

Communication / Preliminary communication

Structure cristalline d'un nouveau dichromate organique : $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Hajer Khadhrani ^a, Ridha Ben Smail ^{a,*}, Ahmed Driss ^a

^aLaboratoire de matériaux et cristallographie, faculté des sciences de Tunis, 2092 El-Manar-II, Tunis, Tunisie

^bInstitut préparatoire aux études d'ingénieur de Monastir, avenue Ibn-El-Jazzar, 5019 Monastir, Tunisie

Reçu le 22 janvier 2006 ; accepté après révision le 10 mai 2006

Disponible sur internet le 12 juin 2006

Résumé

Le composé $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a été préparé sous forme de monocristaux par évaporation lente à température ambiante. La structure cristalline a été résolue et affinée à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal. Elle est formée de colonnes organiques, $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$, parallèles à l'axe c , et de couches ondulées inorganiques $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]_n^{4n-}$, parallèles au plan (001). La cohésion structurale et la stabilité de cet arrangement ionique résultent des interactions coulombiennes et de l'établissement de liaisons hydrogène N–H \cdots O, O(eau)–H \cdots O et O(eau)–H \cdots O(eau). **Pour citer cet article :** H. Khadhrani et al., C. R. Chimie 9 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Crystal structure of a novel organic dichromate: $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. The title compound, $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, has been prepared as single crystals by slow evaporation at room temperature. The crystal structure was solved and refined from single-crystal X-ray diffraction data. It is built up from organic columns, $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$, parallel to the c axis and inorganic wavy layers, $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]_n^{4n-}$, parallel to the (001) plane. The structural cohesion and stability of the ionic arrangement result from coulombian interaction and N–H \cdots O, O(water)–H \cdots O and O(water)–H \cdots O(water) hydrogen bonds. **To cite this article:** H. Khadhrani et al., C. R. Chimie 9 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Dichromate ; N,N,N',N' -tétraméthyléthylènediammonium ; Hybride ; Structure

Keywords: Dichromate; N,N,N',N' -tetramethylethylenediammonium; Hybrid; Structure

1. Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique de l'interaction des molécules organiques porteuses au moins d'un doublet libre avec l'acide chromique, nous avons mis

en évidence précédemment le composé $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, dont la structure a été étudiée par DRX sur monocristal [1]. Dans le but de poursuivre cette étude, nous avons tenté de préparer un dichromate à base du même cation organique, en présence de l'ion oxalate. Cette tentative nous a permis d'isoler et de caractériser par DRX sur monocristal un nouveau dichromate organique à base d'oxalate : $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : ridha_smail@yahoo.fr (R. Ben Smail).

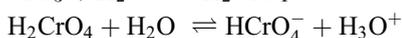
2. Partie expérimentale

2.1. Préparation chimique

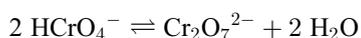
La préparation du complexe $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par addition jusqu'à dissolution complète de 1,8 g d'oxyde de chrome anhydre (Fluka, pureté > 99 %), de 1 ml de N,N,N',N' -tétraméthyléthylènediamine (Merck, pureté > 98 %), puis de 0,71 g d'oxalate d'ammonium monohydraté (Merck, pureté > 99,5 %) dans 20 ml d'eau distillée. À température ambiante, l'évaporation lente de la solution conduit à la formation de cristaux de forme parallélépipédique et de couleur brune au bout d'une semaine.

Le mécanisme réactionnel de formation du composé hybride organique-inorganique $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ peut être schématisé comme suit :

- première étape : dissolution de CrO_3 ;

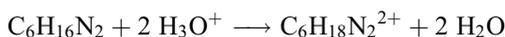


- deuxième étape : condensation des ions HCrO_4^-

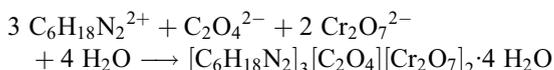


$$K = 10^{-2,2}; \quad 2 < \text{pH} < 6 \quad [2]$$

- troisième étape : protonation de la base



- quatrième étape : formation du complexe



2.2. Étude cristallographique

2.2.1. Collecte des données

Le cristal sélectionné, de taille $0,32 \times 0,22 \times 0,15$ mm, a été fixé sur une porte échantillon, puis monté sur une tête goniométrique, avant d'être placé sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de marque Enraf-Nonius CAD-4, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène, filtrée par un monochromateur en graphite ($\lambda = 0,71069$ Å).

Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés portant sur les données angulaires de 25 réflexions ($10,22 < \theta < 14,93^\circ$) à l'aide du programme CAD4-Express [3,4]. Les intensités ont été mesurées selon les conditions indiquées dans

le Tableau 1. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide du programme XCAD-4 [5]. Une correction empirique par ψ -scan a été effectuée ($T_{\min} = 0,749$ et $T_{\max} = 0,848$). La variation des positions et des intensités des raies de référence, mesurée au cours de la collecte toutes les deux heures, est négligeable (inférieure à 1 %).

2.2.2. Résolution et affinement de la structure

L'analyse des données radiocristallographiques montre que le composé $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ ($n^\circ 14$ dans les tables internationales de cristallographie).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme SHELXS-97 [6]. Cette méthode a permis de localiser les positions des deux atomes de chrome et des deux atomes d'oxygène. Des affinements successifs, suivis de synthèses de séries de Fourier-différence, utilisant le programme SHELXL-97 [7], permettent de positionner le reste des atomes d'oxygène, les atomes de carbone et les atomes d'azote de l'unité asymétrique. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été affinés avec des contraintes sur les distances O–H [0,85(1) Å] et H...H [1,39(2) Å] ainsi que sur leurs coefficients d'agitation thermique [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{O})$].

Tableau 1

Données radiocristallographiques et conditions de la collecte des intensités relatives au composé $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

<i>Données radiocristallographiques</i>	
Masse molaire (g mol^{-1})	946,76
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$ ($n^\circ 14$)
Paramètre de la maille (Å, °)	$a = 8,974(3)$ $b = 11,917(3)$ $c = 19,514(3)$ $\beta = 93,26(2)$
Volume de la maille (Å ³)	2083,4(9)
Nombre de groupement formulaire par maille	2
Masse volumique calculée (Mg m^{-3})	1,509
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,096
Forme du cristal	Parallélépipède
Couleur	Brune
<i>Conditions de la collecte</i>	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage (°)	$0,85 + 0,35 \tan \theta$
Domaine angulaire (°)	$2 < \theta < 26,96$ $h : 0 \rightarrow 11; k : -1 \rightarrow 15;$ $l : -24 \rightarrow 24$
Nombre de réflexions mesurées	5283
Nombre de réflexions indépendantes	4525 [$R(\text{int}) = 0,0146$]
Nombre de réflexions observées	4525 [$I > 2 \sigma(I)$]

Tableau 2

Résultats de l'affinement de la structure du composé $[C_6H_{18}N_2]_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$

Affinement fondé sur F^2	
Facteur de reliabilité non pondéré [$I > 2 \sigma(I)$]	$R = 0,0448$
Facteur de reliabilité pondéré [$I > 2 \sigma(I)$]	$wR = 0,1160$
Facteur de reliabilité non pondéré [toutes les réflexions]	$R = 0,0606$
Facteur de reliabilité pondéré [toutes les réflexions]	$wR = 0,1265$
Schéma de pondération	$w = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (0,0573 P)^2 + 2,5254 P]$ avec $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
Nombre de paramètres variables	249
Densité électronique résiduelle minimale ($e \text{ \AA}^{-3}$)	-0,458
Densité électronique résiduelle maximale ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,982

Tableau 3

Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalent des atomes autres que les atomes d'hydrogène de la structure du composé $[C_6H_{18}N_2]_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

Atomes	$\frac{x}{a}(\sigma)$	$\frac{y}{b}(\sigma)$	$\frac{z}{c}(\sigma)$	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
Cr(1)	0,1302(1)	0,1136(1)	0,8170(1)	0,038(1)
Cr(2)	-0,1624(1)	0,2125(1)	0,8838(1)	0,046(1)
O(1)	0,0318(3)	0,1876(3)	0,8789(1)	0,077(1)
O(2)	-0,1744(3)	0,3197(2)	0,9337(2)	0,073(1)
O(3)	-0,2350(4)	0,2439(3)	0,8097(2)	0,093(1)
O(4)	0,1585(3)	0,1969(3)	0,7540(2)	0,079(1)
O(5)	0,2873(3)	0,0780(3)	0,8540(2)	0,083(1)
O(6)	0,0403(4)	0,0068(2)	0,7901(2)	0,081(1)
O(7)	-0,2349(5)	0,1066(3)	0,9189(3)	0,118(2)
O(8)	0,6297(2)	-0,0057(2)	0,4360(1)	0,037(1)
O(9)	0,6369(2)	0,0930(2)	0,5332(1)	0,039(1)
OW1	0,9759(5)	0,4472(3)	0,5821(3)	0,108(1)
OW2	0,9539(4)	0,2316(3)	0,6379(2)	0,074(1)
N(1)	0,5528(2)	0,0425(2)	0,6849(1)	0,035(1)
N(2)	0,4950(3)	0,2670(2)	0,5959(1)	0,039(1)
N(3)	1,0932(2)	-0,0995(2)	0,5658(1)	0,040(1)
C(1)	0,5767(2)	0,0253(2)	0,4915(1)	0,028(1)
C(2)	0,7169(3)	0,0271(3)	0,6938(2)	0,051(1)
C(3)	0,4728(4)	-0,0451(3)	0,7235(2)	0,059(1)
C(4)	0,5033(3)	0,1569(3)	0,7072(2)	0,042(1)
C(5)	0,5631(3)	0,2534(3)	0,6676(2)	0,042(1)
C(6)	0,5736(4)	0,3598(3)	0,5608(2)	0,056(1)
C(7)	0,3304(4)	0,2875(3)	0,5941(2)	0,052(1)
C(8)	1,0834(4)	-0,2133(3)	0,5349(2)	0,057(1)
C(9)	1,0742(4)	-0,1055(3)	0,6411(2)	0,058(1)
C(10)	0,9829(3)	-0,0158(3)	0,5359(2)	0,049(1)

Les positions et les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été affinés contraints aux cations organiques [$C-H_{(CH_3)} = 0,96 \text{ \AA}$, $C-H_{(CH_2)} = 0,97 \text{ \AA}$ et $N-H = 0,91 \text{ \AA}$], auxquels ils sont liés [$U_{iso}(H_{(CH_3)}) = 1,5 U_{eq}(C)$, $U_{iso}(H_{(CH_2)}) = 1,2 U_{eq}(C,N)$ et $U_{iso}(H(N)) = 1,2 U_{eq}(N)$]. Après le dernier cycle d'affinement, la série de Fourier-différence ne révèle aucun pic significatif ($(\Delta\rho)_{max} = 0,98 \text{ e \AA}^{-3}$ et $(\Delta\rho)_{min} = -0,46 \text{ e \AA}^{-3}$).

Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le Tableau 2. Les coordonnées atomiques réduites finales et les facteurs d'agitation thermiques équivalents (iso-

Tableau 4

Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène de la structure du composé $[C_6H_{18}N_2]_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$

Atomes	$\frac{x}{a}(\sigma)$	$\frac{y}{b}(\sigma)$	$\frac{z}{c}(\sigma)$	$U_{iso}*(\text{\AA}^2)$
H1	0,5258	0,0346	0,6395	0,042
H2	0,5107	0,2023	0,5727	0,046
H3	0,7425	-0,0475	0,6800	0,077
H4	0,7486	0,0381	0,7412	0,077
H5	0,7658	0,0807	0,6660	0,077
H6	0,3672	-0,0323	0,7181	0,088
H7	0,5042	-0,0412	0,7713	0,088
H8	0,4956	-0,1179	0,7059	0,088
H9	0,3951	0,1596	0,7031	0,051
H10	0,5338	0,1667	0,7553	0,051
H11	0,6699	0,2437	0,6651	0,051
H12	0,5470	0,3221	0,6928	0,051
H13	0,5560	0,4296	0,5836	0,084
H14	0,5364	0,3646	0,5138	0,084
H15	0,6789	0,3447	0,5626	0,084
H16	0,2811	0,2225	0,6110	0,078
H17	0,2943	0,3021	0,5477	0,078
H18	0,3103	0,3510	0,6223	0,078
H19	1,1863	-0,0724	0,5597	0,048
H20	1,1523	-0,2625	0,5594	0,085
H21	1,1080	-0,2093	0,4877	0,085
H22	0,9838	-0,2417	0,5374	0,085
H23	1,1490	-0,1541	0,6621	0,086
H24	0,9769	-0,1346	0,6491	0,086
H25	1,0844	-0,0318	0,6606	0,086
H26	0,8832	-0,0473	0,5357	0,073
H27	0,9851	0,0510	0,5644	0,073
H28	0,919(8)	0,488(6)	0,605(4)	0,163
H29	1,053(5)	0,488(6)	0,589(4)	0,163
H30	0,961(7)	0,300(1)	0,627(3)	0,112
H31	1,010(5)	0,222(5)	0,674(2)	0,112

tropes pour les atomes d'hydrogène) sont rapportés dans les Tableaux 3 et 4.

3. Description et discussion de la structure

Les principales distances interatomiques et angles de liaisons de la structure de l'hybride organique-inorganique $[C_6H_{18}N_2]_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$ sont regroupés dans le Tableau 5.

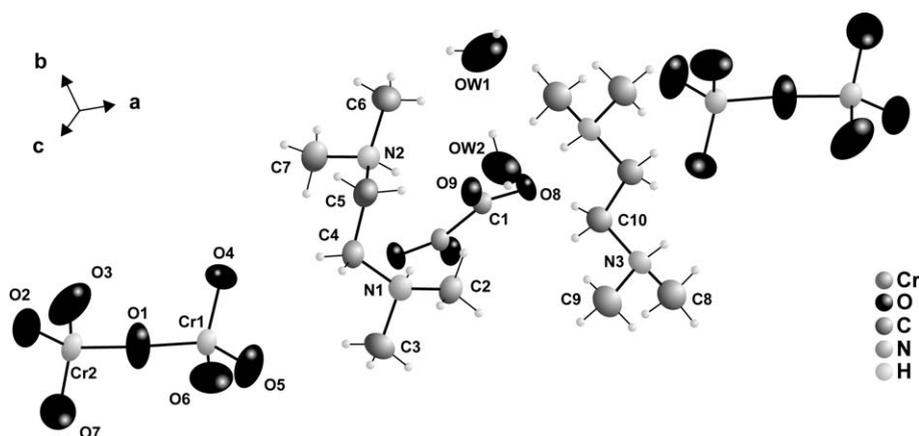


Fig. 1. Vue en perspective de la structure de $[(C_6H_{18}N_2)_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique représentent 50 % de probabilité d'existence.

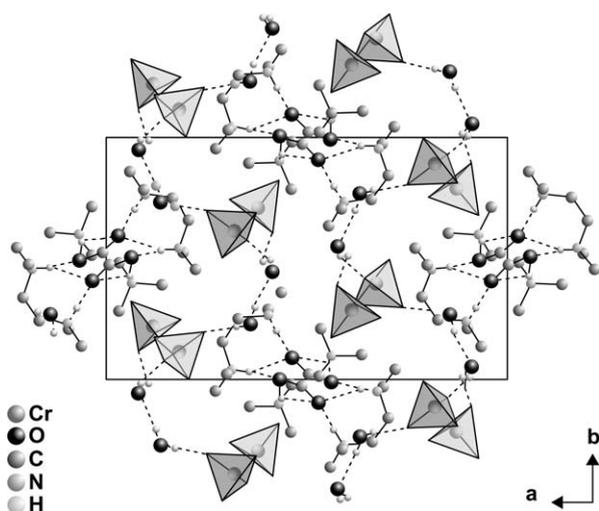


Fig. 2. Projection selon la direction $[100]$ de la structure de $[(C_6H_{18}N_2)_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$, montrant les liaisons hydrogène (traits interrompus).

La structure moléculaire de ce composé est formée de deux groupements dichromates, d'un groupement oxalate, de trois cations organiques et de quatre molécules d'eau (Fig. 1). Cette structure est centrosymétrique. Tous les atomes occupent des positions générales (4e) et possèdent de faibles facteurs d'agitation, comparables à l'exception de ceux des atomes O7 et OW1, qui sont relativement élevés ($> 0,1 \text{ \AA}^2$).

L'association de ces unités à travers des liaisons hydrogène et des interactions coulombiennes conduit à une structure tridimensionnelle complexe. Cette dernière peut schématiquement être décrite comme résultant d'un empilement de colonnes organiques $[(C_6H_{18}N_2)_3 \cdot C_2O_4]_n^{4n+}$ et de couches inorganiques ondulées $[(Cr_2O_7)_2 \cdot 4 H_2O]_n^{4n-}$ (Fig. 3).

Tableau 5

Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$) dans la structure du composé $[(C_6H_{18}N_2)_3[C_2O_4][Cr_2O_7]_2 \cdot 4 H_2O$

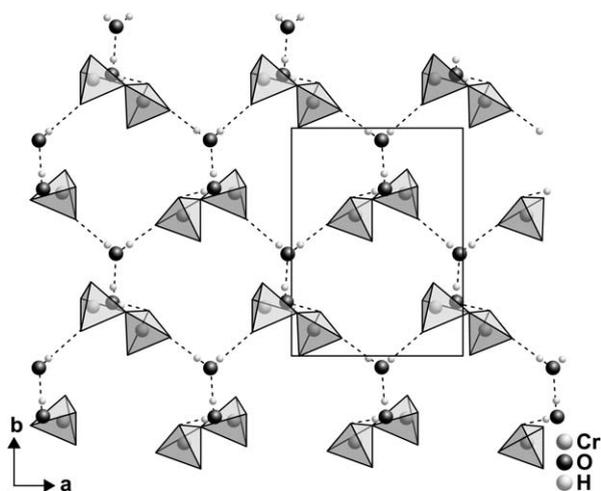
Tétraèdres CrO_4			
Cr(1)–O(6) :	1,580(3)	O(6)–Cr(1)–O(5) :	110,8(2)
Cr(1)–O(5) :	1,604(3)	O(6)–Cr(1)–O(4) :	110,1(2)
Cr(1)–O(4) :	1,611(3)	O(5)–Cr(1)–O(4) :	109,5(2)
Cr(1)–O(1) :	1,770(3)	O(6)–Cr(1)–O(1) :	111,3(2)
Cr(2)–O(7) :	1,593(3)	O(5)–Cr(1)–O(1) :	106,5(1)
Cr(2)–O(3) :	1,596(3)	O(4)–Cr(1)–O(1) :	108,6(2)
Cr(2)–O(2) :	1,613(3)	O(7)–Cr(2)–O(3) :	114,8(2)
Cr(2)–O(1) :	1,775(3)	O(7)–Cr(2)–O(2) :	108,9(2)
		O(3)–Cr(2)–O(2) :	108,8(2)
		O(7)–Cr(2)–O(1) :	108,5(2)
		O(3)–Cr(2)–O(1) :	110,0(2)
		O(2)–Cr(2)–O(1) :	105,3(1)
		Cr(1)–O(1)–Cr(2) :	130,5(2)
Groupement oxalate			
O(8)–C(1) :	1,264(3)	O(9)–C(1)–O(8) :	125,3(2)
O(9)–C(1) :	1,247(3)	O(9)–C(1)–C(1) ⁱ :	117,9(3)
		O(8)–C(1)–C(1) ⁱ :	116,8(3)
Molécules d'eau			
OW1–H(28) :	0,85(1)	H(28)–OW1–H(29) :	95(7)
OW1–H(29) :	0,85(1)	H(30)–OW2–H(31) :	107(6)
OW2–H(30) :	0,85(1)		
OW2–H(31) :	0,85(1)		
Cations organiques			
N(1)–C(2) :	1,484(4)	O(9)–C(1)–O(8) :	125,3(2)
N(1)–C(3) :	1,494(4)	O(9)–C(1)–C(1) ⁱ :	117,9(3)
N(1)–C(4) :	1,505(4)	O(8)–C(1)–C(1) ⁱ :	116,8(3)
N(2)–C(7) :	1,495(4)	C(2)–N(1)–C(3) :	110,9(3)
N(2)–C(6) :	1,499(4)	C(2)–N(1)–C(4) :	112,7(2)
N(2)–C(5) :	1,502(4)	C(3)–N(1)–C(4) :	109,2(2)
C(4)–C(5) :	1,502(4)	C(7)–N(2)–C(6) :	111,0(3)
N(3)–C(8) :	1,485(4)	C(7)–N(2)–C(5) :	112,9(2)
N(3)–C(9) :	1,490(4)	C(6)–N(2)–C(5) :	109,1(2)
N(3)–C(10) :	1,500(4)	C(4)–C(5)–N(2) :	115,1(2)
C(10)–C(10) ⁱⁱ :	1,498(6)	C(10) ⁱⁱ –C(10)–N(3) :	111,4(3)

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

Tableau 6

Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène de la structure du composé $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

D–H...A	$d(\text{D–H})$ (Å)	$d(\text{H...A})$ (Å)	$d(\text{D...A})$ (Å)	(D–H–A) (°)
N(1)–H(1)···O(8) ⁱ	0,91	2,00	2,829(3)	150,6
N(1)–H(1)···O(9)	0,91	2,45	3,154(3)	134,0
N(2)–H(2)···O(9)	0,91	1,91	2,755(3)	152,7
N(3)–H(19)···O(8) ⁱⁱ	0,91	1,89	2,787(3)	166,8
N(3)–H(19)···O(9) ⁱⁱ	0,91	2,49	3,185(3)	133,5
OW1–H(28)···O(7) ⁱⁱⁱ	0,85(1)	2,21(6)	2,877(6)	136(7)
OW2–H(30)···OW1	0,85(1)	1,97(2)	2,802(5)	168(6)
OW2–H(31)···O(4) ^{iv}	0,85(1)	2,02(1)	2,865(5)	175(6)

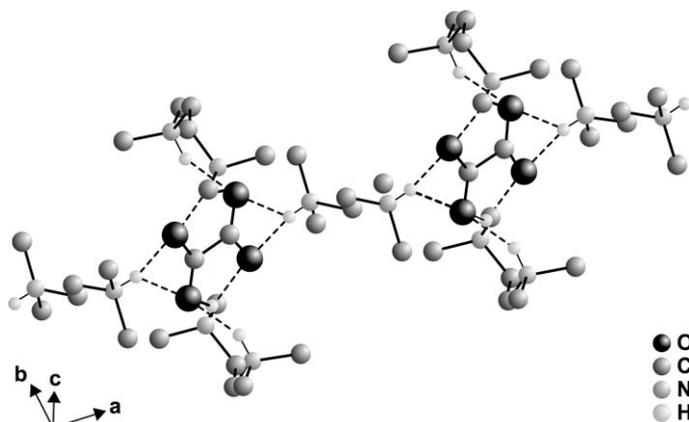
Codes de symétrie : (i) : $-x+1, -y, -z+1$; (ii) : $-x+2, -y, -z+1$; (iii) : $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (iv) : $x+1, y, z$.Fig. 3. Projection selon la direction [001] d'une couche ondulée $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]_n^{4n-}$, de la structure de $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Les colonnes $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$ résultent de la connexion des cations organiques $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]^{2+}$ aux groupes oxalates à travers des liaisons hydrogène de type N–H...O (Tableau 6). Elles se développent suivant la

direction [100] (Fig. 3). Les couches ondulées $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]_n^{4n-}$ résultent de l'association des groupes $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aux molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type OW–H...OW et OW–H...O (Fig. 4 et Tableau 5). Ses plans moyens sont perpendiculaires à la direction [001] (Fig. 2). Sur la Fig. 2, nous voyons que les colonnes $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$ sont situées dans l'espace entre les couches ondulées $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]_n^{4n-}$. Ces colonnes et couches sont liées entre elles par des interactions coulombiennes.

Les trois types de liaisons hydrogène décrits précédemment sont de faible énergie [8,9] et assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

L'oxygène pontant du groupement Cr_2O_7 est O1. Les liaisons Cr–O impliquant cet oxygène sont plus longues que celles chrome–oxygène terminal (Cr–Ot). Les longueurs moyennes Cr–Op et Cr–Ot sont respectivement 1,772(3) Å et 1,559(3) Å. En sus de cette distorsion des liaisons Cr–O, une distorsion angulaire O–Cr–O est observée. Ces angles présentent une grande dispersion par rapport à l'angle d'un tétraèdre régulier ($109,47^\circ$), puisque l'intervalle est compris entre $105,3(1)$ et $114,8(2)^\circ$ (Tableau 5). Ces valeurs sont très voi-

Fig. 4. Vue en perspective d'une colonne $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$ de la structure de $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

sines de celles rencontrées dans d'autres dichromates à cations organiques [1,10–19].

Dans les cations organiques *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediammonium, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$, les distances C–C et C–N sont en bon accord avec celles rencontrées dans des composés analogues [1,20–22].

La comparaison de la structure étudiée avec celle de $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$ montre que, malgré la similitude des distances interatomiques dans les cations organiques $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]^{2+}$, dans les groupements dichromate Cr_2O_7 et dans les molécules d'eau dans ces deux composés, ils présentent deux arrangements atomiques différents. En effet, les groupements Cr_2O_7 dans ce travail sont ordonnés et forment avec les molécules d'eau des couches ondulées $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n^{4n-}$ alors que dans l'autre sont partiellement désordonnés et forment avec les molécules d'eau des chaînes infinies $[\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}]_n^{2n-}$. On note encore que les cations $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]^{2+}$ sont discrets dans $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$, alors que dans le cas du présent composé ils sont interconnectés à travers les ions oxalates, en formant des colonnes organiques $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3\cdot\text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$.

La structure du composé étudié présente des aspects communs avec celle de $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2][\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ [8]. Les deux groupements oxalate dans les deux structures sont centrosymétriques et servent de ponts entre les cations organiques, conduisant à des colonnes $[(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)_3\cdot\text{C}_2\text{O}_4]_n^{4n+}$ dans le présent travail et des couches $[(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2)\text{C}_2\text{O}_4]_n^{2n+}$.

Supplementary material

The supplementary material has been sent to the Cambridge Crystallography Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (CCDC 295969).

Références

- [1] H. Khadhrani, R. Ben Smail, A. Driss, T. Jouini, *Acta Crystallogr.* E62 (2006) m146.
- [2] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes, Savoirs actuels, InterÉditions/CNRS Éditions, Paris, 1994, p. 39.*
- [3] J. Macíček, A. Yordanov, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 73.
- [4] A.J.M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 92.
- [5] K. Harms, S. Wocadlo, XCAD4, université de Marburg, Marburg, Allemagne, 1995.
- [6] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A46 (1990) 467.
- [7] G.M. Sheldrick, SHELXL97, université de Göttingen, Allemagne, 1997.
- [8] I.D. Brown, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 24.
- [9] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr.* B42 (1986) 613.
- [10] J. Pecaut, R. Masse, *Acta Crystallogr.* B49 (1993) 277.
- [11] M. Jannin, R. Puget, C. De Brauer, R. Perret, *Acta Crystallogr.* C49 (1993) 749.
- [12] N. Fossé, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, L. Brohan, *J. Solid-State Chem.* 139 (1998) 310.
- [13] N. Fossé, L. Brohan, *J. Solid-State Chem.* 145 (1999) 655.
- [14] N. Fossé, O. Joubert, M. Ganne, L. Brohan, *Solid-State Sci.* 3 (2001) 121.
- [15] T.V. Sundar, V. Parthasarathi, S. Thamotharan, K.G. Sekar, *Acta Crystallogr.* E59 (2003) m327.
- [16] B.R. Srinivasan, A.R. Naik, C. Nather, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* E60 (2004) m1384.
- [17] Z.-M. Jin, H.-M. Zhannng, H.-B. Wang, M.-L. Hu, L. Shen, *Acta Crystallogr.* C60 (2004) m572.
- [18] Z.-M. Jin, X.-J. Ma, H.-M. Zhannng, B. Tu, M.-L. Hu, *Acta Crystallogr.* E62 (2006) m106.
- [19] R. Ben Smail, H. Chebbi, A. Driss, *Communication privée, 13^e Journées nationales de chimie, Tunisie, 2004.*
- [20] A. Gharbi, M. Charfi, A. Jouini, *Acta Crystallogr.* C52 (1996) 2246.
- [21] H. Thabet, A. Jouini, S. El Hassane, *Acta Crystallogr.* C53 (1997) 318.
- [22] L. Baoueb, A. Jouini, *J. Solid-State Chem.* 141 (1998) 343.