by three chelating oxalato(2-) ligands. The two substituted pyridinium cations are isomers. However, due to the great steric hindrance provided by the bulky cation, 2-amino-4,6-dimethylpyridinium, only the 4-dimethylaminopyridinium and (2,6-diaminopyridinium) cations, the smallest of this series, led to formation of salts **2** and **3**, respectively, with enough vacant spaces to be occupied by solvent water molecules. In addition to the stabilizing effect of the π - π interactions between the pyridine rings, extended H-bonding of the types $\text{N-H} \cdots \text{O}$ in **1** and $\text{N-H} \cdots \text{O}$ and $\text{O-H} \cdots \text{O}$ in **2** and **3**, contribute to consolidate the crystal packing.

The results of elemental analysis are in agreement with the crystalline structure of the synthesized salts. Infrared absorption spectra confirm the presence of the oxalato(2-) ligands and the organic cations in the salts. The thermal studies confirmed the anhydrous character of salt **1** and the presence of water molecules of crystallization in salts **2** and **3**. The magnetic susceptibility measurements in the 2-300 K temperature range revealed weak antiferromagnetic couplings in the three salts.

Keywords: Organic-inorganic hybrid salts; *Tris(oxalato)ferrate(III) complex*; *Crystal structure*; *Non-covalent bonds*; *Magnetic properties*.

Introduction générale

Introduction générale

Les sels hybrides organiques–inorganiques sont une nouvelle classe de sels constitués d'entités organiques cationiques et d'entités inorganiques anioniques. Dans les sels classiques connus où cations et anions sont des entités inorganiques rigides c'est-à-dire dépourvues de flexibilité, la cohésion du réseau cristallin est assurée uniquement par des forces ioniques (attractions coulombiennes). Dans les sels hybrides organiques–inorganiques, bien d'autres forces assurent la cohésion du réseau cristallin. En effet, en plus des forces ioniques, des interactions faibles mais étendues de type liaisons hydrogènes, interactions π - π ou forces de van der Waals entre le cation organique flexible et l'anion inorganique également flexible, contribuent à modifier l'arrangement cristallin et par conséquent, affectent profondément la structure électronique du matériau hybride formé [1]. Ces interactions intermoléculaires dites non-covalentes prépondérantes dans les sels hybrides sont d'une importance capitale en raison de leur implication non négligeable dans le processus d'auto-assemblage qui conduit à la stabilisation de nombreux édifices supramoléculaires [2].

Au cours de ces dernières décennies, d'intenses activités de recherche ont été déployées à travers le monde dans le but de concevoir et de développer de nouveaux sels hybrides pour bien de raisons: *i*) d'une part, ces matériaux présentent une diversité structurale inimaginable au regard de la flexibilité et du nombre élevé de cations organiques pouvant compenser la charge du complexe anionique [3]; *ii*) d'autre part, l'intégration structurale des cations organiques et des anions inorganiques (parfois paramagnétiques) donne lieu à une coexistence des propriétés magnétiques [3,4], optiques [5,6], et/ou de conduction [7] dans ces matériaux dits multifonctionnels ; *iii*) par ailleurs, ces nouveaux sels peuvent être utilisés comme composés modèles pour des applications ferroélectriques [8], ferroélastiques [9], optoélectroniques [10], et même biomédicales (vectorisation des médicaments) [11,12]. Le chimiste pourra donc obtenir des matériaux spécifiques dans lesquels existe une synergie entre les propriétés des deux systèmes organiques et inorganiques de base, et, de cette synergie, pourraient naître d'autres propriétés exotiques [13].

De nombreux ligands interviennent dans l'élaboration des matériaux hybrides multifonctionnels. À cet égard, le ligand oxalato(2-) occupe une place de choix puisqu'il est considéré comme l'un des plus simples connecteurs chimiques, capable de se lier aux ions métalliques par des modes de coordination variés [14,15]. Bien plus, cet anion, du fait de son système π (π) étendu, est capable de favoriser des interactions magnétiques entre des centres métalliques paramagnétiques [16-18].

L'anion tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, est chiral. Son caractère chiral résulte de l'organisation systématique des anions oxalates en forme d'hélices autour du métal central, ce qui exclue tout élément de symétrie de réflexion dans cet anion complexe. L'habilité de l'anion $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ à fonctionner comme un métaloligand (ligand auxiliaire), le prédestine comme une brique moléculaire de choix pour l'obtention de plusieurs familles de composés, à savoir : les polymères de coordination moléculaires [19], les polymères de coordination non-moléculaires [20] et les sels hybrides organiques-inorganiques [21].

Parmi les cations organiques qui rentrent dans la formation des sels hybrides impliquant l'anion tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, ceux dérivés du cation pyridinium sont caractérisés par leur double capacité à s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes étendues à travers le groupement iminium et la formation des empilements π - π entre les cycles pyridiniques adjacents. Il convient de relever que la variabilité des méthodes de synthèses et les multiples combinaisons entre différents cations organiques et anions complexes tris(oxalato)métalate(III) génèrent des sels hybrides présentant des structures cristallines diverses et inattendues [22,23]. Par conséquent, concevoir et élaborer de façon prévisible des assemblages supramoléculaires hybrides oxalatométalates constituent un défi que les chimistes s'efforcent de relever.

Bien que la littérature révèle l'existence de plusieurs sels hybrides organiques-inorganiques basés sur l'anion tris-chélaté $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ [24, 25], force est constater pour le déplorer que ceux répondant à la formule générale $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($Org-H$ = dérivé pyridinium) avec le couple $(Org-H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1, demeurent très peu connus [26]. Bien plus, à notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature un seul membre de cette famille de sels hybrides avec l'ion Fe^{3+} dans la brique anionique et comportant le couple $(Org-H)^+/[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1. La compréhension des structures cristallines et des propriétés physico-chimiques de cette famille de sels s'avère donc nécessaire, d'où l'intérêt et la motivation de la présente étude qui consiste à apporter notre modeste contribution à la vulgarisation de cette nouvelle famille de sels hybrides en synthétisant quelques-uns de ses membres.

L'objectif visé dans le présent travail de thèse est de synthétiser et caractériser quelques nouveaux sels hybrides basés sur la brique moléculaire anionique tris(oxalato)ferrate(III), $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, de formule générale $(Org-H)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($Org-H$ = dérivé pyridinium). Pour atteindre cet objectif, une stratégie de synthèse en trois étapes est primordiale. La première étape consiste à élaborer un précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III), $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$, comportant la brique anionique souhaitée $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. La deuxième étape est la protonation en

milieu acide oxalique de l'azote iminique ($=C=N-$) du dérivé pyridinique (Org) pour former les sels de pyridinium, $(Org-H)_2C_2O_4$. La troisième et dernière étape est un processus d'échange ionique entre le précurseur $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$, et le sel de pyridinium, $(Org-H)_2C_2O_4$. Cette dernière étape est rendue possible par la formation en milieu aqueux, d'un précipité peu soluble de baryum oxalate, $BaC_2O_4 \cdot mH_2O$, qui s'élimine par filtration, laissant place à la solution aqueuse contenant le sel hybride d'intérêt.

L'obtention des trois membres de cette nouvelle famille de sels hybrides organiques-inorganiques oxalatoferate(III) autorise à penser que la stratégie synthétique conçue ici pourrait être appliquée dans bien de travaux futurs pour élargir davantage ce nouveau champ de recherche sur les sels hybrides oxalatoferate(III).

Le présent manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre, de nature bibliographique, débute par un aperçu sur les sels hybrides organiques-inorganiques. Ensuite, quelques généralités sur l'anion oxalate et les applications des composés à base d'oxalate sont présentées. Un rappel sur les notions de liaisons non-covalentes est également fait dans le souci de mieux comprendre l'organisation des structures cristallines obtenues. Un accent particulier a également été mis sur les polymères de coordination à base d'anions $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III}=Cr, Al, Fe, Rh$), aussi bien moléculaires que non-moléculaires. Ce chapitre s'achève par la problématique du sujet, l'hypothèse de recherche et les principaux objectifs liés à ce travail.

Le deuxième chapitre constitue la partie expérimentale. Il présente dans un premier temps, les réactifs, leurs origines et puretés. Dans un second volet, les différentes synthèses effectuées sont élucidées: celles du précurseur Ba-tris(oxalato)ferate(III), $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$, et des trois sels d'intérêt. Cette partie s'achève par la présentation des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux obtenus. Ces techniques se résument ainsi qu'il suit: mesure du point de fusion, analyse microélémentaire (CHN), spectroscopie infrarouge (IR), analyses thermiques (ATG/ATD), diffractométrie de rayons X sur monocristal et susceptibilités magnétiques.

Le troisième chapitre, quant à lui, est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord un résumé des données cristallographiques du sel précurseur Ba-tris(oxalato)ferate(III) est présenté dans le souci de confirmer la formulation chimique $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ attendue pour ce précurseur. Ensuite un résumé des données cristallographiques du précipité de baryum-oxalate issu de la

réaction d'échange ionique entre le précurseur $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et les sels de pyridinium, $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$, pour justifier la formation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Après ces résultats préliminaires d'une importance capitale, les structures cristallines des trois sels hybrides obtenus sont élucidées: $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) et $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Leur caractérisation s'appuie essentiellement sur les résultats des analyses microélémentaires, les spectres IR, les analyses thermiques, la détermination de la structure cristalline par la diffraction de rayons X sur monocristal et sur les résultats des mesures magnétiques.

Enfin une conclusion générale rappelle les principaux résultats obtenus et indique de nouveaux horizons à explorer pour la suite de ce travail.

Chapitre 1 :
Revue de la littérature

Chapitre 1 : Revue de la littérature

Ce chapitre intitulé "**Revue de la littérature**" fait tout d'abord un aperçu sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques en général, puis sur les sels hybrides organiques-inorganiques en particulier. Par la suite, quelques généralités sur l'anion oxalate et les cations organiques sont présentées. Un accent particulier est mis sur les sels hybrides organiques-inorganiques basés sur les anions tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III}=Cr, Al, Fe$ ou Rh). Ce chapitre s'achève par la présentation de l'objet de la présente thèse.

1.1. Matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système chimique dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre l'organique et l'inorganique, propriétés qui peuvent conduire éventuellement aux applications dans des domaines tels que l'optoélectronique, la catalyse, et même la médecine [27-29]. De nos jours, les matériaux hybrides sont de plus en plus étudiés de par le monde au regard de leurs propriétés exotiques diverses. Parmi les différentes classes de matériaux hybrides, se trouve une classe particulière dénommée "sels hybrides organiques-inorganiques". Nous allons montrer dans les lignes qui suivent, en quoi cette classe d'hybrides est dite particulière.

1.2. Sels hybrides organiques-inorganiques.

1.2.1 Définition

Les sels hybrides organiques–inorganiques sont une classe de sels constitués d'entités organiques cationiques et d'entités inorganiques anioniques. Dans les sels classiques connus (à l'exemple du sodium chlorure Na^+Cl^-), les cations et anions sont tous des entités inorganiques rigides c'est-à-dire dépourvues de flexibilité ; la cohésion du réseau cristallin qui en résulte est assurée uniquement par des forces ioniques (attractions coulombiennes). Par contre, dans les sels hybrides organiques–inorganiques, bien d'autres interactions concourent à renforcer la cohésion du réseau cristallin. En effet, en plus des interactions ioniques qui existent dans tout sel, d'autres interactions faibles mais étendues de type liaisons hydrogènes, interactions π - π ou de van der Waals entre les cations organiques flexibles et les anions inorganiques aussi flexibles, contribuent à modifier l'arrangement cristallin et par conséquent, affectent profondément la structure électronique du matériau hybride formé. Ces interactions intermoléculaires dites non-covalentes prépondérantes dans les sels hybrides sont d'une importance capitale en raison de leur implication dans le processus d'auto-assemblage qui conduit à la stabilisation de nombreux édifices supramoléculaires.

1.2.2. Interactions intermoléculaires dans les sels hybrides

1.2.2.1. Interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals regroupent trois types distincts de forces : les forces de dispersion (forces de London), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye) et les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom). Ce sont des interactions très faibles (énergie < 8 kJ/mol). Elles sont globalement non directionnelles, une caractéristique qui les rend d'un intérêt restreint quant à leur utilisation dans le domaine des synthèses cristallines. Il est toutefois possible de les utiliser pour former des complexes ou des réseaux moléculaires en faisant un choix judicieux des tectons qui devront s'associer grâce aux forces de van der Waals [30].

1.2.2.2. Interactions π - π

Les interactions π - π constituent une autre variété de liaisons non covalentes après la liaison hydrogène. Avec une énergie de l'ordre de 10 kJ.mol⁻¹, elles sont à peine plus fortes que les interactions de van der Waals. Elles sont courantes dans les systèmes aromatiques et se présentent généralement selon deux types de configurations stables : Les configurations en forme T et les configurations parallèles décalées (Figure 1).

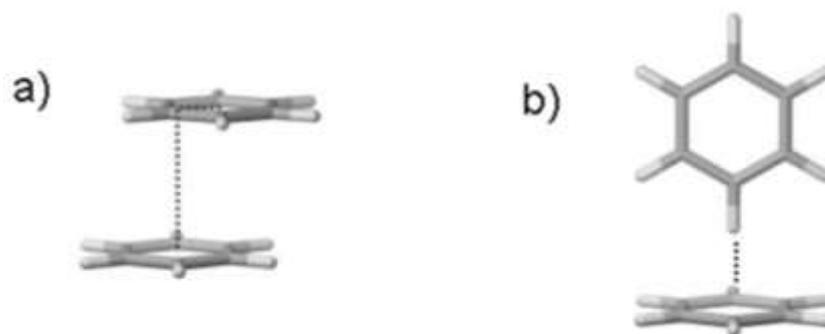


Figure 1: Différentes configurations des interactions π - π : forme parallèle (a), forme T (b).

Ces interactions sont qualifiées de fortes lorsque la distance entre les noyaux face-à-face est inférieure ou égale à 3,7 Å [31,32]. L'existence de ces interactions dans un composé contribue à la consolidation du réseau cristallin.

1.2.2.3. Liaisons Hydrogènes

La liaison d'hydrogène est une interaction non covalente de type dipôle-dipôle, à caractère électrostatique, qui s'établit entre un atome fortement électronégatif (oxygène, azote, fluor, ...) et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome plus électronégatif que lui. La force de la

liaison hydrogène est variable selon les électronégativités des atomes mis en jeu. Comme les liaisons de valence, la liaison hydrogène est également une directionnelle, elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Elle fait intervenir un atome donneur D et un atome accepteur A d'après le schéma représenté par la figure 2.

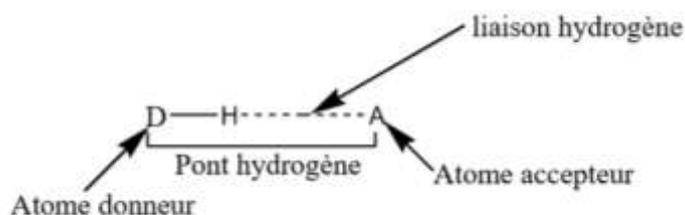


Figure 2: Représentation schématique de la liaison hydrogène et du pont hydrogène.

La liaison hydrogène est une interaction de faible énergie, comprise entre 10 et 65 kJ/mol. Cette énergie est d'environ 20 fois plus faible que l'énergie d'une liaison covalente classique et presque 10 fois plus forte que les forces de van der Waals [33]. Une liaison hydrogène intermoléculaire a lieu entre deux molécules distinctes, tandis que la liaison intramoléculaire est celle qui a lieu au sein d'une même molécule. Les liaisons hydrogènes jouent un rôle essentiel dans la cohésion du réseau cristallin. L'intensité de ces interactions varie de très faible ($1-2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à très forte ($65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [33]. Les liaisons hydrogènes de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ sont établies lorsque les distances $\text{O}-\text{O}$ sont comprises dans le domaine ($2.4 - 3.2 \text{ \AA}$), alors que celles de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ sont trouvées lorsque les distances $\text{O}-\text{N}$ varient dans l'intervalle ($2.5 - 3.4 \text{ \AA}$). Ces liaisons sont d'autant plus fortes que les distances $\text{O}-\text{O}$ ou $\text{N}-\text{O}$ sont plus courtes.

1.2.3. Classification des sels hybrides organiques-inorganiques

La classification des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance des interactions créées entre les phases organiques et inorganiques des matériaux. Les sels hybrides peuvent être classés dans deux principaux groupes [34].

1.2.3.1. Sels hybrides de classe I

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

1.2.3.2. Sels hybrides de classe II

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

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

1.2.4. Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques

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

1.2.4.1. Synthèse réticulaire

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

1.2.4.2. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydro- ou solvo-thermale est une technique pour la cristallisation directe de matériaux à partir d'une solution aqueuse, et ceci grâce à un contrôle approprié de variables thermodynamiques (température, pression, composition). Ce type de réaction peut être appliqué à tout procédé mettant en œuvre une solution aqueuse à température variant le plus souvent entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression. Cette technique a été intensivement appliquée pour la synthèse de plusieurs matériaux hybrides organiques-inorganiques [36]. Plusieurs paramètres influencent cette technique de synthèse: la nature des réactifs de départ, la stœchiométrie des

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

1.2.4.3. Synthèse par évaporation lente

La méthode de synthèse par évaporation lente permet d'obtenir les composés visés de façon simple. Elle est fondée sur des réactions réalisées à des températures peu élevées ($T < 100^{\circ}\text{C}$), par chauffage sur des plaques chauffantes, sous agitation magnétique. Cette gamme de températures favorise la compatibilité des composantes organiques avec les composantes inorganiques, et permet ainsi d'obtenir les sels hybrides souhaités [37]. À la fin de la réaction, la solution saturée contenue dans un récipient convenable est filtrée et placée sous la hotte aspirante pour évaporation lente qui conduit à la croissance cristalline. C'est le procédé choisi dans le cadre de la présente thèse qui consiste en l'élaboration de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques. Cette technique est peu coûteuse, écologique, respectueuse de l'environnement et elle offre un grand atout à savoir l'obtention de matériaux de grande pureté à des températures proches de l'ambiante.

1.2.5. Domaines d'application des sels hybrides

1.2.5.1. Automobile

Dans le domaine de l'automobile, les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont utilisés pour la fabrication des systèmes permettant d'optimiser les performances énergétiques du véhicule et donc, de diminuer la consommation de ces derniers [38]. Aussi, ces matériaux hybrides sont déposés en couches de quelques microns sur des substrats de nature variée (organiques, métalliques) afin d'être utilisés comme traitements anticorrosifs, anti-rayures, antireflets ou anti-salissures [39].

1.2.5.2. Energie

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont utilisés dans le domaine de l'énergie, pour la miniaturisation des systèmes énergétiques avec des rendements élevés ; ils sont obtenus et utilisés pour la fabrication des afficheurs, membranes pour piles, batteries flexibles et cellules photovoltaïques hybrides [40].

1.2.5.3. Echange ionique.

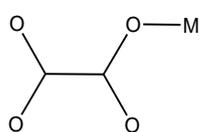
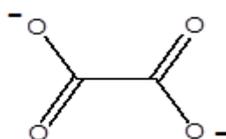
Les propriétés d'échange d'ions des matériaux hybrides organiques-inorganiques pourraient conduire à leur application dans les systèmes de traitement et de purification des eaux usées [41].

1.2.5.4. Médecine et pharmacie

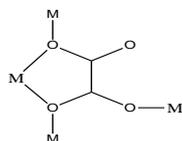
Les matériaux hybrides offrent de belles perspectives pour les applications médicales et pharmaceutiques ; ils sont développés sous forme de prothèses, d'implants et ciments dentaires. La plupart de ces matériaux étant non toxiques, ils peuvent servir pour l'encapsulation des médicaments tout en assurant un bon transport dans l'organisme vivant [42,43]. Spécialement les sels hybrides d'oxyde de fer(III) sont très actifs en imagerie médicale et plusieurs autres domaines de la santé. Ainsi, il semblerait que ces nouveaux matériaux puissent fournir autant d'applications que l'imagination humaine puisse en concevoir.

1.3. Anion oxalate(2-) et ses modes de coordination

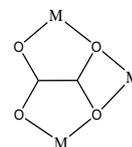
La structure schématique de l'anion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$, dans sa configuration *trans* est présentée ci-contre et la figure 3 donne quelques modes de coordination du ligand oxalate(2-).



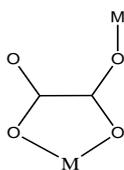
a)



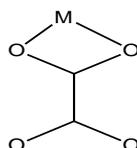
b)



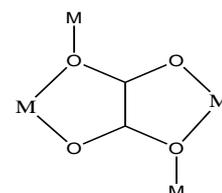
c)



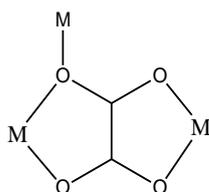
d)



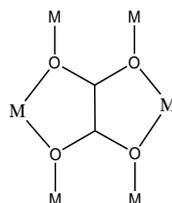
e)



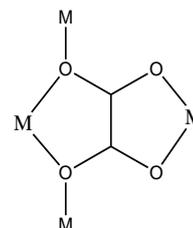
f)



g)



h)



i)

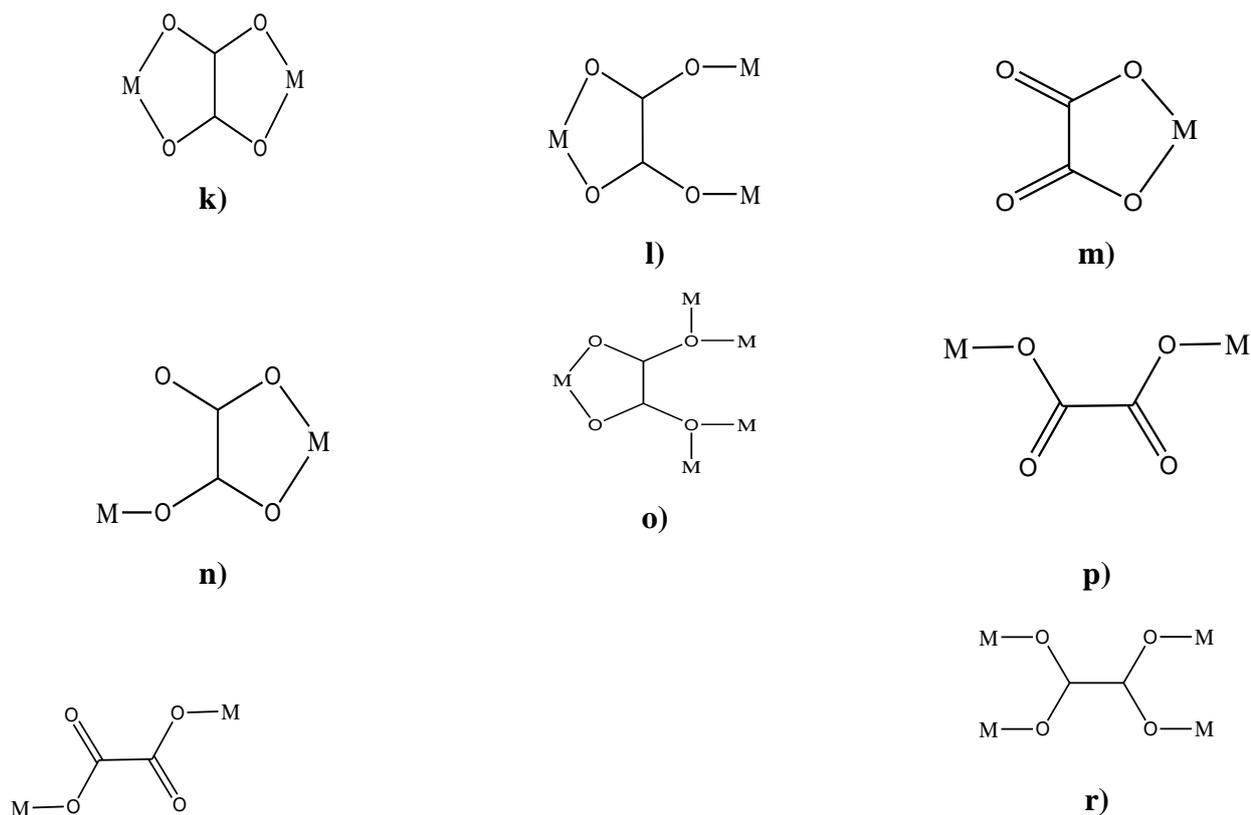


Figure 3: Quelques modes de coordination du ligand oxalate(2-) [44].

L'anion oxalate (2-), $C_2O_4^{2-}$, provient de la double déprotonation de l'acide oxalique ou acide éthanedioïque $HOOC-COOH \cdot 2H_2O$, qui fait partie de la famille des diacides carboxyliques ; c'est l'un des acides organiques les plus forts (pK_{a1} (25°C) = 1.23, pK_{a2} (25°C) = 4.19) ; la structure cristalline de l'acide oxalique a été déterminée pour la première fois par Semmingsen [45].

L'anion oxalate(2-) est un ligand polydenté, avec ses quatre sites potentiels de coordination et la délocalisation des électrons π des groupes carbonyles (C=O). L'intérêt majeur de ce ligand réside dans sa grande flexibilité de coordination et son aptitude à transmettre les effets magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques parfois distants de plus de 5 Å [46, 47]. En présence des ions métalliques, l'anion oxalate est susceptible de former des composés de coordination moléculaires ou non moléculaires, chélatés ou non-chélatés, voire hétéroleptiques [48]. Au regard des structures cristallines des composés d'oxalates métalliques connus à ce jour, il apparaît que l'anion oxalate possède plusieurs modes de coordination.

1.3.1. Applications des composés à base d'anions oxalates

Les propriétés des composés à base d'oxalate proviennent principalement de l'utilisation de cet anion comme agent précipitant et chélatant. Ces composés peuvent être utilisés notamment comme précurseurs d'oxydes mixtes et aimants moléculaires.

1.3.1.1. Précurseurs d'oxydes mixtes

Les composés à base d'anions oxalates sont utilisés comme précurseurs d'oxydes mixtes et ont un intérêt technologique et industriel tels que la production des céramiques. Étant donné leur haute pureté, ils sont utilisés comme électrodes dans les piles à combustible ; ils sont aussi utilisés dans les domaines des oxydes à propriétés ferroélectriques ou supraconductrices à haute température [49].

1.3.1.2. Aimants moléculaires

L'utilisation de l'anion oxalate comme ligand présente comme avantage, le couplage par super-échange entre les centres métalliques et le ligand, ceci se faisant grâce à la délocalisation des électrons pi (π) qui donnent à ces composés des propriétés magnétiques ou optiques d'où leur utilisation pour la fabrication des aimants moléculaires [50].

1.3.1.3. Autres propriétés remarquables

Les composés à base d'oxalates sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse des nanoparticules [51], des composés polymétalliques [52], et des polymères de coordination [53]. Ces composés sont aussi d'excellents précurseurs dans la fabrication des composantes électroniques et l'élaboration des catalyseurs [54]. Les complexes à base d'anion oxalate ont de nombreuses applications en industrie pour la papeterie, le polissage électrolytique, le contrôle de l'acidité du sol et dans la préparation de supports magnétiques pour les bandes d'enregistrements [55].

1.3.2. Anion tris(oxalato)métalate(III)

L'anion oxalate(2-) se combine aisément avec les ions métalliques trivalents, M^{3+} pour donner des anions trischélatés de formule générale $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$, chiraux. La figure 4 présente la structure schématique de l'anion complexe tris(oxalato)métalate(III).

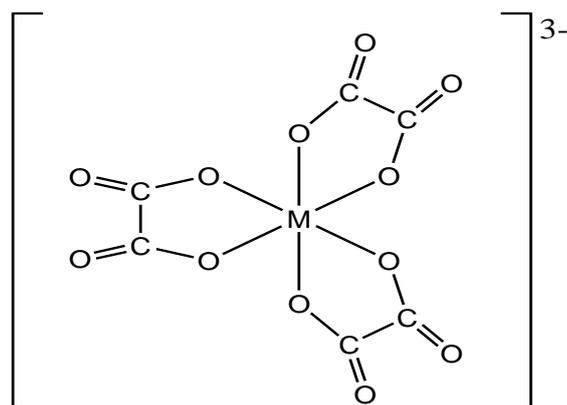


Figure 4 : Structure schématique de l'anion tris(oxalato)métalate(III) ($[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$).

Parmi les briques $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$, l'anion tris(oxalato)chromate(III), $[Cr^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$, est très stable en milieu aqueux. Cette grande stabilité thermodynamique peut s'expliquer en considérant l'éclatement des orbitales du Cr^{3+} en symétrie octaédrique dans un champ ligandaire fort ou faible (Figure 5). En effet, la configuration électronique du chrome à l'état d'oxydation +3 est $[Ar]3d^34s^0$. Ainsi, à l'approche d'un ligand à champ fort ou à champ faible, l'ion Cr^{3+} présente la même configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^0$.

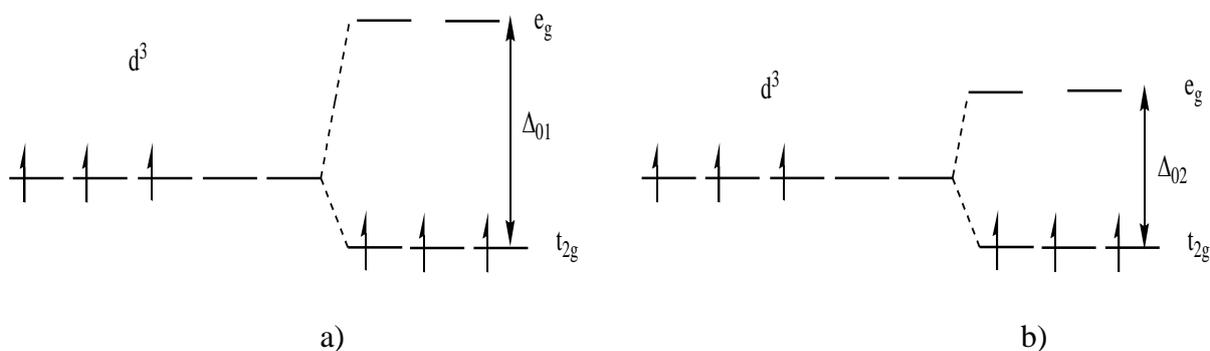


Figure 5 : Eclatement des orbitales du Cr^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique fort (a) et faible (b).

Le champ ligandaire n'a pas d'influence sur la configuration électronique de l'ion Cr^{3+} en symétrie octaédrique. Ce n'est pas le cas pour l'anion tris(oxalato)ferrate(III), $[Fe^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ dont la configuration électronique en champ faible (champ de l'oxalate) est $t_{2g}^3 e_g^2$. Si le champ de l'oxalate

était fort, la configuration électronique de l'ion Fe^{3+} en symétrie octaédrique serait $t_{2g}^5 e_g^0$. La dépendance de la configuration électronique de l'ion Fe^{3+} au champ ligandaire rend la brique $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4]^{3-}$ peu stable. A l'état solide, cette brique est photosensible, et à la longue, se dégrade pour former l'oxyde de fer(III), Fe_2O_3 . Les composés comportant la brique $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4]^{3-}$ doivent être manipulés avec précaution.

Les atomes des oxygènes terminaux des anions trischélatés $[\text{M}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4]^{3-}$ sont capables d'établir des liaisons de covalence fortes avec d'autres ions métalliques. Dans ce cas, on dit que la brique trischélatée joue le rôle de ligand "auxiliaire" et forme des polymères de coordination non moléculaires. C'est le cas dans les composés tripotassium tris(oxalato)chromate(III), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [56] ou tripotassium tris(oxalato)ferrate(III) anhydre $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ dont une image de la coordination des différents centres métalliques est représentée à la figure 6 [57]. Dans ce polymère, toutes les liaisons sont fortes, du type métal-ligand. Ce genre de composé prend le nom de "polymère de coordination non-moléculaire", car il est difficile ici de repérer les entités individuelles qui se polymérisent. Par contre, Les polymères de coordination dits "moléculaires" sont ceux dont les entités individuelles sont interconnectées en un réseau macroscopique par le biais des interactions non covalentes (interactions de van der Waals, liaisons hydrogènes, liaisons π - π).

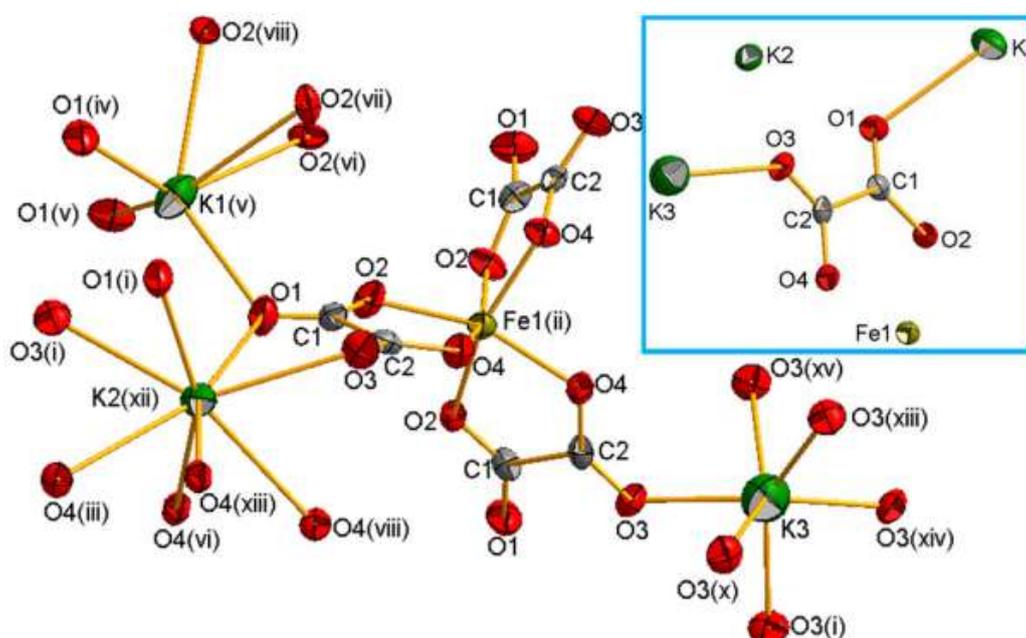


Figure 6 : Coordination des différents centres métalliques dans $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [57].

Cette famille de composés est encore appelée "édifices supramoléculaires". Ils peuvent être neutres ou chargés. Un exemple de polymère de coordination moléculaire est le composé de formulation $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (H_2oxado = oxamide dioxime) [58,59] dont l'image d'une chaîne est présentée à la figure 7. Les pointillés représentent les liaisons hydrogènes.

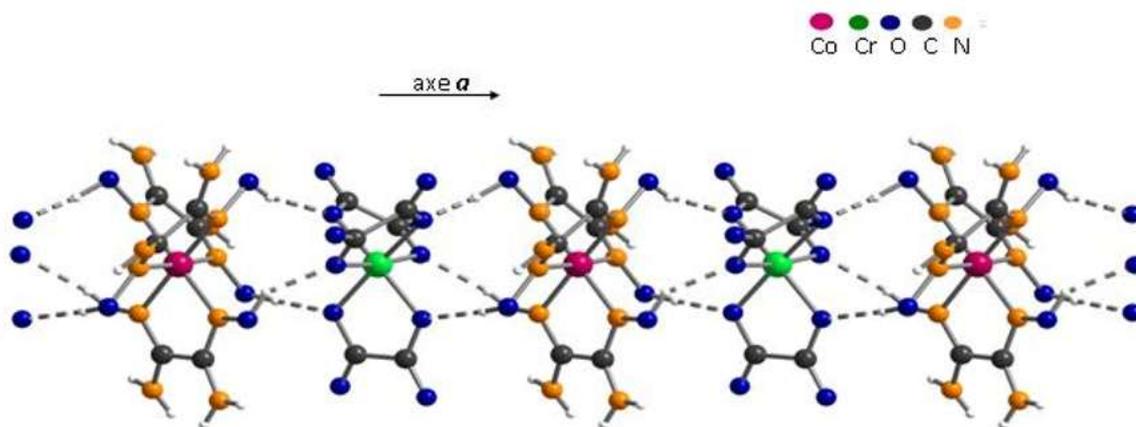
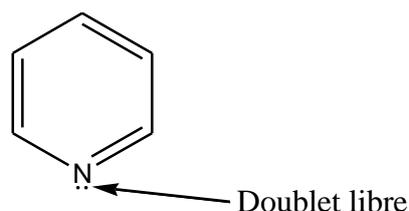


Figure 7 : Chaîne obtenue par association de l'anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et du cation complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3]^{3+}$ [58,59].

Ce sel est formé de deux briques moléculaires: l'anion complexe tris(oxalato)chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et le cation complexe tris(oxamide dioxime)cobalt(III), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3]^{3+}$. Dans sa structure cristalline, les deux entités de signes opposés sont unies dans une séquence unidimensionnelle alternée, \dots –cation–anion–cation– anion– \dots , par l'intermédiaire des ponts hydrogènes de type $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, générant ainsi des chaînes dont un motif est illustré à la figure 7.

1.4. Pyridine et dérivés pyridiniques

La pyridine est un composé organique de formule brute $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$. À l'état pur, c'est un liquide incolore d'odeur âcre caractéristique, pénétrante et écœurante. Elle est miscible dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels. Sa formule développée plane est représentée ci-dessous :

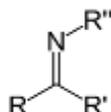


La pyridine possède un doublet libre sur l'atome d'azote iminique, ce qui fait d'elle une base aussi bien de Bronsted que de Lewis.

1.4.1. Fonction imine

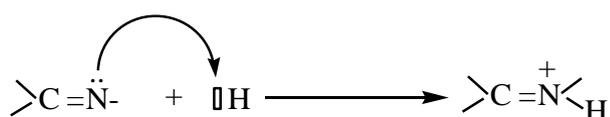
La pyridine comporte la fonction imine, représentée par le groupement $>C=N-$ dans lequel l'atome d'azote N est appelé azote iminique.

Une imine est un composé chimique de formule générale :



1.4.2 Cation iminium

En milieu acide, l'azote iminique est protoné et forme le cation iminium $>C=N^+<_H$ d'après le mécanisme réactionnel traduit par l'équation **Eq.1**.



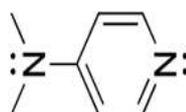
Eq.1

L'azote iminique présente des propriétés basiques d'après Bronsted ou Lewis. L'atome d'azote de la pyridine peut être protoné par réaction avec des acides et forme un cation aromatique appelé ion pyridinium, $C_5H_5NH^+$. L'ion pyridinium présente plusieurs formes mésomères qui justifient sa stabilisation.

1.4.3 Protonation des dérivés pyridiniques

1.4.3.1 Cas de la (4-diméthylamino)pyridine ou 4-DMAP

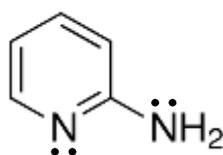
La (4-diméthylamino)pyridine en abrégé 4-DMAP de formule brute $(CH_3)_2NC_5H_4N$, est un dérivé de la pyridine avec une fonction diméthylamine en position para. A la température ambiante, la (4-diméthylamino)pyridine se présente sous forme de solide incolore, soluble dans l'eau et dans la plupart de solvants usuels. Sa formule développée plane est la suivante :



La protonation en milieu acide de l'azote iminique de la 4-DMAP est beaucoup plus facile que dans le cas de la pyridine et donne le cation (4-diméthylamino)pyridinium, beaucoup plus stable du fait de la combinaison des effets mésomères du cycle pyridinique et donneurs des groupements méthyles fixés sur l'azote aminique. L'azote aminique bien que possédant un doublet d'électrons, ne subit pas de protonation.

1.4.3.2 Cas de la 2-aminopyridine

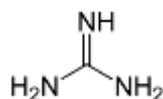
La molécule de 2-aminopyridine de formule brute $C_5H_6N_2$, est un autre dérivé de la pyridine. Sa formule développée plane est la suivante :



La molécule de 2-aminopyridine, tout comme la 4-DMAP, possède deux types d'azote qui sont tous des bases de Lewis et de Brønsted ; par conséquent on peut penser ces deux types d'azote fixeraient des protons H^+ , ce qui n'est pas le cas. En clair, le proton se fixe préférentiellement sur l'azote impliqué dans le cycle aromatique (azote iminique) et non sur l'autre azote (azote aminique) qui n'est pas impliqué dans le cycle aromatique. Cette préférence de la protonation sur l'azote iminique s'explique par la mésomérisation stabilisante du cation 2-aminopyridinium [60,61].

1.4.3.3 Généralisation

En milieu acide, la pyridine et tout dérivé pyridinique sont protonés au niveau de l'azote iminique pour former le cation iminium. De même, la guanidine encore appelée iminométhanediamine, est un composé organique de formule brute $HNC(NH_2)_2$ et de formule développée plane ci-contre :



Les travaux de recherche ont montré qu'en milieu acide, c'est exclusivement l'atome d'azote iminique qui se protone pour former le cation guanidinium $[C(NH_2)_3]^+$ suivant le mécanisme représenté par la figure 8 [62].

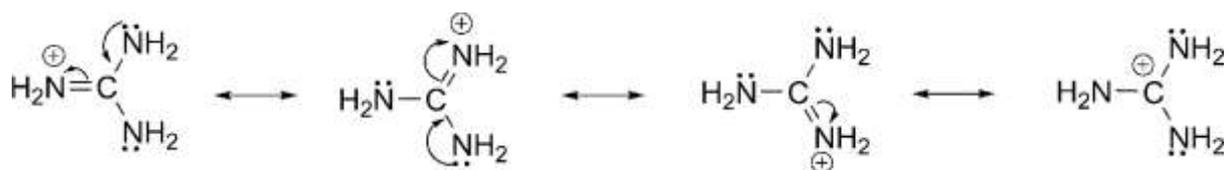


Figure 8: Formes mésomères du cation guanidinium [62].

1.5. Tectonique moléculaire

La tectonique moléculaire peut être définie comme étant la formation d'assemblages moléculaires à base de la liaison hydrogène. Elle est basée sur la reconnaissance moléculaire entre des unités ou briques moléculaires appelées tectons, dont l'assemblage via des motifs supramoléculaires bien définis appelés synthons, permet d'accéder à des réseaux supramoléculaires [63-65]. Les concepts de tectons et de synthons sont illustrés par les schémas de la figure 9.

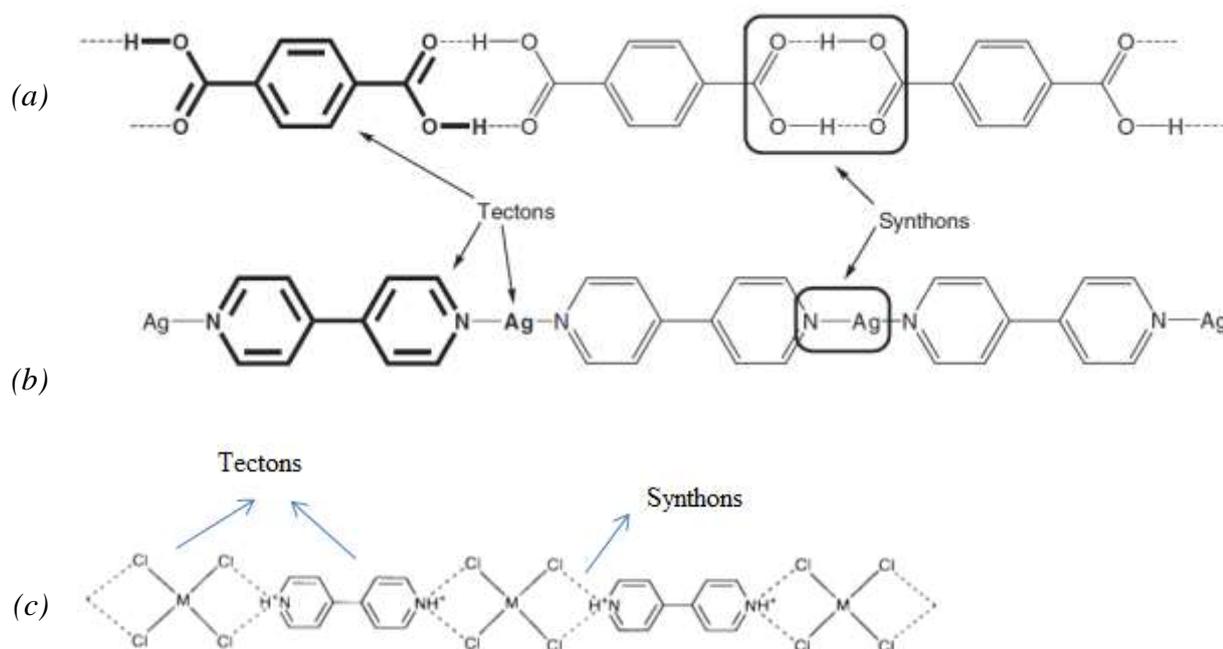


Figure 9 : Synthons et tectons dans : (a) un réseau organique, (b) un polymère de coordination [63,64], et (c) un sel hybride organique –inorganique [65].

Il convient de noter que lorsque le tecton est un complexe métallique anionique ou cationique, il prend le nom de "métalotecton". Par exemple les briques moléculaires tris(oxalato)chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et tris(oxamide dioxime)cobalt(III), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3]^{3+}$ sont des métalotectons.

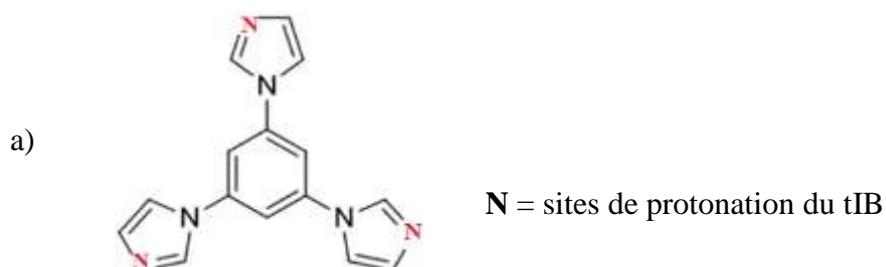
1.6. Sels hybrides tris(oxalato)métalate(III)

Dans les sels hybrides tris(oxalato)métalate(III), il existe deux classes de briques moléculaires ou métalotectons :

- les métalotectons monométalliques ($[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$) qui concourent à la formation des sels hybrides de classe I. La formation d'assemblages moléculaires est basée essentiellement sur la liaison hydrogène.
- les métalotectons hétérométalliques ($\{M_1^I M^{III}(C_2O_4)_3\}^{2-}$ ou $\{M_1^{II} M^{III}(C_2O_4)_3\}^-$) qui concourent à la formation des sels hybrides de classe II. Dans ce cas, en plus des liaisons hydrogènes, des liaisons fortes de covalence s'établissent entre la brique anionique primaire $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et les cations M_1^I ou M_1^{II} pour générer des réseaux anioniques polymérisés $[\{M_1^I M^{III}(C_2O_4)_3\}^{2-}]_\infty$ ou $[\{M_1^{II} M^{III}(C_2O_4)_3\}^-]_\infty$.

1.6.1. Sels hybrides de type $(Org-H_3)[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$

Dans les sels hybrides de type $(Org-H_3)[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$, une seule entité organique, $(Org-H_3)$, porte trois charges positives compensées par un anion $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. C'est le cas dans le sel $\{(H_3-tIB)[Al(C_2O_4)_3]\} \cdot 4H_2O \cdot EtOH$ (tIB = 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène) [66]. La formule semi-développée de la molécule organique et l'unité assymétrique du composé sont présentées à la figure 10.



b)

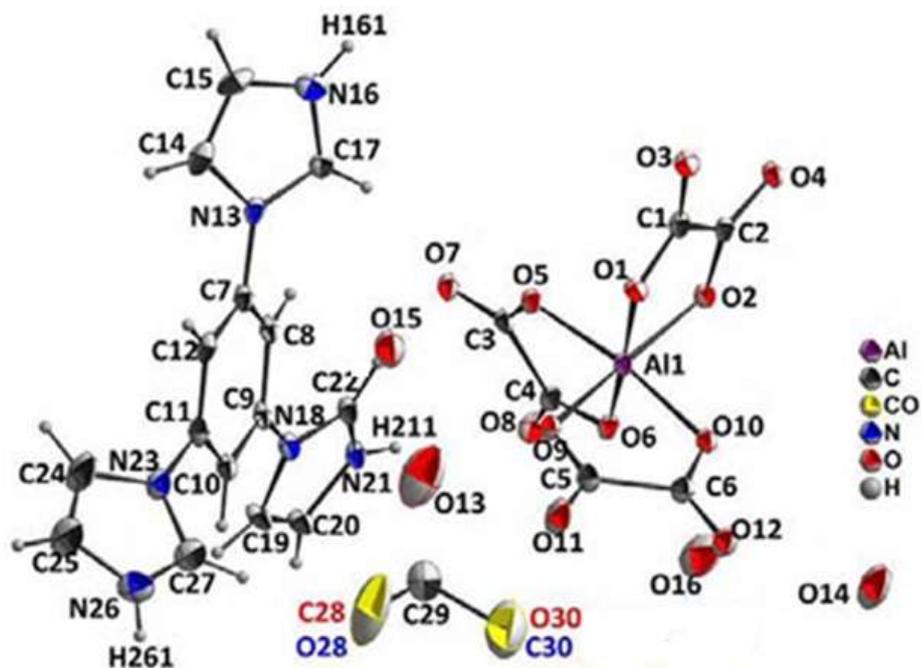


Figure 10 : Formule semi-développée du tIB 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)benzène) (a) et unité asymétrique du composé $\{(H_3\text{-tIB})[Al(C_2O_4)_3]\} \cdot 4H_2O \cdot EtOH$ (b) [66].

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

1.6.2. Sels hybrides de type $(Org-H)M^{II}[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$

Les sels hybrides de formule générale $(Org-H)M^{II}[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ sont très nombreux dans la littérature [67]. Dans ces sels, les anions $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ en présence de cations métalliques divalents M^{II} et de cations organiques monovalents $Org-H$, forment des polymères bidimensionnels anioniques $\{M^{II}M^{III}(ox)_3\}_\infty$. Ces polymères sont constitués de couches anioniques anioniques infinies $\{M^{II}M^{III}(ox)_3\}_\infty$ en forme de "nids d'abeilles". C'est le cas dans le composé $\{[NBu_4][MnCr(C_2O_4)_3]\}_n$ dont la figure 11 présente une image de la structure cristalline [67]. Les gros cations organiques monovalents $[NBu_4]^+$ qui compensent la charge anionique ont été omis pour besoin de clarté.

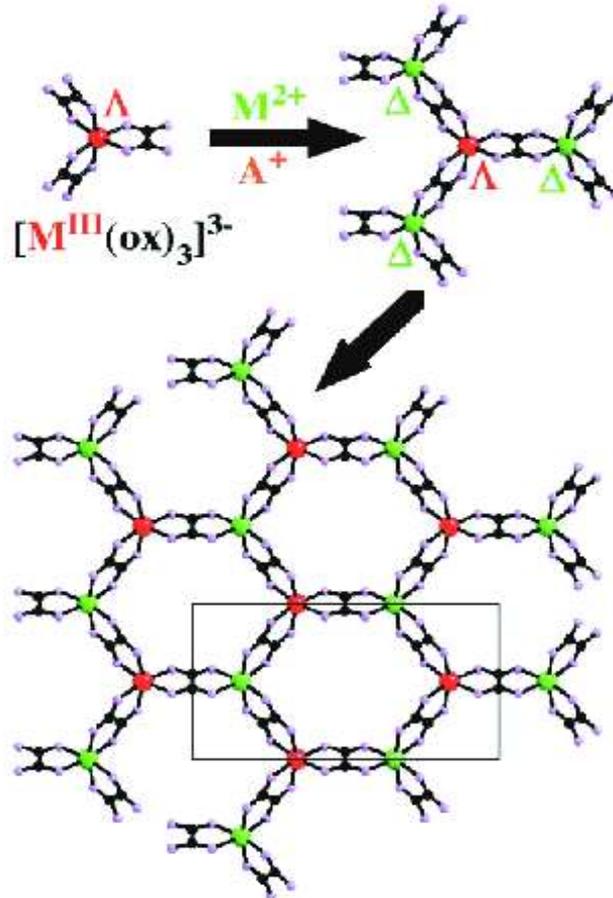


Figure 11 : Polymères bidimensionnels à base d'anions complexes $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ [67].

Dans la structure présentée à la figure 11, la polymérisation se fait uniquement à travers les liaisons de coordination métal-ligand : Il s'agit donc d'un polymère non-moléculaire de coordination. La structure s'étend sur plus d'une dimension et cette structure possède des cavités. Cette dimensionnalité supérieure à 1 et la présence d'espaces vides de taille appréciable dans la structure cristalline confèrent à ce type de polymère non-moléculaire, l'appellation de "Metal-Organic-Framework" (MOF).

Un autre exemple des sels de type $(Org-H)M^{II}[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ est représenté par $C_1[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3] \cdot H_2O$ (C_1^+ = tétraméthylammonium ; ox = oxalate) [68]. Dans ce sel hybride, l'anion inorganique hétérobimétallique $[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]^-$ se polymérise *via* les liaisons de coordination Mn–O et Cr–O à travers les ponts oxalato(2-) (Figure 12).

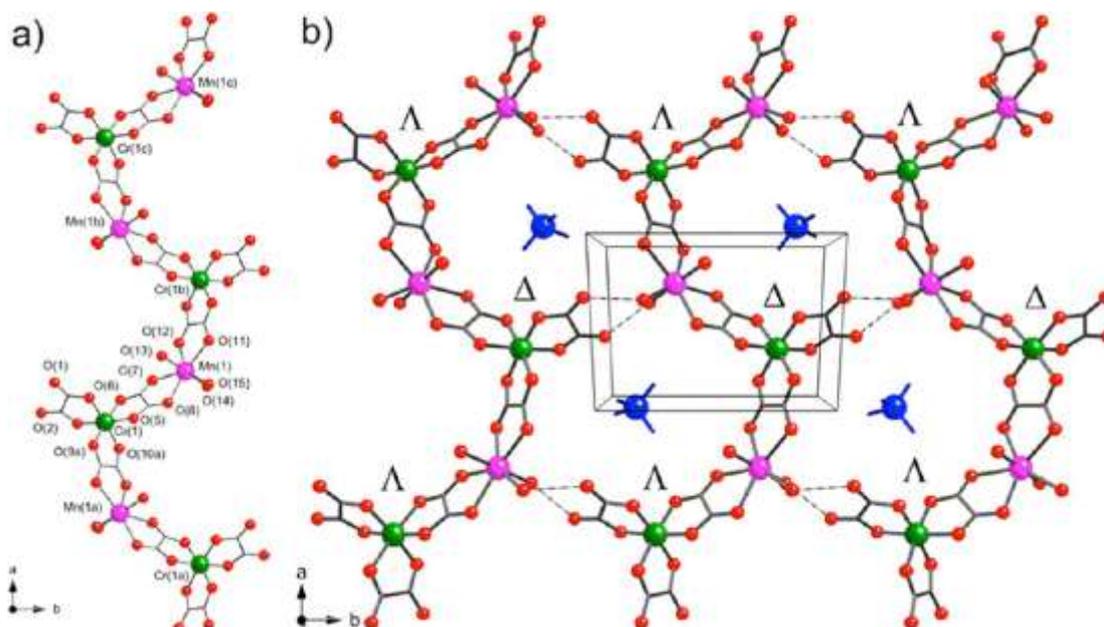


Figure 12 : Une chaîne anionique de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{ox})_3]^-$ (a) et Interconnection des chaînes par le biais des liaisons hydrogènes (b). Les canaux hébergent des cations tétraméthylammonium (en bleu) [68].

La figure 12 montre d'une part, une vue d'une chaîne zigzagée constituée uniquement des anions $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{ox})_3]^-$ et, d'autre part, la maille cristalline projetée sur le plan ab mettant en exergue plusieurs chaînes anioniques reliées entre elles par des ponts hydrogènes. Le réseau anionique ainsi formé délimite des canaux tubulaires hébergeant les cations tétraméthylammonium (en bleu sur la figure 12).

1.6.3. Sels hybrides de type $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Parmi les cations organiques qui rentrent dans la formation des sels hybrides impliquant l'anion tris(oxalato)métalate(III), $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ceux dérivés du cation pyridinium sont caractérisés par leur double capacité à s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes étendues à travers le groupement iminium et la formation des empilements π - π entre les cycles pyridiniques adjacents. Il convient de relever que ces sels hybrides présentent souvent des structures cristallines diverses et inattendues, surtout lorsque la brique moléculaire tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, peu stable d'un point de vue thermodynamique, est concernée [22,23]. Dans cet optique, élaborer de façon prévisible des assemblages supramoléculaires hybrides oxalatométalates constitue un défi que les chimistes s'efforcent de relever.

Les hybrides organiques-inorganiques basés sur l'anion tris-chélaté $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ répondant à la formule générale $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($Org-H =$ dérivé pyridinium) avec le couple $(Org-H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1, demeurent très peu connus. La base de données cristallographiques de Cambridge fait ressortir un seul sel, le tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)chromate(III) tétrahydrate, $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$, synthétisé en 2015 par Makon *et al.* [26], sel dans lequel le couple $(Org-H)^+/[Cr^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ est dans le rapport ionique exact de 3/1. La figure 13 présente une image ORTEP des constituants de ce sel [26].

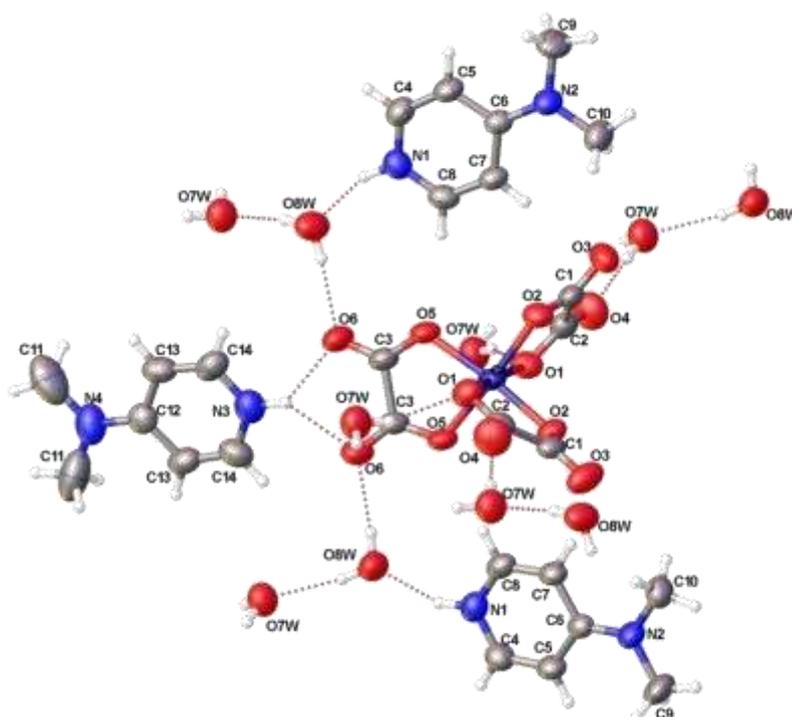


Figure 13 : Image des constituants du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ [26]

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

En plus des liaisons hydrogènes, les interactions $\pi-\pi$ existent dans la structure comme le montre la figure 14.

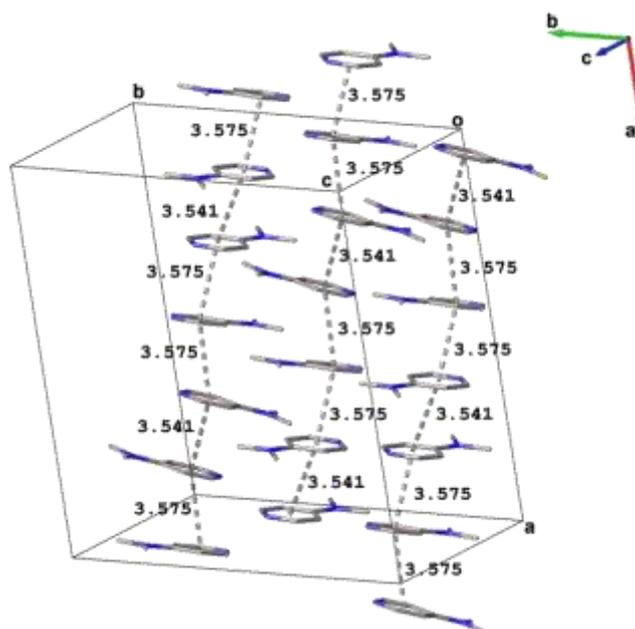
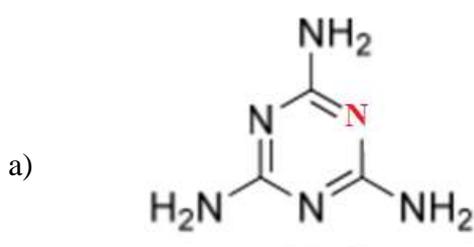


Figure 14 : Interactions π - π dans le sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ [26].

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

Le sel $(C_3H_7N_6)_4[Fe(C_2O_4)_3] \cdot Cl \cdot 2H_2O$ ($C_3H_7N_6$ = cation 2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-triazinium) [24] s'apparente à la famille des sels $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ mais il est plutôt formé par association d'anion $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, quatre cations $C_3H_7N_6^+$ (au lieu de trois) et un ion chlorure Cl^- . La figure 15 présente la formule semi-développée de la molécule de (2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-triazine) et l'unité asymétrique du sel hybride organique-inorganique obtenu.

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature un seul membre de la famille de sels hybrides répondant à la formule générale $(Org-H)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($Org-H$ = dérivé pyridinium) avec le couple $(Org-H)^+/[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1.



N = site de protonation la 2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-triazine

b)

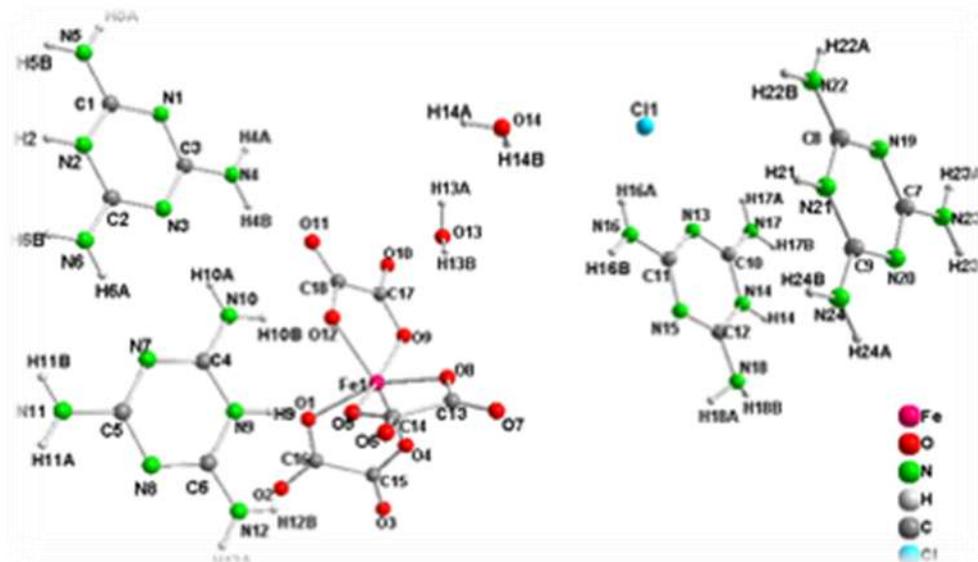


Figure 15: Formule semi-développée (2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-triazine (a) et unité asymétrique du $(C_3H_7N_6)_4[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \cdot Cl \cdot 2H_2O$ (b) [24].

1.7. Magnétisme

1.7.1. Théorie sur le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique qui repose sur le moment magnétique des particules au sein de la matière, principalement celui des électrons. En effet, chaque électron dans un atome effectue de façon permanente un mouvement autour du noyau de l'atome qui génère un magnétisme dit orbital ; mais il effectue en même temps également un mouvement de rotation sur lui-même qui est responsable d'un magnétisme dit de spin.

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique \vec{H} , il acquiert une aimantation \vec{M} qui dépend de la force du champ appliqué et de la température environnante. Pour des champs magnétiques faibles, cette aimantation se met sous la forme $\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$, le facteur de proportionnalité χ étant la susceptibilité magnétique du matériau examiné.

Ainsi, la susceptibilité magnétique χ est une grandeur scalaire qui résume les propriétés magnétiques d'un matériau. Elle est en réalité la somme de deux contributions, celle due au diamagnétisme (χ^D) et l'autre due au paramagnétisme (χ^P) : $\chi = \chi^P + \chi^D$. Lorsque la contribution χ^P est dominante, le composé est paramagnétique ; dans le cas contraire il est diamagnétique.

Le diamagnétisme est donc une propriété intrinsèque de la matière, qui provient de l'interaction des moments magnétiques orbitaux des électrons avec un champ magnétique appliqué. Il peut être observé isolément avec les substances ne possédant que des couches

électroniques complètes. La susceptibilité diamagnétique χ^D est indépendante de la température et du champ appliqué.

Un comportement paramagnétique est observé avec les substances qui possèdent des électrons non appariés. Contrairement à χ^D , χ^P dépend du champ, mais également de la température, sous les effets combinés du champ extérieur appliqué et de l'agitation thermique. De façon générale, la susceptibilité paramagnétique est régie par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi^P = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

C'est la constante de Curie et θ la température de Weiss (en kelvin).

En considérant que les mesures expérimentales de la susceptibilité magnétique sont corrigées de leurs composantes diamagnétiques, on peut écrire directement χ au lieu de χ^P .

La relation précédente peut également s'écrire :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta}{C} \quad (\text{Eq. 3})$$

La courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est une droite de pente $a = \frac{1}{C}$ et d'ordonnée à l'origine $b = -\frac{\theta}{C}$.

De ce tracé on peut déterminer la valeur de la constante de Curie ($C = \frac{1}{a}$) et déduire celle de la température de Weiss ($\theta = -b \times C$). Si θ est positif, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques (spins parallèles) et si θ est négatif, les interactions entre les spins sont dites antiferromagnétiques (spins antiparallèles) [69].

De même le tracé de la courbe $\chi = f(T)$ permet d'avoir des informations sur le comportement magnétique de la substance. En effet, lorsque la susceptibilité χ croît tout en restant parallèle à l'axe des ordonnées pour des faibles températures, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques. Par contre si la susceptibilité χ croît et atteint un maximum (pour des faibles températures), les interactions entre les spins sont dites antiferromagnétiques.

1.7.2. Interactions magnétiques dans les complexes tris(oxalato)métalate(III)

Les complexes oxalatométalate(III) exhibent généralement des comportements antiferromagnétiques a basses températures. C'est le cas pour les composés de formule générale $\text{Cat}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe} ; \text{Cr}$) [70]. La figure 16 donne l'allure des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

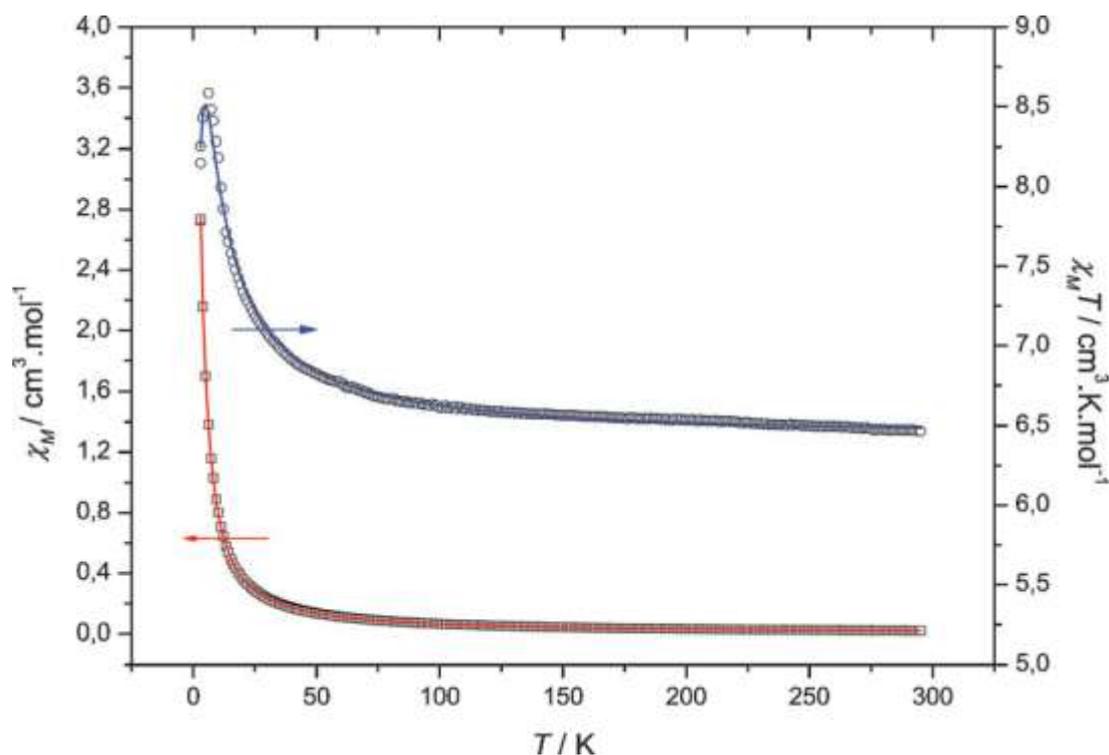


Figure 16: Courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés $\text{Cat}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe} ; \text{Cr}$) [70].

Il ressort de la courbe de la figure 16 que lorsque la température décroît, la susceptibilité magnétique X augmente jusqu'à atteindre un maximum puis décroît de manière abrupte. Ce comportement de la susceptibilité magnétique X est qualifié d'antiferromagnétique.

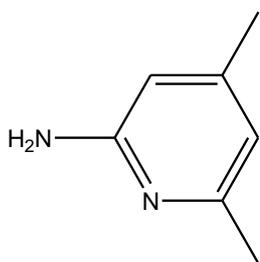
1.8. Conclusion

On peut retenir que dans les sels hybrides à anions polymérisés, la charge de l'édifice supramoléculaire est négative. Le réseau étendu est la combinaison entre les liaisons de coordination et les interactions non-covalentes. Ces dernières interactions contribuent également à renforcer la cohésion de la structure cristalline. C'est le cas dans les sels hybrides de formule générale $(\text{Org-H})\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, communément appelés sels hybrides de classe II. Ces sels sont les plus

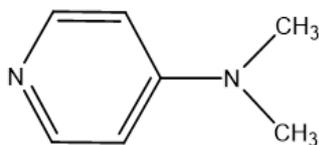
nombreux dans la littérature. Par contre, dans les sels hybrides de type $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (sels hybrides de classe I), le mode de polymérisation est exclusivement celui par l'intermédiaire des interactions non-covalentes en général, et par le biais des pontages hydrogènes étendus en particulier. Globalement, la charge de l'édifice supramoléculaire est nulle. Cette famille de sels est peu connue dans la littérature, d'où la nécessité de mettre sur pied une stratégie permettant d'obtenir de nouveaux membres de cette famille. En général, les complexes tris(oxalato)métalate(III) exhibent un comportement antiferromagnétique.

1.9 Etudes à réaliser dans la présente thèse

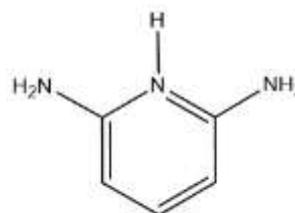
Les matériaux que nous voulons synthétiser et caractériser dans la présente thèse sont des sels hybrides organiques-inorganiques comportant chacun, trois cations organiques identiques monochargés et un anion inorganique, l'anion tris(oxalato)ferrate(III). Ces matériaux ont pour formule générale $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1. A notre connaissance, cette famille de composés est très peu connue dans la littérature. La compréhension des structures cristallines et des propriétés physico-chimiques de cette famille de sels s'avère donc nécessaire; d'où l'intérêt et la motivation de la présente étude qui consiste à apporter notre modeste contribution à la vulgarisation de cette nouvelle famille de sels hybrides en synthétisant quelques-uns de ses membres. Les dérivés pyridiniques utilisés dans le cadre de ce travail sont : 2-amino-4,6-diméthylpyridine, 4-diméthylaminopyridine et 2,6-diaminopyridine. Leurs formules semi-développées sont les suivantes :



2-amino-4,6-diméthylpyridine



4-diméthylaminopyridine



2,6-diaminopyridine

Plus précisément, il est question de mettre sur pied une méthode rigoureuse de synthèse pour obtenir effectivement les sels souhaités. Pour y parvenir, nous envisageons de :

- ◆ Synthétiser le sel précurseur $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox" pourvoyeur de la brique anionique tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$;

- ◆ Protoner en milieu acide faible (acide oxalique), les dérivés de la pyridine pour former les sels $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ comportant les cations pyridinium désirés ;
- ◆ Faire des réactions d'échange ionique entre les sels "Bafeox" et $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ en vue de former les sels hybrides $(\text{Org-H})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
- ◆ Cultiver de monocristaux de taille convenable à partir des solutions aqueuses des matériaux obtenus par évaporation lente du solvant ;
- ◆ Caractériser les matériaux obtenus ;
- ◆ Etudier les comportements magnétiques des matériaux obtenus.

Chapitre 2 :
Partie expérimentale

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les réactifs et solvants utilisés. Nous décrivons ensuite les différentes synthèses effectuées notamment le sel précurseur et les matériaux cibles. Enfin, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux obtenus.

2.1. Réactifs et solvants

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

Réactifs et solvants	Formules chimiques	Puretés et firmes
2-amino-4,6-diméthylpyridine	$C_7H_{10}N_2$	99 %, Sigma-Aldrich
2,6-diaminopyridine	$C_5H_7N_3$	98 %, ACROS Organics
4-diméthylaminopyridine	$C_7H_{10}N_2$	99 % , Merck
Dipotassium oxalate monohydrate	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	99,5 % , Polabo
Fer(III) sulfate nanohydrate	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	99 %, Sigma-Aldrich
Eau distillée	H_2O	

2.2. Synthèse des matériaux.

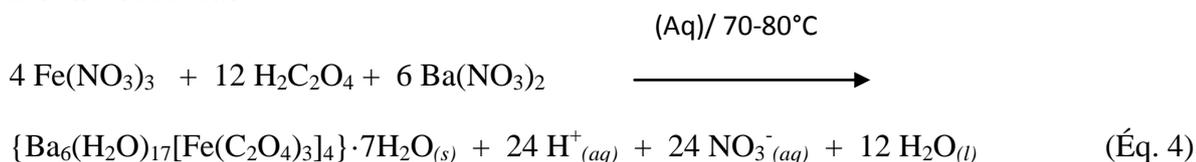
Les matériaux obtenus dans cette étude ont été synthétisés à l'air libre, en milieu aqueux dans le strict respect des conditions de chimie douce (températures des synthèses inférieures ou égales à 80°C). Le défi à relever ici est d'obtenir les matériaux souhaités, c'est-à-dire de formule générale $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple $(Org-H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1. La mise sur pied d'une stratégie de synthèse en trois étapes s'avère nécessaire. Dans un premier temps, il faut élaborer un précurseur approprié Ba-tris(oxalato)ferrate(III), $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$, comportant la brique anionique souhaitée $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Une deuxième étape consistera à protoner dans un milieu acide oxalique l'azote iminique (=C=N-) du dérivé pyridinique (Org) pour former les sels de pyridinium, $(Org-H)_2C_2O_4$. La troisième et dernière étape est une réaction d'échange ionique entre le précurseur

$\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et le sel de pyridinium, $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Cette dernière étape est rendue possible par la formation en milieu aqueux, d'un précipité peu soluble de baryum oxalate, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, qui s'élimine par filtration. Le filtrat est laissé sous la hotte pour évaporation lente pour finalement déposer uniquement le sel hybride d'intérêt.

2.2.1. Synthèse du sel matériau précurseur $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox"

Le précurseur $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox" n'étant pas disponible dans le commerce, sa synthèse au laboratoire s'est avérée nécessaire. La méthode utilisée ici pour son obtention est celle décrite dans la littérature en 2014 par Makon et al. [71]. Cette méthode de synthèse s'appuie sur le schéma réactionnel représenté par l'équation (Eq.4). Le mode opératoire est exposé à la suite du schéma réactionnel.

Schéma réactionnel:



Mode opératoire

Dans 20 mL d'eau distillée à la température ambiante et sous agitation magnétique, sont dissous par petites fractions 0,404 g (1mmol) de fer(III) nitrate nanohydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. De même, 0,378g (3 mmol) d'acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 10 mL d'eau distillée à température de 60°C, cette solution est ajoutée par petites fractions à la solution ferrique préalablement préparée. Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation magnétique. La solution de barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, obtenue par dissolution de 0,392 g (1,5 mmol) de ce soluté dans 10 mL d'eau distillée est progressivement ajoutée au mélange réactionnel précédent. Puis, le mélange obtenu est maintenu sous agitation magnétique forte pendant 1 heure à la même température 60 °C.

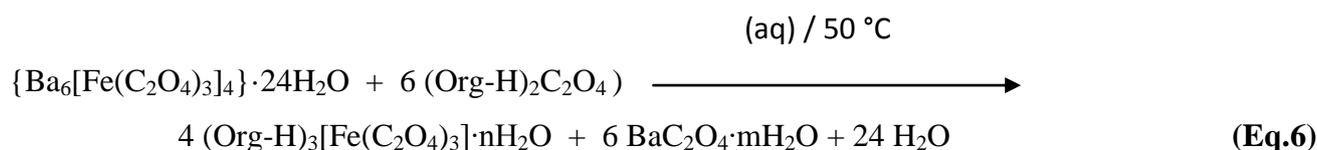
La solution finale, de couleur vert-citron est filtrée puis déposée à l'abri de la lumière pour évaporation lente et à température ambiante. L'on observe après deux semaines, la formation d'un matériau qui se présente sous forme de fibres d'aspect soyeux de couleur vert-citron. Celui-ci est séparé de la solution finale par filtration puis séché à la température ambiante, à l'abri de la lumière. La masse obtenue est de 0,967 g, soit un rendement de 84,7 % par rapport à $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

2.2.2. Synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques cibles

La synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Org-H = dérivé pyridinium) a été réalisée à partir des sels précurseurs $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox" et $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ par voie de chimie douce. Il convient d'abord de protoner l'azote iminique ($\text{C}=\text{N}^-$) des dérivés pyridiniques (Org) en milieu acide oxalique pour obtenir les sels $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ d'après le schéma réactionnel représenté par l'équation (Eq.5).



La dernière étape est une réaction d'échange ionique (réaction de métathèse) entre le $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox" et les sels de pyridinium $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Cette étape est représentée par l'équation (Eq.6).



2.2.2.1. Synthèse du $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (1)

Mode opératoire

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau distillée à la température de 50 °C, l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,403g ; 3,2 mmol, léger excès) est dissous. A la solution obtenue est ajoutée par petites fractions de la poudre blanche de 2-amino-4,6- diméthylpyridine ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$) (0,732 g ; 6 mmol). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant une heure à la température de 50 °C, afin de s'assurer que la protonation de l'azote iminique a effectivement eu lieu. A la solution ionique ($2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2^+$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) est ajouté progressivement, $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox" (1,268 g ; 0,5 mmol). Le mélange résultant est maintenu sous agitation magnétique, à la même température de 50°C pendant une heure. Le mélange final est refroidi à la température ambiante puis filtrée pour séparer le précipité blanchâtre de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Le filtrat est laissé sous la hotte pour évaporation lente du solvant. Au bout de deux semaines, une masse de 1,17 g du matériau cible constitués de monocristaux vert-clair de taille convenable pour la diffraction de rayons X sur monocristal a été récoltée, soit un rendement de 85 % par rapport au matériau $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Le matériau obtenu est codé matériau (1). Le précipité de

BaC₂O₄·mH₂O a été recristallisé dans le but d'obtenir les monocristaux et résoudre leur structure cristalline afin de confirmer la formation de ce composé de barium-oxalate.

2.2.2.2. Synthèse du (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃]·4H₂O (2)

La synthèse du composé (2) a été effectuée suivant le même protocole que le composé (1), à la seule différence que l'entité 2-amino-4,6-diméthylpyridine a été remplacé par une quantité équivalente de son isomère 4-(diméthyl)aminopyridine, ce qui correspond à une masse de 0,732 g (6 mmol) prélevée.

Mode opératoire

A la solution aqueuse de 100 mL contenant 3,2 mmol de sel dissous 4-(diméthyl)aminopyridinium oxalate, (2C₇H₁₁N₂⁺, C₂O₄²⁻), est ajouté progressivement, {Ba₆[Fe(C₂O₄)₃]₄}·24H₂O "Bafeox" (1,268 g ; 0,5 mmol). Le mélange résultant est maintenu sous agitation magnétique, à la température de 50°C pendant une heure. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante du mélange final, il est filtré pour écarter BaC₂O₄·mH₂O. Le filtrat est laissé sous la hotte pour évaporation lente du solvant. Au bout de deux semaines, une masse de 1,34 g du matériau cible constitué de monocristaux jaune-verdâtre de taille convenable pour la diffraction de rayons X sur monocristal a été récoltée, soit un rendement de 88 % par rapport au matériau {Ba₆[Fe(C₂O₄)₃]₄}·24H₂O. Le matériau obtenu est codé matériau (2).

2.2.2.3. Synthèse du (C₅H₈N₃)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O (3)

La synthèse du composé 3 a été effectuée par une méthode similaire à elle des composés (1) et (2), en utilisant à la place des cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium ou 4-(diméthyl)aminopyridinium, le cation 2,6-(diamino)pyridinium, (C₅H₈N₃)⁺.

Mode opératoire

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau distillée, l'acide oxalique H₂C₂O₄·2H₂O (0,403 g ; 3,2 mmol) et le composé organique 2,6-diaminopyridine (C₅H₇N₃) (1,32 g ; 6 mmol) sont dissouts. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à une température de 50°C pendant une heure pour permettre la protonation de l'azote iminique. Cette étape est suivie de l'ajout, par petites fractions, du précurseur {Ba₆[Fe(C₂O₄)₃]₄}·24H₂O "Bafeox" (1,268 g ; 0,5 mmol) et le mélange est encore maintenu sous agitation magnétique à une température de 50°C pendant une heure. Après refroidissement à la température ambiante, le mélange résultant est filtré, le filtrat laissé au repos

sous la hotte pour évaporation lente. Au bout de trois semaines, des monocristaux marrons, de taille appropriée pour la diffraction des rayons X sur monocristal sont obtenus. La masse totale du matériau récolté est de 0,89 g soit un rendement de 70,2 % par rapport à $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

2.3. Caractérisations expérimentales

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser systématiquement les matériaux synthétisés dans le cadre de ces travaux de recherche. Elles seront successivement décrites avec les appareils appropriés.

2.3.1. Conductimétrie

La conductimétrie est une technique d'analyse permettant de mettre en évidence le nombre d'ions présents dans un matériau dissout dans un solvant. La conductivité molaire Λ_m est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle est obtenue selon la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times k \times L}{M} \quad (\text{Eq.7})$$

avec k = constante de la cellule (cm^{-1}), L = conductance (Ω^{-1}), M = concentration molaire de la solution (mol/cm^3). La valeur de la conductivité molaire est en relation avec le nombre d'ions dans un échantillon.

La mesure de la conductivité molaire été effectuée au laboratoire de Physicochimie de l'Environnement de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un multimètre HANNA HI 9811-5. Les concentrations des solutions aqueuses des sels hybrides de fer(III) sont $4,5 \times 10^{-3}$ mol/L pour les composés **1** et **2**, et $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L pour le composé **3**.

2.3.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique permettant de déterminer les proportions relatives des éléments carbone (C), hydrogène (H), soufre (S), phosphore (P) ou encore des halogènes (X), constitutifs du matériau analysé. Le principe de dosage de ces éléments est de provoquer la combustion de quelques milligrammes de composé en le portant à une température élevée en présence de dioxygène. Les éléments présents sont récupérés sous forme de produits d'oxydation gazeux, sont séparés physiquement de la matrice et caractérisés par les analyseurs.

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

2.3.4. Spectroscopie Infrarouge

C'est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction des radiations infrarouges (de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm) et des liaisons chimiques présentes dans le matériau à analyser. Elle nous renseigne sur la nature des différents groupements fonctionnels présents au sein de l'échantillon, permettant ainsi l'identification des molécules constitutives de ce dernier.

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

2.3.5. Spectroscopie UV-Visible

C'est une technique de caractérisation dont le principe repose sur les interactions entre les rayonnements du domaine de l'UV-Visible et les ions ou molécules du matériau à analyser. Elle renseigne sur les transitions électroniques possibles dans le matériau analysé permettant ainsi de justifier la coloration de ce dernier et par la même occasion, de prévoir la géométrie autour du métal central ou ion métallique dans un complexe.

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

2.3.6. Analyses thermogravimétriques

L'étude du comportement thermique des matériaux synthétisés a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (CDB). L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'étude macroscopique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz ou oxydation). Une telle analyse exige une bonne précision pour les trois mesures que sont : la masse, la température et la variation de température. La calorimétrie

différentielle à balayage (CDB) quant à elle est une technique de détermination de la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Elle permet de déterminer la température de toute transformation intervenant dans un matériau.

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

2.3.7. Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques sur les matériaux cibles ont été réalisées à l'Institut de Chimie, Université Martin Luther de Halle-Wittenberg (Allemagne), grâce à un appareil de type "Superconducting Quantum Interference Device" (SQUID) de marque MPMS-SXL SQUID Magnetometer. L'expérience a été réalisée sur un échantillon de matériau (8 mmg), en mode de courant direct pour un champ magnétique appliqué de 0,01 T, dans l'intervalle 2-300 K.

2.3.8. Diffractométrie de rayons X sur monocristal

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

2.3.8.1. Choix du monocristal

Un examen préalable au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de forme et d'aspect. Le choix du monocristal détermine la qualité d'une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Le cristal doit être de taille convenable (25 µm environ de côté), sans macles c'est-à-dire sans angles rentrants.

2.3.8.2. Enregistrement des données et résolution structurale

Les données ont été recueillies en utilisant un diffractomètre Bruker Apex-II CCD utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$) à des températures de 300 K pour le composé **1**, 299 K pour le composé **2**, et 100 K pour le composé **3**. Les intensités intégrées ont été corrigées

pour la polarisation de Lorentz en utilisant le programme SAINT [72]. Les corrections d'absorption empiriques ont été appliquées en utilisant les programmes SADABS [73].

2.3.8.3. Résolution structurale

La structure a été résolue en utilisant SHELXT [74] et affinée par les procédures des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure sur F^2 en utilisant SHELXL [75]. Les programmes OLEX2 [76] et publCIF [77] ont été utilisés pour le traitement des données cristallographiques et les représentations graphiques, respectivement.

Les structures cristallines des composés ont été déterminées au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université de Lille 1 en France.

Les différentes procédures de synthèses des matériaux obtenus viennent d'être décrites ainsi que l'appareillage et leurs différents principes de caractérisation. Il sera question dans le chapitre 3, de présenter et discuter les résultats issus de différentes caractérisations, notamment ceux du sel précurseur et des trois sels hybrides organiques-inorganiques.

Chapitre 3 :

Résultats et discussion

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les principaux résultats expérimentaux obtenus. Nous identifierons d'abord le précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III) synthétisé pour pouvoir nous assurer de sa formule chimique exacte. Dans un souci de clarté, il sera présenté dans un deuxième temps les résultats expérimentaux obtenus sur les composés **1** et **2** dont les cations sont isomères et en dernier ressort, ceux obtenus sur le composé **3**.

3.1. Identification du précurseur $\{\text{Ba}_6[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ "Bafeox"

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

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

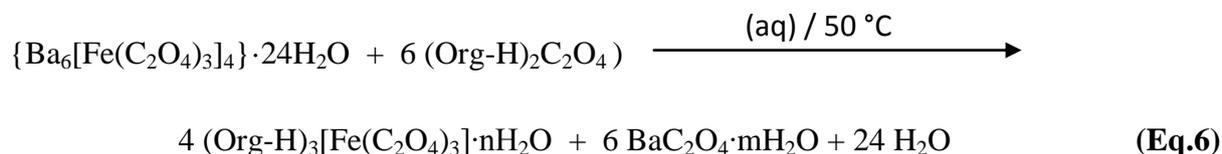
Ces paramètres de mailles sont en accord avec ceux obtenus pour le composé connu $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [71] et qui sont les suivants:

a (Å)	10,954(10)	α (°)	88,868(5)	Système cristallin :	Groupe d'espace :
				Triclinique	$P-1$
b (Å)	17,449 (15)	β (°)	86,160(7)		
c (Å)	18,700(2)	γ (°)	76,462(6)		

Au regard des résultats de l'analyse structurale, il est clair que le précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III) synthétisé a pour formulation $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Il comporte l'entité anionique tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, souhaitée.

3.2. Formation des sels hybrides organiques-inorganiques

Selon nos hypothèses de travail, la formation des sels hybrides organiques-inorganiques repose sur le schéma réactionnel illustré par l'équation (Eq.6) que nous reprenons ici pour un souci de lisibilité.



Ce schéma réactionnel prévoit le remplacement des cations barium(II) du précurseur $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ par les cations organiques iminium $(Org-H)^+$, pour former un précipité blanchâtre de $BaC_2O_4 \cdot mH_2O$ et les sels cibles de formule générale $(Org-H)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$. Nous avons estimé qu'il serait logique d'identifier le précipité blanchâtre cristallisé. La diffraction des rayons X sur monocristal a permis d'obtenir la structure exacte du précipité blanchâtre. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure est consigné dans le Tableau I.

Tableau I: Données cristallographiques de $BaC_2O_4 \cdot mH_2O$

Formule	$BaC_2H_4O_6$ ou $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$
Masse molaire [g/mol]	261,33
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Taille du cristal [mm^3]; couleur	0,25×0,14 × 0,12 ; incolore
Densité (ρ_{cal}) [g/cm^3]	3,20
a [Å]	10,0734(5)
b [Å]	7,9477(5)
c [Å]	6,8586(4)
β [°]	122,369(2)
V [Å ³]	463,781
Z	4
Radiation[Å]	$\lambda(Mo K_\alpha)=0,71073$
Température [K]	293,0(2)
$2\theta_{max}$:	56,12°
Indices limites	$-9 \leq h \leq 9; -11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Réflexions collectées	17321
Réflexions indépendantes	3213
Réflexions avec $F_o > 4\sigma(F_o)$	3180
R_{int}	0,022

Il ressort du Tableau I que le précipité blanchâtre représente, comme prévu, le composé $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Notre hypothèse de recherche se confirme : le filtrat obtenu pourrait bien déposer les cristaux des sels visés à savoir $(\text{Org-H})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où $(\text{Org-H})^+$ sont des cations organiques dérivés de la pyridine.

Il convient de relever que le schéma réactionnel (Eq.3) sur lequel la formation des sels cibles est basée favorise la précipitation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et ainsi, exclut la présence dans le milieu réactionnel, d'autres espèces ioniques autres que $(\text{Org-H})^+$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans les sels visés. Une solution aqueuse d'acide oxalique peu acide ($\text{pH} \approx 3-4$) a été utilisée pour protoner l'azote iminique des dérivés pyridiniques, cela pour éviter la destruction de la brique anionique $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Si la réaction est faite en milieu acide fort à l'exemple de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$) ($\text{pH} < 3$), la brique complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est détruite et des sels exhibant des rapports cations/anions imprévisibles se forment ainsi que des anions bis-chélatés, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [22,24,].

3.3. Structures cristallines des composés 1 et 2

Les cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium et 4-diméthylaminopyridinium intervenant dans les composés **1** et **2** respectivement, sont des isomères (ils ont la même formule brute $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$). Nous montrerons que le grand encombrement stérique du cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium par rapport à celui du cation 4-diméthylaminopyridinium joue un rôle fondamental dans les interactions non-covalentes assurant la cohésion du réseau cristallin. Des monocristaux convenablement choisis de dimensions $0,16 \times 0,15 \times 0,07 \text{ mm}^3$ et $0,32 \times 0,25 \times 0,25 \text{ mm}^3$ ont permis d'obtenir les structures cristallines des composés **1** et **2**, respectivement. Les résumés des données cristallographiques des structures de ces composés sont consignés dans le Tableau II.

3.3.1. Entités constitutives des composés 1 et 2

Les structures cristallines ont révélé que les composés **1** et **2** sont respectivement:

- Le tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalato)ferrate(III), de formule chimique $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**) et
- Le tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) tétrahydrate, de formule chimique $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Ces deux composés répondent, comme prévu, à la formule $(\text{Org-H})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1.

Tableau II: Résumé des données cristallographiques des structures des composés 1 et 2

Composé	1	2
Formule brute	C ₂₇ H ₃₃ FeN ₆ O ₁₂	C ₂₇ H ₄₁ FeN ₆ O ₁₆
Masse molaire [g.mol ⁻¹]	689.44	761.51
Température [K]	300(2)	299(2)
Longueur d'onde utilisée [Å]	0.71073	0.71073
Système cristallin	Triclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> (Å)	11.235(12)	19.124(4)
<i>b</i> (Å)	11.517(12)	16.714(3)
<i>c</i> (Å)	12.725(12)	11.040(2)
α (°)	93.737(5)	90
β (°)	92.757(5)	99.001(10)
γ (°)	97.212(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	1627.3(3)	3485.2(11)
<i>Z</i>	2	4
Densité calculée (g/cm ³)	1.407	1.451
μ (mm ⁻¹)	0.532	0.512
<i>F</i> (000)	718	1596
Taille du cristal (mm)	0.16 x 0.15 x 0.07	0.32 x 0.25 x 0.25
Théta (°)	1.6 – 28.3	1.6 – 30.7
Indices limites	-14 < <i>h</i> < 14, -15 < <i>k</i> < 15, 0 < <i>l</i> < 16	-27 < <i>h</i> < 27, -23 < <i>k</i> < 23, -15 < <i>l</i> < 15
Nombre de réflexions collectées	8012	41453
Nombre de réflexions indépendantes	8012 (<i>R</i> _{int} = 0.038)	5322 (<i>R</i> _{int} = 0.030)
Méthode d'affinement	Moindre carré sur <i>F</i> ²	Moindre carré sur <i>F</i> ²
Données/contraintes/paramètres	8012/0/449	5322/0/247
Goodness-du-fit sur <i>F</i> ²	1.04	1.05
Indices finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0368, <i>wR</i> ₂ = 0.0949	<i>R</i> ₁ = 0.0421, <i>wR</i> ₂ = 0.1184
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> ₁ = 0.0492, <i>wR</i> ₂ = 0.1017	<i>R</i> ₁ = 0.0629, <i>wR</i> ₂ = 0.1334
Densité électronique résiduelle (e/Å ³)	0.36 and -0.25	0.31 and -0.30

Le composé **1** cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace $P-1$ tandis que le composé **2** cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. La Figure 17 présente une image des différentes entités constitutives de chacun des deux sels hybrides avec le schéma de numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont réalisés avec une probabilité de 50%.

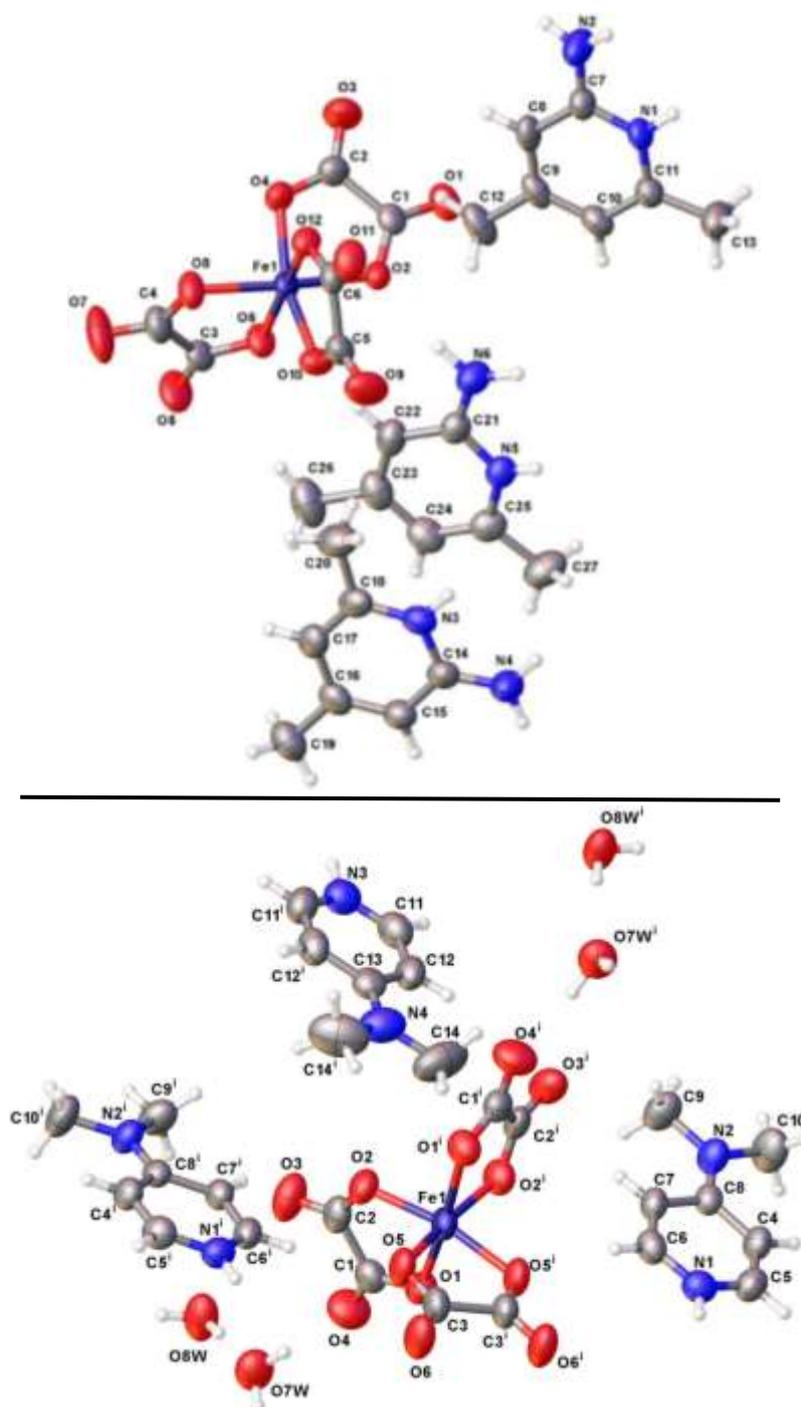


Figure 17: Une image des entités constitutives des composés 1 (*en haut*) et 2 (*en bas*).

Le sel hybride **1** est formé d'un anion complexe tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et de trois cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$. Quant au sel **2**, l'unité formulaire est constituée d'un anion complexe tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, de trois cations 4-diméthylaminopyridinium, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$, et de quatre molécules d'eau de cristallisation ($4 \text{ H}_2\text{O}$). Le sel **1**, du fait de l'encombrement stérique très prononcé du cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, cristallise sans molécule d'eau. Par contre, pour le cation 4-diméthylaminopyridinium moins volumineux, des espaces vides existent dans la structure du sel **2** lesquels accommodent quatre molécules d'eau de cristallisation par unité formulaire.

3.3.2. Paramètres géométriques dans les composés **1** et **2**

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

Tableau III: Paramètres géométriques dans les sels **1** et **2**.

Composé (1)				
Fe1–O12	2.0250(13)		Fe1–O4	2.0111(14)
Fe1–O2	2.0279(14)		Fe1–O10	2.0043(14)
Fe1–O6	1.9895(13)		Fe1–O6	1.9850(14)
O12–Fe1–O2	95.73(5)		O10–Fe1–O2	89.55(6)
O6–Fe1–O2	90.66(6)		O8–Fe1–O12	93.56(6)
O6–Fe1–O10	92.05(6)		O8–Fe1–O6	81.29(6)
O4–Fe1–O12	88.61(6)		O8–Fe1–O4	93.04(6)
O4–Fe1–O2	79.76(6)		O8–Fe1–O10	99.45(7)
Composé (2)				
Fe1–O1 ¹	2.0104(14)		Fe1–O2 ¹	1.9871(13)
Fe1–O1	2.0103(14)		Fe1–O5	2.0144(13)
Fe1–O2	1.9870(13)		Fe1–O5 ¹	2.0144(13)
O1–Fe1–O5 ¹	96.80(6)		O2 ¹ –Fe1–O1	92.26(6)
O1 ¹ –Fe1–O5 ¹	96.80(6)		O2–Fe1–O2 ¹	95.74(8)
O1–Fe1–O5	91.22(6)		O2 ¹ –Fe1–O5 ¹	92.65(6)
O1 ¹ –Fe1–O5	80.69(5)		O2–Fe1–O5	92.65(6)
O2–Fe1–O1	92.26(6)		O2 ¹ –Fe1–O1 ¹	92.26(6)
O2–Fe1–O1 ¹	80.68(5)		O5–Fe1–O5 ¹	80.19(7)

La symétrie de transformation utilisée pour générer les atomes équivalents dans le sel **2** est: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

Dans l'entité anionique commune aux deux sels, l'ion Fe(III) est exclusivement bis-coordonné par trois ligands oxalates dans une orientation hélicoïdale. La géométrie de

coordination autour du métal central est octaédrique déformée de type (2 + 2 + 2). La taille des cations organiques a une influence sur les longueurs des liaisons Fe-O et les angles O-Fe-O.

Dans le sel **1**, les distances Fe-O sont comprises dans l'intervalle [1.9850(14) - 2.0279(14)] Å et les angles O-Fe-O varient de 76,76(6) à 99,45(7) Å. Ces paramètres géométriques sont en accord avec ceux généralement rencontrés dans les composés comportant la brique tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [57,71]. Dans le sel **2**, les distances Fe-O sont semblables à celles observées dans le sel **1** : elles sont comprises dans l'intervalle [1.9870(13) - 2.0144(13)] Å. Les angles de chélation O-Fe-O varient de 80,19(7) à 96,80(6) Å. Que ce soit dans l'entité cationique 2-amino-4,6-diméthylpyridinium ou dans celle du 4-diméthylaminopyridinium, les valeurs des paramètres géométriques sont dans l'ordre de grandeurs de ceux connus dans la littérature pour des sels impliquant ces cations [78-82].

Une projection de la maille de chacun des sels **1** et **2** est présentée à la Figure 18.

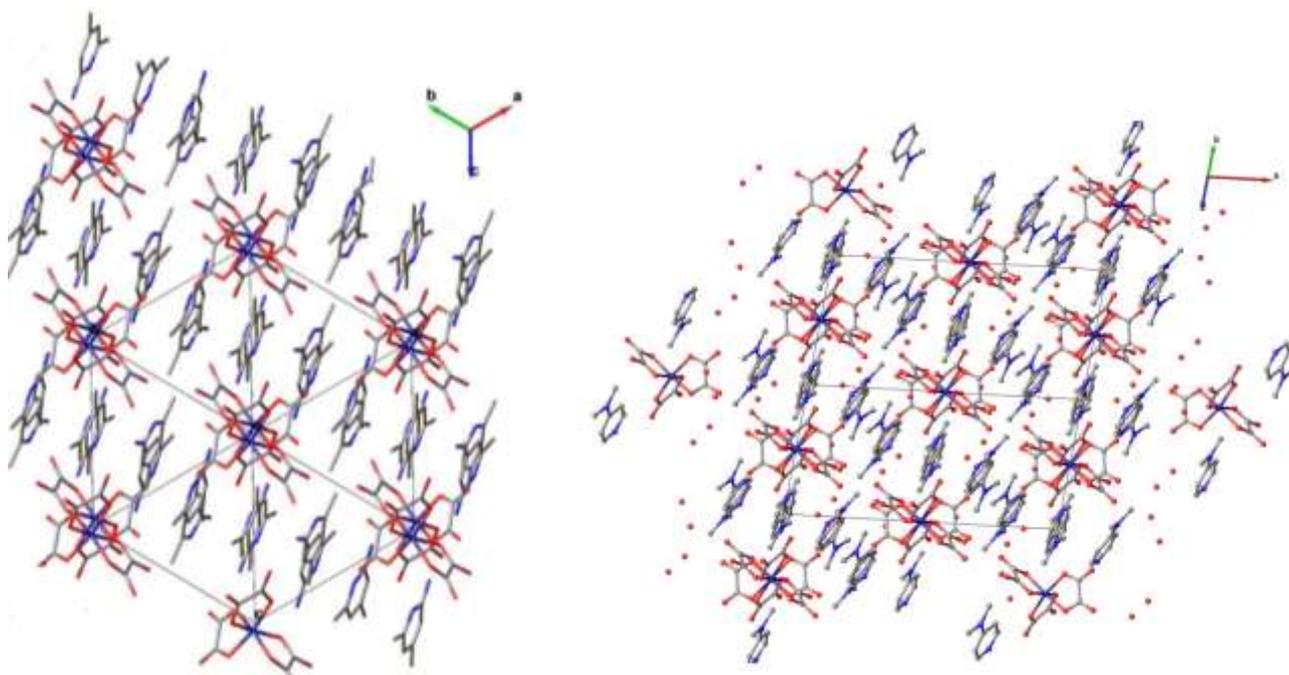


Figure 18 : Projection de la maille des sels **1** (à gauche) and **2** (à droite).

La Figure 18 révèle deux aspects saillants: a) des colonnes aussi bien de cations que d'anions dans le composé **1** ; b) des molécules d'eau de cristallisation (points rouges) dans le composé **2**. Dans le composé **1**, le cation volumineux 2-amino-4,6-diméthylpyridinium

n'offre pas la possibilité aux molécules d'eau de s'insérer dans les petits espaces vides qui existent entre cations et anions. Par contre, dans le composé **2**, le cation 4-diméthylaminopyridinium moins volumineux, offre suffisamment d'espaces vides dans la structure pour recevoir 4 molécules d'eau de cristallisation par formule unitaire du sel, soit un total de 16 molécules d'eau de cristallisation par maille cristalline ($Z = 4$). En conséquence, la valeur de la densité calculée du sel **2**, révélée par les rayons X sur monocristal, est $1,451 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur beaucoup plus grande que celle du composé **1** anhydre qui n'est que de $1,407 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.3.3 Liaisons hydrogène dans les composés **1** et **2**

Dans le Tableau IV sont consignés les paramètres des liaisons hydrogène chacun des composés **1** et **2**.

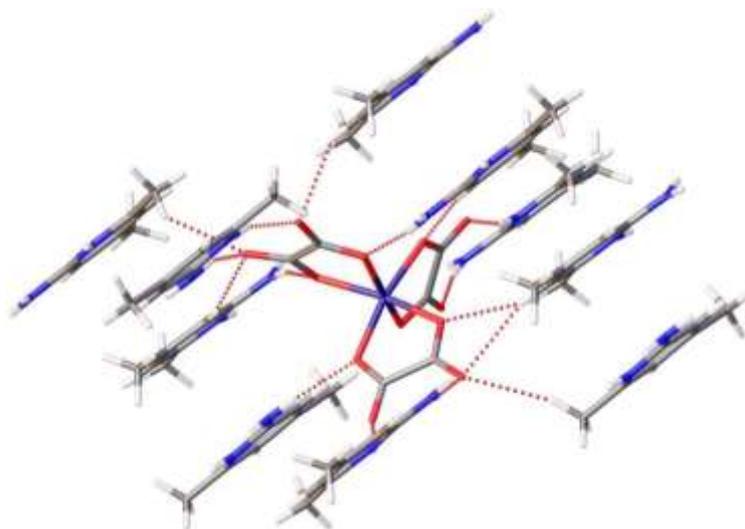
Table IV: Paramètres des liaisons hydrogènes dans **1** et **2**

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
(C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃] (1)				
N1—H1...O5 ^v	0.83(3)	1.94(3)	2.744(2)	162(3)
N4—H4A...O3 ⁱ	0.97(3)	2.05(3)	2.943(3)	152(3)
N6—H6A...O9 ⁱ	0.94(4)	1.99(4)	2.911(3)	166(3)
N3—H3—O1 ⁱ	0.89(3)	1.99(3)	2.837(2)	160(3)
N4—H4B...O12 ^{iv}	0.87(3)	2.10(3)	2.944(2)	165(3)
N6—H6B...O2	0.97(3)	1.96(3)	2.918(2)	170(3)
N5—H5...O11 ⁱ	0.74(3)	2.09(3)	2.790(2)	158(3)
N2—H2A...O4 ⁱⁱ	0.83(3)	2.24(4)	3.050(3)	165(3)
N2—H2B...O7 ^v	0.80(4)	2.09(4)	2.885(5)	167(3)
(C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃]·4H₂O (2)				
O7W—H7WA...O4	0.90(5)	1.90(5)	2.796(3)	174(4)
N1—H1—O8W ⁱⁱⁱ	0.87(4)	1.88(4)	2.703(2)	157(3)
O8W—H8WA...O7W	0.77(5)	1.99(5)	2.753(2)	173(5)
O8W—H8WB...O6 ^{iv}	0.85(5)	1.95(5)	2.794(2)	171(4)
O7W—H7WB...O1 ^v	0.80(5)	2.13(5)	2.912(2)	164(4)
N3—H3...O6 ^{vi}	1.01(5)	2.05(4)	2.871(3)	138(1)
N3—H3...O6 ^{vii}	1.01(5)	2.05(4)	2.871(3)	138(1)

Symétries de transformation utilisées pour générer les atomes équivalents (D, donneur ; A, accepteur) : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iv) $x, y, z-1$; (v) $x-1, y-1, z$ pour (**1**) et $-x+1, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x-1/2, y-1/2, z$; (iv) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $-x+1, y+1, -z+1/2$ pour (**2**).

La Figure 19 présente les liaisons hydrogène dans le réseau cristallin de chacun des composés **1** et **2**.

a)



b)

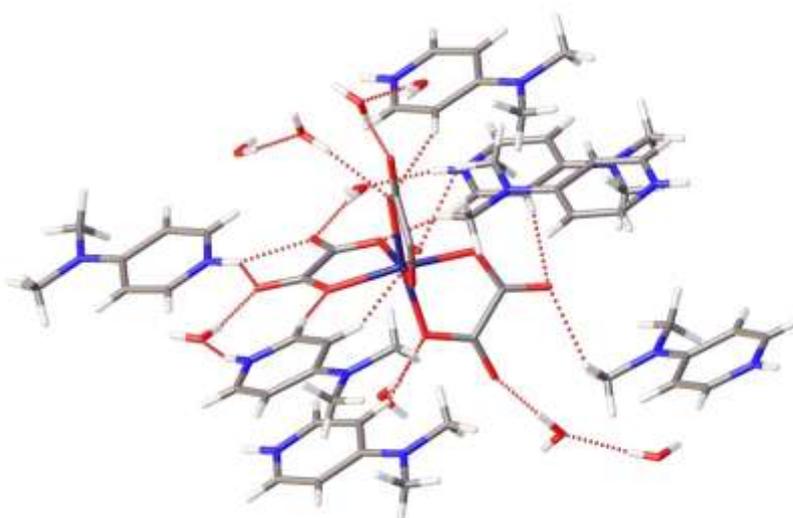


Figure 19 : Liaisons hydrogènes dans les sels 1 (a) et 2 (b).

Dans le composé anhydre **1**, cations et polyèdres de coordination forment des liaisons hydrogène uniquement de type N–H···O variant de 2.744(2) à 3.050(3) Å. Par contre, dans le composé **2**, du fait de la présence des molécules d'eau dans la structure, les liaisons hydrogène sont de deux types : a) celles de type N–H···O qui lient cations et polyèdres de coordination et b) celles de type O–H···O qui unissent les molécules d'eau aussi bien avec les cations qu'avec les polyèdres de coordination.

3.3.4. Interactions π - π (π - π) dans les composés 1 et 2

En plus des liaisons hydrogène, on retrouve dans les structures des composés **1** et **2**, les interactions π - π (π - π) illustrées par la Figure 20.

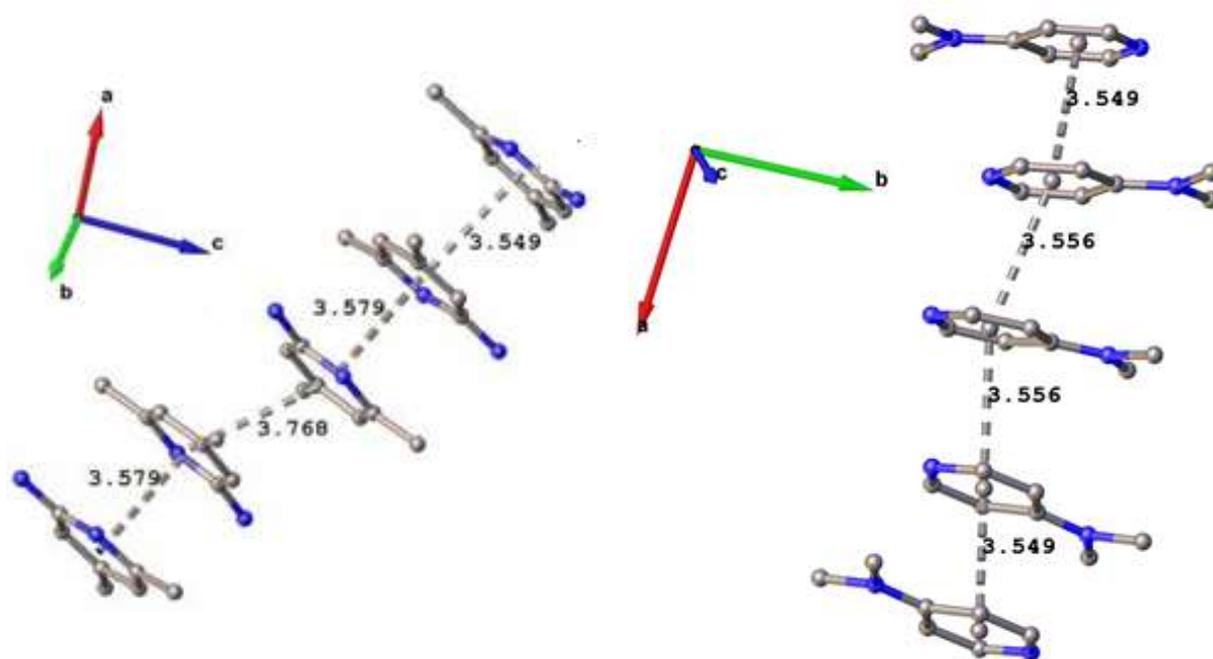


Figure 20 : Interactions π - π (π - π) dans les sels **1** (à gauche) et **2** (à droite).

Dans les deux sels hybrides, les cations adjacents sont empilés les uns sur les autres, donnant lieu aux interactions π - π (π - π). Les distances centroïdes-centroïdes entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de 3.549 à 3.768 Å pour le composé **1** et de l'ordre de 3.549 à 3.556 Å pour le composé **2**. Ces interactions contribuent à renforcer la cohésion des réseaux cristallins des composés.

3.4. Résultats des analyses microélémentaires des composés 1 et 2

L'analyse microélémentaire du composé **1** de formule brute $C_{27}H_{33}N_6FeO_{12}$ ($M = 689,44 \text{ g.mol}^{-1}$) et du composé **2** de formule brute $C_{27}H_{41}N_6FeO_{16}$ ($M = 761,51 \text{ g.mol}^{-1}$) a donné les résultats consignés dans le Tableau V.

Tableau V : Analyse microélémentaire des composés 1 et 2

Composé 1			
Éléments	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	47,03	4,79	12,19
Pourcentages expérimentaux (%)	46,90	4,50	11,97
Composé 2			
Pourcentages théoriques (%)	33,12	5,38	11,04
Pourcentages expérimentaux (%)	32,77	4,97	10,87

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

3.5. Résultats des mesures conductimétriques

Les mesures conductimétriques ont été effectuées sur des solutions aqueuses des sels hybrides $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**), $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (**2**) et $(C_5H_8N_3)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (**3**). Le Tableau VI présente les résultats obtenus.

Tableau VI : Conductivité des solutions aqueuses des matériaux synthétisés.

Echantillons	Concentrations molaires (mol/L)	Conductivité électrique ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	Conductivité molaire ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$	$4,5 \times 10^{-3}$	2030	451

$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	$7,5 \times 10^{-3}$	3160	421
$(C_5H_8N_3)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	$2,7 \times 10^{-3}$	1150	426

D'après Lee [83], la relation entre conductivité molaire et nombre d'ions en solution aqueuse est la suivante :

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

A partir de la comparaison des valeurs des conductivités molaires des composés **1**, **2**, et **3** avec celles trouvées par Lee [83], il ressort que chacun des sels hybrides organiques-inorganiques synthétisés possède en solution aqueuse quatre ions (trois cations organiques et un anion $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$). Ce résultat confirme bien les révélations structurales.

3.6. Spectres infrarouges des composés 1 et 2

Les spectres infrarouges (IR) enregistrés sur des échantillons des composés 1 et 2 sont présentés aux Figures 21 et 22, respectivement. Les principales bandes d'absorption extraites des spectres infrarouges sont résumées dans le Tableau VII, assorties de leurs identifications respectives.

Tableau VII : Principales bandes d'absorption de 1 et 2 et leurs assignations

Composé 1: $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$								
Bandes (cm^{-1})	-	3318	3161	2975	1703	1385	1263	499
Assignations	-	$\nu(N-H)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-C)$	Fe-O

Composé 2: $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$								
Bandes (cm^{-1})	3511	3372	3065	2936	1646	1401	1244	505

1)								
Assignations	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-C})$	Fe-O

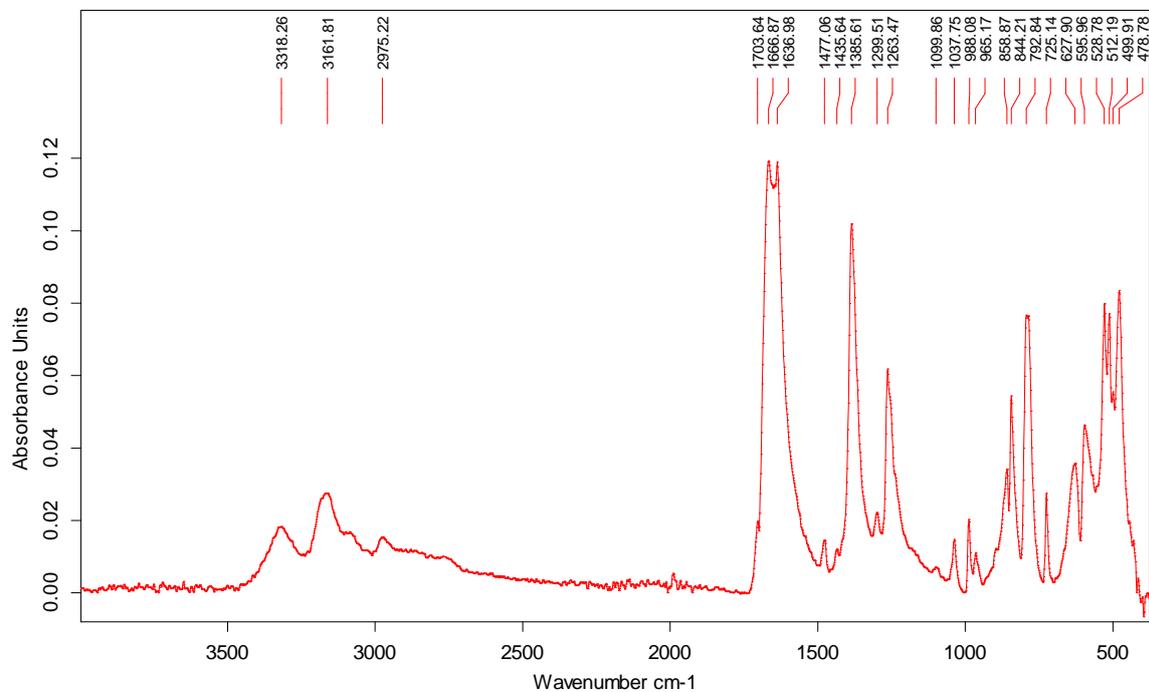


Figure 21: Spectre IR du sel 1.

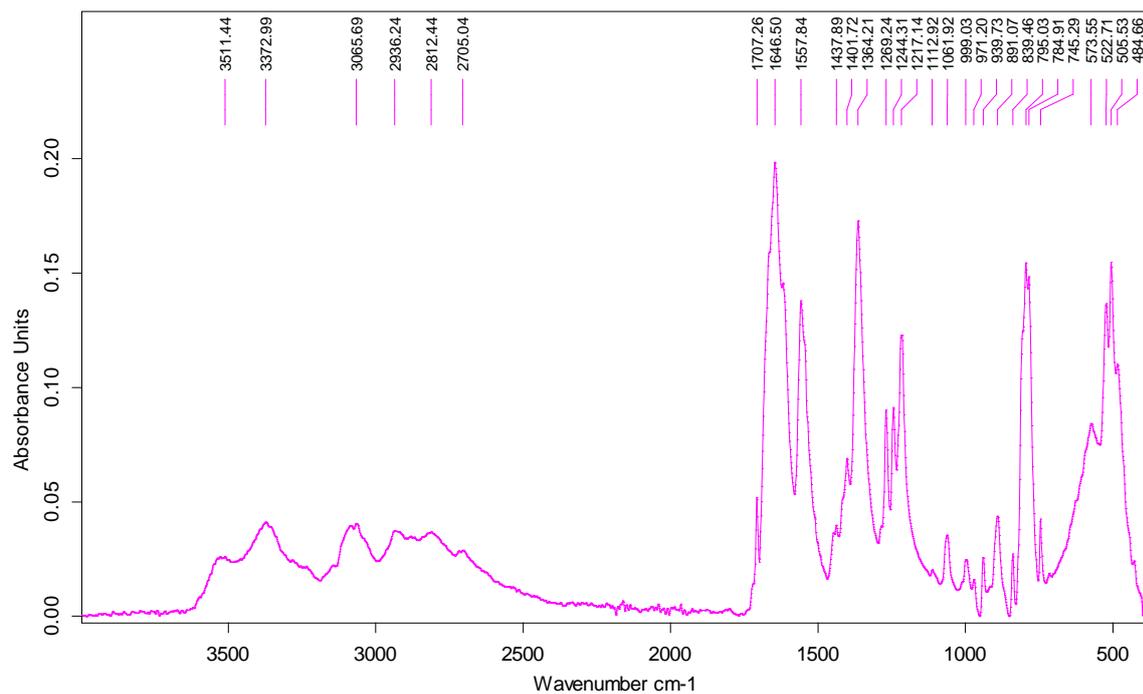


Figure 22 : Spectre IR du sel 2

Une bande d'absorption autour de 3511 cm^{-1} est présente dans le composé **2** mais absente dans le composé **1**. Cette bande correspond à la vibration de valence $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau. La présence de cette bande uniquement dans le composé **2** confirme que seul le composé **2** possède des molécules d'eau de cristallisation. Les autres bandes d'absorption dans les deux composés sont presque semblables. La bande d'absorption dans l'intervalle de fréquence 3065 cm^{-1} est assignée aux vibrations de valence $\nu(\text{N-H})$ des liaisons N-H. La bande d'absorption observée dans l'intervalle $2936\text{-}2975\text{ cm}^{-1}$ est attribuable à la vibration de valence $\nu(\text{C-H})$ des liaisons C-H des groupements méthyle. Les bandes d'absorption de fréquence 1703 cm^{-1} et 1646 cm^{-1} correspondent au mode de vibration de valence asymétrique $\nu(\text{C=O})$ des liaisons C=O [84]. Les bandes d'absorption à 1385 cm^{-1} et 1401 cm^{-1} correspondent au mode de vibration de valence $\nu(\text{C-O})$ des liaisons simples C-O du ligand oxalato(2-). La bande d'absorption à $1244\text{-}1263\text{ cm}^{-1}$ correspond au mode de vibration de valence $\nu(\text{C-C})$ des liaisons C-C du ligand oxalato(2-). La coordination du ligand oxalato au métal par les atomes d'oxygène est caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption à $499\text{-}505\text{ cm}^{-1}$, relatives aux liaisons Fe-O [85].

Les bandes observées sur les spectres IR des composés **1** et **2** confirment la présence des entités cationiques 4-diméthylaminopyridinium et 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, des ligands oxalato(2-), des molécules d'eau de cristallisation et même des liaisons Fe-O.

3.7. Spectres UV-Vis des composés 1 et 2

Le spectre ultra-violet visible (UV-Vis), enregistré sur une solution aqueuse des sels **1**, **2** ou **3** (2,03 mmol) est représenté à la Figure 23.

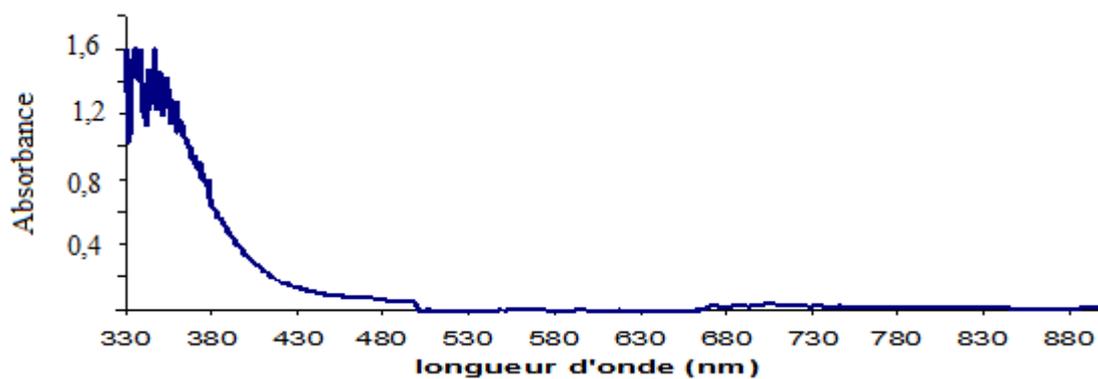


Figure 23 : Spectre UV-Vis enregistré sur une solution aqueuse des sels 1, 2 et 3 .

Comme on pouvait s’y attendre, le spectre UV-Vis ne révèle pratiquement pas d’absorption dans le visible. Ceci serait probablement dû au fait que les transitions d-d sont généralement imperceptibles dans les complexes paramagnétiques à cinq électrons. Cette caractéristique est bien celle de l’anion complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ qui est un complexe octaédrique paramagnétique à 5 électrons (Figure 24).

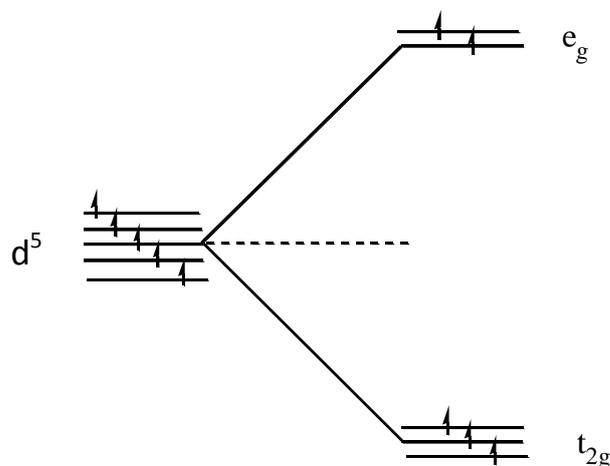


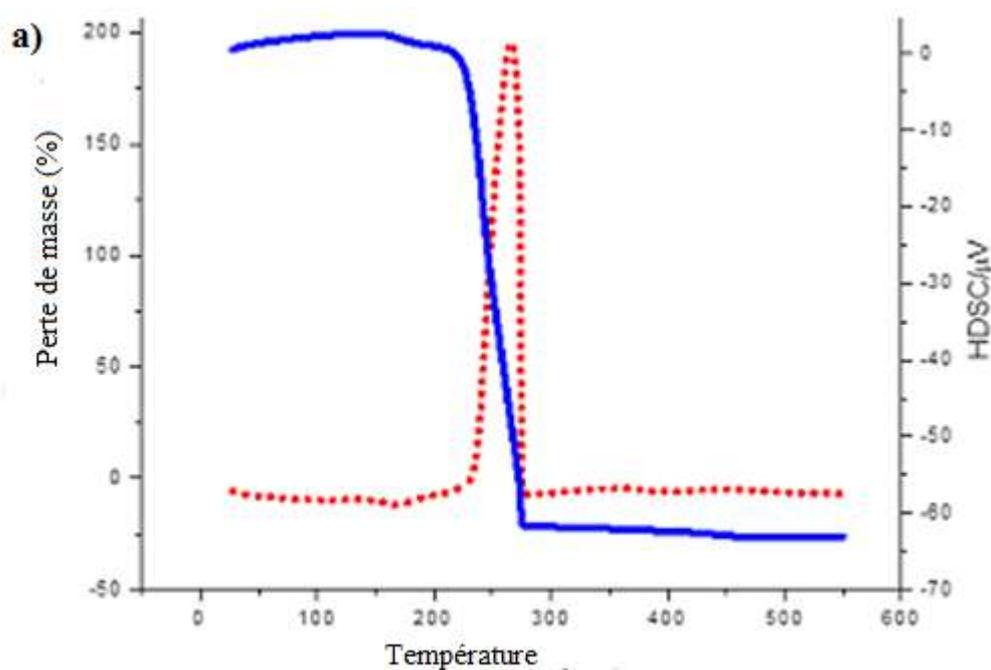
Figure 24 : Diagramme d’éclatement des orbitales d de l’ion Fe^{3+} dans un champ octaédrique faible .

Dans le domaine de l’UV proche, l’on observe des petites bandes d’absorption autour de 350 nm, dues au transfert de charge du ligand au métal. Ce transfert de charge expliquerait l’origine de la coloration de nos matériaux.

3.8. Thermogrammes ATG/ATD des composés 1 et 2

Les courbes d'analyse thermique enregistrées sur des matériaux **1** et **2** sont représentées à la Figure 25.

Le thermogramme de perte de masse (courbe bleue) de la Figure 25 (a) ne révèle aucune perte de masse de la température ambiante jusqu'à 200 °C, confirmant ainsi l'absence des molécules d'eau de cristallisation dans le composé **1**. La courbe CDB présente un phénomène exothermique autour de 260 °C, correspondant à la décomposition du composé **1**, le résidu final étant Fe₂O₃.



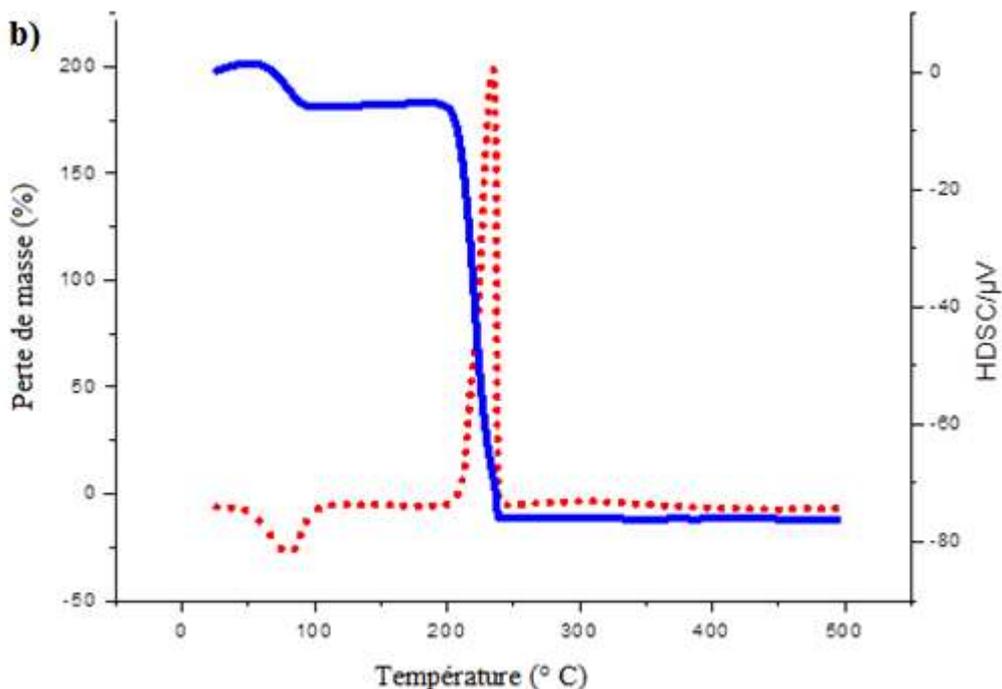


Figure 25: Thermogrammes ATG (bleu) et CDB (rouge) des composés 1 (a) et 2 (b).

Contrairement au composé anhydre **1**, le composé **2** n'est thermiquement stable que jusqu'à 70 °C. Au-delà de cette température, les thermogrammes montrent deux étapes de décomposition. Les températures et les pourcentages de perte de masse qui se rapportent à chacune des transformations sont : 75 °C (9,7 %) ; 240 °C (88, 1 %). Le premier accident thermique est endothermique tandis que le deuxième est exothermique. Dans le Tableau VIII, sont consignées les différentes pertes de masse. Une interprétation est ensuite proposée pour chacun des processus observés.

<i>Composé 1: (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃]</i>			
Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétations
25 – 200	0	0	Absence de molécules

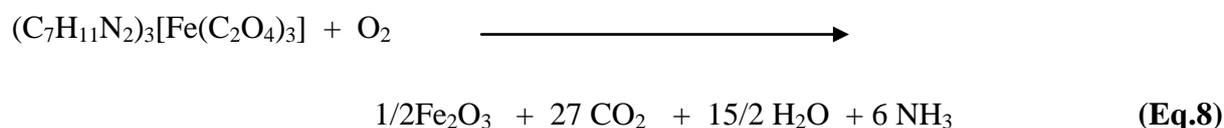
			d'eau d'hydratation
210 – 500	607,4 g (88, 1 %)	609,6 g (88,4 %)	Destruction du sel et formation de Fe ₂ O ₃
Composé 2: (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃]·4H₂O			
25 – 70	73,7 g (9,7 %)	72,3 g (9,5 %)	Départ de 4 H ₂ O d'hydratation
210 – 500	(88, 1 %) soit :	(88,4 %) soit :	Destruction du sel et formation de Fe ₂ O ₃

Tableau VIII : Interprétation des différentes pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des composés 1 et 2

Les réactions proposées relatives aux différentes étapes thermiques sont :

Pour le composé 1, (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃] :

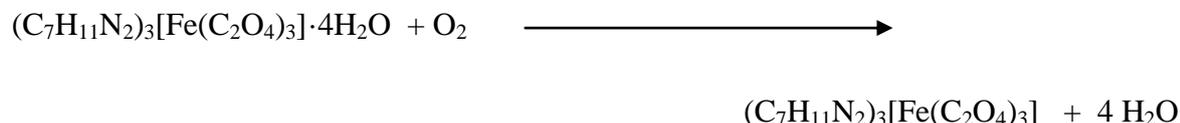
La seule étape à considérer est la décomposition du composé *1* qui peut se traduire par l'équation de la réaction **(Eq.8)** :



Pour le composé 2, (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃]·4H₂O :

Deux étapes sont à considérer.

Première étape : Perte de 4 molécules d'eau. Elle se traduit par l'équation de la réaction (Eq.9).



(Eq.9)

Deuxième étape : Décomposition de $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Elle se traduit comme dans le cas du composé **1**, par l'équation de la réaction (Eq.8). Dans les deux cas, le résidu solide est le fer(III) oxyde, Fe_2O_3 .

Les résultats de l'analyse thermique sont en accord avec la caractérisation structurale qui a révélé que le sel **1** est anhydre tandis que le sel **2** contient quatre molécules d'eau de cristallisation. Cette analyse thermique vient également confirmer que les sels hybrides synthétisés constituent d'excellents candidats pour la préparation du fer(III) oxyde, Fe_2O_3 .

3.9. Comportement magnétique des composés **1** et **2**

Les courbes de susceptibilité magnétique χ (T) et de l'inverse de susceptibilité magnétique χ^{-1} (T) des composés **1** et **2** sont présentées à la Figure 26.

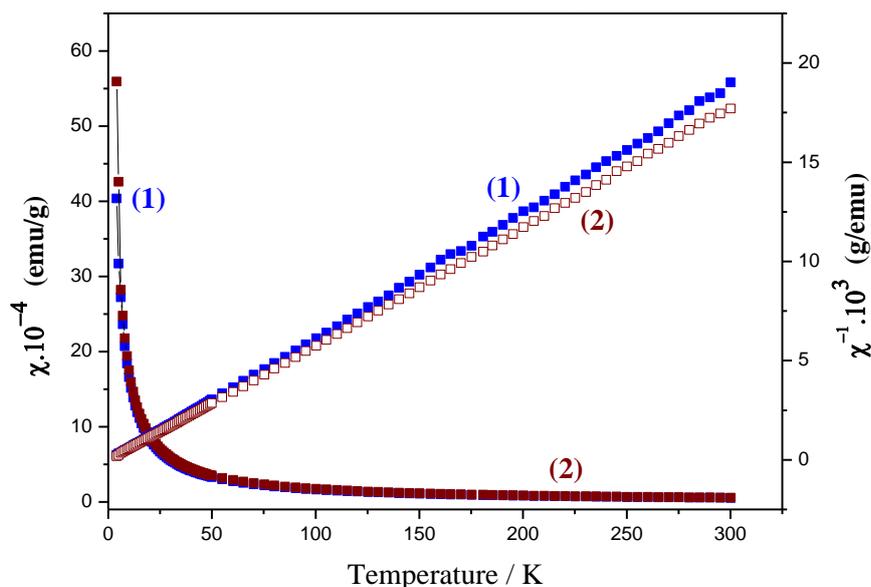


Figure 26: Susceptibilités magnétiques χ (T) et les inverses χ^{-1} (T) des composés **1** et **2**.

Pour chaque composé, la susceptibilité magnétique χ croît graduellement lorsque la température baisse jusqu'à atteindre 50 K. En dessous de 50 K, la susceptibilité magnétique χ croît rapidement et atteint un maximum. La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température χ^{-1} (T) donne une droite en dessous de 150 K et obéit à la loi de Curie-Weiss $1/\chi_M = (1/C)T + \theta/C$ avec la constante Curie $C = 9.886 \times 10^{-3}$ (emuK/g) et la constante de Weiss $\theta = -3.4$ K pour le composé **1**; $C = 9.901 \times 10^{-3}$ (emuK/g) et $\theta = -3.2$ K pour le composé **2**. D'après la relation $C = N\mu_{\text{eff}}^2/3k_B$, le moment magnétique effectif calculé μ_{eff} pour les complexes **1** et **2** ont pour valeurs $5.87 \mu_B$ et $5.88 \mu_B$ respectivement, valeurs qui sont sensiblement égales à celle du moment magnétique de spin qui est de $5.9 \mu_B$ pour un spin à 5 électrons célibataires $S = 5/2$ (Fe^{3+} : $3d^5$, soit une configuration électronique de $(t_{2g})^3(e_g)^2$ en symétrie octaédrique à champ faible). Les faibles valeurs négatives des constantes de Weiss θ (-3.4 K pour le composé **1**; -3.2 K pour le composé **2**) suggèrent de faibles interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques des ions Fe^{3+} dans les deux composés [86,87].

3.10. Conclusion

Deux sels hybrids-organiques, tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalate)ferrate(III), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**) et tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalate)ferrate(III) tetrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3\text{-}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), comportant le couple ionique $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+ / [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le rapport exact de 3/1 ont été synthétisés et caractérisés. Les cations pyridiniums des deux sels sont isomères. Du fait du grand volume du cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, le sel tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalate)ferrate(III), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**) se forme sans molécule d'eau de cristallisation. En revanche le petit cation 4-diméthylaminopyridinium donne lieu au sel **2** contenant assez d'espace dans sa structure pour accommoder 4 molécules d'eau de solvation par unité formulaire. Les spectres infrarouges et l'analyse thermique a confirmé les caractères anhydre et hydraté des sels **1** et **2**, respectivement. Les mesures magnétiques montrent que les sels synthétisés présentent de faibles interactions antiferromagnétiques.

3.11. Structure cristalline du sel $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Le sel tris(2,6-diaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) a été obtenu par une méthode similaire à celle des composés (**1**) et (**2**), en utilisant à la place des cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium ou 4-

(diméthyl)amino pyridinium, le cation 2,6-(diamino)pyridinium, $(C_5H_8N_3)^+$. Des monocristaux de dimension $0.23 \times 0.2 \times 0.16 \text{ mm}^3$ ont permis d'obtenir la structure cristalline du composé **3**. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure sont consignés dans le Tableau IX. Les autres données cristallographiques à savoir : les coordonnées atomiques, les paramètres de déplacement isotropique et anisotropique sont présentées dans la partie (Annexe 3). Dans le cas des composés **1** et **2**, les données cristallographiques ont été collectées à 300 K, soit 27 °C, ce qui est une preuve qu'il y a très peu de désordre entre les entités des complexes. Ce n'est pas le cas pour le composé **3**. Ses données cristallographiques ont été collectées à très basse température (100 K soit -173 °C), pour minimiser le désordre qui existe entre les entités contenues dans ce sel.

Il ressort du Tableau IX qu'un grand nombre de réflexions (52 974 contre 8012 pour le composé **1** et 5322 contre 8012 pour le composé **2**) ont été collectées pour résoudre la structure du composé **3**. Ce nombre élevé de réflexions collectées et la très basse température de collecte de données témoignent de la difficulté que le cristallographe a eu à surmonter pour finalement aboutir à une résolution structurale très bonne, avec les couples d'indices ($R_1 = 0.029$, $wR_2 = 0.078$) et ($R_1 = 0.036$, $wR_2 = 0.081$) dont les valeurs sont toutes inférieures à 10 %.

Tableau IX: Résumé des données cristallographiques de la structure du composé 3.

Composé	(C ₅ H ₈ N ₃) ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O (3)
Formule brute	C ₂₁ H ₃₀ N ₉ FeO ₁₅
Masse molaire [g.mol ⁻¹]	704.39
Température [K]	100
Longueur d'onde utilisée [Å]	0.71073
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.5275(3)
<i>b</i> (Å)	13.3166(5)
<i>c</i> (Å)	14.0082(5)
α (°)	86.709(2)
β (°)	89.703(2)
γ (°)	71.767(2)
<i>V</i> (Å ³)	1508.24(10)
<i>Z</i>	2
Densité calculée (g/cm ³)	1.551
μ (mm ⁻¹)	0.59
<i>F</i> (000)	730
Taille du cristal (mm)	0.23 x 0.2 x 0.16
Théta (°)	2.5 – 30.4
Indices limites	-12 < <i>h</i> < 12, -19 < <i>k</i> < 18, -19 < <i>l</i> < 19
Nombre de réflexions collectées	52974
Nombre de réflexions indépendantes	9160 (<i>R</i> _{int} = 0.027)
Méthode d'affinement	Moindre carré sur <i>F</i> ²
Données/contraintes/paramètres	8130/0/461
Goodness-du-fit sur <i>F</i> ²	1.05
Indices finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.029, w <i>R</i> ₂ = 0.078
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> ₁ = 0.036, w <i>R</i> ₂ = 0.081

Densité électronique résiduelle ($e/\text{\AA}^3$)	0.48 and -0.43
--	----------------

Egalement le Tableau IX montre que la formule brute du composé **3** est $C_{21}H_{30}N_9FeO_{15}$. Comme le composé **1**, il cristallise dans le groupe d'espace achiral *P-1* du système triclinique. Ses paramètres de maille sont: $a = 8.5275(3) \text{ \AA}$, $b = 13.3166(5) \text{ \AA}$, $c = 14.0082(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.709(2)^\circ$, $\beta = 89.703(2)^\circ$, $\gamma = 71.767(2)^\circ$, $Z = 2$ et $V = 1508.24(10) \text{ \AA}^3$.

3.11.1. Entités constitutives du sel **3**

Les entités constitutives du composé $(C_5H_8N_3)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (**3**) sont illustrées à la Figure 27.

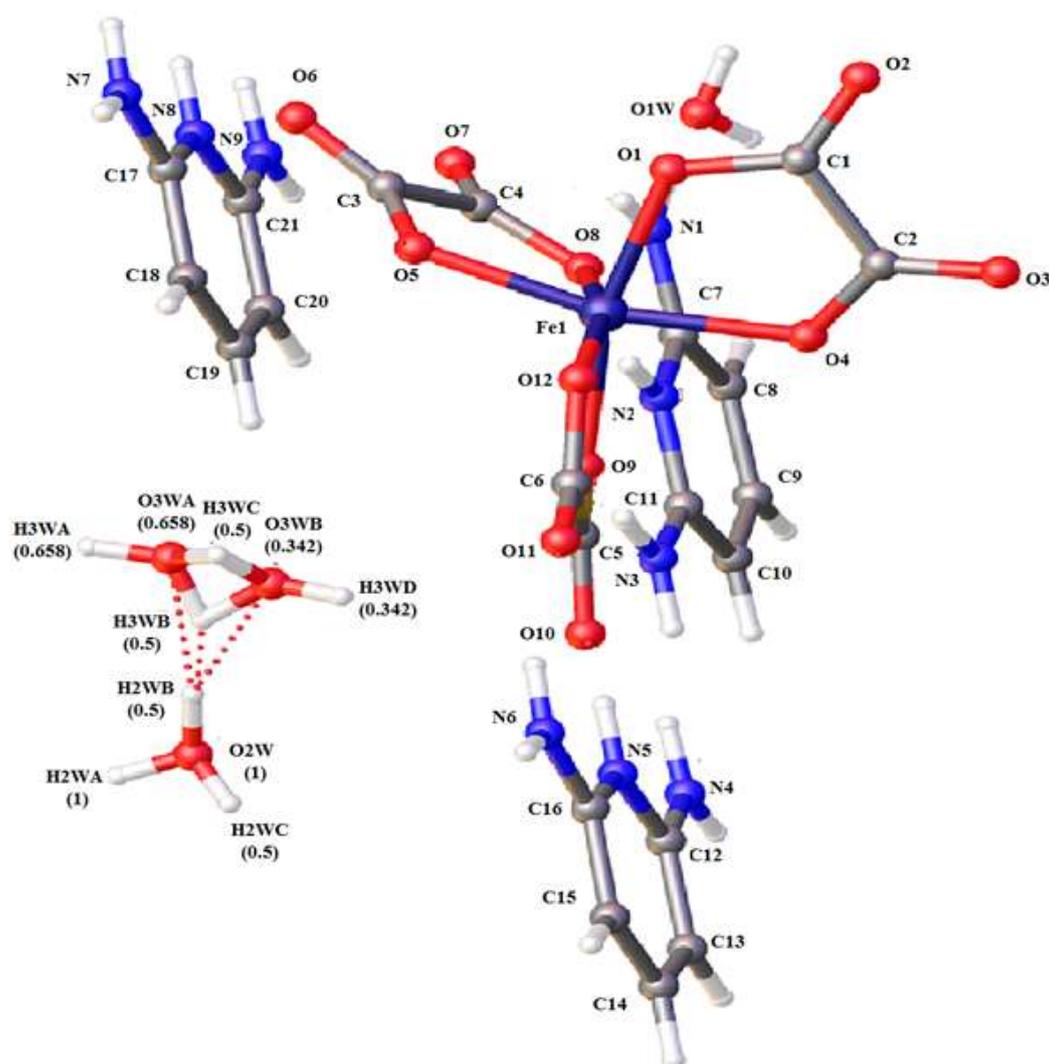


Figure 27: Entités constitutives du composé $(C_5H_8N_3)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (**3**) .

Ce sel hybride est formé de trois entités cationiques monoprotonnées (cation 2,6-diaminopyridinium ($C_5H_8N_3^+$), d'un anion complexe tris(oxalato)ferrate(III), $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, et de trois molécules d'eau de cristallisation. Du point de vue du volume, le cation 2,6-diaminopyridinium ($C_5H_8N_3^+$) contenu dans le sel hybride **3** est intermédiaire entre le 2-amino-4,6-diméthylpyridinium (plus gros volume) du composé **1** et le 4-(diméthyl)amino pyridinium (plus petit volume) du composé **2**. L'on comprend aisément la tendance suivante :

- le sel **1** cristallise sans molécule d'eau du fait de l'encombrement stérique prononcé du volumineux cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium ;
- le sel **2** cristallise avec beaucoup plus de molécules d'eau ($4H_2O$) avec le cation moins volumineux 4-(diméthyl)amino pyridinium ;
- le sel **3** cristallise avec moins de molécules d'eau ($3H_2O$) avec le cation 2,6-diaminopyridinium de volume moyen.

Les trois molécules d'eau de cristallisation continues dans le sel **3** sont présentes dans quatre (04) sites : O1W, O2W, O3WA and O3WB. L'atome d'oxygène O1W est digonal, tandis que les autres atomes O2W, O3WA et O3WB sont trigonaux. L'atome O2W est entouré par trois atomes d'hydrogène différents: H2WA, H2WB et H2WC dans le ratio 1:0.5:0.5. Par contre, l'atome d'oxygène O3W est désordonné sur deux sites différents O3WA et O3WB avec un taux d'occupation dans le ratio 0.658(5):0.342(5). L'atome d'oxygène O3WA est interconnecté à O3WB par partage de deux atomes d'hydrogène (H3WB et H3WC) au travers des liaisons O3WC–H3WB–O3WB et O3WC–H3WC–O3WB avec un taux d'occupation de 50 % par atome d'hydrogène (Figure 27).

3.11.2. Paramètres géométriques

Le cation central Fe^{III} du complexe anionique $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ est coordonné à six atomes d'oxygène (O1, O4, O5, O8, O9, O12) provenant de trois anions oxalate(2-) chélatants formant ainsi une sphère octaédrique déformée de coordination de type (2 + 2 + 2). Comme dans les composés **1** et **2**, les distances Fe–O sont rangées dans l'intervalle 1.9819(8) à 2.0249(8) Å et les angles O–Fe–O, de 79.99(3) à 165.62(4) °. Quelques paramètres géométriques sélectionnés (longueurs des liaisons, angles des liaisons) relatifs au sel **3** sont consignés dans le Tableau X. Ces paramètres géométriques sont en accord avec ceux des sels impliquant les anions complexes tris(oxalato)metalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr^{III}; Fe^{III}$) et les cations organiques [57,71].

Tableau X: Paramètres géométriques dans le sel $(C_5H_8N_3)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (**3**).

Liaisons sélectionnées (Å)			
Fe1–O5	2.0133(8)	Fe1–O8	2.0249(8)
Fe1–O12	1.9819(8)	Fe1–O1	2.0159(8)
Fe1–O9	1.9925(8)	Fe1–O4	2.0192(9)
Angles sélectionnés (°)			
O5–Fe1–O4	165.19(4)	O12–Fe1–O1	165.62(4)
O5–Fe1–O1	86.66(3)	O12–Fe1–O8	88.63(3)
O5–Fe1–O8	80.18(3)	O12–Fe1–O9	81.14(4)
O4–Fe1–O8	95.39(3)	O9–Fe1–O5	91.40(4)
O1–Fe1–O4	79.99(3)	O9–Fe1–O4	95.91(4)
O1–Fe1–O8	98.51(3)	O9–Fe1–O1	94.16(4)
O12–Fe1–O5	106.94(4)	O9–Fe1–O8	164.30(4)
O12–Fe1–O4	86.96(4)		

3.11.3. Maille élémentaire et liaisons hydrogène

Dans le Tableau XI sont consignés les paramètres des liaisons hydrogène (longueurs des liaisons hydrogène, angles) dans le sel **3**. La maille élémentaire projetée le long de l'axe cristallographique *a* (c'est-à-dire sur le plan *bc*) est présentée à la Figure 28. Il ressort du Tableau XI et de la figure 28 que la structure est consolidée par un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires de N–H···O [1.97(2) à 2.57(3) Å] et O–H···O [1.89(4) to 2.47(2) Å] reliant la brique moléculaire anionique $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, les cations 2,6-diaminopyridiniums et les molécules d'eau de cristallisation. Un autre aspect qui mérite d'être révélé sur la Figure 28 est l'agencement des molécules d'eau de cristallisation par le biais des ponts hydrogène formant ainsi des "ruisseaux d'eau" encapsulés dans le réseau cristallin du sel **3**.

Table XI: Paramètres des liaisons hydrogènes dans le sel 3.

D–H…A	d(D–H)	d(H…A)	d(D…A)	d(D–H…A)
N1–H1…O8	0.88	2.06	2.9300(13)	170
N4–H4…O11	0.88	2.10	2.8568(13)	143
N4–H4…O10	0.88	2.57	3.3093(15)	142
N3–H3A…O7	0.88	2.16	2.9462(14)	149
N3–H3B…O1W	0.88	2.00	2.8724(14)	171
N2–H2A…O12	0.88	2.01	2.8659(13)	165
N2–H2B…O1 ⁱ	0.88	2.11	2.9450(13)	159
N7–H7…O6 ⁱⁱ	0.88	1.97	2.8118(14)	159
N8–H8A…O7 ⁱⁱ	0.88	2.12	2.9659(14)	161
N8–H8B…O2W ⁱⁱⁱ	0.88	2.05	2.9255(15)	172
N6–H6A…O11	0.88	2.07	2.8269(14)	143
N6–H6B…O9 ⁱ	0.88	2.13	2.8930(14)	145
N5–H5A…O10	0.88	2.03	2.8889(14)	165
N5–H5B…O3 ^{iv}	0.88	2.44	3.2577(15)	154
N9–H9A…O6 ⁱⁱ	0.88	2.27	3.0265(15)	144
N9–H9B…O5	0.88	2.13	2.9774(14)	162
C15–H15…O2 ^{iv}	0.95	2.46	3.2225(16)	137
O1W–H1WA…O2 ^v	0.79(2)	2.12(2)	2.8427(13)	152(2)
O1W–H1WB…O4 ^{vi}	0.79(2)	2.08(2)	2.8555(13)	165(2)
O2W–H2WA…O2 ^{vii}	0.78(3)	2.22(3)	2.9565(15)	157(2)
O2W–H2WA…O3 ^{vii}	0.78(3)	2.47(2)	3.0323(16)	130(2)
O3WA–H3WA…O1W ^{viii}	0.81(4)	2.10(4)	2.897(2)	165(4)
O2W–H2WB…O3WA	0.88(6)	1.91(6)	2.784(3)	173(5)
O2W–H2WB…O3WB	0.88(6)	1.90(6)	2.720(4)	155(5)
O2W–H2WC…O2W ^{ix}	0.78(4)	2.01(4)	2.793(3)	173(4)
O3WA–H3WB…O2W	0.85(6)	2.03(6)	2.784(3)	148(5)
O3WB–H3WB…O2W	0.89(5)	2.03(6)	2.720(4)	133(5)
O3WA–H3WC…O3WA ^x	0.92(5)	1.89(4)	2.768(4)	157(5)
O3WB–H3WC…O3WB ^x	0.89(5)	1.90(4)	2.756(7)	161(5)
O3WB–H3WD…O3 ^{iv}	0.77(7)	2.14(7)	2.801(3)	144(6)

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

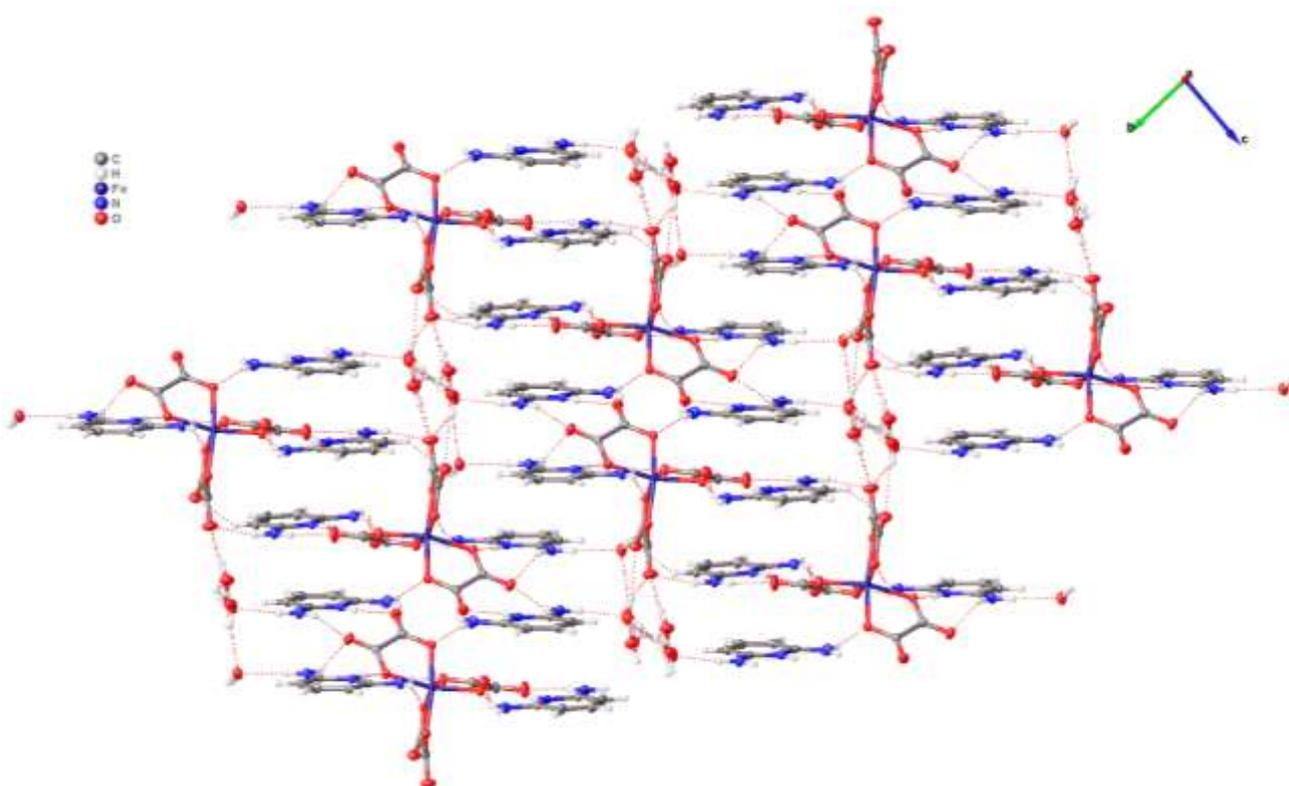


Figure 28: Maille élémentaire du sel **3** projetée le long de l'axe cristallographique *a* mettant en exergue les liaisons hydrogène (pointillés rouges).

3.11.4. Interactions π - π (π - π)

Le sel hybride **3**, tout comme les sels **1** et **2**, présente, en plus des liaisons hydrogène, un autre type d'interactions non-covalentes : les interactions π - π (Figure 29). En effet, les cations organiques (2,6-diaminopyridiniums) adjacents sont empilés les uns sur les autres en alternance dans la mode face à face donnant lieu aux interactions π - π (π - π). Les distances centroïdes-centroïdes entre les cycles pyridiniques adjacents sont dans l'intervalle de 3.48 à 4.72 Å. Ces interactions, bien que faibles, contribuent tout de même à renforcer la cohésion du réseau tridimensionnel. Il convient de noter que les interactions π - π sont faibles dans le composé **3**, mais fortes dans les composés **1** et **2** [3.549 à 3.768 Å pour le composé **1** et de 3.549 à 3.556 Å pour le composé **2**]. Ces interactions non-covalentes faibles justifieraient le désordre thermodynamique observé dans le sel **3**.

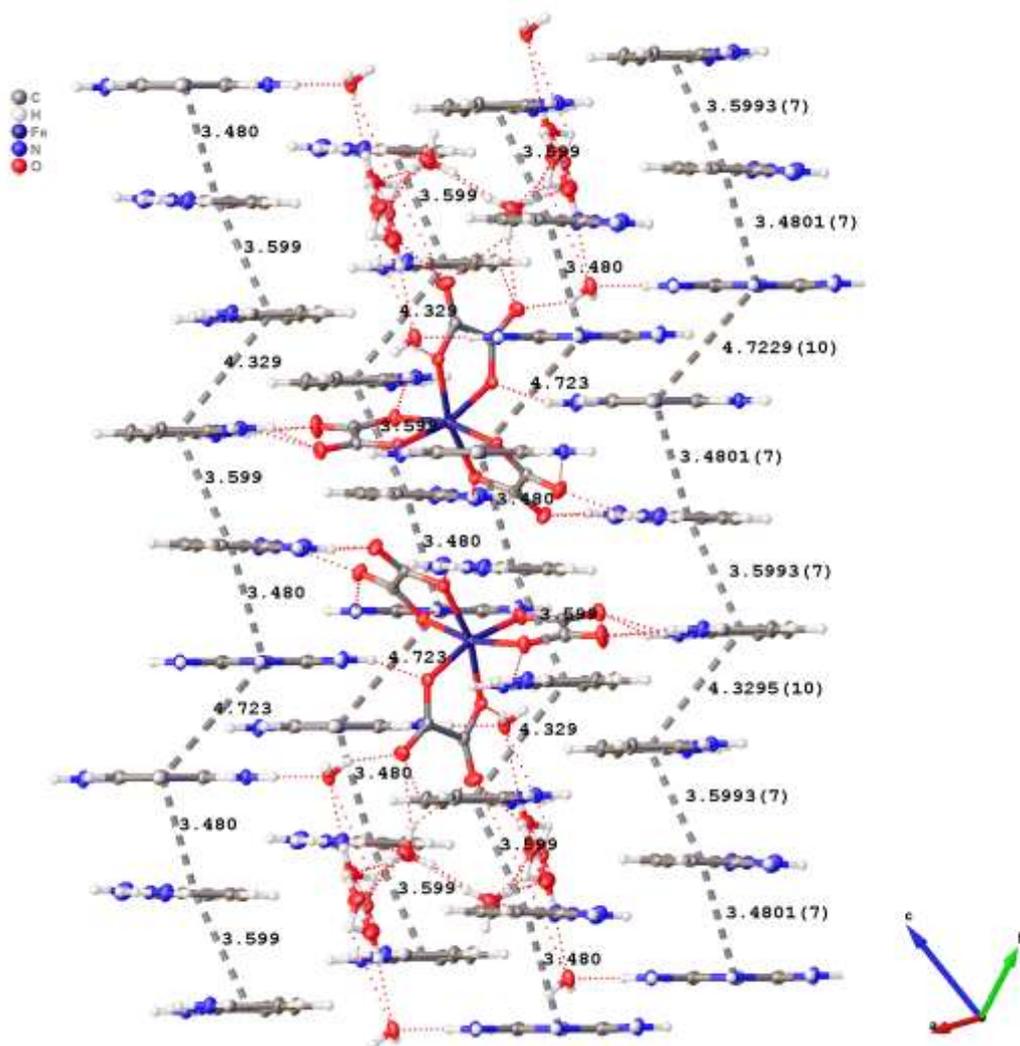


Figure 29: Interactions π - π (pointillés noirs) entre cations 2,6-diaminopyridiniums adjacents.

3.12. Résultats de l'analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire du sel **3** de formule brute $C_{21}H_{30}N_9FeO_{15}$ ($M = 704.39$ g.mol⁻¹) a donné les résultats suivants:

Éléments	C	H	N
Pourcentages théoriques (%)	35.77	4.26	17.89
Pourcentages expérimentaux (%)	35.81	4.17	17.85

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

3.13. Spectre infrarouge du sel 3

Le spectre infrarouge (IR) enregistré sur un échantillon du composé **3** est présenté à la Figure 30. Les principales bandes d'absorption extraites de ce spectre sont résumées dans le Tableau XII, assorties de leurs identifications respectives.

Tableau XII: Principales bandes d'absorption de 1 et 2 et leurs assignations

Bandes (cm^{-1})	3350	3242	3010	1696	1385	1261	494
Assignations	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-C})$	Fe-O

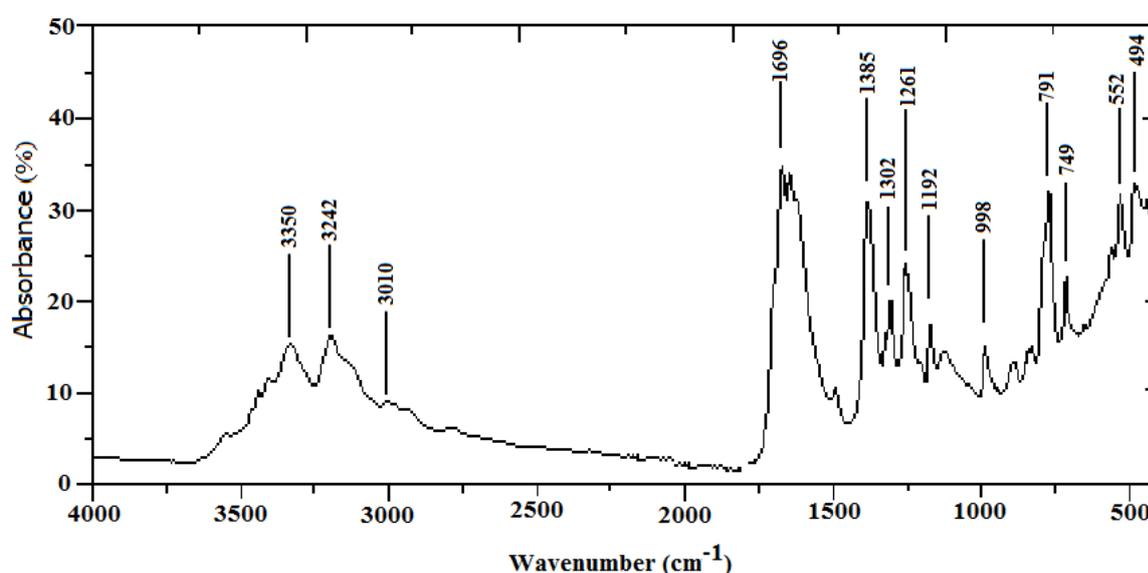


Figure 30: Spectre infrarouge (IR) enregistré sur un échantillon du composé **3**.

Ce spectre IR est très semblable à celui du sel hydraté **2**. Il confirme ainsi la présence des entités cationiques (2,6-diaminopyridiniums), des ligands oxalato(2-), des liaisons Fe-O et des molécules d'eau de cristallisation.

3.14. Courbes d'analyse thermique et interprétations

Les courbes d'analyse thermique ATG (en bleu) et CDB (en rouge) enregistrées sur un échantillon de matériau **3** sont représentées à la Figure 31.

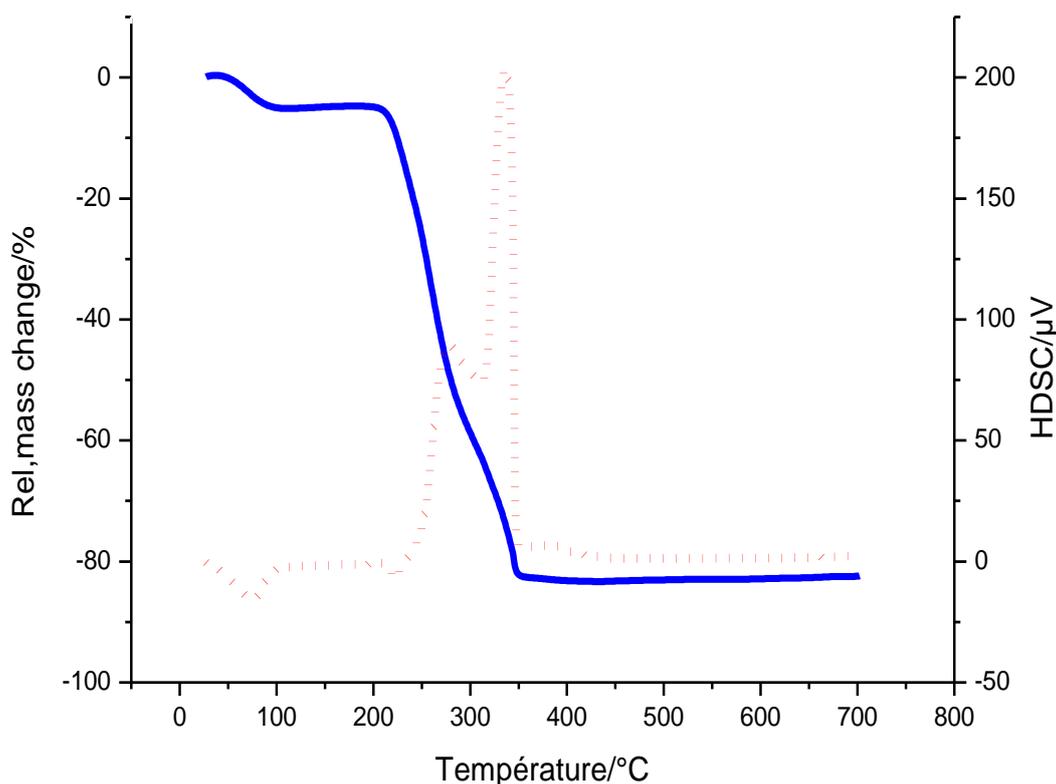


Figure 31: Courbes d'analyse thermique ATG (en bleu) et CDB (en rouge) enregistrées sur un échantillon du composé **3**.

La courbe CDB suggère un phénomène endothermique autour de 70 °C et deux phénomènes exothermiques autour de 276 °C et 335 °C. En revanche, la courbe d'ATG présente trois significatives pertes de masse : la première perte apparaît autour de 70 °C et la deuxième entre 222 et 350 °C. Le phénomène exothermique qui apparaît autour de 276 °C semble difficile à interpréter, étant donné qu'à cette température, la courbe d'ATG ne présente pas de palier horizontal. Nous allons donc tout simplement essayer d'interpréter les deux principales étapes de décomposition révélées par la courbe d'ATG. La perte de masse de 5.36 % (perte théorique : 5.11%) qui apparaît autour de 70 °C (phénomène endothermique) peut être attribuée au départ de deux molécules d'eau de cristallisation. Le processus exothermique qui apparaît entre 222 et 350 °C avec une perte d'environ 78,3 % correspond,

comme dans le cas des sels **1** et **2**, à la décomposition du réseau cristallin, le résidu final étant le fer(III) oxyde, Fe₂O₃.

3.15. Conclusion

Dans ce chapitre 3, nous avons présenté et discuté les résultats expérimentaux obtenus sur trois nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques synthétisés, basés sur la brique moléculaire anionique chirale tris(oxalato)ferrate(III), [Fe(C₂O₄)₃]³⁻. Ces trois sels hybrides ont été conçus pour répondre à la formule générale (Org-H)₃[M^{III}(C₂O₄)₃]·nH₂O (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple (Org-H)⁺/[M^{III}(C₂O₄)₃]³⁻ dans le rapport ionique exact de 3/1. À partir d'une méthode originale que nous avons développée, nous avons pu obtenir les trois sels suivants : tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium)tris(oxalato)ferrate(III), (C₇H₁₁N₂)₃[Fe^{III}(C₂O₄)₃](**1**), tris(4-diméthylaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III) tétrahydrate, (C₇H₁₁N₂)₃[Fe^{III}(C₂O₄)₃]·4H₂O(**2**) et tris(2,6-diaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate, (C₅H₈N₃)₃[Fe^{III}(C₂O₄)₃]·3H₂O (**3**).

Dans les sels **1** et **2**, les cations tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) et tris(4-diméthylaminopyridinium) sont isomères. Du fait de l'encombrement stérique très important dans le cation du sel **1**, seuls les cations des sels **2** et **3** ont pu favoriser la formation des sels dont les structures contiennent assez d'espaces vides occupés par des molécules d'eau de cristallisation. En plus des effets stabilisateurs des interactions π-π entre les cycles pyridiniques, la cohésion du réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes de types N-H...O dans le sel **1** et N-H...O et O-H...O dans les sels **2** et **3**.

Les résultats des analyses microélémentaires sont en accord avec les compositions chimiques des sels. Les courbes d'analyse thermique ont confirmé l'absence de molécules d'eau de cristallisation dans le sel **1** et leur présence dans les sels **2** et **3**. Les résultats des analyses thermiques suggèrent que les sels synthétisés sont des précurseurs pour l'obtention autour de 300 °C, du fer(III)oxyde, Fe₂O₃. L'examen des courbes de susceptibilité magnétique χ dans l'intervalle de température 2-300 K a révélé que les sels synthétisés présentent de faibles interactions antiferromagnétiques aux températures inférieures à 10 K.

L'obtention des trois membres de cette nouvelle famille de sels hybrides organiques-inorganiques oxalato-ferrate(III) laisse penser que la stratégie synthétique conçue ici pourrait systématiquement être appliquée dans bien de travaux futurs pour élargir davantage ce champ de recherche sur les sels hybrides oxalatométalate(III).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de recherche était de synthétiser et caractériser de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de formule générale $(\text{Org-H})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1, étant donné que cette famille de sels demeure très peu connue dans la littérature. Pour atteindre cet objectif, une stratégie de synthèse en trois étapes a été mise sur pied : *a*) synthétiser un sel précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III) convenablement choisi et qui comporte la brique anionique tris(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; *b*) protoner en milieu acide oxalique l'azote iminique (=C=N-) des dérivés pyridiniques (Org) choisis, afin de former in-situ les sels de pyridinium, $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$. *b*) procéder à une réaction d'échange ionique entre le sel précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III) et les sels de pyridinium $(\text{Org-H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ pour générer les sels hybrides souhaités. Cette dernière étape est soldée par la formation en milieu aqueux, du précipité peu soluble de baryum oxalate, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui s'élimine par filtration, laissant place à la solution aqueuse contenant uniquement le sel hybride d'intérêt.

La première partie de ce travail de recherche a tout d'abord porté sur la synthèse et la caractérisation du précurseur Ba-tris(oxalato)ferrate(III). La résolution de la structure cristalline de ce matériau a révélé la formulation $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ce matériau comporte effectivement la brique anionique d'intérêt, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

La deuxième partie de ce travail a été focalisée sur l'utilisation du composé $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur pour la synthèse de trois nouveaux sels hybrides de formule générale $(\text{Org-H})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$: Il s'agit des sels :

- tris(2-amino-4,6-dimethylpyridinium)tris(oxalato)ferrate(III), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**);
- tris(4-diméthylaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III)tétrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**);
- tris(2,6-diaminopyridinium)tris(oxalato)ferrate(III)trihydrate, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Les structures cristallines de ces trois nouveaux sels confirment bel et bien que le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est dans le rapport ionique exact de 3/1. À notre connaissance, ce sont là, les trois premiers membres connus à ce jour pour cette famille particulière de sels hybrides tris(oxalato)ferrate(III). Ces matériaux sont thermiquement stables jusqu'à 200 °C, ce qui est très intéressant pour des composés à caractère moléculaire.

L'étude de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a révélé qu'à basse température, les trois matériaux synthétisés exhibent un comportement antiferromagnétique.

L'on peut relever que des trois sels synthétisés, seul le premier se forme sans molécule d'eau de cristallisation, l'encombrement stérique étant plus prononcé pour le cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium dans le composé **1**, que pour les deux autres cations 4-diméthylaminopyridinium et 2,6-diaminopyridinium. Par conséquent, les composés **2** et **3** ont dans leurs structures, des espaces vides capables d'accueillir des molécules d'eau de cristallisation.

Ce travail de recherche a mis en exergue trois aspects fondamentaux sur la famille de sels hybrides tris(oxalato)ferrate(III) :

- a) L'influence de la taille du cation pyridinique sur la cristallisation des sels. Le sel dans lequel le cation occupe presque totalement l'espace vide entre les anions, cristallise facilement.
- b) En plus des liaisons hydrogènes entre les cations et anions, des interactions π - π entre les cycles pyridiniques concourent à la stabilisation du réseau cristallin.
- c) La formation du fer(III) oxyde, Fe_2O_3 , par chauffage autour de 400 °C des sels hybrides formés. À ce titre, les sels hybrides obtenus s'offrent comme des candidats de choix pour l'élaboration de l'oxyde Fe_2O_3 .

L'obtention des trois membres de cette nouvelle famille de sels hybrides organiques-inorganiques oxalato-ferrate(III) autorise à penser que la stratégie synthétique conçue ici pourrait être appliquée dans bien de travaux futurs pour élargir davantage ce nouveau champ de recherche sur les sels hybrides oxalato-ferrate(III). Beaucoup reste donc à faire et à comprendre dans cette classe de matériaux hybrides, étant donné le large éventail de cations susceptibles de compenser la charge négative de la brique moléculaire anionique tris(oxalato)ferrate(III). On peut s'attendre à ce que les travaux soient étendus, non seulement sur les cations organiques homologues, mais également pour les petites espèces ioniques telles que les cations hydronium (H_3O^+). De tels sels dans lesquels des protons compenseraient la charge négative de la grille anionique pourraient sans aucun doute servir de modèles pour l'étude des processus de transport de charges protoniques à l'état solide. Cet aspect particulier de conduction protonique est en cours dans notre équipe de recherche.

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

**Références
Bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S., “*Recent Progress in Hybrid Materials Science*”, Chem. Soc. Rev., 40, 471–472, **2011**.
- [2] Ouahab L., Enoki T., “*Multiproperty Molecular Materials: TTF-Based Conducting and Magnetic Molecular Materials*”, Eur. J. Inorg. Chem., 5, 933–941, **2004**.
- [3] Yaghi O.M., O’Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim T., “*Reticular Synthesis and the Design of New Materials*”, Nature, 423, 705–714, **2003**.
- [4] Sun P., Ma F.J., Liu S.X., “*Inorganic-Organic Hybrids Constructed of Bis(undecatungstogermanate)lanthanates Polyoxoanions and Oxalate-Bridged Dinuclear Copper Complexes and Their Magnetic Properties*”, Chinese Sci. Bull., 56, 2331–2336, **2011**.
- [5] Maraii F., Farjas J., Fontrodana X., Dammark., “*Synthesis, Structural Study, Thermal, Optical Properties and Characterization of The New Compound [C₆H₇N₂O₂]₃TeCl₅·2Cl*”, Chinese Chem. Letters., 28, 1773–1779, **2017**.
- [6] Clemente-León M., Coronado E., Primo V., Ribera A., Soriano-Portillo A., “*Hybrid Magnetic Materials Formed by Ferritin Intercalated into a Layered Double Hydroxide*”, Solid State Sci., 10, 1807–1813, **2008**.
- [7] Miguel C.L., Eugenio C., Gallan M., Carlos G., Carlos J., Gomez G., Jean M., Fabre G. A., Mousdis Z., Papavassiliou G.C., “*Hybrid Molecular Materials Based upon Organic π -Electron Donors and Inorganic Metal Complexes. Conducting Salts of Bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene (BEST) with The Octahedral Anions Hexacyanoferrate(III) and Nitroprusside*”, J. Solid State Chem., 168, 616–625, **2002**.
- [8] Schlie S., Ngezahayo A., Ovsianikov A., Fabian., Kolb A.H., Haferkamp H., Chichkov B.N., “*Three-Dimensional Cell Growth on Structures Fabricated From ORMOCER(R) by Two-Photon Polymerization Technique*”, J. Biomater. Appl., 22, 275–287, **2007**.

- [9] Abhervé A., Mañas-Valero S., Clemente-León M., Coronado E., “Graphene Related Magnetic Materials: Micromechanical Exfoliation of 2D Layered Magnets Based on Bimetallic Anilate Complexes with Inserted $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac}_2\text{-trien})]^+$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$ Molecules”, *Chem-Sci.*, **6**, 4665–4673, **2015**.
- [10] Trindade T., O’Brian P., Pickett N. L., “*Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives*”, *Chem. Mater.*, **13**, 3843–3858, **2001**.
- [11] Ovsianikov A., Viertl J., Chichkov B., Oubaha M., MacCraith B., Sakellari I., Giakoumaki A., Gray D., Vamvakaki M., Farsari M., Fotakis C., “*Ultra-Low Shrinkage Hybrid Photosensitive Material for Two-Photon Polymerization Microfabrication*”, *ACS. Nano.*, **11**, 2257–2262, **2008**.
- [12] Ovsianikov A., Ostefinendorf A., Chichkov B., “*Three-dimensional Photofabrication with Femtosecond Lasers for Applications in Photonics and Biomedicine*”, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6599–6602, **2007**.
- [13] Nicole L., Rozes L., Sanchez C., “*Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies*”, *Adv Mater.*, **22**, 3208–3214, **2010**.
- [14] Tamaki H., Zhong Z.J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa H., “*Design of Metal-complex Magnets: Syntheses and Magnetic Properties of Mixed-metal Assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(*n*-butyl) Ammonium Ion; ox^{2-} = oxalate ion; $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974–6979, **1992**.
- [15] Decurtins S., Schmalte H.W., Oswald H.R., Linden A., Ensling J., Gütlich P., Hauser A., “*A Polymeric Two-dimensional Mixed-metal Network: Crystal Structure and Magnetic Properties of $\{[\text{P}(\text{Ph})_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\}_n$* ”, *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 65–73, **1994**.
- [16] Mathonière C., Nuttall J., Carling S.G., Day P., “*Ferrimagnetic Mixed-valency and Mixed-metal tris(oxalato)iron(III) Compounds: Synthesis, Structure and Magnetism*”, *Inorg. Chem.*, **35**, 1201–1206, **1996**.

- [17] Ballester G., Coronado E., Giménez-Saiz C., Romero F.M., "Nitroxide Radicals as Templating Agents in the Synthesis of Magnets Based on Three-dimensional Oxalato-bridged Heterodimetallic Networks", *Angew. Chem. Int. Ed.*, *113*, 814–817, **2001**.
- [18] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Martínez-Agudo J.M., Martínez-Ferrero E., Waerenborgh J.C., Almeida M., "Layered Molecule-based Magnets Formed by Decamethylmetallocenium Cations and Two-dimensional Bimetallic Complexes $[M^II Ru^III(ox)_3]^-$ ($M^II = Mn, Fe, Co, Cu$ and Zn ; $ox = oxalate$)", *J. Solid State Chem.*, *159*, 391–402, **2001**.
- [19] Mbiangué Y.A., Nenwa J., Bélombé M.M., Ngoune J., Alvarez E., "Hydrogen Bonded Pillars of Alternating Chiral Complex Cations and Anions: Synthesis, Characterization and X-Ray Structure of Isomorphous $Catena\{(H_3O)[H(H_2O)_3@[Ni(H_2oxado)_3]_2-[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot 3H_2O\}$ and $Catena\{(H_3O)[Li(H_2O)_3@[Ni(H_2oxado)_3]_2[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot 3H_2O\}$ ", *ScienceJet*, *1*, 1–9, **2012**.
- [20] Prajapati R., Mishra L., Kimura K. and Raghavaiah P., "Metal–organic Frameworks (MOFs) Constructed From ZnII/CdII-2,2'-Bipyridines And Polycarboxylic Acids: Synthesis, Characterization and Microstructural Studies", *Polyhedron*, *28*, 600–608, **2009**.
- [21] Aakeröy C.B., Beatty A., Leinen D.S., Lorimer K.R., "Deliberate Combination of Coordination Polymers and Hydrogen Bonds in a Supramolecular Design Strategy for Inorganic/Organic Hybrid Networks", *Chem. Commun.*, *11*, 935–936, **2000**.
- [22] Sun Y., Zong Y., Ma H., Zhang A., Liu K., Wang D., Wang W., Wang L., "Design and Syntheses of Hybrid Metal-organic Materials Based on $K_3[M^III(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [$M^III = Fe, Al, Cr$] Metalotectons", *J. Solid State Chem.*, *237*, 225–233, **2016**.
- [23] Lacroix P.G., Malfant I., "Hybrid Molecular-Based Magnets Containing Organic NLO Chromophores: A Search Toward and Interplay Between Magnetic and NLO Behavior", *Chem. Mater.*, *13*, 441–449, **2001**.

- [24] Wang L., Wang W., Guo D., Zhang A., Song Y., Zhang Y., Huang K., “*Design and Syntheses of Hybrid Supramolecular Architectures: Based on $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ Metallotectons and Diverse Organic Cations*”, CrystEngComm., 16, 5437–5449, **2014**.
- [25] Matulkova I., Cihelka J., Fejfarova K., Dusek M., Pojavora M., Vanek P., Kroupa J., Sala M., Krupkova R., Nemecek I., “*Semi-Organic Salts of Aniline with Inorganic Acids: Prospective Materials for the Second Harmonic Generation*”, CrystEngComm., 13, 4131–4138, **2011**.
- [26] Ma Houga N.M., Capet F., Nenwa J., Bebga G., Foulon M., “*Crystal Structure of Tris[4-(dimethylamino)pyridinium] Tris(oxalato)chromate(III) Tetrahydrate*”, Acta Cryst., E71, 1408–1410, **2015**.
- [27] Li S., Liu M., “*Synthesis and conductivity of proton-electrolyte membranes based on hybrid inorganic–organic copolymers*”, Electrochim Acta., 48, 4271–4276, **2003**.
- [28] Wei X.L., Lu X.H., Ma X.T., Peng C., Jiang H.Z., Zhou D., Xia Q.H., “*Synthesis and Catalytic Activity of Organic–inorganic Hybrid Catalysts Coordinated with Cobalt(II) Ions for Aerobic Epoxidation of Styrene*”, Catal. Commun., 61, 48–52, **2015**.
- [29] Doraiswamy A., Jin C., Narayan R., Mageswaran P., Mente P., Modi R., Auyeung R., Chrisey D., Avsianikov A., Chikov B., “*Two Photon Induced Polymerization of Organic-inorganic Hybrid Biomaterials for Microstructured Medical Devices*”, Acta Biomater., 2, 267–275, **2006**.
- [30] Dodziuk H., “*Introduction to Supramolecular Chemistry*”, Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. 363P., **2002**.
- [31] Meyer E. A., Castellano, R. K., Diederich F., “*Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition*”, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 1210–1250, **2003**.
- [32] 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, 10887–10893, **2002**.
- [33] Desiraju R.T., Steiner T., “*The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*”, Oxford University press, 507 P, **2001**.

- [34] Kickelbick G., “*Hybrid Materials – Past, Present and Future*”, *Hybrid Mater*, *1*, 39–51, **2014**.
- [35] Zhang G.Y., Zhang X., Xu H.Z., “*Catena-Poly[[diaqua(1,2,3-benzothiadiazole-7-carboxylato-κO)copper(II)]-μ-1,2,3-benzothiadiazole-7-carboxylato-κ²N²:O]*”, *Acta Cryst.*, *E69*, m1181–m1182, **2009**.
- [36] Fernandez S., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T., “*Two New Three-Dimensional Vanadium(III) and Iron(III) Phosphites Templated by Ethylenediamine: (C₂H₁₀N₂)_{0.5}[M(HPO₃)₂]. Ab Initio Structure Determination, Spectroscopic, and Magnetic Properties*”, *Chem.Mater*, *14*, 2300 – 2307, **2002**.
- [37] Nicole L., “*«Chimie douce»: The Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-inorganic Nanomaterials*”, *Adv. Nanomater.*, *13*, 3–39, **2010**.
- [38] Robert C.L., Valle K., Pereira F., Sanchez C., “*Design and Properties of Functional Hybrid Organic–inorganic Membranes for Fuel Cells*”, *Chem. Soc. Rev.*, *40*, 961–1005, **2011**.
- [39] Roux S., Audebert P., Pagettia P., Roche M., “*Design of a New Bilayer Polypyrrole–Xerogel Hybrid Coating for Corrosion Protection*”, *Mater. Chem.*, *11*, 3360–3366, **2001**.
- [40] Baikie T., Fang Y., Kadro J.M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S.G., Michael Graetzeld M., White T.J., “*Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for Solid-state Sensitised Solar Cell Applications*”, *J. Mater. Chem. A.*, *1*, 5628–5641, **2013**.
- [41] Yaghi O.M., Li H., “*T-shaped Molecular Building Units in the Porous Structure of Ag(4,4'-bpy)NO₃*”, *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, 295–296, **1996**.
- [42] Goldberg M., Langer R., Jia X., “*Nanostructured materials for Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering*”, *J. Biomater Sci Polym Ed.*, *18*, 241–268, **2007**.
- [43] Pradeep C.P., Long D.L., Newton G.N., Song Y. F., Cronin L., “*Supramolecular Metal Oxides: Programmed Hierarchical Assembly of a Protein-Sized 21 kDa [(C₁₆H₃₆N)₁₉{H₂NC(CH₂O)₃P₂V₃W₁₅O₅₉}₄]⁵⁻ Polyoxometalate Assembly*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 4388 – 4391, **2008**.

- [44] Li Y T., Yan C.W., Lou J.F., Guan H.S., “*Synthesis and Magnetic Studies of μ -Oxalato-Bridged Copper(II)-M(III)-Copper(II) ($M = Cr$ and Fe) Heterotrinnuclear Complexes*”, *J. Magnet. Mater.*, 281, 68–79, **2004**.
- [45] Lescouëzec R., Marinescu G., Vaissermann J., Lloret F., Faus J., Andruh M., Julve M., “[$Cr(AA)(C_2O_4)_2$]⁻ and [$Cu(bpca)$]⁺ as Building Blocks in Designing New Oxalato-bridged Cr^{III} - Cu^{II} Compounds [$AA = 2,2'$ -bipyridine and 1,10-Phenanthroline; $bpca = Bis(2$ -pyridylcarbonyl)amide anion]”, *Inorg. Chim. Acta.*, 350, 131–142, **2003**.
- [46] Yan T.L., Wei Y.C., Shi G.H., “*Synthesis and Magnetic Studies of Oxalato Bridged Copper(II)-chromium(III)-copper(II) and Copper(II)-iron(III)-copper(II) Heterotrinnuclear Complexes*”, *Polyhedron*, 22, 3223–3230, **2003**.
- [47] Louka F.R.Y., Mautner F A., Vicente R., Massoud S.S., “ *μ -2-Oxalato-bridged Tricopper(II) Complex Derived from 1, 4, 8, 12-tetraazacyclopentadecane: Synthesis, Structure and Magnetic Characterization*”, *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 438–441, **2008**.
- [48] Marinescu G., Andruh M., Lloret F., Julve M., “*Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds*”, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 161–185, **2011**.
- [49] Shao V., Kim H., Gong J., Lee D., “*A Novel Method for Preparing Ultra-fine Alumina-borate Oxide Fibres via an Electrospinning Technique*”, *Nanotechnology*, 13, 635 – 637, **2002**.
- [50] Andrés, R., Brissard, M., Gruselle, M., Train, C., Vaissermann, J., Malézieux, B., Jamet, J. P. and Verdager, M., “*Rational Design of Three-Dimensional (3D) Optically Active Molecule-Based Magnets: Synthesis, Structure, Optical and Magnetic Properties of $\{[Ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]\}_n$ and $\{[Ru(bpy)_2ppy]^+, [M^{II}Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$, with $M^{II} = Mn^{II}, Ni^{II}$. X-ray Structure of $\{[\Delta Ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [\Delta Mn^{II}\Delta Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$ and $\{[\Lambda Ru(bpy)_2ppy]^+, [\Lambda Mn^{II}\Lambda Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$* ”, *Inorg. Chem.*, , 40, 4633–4640, **2001**.
- [51] Saritha A., Raju B., Narayana R.D., Roychowdhury A., Das D., Hussain K.A., “*Facile Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Solid-State Thermolysis of a Chiral, 3D Anhydrous Potassium Tris(oxalato)ferrate(III) Precursor*”, *Adv. P. Tech.*, 26, 349–354, **2015**.

- [52] Min D., Lee S.W., "Terbium-oxalate-pyridinedicarboxylate Coordination Polymers Suggesting the Reductive Coupling of Carbon Dioxide (CO_2) to Oxalate (C_2O_4)²⁻: $Tb_2(3,5-PDC)_2(H_2O)_4(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ and $[Tb(2,4-PDC)(H_2O)(C_2O_4)_{0.5}]$ (PDC = Pyridinedicarboxylate)", *Inorg. Chem. Commun.*, 5, 978 – 983, **2002**.
- [53] Saritha A., Raju B., Hussain K.A., "Synthesis and Characterization of 3D Chiral Anhydrous Potassium Tris(oxalato)ferrate(III): a Way Towards Multifunctional Applications" *Adv. Sci. Lett.*, 19, 885 – 888, **2013**.
- [54] Krishnamurthy K.V., Harris G.M., "The Chemistry of Metal Oxalate Complexes", *Chem. Rev.*, 68, 213 – 246, **1961**.
- [55] Marinescu G., Andruh M., Lloret F., Julve M., "Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds", *Coord. Chem. Rev.*, 255, 161–185, **2011**.
- [56] Bailar, J. C., Jones E. M., "Tris(oxalato) Salts", 1, *Inorg. Synth.*, 35–38, **1939**.
- [57] Saritha A., Raju B., Ramachary M., Raghavaiah P., Hussain K.A., "Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Chiral, Three-Dimensional Anhydrous Potassium Tris(oxalato)ferrate(III)", *Physica B.*, 407, 4208 – 4213, **2012**.
- [58] Nenwa, J., "Synthèse et caractérisation d'un sel complexe à cation et à anion chiraux: le tris(oxamidedioxime-NI,NI')cobalt(III) tris(oxalato(2-)O^l,O^{l'})chromate(III) Pentahydrate, $[Co(H_2oxado)_3][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ ", Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 122 pages, **2004**.
- [59] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Majoumo-Mbé F., Lönnecke P. and Hey Hawkins E., "Hydrogen Bonded Pillars of Alternating Chiral Complex Cations and Anions: 1. Synthesis, Characterization, X-Ray Structure and Thermal Stability of Catena- $\{[Co(H_2oxado)_3][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O\}$ and of Its Precursor (H₃oxado)- $[Co(H_2oxado)_3](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ", *Dalton Trans.*, 4519– 4525 (**2009**).
- [60] Nenwa J., Gouet Bebga, Signé M., Bélombé M. M., Mbarki M., Fokwa P. T. B., 2 Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato-k²O,O')chromate(III), *Acta Cryst.*, E68, m1325–m1326., **2012**.

- [61] Chérif I., Faouzi Z. M., El-Ghozzi M., Avignant D., 3-aminopyridinium *trans* diaquadioxalatochromate(III), *Acta Cryst.*, E68, m900–m901., **2012**.
- [62] Roberts J. D., Caserio M. C., Principles of organic chemistry, 2nd Ed., W. A. Benjamin, Inc., 1118 p., **1977**.
- [63] Desiraju, G. R., "Supramolecular Synthons in Crystal Engineering: A New Organic Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2311–2327., **1995**.
- [64] Simard, M., Su, D. and Wuest J. D., "Use of Hydrogen Bonds to Control Molecular Aggregation. Self-Assembly of Three-Dimensional Networks with Large Chambers", *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4696–4698., **1991**.
- [65] Dolling B., Gillon A. L., Orpen A. G., Starbuck J., Wang X. M., Homologous families of chloride-rich 4,4'-Bipyridinium salt structures, *Chem. Commun.*, 567–568., **2001**.
- [66] Mouchaham G., "*Architectures Supramoléculaires à Structures Ouvertes Fondées sur la Liaison Hydrogène : Elaboration, Caractérisation Structurale et Propriétés de Sorption*", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie de Coordination, 362 P, **2012**.
- [67] Coronado, E., Galán-Mascarós J. R. and Marti-Gastaldo C., "Oxalate-Based 2D Magnets: the Series $[\text{NBu}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; ox = oxalate dianion)", *J. Mater. Chem.*, 16, 2685–2689., **2006**.
- [68] Pardo E., Train C., Boubekeur K., Gontard G., Cano J., Lloret F., Nakatani K., Verdager M., "*Topological Versatility of Oxalate-Based Bimetallic One-Dimensional (1D) Compounds Associated with Ammonium Cations*", *Inorg. Chem.*, 51, 11582–11593, **2012**.

- [69] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J. and Murcia-Martínez, *Chiral Molecular Magnets : Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of the Series [M(L-tart)] (M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}; L-tart = (2R,3R)-(+) -tartrate)*, Chem. Eur. J., 12, 3484-3492., **2006**.
- [70] Maxim C., Ferlay S., Train C., Binuclear heterometallic M(III)–Mn(II) (M = Fe, Cr) oxalate-bridged complexes associated with a bisamidinium dication: a structural and magnetic study, New J. Chem., 35, 1254-1259.,**2011**.
- [71] Houga N.M.M., Dolinar B. S., Nenwa J., Bebiga G., “*Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behavior of a 3-D Barium(II)/Iron(III)-Oxalate Polymer*”, O. J. Inorg. Chem., 4, 21–29, **2014**.
- [72] APEX-II (Version 2013. 2-0), SADABS (Version 2012-1), SAINT (Version 8.30C). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA ., **2007-2014**.
- [73] Sheldrick, G.M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Göttingen, Germany., **2010**.
- [74] Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Cryst.*, **C71**, 3–8 **2015**.
- [75] Sheldrick G. M., "A Short History of SHELXL", *Acta Cryst.*, A64, 112–122., **2008**.
- [76] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K. and Puschmann H., "OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program", *J. Appl. Cryst.*, 42, 339–341., **2009**.
- [77] Westrip S. P., "*PublCIF: Software for Editing, Validating and Formatting Crystallographic Information Files*", *J. Appl. Cryst.* **43**, 920-925., **2015**.
- [78] Nenwa J., Bélombé M. M., Ngoune J., Fokwa B. P. T., “*4-(Dimethylamino) pyridinium trans-diaquabis[oxalato(2-)-κ²O¹,O²]chromate(III)*”, *Acta Cryst.*, E66, m1410, **2010**.
- [79] Ghouili A., Chaari N., Zouari F., “*Synthesis and Crystal Structure of (4-Dimethyl aminopyridinium) tetrachoroantimoniate*”, X-ray Struct. Anal., 26, 21–22, **2010**.

- [80] Benslimane M., Merazig H., Daran J.-C. Zeghouan O., " *Tris[4(dimethylamino)pyridinium] [(bis- μ -dichlorido)decaqua dichloridodineo dysmium(III)] Pentachloride Dihydrate*", *Acta Cryst.*, *E68*, m1321–m1322, **2012**.
- [81] Nasr M. B., Lefebvre F., Nasr C. B., " *Synthesis, Crystal Structure and Infrared Characterization of Bis(4-dimethylamino-pyridinium) Tetrachlorocuprate*", *Am. J. Anal. Chem.*, *6*, 446– 456, **2015**.
- [82] Djomo E.D., Capet F., Nenwa J., Bélombé M. M., Foulon M., " *Crystal Structure of 4 (dimethylamino)pyridinium-cis-diaquabis(oxalato- κ^2 O,O')ferrate(III)Hemi hydrates*", *Acta Cryst.*, *E71*, 934–936, **2015**.
- [83] Lee J. D., " *Concise inorganic chemistry*", *Chapman Hall*, London, 4th Ed. 354p., **1991**.
- [84] Hesse M., Meier H. and Zeeh B., " *Méthodes Spectroscopiques pour la Chimie Organique*", Masson. Paris, France (**1997**).
- [85] Nakamoto K., " *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds*", 5th Ed., John Wiley, 74–77, New York, USA., **1997**.
- [86] Delgado G., Mora A.J., Sagredo V., " *Magnetic Susceptibility and Crystal Structure Analysis of Potassium Iron Oxalate Trihydrate*", *Phys. B*, *320*, 410–412, **2002**.
- [87] Narsimhulu M., Saritha A., Raju B., Hussain K.A. " *Synthesis, Structure, Optical, Thermal, Dielectric and Magnetic Properties of Cation Deficient $K_{2.72}[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3.17H_2O$ Crystals*", *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Tech.*, *4*, 7548–7555, **2015**.

**Annexes : Autres
données ;
cristallographiques**

Annexe 1 :
Autres données
crystallographiques du composé 1

Annexe 1 : Autres données cristallographiques du composé 1

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.72072 (2)	0.73356 (2)	0.77095 (2)	0.03733 (8)
O12	0.54774 (12)	0.71415 (12)	0.81181 (10)	0.0432 (3)
O2	0.72309 (12)	0.56254 (11)	0.72284 (10)	0.0426 (3)
O6	0.88178 (12)	0.77573 (12)	0.71534 (11)	0.0495 (3)
O4	0.76706 (13)	0.66996 (13)	0.90846 (10)	0.0479 (3)
O10	0.63692 (13)	0.75758 (13)	0.63293 (11)	0.0504 (4)
O8	0.75270 (13)	0.89896 (12)	0.83017 (12)	0.0529 (4)
O1	0.73005 (14)	0.38693 (13)	0.78506 (13)	0.0554 (4)
O11	0.35967 (13)	0.69962 (14)	0.74459 (13)	0.0572 (4)
N1	0.15940 (15)	0.14250 (14)	0.72021 (13)	0.0421 (4)
N5	0.83106 (15)	0.45273 (16)	0.35502 (13)	0.0432 (4)
N3	0.42318 (17)	0.81672 (16)	0.16993 (14)	0.0482 (4)
O5	1.02394 (16)	0.92598 (16)	0.70684 (15)	0.0741 (5)
O9	0.45571 (16)	0.73652 (18)	0.54940 (14)	0.0739 (5)
O3	0.7541 (2)	0.50105 (17)	0.98607 (14)	0.0775 (5)
N6	0.72780 (18)	0.4625 (2)	0.50665 (16)	0.0564 (5)
C11	0.22505 (18)	0.15036 (17)	0.63192 (16)	0.0437 (4)
C1	0.73402 (16)	0.49349 (17)	0.79682 (16)	0.0413 (4)
N4	0.4300 (2)	0.7045 (2)	0.01334 (16)	0.0666 (6)
O7	0.88884 (19)	1.05747 (16)	0.83478 (19)	0.0951 (7)
C21	0.81734 (17)	0.50586 (18)	0.44991 (15)	0.0427 (4)

N2	0.1142 (2)	0.2039 (2)	0.88782 (17)	0.0671 (6)	
C9	0.34259 (17)	0.32028 (17)	0.71745 (18)	0.0454 (5)	
C14	0.4740 (2)	0.79847 (19)	0.07630 (16)	0.0473 (5)	
C6	0.46843 (17)	0.71511 (16)	0.73626 (15)	0.0412 (4)	
C5	0.52199 (19)	0.73814 (18)	0.62815 (16)	0.0466 (5)	
C7	0.18132 (18)	0.21889 (17)	0.80551 (16)	0.0442 (4)	
C10	0.31666 (18)	0.23965 (18)	0.63056 (17)	0.0478 (5)	
H10	0.3619	0.2467	0.5715	0.057*	
C2	0.75367 (18)	0.55788 (19)	0.90815 (16)	0.0469 (5)	
C3	0.92825 (18)	0.88205 (18)	0.73742 (16)	0.0471 (5)	
C22	0.89849 (19)	0.60630 (19)	0.48415 (17)	0.0501 (5)	
H22	0.8920	0.6447	0.5498	0.060*	
C16	0.6140 (2)	0.97158 (18)	0.12234 (17)	0.0500 (5)	
C18	0.4635 (2)	0.90725 (19)	0.24165 (16)	0.0498 (5)	
C8	0.27682 (18)	0.31068 (17)	0.80395 (17)	0.0477 (5)	
H8	0.2947	0.3645	0.8620	0.057*	
C25	0.91838 (18)	0.4901 (2)	0.28953 (16)	0.0485 (5)	
C15	0.5705 (2)	0.87900 (19)	0.05246 (16)	0.0504 (5)	
H15	0.6057	0.8697	-0.0 7	0.060*	
C4	0.8526 (2)	0.95522 (19)	0.80751 (19)	0.0541 (5)	
C17	0.5585 (2)	0.98456 (19)	0.21904 (17)	0.0532 (5)	
H17	0.5874	1.0467	0.2676	0.064*	
C24	0.99644 (19)	0.5873 (2)	0.32247 (19)	0.0556 (6)	
H24	1.0570	0.6146	0.2795	0.067*	

C23	0.98589 (19)	0.64672 (19)	0.4210 (2)	0.0541 (5)	
C12	0.4454 (2)	0.4178 (2)	0.7133 (2)	0.0660 (7)	
H12A	0.5182	0.3847	0.7013	0.099*	
H12B	0.4545	0.4648	0.7791	0.099*	
H12C	0.4286	0.4660	0.6570	0.099*	
C27	0.9200 (2)	0.4190 (3)	0.18681 (19)	0.0683 (7)	
H27A	0.8422	0.4119	0.1505	0.102*	
H27B	0.9397	0.3423	0.2000	0.102*	
H27C	0.9791	0.4572	0.1441	0.102*	
C13	0.1918 (2)	0.0584 (2)	0.54366 (19)	0.0674 (7)	
H13A	0.2089	-0.0161	0.5658	0.101*	
H13B	0.2375	0.0781	0.4840	0.101*	
H13C	0.1076	0.0541	0.5243	0.101*	
C19	0.7191 (2)	1.0574 (2)	0.0981 (2)	0.0670 (6)	
H19A	0.7414	1.0397	0.0275	0.100*	
H19B	0.7856	1.0519	0.1469	0.100*	
H19C	0.6974	1.1355	0.1042	0.100*	
C20	0.3987 (3)	0.9132 (2)	0.3417 (2)	0.0721 (7)	
H20A	0.4213	0.8543	0.3859	0.108*	
H20B	0.3136	0.8997	0.3252	0.108*	
H20C	0.4197	0.9893	0.3779	0.108*	
C26	1.0722 (2)	0.7551 (2)	0.4553 (3)	0.0787 (8)	
H26A	1.1527	0.7354	0.4593	0.118*	
H26B	1.0527	0.7859	0.5233	0.118*	

H26C	1.0662	0.8131	0.4051	0.118*
H1	0.109 (3)	0.085 (3)	0.724 (2)	0.094*
H4A	0.356 (3)	0.655 (3)	0.028 (2)	0.094*
H6A	0.677 (3)	0.395 (3)	0.479 (2)	0.094*
H3	0.362 (3)	0.765 (3)	0.183 (2)	0.094*
H4B	0.458 (3)	0.695 (3)	-0.049 (3)	0.094*
H6B	0.724 (3)	0.504 (3)	0.575 (3)	0.094*
H5	0.791 (3)	0.399 (3)	0.334 (3)	0.094*
H2A	0.133 (3)	0.240 (3)	0.946 (3)	0.094*
H2B	0.050 (3)	0.163 (3)	0.883 (3)	0.094*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.03614 (15)	0.03623 (15)	0.03588 (13)	-0.00937 (10)	0.00461 (10)	-0.00036 (10)
O12	0.0379 (7)	0.0491 (8)	0.0389 (7)	-0.0079 (6)	0.0065 (5)	-0.0023 (6)
O2	0.0494 (8)	0.0380 (7)	0.0371 (7)	-0.0071 (6)	0.0068 (6)	-0.0025 (5)
O6	0.0427 (8)	0.0449 (8)	0.0567 (8)	-0.0118 (6)	0.0132 (6)	-0.0028 (6)
O4	0.0538 (8)	0.0480 (8)	0.0369 (7)	-0.0086 (6)	-0.043 (6)	-0.0006 (6)
O10	0.0486 (8)	0.0605 (9)	0.0386 (7)	-0.0107 (7)	0.0019 (6)	0.0111 (6)
O8	0.0464 (8)	0.0415 (8)	0.0656 (10)	-0.0098 (6)	0.0117 (7)	-0.0111 (7)
O1	0.0531 (9)	0.0402 (8)	0.0721 (10)	0.0008 (7)	0.0105 (7)	0.0025 (7)
O11	0.0368 (8)	0.0610 (9)	0.0702 (10)	-0.0010 (7)	0.0045 (7)	-0.0102 (8)
N1	0.0373 (8)	0.0371 (8)	0.0475 (9)	-0.0089 (6)	0.0002 (7)	-0.0014 (7)

N5	0.0372 (9)	0.0471 (10)	0.0444 (9)	0.0056 (7)	-0.0021 (7)	-0.0004 (7)
N3	0.0529 (10)	0.0475 (10)	0.0464 (9)	0.0085 (8)	0.0085 (8)	0.0128 (8)
O5	0.0590 (10)	0.0678 (11)	0.0857 (13)	-0.0302 (8)	0.0254 (9)	-0.0094 (9)
O9	0.0640 (11)	0.0943 (14)	0.0580 (10)	-0.0131 (9)	-0.0178 (8)	0.0252 (9)
O3	0.1127 (16)	0.0661 (11)	0.0506 (9)	-0.0013 (10)	-0.0125 (9)	0.0179 (8)
N6	0.0513 (11)	0.0675 (13)	0.0466 (10)	-0.0036 (9)	0.0038 (8)	-0.0037 (9)
C11	0.0426 (10)	0.0400 (10)	0.0466 (10)	-0.0015 (8)	0.0015 (8)	0.0035 (8)
C1	0.0297 (9)	0.0419 (10)	0.0503 (11)	-0.0037 (7)	0.0062 (8)	0.0021 (8)
N4	0.0858 (16)	0.0618 (13)	0.0465 (11)	-0.014 (11)	0.0125 (10)	-0.0007 (9)
O7	0.0746 (13)	0.0483 (10)	0.151 (2)	-0.0239 (9)	0.0223 (12)	-0.0299 (11)
C21	0.0378 (10)	0.0463 (11)	0.0438 (10)	0.0085 (8)	-0.0043 (8)	0.0007 (8)
N2	0.0641 (14)	0.0732 (15)	0.0536 (12)	-0.0234 (11)	0.0112 (10)	-0.0169 (1)
C9	0.0335 (9)	0.0338 (9)	0.0675 (13)	-0.0020 (7)	-0.0060 (9)	0.0126 (9)
C14	0.0557 (12)	0.0463 (11)	0.0408 (10)	0.0064 (9)	0.0035 (9)	0.0095 (8)
C6	0.0410 (10)	0.0308 (9)	0.0487 (11)	-0.0033 (7)	0.0023 (8)	-0.0042 (7)
C5	0.0507 (12)	0.0406 (10)	0.0454 (11)	-0.0054 (9)	-0.0034 (9)	0.0058 (8)
C7	0.0409 (10)	0.0402 (10)	0.0479 (11)	-0.0045 (8)	-0.0023 (8)	-0.0019 (8)
C10	0.0433 (11)	0.0424 (11)	0.0576 (12)	-0.0011 (8)	0.0066 (9)	0.0130 (9)
C2	0.0432 (11)	0.0513 (12)	0.0432 (10)	-0.0037 (9)	-0.0031 (8)	0.0053 (9)
C3	0.0409 (10)	0.0464 (11)	0.0487 (11)	-0.0147 (8)	0.0010 (8)	0.0029 (9)
C22	0.0454 (11)	0.0469 (11)	0.0562 (12)	0.0081 (9)	-0.0073 (9)	-0.0060 (9)
C16	0.0530 (12)	0.0390 (10)	0.0605 (13)	0.0099 (9)	0.0039 (10)	0.0136 (9)
C18	0.0650 (14)	0.0431 (11)	0.0456 (11)	0.0192 (10)	0.0081 (10)	0.0089 (9)
C8	0.0441 (11)	0.0363 (10)	0.0574 (12)	-0.0053 (8)	-0.0136 (9)	-0.0044 (8)

C25	0.0382 (10)	0.0608 (13)	0.0492 (11)	0.0162 (10)	0.0015 (8)	0.0070 (9)
C15	0.0583 (13)	0.0480 (12)	0.0462 (11)	0.0062 (9)	0.0105 (9)	0.0089 (9)
C4	0.0490 (12)	0.0419 (11)	0.0664 (14)	-0.0092 (9)	0.0010 (10)	-0.0023 (10)
C17	0.0710 (15)	0.0378 (11)	0.0523 (12)	0.0140 (10)	0.0006 (11)	0.0025 (9)
C24	0.0380 (11)	0.0596 (14)	0.0716 (15)	0.0090 (10)	0.0087 (10)	0.0143 (11)
C23	0.0392 (11)	0.0445 (11)	0.0783 (15)	0.0069 (9)	-0.0040 (10)	0.0045 (11)
C12	0.0483 (13)	0.0449 (12)	0.101 (2)	-0.0114 (10)	-0.0090 (12)	0.0185 (12)
C27	0.0607 (15)	0.094 (2)	0.0523 (13)	0.0213 (14)	0.0087 (11)	-0.0035 (13)
C13	0.0742 (17)	0.0640 (15)	0.0565 (14)	-0.0154 (13)	0.0144 (12)	-0.0122 (11)
C19	0.0643 (15)	0.0500 (13)	0.0858 (18)	-0.0008 (11)	0.0080 (13)	0.0118 (12)
C20	0.096 (2)	0.0693 (16)	0.0565 (14)	0.0220 (15)	0.0245 (14)	0.0078 (12)
C26	0.0552 (15)	0.0546 (15)	0.122 (3)	-0.0036 (1)	-0.0046 (15)	0.0009 (15)

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo_nguem1_5

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

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: mo_nguem1_5

Bond precision: C-C = 0.0030 A Wavelength=0.71073

Cell: a=11.2347(12) b=11.5166(12) c=12.7250(12)
 alpha=93.737(5) beta=92.757(5) gamma=97.212(5)

Temperature: 300 K

	Calculated	Reported
Volume	1627.3(3)	1627.3(3)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C6 Fe O12, 3(C7 H11 N2)	C6 Fe O12, 3(C7 H11 N2)
Sum formula	C27 H33 Fe N6 O12	C27 H33 Fe N6 O12
Mr	689.44	689.44
Dx,g cm-3	1.407	1.407
Z	2	2
Mu (mm-1)	0.532	0.532
F000	718.0	718.0
F000'	719.06	
h,k,lmax	14,15,16	14,15,16
Nref	8063	8012
Tmin,Tmax	0.918,0.963	0.674,0.746
Tmin'	0.918	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.674 Tmax=0.746
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.994 Theta(max)= 28.286

R(reflections)= 0.0368(6667) wR2(reflections)= 0.1017(8012)

S = 1.039 Npar= 449

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

● Alert level C							
PLAT352_ALERT_3_C	Short	N-H (X0.87,N1.01A)	N5	-	H5	..	0.74 Ang.
PLAT480_ALERT_4_C	Long H...	A H-Bond Reported	H10	..	O9	..	2.62 Ang.

● Alert level G							
PLAT154_ALERT_1_G	The s.u.'s on the Cell Angles are Equal	.. (Note)					0.005 Degree
PLAT870_ALERT_4_G	ALERTS Related to Twinning Effects Suppressed	..					! Info
PLAT912_ALERT_4_G	Missing # of FCF Reflections Above STh/L=	0.600					51 Note
PLAT931_ALERT_5_G	Found Twin Law (1 1 0) [Estimated BASF	0.34 Check

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

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

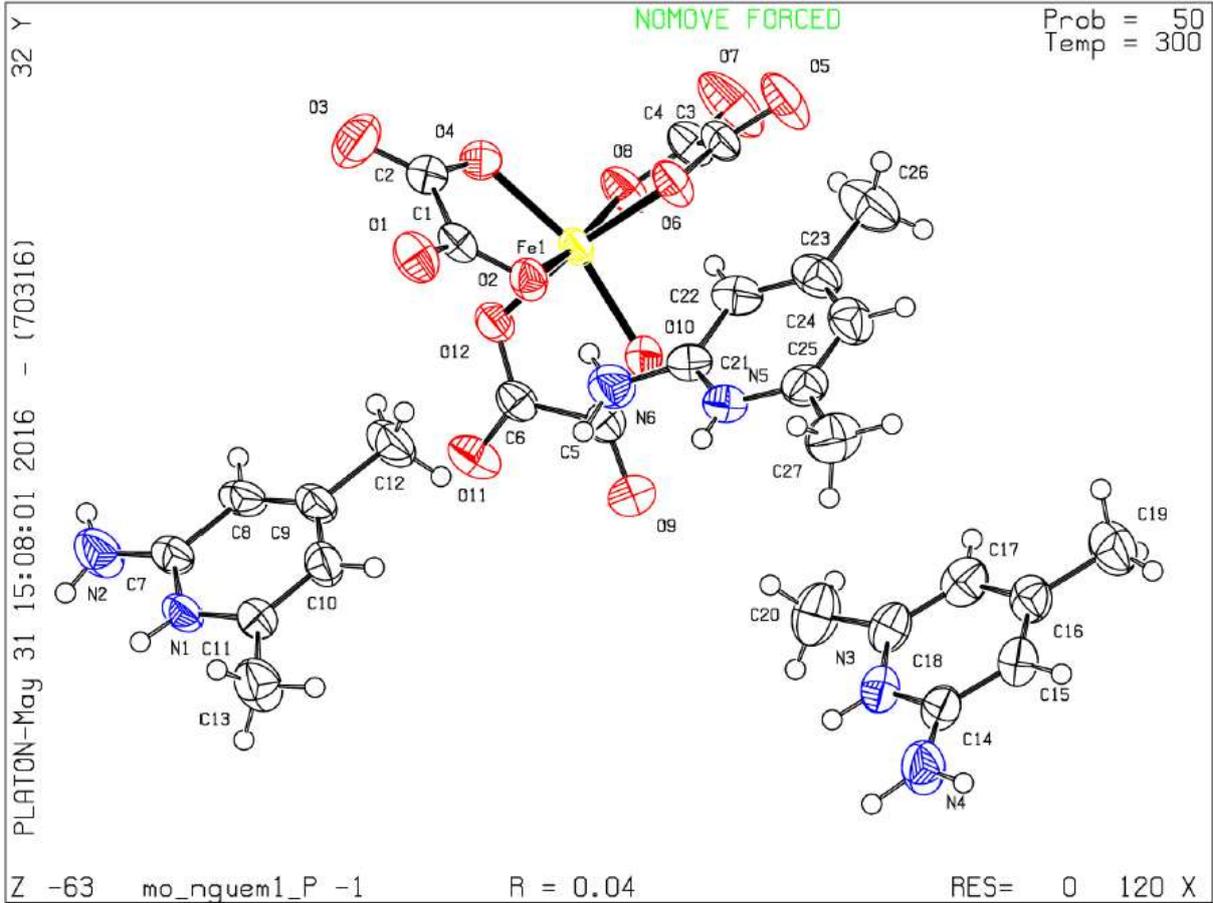
Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 06/05/2016; check.def file version of 05/05/2016



Annexe 2 :
Autres données cristallographiques
du composé 2

Annexe 2 : Autres données cristallographiques du composé 2

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.5000	0.25241 (2)	0.2500	0.04768 (12)
O1	0.58376 (7)	0.26338 (8)	0.38381 (12)	0.0571 (3)
O2	0.55576 (7)	0.33215 (8)	0.17175 (11)	0.0566 (3)
O5	0.53785 (7)	0.16021 (8)	0.16220 (12)	0.0577 (3)
O3	0.65115 (9)	0.40903 (10)	0.20841 (14)	0.0778 (5)
O6	0.54213 (9)	0.02763 (9)	0.15893 (15)	0.0753 (4)
O7W	0.82770 (10)	0.36561 (9)	0.50003 (18)	0.0761 (4)
N1	0.33482 (8)	0.16431 (10)	0.60594 (15)	0.0534 (4)
O8W	0.87588 (10)	0.52068 (10)	0.52929 (19)	0.0812 (5)
N2	0.28847 (9)	0.40019 (9)	0.65828 (13)	0.0545 (4)
O4	0.68412 (8)	0.32951 (11)	0.43243 (16)	0.0826 (5)
N3	0.5000	0.87708 (17)	0.2500	0.0647 (6)
C7	0.34059 (9)	0.29907 (11)	0.54696 (14)	0.0466 (4)
H7	0.3550	0.3370	0.4943	0.056*
C8	0.30440 (8)	0.32352 (10)	0.64330 (14)	0.0431 (3)
N4	0.5000	0.63230 (17)	0.2500	0.0776 (8)
C2	0.61216 (10)	0.35770 (11)	0.23794 (16)	0.0522 (4)
C4	0.28661 (10)	0.26221 (11)	0.72154 (16)	0.0512 (4)
H4	0.2644	0.2751	0.7881	0.061*
C6	0.35420 (9)	0.22089 (12)	0.53157 (16)	0.0508 (4)

H6	0.3777	0.2057	0.4676	0.061*
C1	0.63013 (9)	0.31507 (11)	0.36327 (17)	0.0531 (4)
C12	0.47607 (11)	0.75722 (13)	0.34400 (18)	0.0599 (5)
H12	0.4597	0.7312	0.4086	0.072*
C13	0.5000	0.71217 (17)	0.2500	0.0537 (6)
C3	0.52312 (9)	0.09112 (12)	0.19793 (17)	0.0536 (4)
C5	0.30171 (10)	0.18529 (12)	0.70011 (17)	0.0558 (4)
H5	0.2889	0.1457	0.7517	0.067*
C11	0.47693 (11)	0.83745 (14)	0.33993 (19)	0.0642 (5)
H11	0.4608	0.8662	0.4022	0.077*
C9	0.30651 (13)	0.46173 (12)	0.57500 (19)	0.0669 (5)
H9A	0.3569	0.4632	0.5778	0.100*
H9B	0.2904	0.5128	0.5993	0.100*
H9C	0.2841	0.4498	0.4930	0.100*
C10	0.24954 (15)	0.42526 (14)	0.7549 (2)	0.0786 (6)
H10A	0.2030	0.4023	0.7407	0.118*
H10B	0.2459	0.4825	0.7550	0.118*
H10C	0.2741	0.4075	0.8328	0.118*
C14	0.47439 (19)	0.58778 (19)	0.3473 (3)	0.1140 (12)
H14A	0.5028	0.6005	0.4245	0.171*
H14B	0.4775	0.5315	0.3318	0.171*
H14C	0.4260	0.6020	0.3498	0.171*
H7WA	0.783 (2)	0.351 (3)	0.477 (4)	0.171*
H1	0.3421 (19)	0.113 (2)	0.597 (3)	0.137*
H8WA	0.862 (2)	0.478 (3)	0.526 (4)	0.171*

H8WB	0.904 (2)	0.524 (3)	0.478 (4)	0.171*
H7WB	0.845 (2)	0.325 (3)	0.531 (4)	0.171*
H3	0.5000	0.937 (3)	0.2500	0.137*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.04562 (19)	0.0605 (2)	0.04015 (18)	0.000	0.01663 (13)	0.000
O1	0.0549 (7)	0.0696 (8)	0.0472 (7)	-0.0009 (6)	0.0093 (5)	0.0105 (6)
O2	0.0609 (7)	0.0675 (8)	0.0443 (6)	-0.0043 (6)	0.0170 (5)	0.0070 (5)
O5	0.0644 (7)	0.0621 (8)	0.0544 (7)	0.0019 (6)	0.0339 (6)	0.0010 (6)
O3	0.1013 (12)	0.0691 (9)	0.0705 (9)	-0.0306 (8)	0.0369 (9)	-0.0103 (7)
O6	0.0931 (11)	0.0628 (9)	0.0827 (10)	0.0018 (7)	0.0534 (9)	-0.0051 (7)
O7W	0.0830 (11)	0.0543 (8)	0.0947 (12)	-0.0052 (7)	0.0259 (9)	-0.0016 (8)
N1	0.0527 (8)	0.0517 (8)	0.0543 (8)	0.0011 (6)	0.0039 (6)	-0.008 ()
O8W	0.0961 (12)	0.0579 (9)	0.1020 (13)	-0.0049 (8)	0.0541 (10)	-0.0134 (9)
N2	0.0702 (9)	0.0515 (8)	0.0455 (7)	-0.0007 (7)	0.0202 (7)	-0.0049 (6)
O4	0.0641 (9)	0.0910 (12)	0.0863 (11)	-0.0084 (8)	-0.0083 (8)	-0.0033 (9)
N3	0.0569 (13)	0.0657 (15)	0.0695 (15)	0.000	0.0035 (11)	0.000
C7	0.0469 (8)	0.0566 (9)	0.0384 (7)	-0.005 ()	0.0126 (6)	-0.0014 (7)
C8	0.0417 (7)	0.0528 (9)	0.0349 (7)	-0.0043 (6)	0.0061 (6)	-0.0035 (6)
N4	0.0860 (18)	0.0653 (16)	0.0738 (17)	0.000	-0.0116 (14)	0.000
C2	0.0613 (10)	0.0504 (9)	0.0508 (9)	-0.0015 (8)	0.0269 (8)	-0.0090 (7)
C4	0.0565 (9)	0.0604 (11)	0.0392 (8)	-0.0034 (8)	0.0154 (7)	-0.0006 (7)
C6	0.0461 (8)	0.0646 (10)	0.0428 (8)	0.0007 (8)	0.0110 (7)	-0.0081 (7)
C1	0.0496 (9)	0.0562 (10)	0.0553 (10)	0.0047 (7)	0.0135 (7)	-0.0073 (8)

C12	0.0530 (10)	0.0845 (15)	0.0435 (9)	0.0014 (9)	0.0114 (7)	0.0077 (8)
C13	0.0468 (12)	0.0652 (16)	0.0461 (12)	0.000	-0.0021 (10)	0.000
C3	0.0512 (9)	0.0649 (11)	0.0493 (9)	-0.0004 (8)	0.0220 (7)	-0.0025 (8)
C5	0.0609 (10)	0.0593 (11)	0.0479 (9)	-0.0063 (8)	0.0101 (8)	0.0056 (8)
C11	0.0583 (11)	0.0792 (14)	0.0557 (11)	0.0097 (10)	0.0114 (8)	-0.0084 (10)
C9	0.0930 (15)	0.0485 (10)	0.0620 (11)	-0.0065 (10)	0.0208 (11)	-0.0022 (8)
C10	0.1052 (18)	0.0685 (13)	0.0714 (13)	0.0052 (12)	0.0430 (13)	-0.0140 (11)
C14	0.136 (3)	0.0815 (19)	0.113 (2)	-0.0224 (18)	-0.015 (2)	0.0327 (17)

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo_feox

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

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: mo_feox

Bond precision:	C-C = 0.0028 A	Wavelength=0.71073	
Cell:	a=19.124(4)	b=16.714(3)	c=11.040(2)
	alpha=90	beta=99.001(10)	gamma=90
Temperature:	299 K		
	Calculated	Reported	
Volume	3485.4(12)	3485.2(11)	
Space group	C 2/c	C 1 2/c 1	
Hall group	-C 2yc	-C 2yc	
Moiety formula	C6 Fe O12, 3(C7 H11 N2), 4(H2 O)	C6 Fe O12, 3(C7 H11 N2), 4(H2 O)	
Sum formula	C27 H41 Fe N6 O16	C27 H41 Fe N6 O16	
Mr	761.51	761.51	
Dx, g cm-3	1.451	1.451	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.512	0.512	
F000	1596.0	1596.0	
F000'	1598.27		
h,k,lmax	27,23,15	27,23,15	
Nref	5398	5322	
Tmin,Tmax	0.858,0.880	0.683,0.746	
Tmin'	0.849		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.683 Tmax=0.746
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.986 Theta(max)= 30.660

R(reflections)= 0.0421(3817) wR2(reflections)= 0.1334(5322)

S = 1.047 Npar= 247

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 06/05/2016; check.def file version of 05/05/2016

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
`test-name_ALERT_alert-type_alert-level`.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

CRYSC01_ALERT_1_C The word below has not been recognised as a standard identifier.
greenish

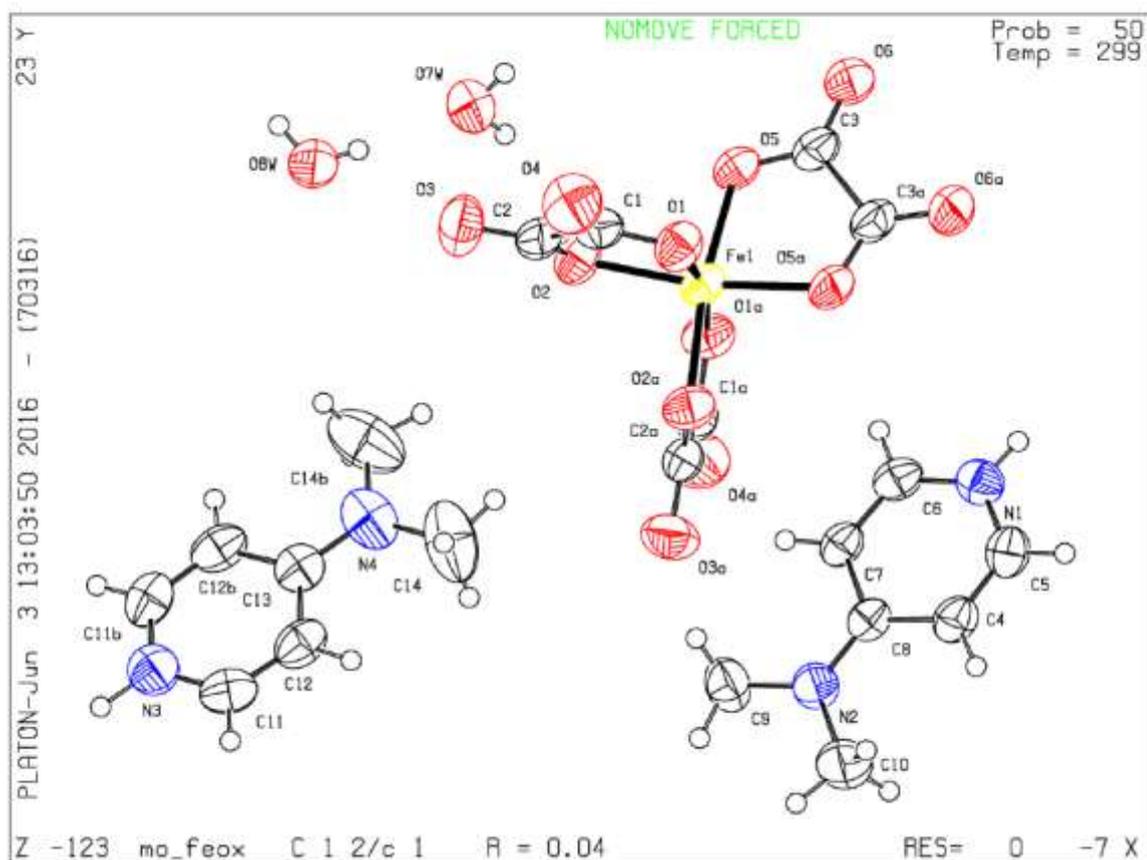
PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 5 Report

Alert level G

PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels 4 Note
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Fe1 (III) 3.10 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 70 Note
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF 1 Note
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density 5 Note

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

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



Annexe 3 :
Autres données
crystallographiques du composé 3

Annexe 3 : Autres données cristallographiques du composé 3

"mo_nguem3b" PLATON-

GENERAL Page 1

PLATON(V-201118)-Run for: mo_nguem3bt_0m P -1 R = 0.03
TIME: sday, 11 April 2019

(C) 1980-2018 A.L.Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: P) - Temp = 100K Reduced Cell (Acta
Cryst.(1976),A32,297-298)

a = 8.5275(3) Angstrom alpha = 86.709(2) Degree a = 8.527 alpha =
86.71 V = 1508.2
b = 13.3166(5) beta = 89.703(2) b = 13.317 beta =
89.70
c = 14.0082(5) gamma = 71.767(2) c = 14.008 gamma =
71.77

V = 1508.24(10) Cubic-Angstrom d(100) = 8.0986 Angstrom Niggli
Values
d(010) = 12.6262 72.718 177.332 196.230
Lambda(MoKa) = 0.71073 Angstrom d(001) = 13.9838 10.709
0.619 35.530

Orthogonalization Matrices

(See e.g. J.D.Dunitz, Xray Analysis and Structure Determination of Organic Molecules,

Cornell Univ. Press, 1979, P236)

(XO) (8.52750 4.16652 0.07261) (X) , (X) (0.11727 -0.03863 0.00166) (XO)
Orthogonal Axes AO, BO and CO

(YO) = (0 12.64800 0.82276)*(Y) , (Y) = (0 0.07906 -0.00465)*(YO)
are defined as:

(ZO) (0 0 13.98383) (Z) , (Z) (0 0 0.07151) (ZO) AO // A, CO
// C*, BO // CO X AO

=====
===== Space Group Symmetry
=====
=====

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press,
1990 or Int. Tables A)

Space Group H-M: P-1

Laue: -1

Space Group Hall: -P 1

[Schoenflies: Ci¹]

Lattice Type: aP, Centric, Triclinic, Multiplicity: 2(1), No: 2

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

1 X, Y, Z

2 -X, -Y, -Z

Flags Label Fractional Coordinates (x,y,z) Orthogonal Coordinates (XO,YO,ZO)
 Site SSN*SSOF = S.O.F Move Type

d	Fe1	0.40279(2)	0.65460(2)	0.66876(2)	6.2108(2)	8.8296(3)	9.3518(3)	1
1	1	1	-	Met				
d	O1	0.16050(10)	0.71600(7)	0.69686(6)	4.4025(9)	9.6293(9)	9.7448(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	O2	-0.01725(11)	0.84300(8)	0.77714(7)	3.4217(10)	11.3017(10)	10.8674(10)	
1	1	1	1	-	D/A			
d	O3	0.25710(12)	0.86754(9)	0.86812(7)	5.8701(11)	11.6869(11)	12.1396(10)	
1	1	1	1	-	D/A			
d	O4	0.40994(10)	0.76901(7)	0.75562(6)	6.7547(9)	10.3481(9)	10.5665(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	O5	0.33606(11)	0.56555(7)	0.57526(6)	5.2639(10)	7.6264(9)	8.0443(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	O6	0.20044(12)	0.58882(8)	0.43520(7)	4.1942(11)	7.8055(10)	6.0858(10)	
1	1	1	1	-	D/A			
d	O7	0.31994(12)	0.75942(8)	0.39338(6)	5.9210(11)	9.9288(10)	5.5010(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	O8	0.40816(10)	0.74051(7)	0.54543(6)	6.6055(9)	9.8147(9)	7.6272(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	O9	0.44250(11)	0.53928(7)	0.77150(6)	6.0764(10)	7.4556(9)	10.7885(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	O10	0.64533(13)	0.42624(9)	0.86118(8)	7.3415(12)	6.0996(11)	12.0426(11)	
1	1	1	1	-	D/A			
d	O11	0.86243(11)	0.51151(8)	0.76262(7)	9.5410(10)	7.0970(10)	10.6643(10)	
1	1	1	1	-	D/A			
d	O12	0.64743(10)	0.60871(7)	0.67221(6)	8.1060(9)	8.2520(9)	9.4001(8)	1
1	1	1	-	D/A				
d	C1	0.12242(14)	0.79068(10)	0.75574(8)	4.3932(13)	10.6223(13)	10.5681(11)	
1	1	1	1	-	-			

Flags Label Fractional Coordinates (x,y,z) Orthogonal Coordinates (XO,YO,ZO)
 Site SSN*SSOF = S.O.F Move Type

 d O1W 0.36454(12) 1.11144(8) 0.24277(7) 7.7571(11) 14.2572(10) 3.3949(10)
 1 1 1 1 - D/A

d H1WA 0.269(3) 1.1409(16) 0.2482(14) 7.07(3) 14.63(2) 3.47(2) 1 1
 1 1 - D-H

d H1WB 0.412(3) 1.1542(17) 0.2428(15) 8.34(3) 14.80(2) 3.40(2) 1 1
 1 1 - D-H

=====
 ***** Residue = 7

 =====

 Flags Label Fractional Coordinates (x,y,z) Orthogonal Coordinates (XO,YO,ZO)
 Site SSN*SSOF = S.O.F Move Type

 d O2W 0.91621(15) 0.01339(9) 0.91247(9) 7.9350(13) 0.9201(11) 12.7598(13)
 1 1 1 1 - D/A

d H2WA 0.961(3) -0.035(2) 0.8819(17) 8.11(3) 0.28(3) 12.33(2) 1 1
 1 1 - D-H

dP *H2WB 0.813(7) 0.017(4) 0.920(3) 7.07(6) 0.97(5) 12.87(4) 1 1
 1/2 1/2 - D-H

dP *H2WC 0.970(5) 0.002(3) 0.959(3) 8.35(4) 0.81(4) 13.41(4) 1 1
 1/2 1/2 - D-H

 Flags Label Fractional Coordinates (x,y,z) Orthogonal Coordinates (XO,YO,ZO)
 Site SSN*SSOF = S.O.F Move Type

dP *H3WC 0.550(5) 0.013(4) 0.982(4) 4.82(5) 0.97(5) 13.73(6) 1 1
1/2 1/2 - -

NOTE: Atoms preceded by > * or < indicate disordered positions (SOF : < 50%, 50%, > 50%)

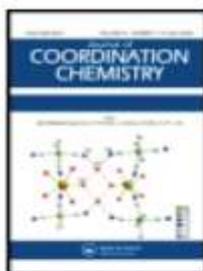
**Publication issue de la
thèse**

Two tris(oxalato)ferrate(III) hybrid salts with pyridinium derivative isomers as counter cations: synthesis, crystal structures, thermal analyses, and magnetic properties

Carole F. N. Nguemdzi, Frédéric Capet, Jean Ngouné, Gouet Bebga, Michel Foulon & Justin Nenwa

JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY, 2018
<https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1463097>

Volume 71, 1–13.



Two tris(oxalato)ferrate(III) hybrid salts with pyridinium derivative isomers as counter cations: synthesis, crystal structures, thermal analyses, and magnetic properties

Carole F. N. Nguemdzi, Frédéric Capet, Jean Ngouné, Gouet Bebga, Michel Foulon & Justin Nenwa

To cite this article: Carole F. N. Nguemdzi, Frédéric Capet, Jean Ngouné, Gouet Bebga, Michel Foulon & Justin Nenwa (2018): Two tris(oxalato)ferrate(III) hybrid salts with pyridinium derivative isomers as counter cations: synthesis, crystal structures, thermal analyses, and magnetic properties, *Journal of Coordination Chemistry*

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1463097>



Published online: 30 Apr 2018.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Two tris(oxalato)ferrate(III) hybrid salts with pyridinium derivative isomers as counter cations: synthesis, crystal structures, thermal analyses, and magnetic properties

Carole F. N. Nguemdzi^a, Frédéric Capet^b, Jean Ngouné^c, Gouet Bebga^d, Michel Foulon^e and Justin Nenwa^a

^aDepartment of Inorganic Chemistry, University of Yaounde 1, Yaounde, Cameroon; ^bUniv. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, France; ^cDepartment of Chemistry, University of Dschang, Dschang, Cameroon; ^dHigher Teacher Training College, University of Yaounde 1, Yaounde, Cameroon; ^eUFR de Physique, Université Lille, Lille, France

ABSTRACT

Two organic–inorganic hybrid salts, tris(2-amino-4,6-dimethylpyridinium) tris(oxalato)ferrate(III), (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃] (1), and tris(4-dimethylaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) tetrahydrate, (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃]·4H₂O (2), have been synthesized and characterized by elemental and thermal analyses, IR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, and SQUID magnetometry. Compounds 1 and 2 crystallize in triclinic *P*-1 and monoclinic *C*2/c space groups, respectively. Each compound contains the anionic complex [Fe(C₂O₄)₃]³⁻ in which the central metal is six-coordinate in a slightly distorted octahedron defined by three chelating oxalate(2-) ligands. The two substituted pyridinium cations are isomers. However, due to the great steric hindrance provided by the bulky cation, 2-amino-4,6-dimethylpyridinium, only the 4-dimethylaminopyridinium cation, the smallest of this series, led to formation of 2 with enough vacant spaces to be occupied by four solvent water molecules. In the crystals, cations and anions are connected via hydrogen-bonds of the types N–H···O in 1 and N–H···O and O–H···O in 2, with π–π stacking interactions between the pyridine rings stabilizing the 3-D framework. The thermal studies confirmed the anhydrous character of salt 1 and the presence of water molecules in salt 2. The magnetic susceptibility measurements in the 2–300 K temperature range revealed weak antiferromagnetic coupling in the two salts.

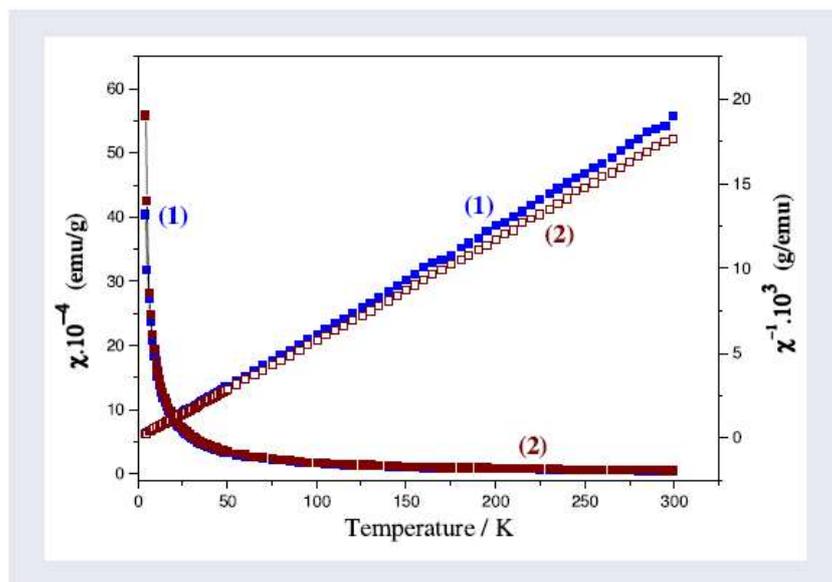
ARTICLE HISTORY

Received 27 January 2017

Accepted 10 March 2018

KEYWORDS

Hybrid salts; oxalate iron(III) complexes; crystal structures; thermal behavior; magnetic properties



1. Introduction

A great deal of research activity is being deployed worldwide to design and develop novel organic-inorganic hybrid salts for their structural diversity [1, 2] as well as for their potential applications as functional materials in the areas of molecular electronics and spintronics [3–5], peculiar magnetism [6–9], non-linear optics [10, 11], metallic conductivity [12–14], and catalysis [15]. Self-assembly processes of these hybrid systems in the solid state are usually due to supramolecular interactions such as hydrogen bonding networks between organic and inorganic components, ionic interactions, van der Waals forces, and/or π - π interactions [16–22]. Various anionic building units are employed in the construction of this class of hybrid materials, among which the well-documented tris(oxalato)metalate(III) ion, $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, plays a crucial role [23, 24] based on: (i) its remarkable nature as a chiral and paramagnetic building block, (ii) its ability to function as a metalloligand (or auxiliary ligand) that can mediate electronic effects between paramagnetic centers (e.g. magnetic interactions), and (iii) its ability to form interesting long-range hydrogen-bonded solid-state networks.

Among the organic cations involved in these hybrid salts, pyridinium cations and their derivatives have become an extremely active field of investigation. Cations of this type are characterized by their dual ability to self-assemble through the formation of hydrogen bonds (via the Lewis-acidic iminium group) in connection with their π - π stacking capabilities between the adjacent pyridine rings. The versatile synthetic avenues and the many different combinations of organic cations and tris(oxalato)metalate(III) building blocks allow for generation of hybrid salts exhibiting diverse and unexpected crystalline structures [25, 26]. Therefore, building hybrid supramolecular assemblies with a reasonable amount of control and predictability remains a real challenge.

Although a number of studies have been carried out previously, hybrid salts with the general formula $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($Org-H^+$ = protonated organic molecule) featuring the ionic couple $(Org-H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ in the exact ratio 3:1 are still poorly characterized in

terms of their solid-state structures and properties [27–32]. We have been investigating this class of salts not only with a view of producing new materials, but also to unravel the subtle structural features that characterize these solids [33]. In this article, we have developed a facile and general approach based on metathesis reactions involving two precursors for the synthesis of two iron(III) compounds, tris(2-amino-4,6-dimethylpyridinium) tris(oxalato)ferrate(III), $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (**1**), and tris(4-dimethylaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) tetrahydrate, $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (**2**). In these salts, assembled via hydrogen bonding and π – π interactions, the two substituted pyridinium cations are isomers with noticeable differences in their sizes, shapes and hydrogen-bond abilities. Low temperature magnetic studies reveal weak antiferromagnetic behavior in both compounds.

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

The chemicals used in the synthesis of complexes were of reagent grade and were used as received from Aldrich, Prolabo, and Merck. The precursor salt $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 7H_2O$ was freshly prepared as described in the literature [34]. Elemental analyses (C, H and N) were performed using a Fisons-EA 1108 CHN analyzer. Infrared spectra (4000 – 400 cm^{-1}) of the solid sample were recorded on a Perkin-Elmer 2000 FT-IR spectrometer where KBr was used as medium. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyzer. The powdered sample (*ca.* 20 mg) was heated in air from 25 to 500 °C at a scan rate of 10 °C min^{-1} . Magnetic susceptibility data for the polycrystalline compounds **1** and **2** were recorded using a Quantum design MPMS-5XL SQUID magnetometer in the temperature range 2–300 K at an applied magnetic field of 0.1 T.

2.2. Syntheses

2.2.1. Synthesis of $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (**1**)

A freshly prepared barium-oxalato-ferrate(III) salt $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 7H_2O$ (1.268 g, 0.5 mmol) was added in successive small portions to a stirred aqueous solution (100 mL) of 2-amino-4,6-dimethylpyridine (0.732 g, 6 mmol) and oxalic acid (0.403 g, 3.2 mmol, slight excess) at 50 °C. Note that the pH of the medium is in the range 3–4 with the slight excess of oxalic acid used. After 1 h of stirring, the mixture was cooled to room temperature and a white precipitate of BaC_2O_4 was filtered off. The yellow-green filtrate was allowed to evaporate in a hood at room temperature. After two weeks, plate green crystals suitable for X-ray diffraction were harvested. Yield: 1.17 g (85% based on $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 7H_2O$). Anal. Calcd. for $C_{27}H_{33}N_6FeO_{12}$ (**1**) (%): C, 47.03; H, 4.79; N, 12.19. Found (%): C, 46.90; H, 4.50; N, 11.97. IR data (cm^{-1}): 3318 (w), 3161 (w), 2975 (w), 1703 (s), 1636 (s), 1385 (s), 1263 (s), 858 (s), 792 (s), 528 (s), 499 (s).

2.2.2. Synthesis of $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (**2**)

Compound **2** was prepared by a similar method to that for **1**, except that 2-amino-4,6-dimethylpyridine was replaced by an equivalent mole of 4-(dimethyl)aminopyridine. Greenish-yellow crystals suitable for X-ray diffraction were collected after two weeks. Yield:

1.34 g (88% based on $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Anal. Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{FeO}_{16}$ (**2**) (%): C, 33.12; H, 5.38; N, 11.04. Found (%): C, 32.77; H, 4.97; N, 10.87. IR data (cm^{-1}): 3511 (w), 3372 (w), 3065 (w), 2936 (w), 1646 (s), 1557 (s), 1401 (s), 1244 (s), 839 (w), 573 (w), 505 (s).

2.3. Crystal structure determination

Single-crystal X-rays measurements for **1** and **2** were performed at room temperature. Data were collected using an Apex II CCD 4 K Bruker diffractometer ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Then, integrated intensities were corrected for Lorentz polarization using the SAINT program [35]. Empirical absorption corrections were applied using the TWINABS program for **1** and SADABS program for **2** [36]. The structure was solved using SHELXT [37] and refined by least-squares procedures on F^2 using SHELXL [38]. The structure of **1** was refined as a 2 components twin (180° about (110) reciprocal axis) with a ratio 0.6243(10) and 0.3757(10).

For both structures, H atoms bonded to C atoms were placed at geometrically calculated positions and refined using a riding model. H atoms bonded to N atoms were located from a Fourier difference map and refined riding on their parent atoms. OLEX2 [39] and *publCIF* [40] programs were used for the processed crystallographic data and artwork representations, respectively. Crystal data and structure refinement parameters for **1** and **2** are given in Table 1 and selected bond lengths and angles in Table 2.

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

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{FeN}_6\text{O}_{12}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{FeN}_6\text{O}_{16}$
Formula weight	689.44	761.51
Temperature (K)	300(2)	299(2)
Wavelength (\AA)	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>Unit cell parameters</i>		
a (\AA)	11.235(12)	19.124(4)
b (\AA)	11.517(12)	16.714(3)
c (\AA)	12.725(12)	11.040(2)
α ($^\circ$)	93.737(5)	90
β ($^\circ$)	92.757(5)	99.001(10)
γ ($^\circ$)	97.212(5)	90
V (\AA^3)	1627.3(3)	3485.2(11)
Z	2	4
D_{calc} (g/cm^3)	1.407	1.451
μ (mm^{-1})	0.532	0.512
$F(000)$	718	1596
Crystal size (mm)	$0.16 \times 0.15 \times 0.07$	$0.32 \times 0.25 \times 0.25$
θ Range for data collection ($^\circ$)	1.6 – 28.3	1.6 – 30.7
Index ranges	$-14 < h < 14, -15 < k < 15, 0 < l < 16$	$-27 < h < 27, -23 < k < 23, -15 < l < 15$
Total reflections	8012	41,453
Unique reflections (R_{int})	8012 (0.038)	5322 (0.030)
Max. and min. transmission	0.746 and 0.674	0.746 and 0.683
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Data/restraints/parameters	8012/0/449	5322/0/247
Goodness-of-fit on F^2	1.04	1.05
R factor [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0368, wR_2 = 0.0949$	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.1184$
R factor (all data)	$R_1 = 0.0492, wR_2 = 0.1017$	$R_1 = 0.0629, wR_2 = 0.1334$
Max. and min. residual electron density ($e/\text{\AA}^3$)	0.36 and -0.25	0.31 and -0.30

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

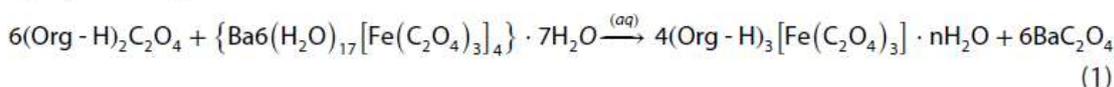
Compound 1			
Fe1–O12	2.0250(13)	Fe1–O4	2.0111(14)
Fe1–O2	2.0279(14)	Fe1–O10	2.0043(14)
Fe1–O6	1.9895(13)	Fe1–O6	1.9850(14)
O12–Fe1–O2	95.73(5)	O10–Fe1–O2	89.55(6)
O6–Fe1–O2	90.66(6)	O8–Fe1–O12	93.56(6)
O6–Fe1–O10	92.05(6)	O8–Fe1–O6	81.29(6)
O4–Fe1–O12	88.61(6)	O8–Fe1–O4	93.04(6)
O4–Fe1–O2	79.76(6)	O8–Fe1–O10	99.45(7)
Compound 2			
Fe1–O1 ⁱ	2.0104(14)	Fe1–O2 ⁱ	1.9871(13)
Fe1–O1	2.0103(14)	Fe1–O5	2.0144(13)
Fe1–O2	1.9870(13)	Fe1–O5 ⁱ	2.0144(13)
O1–Fe1–O5 ⁱ	96.80(6)	O2 ⁱ –Fe1–O1	92.26(6)
O1 ⁱ –Fe1–O5 ⁱ	96.80(6)	O2–Fe1–O2 ⁱ	95.74(8)
O1–Fe1–O5	91.22(6)	O2 ⁱ –Fe1–O5 ⁱ	92.65(6)
O1 ⁱ –Fe1–O5	80.69(5)	O2–Fe1–O5	92.65(6)
O2–Fe1–O1	92.26(6)	O2 ⁱ –Fe1–O1 ⁱ	92.26(6)
O2–Fe1–O1 ⁱ	80.68(5)	O5–Fe1–O5 ⁱ	80.19(7)

Notes: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for **2**: (i) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

3. Results and discussion

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

Reaction of pyridinium derivative salts (Org-H)₂C₂O₄ (Org-H=2-amino-4,6-dimethylpyridinium for **1** and 4-dimethylaminopyridinium for **2**) with the well-documented compound {Ba₆(H₂O)₁₇[Fe(C₂O₄)₃]₄}·7H₂O [34] in aqueous solution afforded hybrid salts **1** and **2** of general formula (Org-H)₃[Fe^{III}(C₂O₄)₃]₃·nH₂O, consistent with the expected ionic couple (Org-H)⁺/ [M^{III}(C₂O₄)₃]³⁻ in the ratio 3:1. An efficient method for the preparation of these two targeted salts appears to be by metathesis involving two precursors judiciously chosen as rationalized by Equation (1).



The idealized reaction (1) on which the formation of **1** and **2** is based allows precipitation of BaC₂O₄ and, therefore, precludes the presence of ionic species other than (Org-H)⁺ and [M^{III}(C₂O₄)₃]³⁻ in the targeted salts. An aqueous solution of oxalic acid (pH ≈ 3–4) was used to protonate the pyridine derivatives in order to avoid destruction of the anionic building block [Fe^{III}(C₂O₄)₃]³⁻. If a strong acid like (H₃O⁺Cl⁻) (pH < 3) is used to protonate the pyridine derivatives (Org), the reaction is bound to fail, leading to a diversity of compounds with unpredictable cation–anion stoichiometries [25, 26].

3.2. Crystal structure of **1**

Plate green crystals of **1** were isolated after two weeks of slow evaporation of the solvent from the reaction mixture at room temperature. The structure determination reveals that **1** is formulated (C₇H₁₁N₂)₃[Fe(C₂O₄)₃] and it crystallizes in the triclinic *P*-1 space group. The molecular components, with the atom numbering scheme, are illustrated in Figure 1 (top).

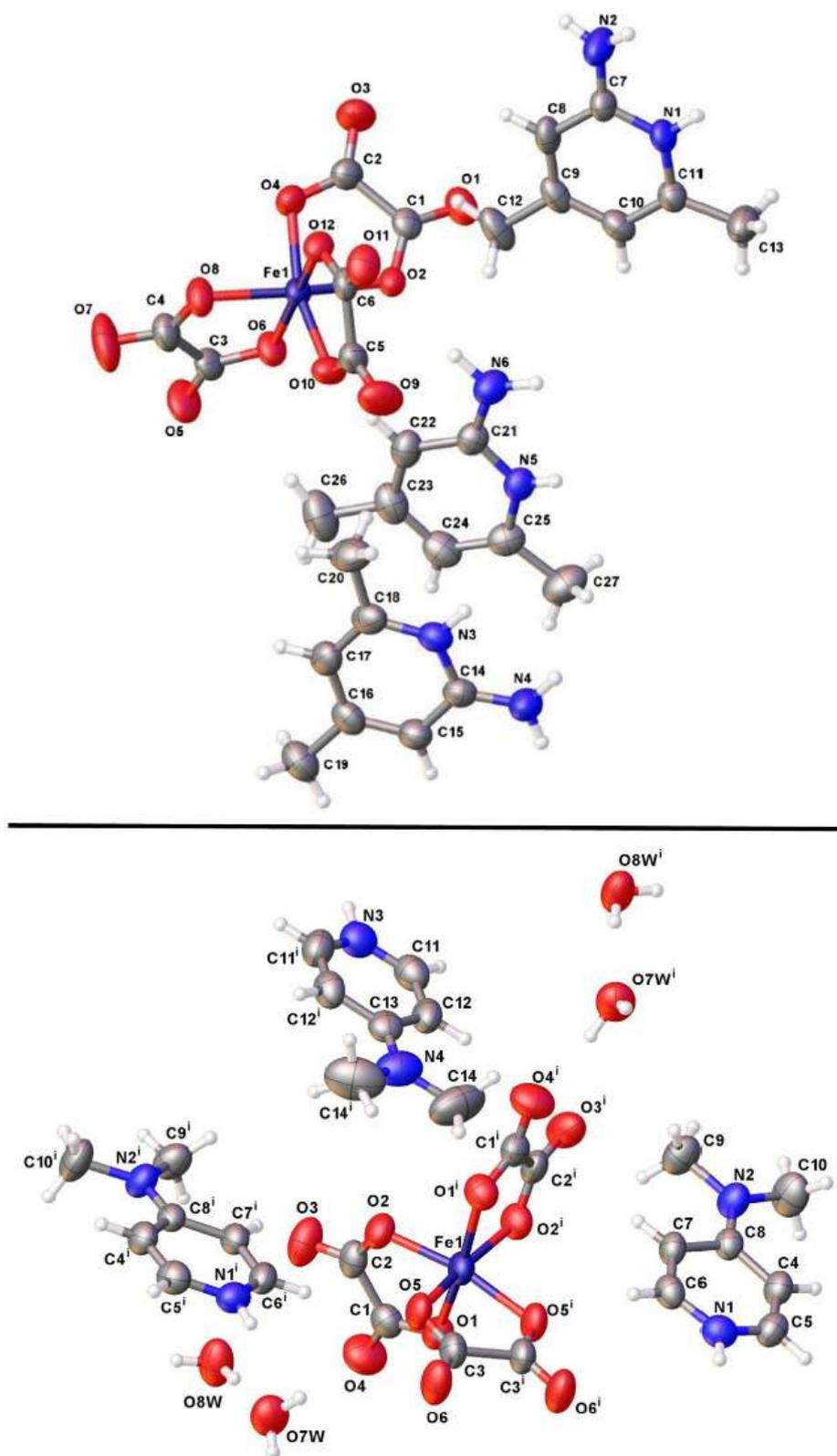


Figure 1. View of the molecular components of 1 (*top*) and 2 (*bottom*) with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

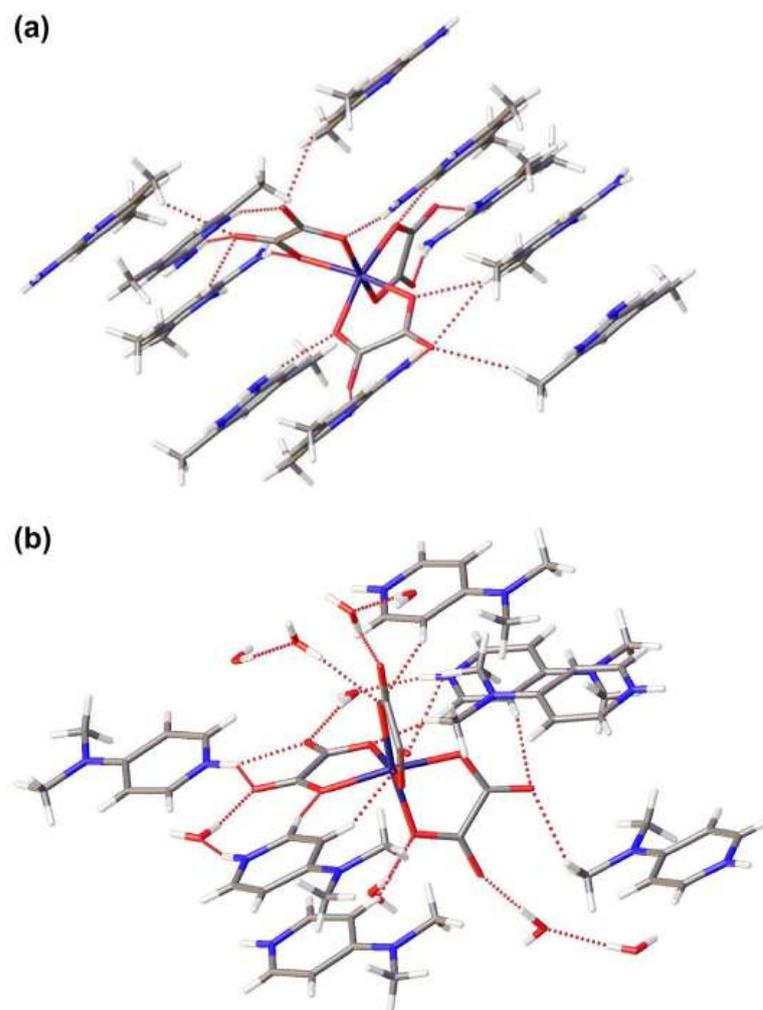


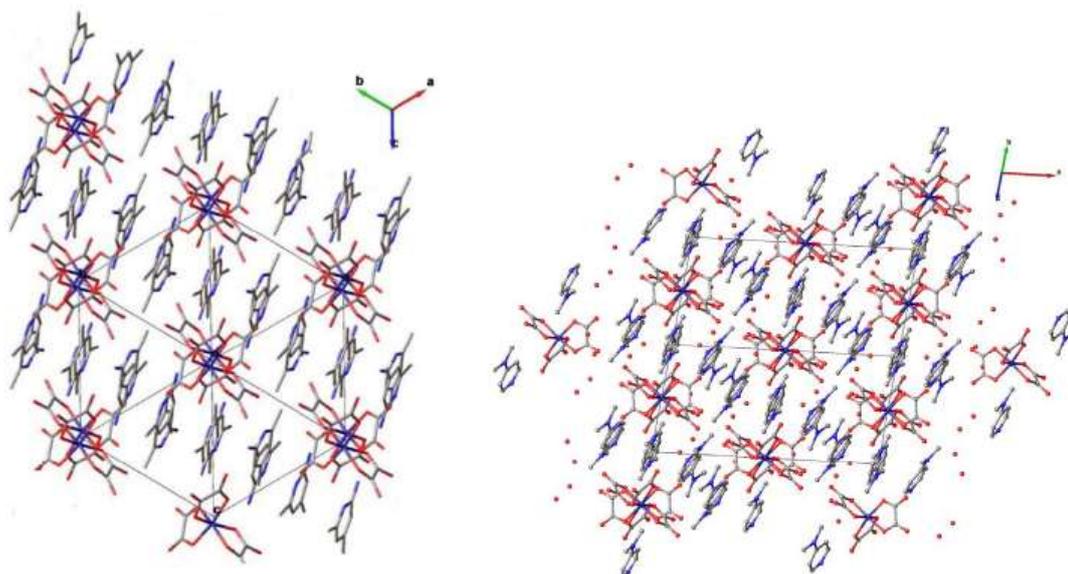
Figure 2. H-bonds (red dashed lines) connecting ionic entities in **1** (a) and ionic entities and water molecules in **2** (b).

The crystal structure of **1** consists of one tris(oxalato)ferrate(III) complex anion $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and three 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$. Selected bond distances and angles around the iron(III) ion are listed in Table 2. The central Fe^{III} ion of the complex anion is coordinated to six O atoms from the three chelating oxalato(2-) ligands in a slightly distorted (2 + 2 + 2) octahedral coordination sphere. The Fe–O distances are in the range 1.9850(14) to 2.0279(14) Å, similar to those usually found for analogous compounds [34, 41]. A slight distortion of the coordination octahedra is confirmed by the values of the O–Fe–O angles which range from 79.76(6) to 99.45(7)°. The average bond lengths and angles in the three oxalate groups acting as bidentate ligands are in the expected range for oxalate complexes [42, 43]. As shown in Figure 2a, cations and coordination octahedra are connected via hydrogen bonds of the type N–H \cdots O ranging from 2.744(2) to 3.050(3) Å (Table 3). In the packing structure of **1**, illustrated in Figure 3 (left), columns of cations and anions are observed. In addition, π – π stacking interactions [centroid–centroid distances of 3.549 to 3.768 Å] between pyridine rings contribute to the stabilization of the 3-D framework (Figure 4 (left)). These distances are in the range for common π – π stacking interactions [44–46].

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)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (1)				
N1–H1···O5 ^v	0.83(3)	1.94(3)	2.744(2)	162(3)
N4–H4A···O3 ⁱ	0.97(3)	2.05(3)	2.943(3)	152(3)
N6–H6A···O9 ⁱ	0.94(4)	1.99(4)	2.911(3)	166(3)
N3–H3–O1 ⁱ	0.89(3)	1.99(3)	2.837(2)	160(3)
N4–H4B···O12 ^{iv}	0.87(3)	2.10(3)	2.944(2)	165(3)
N6–H6B···O2	0.97(3)	1.96(3)	2.918(2)	170(3)
N5–H5···O11 ⁱ	0.74(3)	2.09(3)	2.790(2)	158(3)
N2–H2A···O4 ⁱⁱ	0.83(3)	2.24(4)	3.050(3)	165(3)
N2–H2B···O7 ^v	0.80(4)	2.09(4)	2.885(5)	167(3)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (2)				
O7 W–H7WA···O4	0.90(5)	1.90(5)	2.796(3)	174(4)
N1–H1–O8 W ⁱⁱⁱ	0.87(4)	1.88(4)	2.703(2)	157(3)
O8W–H8WA···O7 W	0.77(5)	1.99(5)	2.753(2)	173(5)
O8 W–H8WB···O6 ^{iv}	0.85(5)	1.95(5)	2.794(2)	171(4)
O7 W–H7WB···O1 ^v	0.80(5)	2.13(5)	2.912(2)	164(4)
N3–H3···O6 ^{vi}	1.01(5)	2.05(4)	2.871(3)	138(1)
N3–H3···O6 ^{vii}	1.01(5)	2.05(4)	2.871(3)	138(1)

Notes: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms (D, donor; A, acceptor): (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (iii) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (iv) $x, y, z - 1$; (v) $x - 1, y - 1, z$ for **1** and $-x + 1, y, -z + 1/2$; (vi) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (vii) $x - 1/2, y - 1/2, z$; (viii) $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (ix) $-x + 3/2, -y + 1/2, -z + 1$; (x) $x, y + 1, z$; (xi) $-x + 1, y + 1, -z + 1/2$ for **2**.

**Figure 3.** Packing structures of **1** (left) and **2** (right) highlighting columns of cations and anions.

An aspect which deserves to be noted in the structure of **1** is the absence of water molecules of crystallization. Presumably, this is due to the bulkiness of the 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cation in comparison to the small 4-dimethylaminopyridium cation. The great steric hindrance provided by the 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cation is likely to block the access of water molecules of crystallization in the structure of **1**. This fact leads to a less-effective crystal packing and, as a consequence, the calculated density value of **1** ($D_{calc} = 1.407 \text{ g cm}^{-3}$) is smaller than that of the hydrated compound **2** ($D_{calc} = 1.451 \text{ g cm}^{-3}$).

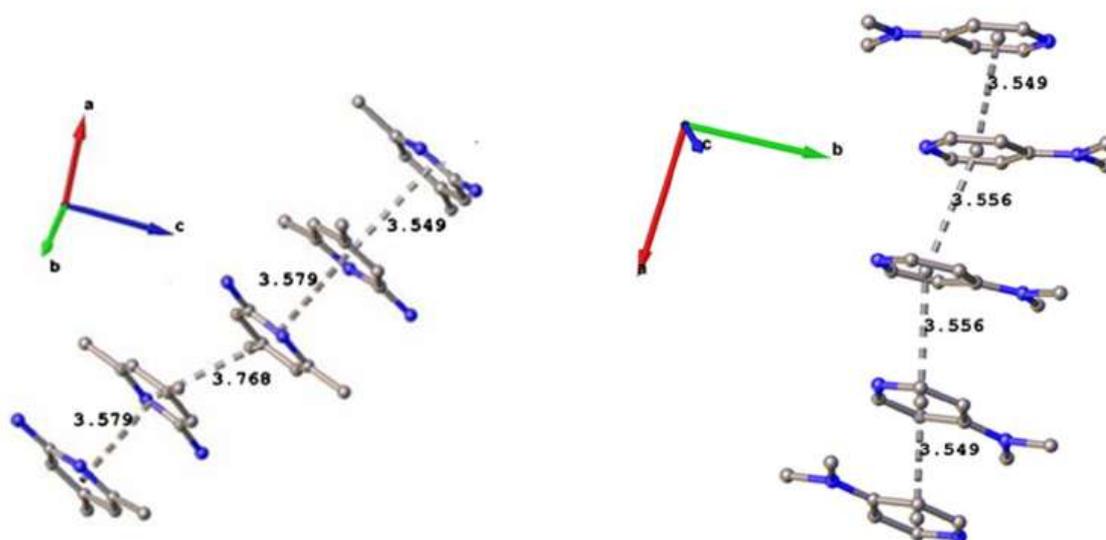


Figure 4. The π - π stacking between adjacent 2-amino-4,6-dimethylpyridinium units in **1** (left) and 4-dimethylaminopyridinium units in **2** (right).

3.3. Crystal structure of **2**

Greenish yellow crystals of **2** were grown from the reaction mixture by slow evaporation of the solvent under ambient conditions. The single-crystal structure determination reveals that **2** is formulated $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ and it crystallizes in the monoclinic $C2/c$ space group. As shown in Figure 1 (bottom), the basic structure units of **2** consist of one $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ anion, three 4-dimethylaminopyridinium cations $(C_7H_{11}N_2)^+$ and four crystallization water molecules. The complex anion $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ shows the slightly distorted (2 + 2 + 2) octahedral coordination sphere. The chelate O-Fe-O angles range from 80.19(7) to 96.80(6)°. The Fe-O bond lengths vary from 1.9870(13) to 2.0144 (13) Å and are similar to those found in **1**. The bond distances and angles in the 4-dimethylaminopyridinium cation show no significant difference from those obtained in reported salts involving the same cationic entity [33, 47–51].

In contrast with **1**, **2** shows the highest calculated density value ($D_{calc} = 1.451 \text{ g cm}^{-3}$), owing to the position of methyl groups in the aromatic cation that minimizes the steric hindrance and, therefore, offers **2** enough spaces for hosting water molecules of crystallization. The crystal packing is stabilized by a network of intermolecular N-H \cdots O and O-H \cdots O hydrogen bonds linking the coordination octahedra, 4-(dimethylamino)pyridinium cations, and lattice water molecules (Table 3, Figure 2(b)). The packing structure of **2** illustrating columns of cations and anions is shown in Figure 3 (right). In addition, π - π stacking interactions [centroid-centroid distances of 3.549 to 3.556 Å] between the pyridine rings contribute to the stabilization of the 3-D framework (Figure 4 (right)). Recently, it has been shown that the 4-(dimethylamino)pyridinium cations combined to tris(oxalato)chromate(III) anions in aqueous medium led to formation of the salt tris(4-(dimethylamino)pyridinium) tris(oxalato)chromate(III) tetrahydrate, $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ [33], isostructural to **2**. Noticeable structural discrepancies between **1** and **2** ought to be linked to the fact that waters of crystallization are absent in the former, but are present in the latter material.

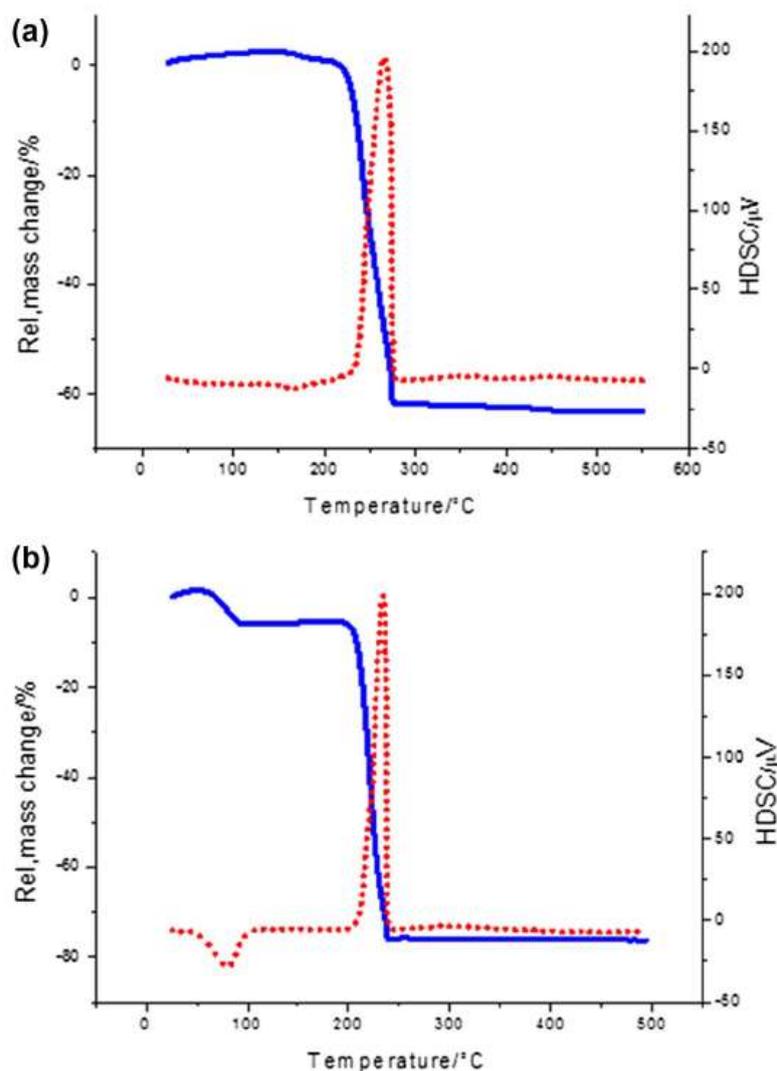


Figure 5. TGA (blue) and DSC (red) diagrams for **1** (a) and **2** (b).

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

Thermogravimetric analyses of **1** and **2** were undertaken in the temperature range of 25–500 °C with a heating rate of 10 °C min⁻¹ under air atmosphere, leading to the simultaneous TGA/DSC profiles (Figure 5).

The thermogram (Figure 5(a)) exhibits no mass loss up to 200 °C, thus confirming the absence of solvate water in **1**. The DSC thermogram exhibits an exothermic event at approximately 260 °C, which is attributed to the decomposition of the salt, the final residue being Fe₂O₃.

Contrary to the case of **1**, **2** is thermally stable to only *ca.* 70 °C and it undergoes two mass losses thereafter. As evident from Figure 5(b), the first mass loss of 9.7% (calcd. 9.5%) corresponding to an endothermic event is observed at around 75 °C, which reasonably is attributed to the release of 4 H₂O. An exothermic process occurs between 200 and 240 °C, corresponding to the decomposition of the framework, the final residue being Fe₂O₃.

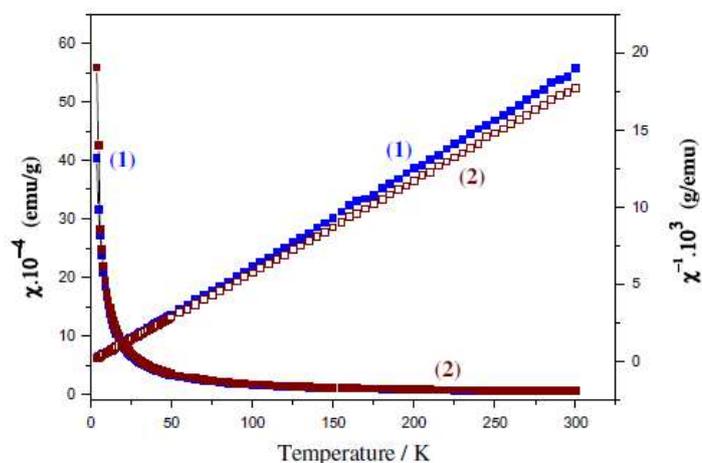


Figure 6. Magnetic susceptibility χ and inverse susceptibility χ^{-1} as function of temperature for **1** and **2**.

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

The DC magnetic susceptibility measurements in the temperature range 2–300 K are shown in figure 6. For each compound, the magnetic susceptibility increases gradually with decreasing temperature and increases quickly below 50 K. The temperature dependence of the inverse susceptibility gives a straight line above 150 K and obeys the Curie-Weiss law $1/\chi_M = (1/C)T + \theta/C$ with Curie constant $C = 9.886 \times 10^{-3}$ (emu K/g) and Weiss constant $\theta = -3.4$ K for **1** and $C = 9.901 \times 10^{-3}$ (emu K/g) and $\theta = -3.2$ K for **2**. Using the relation $C = N\mu_{\text{eff}}^2/3k_B$, the calculated effective magnetic moment μ_{eff} for **1** and **2** are $5.87 \mu_B$ and $5.88 \mu_B$, respectively, which are close to the spin-only value of $5.9 \mu_B$ for spin of $S = 5/2$ (Fe^{3+}). The small and negative θ values of the Curie temperature are indicative of weak antiferromagnetic interactions between the Fe localized moments in the two compounds or could be due to zero field splitting of the iron(III) ions [52, 53].

4. Conclusion

Two organic–inorganic hybrid salts, tris(2-amino-4,6-dimethylpyridinium) tris(oxalato)ferrate(III), $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**) and tris(4-dimethylaminopyridinium) tris(oxalato)ferrate(III) tetrahydrate, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), have been synthesized and characterized. Both salts with pyridinium derivative isomers as counter cations are assembled via hydrogen bonds and aromatic stacking interactions. Thermal analyses reveal that **1** and **2** are thermally stable to 200 and 70 °C, respectively. The magnetic measurements indicate weak antiferromagnetic ordering at low temperatures for both compounds. These compounds expand the relatively small number of organic-inorganic hybrid salts with general formula $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Org-H}^+ = \text{protonated organic molecule}$) featuring the ionic couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ in the exact ratio 3:1. These salts are not commonplace in the literature, yet they have great potential as source of complex anions that may combine with a wide range of cations to generate interesting multifunctional crystalline materials [54]. It now appears clearly that the systematic synthetic procedure designed here to fabricate these compounds is to be applied in our forthcoming works, and it opens the way for numerous other members of this family of hybrid salts. Preliminary observations in our lab promisingly hint to the

successful replacement in these hybrid salts of organic cations by small inorganic charged species such as hydronium (H_3O^+) cations. Such systems with protons compensating the negative charge of the host lattice grid, no doubt, could be suitable to monitor protonic charge transport processes in the solid state [55–57].

Supplementary material

CCDC 1499022 and 1499023 contain the supplementary crystallographic data for $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_{2/3})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**1**) and $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_{2/3})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). These data can be obtained free of charge from Data Center via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: (+44) 1223 336 033; or E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Acknowledgements

The Fonds Européen de Développement Régional (FEDER), CNRS, Région Nord Pas-de-Calais and Ministère de l'Éducation Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche are acknowledged for funding of X-ray diffractometers.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by the Fonds Européen de Développement Régional (FEDER), CNRS, Région Nord Pas-de-Calais and Ministère de l'Éducation Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

References

- [1] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 4843 (2000).
- [2] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu. *CrystEngComm*, **15**, 3529 (2013).
- [3] J.M. Williams, A.J. Schultz, U. Geiser, K.D. Carlson, A.M. Kini, H.H. Wang, W. Kwok, M. Whangbo, J.E. Schirber. *Science*, **252**, 1501 (1991).
- [4] F. Palacio, J.S. Miller. *Nature*, **408**, 421 (2000).
- [5] E. Coronado, P. Day. *Chem. Rev.*, **104**, 5419 (2004).
- [6] O. Kahn. *Angew. Chem. Int. Ed*, **24**, 834 (1985).
- [7] P.G. Lacroix, I. Malfant. *Chem. Mater.*, **13**, 441 (2001).
- [8] M. Clemente-León, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, F.M. Romero. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 473 (2011).
- [9] B. Zhang, Y. Zhang, D. Zhu. *Dalton Trans.*, **41**, 8509 (2012).
- [10] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vaněk, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Němec. *CrystEngComm*, **13**, 4131 (2011).
- [11] M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, E. Canadell. *Inorg. Chem.*, **39**, 5394 (2000).
- [12] E. Coronado, J. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin. *Nature*, **408**, 447 (2000).
- [13] F.R. Gamble, F.J. DiSalvo, R.A. Klemm, T.H. Geballe. *Science*, **168**, 568 (1970).
- [14] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy. *Science*, **267**, 1473 (1995).
- [15] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, T. Kim. *Nature*, **423**, 705 (2003).
- [16] B. Das, D.C. Crans, J.B. Baruah. *Inorg. Chim. Acta*, **408**, 204 (2013).
- [17] D.B. Mitzi. *Chem. Mater.*, **8**, 791 (1996).
- [18] G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, C.P. Raptopoulou, A. Terzis. *J. Mater. Chem.*, **10**, 515 (2000).

- [19] W. Wei, M.Y. Wu, Q. Gao, Q.F. Zhang, Y.G. Huang, F.L. Jiang, M.C. Hong. *Inorg. Chem.*, **48**, 420 (2009).
- [20] R. Bishop. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 67 (2009).
- [21] L. Wang, L. Zhao, Y.J. Hu, W.Q. Wang, R.X. Chen, Y. Yang. *CrystEngComm*, **15**, 2835 (2013).
- [22] C. Zhao, Q.F. Sun, W.M. Hart-Cooper, A.G. DiPasquale, F.D. Toste, R.G. Bergman, K.N. Raymond. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18802 (2013).
- [23] H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974 (1992).
- [24] S. Decurtins, M. Gross, H.W. Schmalle, S. Ferlay. *Inorg. Chem.*, **37**, 2443 (1998).
- [25] L. Wang, W. Wang, D. Guo, A. Zhang, Y. Song, Y. Zhang, K. Huang. *CrystEngComm*, **16**, 5437 (2014).
- [26] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang. *J. Solid State Chem.*, **237**, 225 (2016).
- [27] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, J.M. Martínez-Agudo, E. Martínez-Ferrero. *Polyhedron*, **22**, 2381 (2003).
- [28] P. Thomas, M. Benedix, H. Hennig. *Z. Chem.*, **17**, 114 (1977).
- [29] N. Bulc, L. Golic, J. Siftar. *Acta Cryst.*, **C40**, 1829 (1984).
- [30] L. Golic, N. Bulc. *Acta Cryst.*, **C44**, 2065 (1988).
- [31] G.A.M. Hussein, H.M. Ismail, K.M.E. Attyia. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **31**, 157 (1995).
- [32] S.M. Aldoshin, E.A. Yurieva, G.V. Shilov, L.A. Nikonova, V.A. Nadtochenko, E.V. Kurganova, R.B. Morgunov. *Russ. Chem. Bull.*, **57**, 2592 (2008).
- [33] N.M. ma Houga, F. Capet, J. Nenwa, G. Bebga, M. Foulon. *Acta Cryst.*, **E71**, 1408 (2015).
- [34] N.M. ma Houga, B.S. Dolinar, J. Nenwa, G. Bebga. *Open J. Inorg. Chem.*, **4**, 21 (2014).
- [35] Bruker. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, WI (2014).
- [36] G.M. Sheldrick. SADABS, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2010.
- [37] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **A71**, 3 (2015).
- [38] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **C71**, 3 (2015).
- [39] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *J. Appl. Cryst.*, **42**, 339 (2009).
- [40] S.P. Westrip. *J. Appl. Cryst.*, **43**, 920 (2010).
- [41] A. Saritha, B. Raju, M. Ramachary, P. Raghavaiah, K.A. Hussain. *Phys. B*, **407**, 4208 (2012).
- [42] J. Nenwa, P.L. Djonwouo, E.N. Nfor, M.M. Bélombé, E. Jeanneau, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa. *Z. Naturforsch.*, **69b**, 321 (2014).
- [43] J. Nenwa, E.D. Djomo, E.N. Nfor, P.L. Djonwouo, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa. *Polyhedron*, **99**, 26 (2015).
- [44] W. Clegg, R.W. Harrington, K. Barati, M.H. Habibi, M. Montazerzohori, A. Lalegani. *Acta Cryst.*, **C71**, 587 (2015).
- [45] Y. Wei, L. Zhang, M.J. Wang, S.C. Chen, Z.H. Wang, K.L. Zhang. *Acta Cryst.*, **C71**, 570 (2015).
- [46] Q.Y. Huang, Y. Zhao, X.R. Meng. *Acta Cryst.*, **C73**, 645 (2017).
- [47] J. Nenwa, M.M. Belombe, J. Ngoune, B.P.T. Fokwa. *Acta Cryst.*, **E66**, m1410 (2010).
- [48] A. Ghouili, N. Chaari, F. Zouari. *X-ray Struct. Anal.*, **26**, x21 (2010).
- [49] M. Benslimane, H. Merazig, J.C. Daran, O. Zeghouan. *Acta Cryst.*, **E68**, m1321 (2012).
- [50] M.B. Ben Nasr, F. Lefebvre, C.B. Ben Nasr. *Am. J. Anal. Chem.*, **6**, 446 (2015).
- [51] E.D. Djomo, F. Capet, J. Nenwa, M.M. Bélombé, M. Foulon. *Acta Cryst.*, **E71**, 934 (2015).
- [52] G. Delgado, A.J. Mora, V. Sagredo. *Phys. B*, **320**, 410 (2002).
- [53] M. Narsimhulu, A. Saritha, B. Raju, K.A. Hussain. *IJIRSET*, **4**, 7548 (2015).
- [54] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, F. Majoumo-Mbé, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins. *Dalton Trans.*, **4519**, (2009).
- [55] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, G. Bebga, F. Majoumo-Mbé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke. *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 1 (2009).
- [56] G. Xu, K. Otsubo, T. Yamada, S. Sakaida, H. Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7438 (2013).
- [57] S.S. Nagarkar, S.M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot, S.K. Ghosh. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2638 (2014).