

COMPOSÉ À NOUVEL POLYANION HYBRIDE [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂(C₅NH₆)₁₀(NO₃)₄·4,44H₂O

R. Ksiksi, M. Graia, A. Driss *

*Laboratoire de matériaux et cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis-El Manar, 2092 El Manar II, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 1 Décembre 2006, accepté le 14 Décembre 2007)

RESUME: Le composé [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂(C₅NH₆)₁₀(NO₃)₄·4,44H₂O est précipité à température ambiante. Il a été caractérisé par MEB, par absorption I.R. et par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le système triclinique P $\bar{1}$ (N° 2) avec un groupement formulaire par maille. Les paramètres de maille sont a = 10,645(3) Å, b = 14,373(2) Å, c = 15,370(3) Å, α = 110,08(1)°, β = 99,65(2)° et γ = 102,86(2)°. La structure de ce composé est caractérisée par la présence d'un polyanion hybride organique - inorganique [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂⁶⁻. Cet anion complexe est tétramérique, cyclique et centrosymétrique. La cohésion de la structure est assurée principalement par des liaisons hydrogène N-H...O et O-H...O engageant les groupements oxalates, les anions nitrates NO₃⁻, les cations pyridinium C₅NH₆⁺ et les molécules d'eau, ainsi que des liaisons de Vander walls engageant les électrons π delocalisés des cations pyridinium.

Mots clés: complexe, vanadium, étude structurale, absorption IR.

ABSTRACT: A novel organic-inorganic hybrid vanadium [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂(C₅NH₆)₁₀(NO₃)₄·4,44H₂O was synthesized at room temperature and characterized by IR spectrum and electron microscopy. Its crystal and molecular structure was determined by single crystal X-ray diffraction. This compound crystallizes in the triclinic system, space group P $\bar{1}$, with a = 10,645(3) Å, b = 14,373(2) Å, c = 15,370(3) Å, α = 110,08(1)°, β = 99,65(2)°, γ = 102,86(2)° and Z=1. The structure was solved and refined to R = 0.037, R_w = 0.077. The crystal structure is characterized by the cyclic and centrosymmetric [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂⁶⁻ anion. It consists of two binuclear mixed valence vanadium (IV) - vanadium (V) complexes [(VO)₂O(C₂O₄)₄] bridged by bis(bidentate oxalate) ligands. In this compound, each V atom is in a distorted octahedral coordination, being bonded to one terminal oxo-O atom, one bridging O atom, two O atoms from an oxalato ligand and two from an other oxalato bridging ligand. The structure cohesion is ensured by hydrogen-bonding and Vander Walls interactions, which form a three-dimensional framework.

Key words: complex, vanadium, structure, IR absorption.

INTRODUCTION:

Le développement de la chimie des complexes des métaux de transition à base d'oxalates a pris un essor considérable au cours de la dernière décennie. Ces composés sont intéressants car ils peuvent présenter des propriétés physico-chimiques importantes en particulier en magnétisme ou en optique non linéaire [1]. Ils possèdent des charpentes zéolithiques et potentiellement actives en catalyse. En plus, ils ont une bonne stabilité thermique [2-3]. En ce qui concerne les composés au vanadium, ils sont connus surtout pour leurs activités biologiques [4-6]. Dans ce cadre on relève en bibliographie quelques complexes de vanadium renfermant l'anion oxalate comme ligand qui ont déjà fait l'objet d'investigations structurales : (NH₄)₂[VO(C₂O₄)₂(H₂O)]·H₂O [7], [(terpy)Cu(C₂O₄)VO(C₂O₄)(H₂O)]·H₂O (terpy : 2,2':6',2"-terpyridine) [8], K₆[(VO)₂(C₂O₄)₅]·4H₂O [9],

* correspondant, e-mail : ahmed.driss@fst.rnu.tn

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10], $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [11]
 $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VOCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [10] et $[(\text{VO})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12].

La connaissance des structures cristallines et des mécanismes d'association dans ces complexes, peut aider à mieux étudier leurs comportements physiques. Dans ce cadre notre contribution porte sur l'étude de la phase $[(\text{VO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4,44\text{H}_2\text{O}$. Notre composé diffère de tous ces composés recensés en bibliographie par l'existence d'un polyoanion hybride original jusqu'à présent inconnu à notre connaissance, $[(\text{VO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2^{6-}$. Dans cet article seront développées : la préparation chimique, la caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge et l'étude structurale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation chimique

Le composé $[(\text{VO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4,44\text{H}_2\text{O}$ a été préparé, en dissolvant d'abord 0,75ml de HNO_3 concentré, 0,25g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0,15g de NH_4VO_3 dans 50ml d'eau. Après 15mn d'agitation magnétique, 1ml de pyridine est ajouté (rapport molaire $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{VO}_3 : \text{pyridine} : \text{H}_2\text{O} = 1,5 : 158,4 : 104 : 1 : 222,4$). La solution ainsi obtenue est abandonnée à l'air libre. Après quelques semaines d'évaporation des cristaux de couleur vert foncé de forme parallélépipédique et de taille comparable apparaissent dans un gel qui les englobe.

Analyse au microscope électronique à balayage M.E.B. :

L'analyse par MEB et EDX est réalisée à l'aide d'un appareil de type JEOL-JSM-5400 (JELITO, Tokyo, Japon). Cette analyse sur un monocristal de la phase $[(\text{VO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4,44\text{H}_2\text{O}$ révèle la présence des éléments chimiques : N, O, C et V (figure 1).

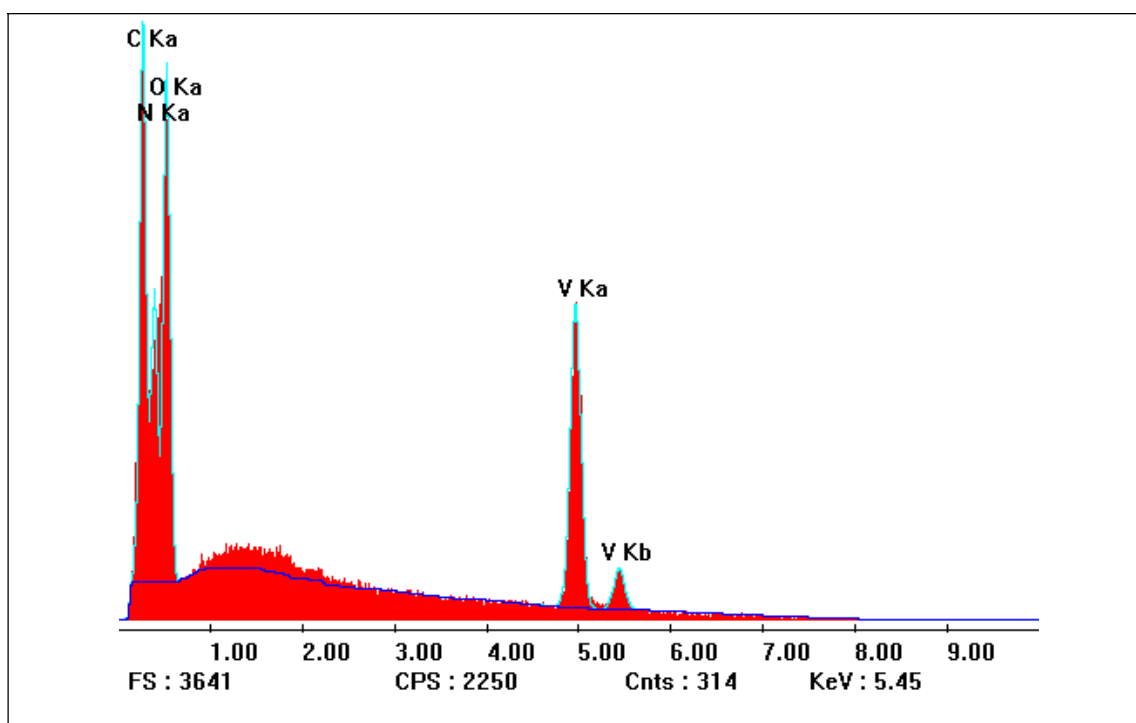


Figure 1: Spectre d'analyse qualitative EDX au microscope électronique à balayage du composé $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4,44\text{H}_2\text{O}$

Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

Le composé $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,44H_2O$ a été caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge. L'échantillon est préparé à partir du produit à analyser (2 mg) et 200 mg de KBr pur et sec. Ce mélange est finement broyé puis pastillé sous forte pression et sous vide. Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type "Perkin-Elmer, FT-IR Paragon 1000 PC" à double faisceau. Le domaine de fréquence balayé s'étend de 4000 à 200 cm^{-1} . Nous ne nous sommes intéressés qu'au domaine 4000-500 cm^{-1} dans lequel figure les bandes d'absorption les plus significatives de la phase isolée. Le spectre du composé étudié est présenté à la figure 2, les propositions d'attribution des bandes IR sont présentées au tableau I.

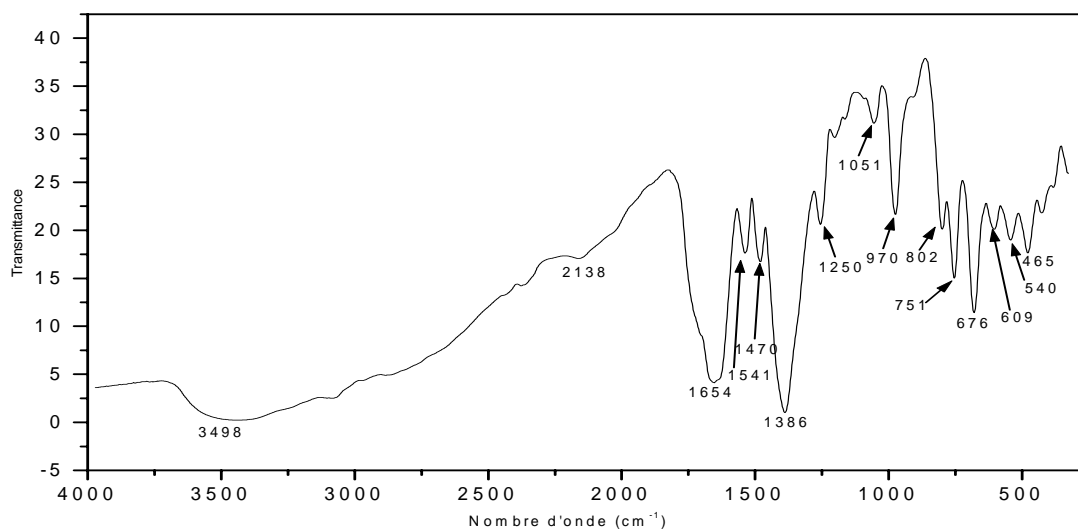


Figure 2 : Spectre de vibration infrarouge du composé $[V_2O_3(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,44H_2O$

Les bandes à 802, 751, 676, 609, 540 et 465 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration internes des octaèdres VO_6 [13-14]. Les bandes à 1051 et 970 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration $\nu(V=O)$ [15]. Les modes de vibration du groupement nitrate sont situées vers 1386 cm^{-1} [16]. La bande large située dans le domaine 2138-3498 cm^{-1} sont attribuées aux groupements $-OH$ impliqués dans des liaisons hydrogène [17]. Les modes de vibration $\nu(C-H)$, $\nu(C=N)$, $\nu(N=N)$, $\delta(C-H)$, $\delta(C=C)$ et $\delta(C=N)$ sont situées vers 1541 et 1654 cm^{-1} [17-20].

Tableau I: Tentative d'attribution des bandes du spectre I.R. de $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,44H_2O$

ν (cm^{-1})	Tentative d'attribution
3498-2138 L	$\nu_{OH}(H_2O)$ [15] $\nu(C-H)$ vibration dans le cycle [17] Liaisons hydrogène [15, 17]
1541 f, 1470 f	$\delta_{OH}(H_2O)$
1386 TF	$\nu(C-H)$, $\nu(C=N)$, $\nu(N=N)$, $\delta(C-H)$
1250 f	$\delta(C=C)$, $\delta(C=N)$ et vibrations de cycle
1051 f	$\delta_{OH}(H_2O)$
970 F	$\nu(V=O)$
802 f	$\nu(V=O)$
751 M	$\nu_3(VO_6)$
676 F	$\nu_3(VO_6)$
609 f	$\nu_3(VO_6)$
540 f	$\nu_3(VO_6)$
485 M	$\nu_3(VO_6)$

Note : TF : très forte, F : forte, M : moyenne, f : faible, L : large

ETUDE STRUCTURALE

Détermination et affinement de la structure

La recherche de 25 réflexions sur un diffractomètre automatique à 4 cercles de marque Enraf-Nonius de type CAD-4 [21], utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0,71069 \text{ \AA}$) a permis de déterminer les paramètres de la maille ainsi que le système cristallin (Tableau II). Une correction d'absorption par psi-scan a été appliquée [22], les facteurs de transmission minimal et maximal sont $T_{\min} = 0,8614$ et $T_{\max} = 0,8616$.

La structure a été résolue par les méthodes directes [23] puis affinée par la méthode des moindres carrés [24]. Les atomes de vanadium ainsi que quelques atomes d'oxygène qui les entourent ont été identifiés en se référant au critère de distance, alors que l'examen des séries de Fourier-différence consécutives a permis d'identifier le reste des atomes de la maille à l'exception de la molécule d'eau OW3. A ce stade de l'affinement les facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré ont pour valeurs respectives $R = 0,072$ et $R_w(F^2) = 0,125$, relativement à la totalité des réflexions collectées et $R = 0,047$ et $R_w(F^2) = 0,110$, relativement aux réflexions vérifiant le critère $[I > 2\sigma(I)]$. Les densités résiduelles sont $(\Delta\rho)_{\max} = 0,61$ et $(\Delta\rho)_{\min} = -0,34 \text{ e.\AA}^{-3}$. En plus, parmi les soixante et trois atomes de l'unité asymétrique localisés et correspondant à la quasi-totalité des groupements de la structure une très forte agitation thermique des atomes N2, ON4, ON5, ON6 et OW2 a été constaté. Ceci met en doute l'exactitude du modèle affiné et laisse penser à une éventuelle délocalisation de l'anion nitrate N_2O_3^- et de la molécule d'eau OW2, respectivement. En fait, à ce stade de l'affinement le programme de résolution de structure [24] révèle une telle éventualité et le détail de la structure permet d'avancer une justification plausible. En effet, le groupement N_2O_3^- se situe dans une cavité assez large et n'est liée à la charpente que par des liaisons hydrogène de faible énergie. La connexion de cet anion à la molécule d'eau OW2 par une liaison hydrogène peut induire la forte agitation thermique de l'atome OW2.

Ceci nous a conduit à reprendre la résolution structurale en essayant d'exploiter au maximum les instructions mises en oeuvre par le logiciel SHELX (SUMP, FVAR, PART, EADP, MPLA, FLAT...) afin d'éclaircir les doutes concernant cette étude. Cet effort a conduit à des résultats concluants. En effet, le groupement nitrate N_2O_3^- est effectivement délocalisé en cinq fragments a, b, c et d et e. La molécule d'eau OW2 est également délocalisée en deux positions a et b. Les taux d'occupation correspondant sont indiqués dans le tableau III. En note que, pour les derniers cycles d'affinement, ces taux d'occupation sont fixés pour minimiser le nombre de paramètres affinés.

L'étude du désordre de l'anion N_2O_3^- a permis, d'une part, d'abaisser les valeurs des coefficients d'agitation thermiques au sixième et d'atteindre ainsi des valeurs acceptables. D'autre part la résolution du problème du désordre a permis de détecter un site occupé partiellement par une molécule d'eau OW3 avec un taux d'occupation à 0,40(1).

En note que l'affinement du modèle désordonné en appliquant ou non la contrainte "SUMP" converge et conduit à des résultats parfaitement en accord. Ceci témoigne de l'exactitude du modèle affiné. Cette exactitude est confirmée également par une nette amélioration des critères de jugement de la résolution structurale (R , R_w , $(\Delta\rho)_{\max}$ et $(\Delta\rho)_{\min}$...), comme le montre le tableau II.

Les positions des atomes d'hydrogène des cations pyridinium ont été calculés géométriquement à l'aide de l'introduction AFIX ($\text{N}-\text{H} = 0,88 \text{ \AA}$). Les atomes H des molécules d'eau ont été trouvés dans les séries de Fourier différence et ont été affinés avec des contraintes sur les distances ($\text{O}-\text{H} = 0,85(2) \text{ \AA}$ et $\text{H} \cdots \text{H} = 1,39(2) \text{ \AA}$). Les valeurs des facteurs de température isotropes ont été affinés avec la contrainte $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{atome porteur})$.

Les résultats des affinements finaux ainsi que les conditions de la collecte des intensités sont consignés dans le tableau II. Les coordonnées atomiques réduites sont données aux tableaux III. Les principales caractéristiques géométriques sont présentées au tableau IV et celles des liaisons hydrogène au tableau V.

Le fichier CIF correspondant à la structure étudiée a été déposé à la base de données de "Cambridge" sous le numéro **CCDC 654341**.

Tableau II : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,4H_2O$

Données cristallographiques :	
Formule	$[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$
Masse molaire ; Densité (calculée)	1950,1 ; 1,56 Mgm^{-3}
Température ; Longueur d'onde	293(2) K ; 0,71069 Å
Dimension du cristal ; forme du cristal ; Couleur	0,1 x 0,1 x 0,2 mm^3 ; parallélépipède ; vert foncé
Système cristallin ; Groupe d'espace	Triclinique ; $P\bar{1}$
Paramètres de la maille	$a = 10,645(3)$ Å, $b = 14,373(2)$ Å, $c = 15,370(3)$ Å $\alpha = 110,08(1)^\circ$, $\beta = 99,65(2)^\circ$, $\gamma = 102,86(2)^\circ$
Volume ; Z	2075,4(2) Å ³ ; 1
Coefficient d'absorption μ	0,546 mm^{-1}
Collecte des données :	
Diffractomètre ; Type de balayage	Enraf-Nonius CAD-4 ; W-2 θ
Largeur de balayage ; Domaine angulaire	0,46 + 0,35 $tg\theta$; 2,04 – 19,98°
Variation des indices	$0 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$
Nombre de réflexions mesurées	3863
Nombre de réflexions indépendantes	3863 [R(int) = 0,005]
Nombre de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	2945
Correction d'absorption	psi-scan ; ($T_{min} = 0,8614$ - $T_{max} = 0,8616$)
Affinement:	
Affinement basé sur F^2	
Réflexions indépendantes utilisées	3863
Nombre de paramètres variables	630
Facteurs de reliabilité finaux [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,037$, $R_w = 0,077$
Facteurs de reliabilité finaux	$R_1 = 0,062$, $R_w = 0,088$
Facteurs de pondération calculés	$W = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0454P)^2 + 5,1686P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Coefficient d'extinction ; S (F^2)	0,0002(3) ; 1,058
$(\Delta\rho)_{max}$ et $(\Delta\rho)_{min}$	0,190 et -0,195 $e \cdot \text{Å}^{-3}$

Tableau III : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermiques équivalents U_{eq} (Å²) de $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,4H_2O$

Atomes	x/a	y/b	z/c	Occupation	U_{eq}
V(1)	0,28281(8)	0,44847(6)	0,28725(5)		0,0396(2)
V(2)	0,56851(8)	0,66754(6)	0,40182(5)		0,0430(3)
O(1)	0,3218(3)	0,3886(2)	0,1620(2)		0,0425(8)
O(2)	0,1298(3)	0,3110(2)	0,2258(2)		0,0453(8)
O(3)	0,1979(3)	0,5227(2)	0,2714(2)		0,0503(8)
O(4)	0,3899(3)	0,3376(2)	0,3308(2)		0,0424(8)
O(5)	0,2485(3)	0,4563(2)	0,4149(2)		0,0399(8)
O(6)	0,4529(3)	0,5408(2)	0,3429(2)		0,0438(8)
O(7)	0,7037(3)	0,5826(2)	0,4573(2)		0,0432(8)
O(8)	0,7439(3)	0,7857(2)	0,4791(2)		0,0537(9)
O(9)	0,5450(3)	0,6874(2)	0,5349(2)		0,0429(8)
O(10)	0,4820(3)	0,7392(2)	0,3822(2)		0,0602(9)
O(11)	0,0360(3)	0,1755(2)	0,0849(2)		0,061(1)
O(12)	0,2398(4)	0,2576(3)	0,0177(2)		0,074(1)
O(13)	0,9501(4)	0,8508(3)	0,4729(2)		0,080(1)

Tableau III (suite) : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermiques équivalents U_{eq} (\AA^2) de $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,4H_2O$

Atomes	x/a	y/b	z/c	Occupation	U_{eq}
O(14)	0,1264(4)	0,2976(3)	-0,2846(3)		0,089(1)
O(15)	0,1264(4)	0,2976(3)	-0,2846(3)		0,089(1)
C(1)	0,6088(4)	0,6510(3)	0,5855(3)		0,034(1)
C(2)	0,6944(4)	0,5866(3)	0,5377(3)		0,035(1)
C(3)	0,1223(5)	0,2577(4)	0,1387(4)		0,044(1)
C(4)	0,2367(5)	0,3032(4)	0,1011(3)		0,046(1)
C(5)	0,8367(6)	0,7900(4)	0,4368(3)		0,053(1)
C(6)	0,2076(6)	0,2915(4)	-0,3326(3)		0,055(1)
NC1	0,0216(6)	0,0855(3)	-0,1195(3)		0,070(1)
C(7)	0,0781(6)	0,0820(4)	-0,1900(5)		0,081(2)
C(8)	0,0159(8)	0,0080(6)	-0,2797(4)		0,083 (2)
C(9)	-0,1047(8)	-0,0615(5)	-0,2941(4)		0,081(2)
C(10)	-0,1607(6)	-0,0557(4)	-0,2196(5)		0,085(2)
C(11)	-0,0931(7)	0,0206(5)	-0,1303(4)		0,075(2)
NC2	0,8227(6)	1,2090(4)	0,3346(3)		0,067(1)
C(12)	0,7255(6)	1,2013(5)	0,3785(6)		0,086(2)
C(13)	1,2539(7)	0,7291(6)	0,5297(6)		0,086(2)
C(14)	1,1345(7)	0,6539(5)	0,4862(4)		0,075(2)
C(15)	1,0393(6)	0,6478(4)	0,5338(4)		0,074(2)
C(16)	0,9373(6)	1,2828(5)	0,3756(5)		0,066(1)
NC3	-0,2093(6)	0,3184(5)	0,1290(3)		0,073(4)
C(17)	-0,3320(8)	0,2579(5)	0,1195(4)		0,080(2)
C(18)	-0,3941(6)	0,2896(5)	0,1893(5)		0,076(2)
C(19)	0,3332(7)	0,3789(5)	0,2656(4)		0,070(2)
C(20)	-0,2109(6)	0,4387(4)	0,2755(4)		0,061(1)
C(21)	-0,1472(5)	0,4069(5)	0,2059(5)		0,068(2)
NC(4)	-0,1492(4)	0,1323(4)	-0,3858(4)		0,068(1)
C(22)	0,7698(6)	1,0434(5)	0,5458(4)		0,069(2)
C(23)	0,3467(6)	1,0034(4)	0,4414(4)		0,071(2)
C(24)	0,3794(6)	0,9569(5)	0,3585(5)		0,076(2)
C(25)	-0,2940(7)	0,1353(5)	-0,2894(4)		0,075 (2)
C(26)	-0,1795(6)	0,1792(4)	-0,3046(4)		0,073 (2)
NC(5)	0,2521(5)	0,5063(5)	0,0166(7)		0,088(2)
C(27)	0,6808(11)	0,4165(8)	-0,1004(6)		0,089(2)
C(28)	0,5654(9)	0,3505(5)	-0,1057(5)		0,082(2)
C(29)	0,5209(6)	0,3645(6)	-0,0259(8)		0,080(2)
C(30)	0,589(1)	0,4449(8)	0,0568(6)		0,084(2)
C(31)	0,294(1)	0,4910(5)	-0,0610(6)		0,090(2)
N1	-0,0465(5)	0,3298(4)	-0,0370(4)		0,067(1)
ON1	-0,1524(4)	0,2604(3)	-0,0527(2)		0,079(1)
ON2	0,0144(4)	0,3908(3)	0,0476(3)		0,069(1)
ON3	-0,0006(5)	0,3371(4)	-0,1031(3)		0,117(2)
N2_a	0,583(2)	0,946(1)	0,185(1)	0,38	0,083(4)
ON4_a	0,639(1)	0,938(1)	0,2576(1)	0,38	0,107(2)
ON5_a	0,584(1)	0,884(1)	0,1087(9)	0,38	0,107(2)
ON6_a	0,532(2)	1,012(1)	0,197(1)	0,38	0,107(2)
N2_b	0,546(2)	0,967(2)	0,162(1)	0,25	0,083(4)
ON4_b	0,513(3)	1,044(2)	0,168(2)	0,25	0,107(2)
ON5_b	0,614(2)	0,969(2)	0,238(1)	0,25	0,107(2)
ON6_b	0,525(2)	0,896(1)	0,085(1)	0,25	0,107(2)
N2_c	0,525(4)	0,949(3)	0,156(3)	0,12	0,083(4)
ON4_c	0,426(4)	0,895(3)	0,091(3)	0,12	0,107(2)
ON5_c	0,598(4)	0,192(4)	0,908(3)	0,12	0,107(2)
ON6_c	0,549(6)	1,043(2)	0,190(4)	0,12	0,107(2)

Tableau III (suite) : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents U_{eq} (\AA^2) de $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,4H_2O$

Atomes	x/a	y/b	z/c	Occupation	U_{eq}
N2_d	0,465(2)	0,956(2)	0,125(2)	0,18	0,083(4)
ON4_d	0,477(3)	1,029(2)	0,199(2)	0,18	0,107(2)
ON5_d	0,510(3)	0,885(2)	0,123(2)	0,18	0,107(2)
ON6_d	0,406(3)	0,953(2)	0,049(2)	0,18	0,107(2)
N2_e	0,439(5)	0,997(3)	0,112(3)	0,07	0,083(4)
ON4_e	0,526(5)	0,991(4)	0,070(4)	0,07	0,107(2)
ON5_e	0,335(5)	0,928(4)	0,080(4)	0,07	0,107(2)
ON6_e	0,458(6)	1,072(4)	0,186(4)	0,07	0,107(2)
OW1	0,1725(4)	0,8946(3)	0,8475(2)	0,95	0,069(1)
OW2_a	0,318(3)	0,055(2)	0,024(3)	0,47	0,133(7)
OW2_b	0,358(4)	0,016(2)	0,133(7)	0,40	0,032(3)
OW3	0,677(1)	0,894(1)	0,3163(9)	0,40	0,124(4)
HN1	0,0634	0,1342	-0,0620		0,084
H7	0,1618	0,1310	-0,1782		0,097
H8	0,0553	0,0044	-0,3313		0,100
H9	-0,1495	-0,1139	-0,3563		0,098
H10	-0,2446	-0,1034	-0,2292		0,102
H11	-0,1294	0,0261	-0,0770		0,090
HN2	0,8096	1,1630	0,2760		0,080
H12	0,6426	1,1480	0,3464		0,103
H13	1,3219	0,7334	0,4970		0,103
H14	1,1178	0,6053	0,4221		0,090
H15	0,9560	0,5946	0,5035		0,089
H16	1,0037	1,2873	0,3417		0,079
HN3	-0,1692	0,2988	0,0833		0,087
H17	-0,3738	0,1945	0,0648		0,096
H18	-0,4805	0,2485	0,1840		0,091
H19	-0,3776	0,4007	0,3141		0,084
H20	-0,1694	0,5022	0,3301		0,073
H21	-0,0598	0,4472	0,2119		0,081
HN4	-0,0728	0,1612	-0,3945		0,082
H22	0,7936	1,0128	0,4881		0,083
H23	0,4046	1,0676	0,4894		0,085
H24	0,4613	0,9882	0,3486		0,091
H25	-0,3159	0,1677	-0,2312		0,090
H26	-0,1203	0,2435	-0,2576		0,088
HN5	0,1760	0,4636	0,0130		0,105
H27	0,7135	0,4079	-0,1556		0,107
H28	0,5155	0,2945	-0,1649		0,099
H29	0,4408	0,3170	-0,0287		0,096
H30	0,5563	0,4565	0,1121		0,101
H31	0,2435	0,4348	-0,1198		0,108
HOW1	0,230(4)	0,939(3)	0,897(2)	0,95	0,083
HOW2	0,103(3)	0,868(4)	0,862(3)	0,95	0,083
HOW3_a	0,34 (1)	0,087(8)	-0,012(6)	0,47	0,100
HOW4_a	0,34(1)	0,098(7)	0,082(3)	0,47	0,100
HOW3_b	0,40(1)	0,05(1)	0,008(8)	0,40	0,100
HOW4_b	0,40(1)	0,04(1)	0,092(4)	0,40	0,100
HOW5	0,69 (2)	0,956(4)	0,320(9)	0,40	0,100
HOW6	0,67(2)	0,856(7)	0,258(4)	0,40	0,100

Tableau IV : Distances interatomiques (Å)
 et angles de liaison (°) dans [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂(C₅NH₆)₁₀(NO₃)₄.4,44H₂O

Anion [(VO)₂O(C₂O₄)₃]₂⁶⁻											
Octaèdre V(1)O₆						Octaèdre V(2)O₆					
V1 - Distances			Angles			V2 - Distances			Angles		
O3	1,597(3)					O10	1,595(3)				
O6	1,845(3)	101,6(2)				O6	1,774(3)	102,9(2)			
O1	1,976(3)	103,5(1)	92,5(1)			O11	1,970(3)	103,7(1)	95,2(1)		
O5	2,025(3)	96,1(1)	93,7(1)	157,8(1)		O9ⁱ	2,032(3)	96,5(1)	95,4(1)	154,5(1)	
O2	2,054(3)	97,8(1)	160,5(1)	80,5(1)	86,6(1)	O8	2,059(3)	96,6(1)	160,5(1)	79,6(1)	82,8(1)
O4	2,361(3)	170,4(1)	81,8(1)	85,2(1)	74,6(1) 79,5(1)	O7ⁱ	2,318(3)	170,3(1)	83,3(1)	82,9(1)	75,4(1) 77,4(1)
V1 -	O3	O6	O1	O5	O2	V2 -	O10	O6	O11	O9ⁱ	O8

Anions oxalates

Distances		Angles	
C(1)-C(2)	1,536(6)	O(4) ⁱ -C(1)-O(9)	126,9(4)
C(1)-O(4) ⁱ	1,237(5)	O(4) ⁱ -C(1)-C(2)	116,9(4)
C(1)-O(9)	1,265(5)	O(9)-C(1)-C(2)	116,2(4)
C(2)-O(5) ⁱ	1,269(5)	O(7)-C(2)-O(5)	125,7(4)
C(2)-O(7)	1,239(5)	O(7)-C(2)-C(1)	117,5(4)
		O(5)-C(2)-C(1)	116,8(4)
C(3)-C(4)	1,545(6)	O(12)-C(3)-O(2)	126,4(4)
C(3)-O(2)	1,273(5)	O(12)-C(3)-C(4)	119,2(4)
C(3)-O(12)	1,230(5)	O(2)-C(3)-C(4)	114,3(4)
C(4)-O(1)	1,279(5)	O(13)-C(4)-O(1)	125,3(5)
C(4)-O(13)	1,233(5)	O(13)-C(4)-C(3)	119,9(5)
		O(1)-C(4)-C(3)	114,8(4)
C(5)-O(8)	1,272(6)	O(14)-C(5)-O(8)	125,3(4)
C(5)-O(14)	1,225(7)	O(14)-C(5)-C(6) ⁱ	122,1(5)
C(6)-O(11) ⁱⁱ	1,294(7)	O(8)-C(5)-C(6) ⁱ	112,6(5)
C(6)-O(15)	1,226(7)	O(15)-C(6)-O(11) ⁱ	125,6(4)
		O(15)-C(6)-C(5) ⁱ	119,2(5)
		O(11) ⁱ -C(6)-C(5) ⁱ	115,2(5)

Anions NO₃⁻

N1 -	Distance	Angles		N2_c -	Distance	Angles	
ON3	1,223(5)			ON4_c	1,21 (2)		
ON2	1,249(5)	119,7(5)		ON6_c	1,21 (2)	120 (2)	
ON1	1,251 (5)	120,9 (5)	119,3(5)	ON5_c	1,24 (2)	119 (2)	120 (2)
	N1 -	ON3	ON2		N2_c -	ON4_c	ON6_c
N2_a -	Distance	Angles		N2_d -	Distance	Angles	
ON6_a	1,212(4)			ON4_d	1,21(2)		
ON5_a	1,214(5)	126(2)		ON5_d	1,21 (2)	123 (2)	
ON4_a	1,225 (4)	117 (2)	116(1)	ON6_d	1,22 (2)	119 (2)	117(2)
	N2_a -	ON6_a	ON5_a		N2_d -	ON4_d	ON5_d
N2_b -	Distance	Angles		N2_e -	Distance	Angles	
ON6_b	1,20 (2)			ON5_e	1,21(2)		
ON4_b	1,22(2)	121 (2)		ON6_e	1,21 (2)	120(2)	
ON5_b	1,26 (2)	122(2)	116(2)	ON4_e	1,22 (2)	119 (2)	121 (2)
	N2_b -	ON6_b	ON4_b		N2_e -	ON5_e	ON6_e

Tableau IV (suite): Distances interatomiques (Å)
et angles de liaison (°) dans $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_{4.4} \cdot 4,44H_2O$

<i>Molécules H₂O</i>					
OW1 -	Distance	Angles	OW2_b -	Distance	Angles
HOW1	0,84(2)		HOW3_b	0,85 (2)	
HOW2	0,86(2)	110 (3)	HOW4_b	0,85 (2)	109 (4)
	OW1 -	HOW1		OW2_b -	HOW3_b
OW2_a -	Distance	Angles	OW3 -	Distance	Angles
HOW3_a	0,85 (2)		HOW5	0,86 (2)	
HOW4_a	0,85 (2)	109 (4)	HOW6	0,86 (2)	107 (4)
	OW2_a -	HOW3_a		OW3 -	HOW5

Cations pyridinium			
Distances		Angles	
NC1-C(11)	1,307(7)	C(11)-NC1-C(7)	123,6(5)
NC1-C(7)	1,316(7)	NC1-C(7)-C(8)	119,6(6)
C(7)-C(8)	1,357(9)	C(7)-C(8)-C(9)	118,7(6)
C(8)-C(9)	1,370(1)	C(8)-C(9)-C(10)	120,3(5)
C(9)-C(10)	1,370(1)	C(9)-C(10)-C(11)	118,5(6)
C(10)-C(11)	1,374(9)	NC1-C(11)-C(10)	119,3(6)
NC2-C(16)	1,311(6)	C(16)-NC2-C(12)	122,2(5)
NC2-C(12)	1,332(7)	NC2-C(12)-C(13) ⁱⁱⁱ	119,4(6)
C(12) ⁱⁱⁱ -C(13)	1,370(1)	C(12) ⁱⁱⁱ -C(13)-C(14)	118,6(6)
C(13) ⁱⁱⁱ -C(14)	1,356(8)	C(15)-C(14)-C(13)	120,1(6)
C(14)-C(15)	1,350(1)	C(16)-C(15)-C(14) ⁱⁱⁱ	119,9(6)
C(15) ⁱⁱⁱ -C(16)	1,347(8)	NC2-C(16)-C(15) ⁱⁱⁱ	119,8(5)
NC3-C(21)	1,335(7)	C(21)-NC3-C(17)	122,0(5)
NC3-C(17)	1,351(7)	NC3-C(17)-C(18)	118,6(5)
C(17)-C(18)	1,354(8)	C(19)-C(18)-C(17)	119,7(7)
C(18)-C(19)	1,336(7)	C(18)-C(19)-C(20)	121,8(6)
C(19)-C(20)	1,343(7)	C(19)-C(20)-C(21)	118,9(5)
C(20)-C(21)	1,364(7)	NC3-C(21)-C(20)	119,1(5)
NC4 ^{iv} -C(26)	1,331(6)	C(26)-NC4 ^{iv} -C(22)	122,2(5)
NC4-C(22)	1,329(6)	NC4 ^{iv} -C(22)-C(23) ^v	119,9(5)
C(22)-C(23) ^v	1,352(7)	C(22)-C(23)-C(24)	118,8(6)
C(23)-C(24)	1,364(7)	C(23)-C(24)-C(25) ^{vi}	119,9(6)
C(24)-C(25) ^{vi}	1,370(1)	C(26)-C(25)-C(24) ^{vi}	119,5(5)
C(25)-C(26)	1,340(1)	NC4 ^{iv} -C(26)-C(25)	119,7(5)
NC5-C(31)	1,312(8)	C(31)-NC5-C(27) ⁱⁱ	122,6(6)
NC5-C(27) ⁱⁱ	1,326(8)	NC5 ⁱⁱ -C(27)-C(28)	118,7(6)
C(27)-C(28)	1,345(8)	C(27)-C(28)-C(29)	119,4(6)
C(28)-C(29)	1,356(8)	C(30)-C(29)-C(28)	120,2(6)
C(29)-C(30)	1,340(8)	C(29)-C(30)-C(31) ⁱⁱ	119,3(6)
C(30)-C(31) ⁱⁱ	1,350(1)	NC5-C(31)-C(30) ⁱⁱ	119,3(6)

Codes de symétries : i : 1-x, 1-y, 1-z ; ii : 1-x, 1-y, -z ; iii : -x+2, -y+2, -z+1 ; iv : x+1, y+1, z+1 ; v : -x+1, -y+2, -z+1 ; vi : -x, -y+1, -z.

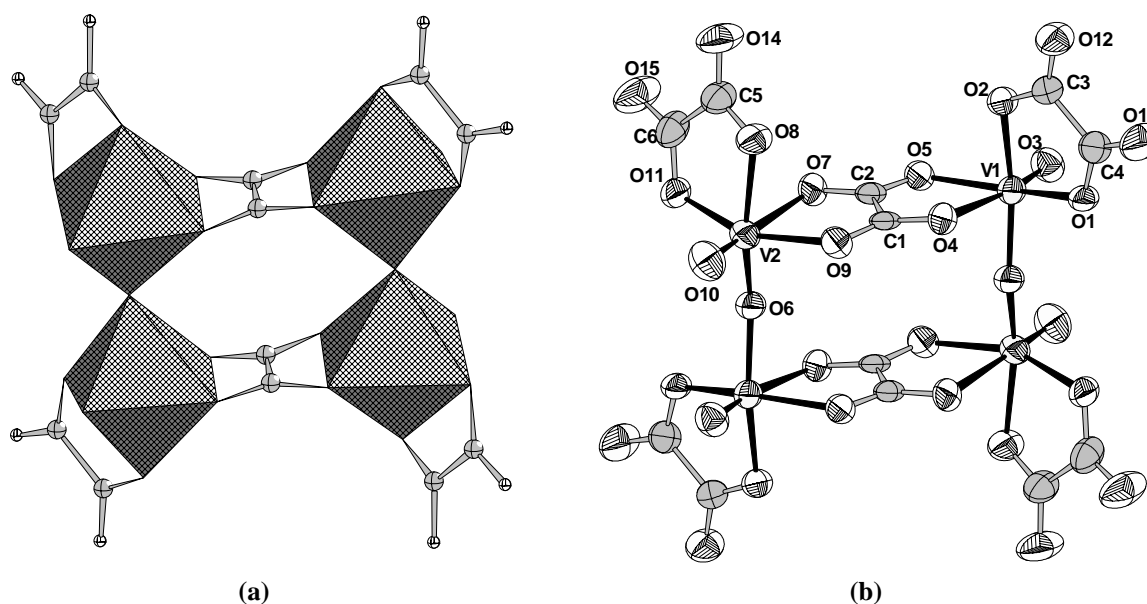
Tableau V : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2(C_5NH_6)_{10}(NO_3)_4 \cdot 4,4H_2O$

D-H	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	A	D-H-A (°)
NC1-HN1	0,880	2,104	2,860	O13	143,53
NC1-HN1	0,880	2,216	2,920	O12	136,77
NC2-HN2	0,880	1,855	2,697	OW1 ⁱ	159,52
NC3-HN3	0,880	2,021	2,839	ON1	154,17
NC3-HN3	0,880	2,362	3,019	ON2	131,69
NC3-HN3	0,880	2,537	3,345	N1	152,90
NC4-HN4	0,880	1,916	2,699	O14 ^v	147,23
NC4-HN4	0,880	2,422	3,081	O15	132,01
NC5-HN5	0,880	2,055	2,908	ON2	162,86
NC5-HN5	0,880	2,269	2,982	ON3	137,97
NC5-HN5	0,880	2,500	3,363	N1	167,19
OW1-HOW1	0,838	2,050	2,863	OW2 ⁱⁱ	163,64
OW1-HOW1	0,838	2,460	3,079	ON4-e ⁱ	131,40
OW1-HOW1	0,838	2,654	3,342	ON6-d ⁱⁱⁱ	140,37
OW1-HOW2	0,857	1,893	2,741	O12 ^{iv}	170,66
OW2-HOW3-a	0,855	1,926	2,747	ON5_a ^v	160,59
OW2-HOW3_b	0,854	2,002	2,832	ON6_b ^v	163,61
OW2-HOW3_b	0,854	2,681	3,383	N2_b ^v	140,37
OW2-HOW4_b	0,854	1,522	2,280	ON4_b ^{vi}	145,83
OW2-HOW4_b	0,854	2,387	2,954	N2_b ^{vi}	124,31
OW3-HOW5	0,862	1,471	2,003	ON5_b	115,84
OW3-HOW6	0,862	2,529	3,123	ON5_a	126,82

Codes de symétries: i : $-x+1, -y+2, -z+1$; ii : $x, y+1, z+1$; iii : $x, y, z+1$; iv : $-x, -y+1, -z+1$; v : $-x+1, -y+1, -z$; vi : $x, y-1, z$; vii : $1-x, 1-y, 1-z$; viii : $1+x, y, z$; ix : $1-x, 1-y, -z$.

Description et discussion de la structure:

L'originalité de cette structure réside surtout en la présence d'un polyanion hybride organique - inorganique $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2$ (figure 3). Cet anion complexe est tétranucléaire, cyclique et centrosymétrique.

**Figure 3**: Représentation du groupement centrosymétrique $[(VO)_2O(C_2O_4)_3]_2$ présentant

(a) : les octaèdres VO_6

(b) : les différentes connexions interatomiques. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence.

Dans cet anion chaque atome de vanadium est situé au centre d'un octaèdre distordu. Il établit une liaison avec un atome d'oxygène terminal, un atome d'oxygène liant, deux atomes d'oxygène d'un ligand oxalate non pontant et de deux atomes d'oxygène d'un autre ligand oxalate pontant.

L'atome de vanadium présent dans ce complexe tétranucléaire est a valence mixte délocalisée V(IV) / V(V). En effet, les calculs des forces de valences des différentes liaisons, effectués au moyen de la formule empirique développée par I.D. Brown [25] aboutissent aux valeurs des charges des cations vanadium V(1) et V(2) comprises entre +4 et +5 et de valeurs 4,3 et 4,7, respectivement. Ces valeurs permettent d'assurer la neutralité électrique du composé. Les octaèdres des atomes de vanadium sont distordus, les distances V-O varient de 1,593(4) à 2,359(4) Å et les angles O-V-O varient de 74,62(1) à 170,28(2). Ces valeurs sont en accord avec celles rencontrées dans la bibliographie [26-29].

Dans les groupements oxalates, les distances C—C et C—O varient respectivement de 1,534(9) Å à 1,540(8) Å et de 1,221(7) Å à 1,296(7) Å. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles relevées pour les mêmes groupements, dans des composés analogues [30-31].

Dans cette structure on signale l'arrangement des cations pyridinium, des anions NIO_3^- et de molécules d'eau en couches parallèles aux plans $(\bar{1}2\bar{1})$ (figure 4). Cette figure montre que les anions complexes cycliques $[(\text{VO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2^{6-}$ permettent à ces couches de se connecter deux à deux en doubles couches, par l'intermédiaire des groupements oxalates pontants. En effet, les deux groupements V_2O_{11} d'un même cycle appartiennent respectivement à deux couches successives et équivalentes par inversion.

Double couches interconnectés par des groupements oxalates pontants.

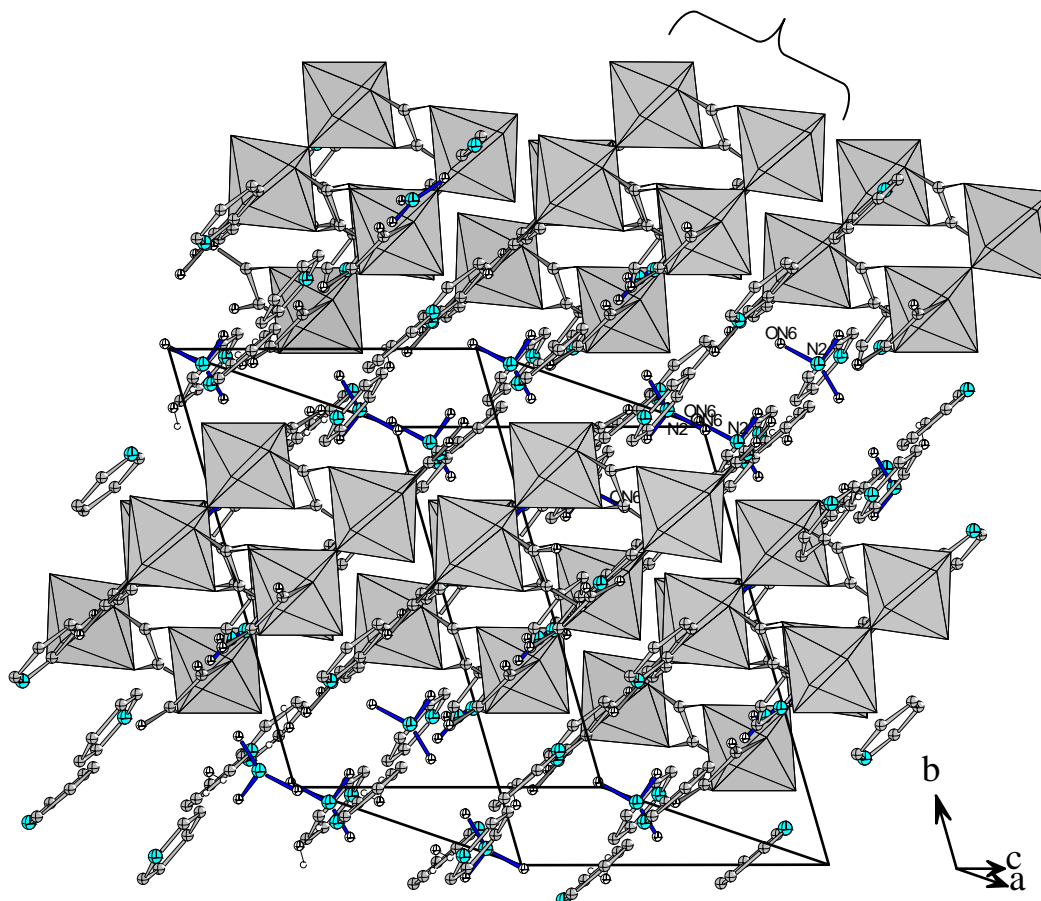
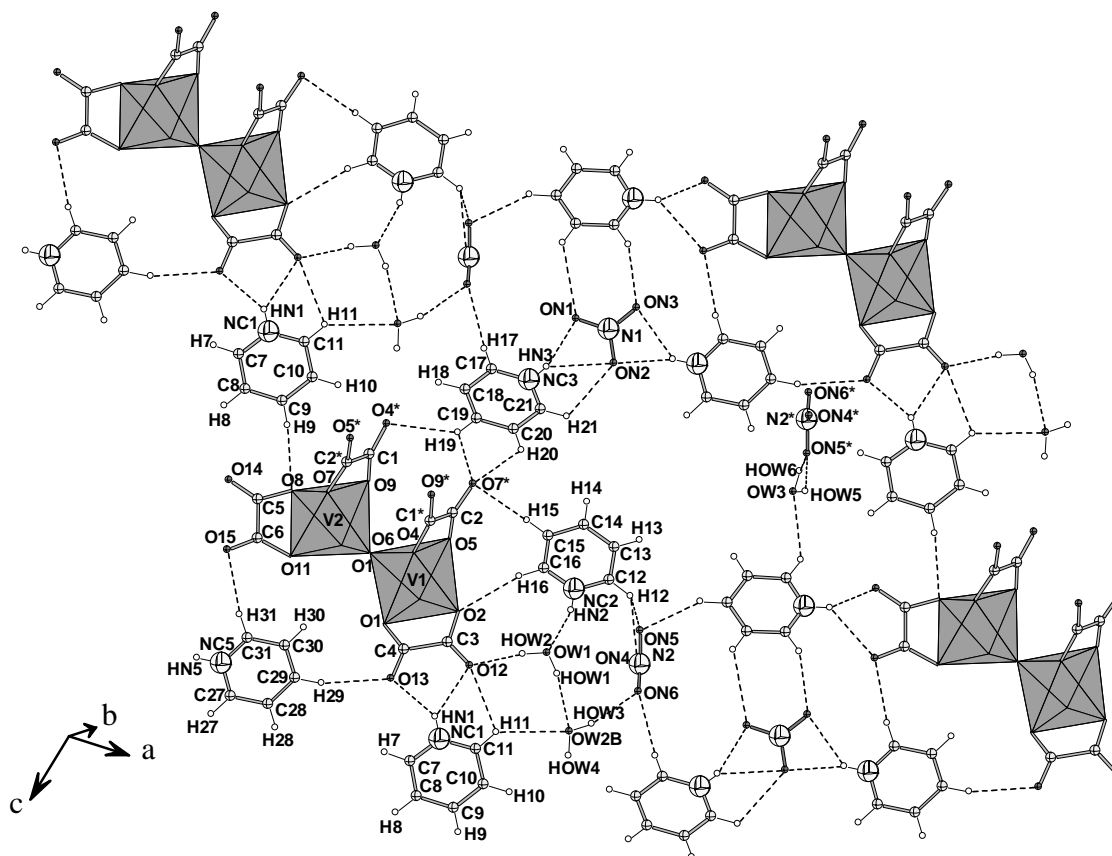


Figure 4 : Vue en perspective montrant l'arrangement en couche de la structure du composé $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Chaque double couche ainsi constituée délimite des cavités interconnectées dont les piliers sont les groupements oxalates pontants alors que les surfaces de bases équivalentes par inversion, sont constituées des cations pyridinium, des groupements oxalates non pontants, des molécules d'eau et des anions NIO_3^- . La figure 5 présente une projection de l'une de ces couches. Elle montre que chacune des cavités repose sur quatre piliers et présente une large ouverture dans chacune des surfaces de bases. En effet, cette ouverture est délimitée par 5 cations pyridinium, 3 groupements oxalates non pontant et un anion NIO_3^- . Dans ces cavités et à proximité des surfaces de bases se situent les anions N_2O_3^- (figures 4 et 5).



*: atome appartenant à la couche centrosymétrique voisine

Figure 5: Vue en perspective montrant l'arrangement atomique dans une couche de la structure du composé $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La disposition des anions N_2O_3^- dans des plans perpendiculaires aux surfaces de bases des cavités permet d'une part à cet anion de contribuer à la cohésion des doubles couches par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (figure 5). D'autre part, son existence dans les cavités peut justifier une éventuelle délocalisation de ce groupement, justifiant ainsi la forte agitation thermique des atomes correspondants.

La figure 5 montre en plus que la cohésion dans une couches est assurée principalement par des liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O assez forte en plus de liaisons hydrogène faibles C-H...O et C-H...N (tableau V). Les longueurs de ces liaisons sont comparables à celles relevées dans la bibliographie et concernant les mêmes groupements [32-33].

Les valeurs des distances et angles de liaisons dans les cations pyridinium sont en accord avec celles rencontrés dans d'autres composés [34]. Elles sont données dans le tableau IV et celles des liaisons hydrogènes au tableau V.

La cohésion entre les doubles couches est assurée uniquement par des liaisons de Vander Walls engageant les électrons Π mobiles des cations pyridinium. Ces derniers sont distants de 3,5 Å

La comparaison de la structure étudiée, avec celles des composés $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VOCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [10] relevés dans la bibliographie montre que les trois composés présentent des cations vanadium complexés par des anions oxalates. Dans chacun des polyanions hybrides les groupements organiques (oxalates) et inorganiques (vanadates) présents alternent. La connexion entre ces groupements est assurée par des liaisons bidendates établies entre octaèdres VO_6 et groupements oxalates. Les distances interatomiques dans ces composés sont également comparables. Malgré cette similitude, les anions complexes dans les trois composés présentent d'importantes différences (figure 6). En effet, cet anion est moléculaire cyclique dans le composé objet de cette publication, moléculaire non cyclique dans la phase $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ [10] et macromoléculaire dans le composé $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VOCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [10]. Ceci est due a la présence dans chacun des composées relevés dans la bibliographie [10] des cations vanadium au centres d'octaèdres non directement liés les uns aux autres et connecté chacun à deux anions oxalates. La forme plane de ce ligand empêche la formation de cycles. Ceci conduit à la formation d'un hétéroanion en forme de courte chaîne en zigzag dans $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ [10] (figure 6 b) alors que la connexion par alternance des octaèdres VO_6 et des groupements oxalates pontants conduit à la formation d'un hétéropolyanion progressant en chaîne hélicoïdale infinie dans $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VOCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [10] (figure 6 c). Par contre, dans le composé objet de cette publication, il y'a deux atomes d'oxygène pontants (V-O-V) qui permettent la formation d'un cycle (figure 6 a).

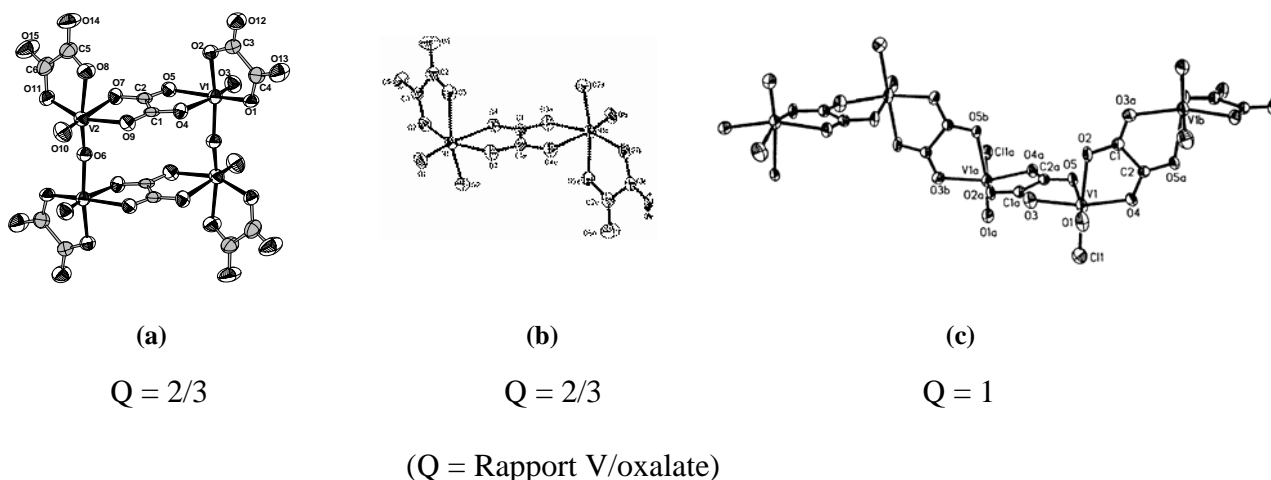


Figure 6 : représentation des polyanions hybrides dans les composés :

- (a) : $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2(\text{C}_5\text{NH}_6)_{10}(\text{NO}_3)_4.4\text{H}_2\text{O}$
 (b) : $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ [10]
 (c) : $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VOCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [10]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : A. K. Cheetham, G. Ferey & T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268–3292.
- [2] : Lu, J. Y., Lawandy M. A., Li, J., Yuen, T. & LiN, C. L. *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 11, 2695–2704.
- [3] : Kitagowa, S., OKubl, T., kowata, S., Kondo, M., Katada, M. & Kibayashi, H, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4790.
- [4] : (a) H. Zhu, Q. Liu, X. Huang, T. Wen, C. Chen & D. Wu, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2678.
 (b) P. C. Mitchell, C. E. Scott, J. P. Bonnelle & J. G. Grimblot, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1985**, 81, 1047.
 (c) M. Rosa-Brussin, D. Moranta, *Appl. Catal.*, **1984**, 11, 85.
 (d) B. Gyurcsik, T. Jakusch & T. Kiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 7, 1053.
 (e) Z. Liu, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1329.
 (f) H. Henk, B. Chris, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3970.
 (g) K. M. Ishaque, Y. Elizabeth, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 212.
- [5] : J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.*, **1988**, 170, 27.
- [6] : (a) A. Bulter, J. V. Walker, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1937.
 (b) K. H. Thompsoh, C. J. Orvig, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 17, 2885.
- [7] : R. E. Oughtred, E. S. Raper et H. M. M. Shearer, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 82-87.
- [8] : R. Cortes, M. K. Urriaga, L. Lezama, M. I. Arriortua et T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 829-832.
- [9] : K. J. Zhou, J. L. Huang et J. X. Lu, *Jiegou Huaxue.*, **1983**, 2, 269-272.
- [10] : J. Salta, C. J. O'Connor, S. C. Li et J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, 250, 303-310.
- [11] : L. M. Zheng, H. W. Schmalle. S. Ferlay et S. Decurtins, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 1435-1438.
- [12] : B. Ferdinand, B. Angelika et M. Udo, *Acta Cryst.*, **2000**, C 56, 921-922.
- [13] : A. Haddad, *Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis.*, **1993**.
- [14] : R. Ksiksi, *Diplôme d'études approfondies, Faculté des Sciences de Tunis.*, **2004**.
- [15] : K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Third Edition, Wiley-Interscience, New York.*, **1978**.
- [16] : S. Namouchi cherni, T. Jouini, *Journal de la société chimique de Tunisie.*, **2004**, 6, 99.
- [17] : Z. J. Zhong, X. Z. You et Q. C. Yang, **1994**, *Polyhedron.*, 13, 1951.
- [18] : F. A. Mautner, M. A. S. Goher et A. E. H. Abdou. **1993**, *Polyhedron.*, 12, 2815.
- [19] : X. Li. L. Yan, H. Wanyan et R. Yang, **1993**, *Polyhedron.*, 13, 2021.
- [20] : S. Du. N. Zhu et X. Wu, **1994**, *Polyhedron.*, 13, 301.
- [21] : Enraf-Nonius. **1989**. *CAD4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius. Delft. The Netherlands.
- [22] : A. C. T. North, D. C. Philips et F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **1968**, A 24, 351-359.
- [23] : G. M. Sheldrik, SHELXS-97. *Program for the solution of crystal structure. University of Göttingen, Germany*, **1997**.
- [24] : G. M. Sheldrik, SHELXL-97. *Program for the refinement of crystal structure. University Göttingen, Germany*, **1997**.
- [25] : I. D. Brown, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 24.
- [26] : International tables of crystallographie, vol A, D, Reidel Publishing company, Dordrecht : Holland/ Boston : U. S. A, **1983**.
- [27] : H. Effenberger, *Acta Cryst.*, **1996**, C48, 2104.
- [28] : R. Ksiksi, M. Graia, A. Driss & T. Jouiuni, *Acta Cryst.*, **2004**, i105- i107.
- [29] : R. Ksiksi, M. Graia, & T. Jouiuni, *Acta Cryst.*, **2005**, i177-i179.
- [30] : L. I. Jianmin, S. Jinzhen, C. Pengcheng & W. Xintao, *Cryst. Res. Technol.* **1995**, 30, 353-358.
- [31] : T. Hokelek, C. Unaleroglu, & Y. Mert, *Anal. Sci.*, **2000**, 16, 11, 1235-1236.
- [32] : S. Namouchi cherni, T. Jouini, *Journal de la société chimique de Tunisie.*, **2004**, 6, 99.
- [33] : J. Y. Lu, J. S. Timothy, M. B. Amy & O. Marilyn, *Polyhedron.*, **2001**, 20, 2445-2449.
- [34] : T. B. Brian. W. P. Clifford & T. P. William, *Acta Cryst.*, **2002**, C 58, 602-603.