UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de polymères de coordination à base du ligand oxalato(2-)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 27 mai 2024 par

POUAMO Silas Ledoux
Matricule : **08T0502**
Master en Chimie Inorganique (UY I)

En vue de l'obtention du **DOCTORAT/Ph.D** en Chimie
Spécialité : Chimie Inorganique
Option : Chimie de Coordination

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE UYI

Devant le jury composé de :

Président	:	**LAMINSI Samuel, Professeur, Université de Yaoundé I**
Rapporteur	:	**NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I**
Membres	:	**NDIFON Peter TEKE, Professeur, Université de Yaoundé I**
		NFOR Emmanuel NKWANG, Professeur, Université de Buéa
		NEBAH NDOSIRI Briget, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Année 2024

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de polymères de coordination à base du ligand oxalato(2-)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 27 mai 2024 par

POUAMO Silas Ledoux
Matricule : **08T0502**
Master en Chimie Inorganique (UY I)

En vue de l'obtention du **DOCTORAT/Ph.D** en Chimie
Spécialité : Chimie Inorganique
Option : Chimie de Coordination

Devant le jury composé de :

Président	:	**LAMINSI Samuel, Professeur, Université de Yaoundé I**
Rapporteur	:	**NENWA Justin, Professeur, Université de Yaoundé I**
Membres	:	**NDIFON Peter TEKE, Professeur, Université de Yaoundé I**
		NFOR Emmanuel NKWANG, Professeur, Université de Buéa
		NEBAH NDOSIRI Briget, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Année 2024

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

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

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

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

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **POUAMO Silas Ledoux**, Matricule **08T0502**, soutenance autorisée par la correspondance **N° 07842-2024/UYI/CRFD/STG/24** du 26 mars 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 27 mai 2024 ont été réellement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

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

02 JUIL 2024

Yaoundé.....

Président du Jury

Pr. LAMINSI Samuel

Examinateurs

Pr. NDJEON Peter TEKE

Pr. NEBAH NDOSIRI Briget

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I **Faculté des Sciences** Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I **Faculty of Science** Division of Programming and Follow-up of Academic Affaires
LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS		**LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF**

ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024
(Par Département et par Grade)
DATE D'ACTUALISATION 04 Juin 2024

ADMINISTRATION

DOYEN : TCHOUANKEU Jean- Claude, *Professeur*
VICE-DOYEN / DPSAA: ATCHADE Alex de Théodore, *Professeur*
VICE-DOYEN / DSSE : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*
VICE-DOYEN / DRC : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*
Chef Division Administrative et Financière : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*
Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (43)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	*Chef de Département*
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10.	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
11.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
12.	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	*Chef DAF / FS*
13.	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
14.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
15.	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
16.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
17.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	*VD/FS/Univ Ebwa*
18.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
19.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
20.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
21.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
22.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste

23.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	*Doyen FS / UDs*
24.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
25.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
26.	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
27.	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
28.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

29.	AKINDEH MBUH NJI	Chargé de Cours	En poste
30.	BEBEE Fadimatou	Chargée de Cours	En poste
31.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargé de Cours	En poste
32.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
33.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
34.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
35.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargé de Cours	En poste
36.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
37.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste

38.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Assistant	En Poste
39.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste
40.	EYENGA Eliane Flore	Assistant	En Poste
41.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Assistant	En Poste
42.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistant	En Poste
43.	WOGUIA Alice Louise	Assistant	En Poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (49)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	*DAARS/FS*
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFIET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	*CD et Vice Doyen/FMSB/UYI*
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	*Chef de Département(a.i)*
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	*Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE*
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	*Vice Doyen/ Uté Ebwa*
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste

16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épse MEGAPTCHE	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFACK Florence	Maître de Conférences	En poste
28.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste

31.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargé de Cours	En poste
32.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
33.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
34.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
35.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargé de Cours	En poste
36.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
37.	KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
38.	LEME BANOCK Lucie	Chargé de Cours	En poste
39.	MAPON NSANGOU Indou	Chargé de Cours	En poste
40.	METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMO	Chargé de Cours	En poste
41.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
42.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	*Chef Div. Uté Bamenda*
43.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
44.	TADU Zephyrin	Chargé de Cours	En poste
45.	YEDE	Chargé de Cours	En poste
46.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste

47.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste
48.	NDENGUE Jean De Matha	Assistant	En poste
49.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (32)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	*Chef de Département*
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste

3.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
4.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	BIYE Elvire Hortense	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	*DAAC /UDla*
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	*CT / MINRESI*
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste

17.	DJEUANI Astride Carole	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargé de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargé de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargé de Cours	*En détachement/UNESCO MALI*
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHO Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargé de Cours	En poste
31.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Assistant	En poste
32.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (27)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	*Ministre Chargé de Mission PR*
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	*CT MINRESI*
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	*Vice Chancelor/UB*

6.	NJIOMOU C. épse DJANGANG	Professeur	En poste
7.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

8.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
9.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
11.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
12.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
13.	MBEY Jean Aime	Maître de Conférences	En poste
14.	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	*Chef de Département*
15.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	*Sénatrice/SENAT*
16.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
17.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
18.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
19.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	*Chef Service/ ENS Bertoua*
20.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
21.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

22.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
23.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
24.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
25.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
26.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
27.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Assistant	En Poste

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (34)			
1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	*Vice-Doyen / DPSAA*
2.	DONGO Etienne	Professeur	*Vice-Doyen/FSE/UYI*
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	*Chef de Département UDS*
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	*Recteur UBertoua/ Chef de Département*
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	TCHOUANKEU Jean-Claude	Professeur	*Doyen /FS/ UYI*

8.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
9.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
10	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
11	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
12	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
13	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
14	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste

15	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	*Chef de Cellule MINRESI*
16	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	*C.E.A/ MINESUP*
17	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	*Dir ENS/Uté Bertoua*
18	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
19	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
20	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
21	OUAHOUO WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
22	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

23	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
24	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
25	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
26	NGOMO Orléans	Chargée de Cours	En poste
27	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
28	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
29	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
30	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
31	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
32	TSAMO TONTSA Armelle	Chargé de Cours	En poste
33	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

34	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)			
	BODO Bertrand	Professeur	*Chef de Département*

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	*Chef de Division des SI/ MINESUP*
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	*Inspecteur Général Académique/ MINESUP*

3.	NDOUNDAM Réné	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

5.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	*Chef de Cellule MINFOPRA*

6.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	*Chef de Département*
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargé de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
11.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
12.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
13.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
14.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
15.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
16.	NZEKON NZEKO'O ARMEL JACQUES	Chargé de Cours	En poste
17.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	*Directeur Adjoint ENSET Ebolowa*
18.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

19.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
20.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S . Oswald	Assistant	*Directeur CUTI*
22.	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (33)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	*Chef de Département*

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	*Chef de Division/ENSPY*
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	*Chef de Département de modélisation et applications industrielles/ENSPY*
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	*VDRC/FS/UYI*
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	*Directeur/AIMS Rwanda*
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	*Chef Cellule MINEPAT*
11	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12	BITYE MVONDO Esther Claudine	Chargé de Cours	En poste
13	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
18	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste

19	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
20	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	*Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa*
21	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
22	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
23	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
24	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
25	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	*En stage*
26	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
27	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
28	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

29	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
30	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
31	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
32	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
33	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9- DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	*Chef de Département*
2.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	*VICE-DOYEN / DSSE*
3.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

4.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
5.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
6.	BOYOMO ONANA	Maître de Conférences	En poste
7.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Maître de Conférences	En poste
8.	RIWOM Sara Honorine	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	*Chef de Service de la Scolarité*

11	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
12	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
13	MEYIN A EBONG Solange	Chargé de Cours	En poste
14	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargé de Cours	En poste
15	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
16	NKOUE TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
17	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargé de Cours	En poste

18	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargé de Cours	En poste
19	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

20	EZO'O MENGO Fabrice Télésfor	Assistant	En poste
21	EHETH Jean Samuel	Assistant	En poste
22	MAYI Marie Paule Audrey	Assistant	En poste
23	NGOUENAM Romial Joël	Assistant	En poste
24	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Assistant	En poste

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE(PHY) (42)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	*DG/HYDRO Mekin*
3.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOUDA Henri Paul	Professeur	*Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré*
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOUDA Jean sire	Professeur	En poste
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	*Chef de Département*
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	*Chef de centre/IRGM/MINRESI*
14.	SIMO Elie	Professeur	En poste
15.	TABOD Charles TABOD	Professeur	*Doyen FSUniv/Bda*
16.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
17.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
18.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste

19.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	*Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY*
20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
21.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	*Chef Cell/ MINADER*
22.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
23.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
24.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
25.	MVOGO ALAIN	Maître de	En poste

		Conférences	
26.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
27.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste
28.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste
29.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	*Directeur/ENS/UYI*
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	*En stage depuis février 2023*
31.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
32.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
33.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
34.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
35.	EDONGUE HERVAIS	Chargé de Cours	En poste
36.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
37.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
38.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
39.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	*Directeur Unité de production des réactifs/IMPM*
40.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (43)

1.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
2.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
3.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
4.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	*Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)*
5.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	*Chef de Div. /Uté Bertoua*
6.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
7.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
8.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
9.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	*CT/MINIMDT*
10.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
11.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	*CEA/MINRESI*
12.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
13.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste

14.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	*Chef. Cell /MINRESI*
15.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
16.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
17.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	*DG/ART*

18.	BITOM Dieudonné-Lucien	Professeur	*Doyen / FASA /Uds*
19.	EKOMANE Emile	Professeur	*Chef Div./Uté Ebolowa*
20.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
21.	NDAM NGOUPAYOU Jules-Remy	Professeur	En poste
22.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	*Chef de Département*
23.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
24.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
25.	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
26.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	*Chef de Département/Uté. Eb.*
27.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	*Chef Div. /MINTP*

28.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
29.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
30.	ESSONO Jean	Chargé de Cours	En poste
31.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
32.	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	*Chef Serv./Uté Maroua*
33.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
34.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
35.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
36.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
37.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
38.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
39.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
40.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

41.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
42.	NGO'O ZE ARNAUD	Assistant	En poste
43.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Assistante	En poste

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS					
DÉPARTEMENT	**Professeurs**	**Maîtres de Conférences**	**Chargés de Cours**	**Assistants**	**Total**
BCH	8 (01)	20 (12)	9 (04)	6 (05)	**43 (22)**
BPA	11 (01)	19 (09)	16 (05)	3 (02)	**49 (17)**
BPV	6 (01)	10 (02)	14 (08)	2 (00)	**32 (11)**
CI	7 (01)	14 (04)	5 (01)	1 (00)	**27 (06)**
CO	7 (01)	15 (05)	11 (05)	1 (00)	**34 (11)**
ER	1 (00)		/	/	**1 (0)**
IN	2 (00)	2 (00)	14 (01)	4 (00)	**22 (01)**
MAT	1 (00)	8 (00)	19 (02)	5 (01)	**33 (03)**
MIB	3 (01)	7 (03)	9 (05)	5 (02)	**24 (11)**
PHY	18 (01)	12 (04)	11 (01)	1 (00)	**42 (06)**
ST	10 (00)	17 (03)	13 (03)	3 (01)	**43 (07)**
Total	**74 (07)**	**124 (42)**	**121 (35)**	**31 (11)**	**350 (95)**

Soit un total de **350 (95)** dont :

- Professeurs **74 (07)**
- Maîtres de Conférences **124 (42)**
- Chargés de Cours **121 (35)**
- Assistants **31 (11)**

( ) = Nombre de Femmes **95**

DÉDICACE

Dédicace

Je dédie très affectueusement ce travail à ma tante :

NDEMO Marie Noëlle,

Pour tous les sacrifices qu'elle a consentis à mon égard pour faire de moi l'homme que je suis devenu aujourd'hui.

REMERCIEMENTS

Remerciements

Quel plaisir de pouvoir enfin exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et encadré au cours de ces cinq années de thèse !

Un merci chaleureux à l'endroit du Chef de Département de Chimie Inorganique, le Professeur Ndi Julius Nsami, ainsi que tous les enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique, pour leurs enseignements et leurs encadrements reçus durant toutes mes années d'étude au sein de l'Université de Yaoundé I.

Je tiens à remercier le Professeur Justin Nenwa qui m'a accueilli depuis mon travail de Master en 2016 au sein de l'équipe de recherche "Chimie de Coordination" du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I. Il m'a proposé ce sujet de recherche ambitieux et stimulant. Cela a été un grand plaisir de faire une rencontre aussi enrichissante pour ma formation tant scientifique, morale et qu'éthique. Merci pour l'ensemble de vos qualités intellectuelles et humaines dont vous m'avez fait profiter. Avec patience et abnégation, vous avez guidé mes pas dans cette aventure de jeune chercheur et vous avez cultivé en moi le goût de la démarche itérative dans la conduite des travaux de recherche. De même, votre obstination et votre amour pour un travail bien fait m'ont permis de donner le meilleur de moi-même pendant ces années de thèse.

Je remercie de tout cœur les membres de jury d'avoir accepté de sacrifier leur précieux temps pour examiner et prendre part à la soutenance de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement nos partenaires étrangers, en particulier :

*- Le Professeur Boniface Fokwa de l'Université de la Californie-Riverside (États-Unis), pour les caractérisations structurales et physicochimiques des composés **1** et **2** ;*

*- Le Docteur Roman Tiberiu de l'Université Alexandru Ioan Cuza (Roumanie) pour la résolution des structures cristallines des matériaux **3** et **4**.*

Je tiens également à remercier nos collaborateurs locaux, le Professeur Emmanuel Ngameni, responsable du Laboratoire de Chimie Physique Théorique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique pour la réalisation des spectres IR ; le regretté Magloire Kengne, Maître de Conférences, responsable du Laboratoire de Biologie Végétale et Environnementale de l'Université de Yaoundé I, qui m'a aidé à enregistrer les spectres UV-Vis sur les échantillons synthétisés ; le Professeur Antoine Elimbi qui a effectué les analyses thermogravimétriques des échantillons, le Professeur Elie Acayanka, qui m'a facilité la tâche pour les mesures de conductimétrie, et le Docteur Thierry Ngouana du Laboratoire de Phytobiochimie et d'Études sur les Plantes Médicinales, de l'Université de Yaoundé I qui nous a facilité l'étude des activités microbiologiques.

Je remercie l'Équipe de Recherche de Chimie de Coordination et particulièrement les Professeurs Peter T. Ndifon, Moïse O. Agwara, Bridget N. Ndosiri, Awawou G. Paboudam, Dyorisse L. Nyamen et Docteur Katia N. Nchimi, pour les précieux conseils et suggestions lors des séminaires du Laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude à mes aînés de laboratoire à savoir : Docteurs Martin Signé, Carole Nguemdzi, Augustin Nana, Coustel Choubeu, Idelle Kamga, Francis Kamga et Cyrielle Dazem, pour leurs nombreux conseils. Mes pensées vont également mes camarades de laboratoire : Line Njiki, Colince Ndé, Bertille Tatsaha, Ghislain Nguifo, Patrick Téné, Dominique Menga, Idriss Fando, Michelle Kuisseu, Delphine Maimboudne, Vanessa Mefiré, Serge Mejonang, Elisée Diffo, Belonne Tchougong et Roky Lactouo, pour leur franche collaboration et encouragement.

Je me dois absolument d'exprimer toute ma gratitude à Félix Mba et son épouse Fernande Mba pour tout ce qu'ils ont fait pour moi : soutien financier inlassable, conseils et encouragements. Ils m'ont tenu la main et m'ont fait comprendre le sens de la vie. S'il existe un mot sur la terre pour leur exprimer le sentiment de gratitude qui m'anime pendant que je rédige ce travail, c'est Merci ! Merci pour tout.

Je remercie tout particulièrement Gertrude Ngafi, Joseph Nanfak, Calvin Tchatchouang, Claude Ndé, Rose Tientcheu, Mirabelle Deugoué, Chantal Poualeu, Lazare Sidjui, Valentin Deugoué, Augustin Djomeni, Doris Ngounoué, Estelle Mahondo et Reine Tsopgni pour leur soutien aussi bien moral que financier.

J'associe à mes remerciements les familles Deugoué, Mba, Siassom, Wendji et Youaleu, pour leur amour à mon égard tout au long de cette formation.

Je remercie ma maman Jeanne Tchokonté en souvenir des sacrifices inoubliables consentis à mon égard ; puisse ce travail être un symbole de mon éternelle reconnaissance.

J'adresse un merci spécial à tous les membres de ma famille qui ont su chacun à leur façon me soutenir et m'encourager pendant la réalisation de ce travail de thèse de Doctorat/PhD.

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

SOMMAIRE

Sommaire

DÉDICACE……. i
REMERCIEMENTS ii
SOMMAIRE iv
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES viii
LISTE DES TABLEAUX x
LISTE DES FIGURES xii
RÉSUMÉ……. xvi
ABSTRACT xvii
INTRODUCTION GÉNÉRALE 2
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE 4
I.1 Notion de sel 4
I.2 Sels hybrides organiques-inorganiques 4
I.2.1 Définition 4
I.2.2 Historique 5
I.3 Interactions intermoléculaires 6
I.3.1 Interactions de van der Waals 6
I.3.3 Liaisons hydrogènes 8
I.4 Classification des sels hybrides organiques-inorganiques 10
I.4.1 Sels hybrides organiques-inorganiques de classe I 10
I.4.2 Sels hybrides organiques-inorganiques de classe II 10
I.5 Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques 10
I.5.1 Synthèse réticulaire 11
I.5.2 Synthèse hydrothermale 11
I.5.3 Synthèse par évaporation lente 11
I.6 Domaines d'application des sels hybrides organiques-inorganiques 11
I.6.1 Automobile 11
I.6.2 Énergie 12
I.6.3 Échange ionique. 12
I.6.4 Médecine et pharmacie 12

I.7 Acide oxalique et anion oxalate(2-) 12

I.7.1 Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique 12

I.7.3 Applications des composés à base de l'anion oxalate(2-) 14

I.7.4 Anion tris (oxalato)métalate(III) 15

I.7.5 Sels hybrides impliquant le ligand oxalato(2-) et un métal trivalent(III) 17

I.8 Polymères 22

I.8.1 Concepts de base 22

I.8.2 Généralités sur les polymères organiques 23

I.8.3 Synthons et tectons dans un polymère organique 23

I.8.4 Classification des polymères organiques 26

I.9 Polymères de coordination 26

I.9.1 Éléments constitutifs 27

I.9.2 Classification des polymères de coordination 31

I.9.3 Polymères non-moléculaires de coordination 32

I.9.4 Polymères de coordination non-moléculaires déficitaires en ions argent(I) 34

I.9.5 Polymères de coordination non-moléculaires, nanocanalisés à anion complexe tris (oxalato)métalate(III) 35

I.10 Magnétisme moléculaire 41

I.10.1 Origine du magnétisme 41

I.10.2 Différents comportements magnétiques dans les solides 42

I.11 Surfaces d'Hirshfeld 47

I.11.1 Définition 47

I.11.2 Propriétés des surfaces « d_e » et « d_i » 48

I.11.3 Propriétés des surfaces « d_{norm} » 49

I.11.4 Empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld 50

I.12 Activité antimicrobienne 52

I.13 Problématique 53

I.14 Objet principal 53

I.15 Objectifs spécifiques 54

I.16 Conclusion 54

CHAPITRE II : Partie expérimentale **55**

II.1 Réactifs et solvants utilisés **55**

II.2 Synthèses effectuées **55**

II.2.1 Synthèse du complexe précurseur de $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 55

II.2.2 Synthèse des polymères moléculaires de coordination 56

II.2.3 Synthèse des polymères non-moléculaires de coordination 58

II.3 Techniques de caractérisation **59**

II.3.1 Mesure du point de fusion 59

II.3.2 Mesure de la conductimétrie 59

II.3.3 Spectroscopie Infrarouge (IR) 59

II.3.4 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) 60

II.3.5 Analyses thermiques (ATG/DSC) 61

II.3.6 Analyse microélémentaire 61

II.3.7 Analyse de surface d'Hirshfeld 62

II.3.8 Diffractométrie des rayons-X sur poudre 62

II.3.9 Diffractométrie des rayons-X sur monocristal 63

II.3.10 Mesure de la susceptibilité magnétique 64

II.3.11 Spectroscopie X à dispersion d'énergie 65

II.3.12 Méthodologie d'analyse de l'activité antimicrobienne des matériaux synthétisés 65

II.3.13 Conclusion 67

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION **69**

III.1 Caractérisation du précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ **69**

III.1.1 Résultats de l'analyse microélémentaire 69

III.1.2 Spectre infrarouge 70

III.1.3 Spectre UV-Vis 71

III.2 Caractérisation des polymères moléculaires de coordination 1 et 2 obtenus **71**

III.2.1 Formation et description 71

III.2.2 Point de fusion 72

III.2.3 Résultats de l'analyse microélémentaire 72

III.2.4 Spectres EDX 73

III.2.5 Spectres infrarouges 74
III.2.6 Spectres UV-Vis.....76
III.2.7 Structures cristallines 77
III.2.8 Diffractogrammes expérimentales et simulés 87
III.2.8 Résultats de la mesure conductimétrique 88
III.2.9 Études thermiques 89
III.2.10 Comportement magnétique 92
III.2.11 Résultat de l'analyse de la surface d'Hirshfeld.....94
III.3 Caractérisation des polymères de coordination non-moléculaires 3 et 4 obtenus.....97
III.3.1 Formation et description.....97
III.3.2 Point de fusion.....98
III.3.3 Résultats de l'analyse microélémentaire 98
III.3.4 Spectres infrarouges 98
III.3.5 Spectres UV-Vis.....100
III.3.6 Structures cristallines 101
III.3.7 Diffractogrammes expérimentaux et simulés.....112
III.3.8 Résultats de la mesure conductimétrique 113
III.3.9 Études thermiques 114
III.3.10 Comportement magnétique 118
III.3.11 Discussion 118
III.4 Comportement non-innocent de l'éthanol.....119
III.5 Évaluation de l'activité antimicrobienne.....121
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....127
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....130
ANNEXES.....146
PUBLICATION ISSUE DE LA THÈSE.....159

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviations et symboles

aq	Aqueux
$(H_2An)^{2-}$	Ligand anilato(2-)
$(Ph)_4P$	Ion tétraphenylphosphonium
$[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$	Anion tris(oxalato)métalate(III)
4–DMAP	(4-diméthylamino)pyridine
B-1,3,5-TC	Benzène-1,3,5-tricarboxylique
B-1,3-DC	Benzène-1,3-dicarboxylique
B-1,4-DC	Benzène-1,4-dicarboxylique
BC	Benzène carboxylique
Bipy	2,2'-bipyridine
bpym	2,2'-bipyrimidine
CA	Candida Albicans 358B
DC	Direct Current
d_e	Distance la plus près située à l'extérieur
d_i	Distance la plus près située à l'intérieur
DMSO	Diméthylsulfoxyde
d_{norm}	Distance normalisée
DRXM	Diffraction des rayons-X sur monocristal
DRXP	Diffraction des rayons-X sur poudre
DZI	Diamètre de zone d'inhibition
EDX	Spectroscopie X à Dispersion d'Énergie
H_2oxado	Oxamide dioxime
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
KCoox	$K_3[Co(ox)_3]\cdot 3H_2O$
KP	Klebsiella Pneumoniae
Org	Composés organiques dérivés de la pyridine
Org-H	Dérivés pyridinium
ox^{2-}	Oxalato(2-)
sip	5-sulfoisophthalate
Phen	1,10-Phénanthroline
Py	Dérivés de la pyridine
Py–H	Cations dérivés de la pyridine

SA	Staphylococcus Aureus
SDA	Sabouraud Dextrose Agar
MHA	Mueller Hinton Agar
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
ufc	Unité formant les colonies
UV-Vis	Ultraviolet-visible
RPECV	Répulsion des Paires Électroniques de la Couche de Valence
μ	Moment magnétique
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Oe	Oersted
χ	Susceptibilité magnétique
$1/\chi$	Inverse de la susceptibilité magnétique
FC	Field Cooled
ZFC	Zero Field Cooled

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau I : Principales caractéristiques des liaisons hydrogènes.....9
Tableau II : Grilles réticulaires, charge compensatrice, déficit total en ions argent et groupe d'espace des polymères de coordination nanocanalisés Ag(I)/M(III)-oxalate. ...39
Tableau III : Réactifs et solvants utilisés.....55
Tableau IV : Microorganismes utilisés en fonction de leur nom, leur type, leur groupe et leur origine.....66
Tableau V : Pourcentages massiques de C et H dans $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 69
Tableau VI : Principales bandes d'absorption IR du précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$.....70
Tableau VII : Pourcentages massiques des éléments C, H et N dans les composés **1** et **2**.....72
Tableau VIII : Principaux pics d'absorption de **1** et **2** et leurs assignations. 74
Tableau IX : Résumé des données cristallographiques des structures des composés **1** et **2**.....78
Tableau X : Paramètres géométriques (longueurs des liaisons en Å, angles des liaisons en (°) dans les sels **1** et **2**.....80
Tableau XI : Paramètres des liaisons hydrogènes dans **1** et **2**. 84
Tableau XII : Conductivité électrique des composés **1** et **2**. 88
Tableau XIII : Relation entre la conductance molaire Λ_m et le nombre d'ions en solution aqueuse. 88
Tableau XIV : Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des composés **1** et **2**. 91
Tableau XV : Pourcentages massiques des éléments C et H dans les composés **3** et **4**. 98
Tableau XVI : Principales bandes d'absorption IR des composés **3** et **4**. 99
Tableau XVII : Résumé des données cristallographiques et de l'affinement des structures des composés **3** et **4**. 102
Tableau XVIII : Quelques valeurs de longueurs des liaisons dans le composé **3**. 110
Tableau XIX : Quelques valeurs des angles dans le composé **3**. 111
Tableau XX : Quelques valeurs de longueurs des liaisons dans le composé **4**. 111
Tableau XXI : Quelques valeurs des angles dans le composé **4**. 112
Tableau XXII : Conductivité électrique des composés **3** et **4**. 114
Tableau XXIII : Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des composés **3** et **4**. 116
Tableau XXIV : Diamètres des zones d'inhibition des composés. 123
Tableau XXV : Paramètres atomiques du composé **1**. 145

Tableau XXVI : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **1**. 148
Tableau XXVII : Paramètres atomiques du composé **2**.....150
Tableau XXVIII : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **2**. 152
Tableau XXIX : Paramètres atomiques pour le composé **3**. 153
Tableau XXX : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **3**. 155
Tableau XXXI : Paramètres atomiques du composé **4**. 156
Tableau XXXII : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **4**.....158

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique de l'interaction dipôle/dipôle 6
Figure 2 : Représentation schématique de l'interaction dipôle/dipôle induit. 6
Figure 3 : Représentation schématique de l'interaction dipôle induit/dipôle induit. 7
Figure 4 : Différentes configurations des interactions π–π 7
Figure 5 : Représentation schématique des différents types de liaison hydrogène 8
Figure 6 : Différentes interactions impliquées dans la reconnaissance moléculaire. 9
Figure 7 : Structure schématique de l'anion oxalate(2-). 13
Figure 8 : Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-) 14
Figure 9 : Structure schématique de l'anion tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$. 16
Figure 10 : Éclatement des orbitales du Co^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique fort *(a)* et faible *(b)*. 16
Figure 11 : Image des constituants du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ *(a)* et interactions π–π dans ce sel *(b)* 18
Figure 12 : Image des entités constitutives du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ *(a)* et les interactions π–π dans ce sel *(b)*. 19
Figure 13 : Polymères bidimensionnels à base d'anions complexes $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ 20
Figure 14 : 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) 21
Figure 15 : Réseaux moléculaires organiques comportant des tectons (composés à noyaux aromatiques) et des synthons (liaison hydrogène, fonction amide). 24
Figure 16 : Édifice supramoléculaire formé de synthon d'acide benzène carboxylique *(a)* ; d'acide benzène-1,4-dicarboxylique *(b)* ; d'acide benzène-1,3-dicarboxylique *(c)* ; d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique *(d)*. 25
Figure 17 : Topologies de quelques polymères de coordination. 27
Figure 18 : Différentes géométries de coordination autour d'un ion métallique. 28
Figure 19 : Différents ligands fréquemment utilisés pour la synthèse des de polymères de coordination 30
Figure 20 : Chaîne en zigzag du composé $[Zn(bpy)(bdc)(H_2O)]n$. 32
Figure 21 : Stucture bidimensionelle du composé $[NaCr(bpym)(C_2O_4)_2]\cdot 5H_2O$ 33
Figure 22 : Structure tridimensionnelle du composé $[Zn(4,4'\text{-}bpy)_2SiF_6]_\infty$ 33
Figure 23 : Vue de la structure de $Ag_{0,88}Nb_2PS_{10}$ le long de l'axe *b* montrant la polymérisation en couches. 34
Figure 24 : Projection de la structure de $[K_{0,5}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(ox)_3]$ mettant en exergue un nanocanal renfermant des cations K^+, Cs^+, Ag^+ et des molécules d'eau 36

Figure 25 : Projection le long de l'axe *c* : de la maille de $Ag_{2,25}Co_{0,25}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 5H_2O$ avec des molécules d'eau dans les canaux *(a)* et d'une large section de la même structure sans les molécules d'eau *(b)* 37
Figure 26 : Image d'un exemple de "*clusters d'eau*" contenus dans les nanotubes. 40
Figure 27 : Maille élémentaire du composé constituée des cations Sr^{2+} et K^+ dans les canaux suivant l'axe cristallographique *b*.....40
Figure 28 : Les cinq états magnétiques classiques. 42
Figure 29 : Allure d'une susceptibilité magnétique négative *(a)* et un comportement diamagnétique *(b)* au sein d'un composé. 43
Figure 30 : Schéma illustrant la susceptibilité paramagnétique par rapport à la température. ...43
Figure 31 : Allure de toutes les courbes ferromagnétiques de première aimantation *(a)* et de leurs susceptibilités par rapport à la température *(b)*.....44
Figure 32 : Allure de la courbe d'un matériau antiferromagnétique. 45
Figure 33 : Allure de la courbe d'un matériau ferrimagnétique. 46
Figure 34 : Image ORTEP du azido-cobalt(III)-1-alkyl-2 [(othioalkyl)phénylazo]imidazole avec des atomes à sphères ellipsoïdales *(a)* et la courbe de sa susceptibilité magnétique *(b)*. 46
Figure 35 : Image ORTEP de $[Co_3(sip)_4(bipy)_2(H_2O)_{10}][Co(bipy)_2(H_2O)_4]_3(sip)_2\cdot 20H_2O$ *(a)* et sa courbe de susceptibilité magnétique χ_m en fonction de T *(b)*.....47
Figure 36 : Surface d'Hirshfeld du composé $[hmtaH]ZnCl_3$ représentée avec le « d_e » *(a)* et « d_i » *(b)*. 48
Figure 37 : Surface d'Hirshfeld « d_{norm} » de $[hmtaH]ZnCl_3$ et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface. 49
Figure 38 : Empreinte digitale 2D du composé $\{[Cu(C_4H_4O_4)(C_6H_{16}N_2)]\cdot 4H_2O\}n$. 50
Figure 39 : Surface d'Hirshfeld en 3D schématisée en « d_{norm} » *(a)*, les empreintes digitales en 2D *(b)* et les contributions relatives à la surface d'Hirshfeld des différentes interactions *(c)* de $\{[Cd(C_5H_5N_3O_2)Cl_2]\cdot H_2O\}_n$ (1) et $\{(C_5H_6N_3O_2)[Cd(C_5H_4N_3O_2)Cl_2]\cdot H_2O\}_n$ (2).....51
Figure 40 : Spectre infrarouge du $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. 70
Figure 41 : Spectre UV-Visible du $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. 71
Figure 42 : Photographies des cristaux des composés **1** *(a)* et **2** *(b)* à la température ambiante (~25 °C). 72
Figure 43 : Spectres EDX à 10 µm enregistrés sur les composés **1** *(a)* et **2** *(b)*. 73
Figure 44 : Spectres IR des composés **1** *(a)* et **2** *(b)*.....75
Figure 45 : Spectres UV-Vis des composés **1** *(a)* et **2** *(b)*. 76
Figure 46 : Images des entités constitutives des composés **1** *(a)* et **2** *(b)*.....79

Figure 47 : Projections des mailles des sels **1** *(a)* et **2** *(b).* 82
Figure 48 : Liaisons hydrogènes dans les sels **1** *(a)* et **2** *(b).* 85
Figure 49 : Interactions π–π (pi–pi) dans les sels **1** *(a)* et **2** *(b).*.....86
Figure 50 : Superposition des spectres expérimentaux et simulés de la DRXP des composés **1** *(a)* et **2** *(b).* 87
Figure 51 : Thermogrammes des composés **1** *(a)* et **2** *(b).*.....90
Figure 52 : Susceptibilité magnétique χ et l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$) magnétique en fonction de la température de **1**. 93
Figure 53 : Surface d'Hirshfeld en 3D schématisée avec « d_{norm} » *(a)* et les empreintes digitales en 2D *(b)* composés **1** et **2**.....94
Figure 54 : Différentes interactions avec leurs contributions de la surface d'Hirshfeld en 3D schématisée avec « d_{norm} » et les empreintes digitales en 2D *(b)* de **1** *(a),* **2** *(b),* et les contributions relatives à la surface d'Hirshfeld des différentes interactions *(c)* des composés **1** et **2**. 96
Figure 55 : Surface d'Hirshfeld des composés **1** *(a)* et **2** *(b)* cartographiée avec «*shape index*». 97
Figure 56 : Photographies des cristaux des composés **3** *(a)* et **4** *(b)* à la température ambiante. 97
Figure 57 : Spectres infrarouges des composés **3** *(a)* et **4** *(b).* 99
Figure 58 : Spectres ultraviolet-visible des composés **3** *(a)* et **4** *(b).* 100
Figure 59 : Images des entités constitutives des composés **3** (*a*) et **4** *(b).*.....103
Figure 60 : Maille élémentaire des composés **3** *(a)* et **4** *(b)* suivant l'axe cristallographique *a* montrant des molécules d'eau à l'intérieur d'un canal.....104
Figure 61 : Maille élémentaire du composé **3** suivant respectivement les axes cristallographiques *a*, *b* et *c*. 105
Figure 62 : Maille élémentaire du composé **4** suivant respectivement les axes cristallographi ques *a*, *b* et *c*. 106
Figure 63 : Images d'un « *ruisseau d'eau* » à l'intérieur des canaux dans **3** *(a)* et **4** *(b).* 107
Figure 64 : Environnements géométriques des centres métalliques Co04 *(a),* Ag01 *(b),* Ag02 *(c),* Ag03 *(d)* et K *(e)* dans le composé **3**.....108
Figure 65 : Environnements géométriques des centres métalliques Co04 *(a),* Ag01 *(b),* Ag02 *(c),* et Ag03 *(d)* et dans le composé **4**. 109
Figure 66 : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP des composés **3***(a)* et **4***(b).*.....113
Figure 67 : Thermogrammes des composés **3** *(a)* et **4** *(b).*.....115

Figure 68 : Courbes du susceptibilité magnétique χ(T) et l'inverse de la susceptibilité magnétique (1/χ) en fonction de la température de **3**. 118
Figure 69 : Aspect des cristaux après le traitement en milieu éthanolique des sels synthétisés **1** *(a)*, **2** *(b)*, **3** *(c)* et **4** *(d)*. 119
Figure 70 : Spectres UV-Vis après le traitement en milieu éthanolique des sels obtenus **1** *(a)*, **2** *(b)*, **3** *(c)* et **4** *(d).*.....120
Figure 71 : Antibiogrammes pour la souche SA *(a*) pour la souche CA *(b)* et pour la souche KP *(c)*. 122

RÉSUMÉ

Résumé

Dans le présent travail, quatre nouveaux composés comportant la brique anionique paramagnétique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ont été synthétisés : $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**), $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**), $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$ (**3**) et $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**). Les composés **1** et **2** sont des sels hybrides organiques-inorganiques tandis que **3** et **4** sont des polymères de coordination non-moléculaires, déficitaires en ions Ag(I) et à structures nanocanalisées. Ces composés ont été caractérisés par diverses techniques d'analyse : mesure du point de fusion, analyse microélémentaire, analyses thermiques et de surface d'Hirshfeld, spectroscopies IR, UV-Vis et à dispersion d'énergie, diffractométrie des rayons-X sur monocristal et sur poudre. Le comportement magnétique et l'évaluation de l'activité biologique de ces composés ont également été effectués.

Les composés **1** et **2 s**ont prismatiques et de couleur vert-sombre. Ils cristallisent dans les systèmes triclinique et monoclinique, de groupes d'espace *P*-1 et *C*2/c, respectivement. Dans chacun de ces sels, les trois charges négatives de l'anion complexe $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ sont compensées par des cations organiques isomères de formule brute $(C_7H_{11}N_2)^+$. Le cation volumineux tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) conduit à la formation du sel anhydre **1**. Par contre, le cation moins volumineux tris(4-diméthylaminopyridinium) donne lieu au sel hybride **2** abritant des molécules d'eau de cristallisation. La consolidation du réseau cristallin est assurée par des forces électrostatiques, des interactions π–π et des liaisons hydrogènes de type N–H···O dans **1** et de types N–H···O et O–H···O dans **2**. Les composés **3** et **4** ont des cristaux allongés de couleur vert-sombre. Ils cristallisent chacun dans le système monoclinique, de groupe d'espace *I*2/a. Dans ces sels, les charges négatives de l'anion complexe $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ sont compensées par des paires d'ions inorganiques $[K_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour **3** et $[H_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour **4**. Leurs structures cristallines présentent des canaux unidimensionnels abritant des molécules d'eau de cristallisation. Les courbes d'analyse thermiques confirment que le matériau **1** est anhydre tandis que les matériaux **2**, **3** et **4** sont hydratés. L'étude des propriétés magnétiques révèle que tous ces matériaux présentent chacun un comportement antiferromagnétique à basses températures (T < 4 K). Ces matériaux réagissent en milieu éthanol à température ambiante et donnent des microcristaux roses de cobalt(II), prouvant ainsi le comportement non-innocent de l'éthanol vis-à-vis des espèces anioniques tris(oxalato)cobaltate(III). L'étude des propriétés antimicrobiennes révèle que les matériaux **1** et **2** réagissent favorablement sur les souches bactériennes *Staphylococcus aureus et Candida albicans* 358B pour **1** et **2** tandis que **3** et **4** réagissent favorablement plutôt sur les souches *Klebsiella pneumoniae* et *Staphylococcus aureus*.

Mots-clés : *Sels hybrides organiques-inorganiques ; Polymères de coordination ; Anion tris(oxalato)cobaltate(III) ; Structure cristalline ; Propriétés biologiques, Propriétés magnétiques.*

ABSTRACT

Abstract

In the present work, four new compounds containing the paramagnetic anionic building block $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ were obtained namely: $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**), $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**), $K_{0.7}Ag_{2.3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2.5H_2O$ (**3**) and $H_{0.7}Ag_{2.3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**). Compounds **1** and **2** are organic-inorganic hybrid salts whereas compounds **3** and **4** are nanochanneled silver deficient non-molecular coordination polymers. All these compounds were characterized by various analytical techniques including: melting point measurement, elemental, thermal and Hirshfeld surface analyses, IR, energy dispersive, X-ray spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and X-ray diffraction on single crystal and powder. Magnetic behavior and biological evaluation were also carried out.

Compounds **1** and **2** are prismatic crystals with dark-green color. They crystallize in triclinic *P*-1 space group and monoclinic *C*2/c space group respectively. In these salts, the trinegative charge of the complex anion $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ is compensated by isomer organic cations $(C_7H_{11}N_2)^+$. The bulky cation tris(2-amino-4,6-dimethylpyridinium) favoured the formation of the anhydrous salt **1**. By contrast, the small size cation tris(4-dimethylaminopyridinium) rather led to formation of salt **2** with enough spaces hosting molecules of water of crystallisation. The consolidation of the crystal packing is ensured by electrostatic forces, π–π interactions, hydrogen bonding interactions of type N–H···O in **1** and types N–H···O and O–H···O in **2**. Compounds **3** and **4** are elongated crystals with dark-green color. They crystallize in the monoclinic system, space group *I*2/a. In these salts, the trinegative charge of the complex anion $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ is compensated by pairs of inorganic ions $[K_{0.7}Ag_{2.3}]^{3+}$ for **3** and $[H_{0.7}Ag_{2.3}]^{3+}$ for **4**. Their crystal structures feature one-dimensional nano-channels hosting hydrogen-bonded crystallization water molecules. The thermograms revealed that material **1** is anhydrous whereas **2**, **3** and **4** are hydrated. The study of the magnetic properties reveals that **1**, **2**, **3** and **4** present an antiferromagnetic behavior at low temperatures (T < 4 K). These materials react in ethanol medium at room temperature to give pink cobalt(II) microcrystals, thus proving thes behavior of ethanol towards tris(oxalato)cobaltate(III) anionic species. Antimicrobial studies reveal activities on bacterial strains *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans* 358B while **3** and **4** react favorably against *Klebsiella pneumoniae* and *Staphylococcus aureus*.

Keywords*: Organic-inorganic hybrid salts; Coordination polymers; Anion tris(oxalato)cobaltate(III); Crystal structure; Biological properties; Magnetic properties.*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

De nos jours, les familles de matériaux dénommées "sels hybrides organiques–inorganiques" et "polymères de coordination non-moléculaires" suscitent un intérêt sans cesse croissant chez de nombreux chercheurs en science des matériaux [1–4]. Ces matériaux connaissent un essor considérable en raison de leurs architectures structurales fascinantes et leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines du magnétisme [5,6], de l'optique [7], du stockage [8] et de la séparation des gaz [9], pour ne citer que ces quelques exemples.

L'obtention de tels matériaux repose généralement sur l'utilisation des entités chimiques capables de s'auto-assembler, grâce à certaines fonctionnalités physicochimiques qui leur sont propres [10,11]. La chimie de coordination basée sur les ligands polycarboxylates attire l'attention des chercheurs depuis plusieurs années [5–7]. Un exemple qui fait l'objet d'une attention particulière de la part des chercheurs est le ligand oxalato(2-), $C_2O_4^{2-}$, ceci pour des raisons multiples : *i*) la possibilité de ce ligand d'établir des ponts hydrogènes à travers ses quatre atomes d'oxygène ; *ii*) sa capacité à servir de pont et de médiateur d'interactions magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques, quand bien même ceux-ci seraient séparés par des distances dépassant 5,5Å ; *iii*) sa capacité à s'associer aux autres ligands au sein d'un même système chimique pour former des complexes hétéroleptiques [12–15]. Le ligand oxalato(2-) forme avec les ions métalliques trivalents M^{3+}, des anions complexes tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ chiraux. Cette chiralité résulte de l'organisation des ligands oxalato(2-) en forme d'hélices autour du métal central, ce qui exclut tout élément de symétrie de réflexion dans cet anion complexe. L'habilité de cet anion à fonctionner comme un métaloligand (ligand auxiliaire) le prédestine comme une brique moléculaire de choix pour l'obtention de plusieurs familles de composés, tels que les sels hybrides organiques-inorganiques [16] ou les polymères de coordination non-moléculaires [17]. La brique moléculaire anionique tris(oxalato)métalate(III) a été utilisée pour former des systèmes chimiques hybrides organiques-inorganiques de formulation $(Org–H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ présentant d'intéressantes propriétés magnétiques [18–20]. Dans ces sels hybrides, des cations organiques monovalents dérivés de la pyridine compensent la charge anionique $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et forment le couple $(Org\text{-}H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1. De plus, cette entité anionique tris(oxalato)métalate(III) a permis de synthétiser une famille de composés dénommés polymères de coordination non-moléculaires, déficitaires en ions Ag^+, de formule générale $M_x^I[Ag_{3-x}M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ (M^I = K, Cs, Ag, Sr, M^{III} = Cr, Co et $0 \leq x \leq 2,5$) [21–26]. Leurs structures possèdent une grille

réticulaire anionique hôte de formule $[Ag_{3-x}M^{III}(C_2O_4)_3]^{x-}$ avec un déficit en ions argent(I) qui est compensé par une fraction équivalente d'un autre type de cations. Ces composés généralement hébergent des molécules d'eau de cristallisation et/ou des cations compensateurs de la grille anionique, comme les protons H^+ ou d'autres ions métalliques [22–28]. Dans ce type de matériaux, l'encombrement stérique des cations organiques, la nature des ligands ainsi que le choix du solvant et le pH du milieu réactionnel sont autant de facteurs qui influencent drastiquement l'architecture structurale qui, reste difficile à prédire et à contrôler.

Les matériaux paramagnétiques ont été étudiés depuis longtemps, principalement en raison de leurs propriétés magnétiques exceptionnelles [18–20]. Selon la force du ligand, les complexes octaédriques de Co(III) peuvent être diamagnétiques (faible spin) avec pour configuration électronique $t_{2g}^6e_g^0$ et/ou paramagnétiques (haut spin) avec pour configuration électronique $t_{2g}^4e_g^2$. Le ligand oxalato(2-) qui est un ligand à champ faible, donne avec les ions Co(III), des complexes de Co(III) trischélatés, $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, paramagnétiques. Contrairement à un nombre élevé de complexes octaédriques diamagnétiques de Co(III) avec des ligands à champ fort jusqu'à présent, les complexes octaédriques de Co(III) paramagnétiques c'est-à-dire à champ faible sont peu connus dans la littérature [28–32]. En particulier, les complexes octaédriques de Co(III) impliquant le ligand oxalato(2-) sont extrêmement rares du fait de la labilité de la brique anionique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. Pourtant ces matériaux trouvent des applications potentielles aussi bien en tant que substances d'intérêt biologique que magnétique [5–7].

Le présent travail vise : la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés magnétiques des complexes de cobalt(III) paramagnétique de symétrie octaédrique, impliquant l'anion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$. Ainsi, nous nous proposons d'une part, de synthétiser et de caractériser de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques de formule générale $(Py–H)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ (Py–H = dérivé pyridinium) et d'étudier leur comportement magnétique. D'autre part, d'élargir davantage la famille des polymères de coordination non-moléculaires, nanocanalisés et déficitaires en ions Ag^+, de formule générale $M_x^I[Ag_{3-x}Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ (M^I = K, H et $0 \leq x \leq 0,7$) avec des molécules d'eau logées dans ces canaux et d'étudier leur comportement magnétique.

Au terme d'une démarche systématique et rigoureuse, quatre nouveaux composés ont été obtenus et caractérisés. Il s'agit de deux nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**), $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**) et deux nouveaux polymères de coordination non-moléculaires, nanocanalisés et déficitaires en ion argent(I) $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O$ (**3**) et $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**). Dans les sels hybrides

organiques–inorganiques, trois mono cations organiques dérivés de la pyridine, (3 $C_7H_{11}N_2^+$) compensent la charge négative de la brique anionique, $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. Dans les polymères de coordination non-moléculaires, cette brique anionique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ trouve ses charges négatives être compensées par des paires d'ions inorganiques cationiques : $[K_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour **3** et $[H_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour **4**. Notons que dans le cas du composé **4** les protons H^+, de toute évidence, sont portés par des "clusters d'eau" contenus dans les nanocanaux. Ces protons ont la propriété d'être mobiles au sein des "clusters d'eau" de cristallisation.

Le présent manuscrit de thèse s'articule autour de trois principaux chapitres.

Le premier chapitre est de nature bibliographique. Il débute par des généralités sur les sels hybrides organiques-inorganiques. Un aperçu sur l'acide oxalique, l'anion oxalate(2-) et la chimie des oxalates est également présenté. Ensuite, des notions et exemples sur les sels hybrides et sur des polymères de coordination à structure nanocanalisée et déficitaires en ions argent sont élucidés. Enfin, les notions de magnétisme et de surface d'Hirshfeld seront évoquées ainsi que bactérienne.

Le deuxième chapitre de nature expérimentale, est d'abord focalisé sur les équations de synthèse et sur le mode opératoire des différentes synthèses réalisées. Ensuite les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier les matériaux obtenus dans ce travail sont présentées. Quelques caractéristiques de l'appareillage utilisé à cet effet sont également évoquées ainsi que la méthodologie de l'évaluation de l'activité biologique de ces matériaux.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord, il traite de la caractérisation du composé précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. Ensuite, sont respectivement présentés les quatre composés cibles obtenus à savoir : $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**), $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**), $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$ (**3**) et $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**). La description de chacun d'eux est axé sur l'aspect physique, le point de fusion, l'analyse microélémentaire, les spectres vibrationnels et électroniques, les analyses thermiques, les mesures magnétiques, la diffraction de rayons-X sur poudre et la détermination des structures cristallines par diffraction de rayons-X sur monocristal. Enfin, l'étude des propriétés biologiques de ces matériaux est également présentée.

Nous achevons le mémoire par une conclusion générale rappelant les résultats saillants obtenus et des perspectives qui découlent de ce travail.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Chapitre I : Revue de la littérature

Ce chapitre présente quelques éléments de la littérature relatifs à la thématique de la présente thèse. Nous donnons tout d'abord une brève historique sur les matériaux hybrides en général et en particulier les sels hybrides organiques-inorganiques basés sur les anions tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ (M^{III} = Cr, Fe ou Co). Un accent est également mis sur des polymères de coordination non moléculaires, nanocanalisés et déficitaires en ions argent(I). Les deux familles de composés d'intérêt dans le présent travail sont basées sur la brique anionique tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$.

I.1 Notion de sel

D'une façon générale, un sel est un composé électriquement neutre issu de l'interaction entre deux entités dont l'une est cationique et l'autre anionique. Ainsi, en fonction de la nature de ces interactions, nous distinguons :

-Les sels classiques : Dans cette catégorie, les cations et anions sont tous des entités inorganiques rigides c'est-à-dire dépourvues de flexibilité ; la cohésion du réseau cristallin ou l'attraction mutuelle entre la charge positive du cation et la charge négative de l'anion qui en résulte est assurée uniquement par des forces ioniques (attractions coulombiennes). Le cas le plus simple et usuel est le sodium chlorure (NaCl), communément appelé sel de table.

-Les sels hybrides : qui résultent de l'association entre les entités organiques ioniques et inorganiques ioniques toutes deux flexibles et par conséquent la multiplication des propriétés que ces entités pourraient exhiber. On distingue deux types de sels hybrides :

- Les sels hybrides organiques–inorganiques (cations organiques et anions inorganiques).
- Les sels hybrides inorganiques–organiques (cations inorganiques et anions organiques).

Dans le présent travail, un accent particulier est mis sur les sels hybrides organiques–inorganiques.

I.2 Sels hybrides organiques-inorganiques

I.2.1 Définition

Les sels hybrides organiques–inorganiques sont une classe de sels constitués d'entités organiques cationiques et d'entités inorganiques anioniques. L'association d'entités aussi différentes, confère généralement aux composés obtenus des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur…). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants

organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples de composés organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques [34]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique, électronique, mécanique, environnement, biologie et médecine [35–42].

I.2.2 Historique

L'évolution depuis la naissance des sels hybrides est sans doute associée au hasard, moteur de la créativité d'artistes (fresques préhistoriques, ≈ 13 000 ans ; porcelaines chinoises, ≈ 5 000 ans puis 1 500 ans ; « pigments maya », ≈ 1 200 ans), ou à des nécessités fonctionnelles (processus de blanchiment ou de décoloration des tissus, ≈ 5 000 ans, civilisations chypriote, romaine), jusqu'en ce début de XXI^{e} siècle dans lequel leur construction se fait sur mesure *via* des approches légochimiques, biomimétiques ou bioinspirées [34].

L'investissement académique débute avec la formation de gels de silice [35–37], et se poursuit par la naissance de la chimie organique du silicium [35–39] ; puis par l'industrialisation des silicones par Dow-Corning [40]. Mais ce n'est qu'à partir du milieu du XX^{e} siècle que les institutions universitaires s'intéressent, d'abord de manière isolée, à la mixité organo–minérale dans le domaine des matériaux. Les communautés associées aux recherches sur les argiles, les zéolithes, les verres et céramiques par synthèse à basse température (méthodes sol-gel), les polymères et les nouveaux précurseurs moléculaires hybrides contribuent toutes à cette thématique. Ce n'est qu'au début des années 1990 qu'ont vraiment eu lieu, la prise de conscience collective et la création de cette nouvelle école de pensée alimentée par l'organisation de nombreux colloques et conférences fortement transdisciplinaires et pluridisciplinaires (chimie, physique, biologie) [35–37,39,40].

Ces échanges fructueux ont non seulement donné lieu à de nombreuses collaborations mais ont aussi permis d'ouvrir de nouveaux axes de recherches, parmi lesquelles ceux associés aux approches biomimétiques ou bioinspirées conduisant à l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels à structures hiérarchiques [39–41].

Dans les sels hybrides organiques–inorganiques, en plus des interactions ioniques qui existent dans tout sel, d'autres interactions faibles mais étendues de types 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 noncovalentes 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.

I.3 Interactions intermoléculaires

I.3.1 Interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals regroupent trois types distincts de forces : les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye) et les forces de dispersion (forces de London). Ce sont des interactions de très faibles énergies (< 8 kJ/mol) [42].

a) L'effet de Keesom ou interactions dipôle–dipôle permanents : Ces forces interviennent lorsque les barycentres des charges positives et négatives dans les molécules neutres ne coïncident pas. Elles sont directionnelles et peuvent orienter favorablement les molécules qui en sont engagées (Figure 1).

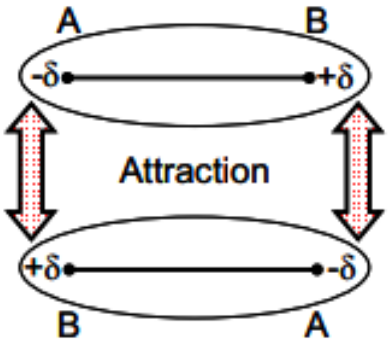


Figure 1 : Représentation schématique de l'interaction dipôle/dipôle [42].

b) L'effet d'induction de Debye : Ce sont des interactions entre dipôles permanents et dipôles induits. Ces derniers se forment généralement à cause de la déformation du nuage électronique de l'atome à l'approche des dipôles permanents comme l'illustre la Figure 2.

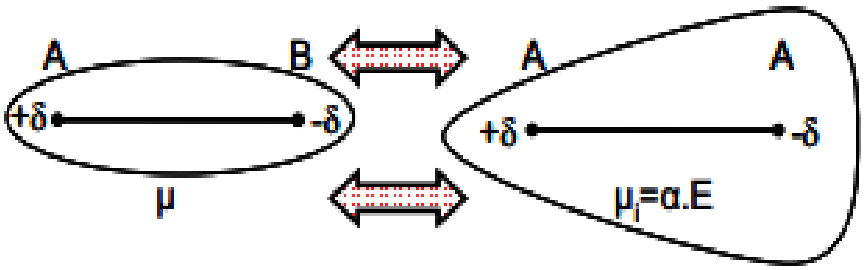


Figure 2 : Représentation schématique de l'interaction dipôle/dipôle induit [42].

c) L'effet de dispersion de London ou (interactions dipôle induit/dipôle induit) : Ce sont des interactions entre deux dipôles induits. Ces interactions existent entre les molécules apolaires capables de présenter des moments dipolaires instantanés du fait du déplacement des électrons dans les molécules comme le montre la Figure 3.

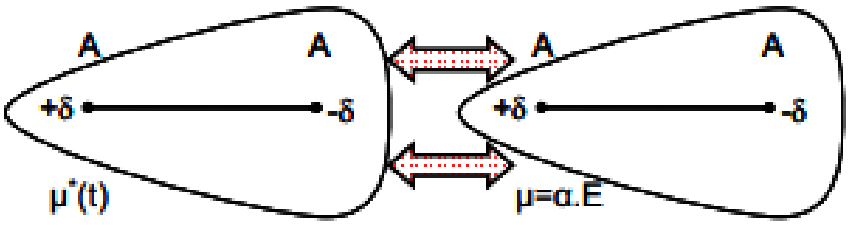


Figure 3 : Représentation schématique de l'interaction dipôle induit/dipôle induit [42].

I.3.2 Interactions π–π

Les interactions entre systèmes π sont courantes dans les systèmes aromatiques et se produisent souvent entre un cycle aromatique pauvre en électrons et un cycle plus riche. Leurs énergies sont de l'ordre de 8 kJ/mol [42]. Ce type d'interaction est de nature électrostatique et se présente généralement selon trois types de configuration : les configurations parallèles, les configurations en forme T et les configurations parallèles décalées. La Figure 4 en est une illustration.

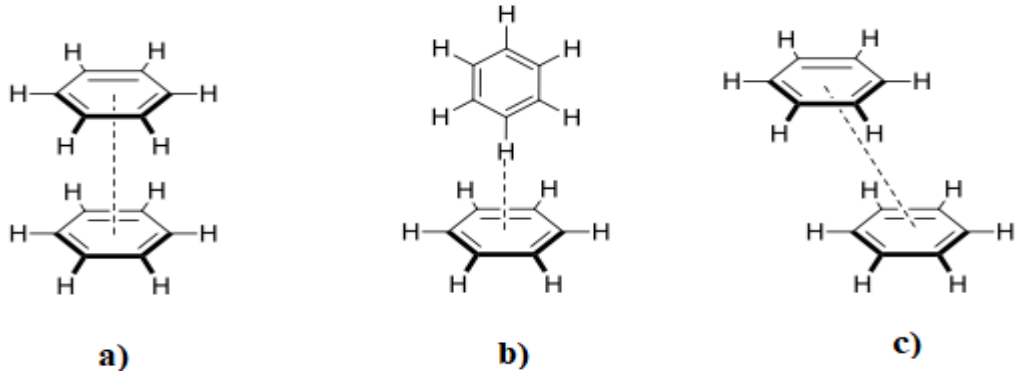


Figure 4 : Différentes configurations des interactions π–π : forme parallèle ***(a)***, forme T ***(b)*** et forme parallèle décalée ***(c)***.

Ces interactions sont qualifiées de fortes lorsque la distance entre les noyaux face-à-face est inférieure ou égale à 4,0 Å [43,44]. L'existence de ces interactions dans un composé contribue à la consolidation du réseau cristallin.

I.3.3 Liaisons hydrogènes

La liaison 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 puisqu'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. On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D–H
- La distance hydrogène-accepteur : H···A
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D–H···A

Plus l'interaction H···A est forte, plus l'angle D–H···A est grand. Plus la liaison hydrogène est faible, plus l'angle est petit [37]. La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. On distingue plusieurs types de liaison hydrogènes : simple, bifurquée et trifurquée. La Figure 5 présente la représentation schématique de chacun de ces types de liaison hydrogène [38].

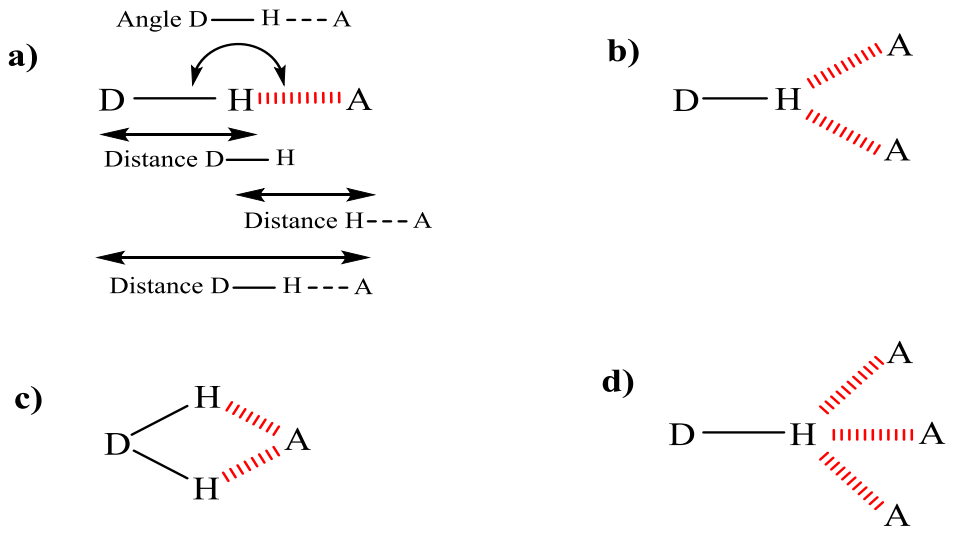


Figure 5 : Représentation schématique des différents types de liaison hydrogène : Liaison H à 2 centres (simple) ***(a)*** ; Liaison H à 3 centres (bifurquée) ***(b)*** ; Liaison H à 4 centres (trifurquée) ***(c)*** ; Liaison H à 5 centres (trifurquée) ***(d)***
(D) : atome donneur et (A) atome accepteur de la liaison hydrogène [46].

Il est à noter qu'en fonction des valeurs de la distance en angström (D–H···A, D–H et H···A), la liaison hydrogène peut-être soit forte, modérée ou faible comme présenté au Tableau I [47].

Tableau I : Principales caractéristiques des liaisons hydrogènes [47].

Interaction	**Forte**	**Modéré**	**Faible**
Distances (Å)	H···A ~ D–H	H···A > D–H	H···A >> D–H
D–H	0,05–0,2	0,01–0,05	≤0,01
D–H···A	2,2–2,5	2,2–3,2	3,0–4,0
H···A	1,2–1,5	1,5–2,2	2,0–3,0
Angle D–H···A (°)	175–180	130–180	90–180

La liaison hydrogène possède une énergie comprise entre 10 et 65 kJ/mol [46]. 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 [46]. 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.

Un élément de comparaison des énergies associées aux liaisons non-covalentes, liaisons de coordination et autres l'échelle d'énergie des différents types d'interactions est présentée à la Figure 6 [48].

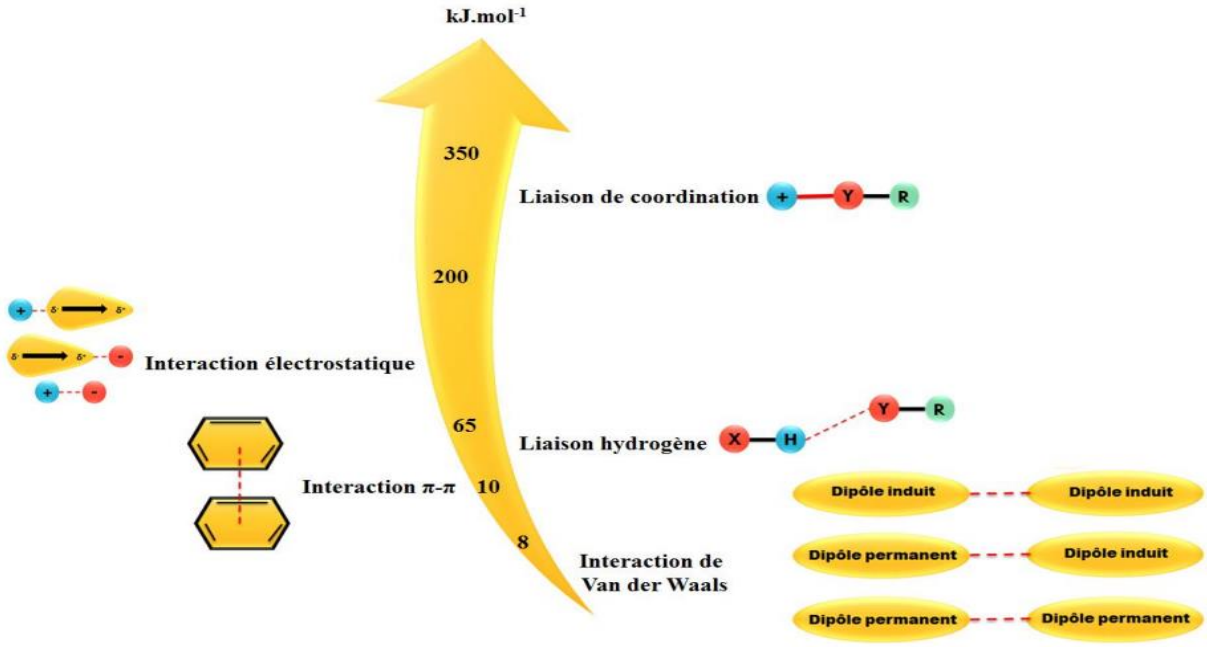


Figure 6 : Différentes interactions impliquées dans la reconnaissance moléculaire [48].

I.4 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. Ces sels hybrides sont classés en deux principaux groupes : les sels hybrides de classe I et les sels hybrides de classe II [48].

I.4.1 Sels hybrides organiques-inorganiques de classe I

Les sels hybrides de classe I sont une famille de composés dans lesquels les deux sous-réseaux (organique et inorganique) sont liés uniquement par des interactions intermoléculaires (forces électrostatiques, liaisons hydrogènes, interactions π–π ou de van der Waals). Il est à noter que seules ces interactions non covalentes concourent à la cohésion du matériau cible. Étant donné que les interactions intermoléculaires sont faibles, ils sont qualifiés de "*polymères moléculaires de coordination*".

I.4.2 Sels hybrides organiques-inorganiques 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, iono-covalentes ou encore de coordination. La brique anionique inorganique qui contient un cation central, établit 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 établit 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 alors comme un itinéraire novateur pour la conception d'une grande variété de matériaux en exploitant toute la souplesse, la versatilité offerte par la chimie moléculaire et supramoléculaire au travers de la multiplicité des méthodes de synthèse qu'elle utilise.

I.5 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. Ici, nous nous focaliserons particulièrement aux méthodes conduisant à des composés monocristallins.

I.5.1 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 [43]. 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.

I.5.2 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). Cette réaction peut être appliquée à tout procédé mettant en œuvre une solution aqueuse à température variable 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 [45]. 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.

I.5.3 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 °C), par chauffage, 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 [46]. 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 du solvant qui conduit à la naissance et la croissance des cristaux. C'est le procédé choisi dans le cadre de la présente thèse. Cette technique est peu couteuse, écologique, respectueuse de l'environnement et elle offre un grand atout à savoir l'obtention de matériaux de grande pureté à des températures inférieures à 100 °C.

I.6 Domaines d'application des sels hybrides organiques-inorganiques

I.6.1 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 en carburants de ces derniers [48]. 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 [49].

I.6.2 Énergie

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 [50].

I.6.3 Échange 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 [51].

I.6.4 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. Spécialement, les sels hybrides d'oxyde de cobalt(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 [52,53].

I.7 Acide oxalique et anion oxalate(2-)

I.7.1 Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique

L'acide oxalique, connu sous le nom d'acide éthanedioïque est un composé organique de la famille des acides carboxyliques. C'est le plus simple des acides di-carboxyliques aliphatiques. Sa formule semi-développée est HOOC—COOH.

L'acide oxalique se comporte comme un acide en solution aqueuse, de ce fait, il libère les ions hydroniums (H_3O^+). Les couples acide/base issus de cet acide sont : acide oxalique/hydrogenoxalate ($H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$) et hydrogénoxalate/oxalate ($HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$) de pKa respectives de 1,27 et 4,27. Ces valeurs permettent de dire que cet acide fait partie les

plus forts composés organiques acides. La mise en solution de ce diacide est présentée par les équations (**Eq.1** et **Eq.2**).

$$H_2C_2O_4 + H_2O \xrightarrow{pKa_1 = 1,27} HC_2O_4^- + H_3O^+ \qquad \textbf{Eq.1}$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \xrightarrow{pKa_2 = 4,27} C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \qquad \textbf{Eq.2}$$

I.7.2 Modes de coordination de l'anion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$

Le plus souvent, l'anion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$ est utilisé comme ligand polydenté avec ses quatre sites potentiels de coordination et la délocalisation des électrons π des groupes carbonyles (C=O) comme illustré à la Figure 7.

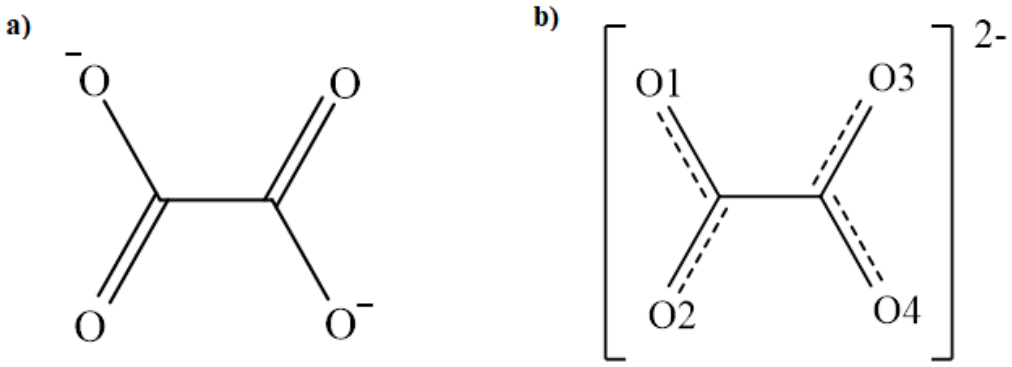


Figure 7 : Structure schématique de l'anion oxalate(2-).

La Figure 7b présente quatre sites de coordination matérialisée par les quatre atomes d'oxygène numérotés de 1 à 4. Ce qui fait de lui un ligand polydenté.

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 [54−59]. 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 comme le montre la Figure 8.

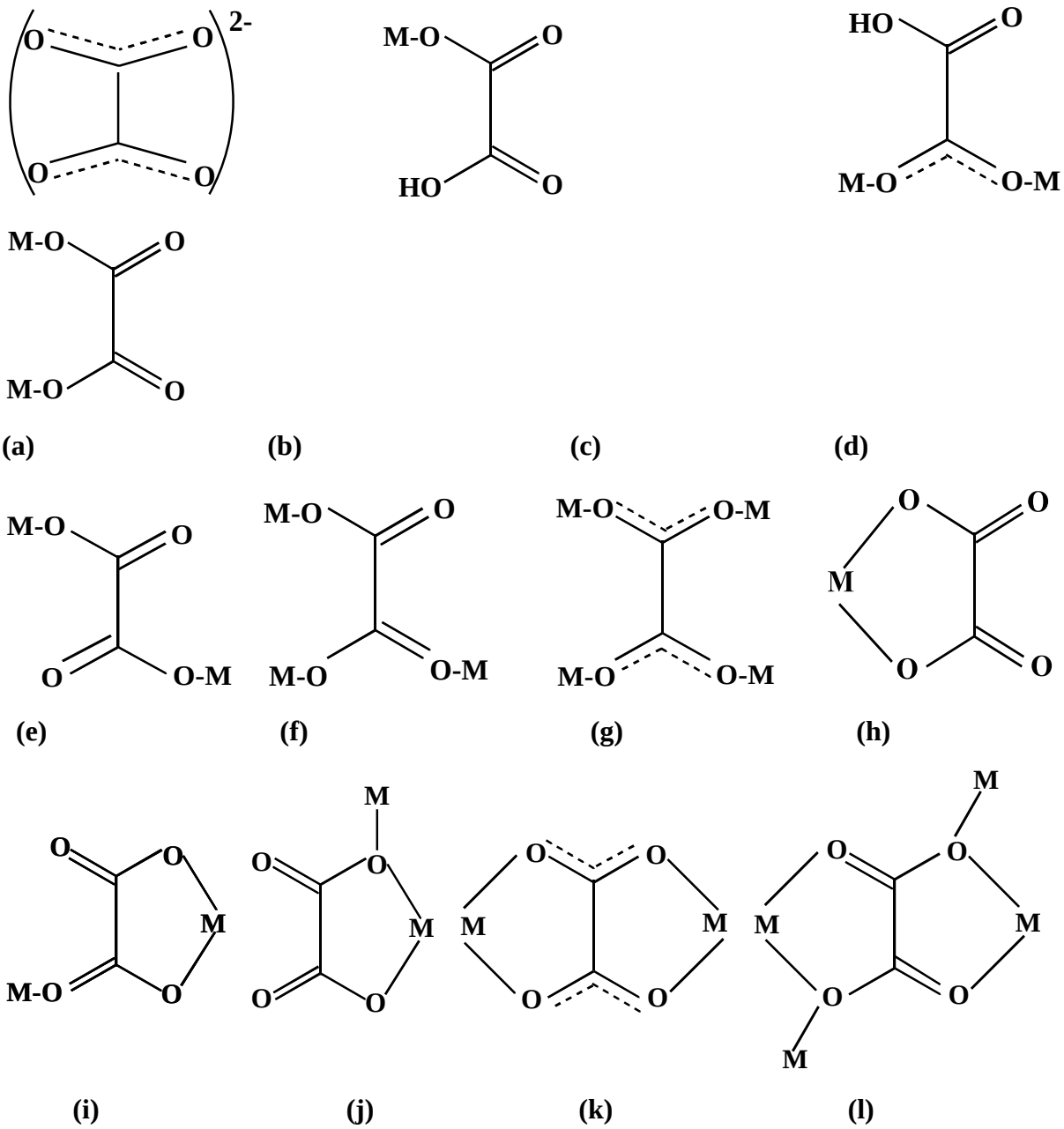


Figure 8 : Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-) [54].

I.7.3 Applications des composés à base de l'anion oxalate(2-)

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.

I.7.3.1 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 hautes températures [60].

I.7.3.2 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 [59].

I.7.3.3 Autres propriétés remarquables

Les composés à base d'oxalates sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse des nanoparticules [61], des composés polymétalliques [62] et des polymères de coordination [63]. Ces composés sont aussi d'excellents précurseurs dans la fabrication des composantes électroniques et l'élaboration des catalyseurs [64]. Les complexes à base 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 [65].

I.7.4 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 9 présente la structure schématique de l'anion complexe tris(oxalato)métalate(III).

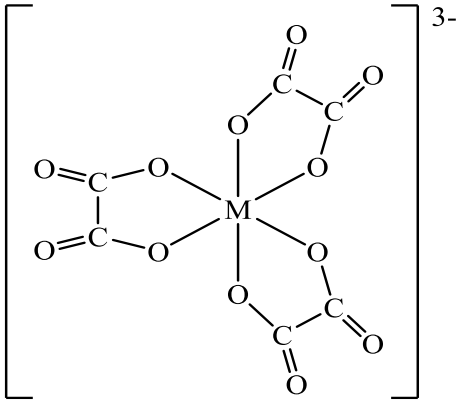


Figure 9 : Structure schématique de l'anion tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$.

Parmi les briques $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$, l'anion tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$, est peu stable en milieu aqueux. Cette faible stabilité thermodynamique peut s'expliquer en considérant l'éclatement des orbitales du Co^{3+} en symétrie octaédrique dans un champ ligandaire fort ou faible (Figure 10). En effet, la configuration électronique du cobalt à l'état d'oxydation +3 est $[Ar]3d^6 4s^0$. Ainsi, à l'approche d'un ligand à champ fort, l'ion Co^{3+} présente la configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^0$ (Figure 10a) et lorsque le champ ligandaire est faible, la configuration électronique à champ faible est $t_{2g}^4 e_g^2$ (Figure 10b).

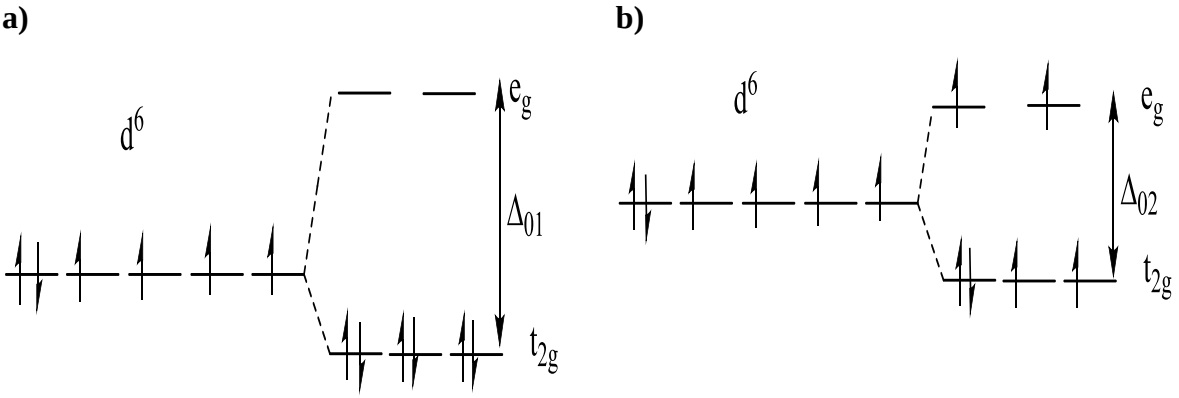


Figure 10 : Éclatement des orbitales du Co^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique fort ***(a)*** et faible ***(b).***

Le champ ligandaire a donc une influence sur la configuration électronique de l'ion Co^{3+} en symétrie octaédrique. La dépendance de la configuration électronique de l'ion Co^{3+} au champ ligandaire rend la brique anionique tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ peu stable. À l'état solide, cette brique est photosensible, et se dégrade avec le temps si mauvaise conservation pour former la brique diaquabis(oxalato)cobaltate(II), $[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$. Les

composés comportant la brique $[Co^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ doivent être manipulés avec précaution (en absence de lumière et température inférieure à 60 °C).

Tous les atomes d'oxygènes terminaux des briques anioniques, trischélatés $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ sont capables d'établir soit des interactions non-covalentes, soit des liaisons de covalence fortes avec d'autres ions. Ainsi, la brique trischélatée joue le rôle de ligand "auxiliaire" ou "métalotecton". Lorsque le tecton est un complexe métallique anionique, les briques moléculaires tris(oxalato)chromate(III), $[Cr^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, tris(oxalato)ferrate(III), $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ sont appelés des métalotectons.

I.7.5 Sels hybrides impliquant le ligand oxalato(2-) et un métal trivalent(III)

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

I.7.5.1 Sels hybrides de type $(Org\text{-}H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ dites de classe I

Les métalotectons monométalliques $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ concourent à la formation des sels hybrides de classe I. La formation d'assemblages moléculaires et/ou ioniques est basée essentiellement sur la liaison hydrogène. Parmi les cations organiques qui rentrent dans la formation des sels hybrides impliquant l'anion tris(oxalato)métalate(III), 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 lorsqu'il s'agit les briques moléculaires tris(oxalato)ferrate(III), $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et tris(oxalato)chromate(III), $[Cr^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ [18–20]. 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-chélatés $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ répondant à la formule générale $(Org\text{-}H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ (Org-H = dérivé pyridinium) avec le couple $(Org\text{-}H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1, demeurent très peu connus dans la littérature. Le matériau hybride, 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.* [18], sel dans lequel le couple $(Org\text{-}H)^+/[Cr^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ est dans le rapport

ionique exact de 3/1. La Figure 11 présente une image ORTEP des constituants de ce sel [18].

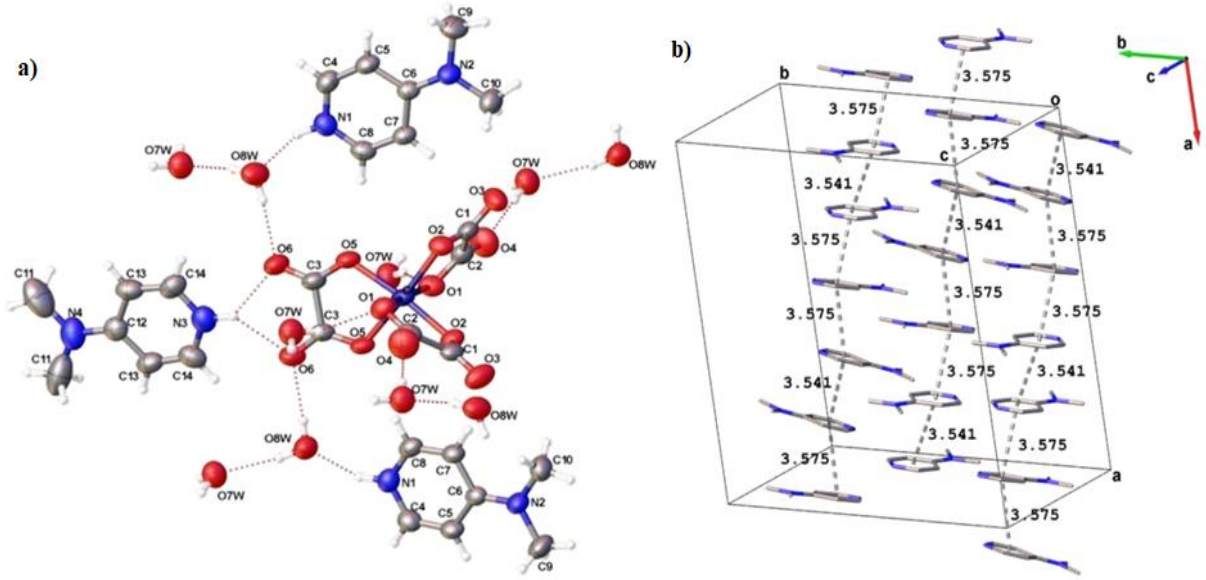


Figure 11 : Image des constituants du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ ***(a)*** et interactions π–π dans ce sel ***(b)*** [18].

Ce composé est constitué d'un anion tris(oxalato)chromate, $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, autour duquel sont placés trois entités cationiques identiques qui est la 4-(diméthylamino)pyridinium et quatre molécules d'eau de cristallisation (Figure 11a). Ces molécules d'eau forment des ponts hydrogènes forts de types O–H···O et N–H···O car entre les entités cationiques et anioniques, la plus petite distance H···O est d'environ 1,87 Å et l'angle N–H···O correspondant est de 162°. En plus des liaisons hydrogènes, les interactions π–π existent dans la structure comme le montre la Figure 11b. Les cations organiques adjacents (4-diméthylaminopyridinium) sont empilés les uns et les autres en alternance dans la mode face à face et sont unis par des interactions π–π, les distances centroïde-centroïdes variant entre 3,541 à 3,575 Å.

L'homologue tris (4-diméthylaminopyridinium) tris (oxalato) ferrate(III) tétrahydrate, $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$, a été synthétisé en 2018 par Nguemdzi et *al.* [19]. La Figure 12 présente une image des entités constitutives de ce sel.

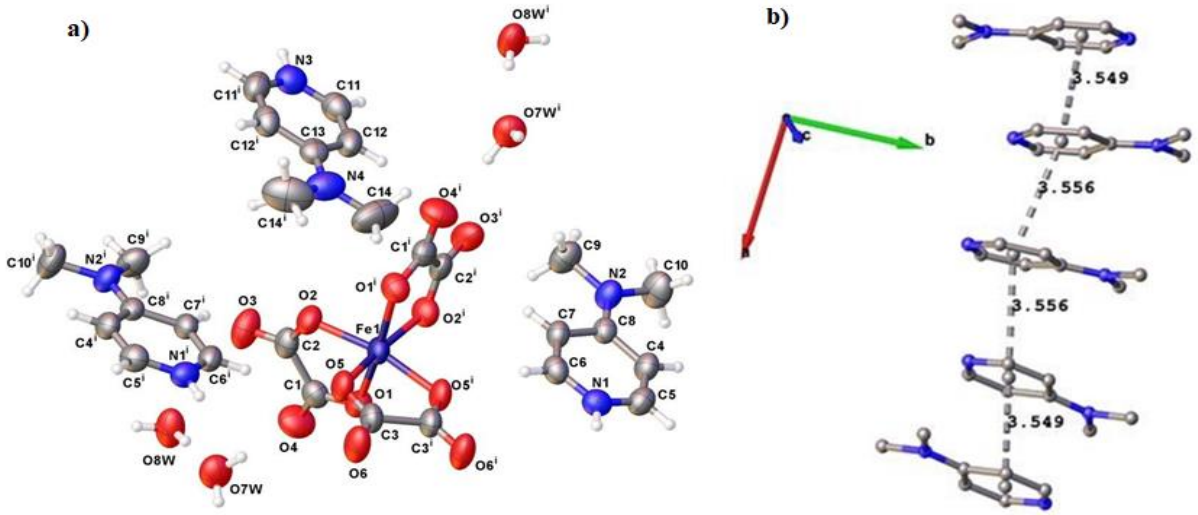


Figure 12 : Image des entités constitutives du sel $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ ***(a)*** et les interactions π–π dans ce sel ***(b)*** [19].

La Figure 12a montre que ce sel est constitué d'un anion tris(oxalato)ferrate(III) ($[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$), de trois entités cationiques identiques qui est (4-diméthylamino)pyridinium et de quatre molécules d'eau de cristallisation. Comme dans le composé précédent, la cohésion structurale est assurée par des liaisons hydrogènes de types O–H···O et N–H···O entre les entités cationiques et anioniques. La plus petite distance H···O d'environ 1,94 Å, l'angle N–H···O correspondant de 162° et les interactions π–π comme le présente la Figure 12b, témoignent de la stabilité de ce matériau. Les cations organiques adjacents (4-diméthylamino) pyridinium sont empilés les uns des autres en alternance dans la mode face à face et sont unis par des interactions π–π fortes, de distances centroïde-centroïdes variant de 3,549 à 3,556 Å.

I.7.5.2 Sels hybrides de type $(Org\text{-}H)M^{II}[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ dites de classe II

Les sels hybrides de formule générale $(Org\text{-}H)M^{II}[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ sont très nombreux dans la littérature [57]. Dans ces sels, les anions tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ 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 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 13 présente une image de la structure cristalline [66].

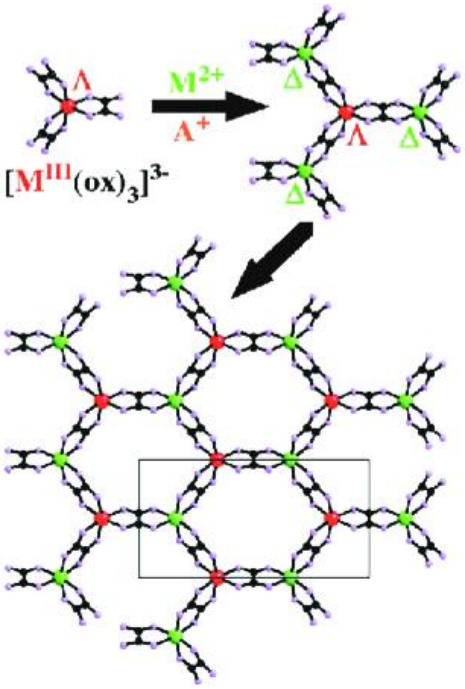


Figure 13 : Polymères bidimensionnels à base d'anions complexes $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ [66].

Dans la structure présentée à la Figure 13, 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 avec présentation 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, d'où l'appellation de "*Metal-Organic-Framework*" (MOF).

Un autre exemple des sels de type $(Org\text{-}H)M^{II}[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ est représenté par $C_1[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]\cdot H_2O$ (C_1^+ = tétraméthylammonium ; ox = oxalate) [67]. 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 14).

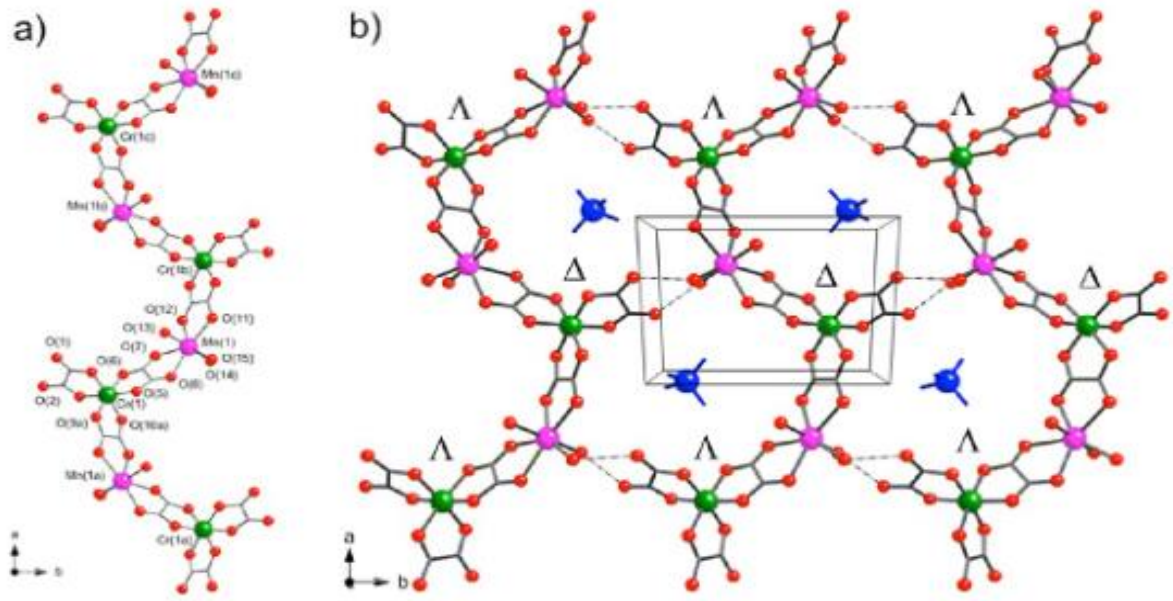


Figure 14 : Chaîne anionique de $[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]^-$ ***(a)*** et interconnection des chaînes par le biais des liaisons hydrogènes ***(b)***. Les canaux hébergent des cations tétraméthylammonium (en bleu) [67].

La Figure 14a montre d'une part, une vue d'une chaine zigzaguée constituée uniquement des anions $[Mn(H_2O)_3Cr(ox)_3]^-$ et d'autre part, la Figure 14b montre 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).

I.7.6 Intérêt des complexes oxalatométalate(III), $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$

Depuis 1990, les anions $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ sont au centre d'une intense activité de recherche visant à obtenir des matériaux moléculaires multifonctionnels [68]. En effet, parce qu'ils sont chiraux pour la plupart, ces ions peuvent être utilisés comme briques moléculaires dans la synthèse de matériaux cumulant plusieurs fonctionnalités à l'instar du magnétisme [69,70], de la conduction électrique métallique [71], du photochromisme [72] ou de l'optique non linéaire [73–75]. Plus intéressant encore, la brique moléculaire $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ offre la possibilité de synthétiser des polymères qui sont d'excellents précurseurs d'oxydes métalliques composites, d'intérêt dans les céramiques, les composantes électroniques ainsi que l'élaboration des catalyseurs [75].

I.8 Polymères

I.8.1 Concepts de base

Le domaine des polymères constitue sans doute le champ d'application industriel le plus vaste et le plus diversifié de la chimie. Si les polymères sont incontournables de nos jours dans les matériaux modernes, ils sont avant tout constitutifs de nombreux matériaux naturels. De la chitine des insectes à la cellulose des végétaux, cette diversité découle souvent de variations subtiles autour de motifs osidiques répétitifs. Les polymères synthétiques jouent un rôle crucial dans les industries modernes de par la diversité de leurs propriétés physico-chimiques [76].

Les polymères (étymologie : du grec *polus*, plusieurs, et *meros*, partie) constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une macromolécule constituée par la répétition de nombreuses sous-unités appelées monomères. Les polymères les plus connus sont :

a) les fibres naturelles : fibres végétales (cellulose) : bois, papier, textiles naturels (chanvre, lin, coton) ; fibres animales : cuir (collagène), soie et laine (kératine) ; protéines ;

b) les matières plastiques ;

c) les caoutchoucs naturels (latex) et artificiels ;

d) les colles ;

e) les peintures ;

f) les résines.

Ils ont les propriétés générales suivantes :

- ce sont des matériaux « *légers* », ils ont une masse volumique faible (en général inférieure à 1500 $kg.m^{-3}$, soit une densité par rapport à l'eau inférieure à 1,5) ;
- ils sont en général souples ;
- ils ne sont stables qu'à des températures modérées. La plupart des polymères thermoplastiques se ramollissent ou fondent entre 100 et 250°C ;
- ce sont généralement des isolants électriques et thermiques.

Les propriétés des polymères sont déterminées par la nature chimique des macromolécules, et en particulier la nature des liaisons qui peuvent s'établir entre les atomes des chaînes voisines. Ces liaisons interatomiques peuvent être souples ou rigides, faibles ou fortes. Les polymères synthétiques sont devenus des composantes de base d'un nombre très important d'objets dans la vie courante où ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

I.8.2 Généralités sur les polymères organiques

Le terme "*polymère*" a été employé pour la première fois par Berzelius J. J. en 1833 pour décrire tout composé pouvant être constitué d'entités multiples à partir d'une unité moléculaire de base appelée monomère [77]. Les polymères organiques les plus conventionnels ont été conçus en 1922 lorsque Staudinger H. proposa que les matériaux précédemment connus comme des colloïdes tels que les bakelites étaient en fait des monomères liés entre eux par des liaisons covalentes pour former ce qu'on appelle de nos jours polymères organiques [77]. La définition courante de "*polymère*" selon UICPA (Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée), est toute substance constituée de macromolécules [78].

Au cours des dernières décennies, le monde scientifique s'est intéressé à la conception d'édifices supramoléculaires, reposant sur l'édification de liaisons non covalentes par auto-assemblage. Ces liaisons sont notamment des liaisons de type hydrogène, pi–pi, ou van der Waals. Les édifices supramoléculaires, organisés et en interaction, sont la concrétisation du concept "d'une chimie par-delà la molécule" introduit par Jean-Marie Lehn [79,80]. Ils trouvent des applications dans de nombreux domaines telle la chimie de l'état solide [81] et les cristaux liquides [82].

I.8.3 Synthons et tectons dans un polymère organique

Les interactions entre les molécules, responsables de l'arrangement dans le réseau, à l'instar des pontages hydrogènes étendus, sont connues sous l'appellation de "*synthons supramoléculaires*" ; les entités (ou briques moléculaires) utilisées pour construire l'architecture structurale sont appelées "*tectons*" [79]. Ces deux concepts sont illustrés par de la Figure 15.

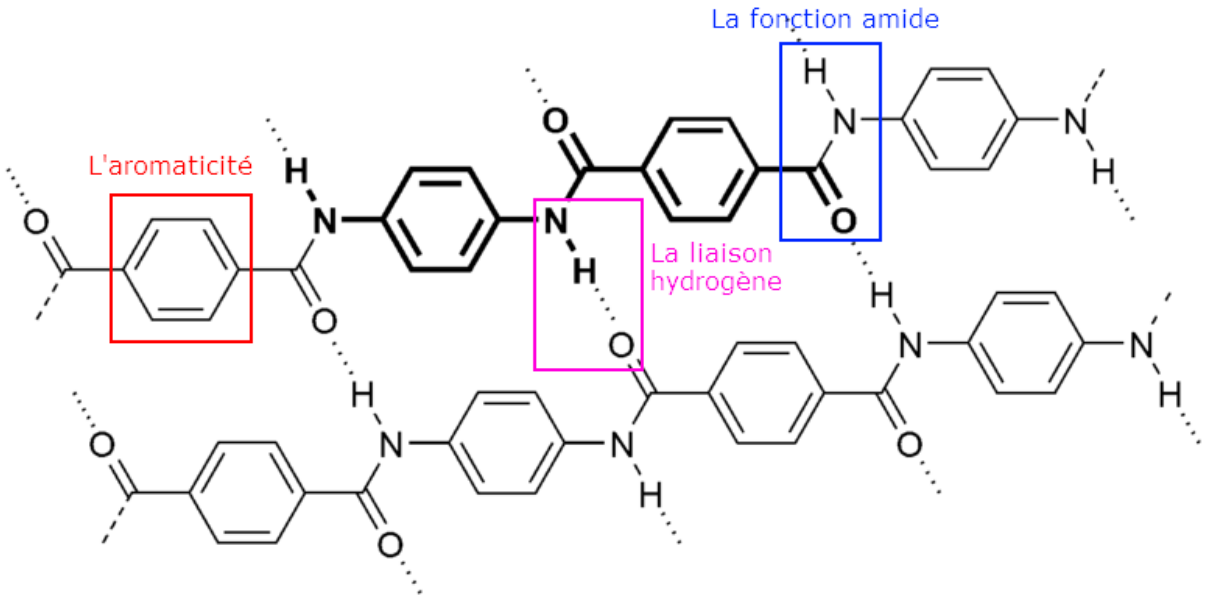


Figure 15 : Réseaux moléculaires organiques comportant des tectons (composés à noyaux aromatiques) et des synthons (liaison hydrogène, fonction amide) [79].

La Figure 15 présente l'aromaticité ou les tectons ainsi que des synthons matérialisés par la liaison hydrogène et la fonction amide. Ces deux interactions entre les entités constitutives sont responsables de la consolidation du réseau cristallin.

Certaines molécules organiques ont la propension de former à l'état solide, des réseaux polymérisés appelés édifices supramoléculaires, par le biais des liaisons hydrogènes qui sont des interactions intermoléculaires plus faibles que les liaisons covalentes (Figure 16) [83]. On peut citer les cas des molécules d'acide benzène carboxylique a) ; d'acide benzène-1,4-dicarboxylique formation d'une chaine linéaire b) ; d'acide benzène-1,3-dicarboxylique formation d'une chaine en zig-zag ; d) d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique formation d'un réseau à motif cyclique. Une image illustrant ces édifices est présentée à la ; Les liaisons hydrogènes y sont représentées par des pointillés rouges.

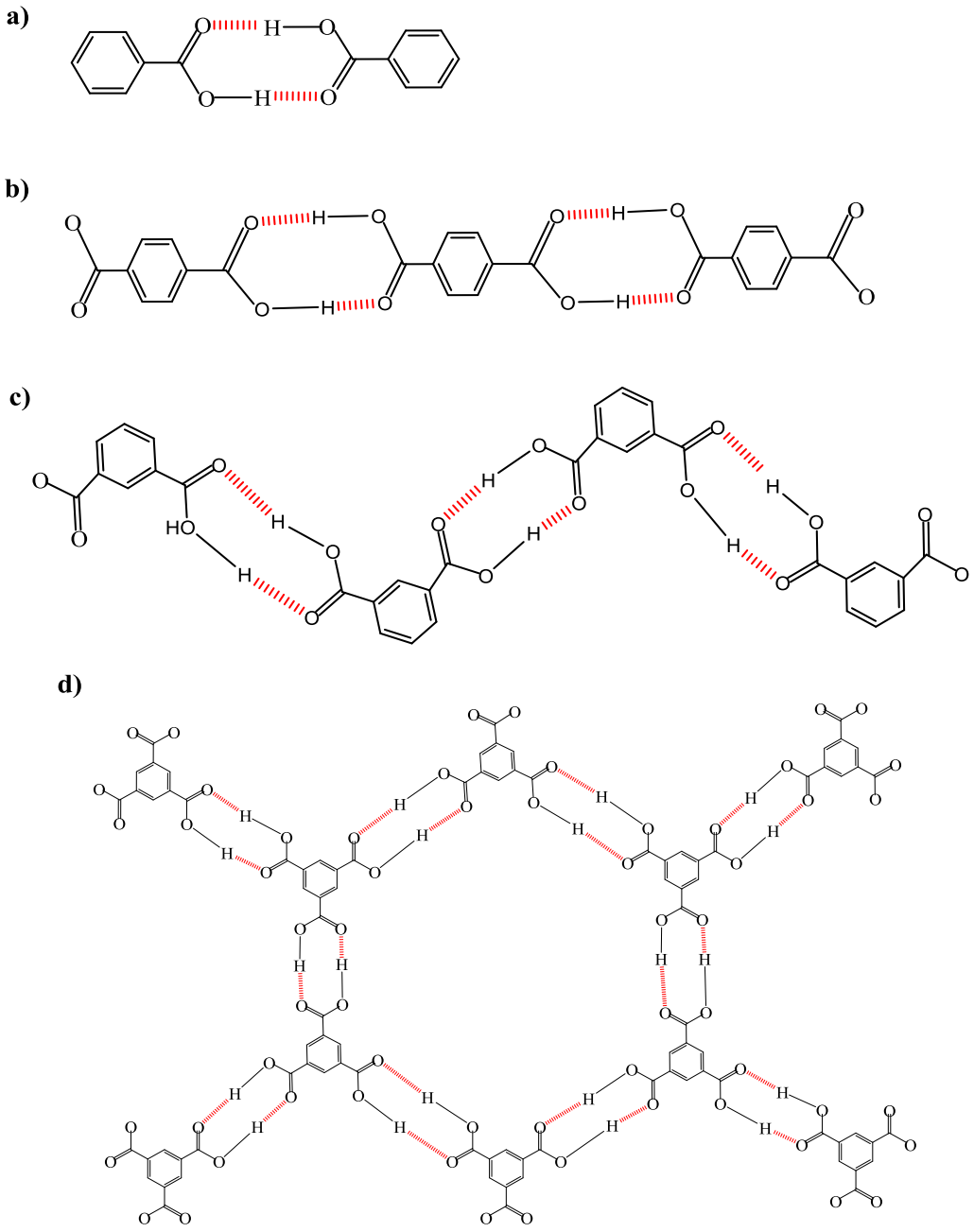


Figure 16 : Édifice supramoléculaire formé de synthon d'acide benzène carboxylique ***(a)*** ; d'acide benzène-1,4-dicarboxylique ***(b)*** ; d'acide benzène-1,3-dicarboxylique ***(c)*** ; d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique ***(d)*** [83].

La Figure 16 résume l'élaboration des synthons d'architecture supramoléculaire discrète à partir du tecton d'acide benzène carboxylique (Figure 16a) ; d'acide benzène-1,4-dicarboxylique qui conduit à la formation d'une chaine linéaire (Figure 16b), d'acide benzène-1,3-dicarboxylique qui forme d'une chaine en zig-zag (Figure 16c) ; d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique qui donne un réseau à motif cyclique (Figure 16d).

I.8.4 Classification des polymères organiques

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. De ce fait, nous avons :

a) les polymères thermoplastiques : Ce sont des polymères linéaires solubles dans les solvants organiques et ils sont en générale malléables, c'est-à-dire, ils permettent le chauffage et le refroidissement plusieurs fois lors du moulage des pièces [84,85].

b) les élastomères, qui sont déformables de manière réversible ; Ce sont des polymères qui peuvent être étirés au moins deux fois leur longueur d'origine et qui peuvent se rétracter à leur dimension initiale dès que cesse la force d'étirement et ce sans vulcanisation. Parmi les avantages des élastomères, il faut citer une excellente mise en œuvre, de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne et une très bonne tenue au froid [84,85].

c) les élastomères thermoplastiques (ETP) ou les élastomères vrais (ou caoutchouc) sont caractérisés par un allongement élastique très important. Ils comportent des réticulations chimiques peu nombreuses (un pont de réticulation pour quelques centaines ou un millier de motifs), les chaînes longues sont donc flexibles. L'allongement élastique peut dépasser 300 %. Lorsque la traction cesse, les chaînes reprennent leur conformation initiale. Les élastomères vrais sont insolubles et infusibles [84,85].

d) les polymères thermodurcissables : Ils durcissent au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par liaisons covalentes. La transformation est unique et donne lieu à une pièce définitive. Donc, il n'existe pour eux ni solvant, ni phase fondue. Les thermodurcissables ne sont pas recyclables et leur mise en forme est plus complexe [84,85].

La science des polymères s'intéresse traditionnellement aux polymères édifiés par la formation de liaisons covalentes [86]. Ce type de polymères présente une distribution moléculaire massique bien définie statistiquement, décrivant efficacement les propriétés du matériau considéré.

I.9 Polymères de coordination

L'appelation "*Polymères de coordination*" a été employée pour la première fois par Shibata en 1916 pour décrire des dimères et trimères des complexes variés de cobalt(II) amine nitrates. Cette appellation prendra de l'ampleur à partir de 1939, année de la publication de la première revue sur ce type de matériaux par Bailar et *al*. [77]. Dans cette revue, Bailar et *al* comparent les polymères organiques avec des composés inorganiques ayant des espèces qui

se polymérisent. Ils énumèrent alors les différentes caractéristiques auxquelles devraient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques [82].

Les polymères de coordination ont été largement développés durant la dernière décennie, grâce notamment à leur chimie très variée et à leurs nombreuses applications potentielles dans plusieurs domaines scientifiques tels que la chimie organique et inorganique, la biologie, la science des matériaux, l'électrochimie et la pharmacologie [83].

L'architecture des polymères de coordination comprend des ions métalliques fonctionnant comme des nœuds et des ligands organiques, fonctionnant comme des ponts. L'ion métallique joue un rôle d'élément connecteur et structurant et fait partie intégrante du squelette du réseau. Il peut assurer la génération de propriétés physiques locales ou amplifiées, par un effet coopératif au sein du réseau résultant de l'assemblage. Enfin, la dimensionnalité finale de l'édifice (réseau 1D, 2D ou 3D) dépend à la fois de la géométrie du ligand organique, de sa connectivité ainsi que de la géométrie de coordination qu'adopte l'ion métallique central comme le montre la Figure 17 [83].

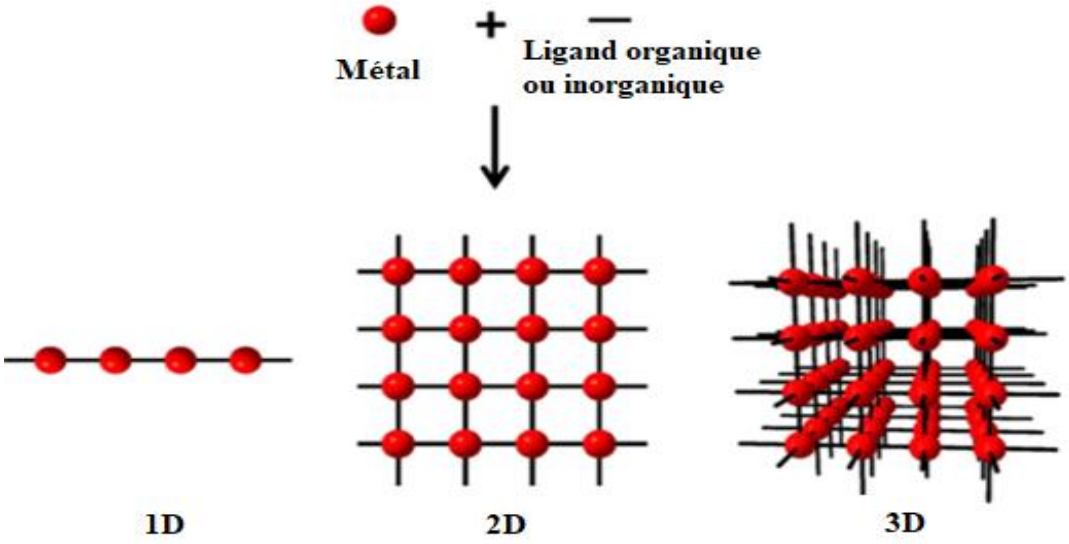


Figure 17 : Topologies de quelques polymères de coordination [83].

De la Figure 17, il ressort que les polymères de coordination sont soit unidimensionelle (1D), soit bidimensionelle (2D) ou tridimensionnelle (3D).

I.9.1 Éléments constitutifs

Les polymères de coordination sont constitués de quatre éléments de base (« nœuds » du réseau, élément pontant, molécules de solvant et contre-ions), ayant chacun une grande influence sur les caractéristiques et les propriétés du composé final.

Ion métallique

Les métaux de transition sont les métaux les plus utilisés pour la mise au point de polymères de coordination. Ils sont souvent utilisés comme des connecteurs versatiles dans la construction des polymères de coordination. Selon l'élément métallique et sa valence, il peut y avoir diverses géométries de coordination : linéaire, trigonale plane, tétraédrique, plan carré, pyramide à base carrée, trigonale bipyramidale, octaédrique, pentagonale bipyramidal, carré antiprismatique et en forme de T, comme présenté à la Figure 18.

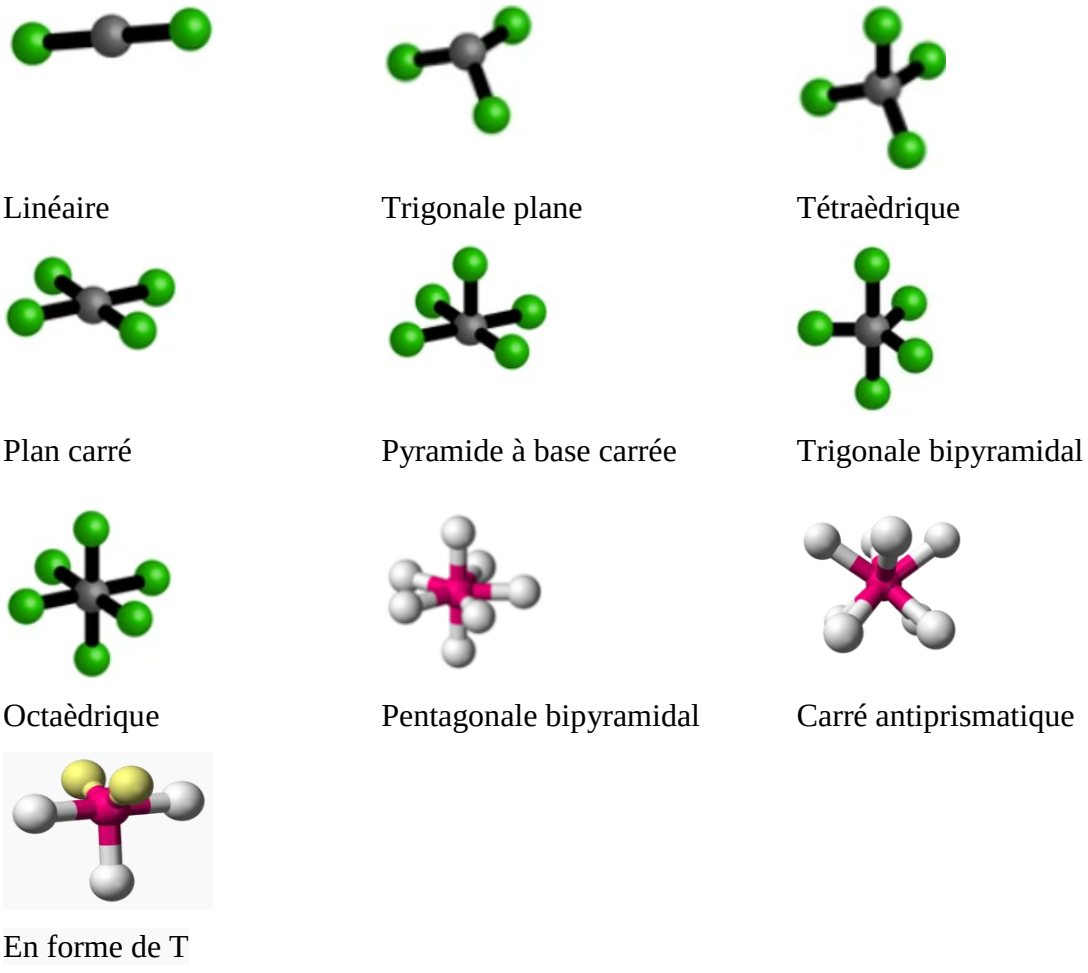


Figure 18 : Différentes géométries de coordination autour d'un ion métallique.

Ces différentes formes géométriques de coordination autour d'un ion métallique émanent de la théorie de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (RPECV) initié par Sidgwick et Powell puis développé par Ronald Sydney Nyholm et Ronald Gillespie en 1957. Cette théorie est basée sur l'inventaire des paires liantes et non liantes des atomes. Elle permet de prévoir l'orientation relative des liaisons, en faisant l'hypothèse que toutes les

paires se repoussent mutuellement. Elles se localisent dans l'espace de façon à se placer aussi loin que possible les unes des autres. L'arrangement dans l'espace de ces paires est décrit par la figure de répulsion. La forme de la figure de répulsion permet alors de déterminer l'arrangement des liaisons autour de chaque atome. La forme de la figure de répulsion décrivant un atome dans une molécule dépend du nombre d'atomes auxquels il se lie (les ligands) et du nombre de ses paires libres.

Les atomes d'une molécule sont ainsi classés suivant leur type RPECV, selon la formule générale :

$$\mathbf{AX_nE_m}$$

Où A représente l'atome, X symbolise les ligands et E les doublets non liants, n le nombre de ligand et m le nombre de doublet non liant.

Les ligands peuvent former une liaison simple, double ou triple avec l'atome central. Cela revient à considérer les liaisons doubles ou triples de la même façon que des liaisons simples.

Ligand organique

Dans les polymères de coordination, le ligand joue le rôle de « *pont* » entre les ions métalliques. Pour que l'expansion infinie soit possible, le ligand doit être multidenté. Ses autres caractéristiques vont avoir des conséquences très importantes sur la structure ainsi que sur les propriétés du réseau final. Ainsi, par exemple, sa longueur va déterminer la distance entre les sites de coordination et son architecture va favoriser la formation de réseaux plus ou moins flexibles, de dimensionnalités diff erentes. S'il possède des substituants (dérivés halogénés, cycles aromatiques, chaînes alkyles...), ces derniers pourront interagir avec les autres molécules présentes au sein du réseau, par le biais des liaisons faibles. Les ligands organiques les plus communément utilisés pour la mise au point de polymères de coordination sont présentés à la Figure 19 [87]. La grande majorité de ces ligands est rigide et de type hétérocyclique.

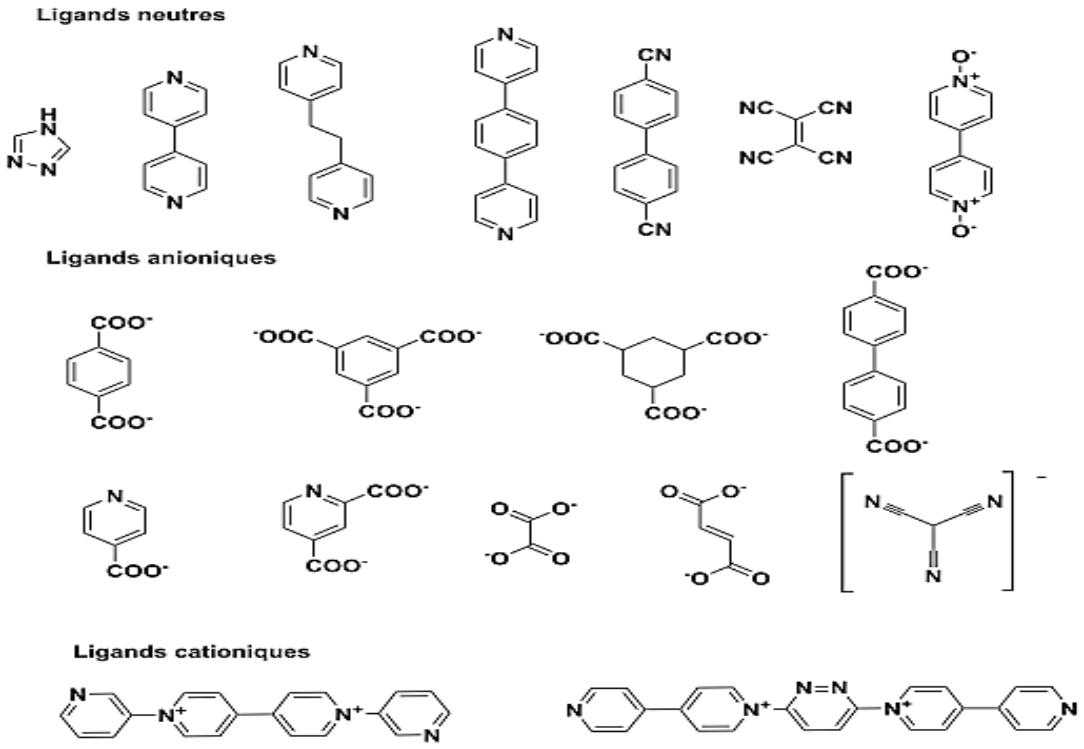


Figure 19 : Différents ligands fréquemment utilisés pour la synthèse des de polymères de coordination [87].

Contre-ions

Selon leur nature plus ou moins coordinante, ils peuvent influencer l'environnement de l'ion métallique mais aussi la structure globale du polymère, en interagissant avec ce dernier par des liaisons faibles ou en jouant le rôle de molécules hôtes dans des cavités du réseau. Les polymères de coordination possédant des anions au sein de leur chaîne peuvent présenter des propriétés d'échange d'anions [88,89].

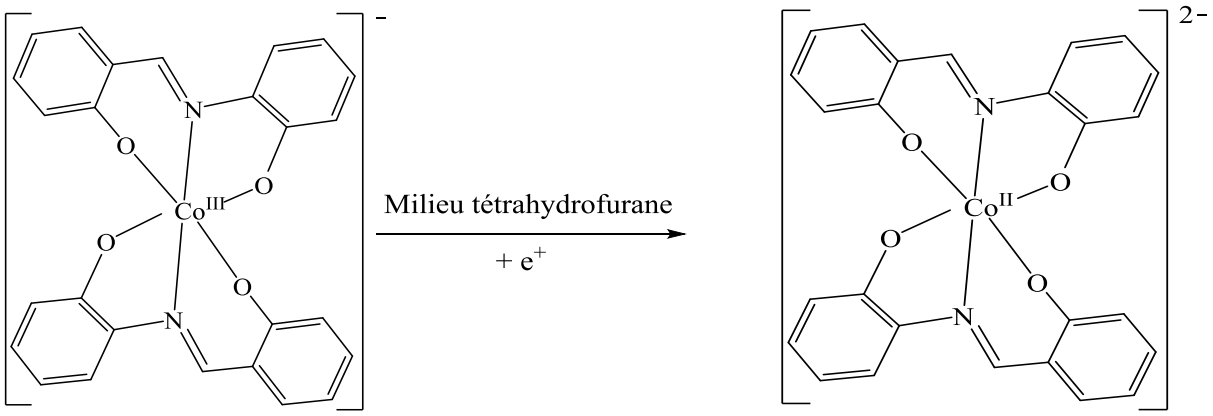
Molécules de solvant

Souvent, elles co-cristallisent, augmentant de ce fait le nombre d'interactions faibles possibles avec le réseau polymérique. Elles jouent un rôle crucial lors de la mise au point de composés poreux, en remplissant les cavités de ces derniers.

Solvant non-innocent

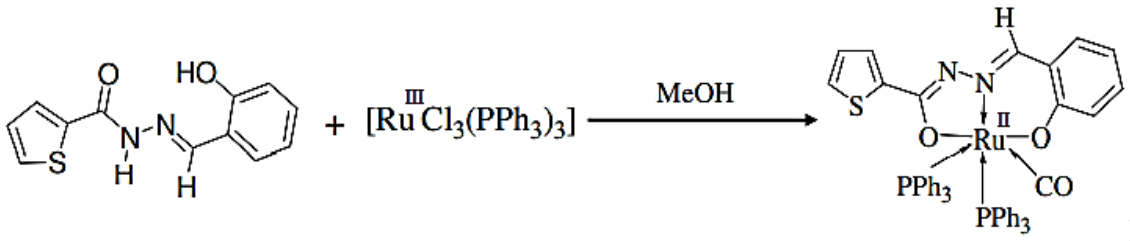
Parfois le solvant utilisé influe sur le degré d'oxydation du métal central. En effet, un solvant non-innocent est un solvant qui modifie le degré d'oxydation du métal central au cours d'une réaction chimique. Au cours de cette réaction, il y'a généralement réduction du métal central c'est-à-dire une diminution du nombre d'oxydation du métal central et

oxydation du solvant. Ghosh et *al. en* 2015 ont synthétisé un complexe de cobalt(III) de coloration brun foncé qui en milieu tétrahydrofurane ($(CH_2)_4O$), se réduit pour donner un complexe de cobalt(II) de coloration rouge orangé [89]. Cela est traduite par l'équation **Eq.3**.



Eq.3

Également Eswaran et *al*. en 2016 ont synthétisé un complexe de ruthénium(III) de coloration brun foncé qui en milieu méthanol (CH_3OH), se réduit pour donner un complexe de ruthénium(II) de coloration rouge comme présenté à l'équation **Eq.4** [90].



Eq.4

L'on voit clairement que dans certains cas, le solvant utilisé au cours d'une réaction modifie le degré d'oxydation du métal central en jouant le rôle de solvant non-innocent.

Le processus d'assemblage des polymères de coordination est donc principalement dirigé par les liaisons de coordination entre l'ion métallique et le ligand organique. Mais les liaisons plus faibles (liaisons hydrogène, de van der Waals, interactions π−π) jouent aussi un rôle essentiel sur la formation du réseau final.

I.9.2 Classification des polymères de coordination

Les polymères de coordination inorganiques peuvent être définis comme étant des matériaux chimiques construits par auto-assemblage d'ions homo ou hétérométalliques avec des groupements organiques ou inorganiques pontants, c'est-à-dire qui disposent d'au moins

deux atomes donneurs d'électrons. Très souvent, ces atomes donneurs ou atomes de ligation sont l'oxygène, l'azote et, dans une moindre mesure, le soufre.

Il existe deux principaux groupes de polymères de coordination :

a) les "*polymères moléculaires de coordination*" ou "*édifices supramoléculaires*" dans lesquels interviennent essentiellement les interactions intermoléculaires faibles (forces de van der Waals, liaisons hydrogènes, liaisons π).

b) les "*polymères non-moléculaires de coordination*" dans lesquels prédominent les liaisons métal-ligand.

I.9.3 Polymères non-moléculaires de coordination

Contrairement aux polymères moléculaires dans lesquels ce sont les interactions non-covalentes qui assurent la polymérisation, dans les polymères non-moléculaires, ce sont les liaisons de coordination métal-ligand qui sont responsables de la polymérisation.

Le terme "*polymères non-moléculaires de coordination*" désigne tout assemblage périodique inorganique ou organométallique formé par répétition de centres métalliques reliés entre eux par des ligands. Dans ce type de polymère, le ligand doit être nécessairement polydenté, capable de faire un pont entre les centres métalliques. Ici, les tectons sont constitués d'ions métalliques et de ligands tandis que les synthons représentent les liaisons de coordination métal-atome donneur du ligand. Ces propos sont illustrés à l'aide de trois exemples choisis dans la littérature :

a) Le composé à structure polymérisée 1D [Zn(bpy)(bdc)(H_2O)]n (bdc = acide 1,4-benzène dicarboxylique ou acide téréphtalique et bpy = 2,2'-bipyridine) [92] présente une chaîne infinie en zigzag comme l'illustre la Figure 20.

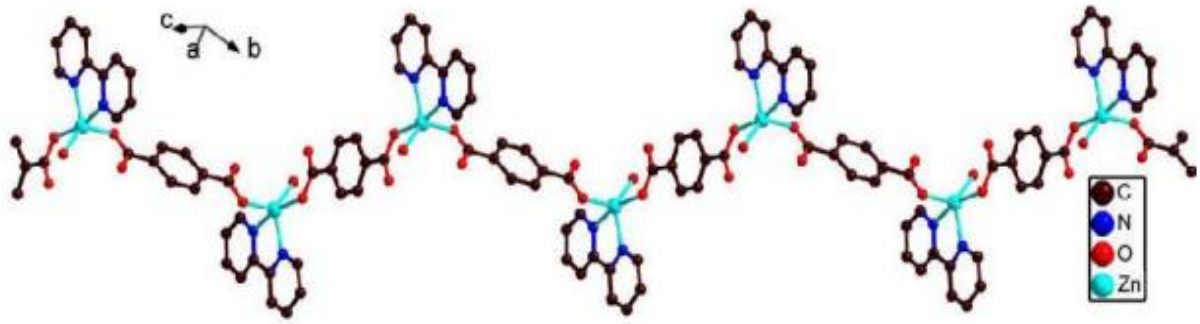


Figure 20 : Chaîne en zigzag du composé [Zn(bpy)(bdc)(H_2O)]n [92].

Dans ce polymère unidimensionnel, seules interviennent les liaisons covalentes métal ligand pour assurer la polymérisation.

b) Le composé à stucture bidimensionelle $[NaCr(bpym)(C_2O_4)_2]\cdot 5H_2O$ construit à partir de l'anion $[Cr(bpym)(C_2O_4)_2]^-$ et cation Na^+ (bpym=2,2'-bipyrimidine) comme le montre la Figure 21 [93].

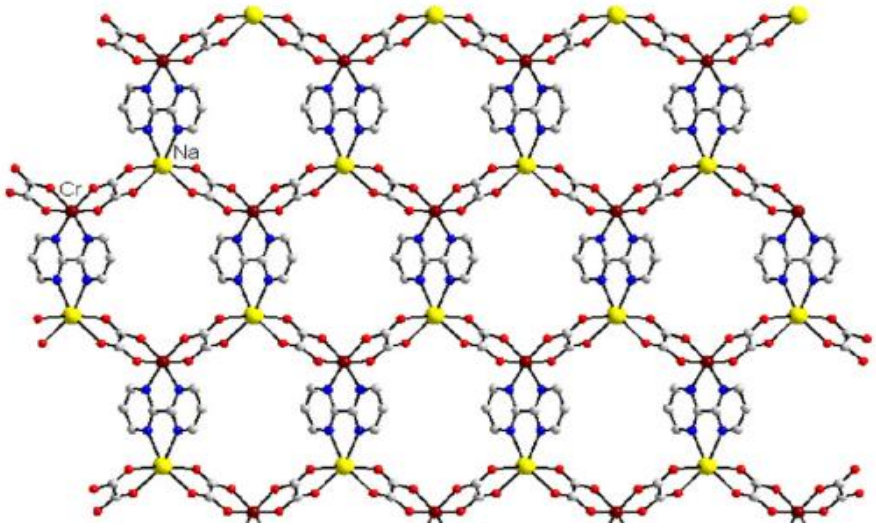


Figure 21 : Stucture bidimensionelle du composé $[NaCr(bpym)(C_2O_4)_2]\cdot 5H_2O$ [93].

La Figure 21 montre que la polymérisation se fait uniquement à travers les liaisons de coordination métal-ligand. La structure s'étend sur plus d'une dimension. Il s'agit bien d'un polymère à deux dimensions.

c) Le composé $[Zn(4,4'\text{-bpy})2SiF_6]_\infty$ [94] présente une structure illustrée par la Figure 22.

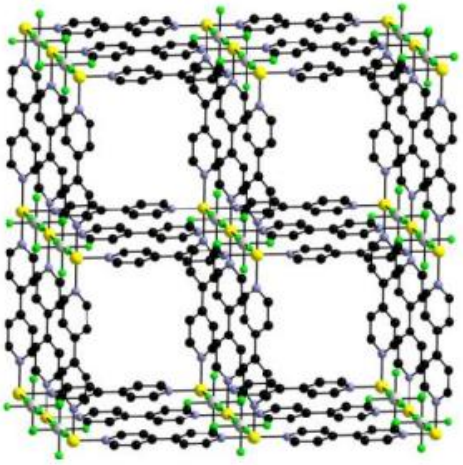


Figure 22 : Structure tridimensionnelle du composé $[Zn(4,4'\text{-bpy})_2SiF_6]_\infty$ [94].

Avec la structure tridimensionnelle du composé $[Zn(4,4'\text{-bpy})_2SiF_6]_\infty$ [94], il est très difficile de faire ressortir l'unité formulaire du composé. Cette caractéristique est spécifique aux polymères non-moléculaires de coordination. Également, comparativement aux polymères moléculaires de coordination, les polymères non-moléculaires de coordination sont peu solubles dans l'eau à cause des liaisons de coordination fortes qui consolident le réseau cristallin. Leur recristallisation n'est pas très conseillée car elle conduit très souvent à la destruction du composé cible.

En résumé, dans les polymères de coordination non-moléculaires, le mode de liaison qui dicte l'auto-assemblage pour former le réseau polymérisé est celui par la liaison de coordination, les interactions non-covalentes jouant un rôle secondaire, celui de renforcer la cohésion de la structure cristalline. L'emploi spécifique des contre-ions chiraux peut favoriser la formation de superstructures chirales.

I.9.4 Polymères de coordination non-moléculaires déficitaires en ions argent(I)

Le cation Ag^+ est très fréquemment utilisé dans la synthèse des polymères de coordination non-moléculaires [89,95−97]. Ce choix est dû à la flexibilité de la sphère de coordination de l'ion Ag^+, conférant ainsi à ce cation une coordinence variant généralement entre 2 et 6 dans les complexes au sein desquels il est impliqué [87], avec des diversités structurales variées.

Les composés d'argent résultant des alliages métalliques dopés au soufre cristallisent généralement en couches ; c'est le cas de $Ag_{0,88}Nb_2PS_{10}$ [87], $Rb_{0,38}Ag_{0,5}Nb_2PS_{10}$ [88] et $K_{0,5}Ag_{0,5}Nb_2PS_{10}$ [79]. La Figure 23 présente un exemple de ce type de structures en couches [87].

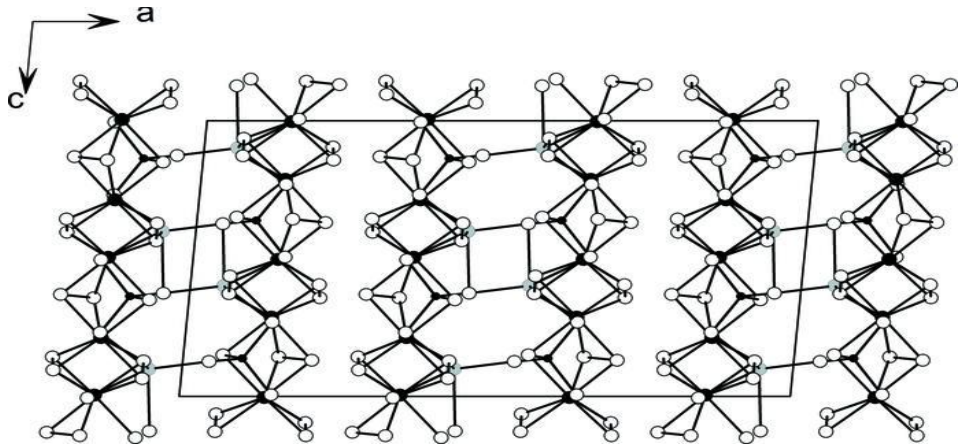


Figure 23 : Vue de la structure de $Ag_{0,88}Nb_2PS_{10}$ le long de l'axe *b* montrant la polymérisation en couches [87].

La structure de ce type d'alliages métalliques dopés au soufre n'est pas nanocanalisée, et la rigidité du réseau est assurée essentiellement par les forces de van der Waals. À l'opposé, il est décrit dans la littérature [21 − 27], un autre type de polymères de coordination non-moléculaire à structure nanocanalisée.

I.9.5 Polymères de coordination non-moléculaires, nanocanalisés à anion complexe tris (oxalato)métalate(III)

Les ions Ag^{+} se lient aisément à la brique anionique $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ (M^{III} = Cr^{III}, Co^{III}) pour former les polymères non-moléculaires de coordination [21− 27]. Ces polymères présentent les caractéristiques fondamentales suivantes :

a) ils cristallisent dans un réseau tridimensionnel ; la grille réticulaire anionique très flexible $[Ag_{3-x}M^{III}(ox)_3]^{x-}$ délimite des nanocanaux qui hébergent d'une part, des cations compensateurs de la charge anionique de la grille réticulaire et des molécules d'eau liées entre elles par des ponts hydrogènes étendus d'autre part ;

b) ils accusent dans leur structure un déficit en ions Ag^{+}, une fraction d'ions Ag^{+} étant remplacée par une fraction équivalente d'un autre type de cations. Ils sont désignés, par conséquent, sous le nom de polymères non-moléculaires de coordination déficitaires en ions Ag^{+} ;

c) le déficit en ions Ag^{+} est fortement dépendant du pH du milieu réactionnel.

Dean et *al*. en 2004 [21] ont élaboré une famille de composés de formulation générale $[(M_xAg_{0,5-x})(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(C_2O_4)_3]$ où M = K, Cs, Ag ; $0 \leq x \leq 0,5$. La Figure 24 présente une section de l'image d'un nanocanal dans le composé déficitaire en ions argent(I), $[K_{0,5}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(ox)_3]$ [21].

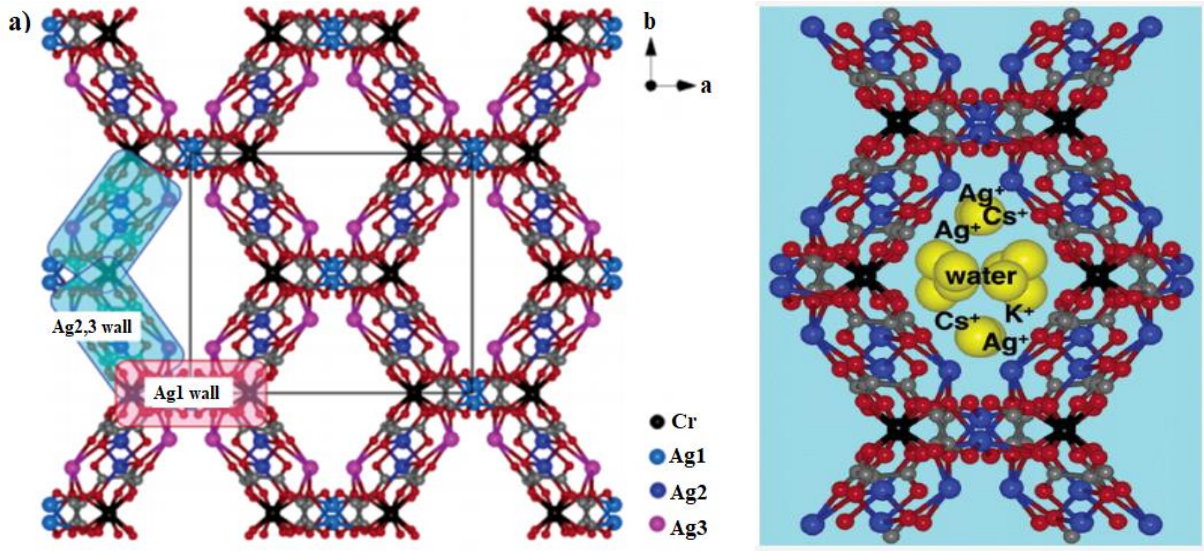


Figure 24 : Projection de la structure de $[K_{0,5}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(ox)_3]$ mettant en exergue un nanocanal renfermant des cations K^+, Cs^+, Ag^+ et des molécules d'eau [21].

Dans cette structure, les nanocanaux hôtes abritent les ions K^+, Cs^+, Ag^+ et des molécules d'eau qui sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes, formant ainsi des "filets" ou des "ruisseaux" d'eau.

En milieu aqueux de pH~5, Dean *et al*. [21] ont obtenu par réaction entre les sels $AgNO_3$ et $M^I_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ ($M^I = K^+, Cs^+, Ag^+$) dans les rapports stœchiométriques 3:1, une série de 5 polymères de coordination non-moléculaires nanocanalisés de formulation générale $[M_xAg_{0,5-x}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(ox)_3]$:

a) $Ag_{0,50}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3](H_2O)_3$; b) $K_{0,28}Ag_{0,22}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3](H_2O)_3$;
c) $Cs_{0,19}Ag_{0,31}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3](H_2O)_3$; d) $Cs_{0,41}Ag_{0,09}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3](H_2O)_3$;
e) $Cs_{0,43}Ag_{0,07}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3](H_2O)_3$.

Tous ces composés cristallisent dans le système monoclinique, de groupe d'espace *C*2/c. Leurs paramètres de maille sont très voisins de valeurs moyennes : a = 18,4 Å, b = 14,6 Å, c = 12,3 Å et β = 113 °. Les conditions réactionnelles utilisées ici ont donné lieu à des déficits x en ions argent(I) faibles variant dans l'intervalle $0 < x \leq 0,5$.

Si Dean et *al*. [21] apparaissent comme des pionniers à avoir développé les polymères de coordination non-moléculaires oxalatométalate(III) nanocanalisés déficitaires en ions argent(I), il faut noter que d'autres chercheurs [22−28] se sont ensuite intéressés à cette classe de matériaux et ont même amélioré la valeur du déficit en ions argent(I) valeur qui passe à

x>(0,5) en travaillant en milieu aqueux plus acide (pH~3) avec la brique anionique trisoxalatocobaltate(III). Deux groupes de matériaux nanocanalisés ont ainsi été obtenus :

1) le groupe des composés de formulation générale $A_x[Ag_{3-x}M^{III}(ox)_3]\cdot nH_2O$ dans lequel la charge négative (x-) de la grille réticulaire hôte est compensée par des fractions de cations métalliques tels que M où A = Cr^{3+}, Co^{3+} ou K^+ à l'instar des composés suivants :

- $(Cr^{III}_{0,25})[Ag_{2,25}Cr^{III}(ox)_3]\cdot 5H_2O$ [23] et $(Co^{III}_{0,25})[Ag_{2,25}Co^{III}(ox)_3]\cdot 5H_2O$ [23] ; ils ont une de grille anionique commune qui est $[Ag_{2,25}M^{III}(ox)_3]^{0,75-}$. Leur déficit en ions argent est de 0,75 ;
- $(K_{0,70})[Ag_{2,30}Co^{III}(ox)_3]\cdot 3H_2O$ [24], de grille réticulaire $[Ag_{2,30}Co^{III}(ox)_3]^{0,70-}$ et de déficit en ions argent 0,70 ;

2) le groupe de composés ayant pour formule générale $(H)_x[Ag_{3-x}M^{III}(ox)_3]\cdot nH_2O$ dans lequel la charge négative (x-) de la grille réticulaire hôte est compensée uniquement par des protons.

À la Figure 25, est illustré un exemple de "clusters d'eau ou filaments d'eau" logé dans un nanocanal ; ces clusters d'eau sont susceptibles de transporter la fraction protonique compensatrice de la charge négative de la grille réticulaire hôte [23].

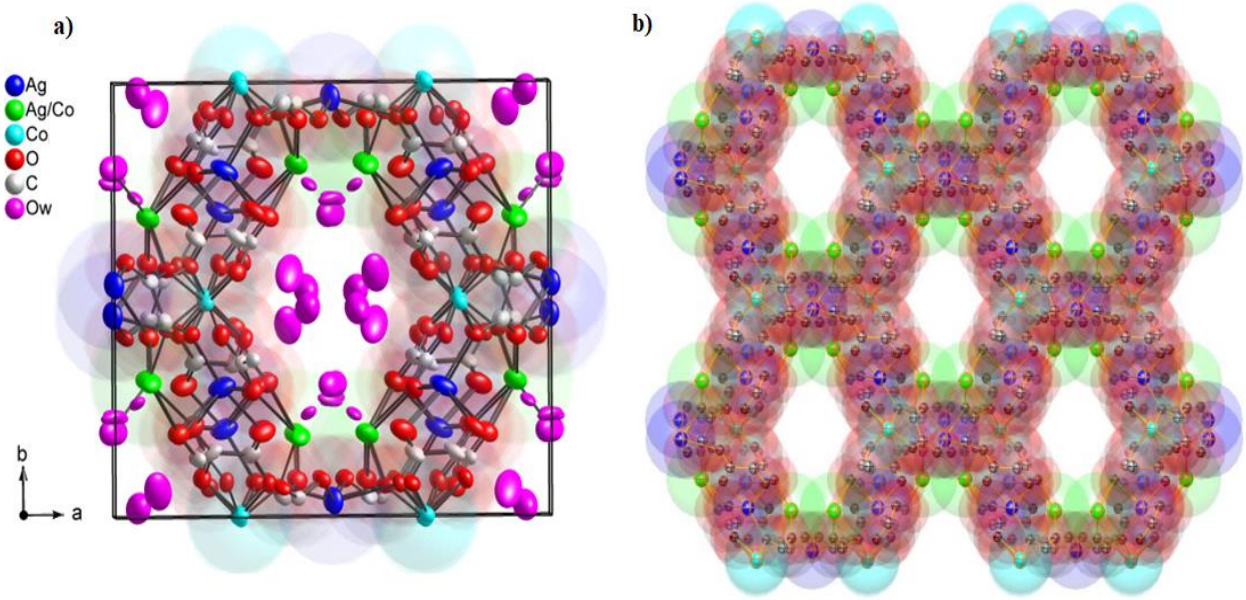


Figure 25 : Projection le long de l'axe *c* : de la maille de $Ag_{2,25}Co_{0,25}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 5H_2O$ avec des molécules d'eau dans les canaux ***(a)*** et d'une large section de la même structure sans les molécules d'eau ***(b)*** [23].

La maille élémentaire du composé $Ag_{2,25}Co_{0,25}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 5H_2O$ montre qu'il est constitué de la grille anionique $[Ag_{2,25}M^{III}(C_2O_4)_3]^{0,75-}$ avec un déficit en ion Ag^+ x = (0,75-) qui est compensé par l'ion $Co_{0,25}^{3+}$ et de molécules d'eau de cristallisation logées dans les canaux tubulaires (Figure 25a). Également, la brique anionique tris(oxalato)cobaltate(III) forme les canaux dont le diamètre vaut 8 nm et la structure 3D se présente sous forme de "*nids d'abeilles*" (Figure 25b). Le composé $Ag_{2,25}Co_{0,25}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 5H_2O$ est donc un polymère de coordination non-moléculaire et nanocanalisée.

La combinaison des anions tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, avec les ions Ag(I), donne lieu à une grande variété de polymères de coordination nanocanalisés, déficitaires en ions argent. Bien que ces composés soient structuralement très semblables, ils diffèrent non seulement par leurs grilles réticulaires hôtes $[Ag_{3-x}M^{III}(C_2O_4)_3]^{x-}$ ($0 \leq x \leq 1$; x étant le déficit en charge positive dû à l'ion argent), mais également, par le nombre très variable de leurs molécules d'eau de cristallisation. Au regard de la grande flexibilité de composition de la grille réticulaire anionique $[Ag_{3-x}M^{III}(C_2O_4)_3]^{x-}$, le champ d'investigation de nouvelles architectures hétérométalliques nanocalisées, déficitaires en ions Ag^+, semble très vaste, donc toujours à explorer.

À la suite des travaux effectués par Dean et collaborateurs, d'autres chercheurs [21−28] se sont ensuite intéressés à cette famille de composé, et ont obtenu de nouveaux membres améliorés avec la valeur du déficit en ions argent(I) désormais supérieur à 0,5 (x > 0,5).

Le Tableau II récapitule dans l'ordre croissant de déficit en ions Ag^+ l'ensemble des polymères de coordination non-moléculaires oxalatométalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et à structure nanocanalisée.

Tableau II : Grilles réticulaires, charge compensatrice, déficit total en ions argent et groupe d'espace des polymères de coordination nanocanalisés Ag(I)/M(III)-oxalate.

Composé	Grille réticulaire	Charge compen-satrice	Déficit total en ions Ag^+	Groupe d'espace	Réfs
$[Ag_3Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_3Cr(C_2O_4)_3]^{0,00-}$	0,00	0,00	C_2/c	[21]
$H_{0,10}[Ag_{2,90}Cr(ox)_3]\cdot 3{,}75H_2O$	$[Ag_{2,90}Cr(C_2O_4)_3]^{0,10-}$	$H_{0,1}^{+}$	0,10	$P2_1/n$	[22]
$Cs_{0,19}[Ag_{2,81}Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,81}Cr(C_2O_4)_3]^{0,19-}$	$Cs_{0,19}^{+}$	0,19	C_2/c	[21]
$K_{0,24}[Ag_{2,76}Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,76}Cr(C_2O_4)_3]^{0,24-}$	$K_{0,24}^{+}$	0,24	C_2/c	[25]
$K_{0,28}[Ag_{2,72}Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,72}Cr(C_2O_4)_3]^{0,28-}$	$K_{0,28}^{+}$	0,28	C_2/c	[21]
$Cs_{0,41}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,59}Cr(C_2O_4)_3]^{0,41-}$	$Cs_{0,41}^{+}$	0,41	C_2/c	[21]
$Cs_{0,43}[Ag_{2,57}Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,57}Cr(C_2O_4)_3]^{0,43-}$	$Cs_{0,43}^{+}$	0,43	C_2/c	[21]
$H_{0,50}[Ag_{2,50}Cr(ox)_3]\cdot 5H_2O$	$[Ag_{2,50}Cr(C_2O_4)_3]^{0,50-}$	$H_{0,50}^{+}$	0,50	C_2/c	[27]
$K_{0,70}[Ag_{2,30}Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	$[Ag_{2,30}Co(C_2O_4)_3]^{0,7-}$	$K_{0,7}^{+}$	0,70	C_2/c	[24]
$Cr_{0,25}[Ag_{2,25}Cr(ox)_3]\cdot 5H_2O$	$[Ag_{2,25}Cr(C_2O_4)_3]^{0,75-}$	$Cr_{0,25}^{3+}$	0,75	C_2/c	[23]
$Co_{0,25}[Ag_{2,25}Co(ox)_3]\cdot 5H_2O$	$[Ag_{2,25}Co(C_2O_4)_3]^{0,75-}$	$Co_{0,25}^{3+}$	0,75	C_2/c	[23]
$Ba_{0,50}[Ag_2Cr(ox)_3]\cdot 5H_2O$	$[Ag_2Cr(C_2O_4)_3]^{-}$	$Ba_{0,50}^{2+}$	1,00	C_2/c	[28]
$Sr_{0,75}Ag_{1,5}[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$	$[Ag_{1,5}Cr(C_2O_4)_3]^{1,5-}$	$Sr_{0,75}^{2+}$	1,5	C_2/c	[26]
$SrAg[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 6H_2O$	$[AgCr(C_2O_4)_3]^{2-}$	Sr^{2+}	2,0	$P2_1/c$	
$SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$	$[Ag_{0,5}Cr(C_2O_4)_3]^{2,5-}$	$Sr^{2+}K_{0,5}^{+}$	2,5	$Fdd2$	

On remarque qu'en dehors du $[Ag_3Cr(ox)_3]\cdot 3H_2O$, tous ces polymères de coordination non–moléculaires et nanocanalisés accusent des déficits en ion Ag^+. Ces déficits sont compensés par des charges ioniques équivalentes. L'existence de plusieurs sites métalliques de degrés d'oxydations différentes, fait de ces matériaux de potentiel conducteur redox par « *hopping* », qui correspond à une conduction par des sauts d'électrons de proche en proche, favorisant ainsi l'étude de la *« conduction protonique unidimensionnelle au sein du solide »* comme l'illustre la Figure 26 [20,21].

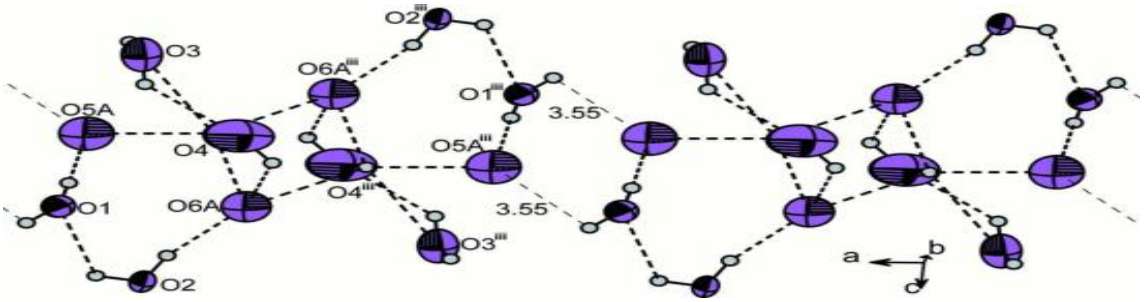


Figure 26 : Image d'un exemple de "*clusters d'eau*" contenus dans les nanotubes [21,22].

Suivant l'ordre établit dans le Tableau III, nous constatons que depuis 2004, année de découverte d'une nouvelle famille de polymère de coordination non-moléculaire, déficitaire en ion argent et nanocanalisée, le plus grand déficit crée en ion argent est de 2,5 avec la brique anionique trisoxalatochromate(III): il s'agit du composé $SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$ obtenu par Nana et *al*. en 2020 [26]. La Figure 27 présente une projection de la maille élémentaire de ce composé nanocanalisé.

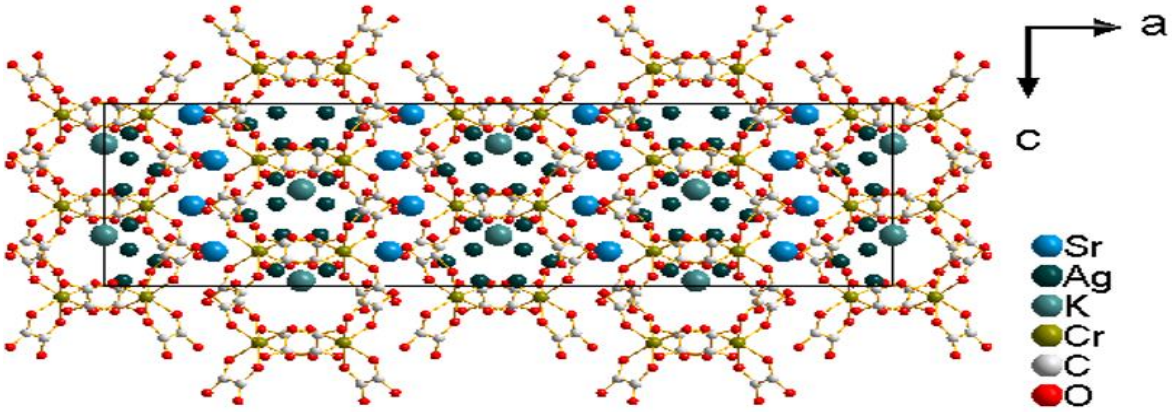


Figure 27 : Maille élémentaire du composé constituée des cations Sr^{2+} et K^+ dans les canaux suivant l'axe cristallographique *b* [26].

Ce composé est un polymère de coordination non-moléculaire et nanocanalisée. Il est constitué de grilles anioniques $[Ag_{0,5}Cr(C_2O_4)_3]^{2,5-}$. Cette grille présente un déficit en ion argent x= 2,5, qui est compensé par un équivalent d'association d'ions (1 Sr^{2+}+ 0,5 K^+). La brique anionique trisoxalatochromate(III) qui forme les canaux se présentent sous forme de nids d'abeilles. Les atomes de strontium sont situés entre les murs qui délimitent les canaux. À l'intérieur de ces canaux, logent les ions Ag^+ et K^+ (Figure 27). Ces canaux sont parallèles à l'axe cristallographique *b* et de diamètre d'environ 6,7 Å. La forme ellipsoïdale des atomes d'oxygène de ces molécules d'eau suggère leur caractère désordonné.

I.10 Magnétisme moléculaire

I.10.1 Origine du magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique qui passionne l'humanité depuis plusieurs millénaires. La découverte en 1925 du spin de l'électron et de la nature électrostatique des interactions magnétiques responsables de l'ordre magnétique représentaient la contribution décisive de la physique quantique qui permit l'expansion importante de l'étude des propriétés magnétiques de la matière. L'une des propriétés fondamentales d'un électron (à part le fait qu'il porte une charge) est qu'il possède un moment dipolaire magnétique (i.e. il se comporte comme un petit aimant). Ce moment dipolaire vient d'une propriété plus fondamentale de l'électron et qui dit qu'il possède un spin quantique. De par sa nature quantique le spin ne peut se trouver que dans deux états « *up* » ou « *down* » selon l'orientation du champ magnétique. Le spin des électrons dans les atomes est la source principale du magnétisme, bien qu'il y ait aussi une contribution du moment angulaire orbital de l'électron par rapport au noyau. Quand les dipôles magnétiques s'alignent dans un morceau de matière, leurs champs magnétiques individuels s'ajoutent pour créer un champ bien plus grand et perceptible à l'échelle macroscopique au sein d'une molécule : on parle donc d'un magnétisme moléculaire [98,99].

Le magnétisme moléculaire est un domaine pluridisciplinaire qui regroupe l'étude des propriétés magnétiques de molécules isolées ou d'ensembles de molécules. L'extrême majorité des molécules étudiées comportent un ou plusieurs électrons célibataires, provenant soit de centres métalliques dont les électrons des couches électroniques *d* ou *f ne* sont pas tous appariés, soit de groupements organiques de nature radicalaire. Ces molécules peuvent posséder simultanément plusieurs sources d'électrons célibataires qui pourront alors interagir ou non. En plus des complexes mononucléaires, on trouve une grande variété de complexes de coordinations pontés dont le nombre de centres métalliques varie de deux à plusieurs dizaines. Les molécules étudiées sont le plus souvent sous la forme de réseaux cristallins montrant des interactions intermoléculaires faibles. Bien que de nombreux systèmes étendus existent sous la forme d'assemblages de briques de bases, avec pour intention d'obtenir des propriétés magnétiques issues de la coopération de l'ensemble des molécules. Le champ du magnétisme moléculaire nécessite le travail concerté de chimistes synthétistes, dont l'un des plus grands défis est de mettre au point de nouveaux systèmes dont les propriétés magnétiques auront été prédites, et de théoriciens pour identifier les mécanismes sous-jacents aux phénomènes étudiés.

À ce jour plusieurs modèles rendant compte des échanges magnétiques ont été proposés sans atteindre ni consensus, ni de modèles prédictifs à large portée. Vu la prévalence de la physique quantique dans les interactions magnétiques, les effets macroscopiques produits par le magnétisme moléculaire ne sauraient être analysés uniquement par la physique classique [100].

À l'approche du milieu du 20^{ième} siècle, cinq états magnétiques classiques étaient connus comme le montre la Figure 28.

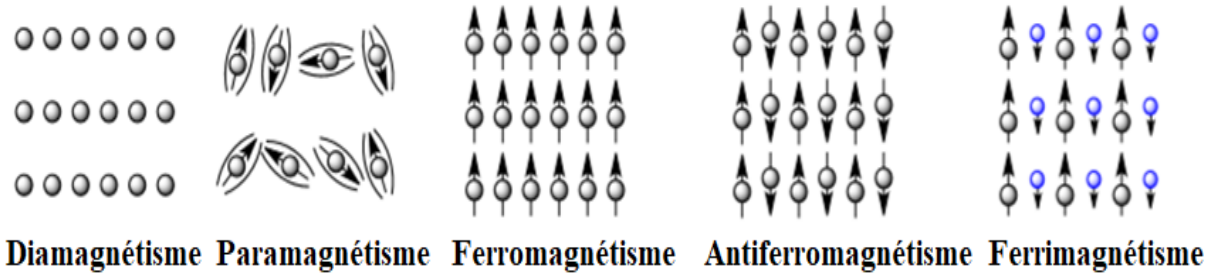


Figure 28 : Les cinq états magnétiques classiques.

I.10.2 Différents comportements magnétiques dans les solides

I.10.2.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété de la matière, elle est l'expression de la réponse à un champ magnétique extérieur des électrons appariés et montre une susceptibilité magnétique $\chi \leq 0$ (Figure 29a) de faible amplitude, généralement d'un ordre de grandeur de 10^{-5}, indépendant de la température. La susceptibilité magnétique est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique et est sans dimension. Le signe négatif de la susceptibilité indique la création d'un moment magnétique contraire au champ extérieur. Le diamagnétisme suscite donc une répulsion de la matière par les champs magnétiques. Les matériaux supraconducteurs peuvent être considérés comme possédant un diamagnétisme parfait ($\chi = -1$) comme présenté à la Figure 29b. Ainsi au sein de la matière supraconductrice le champ magnétique externe sera annulé parfaitement et la répulsion peut engendrer par exemple une sustentation magnétique (ou lévitation magnétique) sans dépense d'énergie.

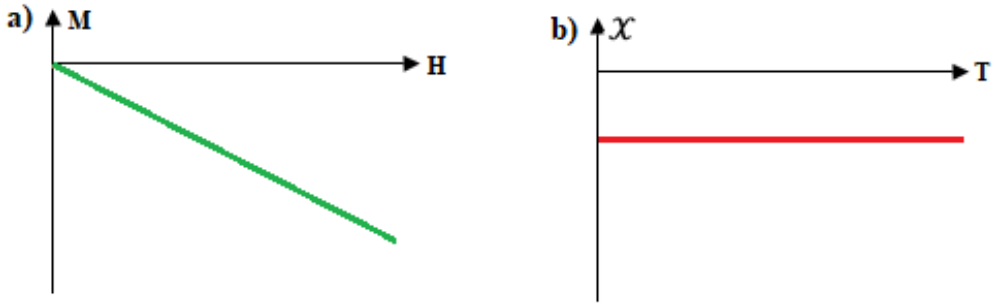


Figure 29 : Allure d'une susceptibilité magnétique négative ***(a)*** et un comportement diamagnétique ***(b)*** au sein d'un composé.

I.10.2.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme est issu de la réponse des électrons célibataires, au sein d'un matériau, à un champ magnétique extérieur. L'orientation du spin de ces électrons aura tendance à s'aligner suivant l'axe du champ appliqué. Le matériau montre ainsi un moment magnétique colinéaire avec le champ externe et une attraction vis-à-vis des zones de champs magnétiques les plus fortes. Le champ induit est plutôt faible et cesse sitôt que le champ externe est coupé. Il est inversement proportionnel à la température car l'alignement des spins selon l'axe du champ externe s'oppose à l'agitation thermique. Ces propriétés rendent compte d'une susceptibilité magnétique positive (χ>0), lorsque le champ n'est pas trop puissant la susceptibilité magnétique augmente linéairement avec la température selon la loi de Curie : $\chi = \frac{C}{T}\boldsymbol{H}$ avec H le champ magnétique externe et C la constante de Curie (Figure 30) [99].

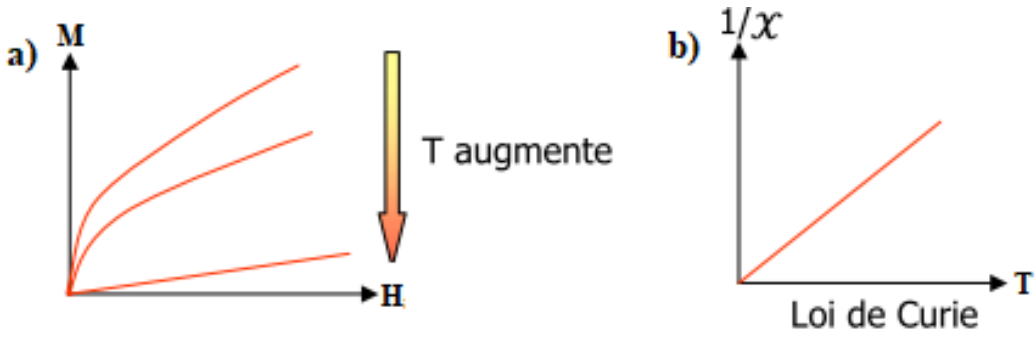


Figure 30 : Schéma illustrant la susceptibilité paramagnétique par rapport à la température.

I.10.2.3 Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est issu de la réponse coopérative de spins d'électrons célibataires à un champ magnétique externe, cette coopération mène à un alignement des spins pouvant subsister en absence de champs externes une aimantation permanente pouvant présenter par ailleurs une hystérèse de l'aimantation. L'alignement parallèle (ferromagnétisme) des spins

est issue de l'effet quantique appelé interaction d'échange ayant lieu entre deux particules identiques.

Le ferromagnétisme correspond ainsi à un état fondamental ou les spins sont alignés. Cet alignement entre en compétition avec l'agitation thermique. Ainsi, au-delà d'une certaine température, dite de Curie ($\mathcal{X}=\frac{C}{T}$) ou une loi de Curie-Weiss ($\mathcal{X}=\frac{C}{T-\theta}$) avec θ très grand ($\theta \approx$1000K) dépendante de la force du couplage ferromagnétique, la susceptibilité va diminuer progressivement avec la température et l'agitation thermique doit s'opposer à l'alignement des spins, puis diminuer très rapidement aux abords de la température de Curie (Figure 31) [99].

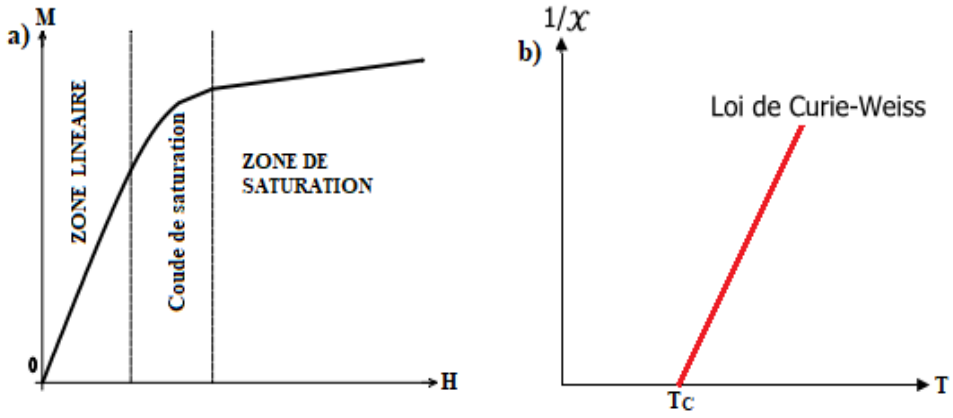


Figure 31 : Allure de toutes les courbes ferromagnétiques de première aimantation ***(a)*** et de leurs susceptibilités par rapport à la température ***(b)***.

Les matériaux ferromagnétiques sont très importants dans le domaine technologique. Ils sont utilisés dans la constitution des appareils à courant alternatif afin de favoriser l'échange d'énergie entre deux enroulements électriques (transformateurs, moteur à courant continu, alternateurs…). Les matériaux ferromagnétiques sont également utilisés pour la fabrication des forces portantes ou aimants permanents comme des électroaimants (contacteurs, relais, vibreurs, levage), des sustentations (paliers magnétiques, train à sustentation magnétique) [100].

I.10.2.4 Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme

Si l'intégrale d'échange de Heisenberg est telle qu'une configuration de spins, antiparallèle, soit plus stable qu'une configuration ferro, il est alors possible de voir se créer dans un cristal des sous-réseaux magnétiques qui se différencient par l'orientation des moments magnétiques dans des directions différentes :

- Si les aimantations des deux sous-réseaux sont égales et opposées, l'aimantation résultante est nulle, le composé est alors antiferromagnétique. Donc, l'antiferromagnétisme résulte de l'alignement antiparallèle des spins, dont les effets sont visibles en deçà d'une température dite de Néel (T_N) au-dessus de laquelle le comportement du matériau est paramagnétique. La susceptibilité augmente ainsi linéairement avec l'inverse de la température jusqu'à atteindre un maximum à T_N, puis diminue rapidement pour tendre vers zéro à très basse température, lorsque l'agitation thermique ne s'oppose presque plus à l'arrangement antiparallèle des spins (Figure 32) [101].

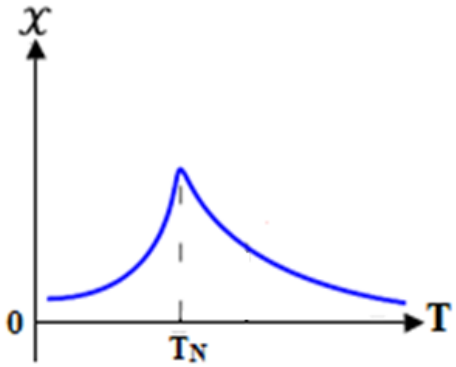


Figure 32 : Allure de la courbe d'un matériau antiferromagnétique.

- Si les aimantations des deux sous réseaux sont inégales, l'aimantation observée est la différence des deux aimantations : le composé est ferrimagnétique.

Le ferrimagnétisme est donc une forme particulière de l'antiferromagnétisme montrant des propriétés macroscopiques proches des matériaux ferromagnétiques dont une aimantation spontanée. On peut voir ces systèmes comme un assemblage de deux réseaux contenant deux types d'ions paramagnétiques distincts. Les spins de chaque réseau sont couplés ferromagnétiquement et les deux réseaux couplés antiferromagnétiquement de telle sorte que le spin résultant total est non nul. La susceptibilité montre un comportement proche de celui du ferromagnétisme avec une phase paramagnétique au-dessus de la température de Curie et une forte augmentation en dessous avec un maximum lorsque la température tend vers 0 K (Figure 33) [102].

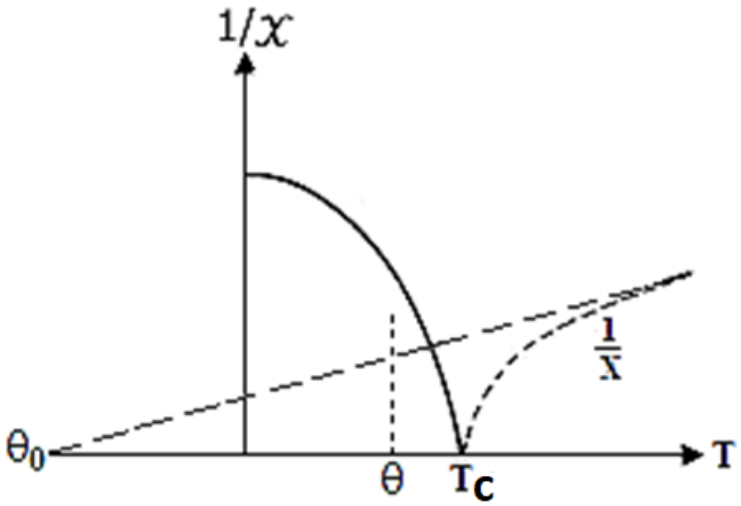


Figure 33 : Allure de la courbe d'un matériau ferrimagnétique.

Les complexes de cobalt(III) de spin haut en symétrie octaédrique étant très rare dans la littérature, nous allons présenter ceux dont le magnétisme a été étudié.

Un exemple de complexe présentant un comportement antiferromagnétique est illustré à la Figure 34. Il s'agit du azido-cobalt(III)-1-alkyl-2-[(othioalkyl)phénylazo]imidazole de formule $[Co(SMeaaiNEt)(N_3)_3]$ [32].

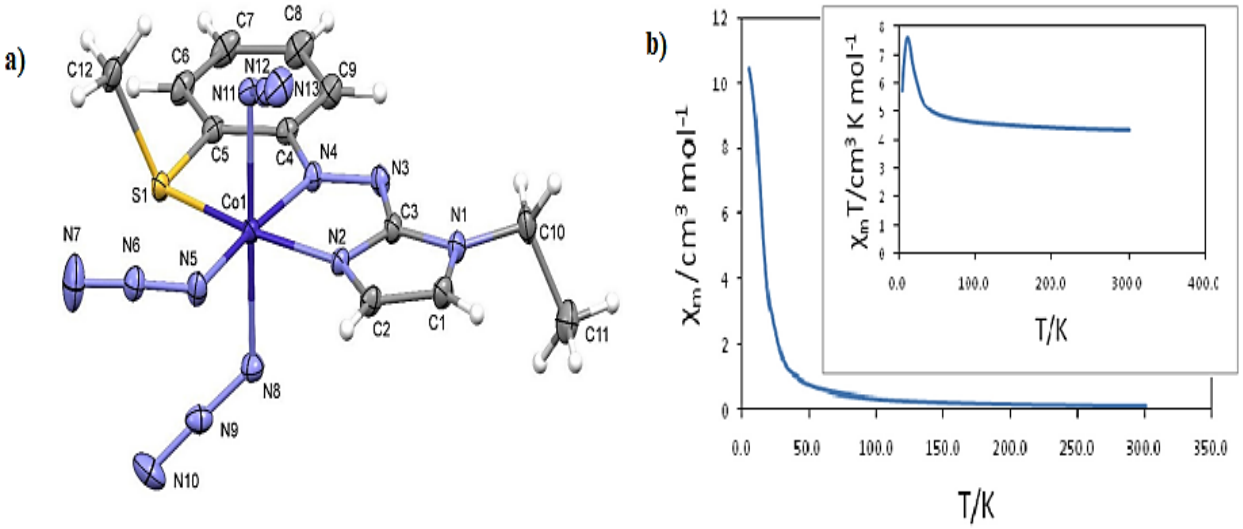


Figure 34 : Image ORTEP du azido-cobalt(III)-1-alkyl-2-[(othioalkyl)phénylazo]imidazole avec des atomes à sphères ellipsoïdales ***(a)*** et la courbe de sa susceptibilité magnétique ***(b)*** [32].

La Figure 35 est une illustration du comportement antiferromagnétique du complexe de cobalt(III) de formule $[Co_3(sip)_4(bipy)_2(H_2O)_{10}][Co(bipy)_2(H_2O)_4]_3(sip)_2 \cdot 20H_2O$.

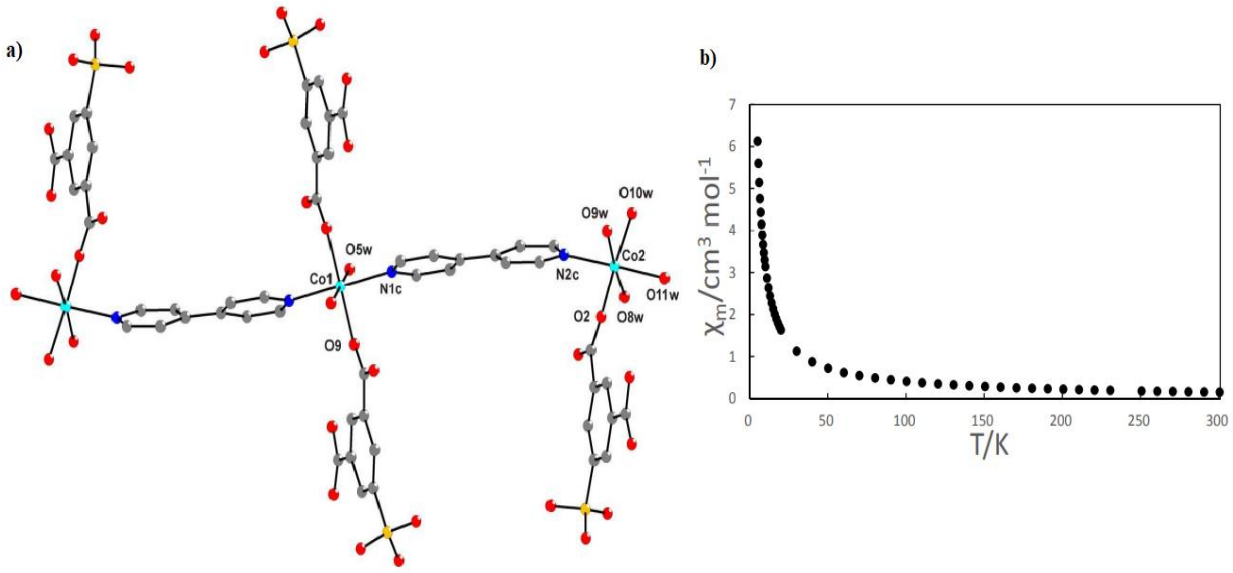


Figure 35 : Image ORTEP de $[Co_3(sip)_4(bipy)_2(H_2O)_{10}][Co(bipy)_2(H_2O)_4]_3(sip)_2 \cdot 20H_2O$ ***(a)*** et sa courbe de susceptibilité magnétique χ_m en fonction de T ***(b)*** [31].

À la Figure 35, le cobalt(III) possède une géométrie hexagonale la valeur de la courbe χ_m en fonction de T diminue fortement lors du refroidissement et, atteint une valeur de 1,50 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ à 2,0 K. Le moment magnétique de ce complexe vaut 5,27 B.M. à 300 K, ce qui suggère un ion Co^{3+} isolé de S = 2 (la valeur théorique 4,90 B.M.). Ces fonctionnalités sont indicatives de la survenue d'un comportement antiferromagnétique global.

I.11 Surfaces d'Hirshfeld

I.11.1 Définition

L'analyse de surface d'Hirshfeld a été réalisée pour identifier les types et les régions d'interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions [103]. La surface moléculaire d'Hirshfeld dans la structure cristalline est construite à partir de la distribution électronique, calculée comme la somme des densités électroniques à répartition sphérique des atomes [103−105].

D'une manière générale, la surface d'Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution ω(r) définie par l'expression (1) [106].

$$\omega(r) = \frac{\rho\ promolécule\ (r)}{\rho\ procristal\ (r)} = \frac{\sum \rho\ A(r)\ [A \in molécule\ ]}{\sum \rho\ A(r)\ [A \in cristal\ ]} \qquad (1)$$

Où ρA(r) est la densité électronique moyenne d'un noyau atomique A centré sur ce noyau.

La surface d'Hirshfeld n'est définie que lorsque $\omega\ (r) \geq 0{,}5$, correspondant à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procristal excède celle des autres molécules du cristal. Pour une structure cristalline donnée et un ensemble de densités électroniques atomiques sphériques, la surface d'Hirshfeld est unique.

I.11.2 Propriétés des surfaces « d_e » et « d_i »

Le terme « d_e » signifie la distance qui sépare la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface. Quant à lui, le terme « d_i » est la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface. Lorsqu'on utilise « d_e » pour représenter la surface de la molécule analysée, on peut tirer une multitude d'informations concernant les contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. La Figure 36 montre un exemple typique de surface d'Hirshfeld de [hmtaH]$ZnCl_3$ en considérant le « d_e » comme mode de représentation [106]. Selon le gradient de couleur employée qui va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune, on peut bien comprendre la relation qui existe entre les atomes situés au sein de cette surface et ceux situés à l'extérieur de cette surface. En effet la couleur rouge indique la présence des courtes distances c'est-à-dire la présence des contacts rapprochés, tandis qu'en allant du vert au bleu, les distances augmentent donc l'emploi de la couleur bleu est un indicateur qu'il y a absence de contacts rapprochés. Il est aussi possible d'utiliser le « d_i » afin de générer des représentations graphiques pour dépeindre la surface d'Hirshfeld comme le montre la Figure 36.

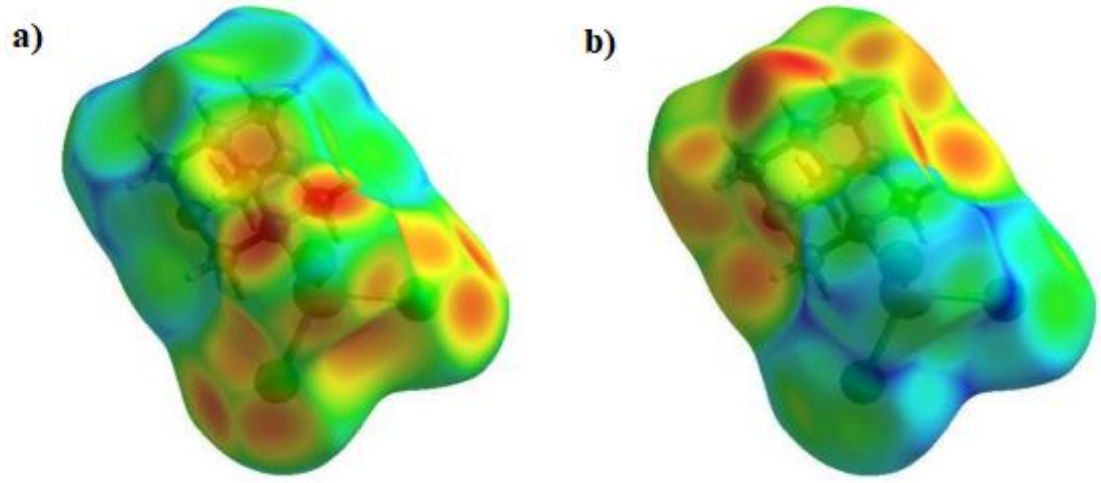


Figure 36 : Surface d'Hirshfeld du composé [hmtaH]$ZnCl_3$ représentée avec le « d_e » ***(a)*** et « d_i » ***(b)*** [106].

I.11.3 Propriétés des surfaces « d_{norm} »

Une autre façon de dépeindre la surface d'Hirshfeld nommée « d_{norm} », c'est une représentation qui implique des distances de contact normalisées basées à la fois sur les rayons « d_e » et « d_i » en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des « d_e » et « d_i » en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse donnée par l'expression (2).

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdw} + r_e^{vdw} \qquad (2)$$

Afin d'évaluer les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié, un gradient de couleur est utilisé. Ce gradient de couleur varie du bleu au rouge en passant par le blanc. Tenant en considération des interactions intermoléculaires, le rayon de van der Waals, « *rw* », d'un atome est défini comme étant le rayon d'une sphère géométrique théorique utilisée, dans beaucoup de raisonnements appropriés, afin de modéliser l'atome. Le nom Van der Waals vient de Johannes Diderik van der Waals, lauréat du prix Nobel de physique en 1910, qui a été le premier à reconnaître que les atomes ont une taille finie. La Figure 37 présente la surface d'Hirshfeld « d_{norm} » du complexe [hmtaH]$ZnCl_3$ et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface [106].

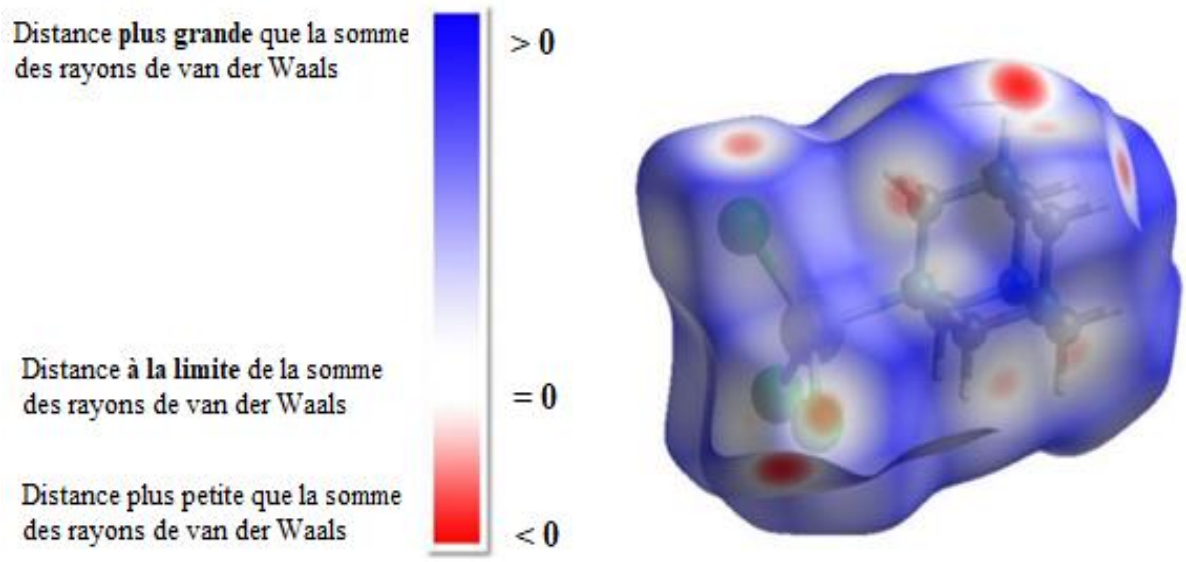


Figure 37 : Surface d'Hirshfeld « d_{norm} » de [hmtaH]$ZnCl_3$ et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface [106].

I.11.4 Empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld constituent une autre façon d'analyser des informations sur les interactions intermoléculaires contenues dans un cristal étudié. En fait, à chaque point de la surface d'Hirshfeld est associée une valeur de « d_i » et « d_e ». L'empreinte 2D est un graphique à deux dimensions, obtenue en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i ; d_e) qui met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal [105]. La couleur bleue observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. On peut ainsi répertorier tous les contacts présents dans le cristal et isoler les contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Pour une paire (d_i ; d_e), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuants à ce point [106]. Un exemple d'empreinte digitale 2D est représenté à la Figure 38.

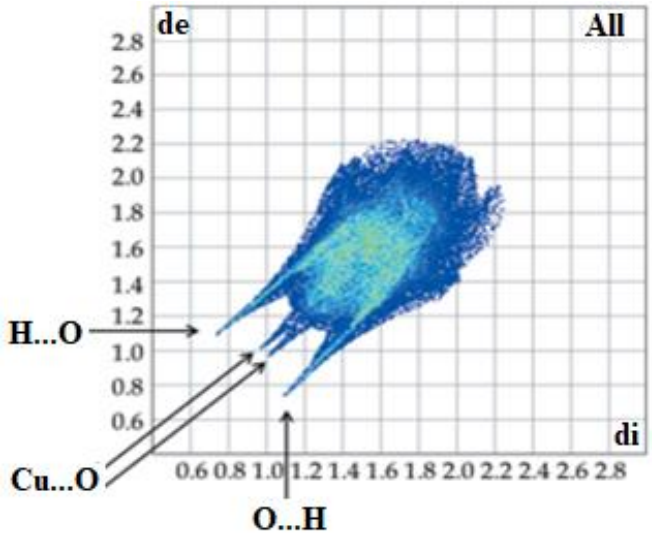


Figure 38 : Empreinte digitale 2D du composé {[Cu($C_4H_4O_4$)($C_6H_{16}N_2$)]·4H_2O}n [106].

La Figure 39 présente la surface d'Hirshfeld en 3D schématisée en « d_{norm} » ***(a)***, les empreintes digitales en 2D ***(b)*** et les contributions relatives à la surface d'Hirshfeld des différentes interactions ***(c)*** de {[$CdCl_2(C_5H_5N_3O_2)$]·H_2O}$_n$ (1) et {($C_5H_6N_3O_2$)[$Cd(C_5H_4N_3O_2)Cl_2$]·H_2O}$_n$ (2) [106].

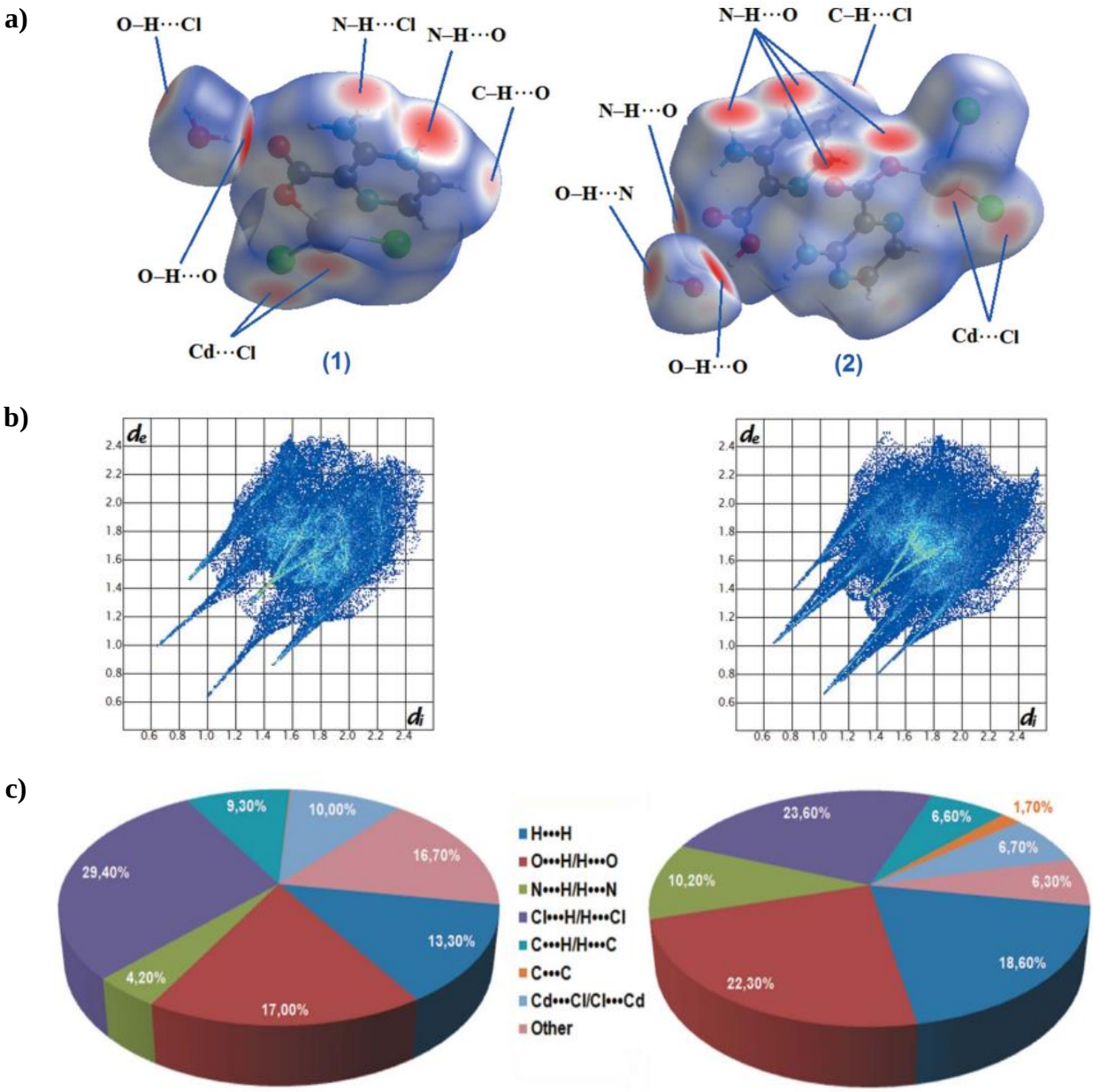


Figure 39 : Surface d'Hirshfeld en 3D schématisée en « d_{norm} » ***(a)***, les empreintes digitales en 2D ***(b)*** et les contributions relatives à la surface d'Hirshfeld des différentes interactions ***(c)*** de $\{[Cd(C_5H_5N_3O_2)Cl_2]\cdot H_2O\}_n$ (1) et $\{(C_5H_6N_3O_2)[Cd(C_5H_4N_3O_2)Cl_2]\cdot H_2O\}_n$ (2) [106].

Pour les deux composés, les contributions relatifs aux surfaces d'Hirshfeld de la H· · · O et H· · · Cl dominants, ainsi que H· · · H favorable, ces interactions sont quantifiées avec la décomposition de l'ensemble zone d'empreintes digitales (Figure 39). Nous observons également l'empilement des interactions entre les matières organiques coordinées et non coordinées du ligand dans la structure du composé (2) qui apportent une contribution de 1,7 % à sa surface d'Hirshfeld.

I.12 Activité antimicrobienne

La thérapeutique des infections bactériennes est basée principalement sur l'usage des antibiotiques. La prescription à grande échelle et parfois inappropriée de ces agents peut entraîner la sélection de souches multirésistantes qui induit l'augmentation de taux de mortalité. Ceci oriente donc les recherches vers la découverte de nouvelles voies qui constituent une source d'inspiration des nouveaux agents antibiotiques avec un mécanisme d'action très efficace contre les pathologies à fort taux de mortalité [108,109].

En effet, les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes (dépourvues du noyau). Elles se différencient par leurs formes et leurs parois, d'où on peut citer quelques les espèces pathogènes fréquemment rencontrées :

- ***Staphylococcus aureus :*** est une bactérie à Gram positif (possède une paroi cellulaire épaisse), connue sous forme de coque. Elle est considérée comme pathogène pour l'homme car elle provoque des infections superficielles comme les abcès, des infections profondes comme la pneumonie, une exfoliation cutanée [109].

- ***Klebsiella pneumoniae :*** est une bactérie à Gram négatif, elle se présente sous forme de bâtonnet. Elle est responsable d'infections urinaires et respiratoires généralement chez les malades hospitalisés. La transmission des souches de *Klebsiella pneumoniae* se fait par voie manuportée. Cette bactérie cause très régulièrement des infections urinaires [109].

Les champignons quant à eux sont des micro-organismes eucaryotes (pourvus d'un noyau). On distingue plusieurs catégories de champignons potentiellement pathogènes pour l'être vivant. Les espèces de *Candida* sont des agents pathogènes responsables de la plupart des infections fongiques dans notre environnement.

Candida albican : est une levure qui existe comme commensal des animaux, aussi pour les humains. Il colonise les surfaces muqueuses des cavités buccales, vaginales, du tube digestif et provoque diverses infections [109].

Un grand nombre de rapports sur les propriétés antibactériennes des complexes de cobalt sont présents dans la littérature. Les complexes cobalt(II) étant les plus étudiés, probablement en raison de leur stabilité aqueuse, disponibilité et facilité de synthèse. Seul un petit nombre de complexes cobalt(III) sont connus pour avoir des rôles biochimiques. La vitamine B12 est un cobaloxime, un complexe cobaltifère contenant un ligand glyoxime, et est l'un des rares exemples d'un complexe. Cependant, un certain nombre d'exemples de complexes cobalt(III) stables ont également été rapportés. Les rapports sur les propriétés

antibactériennes des complexes de cobalt(III) soulignent fréquemment l'efficacité accrue de la coordination des ions Co^{3+} avec un ligand particulier par rapport au ligand libre lui-même. La chélation d'un ligand à un cation métallique réduit la polarité de l'ion en raison du chevauchement orbital du ligand avec les orbitales métalliques entraînant une délocalisation de la charge positive [111]. Dans le but d'augmenter la coquille du ligand hydrophobe autour du cobalt(III) en géométrie octaédrique et par conséquent améliorer les propriétés de diffusion de la membrane, Mishra et *al.* ont préparé les complexes pyridines-amides neutre et anionique. Tous ces complexes contiennent la liaison du ligand à travers atomes donneurs d'azote de manière chélatante [111]. Les complexes anioniques neutres ont montré de fortes activités contre les souches résistantes de *Pseudomonas, E. coli* et les souches standard de *Shigella* et *Klebsiella* tandis que les complexes anioniques de cobalt(III) se sont également avérés avoir une activité contre *Pseudomonas*. [111 − 113]. Ainsi l'augmentation de la lipophilie d'un complexe métallique améliore la pénétration de la membrane cellulaire bactérienne et le blocage des sites de liaison métallique sur les enzymes [101]. Le complexe de cobalt(III) contenant un ligand hybride amine-imine-oxime dérivé de la condensation réaction du diacétylmonoxime avec la benzidine, s'est avérée efficace contre *Bacillius subtilis.* Ceci est due à la présence du groupe N-OH oxime déprotoné [114].

I.13 Problématique

Les matériaux paramagnétiques ont été étudiés depuis longtemps, principalement en raison de leurs propriétés magnétiques exceptionnelles [18–20]. Selon la force du ligand, les complexes octaédriques de Co(III) peuvent être diamagnétiques (faible spin) avec pour configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^0$ et/ou paramagnétiques (haut spin) avec pour configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$. Le ligand oxalato(2-) qui est un ligand à champ faible, donne avec les ions Co(III), des complexes de Co(III) trischélatés, $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, paramagnétiques. La littérature révèle ainsi la rareté de complexes de Co^{3+} impliquant le ligand $C_2O_4^{2-}$ de symétrie octaédrique présentant un comportement paramagnétique par comparaison aux complexes de Co^{3+} diamagnétiques très nombreux.

I.14 Objet principal

Le présent travail vise la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés magnétiques des complexes paramagnétiques de cobalt(III) de symétrie octaédrique impliquant l'anion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$.

I.15 Objectifs spécifiques

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

- Synthétiser le sel précurseur, $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$;
- Synthétiser les polymères de coordination moléculaires ;
- Synthétiser les polymères de coordination non-moléculaires ;
- Effectuer la diffraction des rayons-X sur monocristal ;
- Étudier les propriétés magnétiques ;
- Étudier les propriétés biologiques.

I.16 Conclusion

La formation des polymères de coordination est un sujet d'étude très prisé parce que le centre métallique permet d'y introduire de nombreuses propriétés physiques (optique, redox, magnétique…). Ceci expliquerait entre autres raisons, que beaucoup de travaux de recherche soient actuellement consacrés à ce type de matériaux. Ce chapitre a permis d'établir la différence fondamentale entre les polymères de coordination moléculaires dans lesquels interviennent en premier chef les interactions intermoléculaires faibles (ponts hydrogènes, liaisons π) et les polymères de coordination non-moléculaires dans lesquels la liaison métal-ligand est primordiale.

Un intérêt particulier a été porté sur le magnétisme, la surface d'Hirshfeld ainsi l'activité antimicrobienne des polymères de coordination. Ils constituent le socle du présent travail de recherche.

Le chapitre II suivant parlera des méthodes expérimentales, du schéma réactionnel de synthèse et ensuite la présentation des techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des matériaux obtenus.

CHAPITRE II :
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre II : Partie expérimentale

Cette partie présente le matériel utilisé, les synthèses chimiques réalisées dans le cadre de ce travail ainsi que les différentes techniques de caractérisation employées pour l'identification des matériaux obtenus.

II.1 Réactifs et solvants utilisés

Le Tableau III présente les réactifs et le solvant utilisés, leurs formules chimiques, leurs degrés de pureté et leurs origines commerciales.

Tableau III : Réactifs et solvants utilisés.

Réactif	**Formule**	**Pureté et fabricant**
Cobalt(II) acétate tétrahydrate	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	99 % ; Riedel-de Haën
Potassium oxalate monohydrate	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	99 % ; Riedel-de Haën
Acide éthanedioïque (oxalique) dihydrate	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	99 % ; Prolabo
Argent(I) nitrate	$AgNO_3$	99,5 % ; Riedel-de Haën
2-amino-4,6-diméthylpyridine	$C_7H_{10}N_2$	99 % ; Sigma-Aldrich
4-(diméthylamino)pyridine	$C_7H_{10}N_2$	99 % ; Merck
Plomb(IV) oxyde	PbO_2	Pur ; Riedel-de Haën
Acide éthanoïque (acétique)	CH_3COOH	99 % ; Riedel-de Haën

II.2 Synthèses effectuées

Les synthèses réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées au sein du Laboratoire de Chimie de Inorganique et Appliquée de l'Université de Yaoundé I, en milieu aqueux, à l'air libre et dans les conditions de chimie douce (température comprise entre 25 et 70 °C. Toutes les réactions de synthèse ont été réalisées dans l'eau distillée, les réactifs obtenus dans le commerce ont été utilisés sans aucun traitement préalable.

II.2.1 Synthèse du complexe précurseur de $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Le sel **$K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$** par souci de simplification, nous dénommons "*Kcoox*", a été synthétisé conformément à la méthode décrite par Bailar et Jones [77], selon le schéma réactionnel de l'équation **Eq.5**.

$$2Co(CH_3COO)_2 + 6K_2C_2O_4 + PbO_2 + 4CH_3COOH \xrightarrow{(aq)} \mathbf{2K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O} + Pb(CH_3COO)_2 + 6KCH_3COO \quad \textbf{Eq.5}$$

Mode opératoire

Le composé $Co(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ (5 g ; 20 mmol) est dissout dans de l'eau distillée (50 mL) à la température d'environ 50 °C. La solution rose est refroidie jusqu'à 40 °C. On ajoute du $K_2C_2O_4\cdot H_2O$ (11,1 g ; 60 mmol), puis du PbO_2 (2,4 g ; 10 mmol) et enfin du CH_3COOH (2,5 mL). L'agitation est maintenue à la même température pendant une heure, temps au bout duquel la couleur du mélange réactionnel passe du rose-clair au vert-sombre. L'oxyde de plomb qui n'a pas réagi est éliminé par filtration et le filtrat contenu dans un cristallisoir est laissé sous la hotte à la température ambiante. Trois jours plus tard, une moisson de 6,76 g de cristaux de couleur vert-sombre est obtenue, correspondant à un rendement de 68,3 % par rapport au cobalt acétate utilisé.

Il convient de noter que le précurseur "*Kcoox*" synthétisé doit être conservé à l'abri de la lumière, car il est peu stable, et se décompose en présence de la lumière [115−117], suivant le schéma réactionnel de l'équation **Eq.6**.

$$2K_3[Co(C_2O_4)_3] \xrightarrow{h\nu} 3K_2C_2O_4 + 2CoC_2O_4 + 2CO_2 \quad \textbf{Eq.6}$$

II.2.2 Synthèse des polymères moléculaires de coordination

La méthode de synthèse se déroule en deux principales étapes : la protonation du dérivé de la pyridine par l'acide oxalique et la réaction d'échange ionique ou réaction métathétique.

1ère étape : Protonation du dérivé de la pyridine par l'acide oxalique

Il convient d'abord de protoner l'azote iminique (C=N−) des dérivés pyridiniques (Py) en milieu acide oxalique pour obtenir les sels $(Py-H)_2C_2O_4$ d'après le schéma réactionnel représenté par l'équation **Eq.7**.

$$2Py + H_2C_2O_4\cdot 2H_2O \xrightarrow{(aq)\ /\ 50\ °C} (Py-H)_2C_2O_4) + 2H_2O \quad \textbf{Eq.7}$$

Dans le présent travail, nous avons utilisé deux dérivés de la pyridine notés Py à savoir la 2-amino-4,6-diméthylpyridine et la 4-(diméthylamino)pyridine.

2ème étape : Réaction de type métathétique

La dernière étape est une réaction d'échange ionique (réaction de métathèse) entre le $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ "*Kcoox*" et les sels de pyridinium $(Py-H)_2C_2O_4$ en solution aqueuse. Cette étape est représentée par l'équation **Eq.8**.

$$2\ K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\ +\ 3\ (Py{-}H)_2C_2O_4\ \xrightarrow{(aq)\ /\ 50\ °C}\ \mathbf{2\ (Py{-}H)_3^{+}[Co^{III}C_2O_4)_3]\cdot nH_2O} + 3K_2C_2O_4 \qquad \mathbf{Eq.8}$$

II.2.2.1 Synthèse du $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (1)

Mode opératoire

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau distillée à la température de 50 °C, l'acide oxalique $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ (0,41 g ; 3,2 mmol, léger excès) est dissout. À la solution obtenue est ajoutée par petites portions de la poudre blanche de 2-amino-4,6-diméthylpyridine ($C_7H_{10}N_2$) (0,74 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. À la solution ionique ($2C_7H_{11}N_2^{+}$, $C_2O_4^{2-}$) est ajouté progressivement, une solution aqueuse de $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (0,99 g ; 2 mmol) préalablement synthétisée. Le mélange résultant est maintenu sous agitation magnétique, à la même température de 50 °C pendant une heure. Le mélange final est refroidi à température ambiante puis filtrée. Le filtrat est laissé sous la hotte pour évaporation lente du solvant. Au bout de six semaines, une masse de 0,63 g du matériau cible constitués de monocristaux vert-sombre de tailles convenables pour la diffraction de rayons-X sur monocristal a été récoltée, soit un rendement de 63 % par rapport au matériau $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. Le matériau obtenu est codé **1**.

II.2.2.2 Synthèse du $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (2)

Mode opératoire

La synthèse du composé **2** a été effectuée suivant le même protocole que le composé (**1**), à la seule différence que le composé 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. Au bout de six semaines, une masse de 0,65 g du matériau cible constitué de monocristaux vert-sombres de tailles convenables pour la diffraction de rayons-X sur monocristal a été récoltée, soit un rendement de 65 % par rapport au matériau $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. Le matériau obtenu est codé **2**.

II.2.3 Synthèse des polymères non-moléculaires de coordination

II.2.3.1 Synthèse de $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$ (3)

Le schéma réactionnel **Eq.9** pour la synthèse de ce complexe est le suivant :

$$2{,}8\ AgNO_3 + K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \xrightarrow{(aq)} \mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O} + 0{,}5\ AgNO_3 + 2{,}3\ KNO_3 + 0{,}5\ H_2O \quad \textbf{Eq.9}$$

Mode opératoire

Dans 30 mL d'eau distillée sont dissouts 0,49 g (1 mmol) de $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ fraîchement préparé. La solution obtenue est mélangée à 30 mL d'une solution aqueuse de $AgNO_3$ (0,48 g ; 2,8 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à la température ambiante puis filtré. Le filtrat vert-foncé obtenu est laissée au repos sous la hotte. Trois jours plutard, des cristaux vert-sombres filamenteux sont collectés par filtration. Une masse totale de 0,18 g du composé cible est récoltée, soit un rendement de 36,2 % par rapport au $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ initial.

II.2.3.2 Synthèse de $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (4)

Le schéma réactionnel la synthèse de ce complexe est donné à l'équation **Eq.10**.

$$4\ AgNO_3 + K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \xrightarrow{(aq)} \mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O} + 1{,}7\ AgNO_3 + 2{,}3\ KNO_3 + 0{,}7\ KOH + 0{,}3\ H_2O \quad \textbf{Eq.10}$$

Mode opératoire

La synthèse du composé **4** a été effectuée suivant le même protocole que le composé **3**, à la seule différence que la proportion de $AgNO_3$ augmente légèrement, soit une masse de 0,68 g (4 mmol) prélevée tandis que celle de $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ reste inchangé. Au bout de trois jours, une masse de 0,17 g du matériau cible constitué de monocristaux vert-sombres de taille convenable pour la diffraction de rayons-X sur monocristal a été récoltée, soit un rendement de 35,4 % par rapport au matériau $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$.

II.3 Techniques de caractérisation

Dans le cadre de la présente thèse, les composés synthétisés ont été caractérisés systématiquement dans plusieurs institutions universitaires. Un résumé succinct des techniques de caractérisations et appareils utilisés fait l'objet de cette partie.

II.3.1 Mesure du point de fusion

Cette technique est une méthode d'analyse physique, qui permet de montrer si le composé chimique analysé fond (passe de l'état solide à l'état liquide) ou non à une température bien précise.

La mesure du point de fusion des matériaux a été réalisée au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, sur un appareil de marque ***ELECTROTHERMAL model IA9100***, la gamme de températures balayée allant de l'ambiante à 360 °C.

II.3.2 Mesure de la conductimétrie

La conductivité électrique permet de mettre en évidence le nombre d'ions en solution que peut avoir un matériau. Elle a été réalisée au Laboratoire de Chimie Physique et Analytique de l'Université de Yaoundé I, sur un multimètre de marque ***HANNA HI 9811-5***, capable de mesurer le pH, la température, la conductivité et les sels totaux dissouts. Dans le cadre de cette thèse, pour réaliser l'analyse des quatre composés, une solution a été préparée pour chacun de la manière suivante : $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ ($C_1 = 4{,}034\times10^{-3}$ mol.L^{-1} et V= 40 mL), $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot4H_2O$ ($C_2 = 4{,}034\times10^{-3}$ mol.L^{-1} et V= 40 mL), $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot2{,}5H_2O$ ($C_3 = 7{,}85\times10^{-4}$ mol.L^{-1} et V= 40 mL) et $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot2H_2O$ ($C_4 = 7{,}85\times10^{-4}$ mol.L^{-1} et V= 40 mL).

II.3.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie vibrationnelle donne des informations sur les différents groupements fonctionnels présents dans un composé. De plus, certaines valeurs d'énergie permettent de confirmer l'existence ou non des liaisons de coordination au sein du matériau.

Cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm) par l'échantillon analysé. En effet, comme l'énergie apportée par l'onde électromagnétique est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et l'intensité réfléchie ou transmise diminuera. Ainsi,

pour un échantillon donné, on obtiendra un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la nature des liaisons chimiques dans le matériau. La courbe A = $f(\nu)$ exprime l'absorbance A en fonction du nombre d'onde ν (exprimé en cm^{-1}) : les pics d'absorption ont leurs sommets pointés vers le haut. Par contre, la courbe T= f(ν) traduit la transmittance en fonction du nombre d'onde ν et dans ce cas, les pics ont leurs sommets dirigés vers le bas.

Les spectres infrarouges des complexes **1**, **2**, **3** et **4** ont été enregistrés par un spectrophotomètre de marque ***Alpha-P***, de l'Unité de Recherche Chimie Analytique du Laboratoire de Chimie-physique Thorique et Analytique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, Cameroun. Le domaine de balayage en nombre d'ondes s'étend de 4000 à 400 cm^{-1}.

II.3.4 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible permet de confirmer que le matériau possède des transitions électroniques dans le domaine du visible. Elle assure une prévision de l'état d'oxydation du métal central et voire des transferts de charge pouvant exister au sein du matériau. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée dans le domaine de l'UV et du visible. Le domaine UV-Visible s'étend de 800 à 10 nm, alors que ceux du visible de 800 à 400 nm, du proche-UV de 400 à 200 nm et de l'UV-lointain de 200 à 10 nm. Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $kJ{\cdot}mol^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

La bande d'absorption observée dans le domaine de l'UV-Visible est caractérisée par sa longueur d'onde λ_{max} en nm et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ε_{max} selon la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon l C$ avec :

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

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

Les spectres UV-Visibles des matériaux **1**, **2**, **3** et **4** ont été enregistrés au Laboratoire de Biotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, Cameroun à l'aide d'un spectrophotomètre de marque ***HACH***, et de numéro de série ***DR 3900***. Le balayage en longueur d'onde couvre un domaine de 400 à 800 nm.

II.3.5 Analyses thermiques (ATG/DSC)

L'analyse thermique constitue un ensemble de techniques pour lesquelles une propriété physique de l'échantillon analysé est mesurée en fonction de la température. Elle est généralement mesurée comme une fonction dynamique de la température. L'analyse thermique est utilisée pour établir les propriétés thermodynamiques, essentielles pour la compréhension du comportement des matériaux sous différentes vitesses de chauffage ou de refroidissement sous atmosphère inerte. Parmi les différents types d'analyse thermique, l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et la calorimétrie à balayage différentielle (DSC) ont été utilisées pour l'étude des composés synthétisés.

Les analyses thermiques ATG et DSC effectuées sur les composés **1**, **2**, **3** et **4** ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I, au moyen d'un appareil d'analyse thermique de marque ***LINSEIS STA PT-1000***. Le domaine de chauffage s'étend de 20 à 1000 °C. Les échantillons ont été chauffés dans un creuset en céramique sous atmosphère d'air à une vitesse constante de chauffage de 10 °C/min.

II.3.6 Analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire est une technique utilisée pour déterminer les proportions relatives des éléments carbone, hydrogène, soufre, phosphore, ou halogène, 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 température élevée en présence de dioxygène, O_2. Les éléments présents sont récupérés sous forme de produits d'oxydation gazeux, puis séparés physiquement de la matrice et caractérisés par les analyseurs.

Lorsque les résultats de cette technique d'analyse confirment les révélations structurales à partir des rayons-X, on peut dire que le monocristal utilisé pour réaliser la structure cristalline est bel et bien représentatif de l'ensemble des monocristaux du matériau

synthétisé. C'est donc une technique qui est d'une importance capitale pour un chimiste de matériaux puisqu'elle permet de vérifier la pureté du matériau obtenu.

L'analyse microélémentaire a été réalisée au Département de Chimie de l'Université de Riverside en Californie aux États-Unis d'Amérique à l'aide d'un appareil de type ***PerkinElmer 240C analyzer***.

II.3.7 Analyse de surface d'Hirshfeld

La surface d'Hirshfeld pour une molécule dans un cristal est simplement la surface de séparation à l'intérieur de laquelle plus de la moitié de la densité d'électrons provient de la molécule elle-même. La forme de la surface d'Hirshfeld est caractéristique de la molécule et son environnement cristallin. La surface d'Hirshfeld peut être coloré pour mettre en évidence les contacts étroits de la surface avec les atomes voisins, et la courbure de la surface peut être utilisée pour déterminer la coordination globale de la molécule dans le cristal. La classification et la visualisation des interactions moléculaires des structures cristallines sont un précurseur important pour la compréhension des morphologies spécifiques voire des configurations particulières et donc, la conception rationnelle de structures cristallines moléculaires nouvelles. La distance et la courbure sont remarquablement sensibles au type d'interaction présent : par exemple, les interactions de type *pi−pi*, C−H−*pi*, O−H et N−H sont immédiatement et clairement visibles sous forme d'empreintes sur la surface d'Hirshfeld. Le diagramme d'empreintes digitales est une représentation bidimensionnelle de la surface d'Hirshfeld : distances par rapport aux atomes les plus proches à l'extérieur et à l'intérieur de la surface sont tracés pour des points d'espace uniformes sur la surface d'Hirshfeld.

CrystalExplorer 17.5 a été utilisé pour évaluer les interactions intermoléculaires entre la structure cristalline à l'aide de l'analyse de surface d'Hirshfeld et de diagrammes d'empreintes digitales 2D pour **1** et **2** [117].

II.3.8 Diffractométrie des rayons-X sur poudre

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

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

Les données de diffraction des rayons-X sur poudre (DRXP) des composés **1** et **2** ont été enregistrées avec un diffractomètre de marque ***Bruker D8 Advance*** à 40 kV et 40 mA pour un tube à cible Cu (λ = 1,54056 Å), au Département de Chimie de l'Université de Riverside en Californie aux Etats-Unis d'Amérique.

II.3.9 Diffractométrie des rayons-X sur monocristal

La diffraction des rayons-X sur monocristal est une technique d'analyse qui permet la détermination de la structure des solides cristallisés. Elle donne des informations exactes non seulement sur le mode d'agencement des atomes dans un cristal, mais aussi sur les différents paramètres structuraux (positions atomiques x, y, z, paramètres de déplacement isotrope (U_{iso}) ou anisotrope (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques). Lorsque les données expérimentales collectées sont bien traitées, on peut prévoir à partir de la structure cristalline obtenue, certaines propriétés physicochimiques étant donné qu'il existe une relation intime entre les propriétés et la structure d'un matériau.

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

- Sélection du cristal
- Collecte des images de diffraction
- Traitement des images de diffraction
- Résolution de la structure
- Affinement de la structure
- Obtention de la structure définitive.

Une étude par diffraction des rayons-X sur monocristal ne peut être envisageable que si les cristaux sélectionnés sont de taille suffisante (en général au minimum 25 µm environ de coté). Les cristaux doivent également être sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Il convient de noter que les cristaux de très petites tailles donnent de très faibles intensités de diffraction et les cristaux très gros posent un problème d'absorptions énormes, ce qui complique la résolution des données collectées.

Un examen au microscope optique ordinaire permet de sélectionner un cristal dont la taille est appropriée à la diffraction des rayons-X. Ce cristal supposé idéal est choisi et monté sur la tête du goniomètre du diffractomètre pour la collecte des données.

Les données de diffraction des rayons-X monocristallin des composés **1** et **2** ont été enregistrées avec un diffractomètre de marque ***Bruker Smart Apex II*** au Laboratoire du Département de Chimie de l'Université de Riverside en Californie aux États-Unis d'Amérique. Cet appareil équipé d'un détecteur bidimensionnel utilisant la radiation monochromatique Kα de Mo (λ = 0,71073 Å) à 293 K. Celles des composés **3** et **4** un diffractomètre ***Bruker Apex-II CCD*** utilisant la radiation monochromatique Kα de Mo (λ = 0,71073Å) à 100 K au Département de Chimie de l'Université de Iasi en Roumanie.

Les quatre structures ont été résolues par des méthodes directes et affiné sur F^2 par des techniques de moindres carrés à matrice complète utilisant un logiciel ***SHELXTL-2014*** [119, 120]. Tous les atomes différents de l'hydrogène ont été affinés de manière anisotropique. Les positions des atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été attribuées à partir de la densité électronique générée par la différence de Fourier. Le programme ***DIAMOND*** a été utilisé pour visualiser les structures cristallines après leur résolution [121].

II.3.10 Mesure de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique (χ_m) est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. La réaction est de deux types : aimantation du matériau s'accompagnant de l'apparition d'une force mécanique

Le principe de la mesure consiste à quantifier un flux magnétique traversant une boucle supraconductrice. Les mesures ont été réalisées en flux statique (*DC ou Direct Current*). Dans ce cas, le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines génératrices des champs magnétiques.

Dans la pratique, l'échantillon solide analysé (20 mg environ) est placé dans une gélule pharmaceutique disposée dans une paille en plastique suspendue au bout d'une tige. L'ensemble est introduit dans le compartiment échantillon et accroché à une unité de transport

assurant le mouvement de l'échantillon. La gélule contenant le composé doit être centrée exactement entre les bobines captrices. Ce compartiment est maintenu sous une pression de 5 mm de Hg afin d'assurer le contact avec le système de régulation thermique disposé autour du compartiment échantillon. Les bobines servant à générer le champ magnétique *DC* et le détecteur ***SQUID*** sont plongées dans l'hélium liquide en permanence. L'appareil est entièrement automatisé et est piloté par un micro-ordinateur gérant la régulation de la température, le champ magnétique et le système de détection ***SQUID***. Le fichier informatique de sortie donne l'aimantation M de l'échantillon à une température T et un champ magnétique H donné.

L'ensemble des mesures magnétiques présentées dans le travail a été réalisé à l'aide du magnétomètre à détecteur ***SQUID*** (Supraconducting Quantum Interference Device) de modèle EverCool-II physical property measurement system (*QDI, USA*) de l'Université de Riverside en Californie aux États-Unis. Ces magnétomètres ***EverCool-II Quantum Design (SQUID***) utilisés sont équipés d'un cryostat permettant de couvrir une gamme de température allant de 400 à 2 K.

II.3.11 Spectroscopie X à dispersion d'énergie

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) est une méthode d'analyse chimique permet d'identifier la nature des éléments autres que l'hydrogène sur des surfaces nanométriques. Cette technique utilise les rayons-X générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques généralement lourds. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons-X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Ce dernier en absorbant le rayonnement X, émet des longueurs d'ondes qui sont réfléchies par un cristal analyseur. Ce rayonnement réfléchi pénètre ensuite dans un compteur à flux gazeux, puis dans un compteur à scintillations. Les résultats sont finalement analysés par un ordinateur qui restitue les données sous forme graphique. Dans le présent travail, le spectre EDX a été réalisé à l'Université de Californie Riverside aux États-Unis d'Amérique grâce à un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur ***EDAX SiLi*** de marque ***Philips XL 30 FEG***.

II.3.12 Méthodologie d'analyse de l'activité antimicrobienne des matériaux synthétisés

Le screening de l'activité antimicrobienne des matériaux synthétisés a été réalisé par la méthode de diffusion en milieu solide à partir des disques de papier [122,123].

Principe

Les substances à activité antimicrobienne incorporées aux disques de papier filtre et placées à la surface d'une gélose ensemencée par un microorganisme diffusent à travers la gélose et créent une auréole d'inhibition dont le diamètre est proportionnel à l'activité de la substance sur le microorganisme en présence.

Microorganismes

Le Tableau IV présente les microorganismes utilisés dans ce travail de thèse en fonction de leur nom, leur type, leur groupe et leur origine.

Tableau IV : Microorganismes utilisés en fonction de leur nom, leur type, leur groupe et leur origine.

Code	Nom	Type	Groupe	Origine
KP	*Klebsiella pneumoniae*	Bactérie	Bacille à gram négatif	Pus
SA	*Staphylococcus aureus*	Bactérie	Cocci à gram positif	Pus
CA	*Candida albicans 358B*	Champignon	Levure	Bouche

Préparation des inocula

Les inocula ont été préparés à partir des cultures fraiches de 24 heures des microorganismes repiqués sur milieu Mueller Hinton Agar (MHA) pour les bactéries et sur milieu Sabouraud Dextrose Agar (SDA) pour les levures.

Une colonie de levures ou de bactéries est introduite dans 5 mL d'eau physiologique stérile puis ajustée à la turbidité 0,5 Mc Farland. Une dilution de cette charge est ensuite réalisée au 1/100 ($2-5x10^6$ ufc/mL) pour les bactéries et au 1/10 ($2-5x10^7$ufc/mL) pour les levures.

Préparation des milieux de culture et ensemencement

62 g de SDA sont pesés et dissouts dans 1 L d'eau distillée stérile, puis additionné de chloramphénicol à 0,05 % et au glucose à 0,2 %, le mélange est porté à ébullition puis placé dans un autoclave à 121 °C pendant 15 minutes. 35 g de Mueller Hinton sont pesés, dissouts dans un litre (1 L) d'eau distillée, portés à ébullition et autoclavé. Les milieux stériles sont ensuite coulés dans des boites de pétri stériles et étiquetées. Après solidification à température ambiante (~25 °C) et au pH = ($5,2 \pm 0,2$), les milieux sont ensemencés à leur surface par écouvillonnage en stries serrées par les microorganismes.

Préparation des disques et incubation

40 mg de chaque complexe fraichement synthétisé sont pesés et dissouts dans 1 mL de DMSO 10 % faisant une concentration finale de 40 mg/mL. Des disques de papier filtre wattman N°3 de 5 mm de diamètre sont déposés à la surface du milieu ensemencé. Un volume de 10 µL de la solution précédente est ensuite déposé sur chaque disque correspondant et le tout laissé pour pré-diffusion pendant 15 minutes à température ambiante (~25 °C) avant d'être incubés à 37 °C pendant 24 heures pour les bactéries et 48 heures pour les levures. La *Cefixime* (antibactérien de la famille des bétalactamines) ; l'*Acide fusidique* (antibactérien de la famille des fusidanine) et le *Fluconazole* (antifongique de la famille des triazolés) ont été respectivement utilisés comme antibiotiques et antifongique de références. Chaque essai est réalisé trois fois. Les diamètres de zone d'inhibition (DZI) obtenus sont les moyennes des trois essais. Ces derniers sont comparés aux diamètres critiques indiqués dans les recommandations actuelles de la littérature [123]. Une catégorie clinique (DZI entre 8 et 10 mm, peu actif ; DZI entre 11 et 15 mm, moyennement actif ; DZI entre 16 et 20 mm, actif et DZI supérieur à 20 mm très actif) est donnée pour chaque micro-organisme, en fonction du diamètre observé et des diamètres critiques de l'antibiotique testé [123]. Les tests antimicrobiens ont été réalisés au Laboratoire de Microbiologie de l'Université de Yaoundé I, Cameroun.

II.3.13 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes synthèses effectuées ainsi que les techniques d'analyse utilisées. Les synthèses des quatre composés **1**, **2**, **3** et **4** ont été effectuées en solution aqueuse à l'air libre et à une température moyenne de 50 °C. Les techniques utilisées pour leur caractérisation ont été également décrites : les mesures du point de fusion et de conductimétrie, les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et ultraviolet visible, les analyses microélémentaire, SDE et thermogravimétrique, les diffractions des rayons-X sur poudre (DRXP) et sur monocristal (DRXM).

Dans le chapitre suivant (chapitre III), les différents résultats expérimentaux issus des caractérisations diverses seront présentés et assortis des interprétations.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les principaux résultats expérimentaux obtenus. Les quatre nouveaux composés obtenus suite aux différentes synthèses effectuées sont identifiés. De prime à bord, les résultats de la caractérisation du matériau précurseur seront présentés.

III.1 Caractérisation du précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Le précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, de couleur vert-sombre n'existe pas dans le commerce. Nous l'avons synthétisé par la méthode tirée de la littérature [77]. Nous avons pensé qu'il était nécessaire de le caractériser pour avoir l'assurance qu'il s'agit bel et bien du réactif que nous recherchons. Ainsi, ce précurseur a été caractérisé et les résultats obtenus sont les suivantes :

III.1.1 Résultats de l'analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire du précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ synthétisé a donné les résultats consignés dans le Tableau V. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques calculées.

Tableau V : Pourcentages massiques de C et H dans $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (M = 494 g/mol).

Éléments	C	H
Pourcentages		
Théorique (%)	14,57	0,86
Expérimental (%)	12,15	0,84

Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques du C et H calculées à partir de la formule brute $C_6H_6O_{15}K_3Co$. Il ressort de ce tableau que les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C et H sont concordantes. L'analyse microélémentaire confirme ainsi qu'il s'agit du précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ synthétisé.

III.1.2 Spectre infrarouge

Les principales bandes d'absorption tirées du spectre infrarouge du précurseur **$K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$** ainsi que leurs interprétations sont résumées dans le Tableau VI et le spectre infrarouge enregistré de ce précurseur est présenté à la Figure 40.

Tableau VI : Principales bandes d'absorption IR du précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$.

Bandes (cm^{-1})	3500-3400	1623	1375	1258	800	440
Identifications	ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O}	ν_{C-O}	ν_{C-C}	ν_{Co-O}

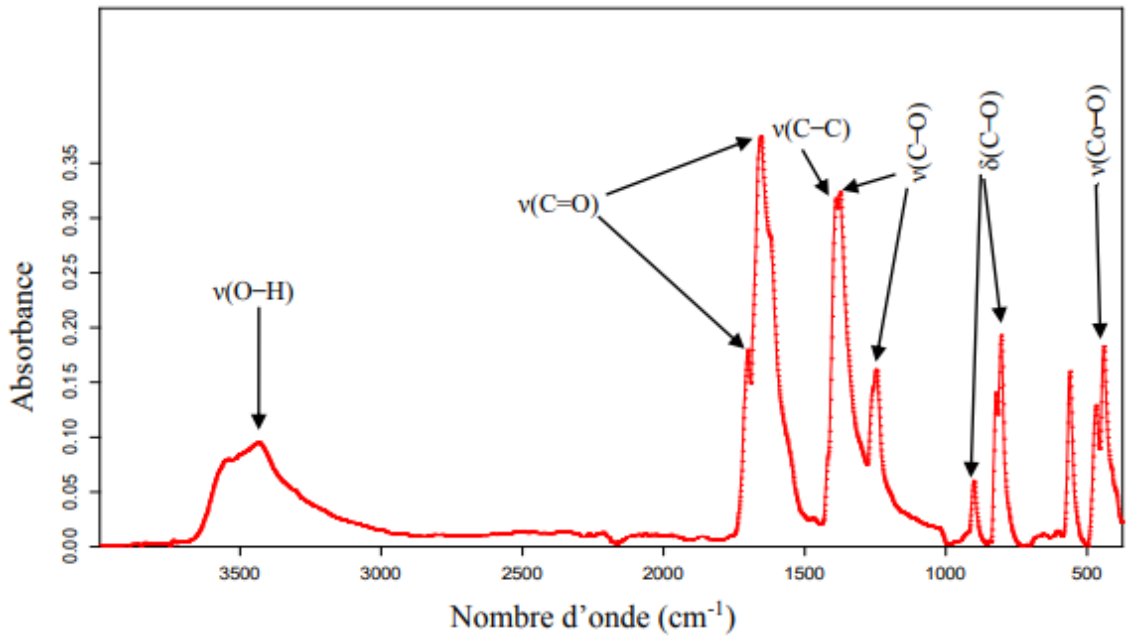


Figure 40 : Spectre infrarouge du $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$.

Le spectre infrarouge montre qu'autour de 3417 cm^{-1}, il y'a une large bande d'absorption attribuable à la vibration de valence ν_{O-H} des molécules d'eau de cristallisation. À 1623 cm^{-1}, se trouve une vibration de valence $\nu_{C=O}$ qui correspond au ligand oxalato(2-) [24,122]. La bande située autour de 1375 cm^{-1} est assignable à la vibration ν_{C-O} [122]. Les bandes centrées autour de 1258 et 900 cm^{-1} sont celles des vibrations ν_{C-C}. À 440 cm^{-1}, il y'a une absorption attribuable à la vibration Co−O [24].

Ces différentes bandes d'absorption du spectre infrarouge de ce matériau montrent la présence des molécules d'eau, du ligand oxalato(2-), du métal central Co dans le composé. Ce qui nous laisse penser qu'il s'agirait bien du précurseur recherché.

III.1.3 Spectre UV-Vis

Le résultat de la spectroscopie UV-Vis du précurseur synthétisé est présenté à la Figure 41. Ceci nous a permis de déterminer les transitions *d-d* par rapport à celle obtenue par Bailar et *al.* en 1939 [77].

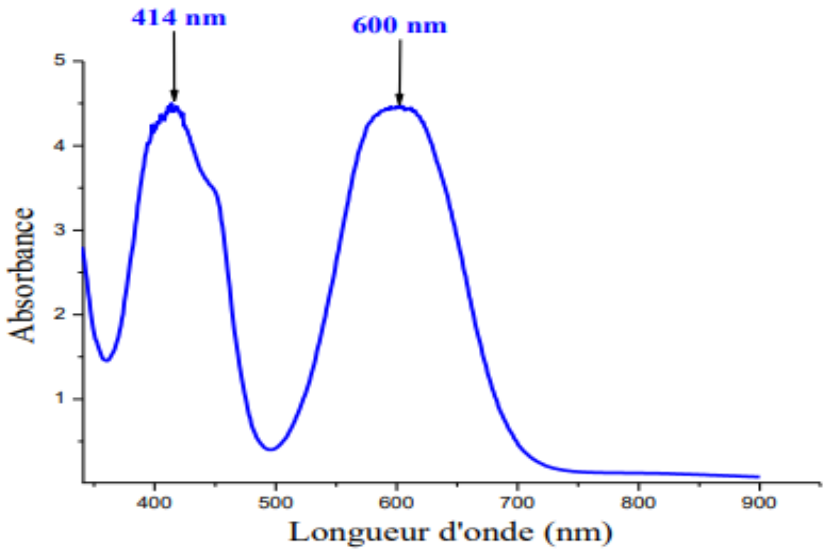


Figure 41 : Spectre UV-Visible du $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$.

L'observation de ce spectre révèle 2 bandes d'absorption : 414 et 600 nm comme celle décrite dans la littérature [77]. Cette coloration est due aux transitions électroniques *d-d* permises du Co(III) dans un environnement octaédrique [24,77,126]. Ainsi, nous pouvons dire sans risque de nous tromper que le précurseur synthétisé est semblable à celui dans la littérature.

III.2 Caractérisation des polymères moléculaires de coordination 1 et 2 obtenus

III.2.1 Formation et description

Les monocristaux de tailles convenables des composés **1** et **2** ont été obtenus en milieu aqueux et à la température ambiante (~25 °C). Un aperçu de leurs images sont présentés à la Figure 42.

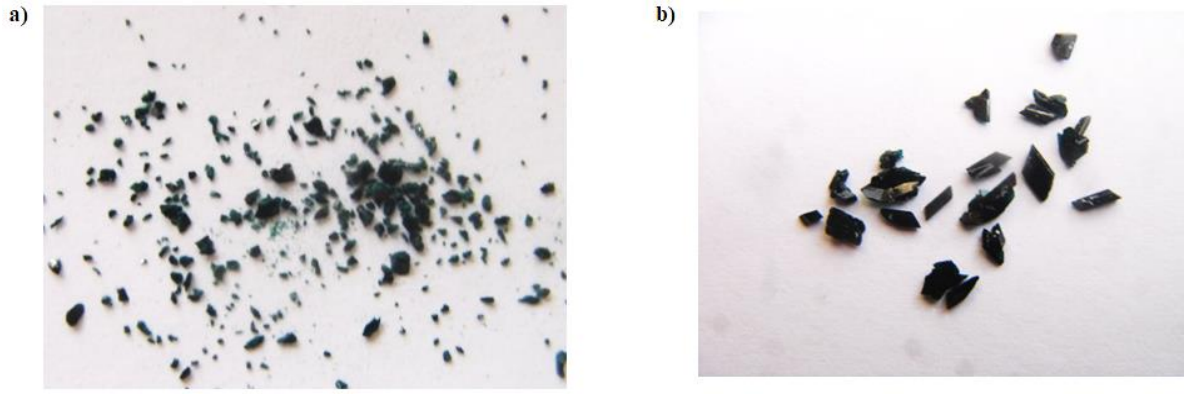


Figure 42 : Photographies des cristaux des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)*** à la température ambiante (~25 °C).

Ils se présentent sous forme de cristaux prismatiques de coloration vert-sombre. Cette coloration suggère que ces matériaux absorberaient des radiations dans le domaine du visible.

III.2.2 Point de fusion

La mesure du point de fusion montre que les composés **1** et **2** ne fondent pas jusqu'à 360 °C, température limite de l'appareil de mesure utilisé. Toutefois, ces matériaux se dégradent lors de la montée en température aux environs de 150 °C.

3.2.3 Résultats de l'analyse microélémentaire

L'analyse microélémentaire des matériaux de formule brute $\mathbf{(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]}$, M = 691,52 g/mol (**1**) et $\mathbf{(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O}$, M = 764,59 g/mol (**2**) obtenue a donné les résultats consignés dans le Tableau VII.

Tableau VII : Pourcentages massiques des éléments C, H et N dans les composés **1** et **2**.

Composés	Éléments	Pourcentages (%)	
		Expérimental	Théorique
1	**C**	46,87	46,83
	H	4,69	4,80
	N	12,05	12,14
2	**C**	42,39	42,41
	H	5,34	5,40
	N	11,04	10,99

Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques de C, H et N calculées à partir des formules $C_{27}H_{33}CoN_6O_{12}$ et $C_{27}H_{41}CoN_6O_{16}$ pour les composés **1** et **2** respectivement. Il ressort de ce tableau que les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C, H et N sont concordants. L'analyse microélémentaire confirme les formules brutes des composés obtenus.

III.2.4 Spectres EDX

Les spectres EDX enregistrés sur les composés **1** et **2** sont présentés sur la Figure 43.

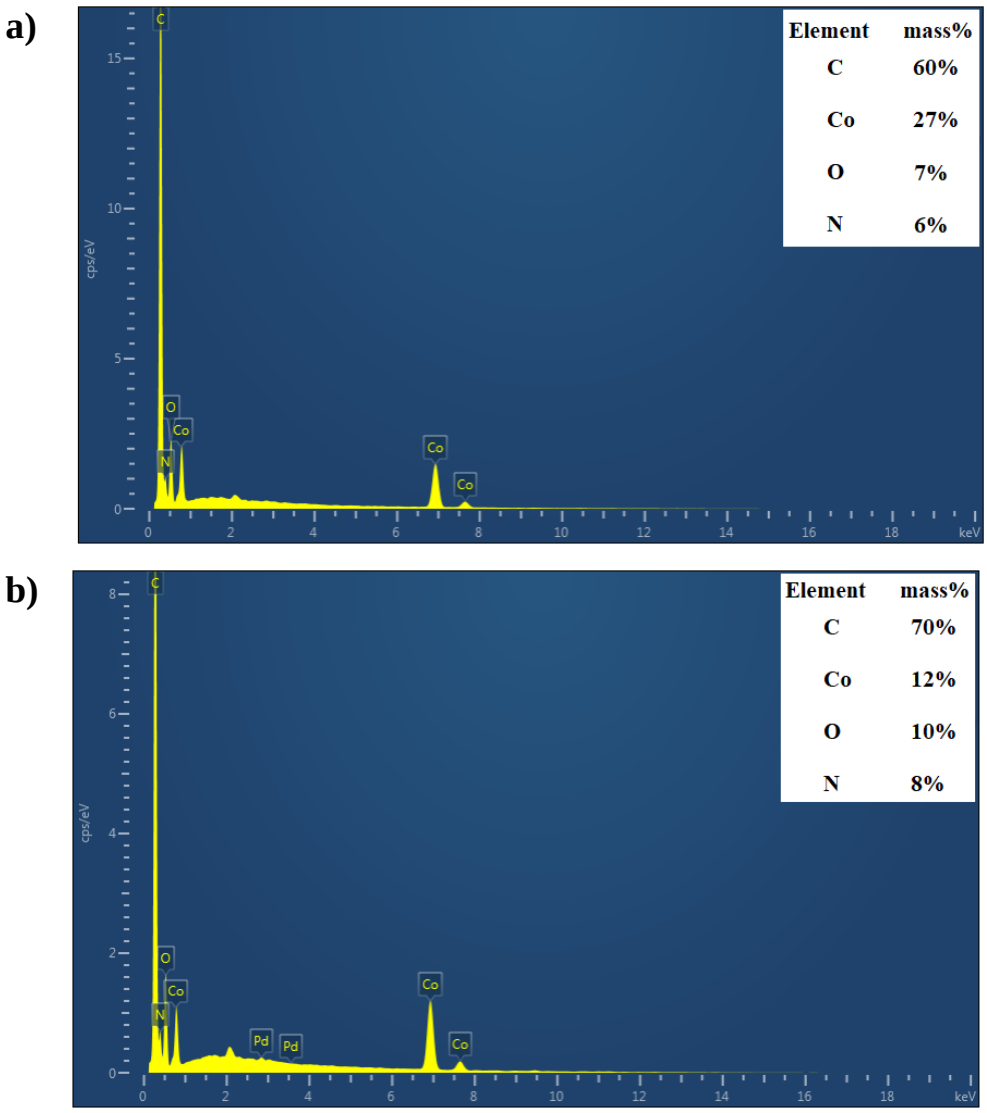


Figure 43 : Spectres EDX à 10 µm enregistrés sur les composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

On relève de la Figure 43 que les deux spectres sont quasi-identiques, ce qui d'ailleurs est très acceptable étant donné que les composés **1** et **2** sont formés des mêmes éléments chimiques. Cependant, il faut noter que la différence entre les images de la Figure 43 réside du nombre ou de la quantité des particules atomiques ou ioniques rencontrés par le faisceau lumineux lors de l'analyse. L'intensité du signal est d'autant plus forte que le nombre de particules rencontrés est grand : donc l'intensité du Co à la Figure 43a est conséquent du nombre d'ions rencontrés lors de l'étude. De ces spectres, il ressort que les éléments carbone (C), azote (N), oxygène (O) et cobalt (Co) rentrent dans la constitution des composés étant donné que seuls les éléments de masses moléculaires supérieures à 3 sont détectés lors de ce analyse.

III.2.5 Spectres infrarouges

Les principales bandes d'absorption tirées des spectres infrarouges (Figure 44) ainsi que leurs interprétations sont résumées dans le Tableau VIII.

Tableau VIII : Principaux pics d'absorption de **1** et **2** et leurs assignations.

Composé 1 : $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$							
Bandes (cm^{-1})	-	3323	3160	1635	1607	1392	442
Assignations	-	ν(N–H)		ν(C=O)	ν(C=C)	ν(C–O)	ν(Co–O)
Composé 2 : $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$							
Bandes (cm^{-1})	3550	3378	3067	1644	1603	1377	440
Assignations	ν(O–H)	ν(N–H)		ν(C=O)	ν(C=C)	ν(C–O)	ν(Co–O)

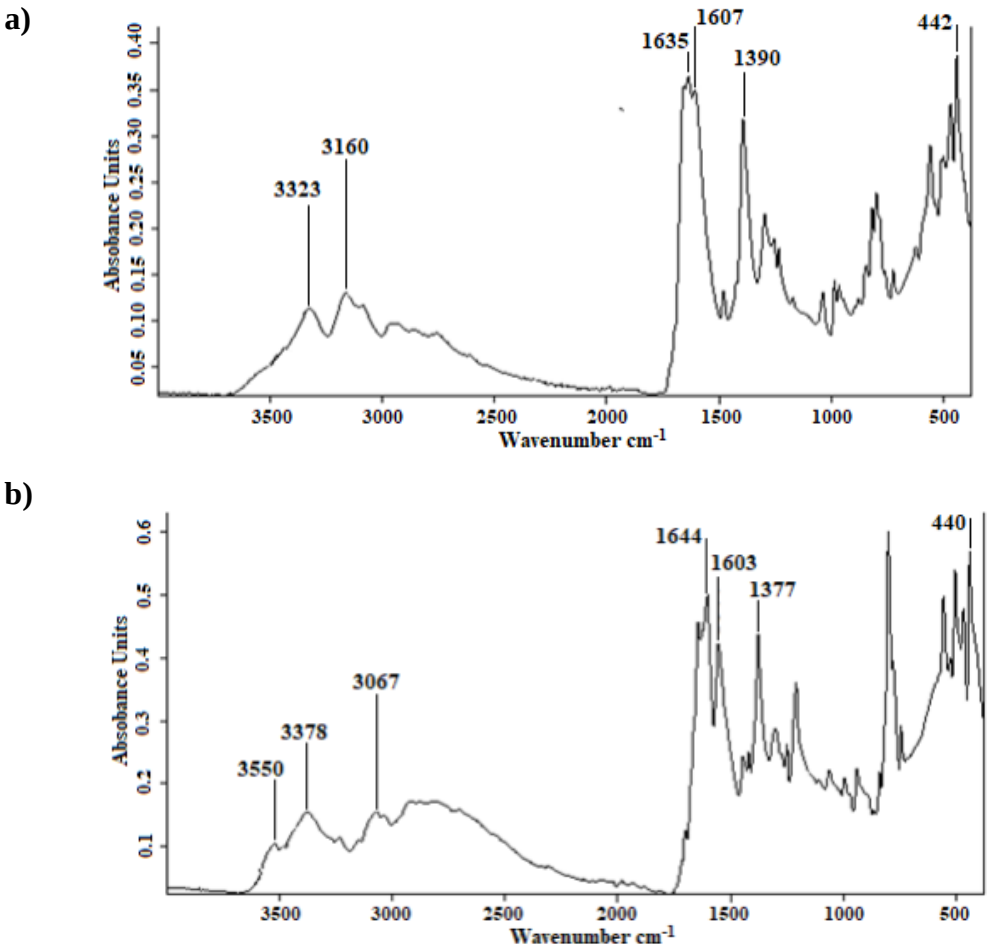


Figure 44 : Spectres IR des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

Cette figure ressort une bande d'absorption autour de 3550 cm^{-1} présente dans le composé **2** (Figure 44b) mais absente dans le composé **1** (Figure 44a). Cette bande correspond à la vibration de valence ν(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 équivalentes. Les signaux dans l'intervalle de fréquence 3378–3323 cm^{-1} sont assignés aux vibrations de valence ν(N–H) des liaisons N–H des cations pyridiniques. Les bandes d'absorption de fréquence 1644 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} correspondent au mode de vibration de valence asymétrique ν(C=O) des liaisons C=O du ligand oxalato(2-) [124,125]. Les bandes d'absorption à 1392 cm^{-1} et 1377 cm^{-1} correspondent au mode de vibration de valence ν(C–O) des liaisons simples C–O du ligand oxalato(2-). La coordination du ligand oxalato(2-) au métal par le biais les atomes d'oxygène est caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption à 440–442 cm^{-1}, relatives aux liaisons Co–O [22,80].

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

III.2.6 Spectres UV-Vis

Les spectres ultra-violets visibles (UV-Vis), enregistré sur des solutions aqueuses fraichement préparées des sels **1** et **2** sont représentés à la Figure 45.

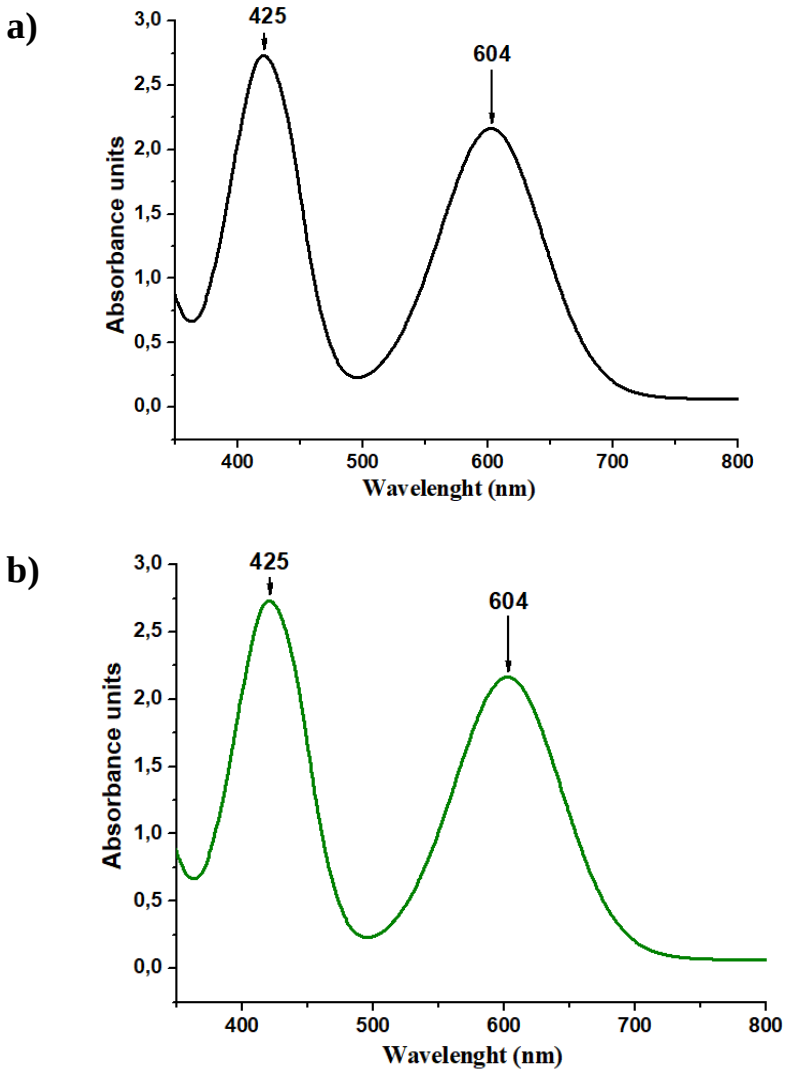


Figure 45 : Spectres UV-Vis des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

Les spectres de la Figure 45 mettent en évidence deux bandes d'absorption respectivement à 425 et à 604 nm. Ces bandes sont dues aux transitions *d-d* dans l'anion complexe octaédrique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ [24,77,126]. En effet, la littérature montre que ces bandes représentent les transitions suivantes :

- La première à 425 nm correspond à $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$
- La deuxième à 604 nm correspond à $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$.

III.2.7 Structures cristallines

III.2.7.1 Entités constitutives

Les structures cristallines ont révélé que les composés **1** et **2** sont d'après la nomenclature UICPA respectivement :

- Le tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalato)cobaltate(III), de formule chimique $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**) ;
- Le tris(4-diméthylaminopyridinium) tris(oxalato)cobaltate(III) tétrahydrate, de formule chimique $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**).

Ces deux composés répondent, comme prévu, à la formule $(Py{-}H)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ avec le couple $(Py{-}H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1.

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 $(C_7H_{11}N_2)^+$. 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 précises (0,336 x 0,247 x 0,128 mm^3) et (1,895 x 0,52 x 0,45 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 IX.

Tableau IX : Résumé des données cristallographiques des structures des composés **1** et **2**.

Composé	**1**	**2**
Formule brute	$C_{27}H_{33}CoN_6O_{12}$	$C_{27}H_{41}CoN_6O_{16}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	692,52	764,59
Température (K)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde utilisée (Å)	0,71073	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	*P*-1	*C*2/c
Paramètres de maille		
a (Å)	11,227(2)	18,827(2)
b (Å)	11,368(2)	16,6476(16)
c (Å)	12,722(2)	11,0305(11)
α (°)	84,13(2)	90
β (°)	84,13(2)	98,63(1)
γ (°)	82,74(2)	90
V (Å^3)	1602,2(4)	3418,1(6)
Z	2	4
μ (mm^{-1})	1,435	1,486
F(0 0 0)	720	1532
Taille du cristal (mm)	0,336 x 0,247 x 0,128	1,895 x 0,52 x 0,45
Théta (°)	2,796 − 28,340	3,079 – 33,549
Indices limites	$-14 < h < 14$, $-13 < k < 15$, $-16 < l < 16$	$-27 < h < 28$, $-17 < k < 25$, $-9 < l < 16$
Nombre total de réflexions (R_{int})	10681 (0,0736)	9659 (0,044)
Nombre de réflexions	7883	5896
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F^2	Moindres carrés sur F^2
Données/contraintes/paramètres	7883/8/447	5896/0/250
Goodness-du-fit sur F^2	0,958	1,056
Indices finaux *R* [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0841$; w$R_2 = 0,1818$	$R_1 = 0,0792$; w$R_2 = 0,1430$
Indices R (toutes les données)	$R_1 = 0,1860$; w$R_2 = 0,2406$	$R_1 = 0,1840$; w$R_2 = 0,1904$
Max et min densité électronique résiduelle (e/Å^3)	0,479 et -0,402	0,680 et -556

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 *C*2/c. La Figure 46 présente une image des différentes entités constitutives de chacun des deux sels hybrides avec le schéma de numérotation des atomes.

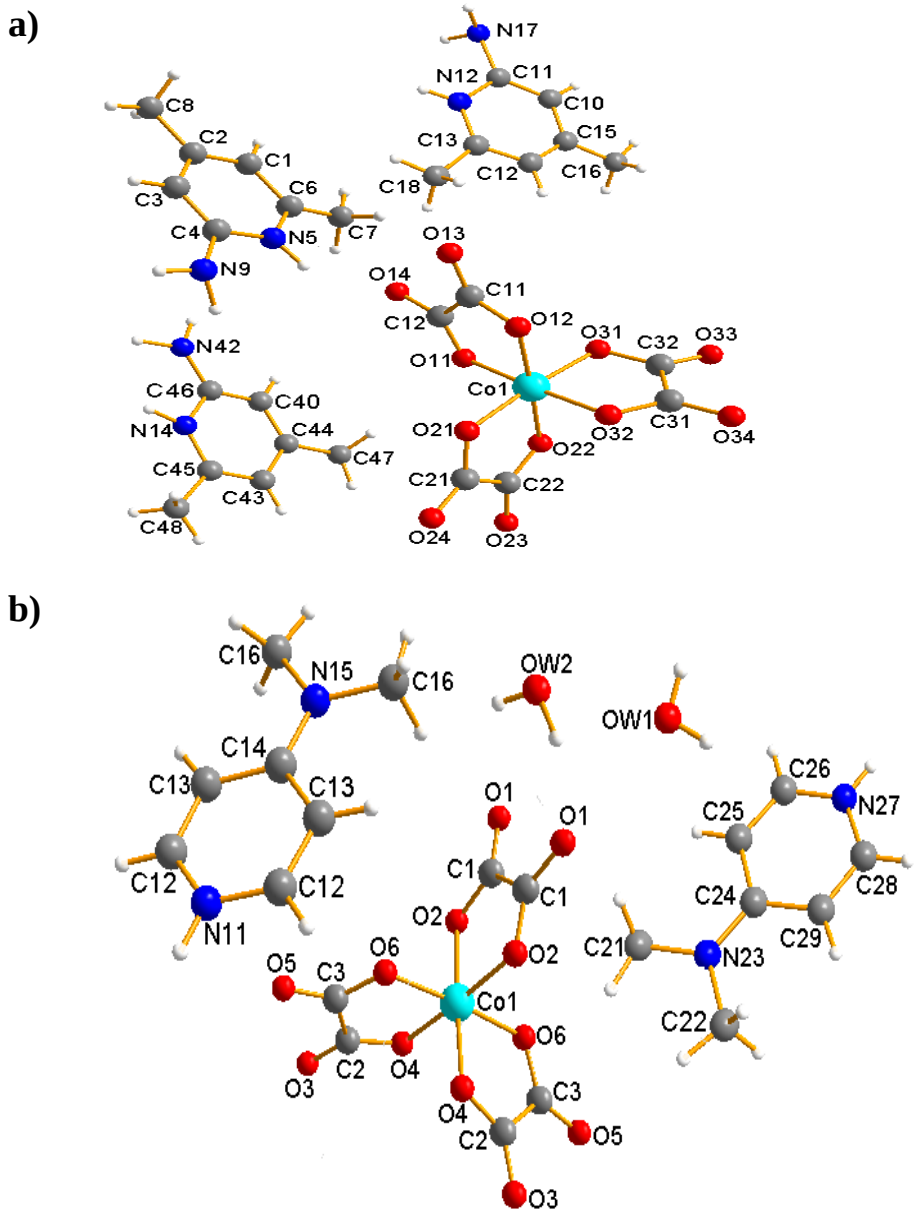


Figure 46 : Images des entités constitutives des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

Le sel hybride organique-inorganique **1** est formé d'un anion complexe tris (oxalato)cobaltate(III), $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ et de trois cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, $(C_7H_{11}N_2)^+$. Quant au sel **2**, l'unité formulaire est constituée d'un anion complexe tris (oxalato)cobaltate(III), $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, de trois cations 4-diméthylaminopyridinium, $(C_7H_{11}N_2)^+$ et de quatre molécules d'eau de cristallisation (4 H_2O). 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 les cations 4-diméthylaminopyridinium moins volumineux, ils forment avec l'anion complexe $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, le sel **2** disposant des interstices capables d'abriter des molécules d'eau de cristallisation. D'où l'existence de quatre molécules d'eau de cristallisation par unité formulaire au sein de **2**.

III.2.7.2 Paramètres géométriques

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

Tableau X : Paramètres géométriques (longueurs des liaisons en Å, angles des liaisons en (°) dans les sels **1** et **2**.

$(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (1)			
Co1–O11	1,878(4)	O21–Co1–O22	85,95(17)
Co1–O12	1,876(4)	O12–Co1–O32	91,09(18)
Co1–O21	1,892(4)	O11–Co1–O32	176,81(18)
Co1–O22	1,895(4)	O21–Co1–O32	90,53(17)
Co1–O31	1,915(4)	O22–Co1–O32	90,48(17)
Co1–O32	1,906(4)	O12–Co1–O31	91,57(17)
O12–Co1–O11	86,56(18)	O11–Co1–O31	91,55(18)
O12–Co1–O21	92,42(17)	O21–Co1–O31	174,98(17)
O11–Co1–O21	91,73(18)	O22–Co1–O31	90,14(16)
O12–Co1–O22	177,75(17)	O32–Co1–O31	86,35(18)
O11–Co1–O22	91,93(17)		
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (2)			
Co1–O4	1,883(2)	$O6^{i}$–Co1–O6	176,3(2)
$Co1–O4^{i}$	1,883(2)	O4–Co1–$O2^{i}$	177,2(2)
$Co1–O6^{i}$	1,889(2)	$O4^{i}$–Co1–$O2^{i}$	91,8(1)
Co1–O6	1,889(2)	$O6^{i}$–Co1–$O2^{i}$	91,3(2)
$Co1–O2^{i}$	1,899(2)	O6–Co1–$O2^{i}$	91,4(2)
Co1–O2	1,899(2)	O4–Co1–O2	91,8(1)
O4–Co1–$O4^{i}$	90,1(2)	$O4^{i}$–Co1–O2	177,2(2)
O4–Co1–$O6^{i}$	86,73(1)	$O6^{i}$–Co1–O2	91,4(2)
$O4^{i}$–Co1–$O6^{i}$	90,6(1)	O6–Co1–O2	91,2(2)
O4–Co1–O6	90,6(1)	$O2^{i}$–Co1–O2	86,3(2)
$O4^{i}$–Co1–O6	86,7(1)		

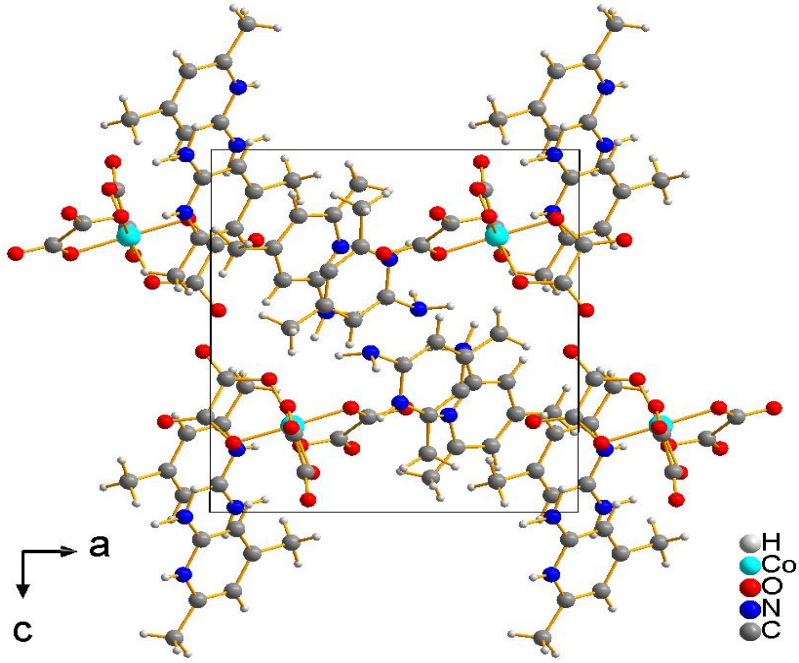
*La symétrie de transformation utilisée pour générer les atomes équivalents dans le sel **2** est : (i) -x, y, 0,5-z ; (ii) 1-x, y, 0,5-z.*

Dans l'entité anionique commune aux deux sels, l'ion Co(III) est exclusivement bis-coordiné 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 Co-O et les angles O–Co–O [18–20].

Dans le sel **1**, les distances Co–O sont comprises dans l'intervalle [1,9850(14)–2,0279(14)] Å et les angles O–Co–O varient de 85,95(17) à 176,81(18) °. Ces paramètres géométriques sont en accord avec ceux généralement rencontrés dans les composés comportant la brique tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ [22,77]. Dans le sel **2**, les distances Co-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–Co–O varient de 86,3(2) à 177,2(2) °. 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 [19,20].

Les projections des mailles de chacun des sels **1** et **2** sont présentées à la Figure 47.

a)



b)

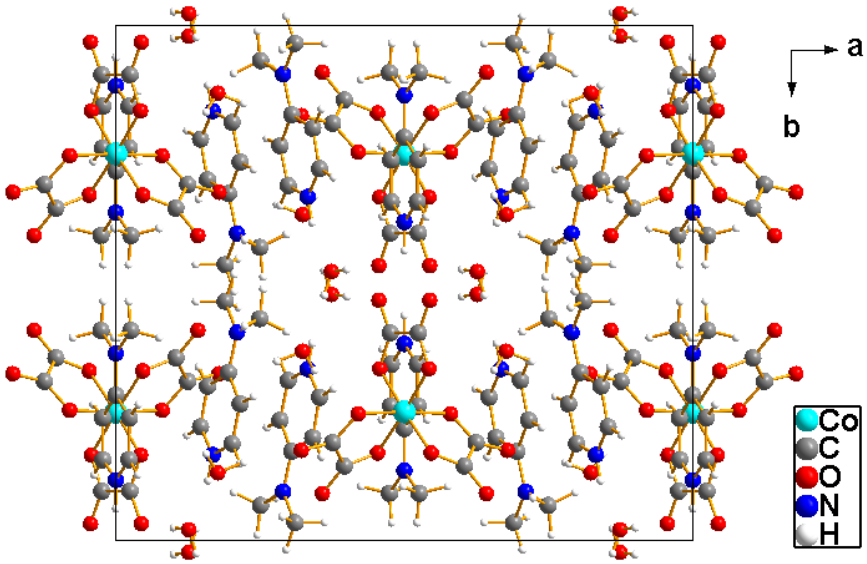


Figure 47 : Projections des mailles des sels **1** ***(a)*** et **2** ***(b)*****.**

La Figure 47 révèle deux aspects saillants :

a) À la Figure 47a, on note un alignement ou une chaine des cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium dans le plan (*ac*). De plus, ces cations présentent de leur alignement, des anions complexes $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, en nombres proportionnelles à leurs charges pour générer le sel **1**. 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 petites cavités vides qui existent entre cations et anions. D'où le caractère anhydre du sel complexe **1** de formule $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$.

b) À la Figure 47b, on note comme dans **1** des chaines de cations (4-diméthylamino)pyridinium, délimités de part et d'autres par les mêmes anions complexes. Ce cation (4-diméthylamino)pyridinium, avec son noyau pyridinique, a la possibilité de de s'empiler pour former des groupements de cations alignés capable de compenser les trois charges négatives de l'anion $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. L'agencement des anions et des cations au sein du matériau **2** laisse des cavités avec des dimensions capables d'accueillir des molécules d'eau de cristallisation. D'où la formation d'un sel complexe hydraté de formule $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**). Ce matériau reçoit ainsi 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 $g.cm^{-3}$, valeur plus grande que celle du composé **1** anhydre qui n'est que de 1,407 $g.cm^{-3}$.

III.2.7.3 Liaisons hydrogènes

Dans le matériau **1**, ces valeurs de longueurs de liaisons sont plus grandes que dans **2** ceci grâce aux connections qui s'effectuent seulement entre le cation trisubstitué 2-amino-4,6-diméthylpyridinium et les oxygènes du ligand oxalato(2-). Ainsi on a seulement des liaisons hydrogènes du type N–H···O dans **1**.

Par contre le matériau **2** présente des liaisons hydrogènes plus fortes, ceci pourrait être prévisible au vu des structures ou des formules des composés **1** et **2** car dans **2** l'occupation des cavités libres par des molécules d'eau de cristallisation rapprochent ces dernières des cations 4-diméthylpyridinium, et des oxygènes externes (O1 ; $O1^{i}$; $O1^{ii}$; O6) et internes (O6) des ligands oxalato(2-) pour former les liaisons hydrogènes du type N–H···O et O–H···O.

Dans le Tableau XI sont consignés les paramètres des liaisons hydrogènes des composés **1** et **2**.

Tableau XI : Paramètres des liaisons hydrogènes dans **1** et **2**.

D–H···A	d(D–H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D···A) (Å)	<(DHA) (°)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (1)				
N05−H05−O13	0,89(6)	2,00(6)	2,814(7)	151(5)
N05−H05−O14	0,89(6)	2,55(6)	3,237(7)	135(5)
N042−H42B−O33^{i}	1,09(2)	1,98(2)	3,013(8)	158(3)
N042−H42A−O22^{ii}	1,04(1)	2,03(1)	2,973(7)	150(3)
N042−H42A−O23^{ii}	1,04(1)	2,63(1)	3,413(8)	132(3)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (2)				
N27−H27−OW1	0,85(4)	1,89(4)	2,704(4)	158(4)
N11−H11−O1^{i}	0,92(6)	2,12(5)	2,882(5)	139(1)
N11−H11−O1^{ii}	0,92(6)	2,12(5)	2,882(5)	139(1)
OW1−HW11−OW2^{iii}	0,80(4)	1,95(4)	2,746(5)	175(4)
OW2−HW21−O5^{iv}	0,89(5)	1,94(5)	2,818(6)	170(5)
OW2−HW22−O6	0,76(5)	2,17(5)	2,919(5)	167(6)
OW1−HW12−O1^{v}	0,81(5)	1,99(6)	2,802(5)	175(5)

Symétries de transformation utilisées pour générer les atomes équivalents (D, donneur ; A, accepteur) : *(i) -x, 2-y, 1-z ; (ii) x, y, -1+z pour* **1** *; (i) 0,5+x, 0,5+y, z ; (ii) 0,5-x, 0,.5+y, 0,5-z; (iii) 0,5-x, 0,5-y, 1-z ; (iv) -0,5-x, 0,5-y, -z ; (v) 0,5+x, 0,5+y, 1+z pour* **2**.

Il ressort du Tableau XI que les valeurs des liaisons hydrogènes dans **1** et **2** varient entre 2,704 Å et 3,413 Å. Ces valeurs fortes témoignent de la stabilité de ces complexes et montrent qu'ils pourraient bien résister aux températures proches de l'ambiante (~25 °C).

La Figure 48 présente les liaisons hydrogènes dans le réseau cristallin de chacun des composés **1** et **2**.

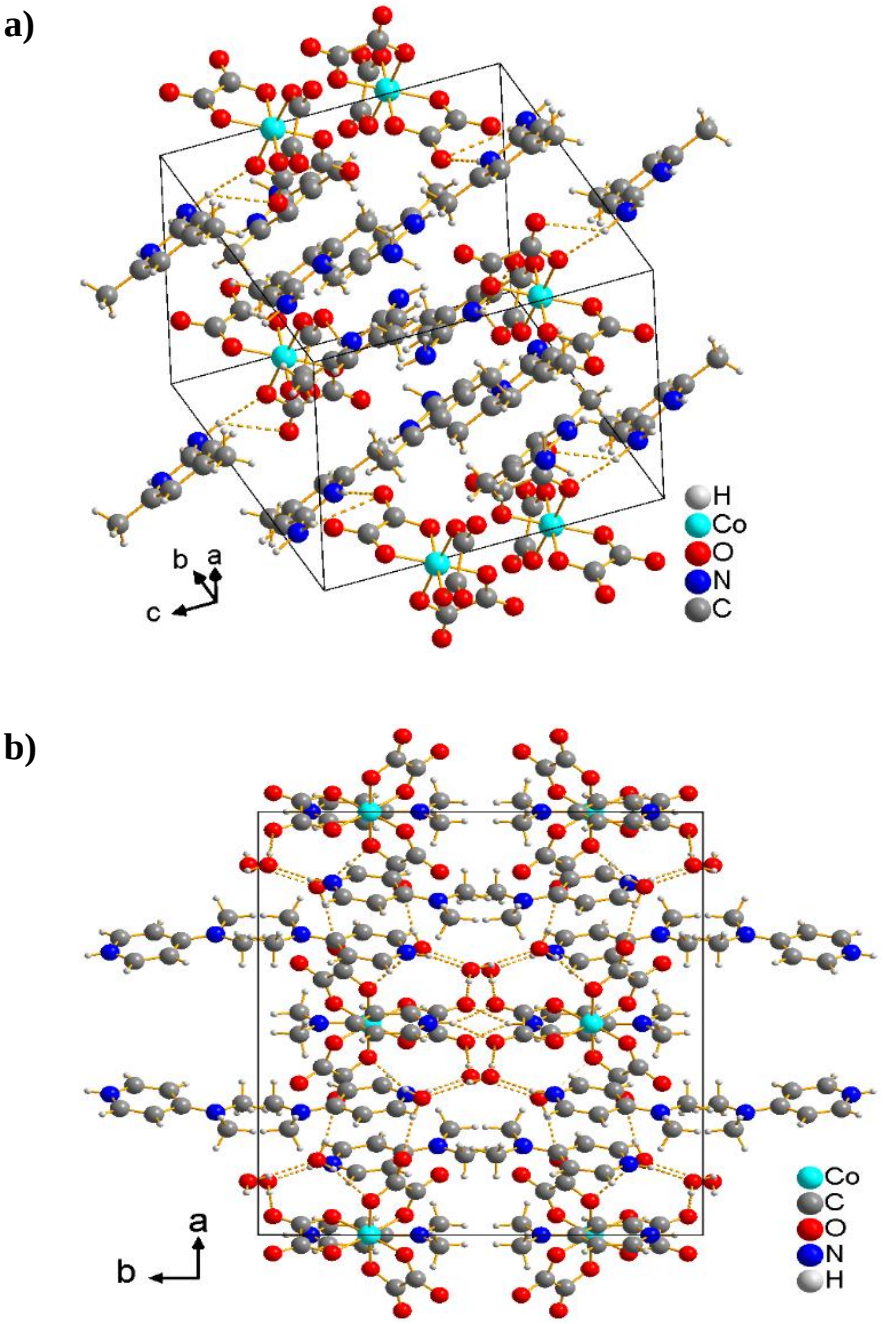


Figure 48 : Liaisons hydrogènes dans les sels **1** ***(a)*** **et 2** ***(b)***.

La Figure 48 met en exergue les liaisons hydrogènes dans le réseau cristallin **1** et **2**. On remarque de part et d'autre des ponts hydrogènes existant entre les oxygènes internes ou externes et la fonction amine.

Dans le matériau **1**, la fonction amine ($–NH_2$) du cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium crée des tétracycles très stables avec des liaisons hydrogènes de types N−H···O variant de 2,814(7) à 3,413(8) Å, qui renforcent ainsi la cohésion du réseau cristallin.

Dans le matériau **2**, les fonctions amine ($−NH_2$) du cation 4-diméthylaminopyridinium et hydroxyle (−OH) des molécules d'eau engendrent la formation des liaisons hydrogènes de

types O−H···O et O−H···O variant de 2,704(4) à 2,882(5) Å d'où la forte stabilité du réseau cristallin de **2.**

Ces images (Figure 48) montrent la planéité du cycles pyridiniques au sein de chacun des matériaux et leur alignement dans la maille. De plus, dans ces matériaux, l'agencement des différentes entités au sein des alignements cations-anions pour **1** ou des cations-anions interpénétrés dans les cavités par des molécules d'eau de cristallisation de **2** tous connectés par des liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogènes font de **1** et **2** de véritables sels hybrides organiques-inorganiques de type $(Org–H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$, dites de classe I.

Les assemblages ioniques dans **1** et **2** basés sur les forces électrostatiques associent les différentes entités cationiques et anioniques (les molécules d'eau de cristallisation dans **2**) *via* des ponts hydrogènes pour générer les potentiels polymères de coordination moléculaires.

3.2.7.4 Interactions π–π (pi–pi)

Dans les structures des composés **1** et **2**, les interactions π–π (pi–pi) sont illustrées par la Figure 49.

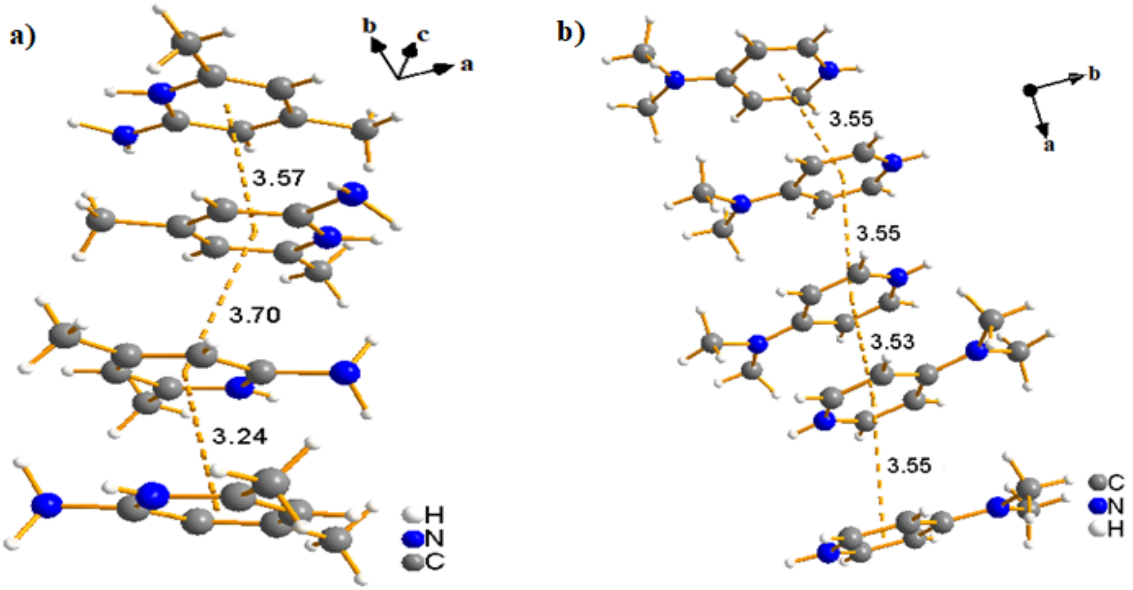


Figure 49 : Interactions π–π (pi–pi) dans les sels **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

Dans les deux sels hybrides, les cations adjacents sont empilés les uns sur les autres, donnant lieu aux interactions π–π (pi–pi). Les distances centroïdes-centroïdes entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de 3,24 à 3,70 Å pour le composé **1** et de l'ordre de 3,53 à 3,55 Å pour le composé **2.**

Ces interactions π–π, couplées aux forces électrostatiques et liaisons hydrogènes seraient l'une des raisons fortes pour lesquelles les matériaux **1** et **2** se forment aisément à la température ambiante (~25 °C).

III.2.8 Diffractogrammes expérimentales et simulés

Les résultats de la diffraction des rayons-X sur poudre des composés **1** et **2** sont présentés à la Figure 50.

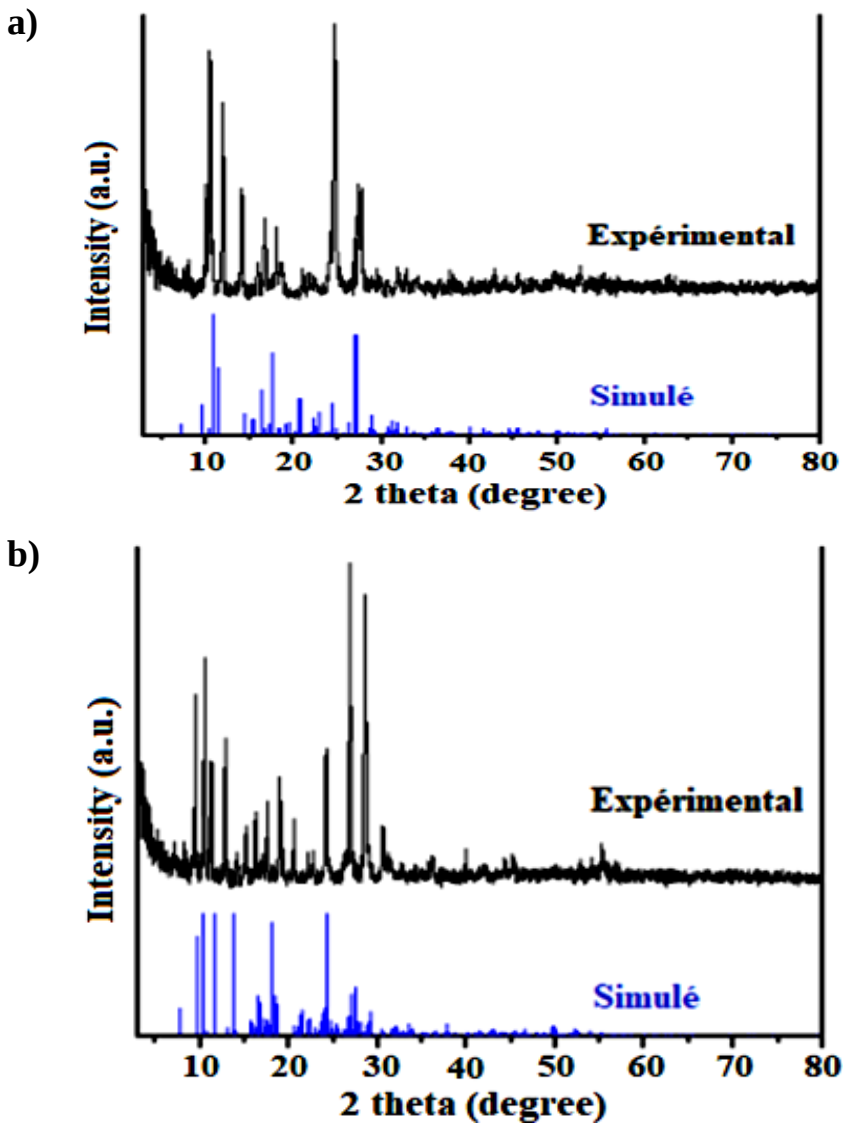


Figure 50 : Superposition des spectres expérimentaux et simulés de la DRXP des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

Il ressort de la Figure 50 que les pics les plus intenses des diffractogrammes expérimentaux et simulés de ces deux matériaux sont identiques. Ceci se traduit par le fait que les phases cristallines des spectres expérimentaux et celles des spectres simulés sont bien semblables.

III.2.8 Résultats de la mesure conductimétrique

La conductance molaire Λ_m ($S.cm^2.mol^{-1}$) est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle est obtenue à partir de la relation 4.

$$\Lambda_m = \frac{1000KL}{C} \quad (4)$$

Avec k = constante de la cellule en cm^{-1}, L = conductance mesurée en (Ω^{-1} ou S), C = molarité de la solution (mol/L).

Le Tableau XII présente les résultats de la mesure de la conductivité électrique de chaque échantillon des matériaux **1** et **2** obtenus de concentrations respectives C_1 = $4{,}034\times10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ et C_2 = $4{,}034\times10^{-3}$ $mol.L^{-1}$, pour une même de masse 0,1 g et de volume 40 mL d'eau.

Tableau XII : Conductivité électrique des composés **1** et **2**.

Échantillons	Conductivité électrique σ = KL ($\mu s.cm^{-1}$)	Conductance molaire Λ_m ($S.cm^2.mol^{-1}$)	Nombre d'ions probables
1	2030	451	4
2	3160	421	4

Ce tableau présente une gamme de valeurs de la conductance molaire Λ_m en relation avec le nombre d'ions dans une solution aqueuse à 25 °C comme le présente le Tableau XIII.

Tableau XIII : Relation entre la conductance molaire Λ_m et le nombre d'ions en solution aqueuse [127].

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

À partir de la comparaison des valeurs des conductivités molaires des composés **1** et **2**, avec celles trouvées par Levisalles [127], il ressort que chacun des sels hybrides organiques-

inorganiques synthétisés possède en solution aqueuse quatre ions : (trois cations organiques $3(C_7H_{11}N_2)^+$ et un anion $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. Ce résultat confirme bien les révélations structurales.

III.2.9 Études thermiques

Les thermogrammes (ATG/DSC) enregistrées sur chacun des échantillons de **1** et **2** sont présentés à la Figure 51. Les courbes en bleu sont celles des analyses thermogravimétriques (ATG) alors que celles en rouge sont pour des analyses calorimétriques à balayage différentielle (DSC).

L'examen de ces courbes présente deux étapes successives de décomposition pour le matériau **1**, alors que le matériau **2** dispose de trois étapes successives de décomposition distinctes.

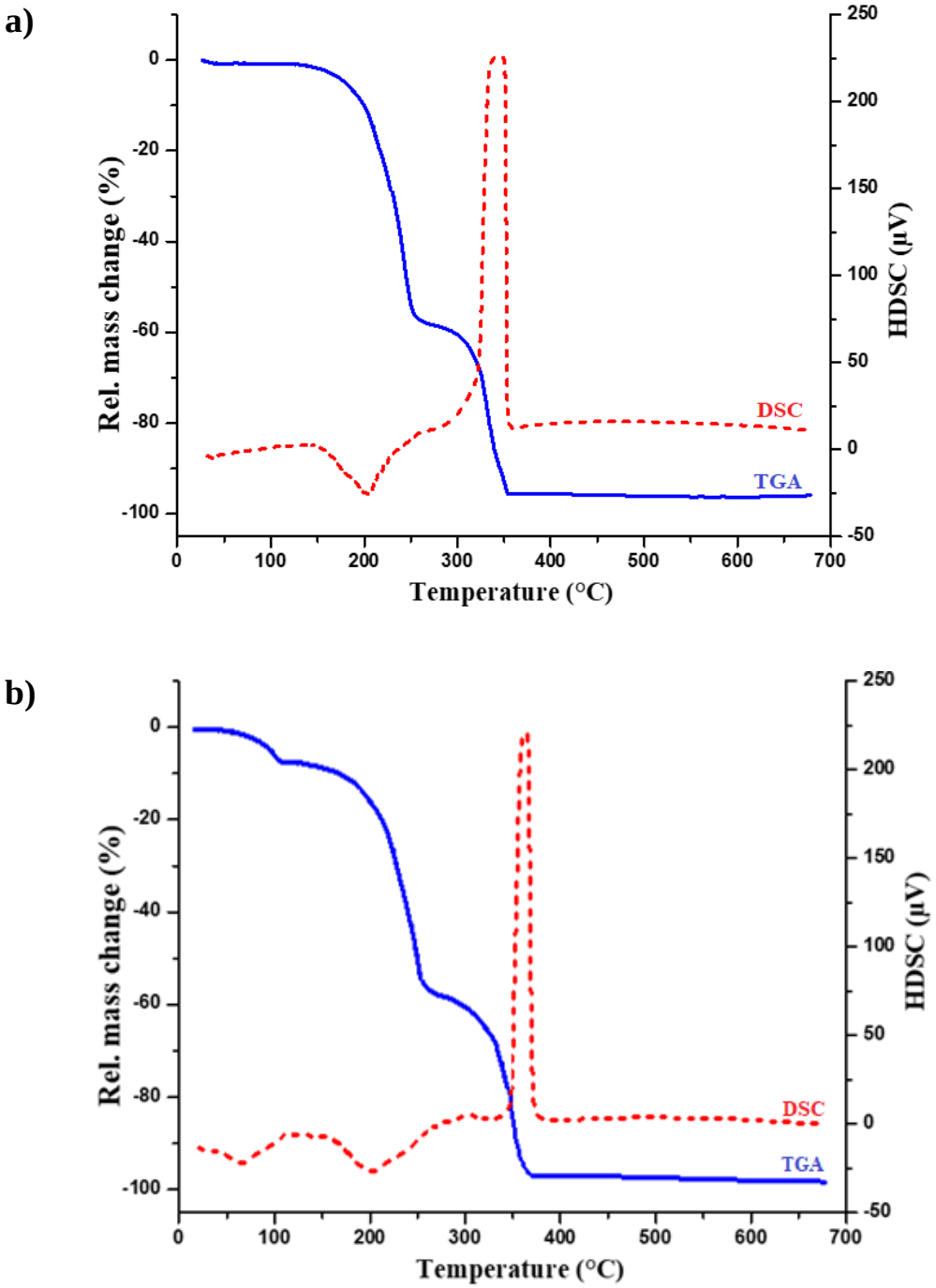


Figure 51 : Thermogrammes des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)***.

Les pertes de masse expérimentales et théoriques correspondantes et les différents domaines de température sont résumés dans le Tableau XIV.

Tableau XIV : Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des composés **1** et **2**.

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétations
Composé 1: $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$			
25 – 150	0	0	Absence de molécules d'eau
150 – 250	372,44g (54 %)	369g (53,5 %)	Décomposition de $(C_7H_{11}N_2)_3$
300 – 350	269,74g (39 %)	264g (38,17 %)	Décomposition de $(C_2O_4)_3$ Résidus de Cobalt oxydes Co_3O_4
Composé 2: $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$			
25 – 70	73,7 g (9,5 %)	72 g (9,41 %)	Départ de 4 H_2O d'hydratation
150 – 250	365,1 g (47,5 %)	369g (48,26 %)	Décomposition de 3 $C_7H_{11}N_2$
300 – 350	275,31 g (36 %)	264g (34,52 %)	Décomposition de 3 C_2O_4 Résidus de Cobalt oxydes Co_3O_4

Les différentes étapes de la décomposition thermique probables de ce composé **1** sont résumées aux équations **Eq.11** et **Eq.12**.

- ***Pour le composé 1, $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$***

Le premier processus thermique observé entre 150–250 °C est endothermique et correspond à la décomposition du matériau $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ de l'équation **Eq.11**.

$$\mathbf{(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]} \xrightarrow[O_2\ (air)]{150–250\ °C} 6\ \overrightarrow{NH_3} + 15/2\ \overrightarrow{H_2} + 21\ \overrightarrow{CO_2} + [Co(C_2O_4)_3] \qquad \textbf{Eq.11}$$

La deuxième étape qui va de 300–350 °C est un phénomène exothermique. Cela engendre le départ de 3 C_2O_4. Ainsi on note la formation d'un solide comme le résume l'équation **Eq.12**.

$$[Co(C_2O_4)_3] \xrightarrow[O_2\ (air)]{300–350\ °C} 9\ \overrightarrow{CO_2} + 1/3\ \mathbf{Co_3O_4} \qquad \textbf{Eq.12}$$

À la fin de cette étape, le solide restant, Co_3O_4 serait un mélange de cobalt(III) oxyde (Co_2O_3) et de cobalt(II) oxyde (CoO) comme les matériaux disposant de la même brique anionique [128,129], donnant une masse expérimentale de 81,6 g en conformité avec la masse théorique restante (80,26 g).

- ***Pour le composé 2, $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$***

La première étape est un phénomène endothermique caractérisé par la perte de 4 molécules d'eau. Elle se traduit par l'équation de la réaction **Eq.13**.

$$\mathbf{(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O} \xrightarrow{75\text{–}110\ °C} (C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3] + 4H_2O \qquad \mathbf{Eq.13}$$

Cette perte de quatre (04) molécules d'eau est très probable car il s'agit des molécules d'eau de cristallisation logées dans les interstices ou vides ; donc elles ne sont engagées dans une quelconque liaison de coordination, d'où la nécessité de faibles températures pour les éliminer.

La deuxième décomposition thermique observée entre 150–250 °C est endothermique et correspond au départ des 3 cations organiques 3 $C_7H_{11}N_2$ comme le montre l'équation **Eq.14**.

$$\mathbf{(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]} \xrightarrow[O_2\ (air)]{150\text{–}250\ °C} 6\ \overrightarrow{NH_3} + 15/2\ \overrightarrow{H_2} + 21\ \overrightarrow{CO_2} + [Co(C_2O_4)_3] \qquad \mathbf{Eq.14}$$

La troisième étape qui va de 300–350 °C est un phénomène exothermique. On va assister à la formation des résidus de cobalt oxydes **Eq.15**.

$$[Co(C_2O_4)_3] \xrightarrow[O_2\ (air)]{300\text{–}350\ °C} 9\ CO_2 + 1/3\ \mathbf{Co_3O_4} \qquad \mathbf{Eq.15}$$

À la fin de cette étape, le solide restant, Co_3O_4 est un mélange de cobalt(III) oxyde (Co_2O_3) et de cobalt(II) oxyde (CoO) [126,127], avec une masse expérimentale de 81,82 g en conformité avec la masse théorique restante (80,26 g).

En résumé, l'étude de l'analyse thermique montre que le matériau **1** est anhydre tandis que le matériau **2** possède quatre molécules d'eau de cristallisation.

3.2.10 Comportement magnétique

Les courbes de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et de l'inverse de susceptibilité magnétique $1/\chi(T)$ du composé **1** collectées en absence de champ (ZFC) et en présence de champ (FC) à 100 Oe sont présentées à la Figure 52.

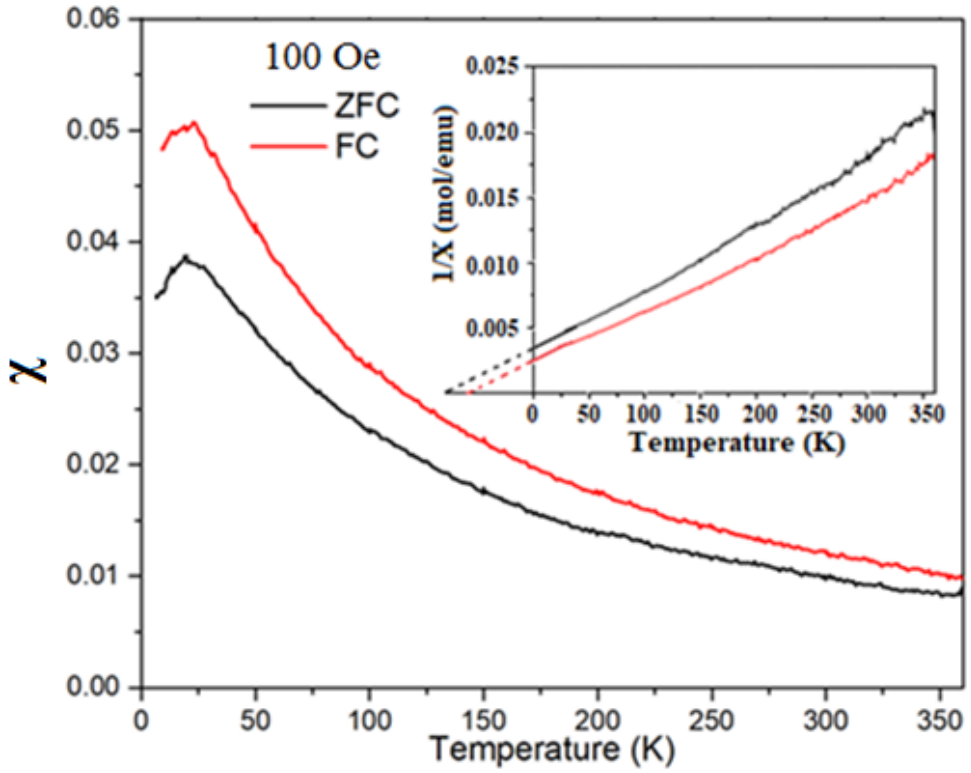


Figure 52 : Courbes de la susceptibilité magnétique χ et l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$) magnétique en fonction de la température de **1**.

Les deux composés présentent un comportement de susceptibilité magnétique similaire avec une légère augmentation en valeur absolue χ lors du refroidissement pour atteindre un maximum à 25 K (Température de Néel) puis diminuer à basse température (T < 25 K). On voit clairement que, lorsque les deux courbes augmentent de 360 K à 25 K, les propriétés paramagnétiques sont observées et lorsqu'elles diminuent de 25 K à 4 K, les propriétés antiferromagnétiques sont observées.

La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $1/\chi$(T) donne une droite en dessous de 300 K et obéit à la loi de Curie-Weiss donnée par la formule $1/\chi = (1/C)T - \theta/C$ avec la constante de Curie C = 3,04 x 10^3 cm^3.K.mol^{-1}, θ = -55 K en FC. Ces valeurs négatives de θ confirment le comportement antiferromagnétique. Le moment magnétique efficace μ_{eff} par cobalt(III) à 300 K est estimé à 4,5 BM, ce qui est légèrement inférieure à la valeur calculée du spin de 4,9 BM pour l'ion Co^{3+} à spin élevé en symétrie octaédrique, confirmant ainsi la présence de l'ion cobalt(III) à spin élevé de géométrie octaédrique des complexes **1** et **2** [29−31].

III.2.11 Résultat de l'analyse de la surface d'Hirshfeld

Afin d'évaluer quantitativement les interactions intermoléculaires, nous avons calculé la distance de contact normalisée « d_{norm} » 3D de la surface d'Hirshfeld (cartographiées sur une plage de -0,6160 à 1,7733 Å), le « *shape index* » et les empreintes digitales 2D pour les composés **1** et **2**. La Figure 53 présente la surface de Hirshfeld cartographiée avec « d_{norm} » des composés **1** et **2** ainsi que leur projection 2D.

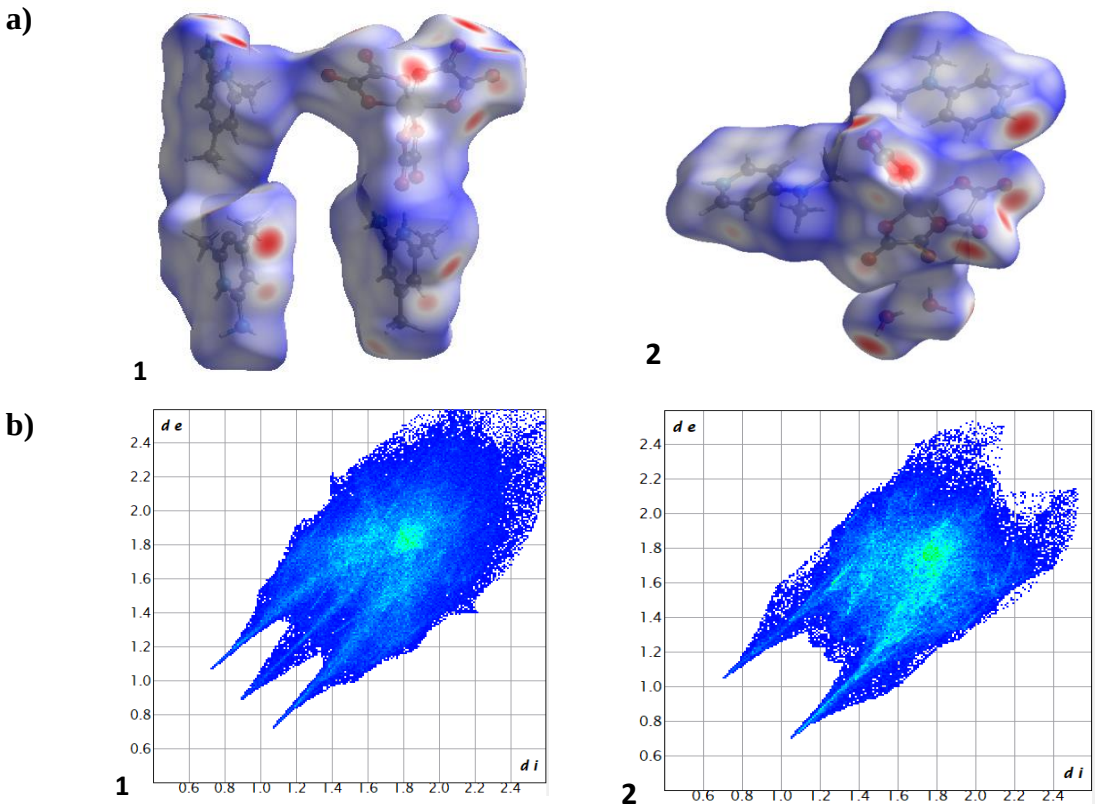
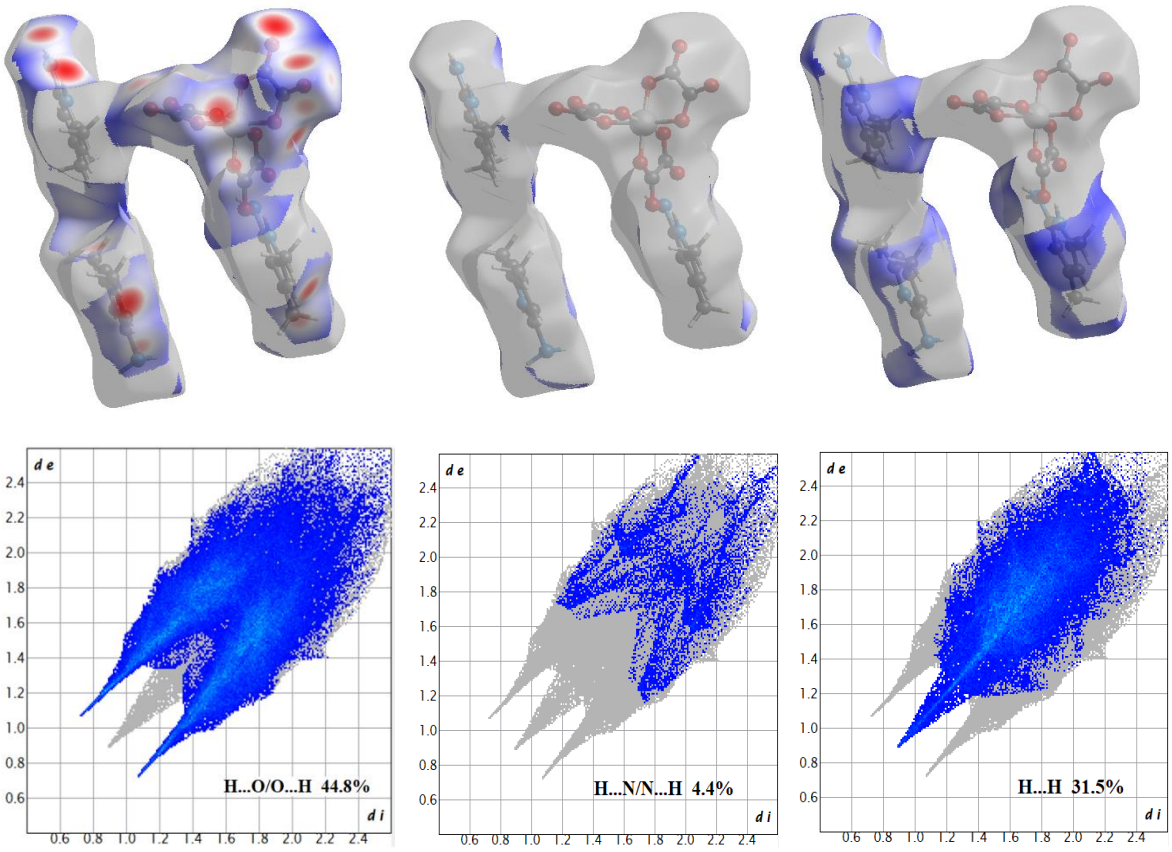


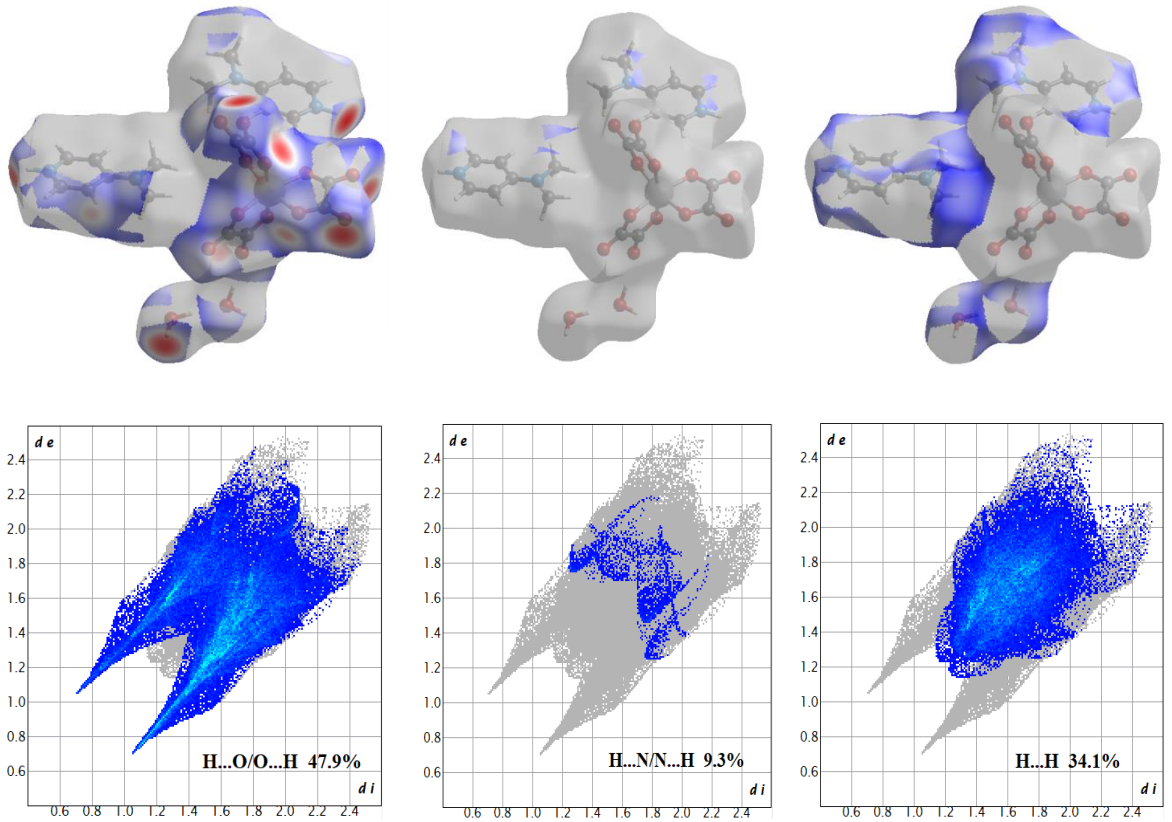
Figure 53 : Surface d'Hirshfeld en 3D schématisée avec « d_{norm} » ***(a)*** et les empreintes digitales en 2D ***(b)*** composés **1** et **2**.

La surface d'Hirshfeld des complexes **1** et **2** montre des tâches rouges, qui indique la présence de contacts étroits (très rapprochés) dans la structure cristalline des deux complexes comme le montre la Figure 53a. L'ensemble des interactions qui concourent à la consolidation du réseau cristallin des composés **1** et **2** est illustré à la Figure 53b. Les principales interactions avec leurs contributions sont présentées à la Figure 54.

a)



b)



c)

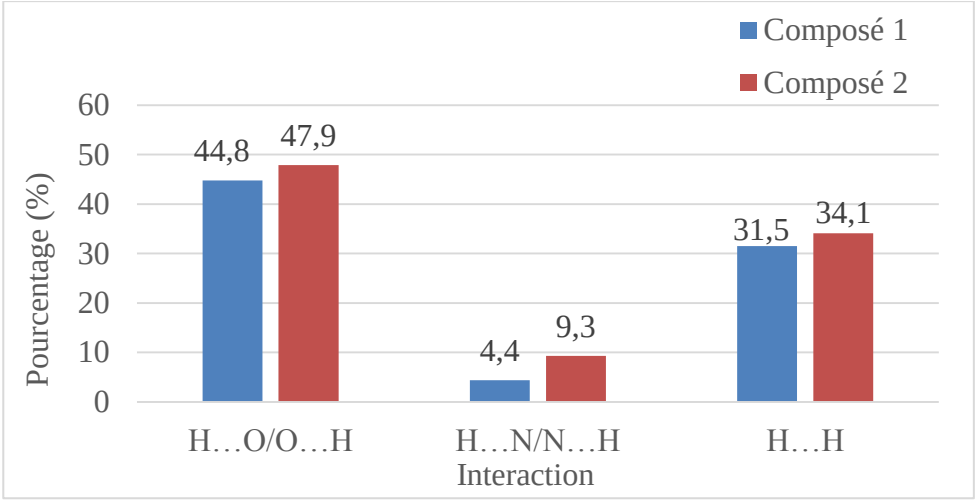


Figure 54 : Différentes interactions avec leurs contributions de la surface d'Hirshfeld en 3D schématisée avec « d_{norm} » et les empreintes digitales en 2D ***(b)*** de **1** ***(a)***, **2** ***(b)***, et les contributions relatives à la surface d'Hirshfeld des différentes interactions ***(c)*** des composés **1** et **2**.

La Figure 54 révèle que les tracés d'empreintes digitales de **1** et **2** sont très similaires, indiquant que les H···O/O···H et H···H sont les plus contributeurs pour la consolidation du réseau cristallin de ces complexes, avec les contacts H···H contribuant avec 31,5 % et 34,1 % pour **1** et **2**, respectivement, tandis que le H···O/O···H contacts contribuant avec 44,8 % pour **1** et 47,9 % pour **2**. Une différence est observée dans les diagrammes d'empreintes digitales de **1** et **2**, avec les interactions de type H···N/N···H avec une contribution de 4,4 % pour **1**, tandis que cette interaction est à une contribution de l'ordre de 9,3 %. Cette interaction vient ainsi renforcer la cohésion du réseau tridimensionnelle dans le complexe **2 (**Figure 54c).

Le « *shape index* » est une fonction la surface d'Hirshfeld très utile pour étudier les interactions π–π dans la structure cristalline. Ces interactions π–π sont caractérisés par l'observation des motifs triangulaires bleus et rouges, indiquant la région où l'on observe un agencement d'empilement des cycles pyridiniques comme le montre la Figure 54.

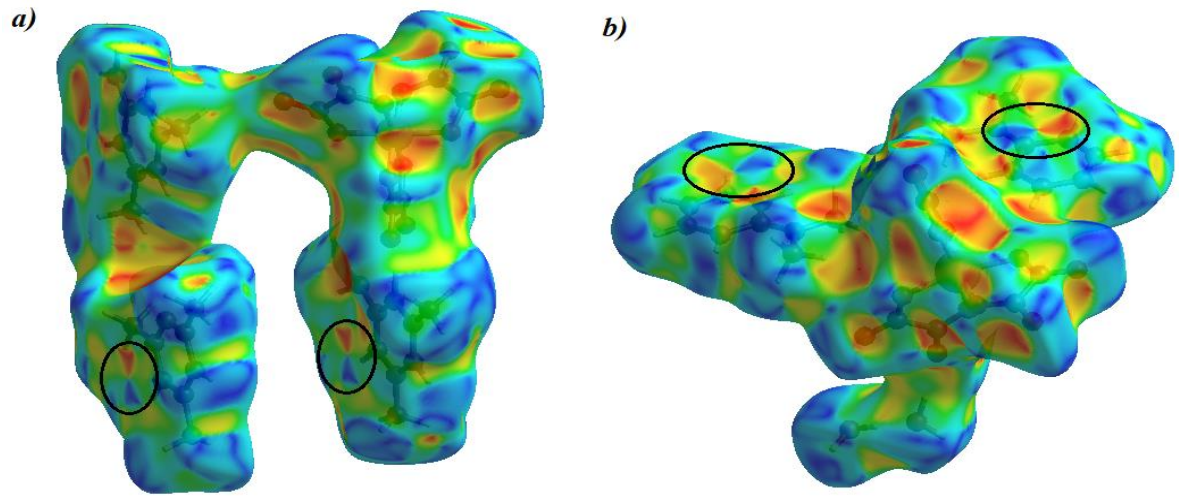


Figure 55 : Surface d'Hirshfeld des composés **1** ***(a)*** et **2** ***(b)*** cartographiée avec «*shape index*».

La Figure 55 présente la surface d'Hirshfeld des complexes **1** et **2** cartographié avec «*shape index*». On observe sur cette figure les triangles bleus et rouges encerclés en noir, indiquant la présence des empilements des interactions π−π de type centroïdes-centroïdes dans la structure cristalline des deux complexes synthétisés.

Les surfaces d'Hirshfeld permettent d'effectuer un examen minutieux en affichant toutes les interactions intermoléculaires au sein du cristal. Cette méthodologie est très importante dans l'ingénierie cristalline car elle confirme les interactions non covalentes révélées par la diffraction des rayons-X sur monocristal.

III.3 Caractérisation des polymères de coordination non-moléculaires 3 et 4 obtenus

III.3.1 Formation et description

Les monocristaux de taille convenable des composés **3** et **4** ont été obtenus en milieu aqueux et à la température ambiante. Un aperçu de son image est présenté à la Figure 56.

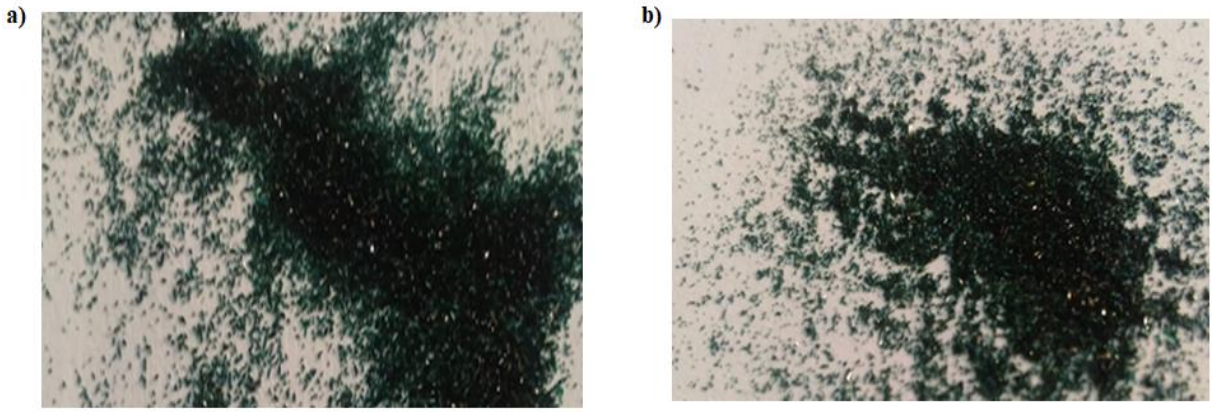


Figure 56 : Photographies des cristaux des composés **3** ***(a)*** et **4** ***(b)*** à la température ambiante.

Les matériaux **3** et **4** sont des cristaux de formes minces et allongés, de coloration vert-sombre. Leurs formes laissent présager de l'existence d'un axe préférentiel de cristallisation. Ce sont des cristaux très peu solubles dans l'eau à température ambiante (~25 °C).

III.3.2 Point de fusion

La mesure du point de fusion effectué sur les composés **3** et **4** ont permis de savoir qu'ils ne fondent pas et se dégradent à partir de 50 °C. Preuve de la stabilité du matériau synthétisé jusqu'à cette température.

III.3.3 Résultats de l'analyse microélémentaire

Les résultats de l'analyse microélémentaire des composés $\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O}$ (M = 643,5 g/mol) pour **3** et $\mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O}$ (M = 607,16 g/mol) pour **4** obtenus ont donné les résultats consignés dans le Tableau XX.

Tableau XV : Pourcentages massiques des éléments C et H dans les composés **3** et **4**.

Composés	Éléments	Pourcentages (%)	
		Expérimental	Théorique
3	**C**	11,19	11,45
	H	0,75	0,79
4	**C**	11,86	11,94
	H	0,77	0,82

Les résultats de ce tableau montrent que les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C et H sont pratiquement identiques. Ainsi, l'analyse microélémentaire confirme les formules brutes des composés **3** et **4** révélée par la structure cristalline déterminée par les rayons-X sur monocristal. Donc les monocristaux utilisés pour effectuer cette analyse sont bel et bien représentatif de l'ensemble des cristaux obtenus de ces deux matériaux.

III.3.4 Spectres infrarouges

Les principales bandes d'absorption extraites du spectre infrarouge des composés **3** et **4** sont présentées dans le Tableau **XVI** ainsi que leurs interprétations respectives.

Tableau XVI : Principales bandes d'absorption IR des composés **3** et **4**.

Composé 3 : $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$						
Bandes (cm^{-1})	3353	1604	1300	519	465	445
Identification	ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{C-C}	ν_{K-O}	ν_{Co-O}	ν_{Ag-O}
Composé 4 : $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$						
Bandes (cm^{-1})	3350	1604	1300	-	482	442
Identification	ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{C-C}	-	ν_{Co-O}	ν_{Ag-O}

Les spectres infrarouges enregistrés sur des échantillons des composés **3** et **4** est présenté à la Figure 57.

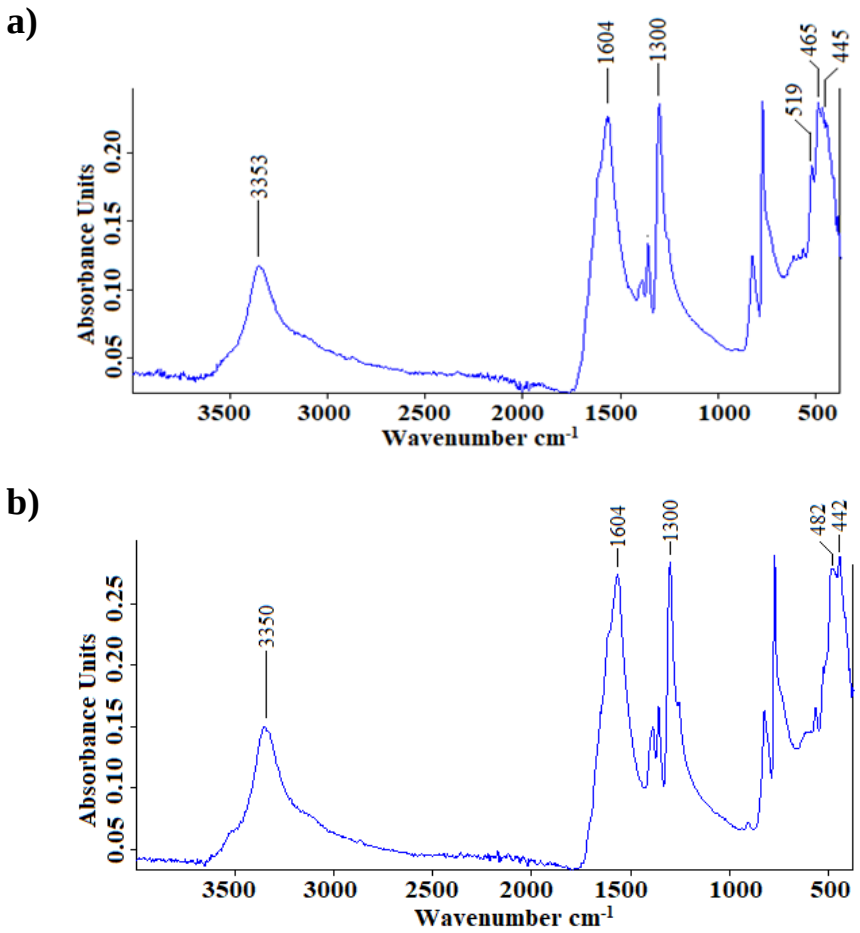


Figure 57 : Spectres infrarouges des composés **3** ***(a)*** et **4** ***(b)***.

À partir des principales bandes d'absorption regroupées dans le Tableau XV et du spectre infrarouge de la Figure 57, on constate que l'IR du composé **3** est pratiquement

identique à celui du composé **4**. L'exception est notée au niveau du pic caractéristique de la fonction K–O présent dans le composé **3** et absent dans le composé **4**. Cela peut s'expliquer par le fait que les deux composés **3** et **4** disposent de la même brique anionique $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, qui cristallisent tous les deux avec des molécules d'eau. D'ailleurs, la différence observée est la liaison K–O due à l'engagement des orbitales de K^+ dans la réception des liaisons ou des doublets provenant des oxygènes du ligand oxalato(2-) d'une part et d'autre part des molécules d'eau de cristallisation. Alors dans **4**, le cation H^+ hydraté étant sous la forme H_3O^+, a des vibrations O–H confondues à celles des liaisons O–H de la molécule d'eau, H_2O.

III.3.5 Spectres UV-Vis

Les spectres électroniques ultraviolet-visible **3** et **4** sont présentés à la Figure 58.

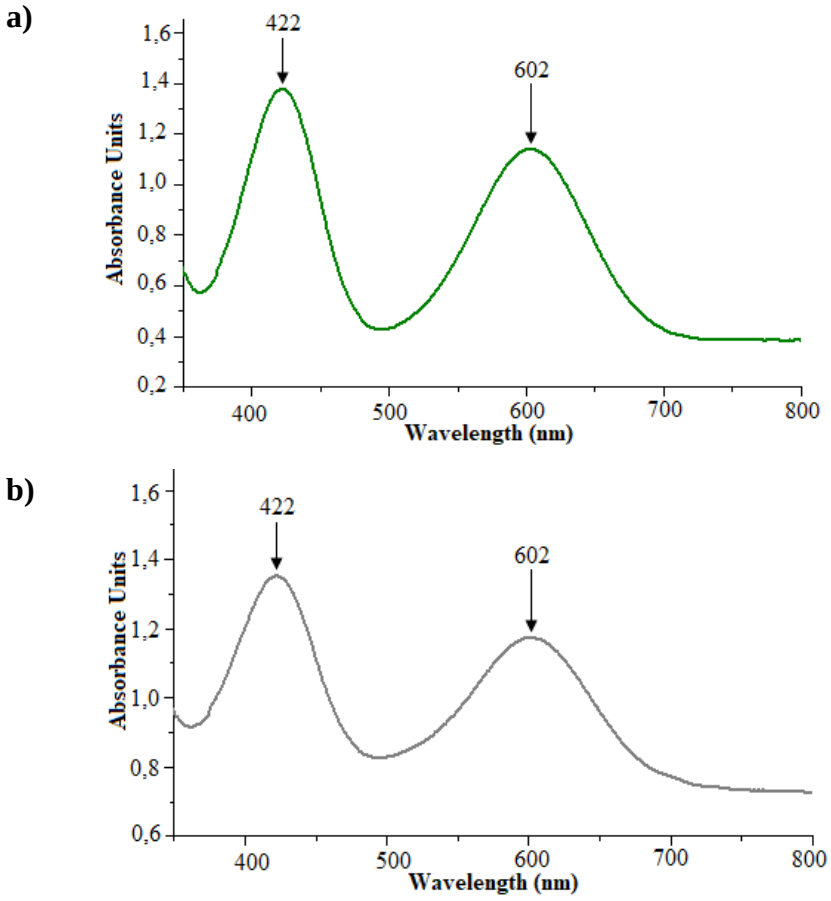


Figure 58 : Spectres ultraviolet-visible des composés **3** ***(a)*** et **4** ***(b)***.

Ces spectres mettent en exergue deux bandes d'absorption respectivement à 422 et 602 nm, caractéristiques des ions cobalt(III) dans un environnement octaédrique [24,77,126]. Ces bandes d'absorption sont, comme on devrait s'y attendre, similaires à celles du composé **3** et **4**. Elles représentent les transitions suivantes :

- La première à 422 nm correspond à $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$
- La deuxième à 602 nm correspond à $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$.

IIII.3.6 Structures cristallines

La diffraction des rayons-X sur monocristal a permis d'obtenir les structures cristallines des composés $\mathbf{C_6H_5O_{14,5}CoAg_{2,3}K_{0,7}}$ (**3**) et $\mathbf{C_6H_{4,7}O_{14}CoAg_{2,3}}$ (**4**). Les données cristallographiques des composés **3** et **4** ont été collectées à la température T = 293(2) K. À cette température ambiante, les problèmes d'agitation thermique sont très faibles pour pouvoir perturber la collecte des données structurales. Le résumé des données cristallographiques et de l'affinement de la structure est consigné dans le Tableau XVII.

Tableau XVII : Résumé des données cristallographiques et de l'affinement des structures des composés **3** et **4**.

Composé	**3**	**4**
Formule brute	$C_6H_5O_{14,5}CoAg_{2,3}K_{0,7}$	$C_6H_{4,7}O_{14}CoAg_{2,3}$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	643,50	607,16
Température [K]	293(2)	293(2)
Longueur d'onde utilisée [Å]	0,71073	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	*I2/a*	*I2/a*
Paramètres de maille		
a (Å)	12,2291(3)	12,2291(3)
b (Å)	14,5941(4)	14,5941(4)
c (Å)	17,2268(5)	17,2268(5)
α (°)	90	90
β (°)	106,840(3)	106,840(3)
γ (°)	90	90
V (Å^3)	2942,67(14)	2942,67(14)
Z	8	8
μ (mm^{-1})	4,414	4,211
F(0 0 0)	2443	2374
Taille du cristal (mm)	0,34 x 0,15 x 0,13	0,34 x 0,15 x 0,13
Théta (°)	2,471 – 29,200	2,796 – 28,532
Indices limites	$-15 < h < 16$, $-19 < k < 19$, $-22 < l < 23$	$-15 < h < 16$, $-19 < k < 19$, $-22 < l < 23$
Nombre total de réflexions (R_{int})	16523	16534
Nombre de réflexions	3605	3606
Exhaustivité (%)	99,87	99,87
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F^2	Moindres carrés sur F^2
Données/contraintes/paramètres	3605/18/ 237	3606 /16/ 241
Goodness-du-fit sur F^2	1,056	1,066
Indices finaux *R* [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0,0473 ; wR_2 = 0,1289	R_1 = 0,0482 ; wR_2 = 0,1436
Indices R (toutes les données)	R_1 = 0,0550 ; wR_2 = 0,1364	R_1 = 0,0559 ; wR_2 = 0,1510
Indice R (%)	4,73	4,82
Coefficient d'extinction	0,00011(9)	0,00017(10)

Le monocristal utilisé pour obtenir la structure cristalline du composé **3** est de dimensions 0,18 x 0,30 x 0,30 mm^3. On observe que sur 16523 réflexions totales collectées, seules 3605 ont été effectivement utilisées pour résoudre et affiner la structure, ce qui a permis d'obtenir un indice final *R* inférieur à 10 % (R_1 = 0,0473 ; wR_2 = 0,1289). Le monocristal utilisé pour obtenir la structure cristalline du composé **4** est de dimensions 0,18 x 0,30 x 0,30 mm^3. On observe que sur 16534 réflexions totales collectées, seules 3606 ont été effectivement utilisées pour résoudre et affiner la structure, ce qui a permis d'obtenir un indice final *R* inférieur à 10 % (R_1 = 0,0559 ; wR_2 = 0,1510).

La fiabilité de l'affinement (*Goodness of fit*) est de 1,056 pour **3** et 1,066 pour **4** ; ces valeurs confirment la bonne résolution structurale obtenue.

La formule brute du composé **3** est $\mathbf{C_6H_5O_{14,5}CoAg_{2,3}K_{0,7}}$ et sa masse molaire est de 643,50 g/mol. Tandis que la formule brute du composé **4** est $\mathbf{C_6H_{4,7}O_{14}CoAg_{2,3}}$ et sa masse molaire vaut 607,16 g/mol. Les deux complexes cristallisent dans le même système triclinique de groupe d'espace *I2/a*. Leurs paramètres de maille sont : a = 12,2291(3) Å, b = 14,5941(4) Å, c = 17,2268(5) Å, $\alpha = \gamma = 90°$, β = 91,285(5)°, Z = 4 et V = 2942,67(14) $Å^3$. Ces composés cristallisent dans des systèmes cristallins différents de même que pour les groupes d'espace que ceux des polymères de coordination non-moléculaires et nanocanalisés connus dans la littérature jusqu'à ce jour [22−27]. D'autre part, le composé **3** de formulation $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$ cristallise avec 2,5 molécules d'eau de coordination en comparaison avec celui présent dans la littérature ($K_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$) avec 3 molécules d'eau de cristallisation [23].

L'ensemble de ces données cristallographiques correspond aux différents éléments constitutifs des composés **3** et **4** dont les unités asymétriques sont presentées à la Figure 59.

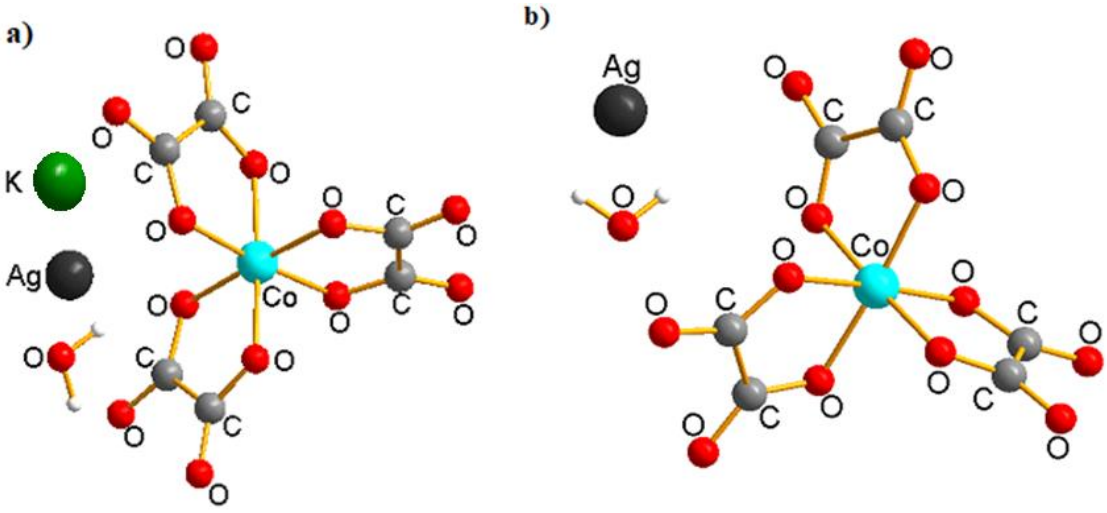


Figure 59 : Images des entités constitutives des composés **3 (*a*)** et **4 *(b)***.

Ces images montrent que les composés sont formés d'une brique anionique tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, de deux cations ($K^+$ et Ag^+) pour **3**, de deux cations (H^+ et Ag^+) pour **4** et enfin des molécules d'eau.

Les composés $\mathbf{C_6H_5O_{14,5}CoAg_{2,3}K_{0,7}}$ (**3**) et $\mathbf{C_6H_6O_{14,5}CoAg_{2,3}}$ (**4**) sont des polymères de coordination non-moléculaire qui cristallisent avec une structure nanoporeuse dans laquelle les canaux infinis, unidimensionnels sont parallèles à l'axe cristallographique *a*. Les mailles élémentaires de **3** et **4** projetées suivant l'axe cristallographique *a* constituées de ces différents éléments sont présentées à la Figure 60.

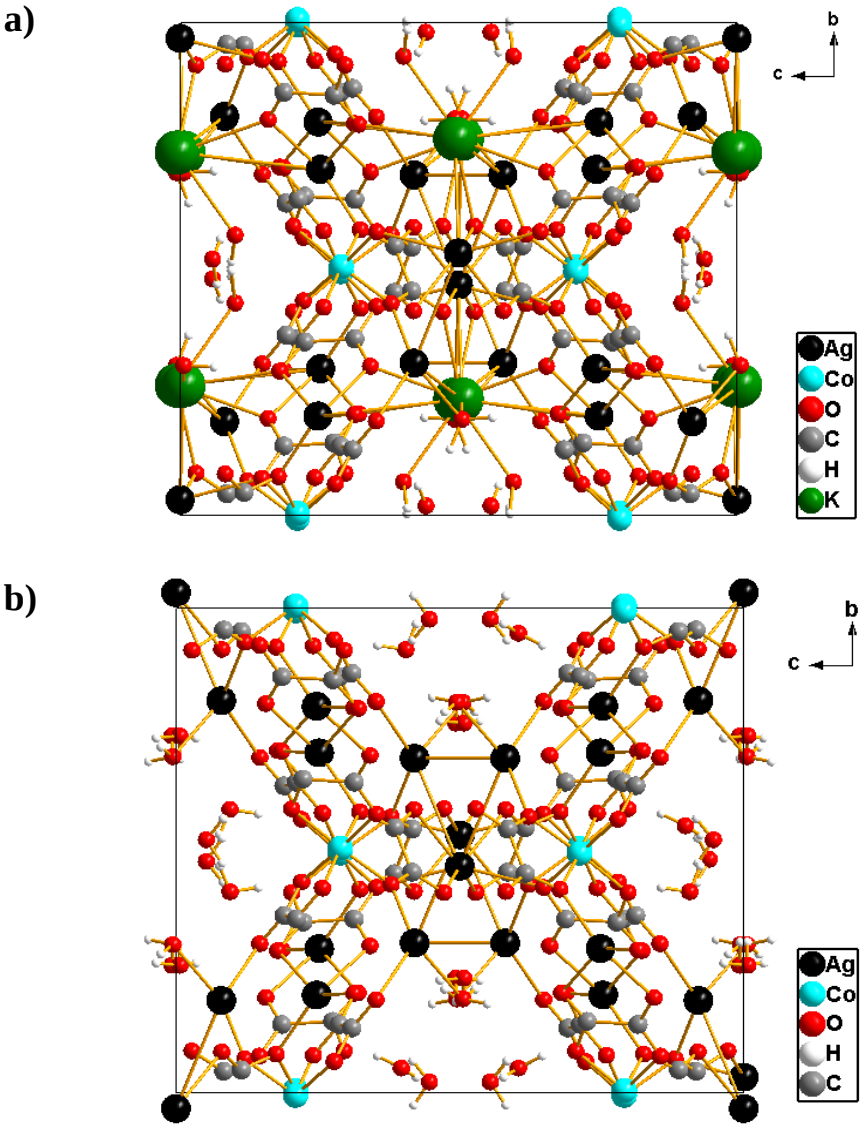


Figure 60 : Maille élémentaire des composés **3** ***(a)*** et **4** ***(b)*** suivant l'axe cristallographique *a* montrant des molécules d'eau à l'intérieur d'un canal.

La Figure 60 est une illustration des mailles élémentaires des composés **3** et **4** projetée le long de l'axe cristallographique *a* mettant en exergue quatre demi-nanotubes contenant des

molécules d'eau de cristallisation pour le composé **3 (**Figure 60a) ; des molécules d'eau de cristallisation et des protons (pas visibles) pour le composé **4 (**Figure 60b).

Les Figures 61 et 62 sont celles des mailles élémentaires de **3** et **4** projetée suivant le plan *bc* qui montrent clairement les canaux évoqués aux Figures 59 et 60, respectivement.

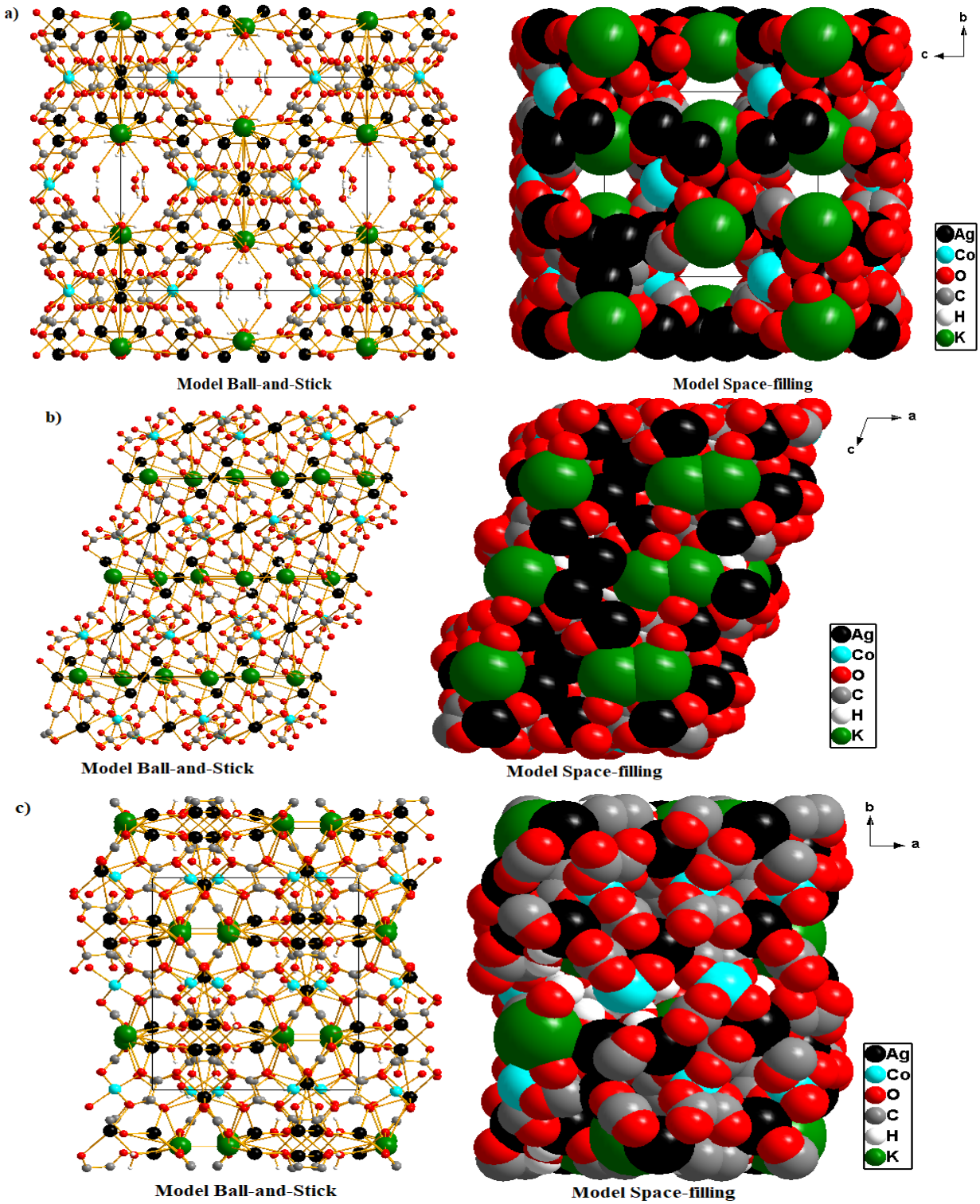


Figure 61 : Maille élémentaire du composé **3** suivant respectivement les axes cristallographiques *a*, *b* et *c*.

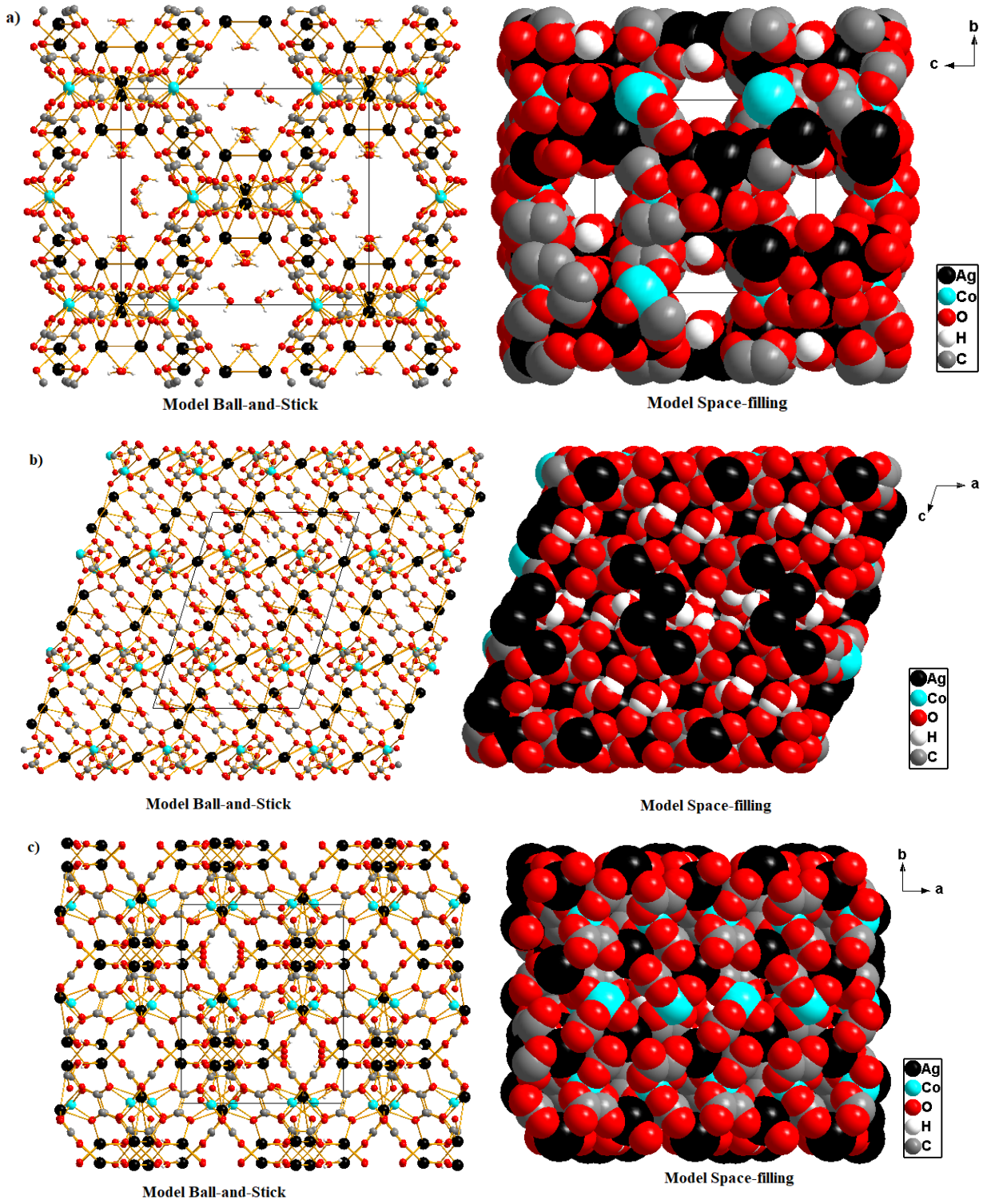


Figure 62 : Maille élémentaire du composé **4** suivant respectivement les axes cristallographiques *a*, *b* et *c*.

Les structures cristallines des composés **3** et **4** révélées par la diffraction des rayons-X sur monocristal des formules chimiques $\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O}$ (**3**) et $\mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O}$ (**4**) sont des polymères de coordinations non-moléculaires et

nanocanalisées. Elles sont constituées de briques anioniques $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. Cette charge négative (3-) est compensée par des paires d'ions inorganiques de $[K_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour **3** et $[H_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour **4**. Cette grille anionique hôte forme avec le centre métallique K^+ des murs qui délimitent les canaux qui sont parallèles à l'axe cristallographique *a* et de diamètre d'environ 8,60 Å pour le complexe **3** et de diamètre d'environ 10,67 Å pour le complexe **4**. On observe aux Figures (61a et 62a « *Model Ball-and-Stick* ») des canaux qui contiennent 16 et 20 molécules d'eau de cristallisation liées par le biais des liaisons hydrogènes dans la maille cristalline pour **3** et **4**, respectivement. Les Figures (61a et 62a « *Model Space-filling* ») dépourvues de ses molécules d'eau, permettent de bien apprécier la forme de ces canaux. Ces deux composés sont des polymères de dimension 3 (3D) dont l'interconnexion chimique des centres métalliques (Co, K et Ag pour **1** ; Co et Ag pour **2**) se réalisent à travers les atomes d'oxygènes des oxalates et des molécules d'eau.

À l'intérieur des nanocanaux parallèles à l'axe *a*, les molécules d'eau sont associées par le biais des liaisons hydrogènes représentées en pointillés comme l'illustre les Figures 63a (composé **3**) et 63b (composé **4**). Ces molécules d'eau de cristallisation forment des clusters d'eau [88−90].

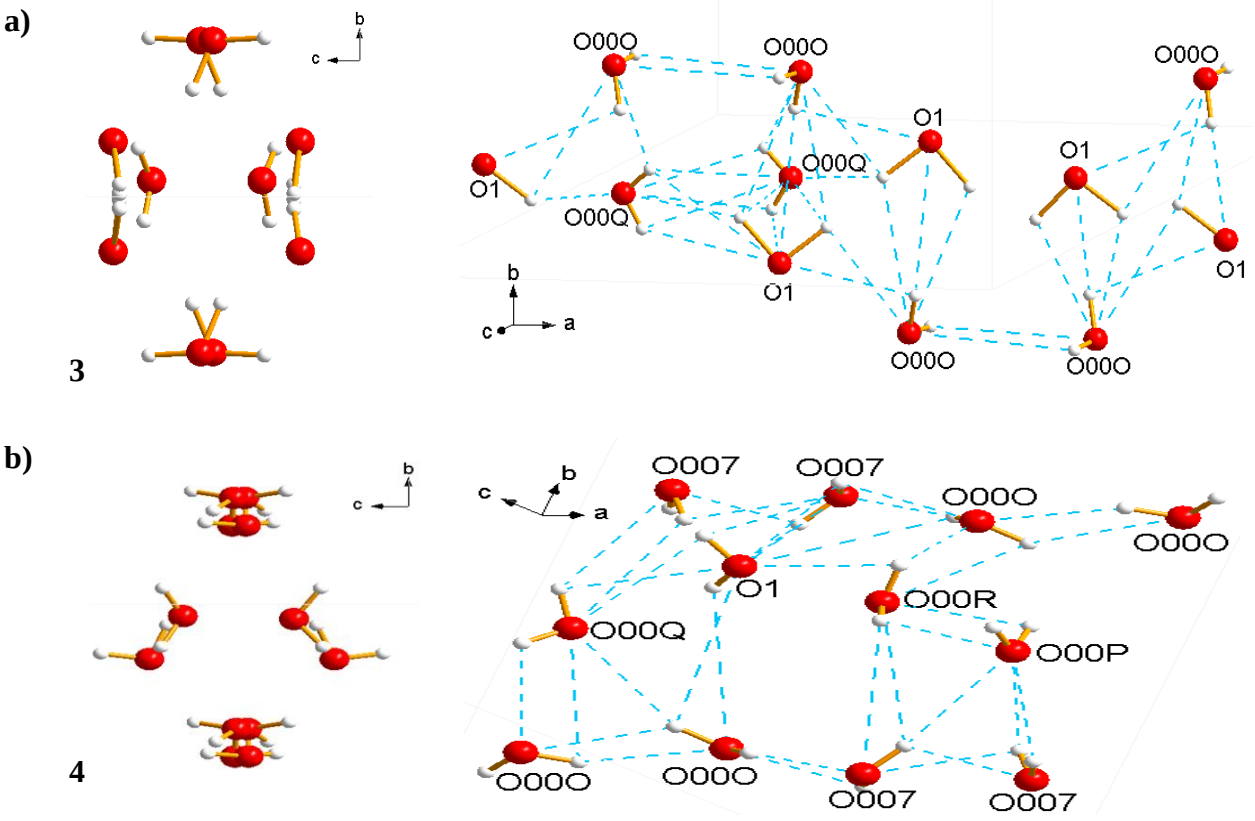


Figure 63 : Images d'un « *ruisseau d'eau* » à l'intérieur des canaux dans **3** ***(a)*** **et 4** ***(b)***.

Les Figures 64 et 65 présentent les différents modes de coordination de ces centres métalliques de **3** et **4** respectivement.

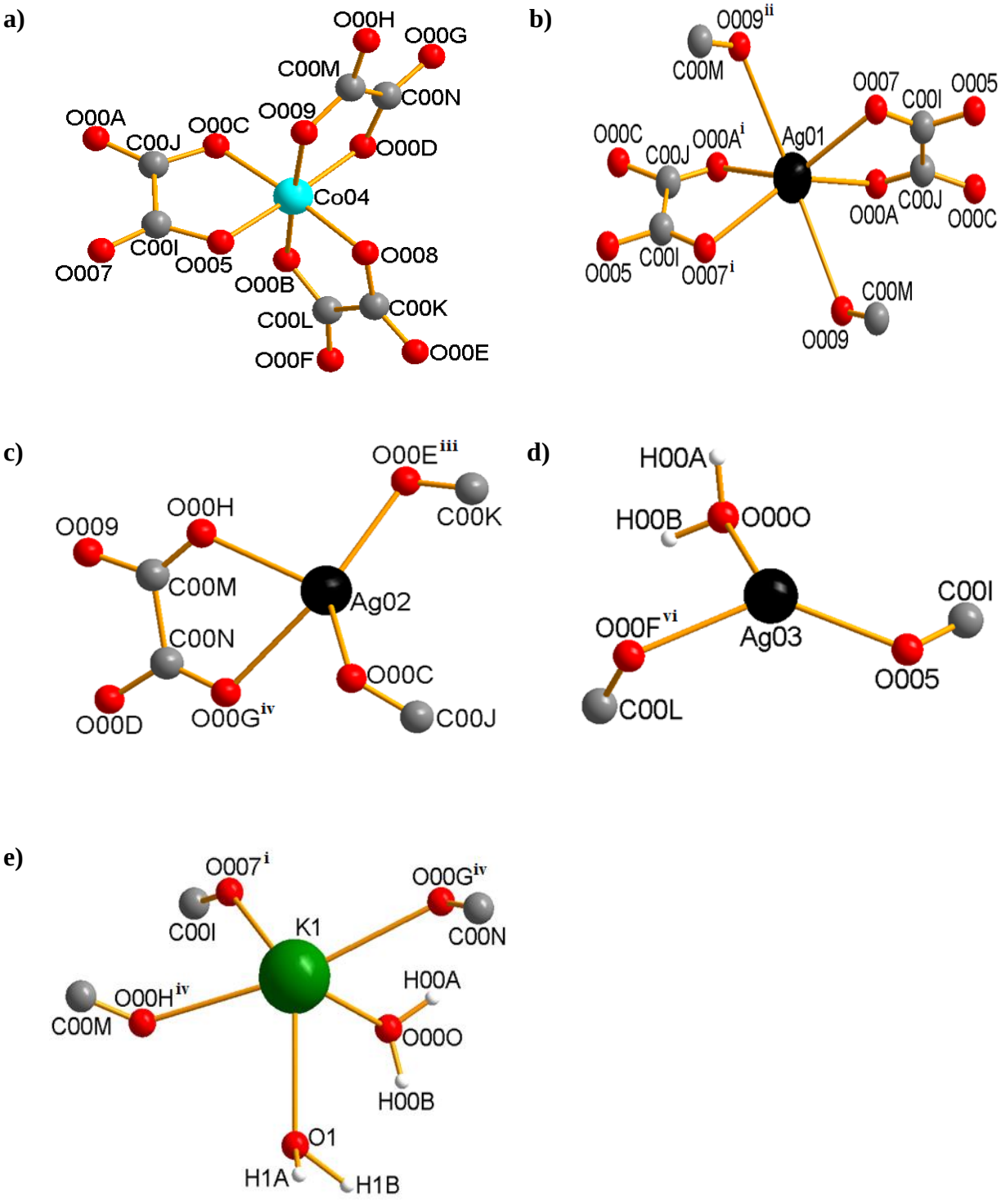


Figure 64 : Environnements géométriques des centres métalliques Co04 ***(a)***, Ag01 ***(b)***, Ag02 ***(c)***, Ag03 ***(d)*** et K ***(e)*** dans le composé **3**.

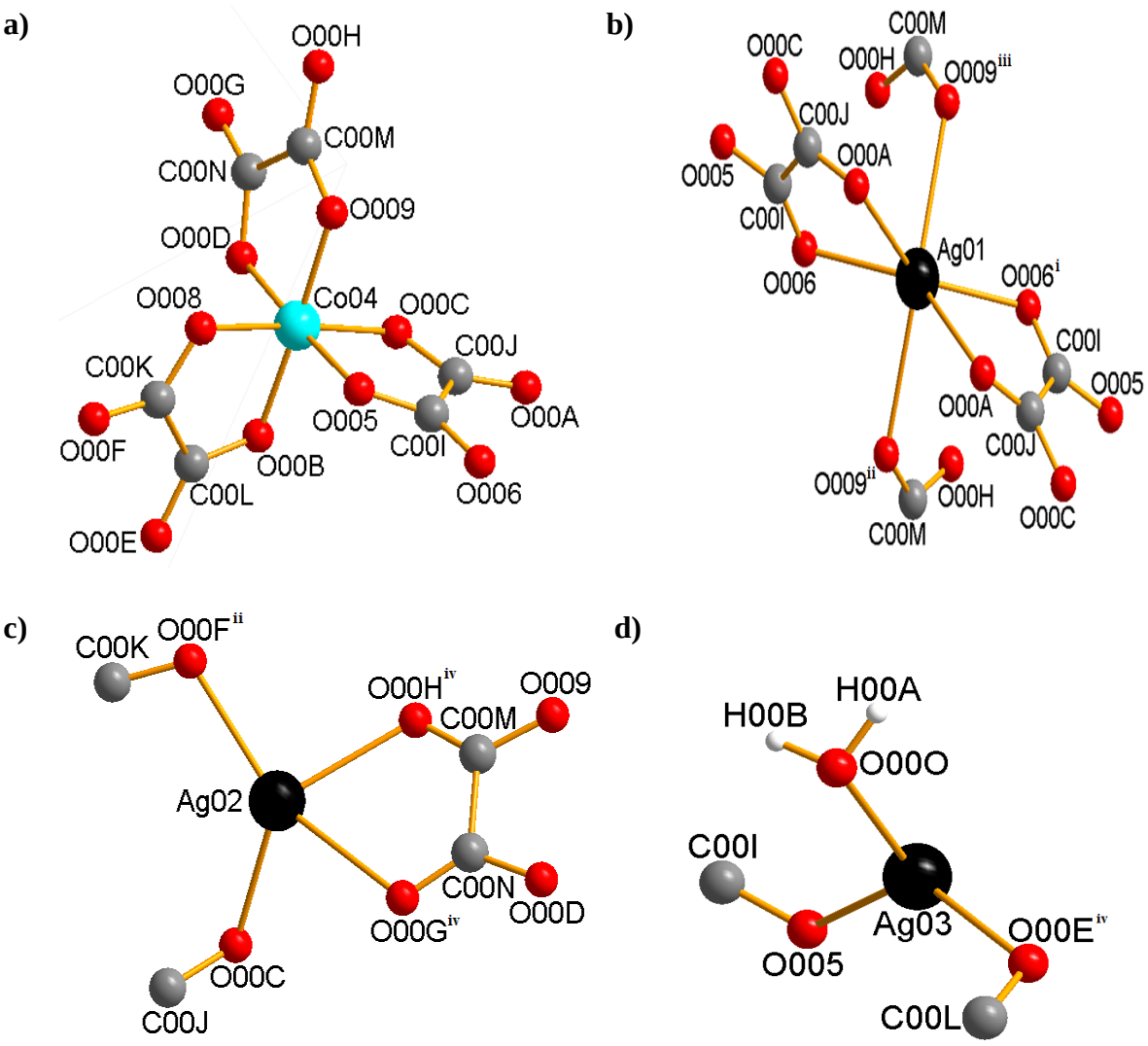


Figure 65 : Environnements géométriques des centres métalliques Co04 ***(a)***, Ag01 ***(b)***, Ag02 ***(c)***, et Ag03 ***(d)*** et dans le composé **4**.

Il ressort des Figures 64a et 65a, que le métal central Co^{III} de l'anion complexe est coordinné par six atomes d'oxygènes (O00D, O009, O00B, O008, O00C, O005) provenant de trois ligands chélatant oxalato(2-) dans une sphère de coordination octaédrique légèrement déformée (2 + 2 + 2). Les longueurs des liaisons Co–O varient de 1,964 (3) à 1,985 (3) Å (Tableau XVI) et les angles O–Co–O entre 90,54 (13) ° et 95,65 (13) ° (Tableau XVII). Ces paramètres géométriques sont très similaires à ceux décrites dans la littérature concernant les sels à anions complexes tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ [22,77].

Les Figures 64b et 65b révèlent que le site Ag01 a six coordonnées, car lié de manière bidentée à atomes d'oxygènes (O007, $O007^{i}$, O00A, $O00A^{i}$) de deux ligands oxalato(2-) d'une part ; et de manière monodentée à deux oxygènes ($O009^{ii}$, $O009^{iii}$) de deux ligands oxalato(2-) d'autres part ; avec différentes distances de liaison Ag01—O007 = 2,399(4) Å,

Ag01—O009^{ii} = 2,594(4) Å et Ag01—O00A = 2,487(4) Å (Tableau XVIII) avec des angles compris entre O007—Ag01—O007^{i} = 141,53(18) ° et O007^{i}—Ag01—O00A^{i} = 70,68(13) ° (Tableau XIX).

Par contre, les sites Ag02 sont tétracoordinés (Figures 64b et 65b). Le site Ag02 est lié à deux atomes d'oxygène (O00G^{iv}, O00H^{iv}) de deux ligands chélatants oxalato(2-) et à deux atomes d'oxygène (O00C, O00E^{iv}) de deux autres ligands oxalato(2-) monodentés.

Le site Ag03 est lié à deux atomes d'oxygène (O005, O00E^{iv}) de deux ligands oxalato (2-) monodentés et à un atome d'oxygène O00O de la molécule d'eau montrant ainsi la tricoordination autour de ce centre métallique (Figures 64c et 65c).

La Figure 64e montré que K possède une coordinence égale à cinq, car étant lié de manière monodentée à trois atomes d'oxygène (O00H^{iv}, O00G^{iv}, O007^{i}) des ligands oxalato(2-) ; et à deux atomes d'oxygène (O1, O00O) des molécules d'eau. Deux sites K1 voisins forment une unité [K_2O_{10}] avec une symétrie d'inversion. Preuve de la présence d'un centre de symétrie au sein de la structure. Les longueurs des liaisons K–O vont de 2,986(6) à 3,023(6) Å (Tableau XVIII), et les angles O–K–O, de 76,3(3) ° à 104,15(18) ° (Tableau XVIII).

Les paramètres géométriques (longueurs des liaisons et valeurs des angles) du composé **3** sont regroupés dans le Tableaux XVIII et XIX, ceux du composé **4** dans les Tableaux XX et XXI respectivement.

Tableau XVIII : Quelques valeurs de longueurs des liaisons dans le composé **3**.

Atomes 1,2	**d 1,2 [Å]**	**Atomes 1,2**	**d 1,2 [Å]**
Ag01−O007	2,399(4)	Ag03−O00O	2,408(10)
Ag01−O009^{ii}	2,594(4)	Ag03−O005	2,332(4)
Ag01−O00A	2,487(4)	Co04−O009	1,892(4)
Ag02−O00C	2,324(4)	Co04−O00D	1,890(4)
Ag02−O00E^{iii}	2,390(5)	Co04−O00C	1,905(4)
Ag02−O00G^{iv}	2,567(5)	Co04−O00B	1,896(4)
Ag02−O00H^{iv}	2,397(5)	K1−O00G	3,023(6)
Ag03−O005	2,332(4)	K1−O00H	2,986(6)
Ag03−O00F^{vi}	2,473(5)		

Tableau XIX : Quelques valeurs des angles dans le composé **3**.

Atomes 1,2,3	**Angle 1,2,3 [°]**	**Atomes 1,2,3**	**Angle 1,2,3 [°]**
O007−Ag01−O007^{i}	141,53(18)	O00H^{iii}−K1−O1	76,3(3)
O007^{i}−Ag01−O009^{iii}	82,11(12)	O007−K1−O00G^{ix}	104,15(18)
O007−Ag01−O009^{ii}	82,11(12)	O007−K1−O00H^{iii}	65,20(15)
O007−Ag01−O009^{iii}	88,65(12)	O007−K1−O00O	86,2(2)
O007^{i}−Ag01−O009^{ii}	88,65(12)	O005−Co04−O008	90,67(17)
O007−Ag01−O00A	70,68(13)	O005−Co04−O00C	85,52(16)
O007−Ag01−O00A^{i}	141,62(13)	O008−Co04−O00C	175,27(17)
O007^{i}−Ag01−O00A	141,62(13)	O009−Co04−O005	91,79(16)
O007^{i}−Ag01−O00A^{i}	70,68(13)	O009−Co04−O008	92,42(17)
Ag01−K1−Ag03	96,38(8)	O009−Co04−O00B	177,42(17)
O007−K1−Ag01	40,61(10)		

(i) 1/2-x, y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) -1/2+x, 1-y, z; (iv) 3/2-x, 1/2-y, 3/2-z; (v) 3/2-x, y, 1-z; (vi) 3/2-x, 3/2-y, 3/2-z; (vii) 1/2+x, -1/2+y, 1/2+z; (viii) 1/2+x, 1-y, z; (ix) -1/2+x, 1/2+y, -1/2+z.

Tableau XX : Quelques valeurs de longueurs des liaisons dans le composé **4**.

Atomes 1,2	**d 1,2 [Å]**	**Atomes 1,2**	**d 1,2 [Å]**
Ag01−O006	2,398(4)	Ag02−O00H^{iv}	2,399(5)
Ag01−O006^{i}	2,398(4)	Ag03−O005	2,335(4)
Ag01−O009^{ii}	2,594(4)	Ag03−O00E^{vi}	2,469(5)
Ag01−O009^{iii}	2,594(4)	Ag03−O00O	2,414(11)
Ag01−O00A^{i}	2,486(5)	Co04−O005	1,894(4)
Ag01−O00A	2,486(5)	Co04−O008	1,899(4)
Ag02−O00C	2,321(4)	Co04−O009	1,893(4)
Ag02−O00F^{ii}	2,381(5)	Co04−O00D	1,889(4)
Ag02−O00G^{iv}	2,570(5)		

Tableau XXI : Quelques valeurs des angles dans le composé **4**.

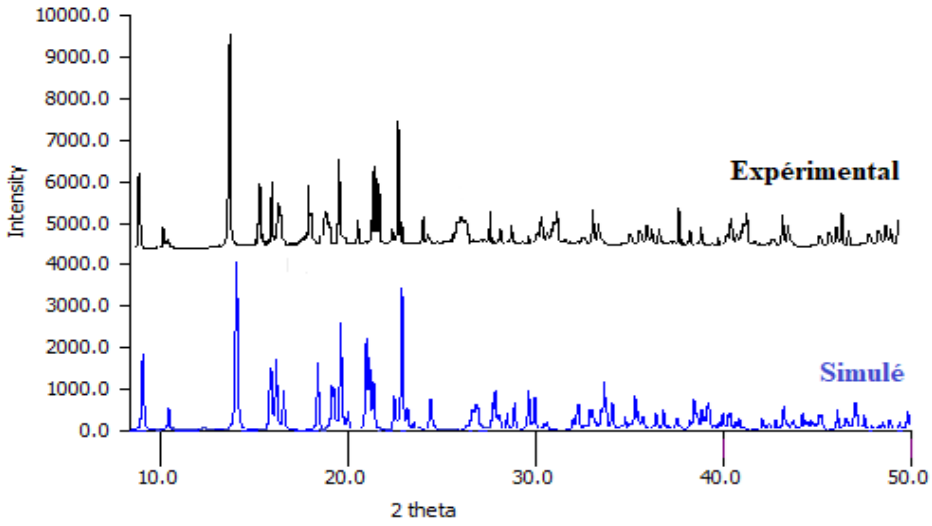
Atomes 1,2,3	**Angle 1,2,3 [°]**	**Atomes 1,2,3**	**Angle 1,2,3 [°]**
O006−Ag01−O006^{i}	141,5(2)	O00F^{ii}−Ag02−O00G^{iv}	147,36(17)
O006^{i}−Ag01−O009^{ii}	82,09(13)	O00F^{ii}−Ag02−O00H^{iv}	95,23(17)
O006−Ag01−O009^{iii}	82,08(14)	O00H^{iv}−Ag02−O00G^{iv}	68,61(16)
O006−Ag01−O009^{ii}	88,66(13)	O005−Ag03−Ag03^{v}	125,29(11)
O006^{i}−Ag01−O009^{iii}	88,66(13)	O005−Ag03−O00E^{vi}	136,06(16)
O006−Ag01−O00A	70,59(14)	O005−Ag03−O00O	116,8(3)
O006^{i}−Ag01−O00A^{i}	70,59(14)	O00E^{vi}−Ag03−Ag03^{v}	92,71(11)
O006−Ag01−O00A^{i}	141,68(14)	O00O−Ag03−Ag03^{v}	76,36(19)
O009^{ii}−Ag01−O009^{iii}	151,68(19)	O00O−Ag03−O00E^{vi}	90,9(3)
O00A−Ag01−O009^{iii}	122,78(14)	O005−Co04−O008	90,69(18)
O00A−Ag01−O009^{ii}	78,15(14)	O005−Co04−O00B	90,48(19)
O00A^{i}−Ag01−O009^{ii}	122,78(14)	O005−Co04−O00C	85,49(17)
O00A−Ag01−O00A^{i}	93,3(2)	O008−Co04−O00B	86,16(18)
O00C−Ag02−O00F^{ii}	126,51(16)	O008−Co04−O00C	175,30(18)
O00C−Ag02−O00G^{iv}	83,66(15)	O00D−Co04−O00B	91,77(19)
O00C−Ag02−O00H^{iv}	128,72(17)	O00D−Co04−O00C	92,00(19)

(i) 3/2-x, y, 1-z; (ii) 1/2+x, 1-y, z; (iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) 1/2-x, 3/2-y, 1/2-z; (v) 1/2-x, y, 1-z; (vi) 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z; (vii) -1/2+x, 1-y, z.

III.3.7 Diffractogrammes expérimentaux et simulés

Les résultats de la diffraction des rayons-X sur poudre des composés **3** et **4** sont présentés à la Figure 67.

a)



b)

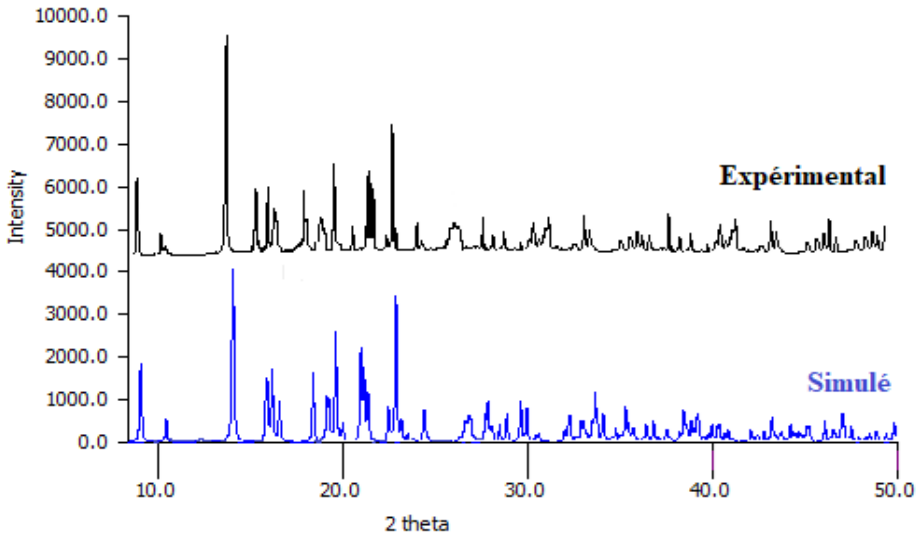


Figure 66 : Superposition du résultat expérimental et simulé de la DRXP des composés **3*(a)*** et **4*(b)***.

La technique de diffraction des rayons-X sur poudre (PXRD) des composés **3** et **4** a été réalisée à température ambiante. D'une manière globale, on se rend compte que les phases cristallines des spectres expérimentaux et celles des spectres simulés sont bien semblables. Ces résultats concordants suggèrent donc que ces composés **3** et **4** sont purs.

III.3.8 Résultats de la mesure conductimétrique

Le Tableau XXII présente le résultat de mesure de la conductivité électrique des composés **3** et **4** de concentration $C_3 = C_4 = 4{,}034\times10^{-3}$ mol.L^{-1}, de masse m = 0,1 g et de volume V = 40 mL pour chacun.

Tableau XXII : Conductivité électrique des composés **3** et **4**.

Échantillon	Conductivité électrique $\sigma = KL$ ($\mu s.cm^{-1}$)	Conductance molaire Λ_m ($S.cm^2.mol^{-1}$)	Nombre d'ions probables
$K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O$ (**3**)	3100	409	4
$H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**)	3100	409	4

Au vu de l'étude du Tableau XXI, il ressort que des valeurs de conductances molaires est de 242 $s.cm^2.mol^{-1}$ pour **3** et **4**. D'après les données de la littérature exposées au Tableau XIII sus-évoqué, l'on peut dire sans risque de se tromper que les composés **3** et **4** sont ioniques en solution aqueuse.

Le composé **3** a un total de 4 ions en solution aqueuse aux environs de 25 °C à savoir : une entité anionique tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et deux entités cationiques: 0,7 K^+ et 2,3 Ag^+. De même, le composé **4** possède 4 ions dans les conditions similaires d'étude que **3**. On dénombre ainsi un anion complexe tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et deux cations : 0,7 H^+ et 2,3 Ag^+.

III.3.9 Études thermiques

Le comportement thermique des composés **3** et **4** a été étudié dans un domaine de température allant de 25–600 °C. Les courbes d'analyse thermiques (ATG/DSC) enregistrées sur des échantillons des composés **3** et **4** sont présentées à la Figure 67.

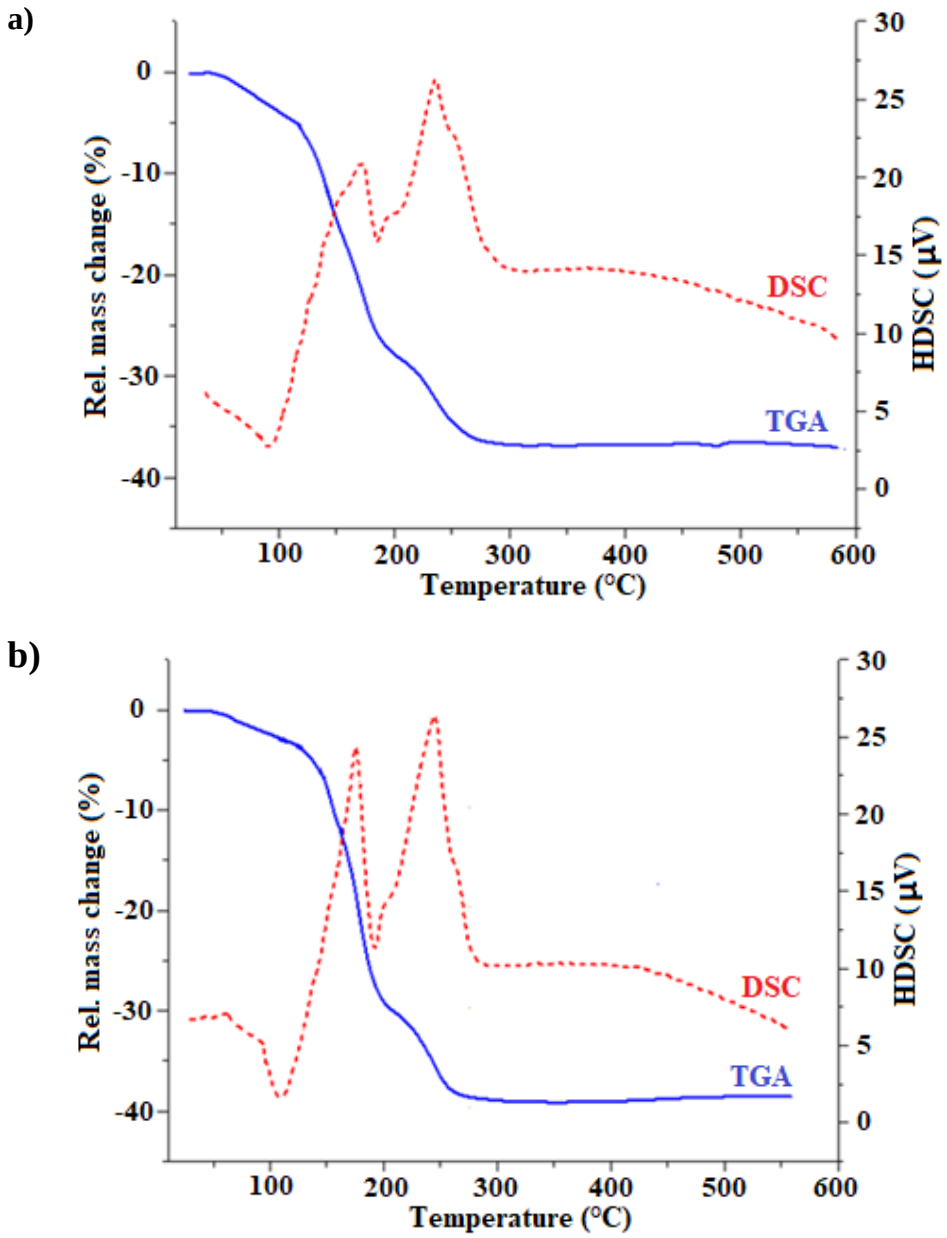


Figure 67 : Thermogrammes des composés **3** ***(a)*** et **4** ***(b)***.

La courbe en bleu est la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) alors que celle en rouge est l'analyse calorimétrique à balayage différentielle (DSC). L'examen de ces thermogrammes présente trois étapes successives importantes de décomposition des matériaux $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$ pour **3** et $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ pour **4**. Les pertes de masse expérimentales et théoriques correspondantes ainsi que les différents domaines de température sont résumées dans le Tableau XXIII.

Tableau XXIII : Interprétations des pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique des composés **3** et **4**.

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Perte de masse théorique (g)	Interprétation de la perte de masse
Composé 3 : $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O$			
50–110 °C	38,61 (6 %)	45,00 (6,99 %)	Départ de 2,5 H_2O
110–190 °C	170,08 (26,5 %)	176,00 (27,35 %)	Départ de 4 CO_2
190–250 °C	64,35 (10 %)	56 (8,7 %)	Départ de 2 CO Formation de K_2O ; Ag_2O et Co_3O_4
Composé 4 : $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$			
60–130 °C	31,58 (5,2 %)	36,00 (5,92 %)	Départ de 2 H_2O
130–190 °C	163,82 (27 %)	176,00 (28,9 %)	Départ de 4 CO_2
190–250 °C	66,28 (9,3 %)	69,5 (11,4 %)	Départ de 2 CO et 3/4 H_2O Formation de Ag_2O et Co_3O_4

Les transformations probables décrivant les différentes étapes de décomposition thermique ainsi que leurs interprétations sont décrites par les équations **Eq.17**, **Eq.18** et **Eq.19** pour le composé **3** et **Eq.20**, **Eq.21** et **Eq.22** pour le composé **4**, respectivement.

- ***Pour le composé $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O$ (3)***

La première étape comprise entre 50–110 °C est un phénomène endothermique caractérisé par la perte de 2,5 molécules d'eau. Elle se traduit par l'équation de la réaction **Eq.17**.

$$\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O} \xrightarrow{50\text{–}110\ °C} \mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]} + 2,5\ H_2O\uparrow \qquad \textbf{Eq.17}$$

La deuxième décomposition thermique observé entre 110–190 °C est exothermique et correspond à la décomposition du matériau et le départ de 4 molécules de carbone dioxyde comme le montre l'équation **Eq.18**.

$$\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]} \xrightarrow{110\text{–}190\ °C} \mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}CoO_3} + \mathbf{2\ C} + 4\ CO_2\uparrow \qquad \textbf{Eq.18}$$

La troisième étape qui va de 190–250 °C est un phénomène exothermique. Cela engendre un départ de 2 CO comme l'indique l'équation **Eq.19**.

$$\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}CoO_3} + 2\ C \xrightarrow[O_2\ (air)]{190–250\ °C} \mathbf{3/4\ K_2O} + \mathbf{3/4\ Ag_2O} + \mathbf{1/3\ Co_3O_4} + 2\ \overrightarrow{CO} \qquad \mathbf{Eq.19}$$

À la fin de cette étape, le solide restant est d'un mélange de métaux oxydes constitué de potassium(I) oxyde (K_2O), d'argent(I) oxyde (Ag_2O) et de Co_3O_4 qui est un mélange de cobalt(III) oxyde (Co_2O_3) et de cobalt(II) oxyde (CoO) [128,129].

- ***Pour le composé $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (4)***

La première étape comprise entre 60–130 °C est un phénomène endothermique caractérisé par la perte de 2 molécules d'eau. Elle se traduit par l'équation de la réaction **Eq.20**.

$$\mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O} \xrightarrow{60–130\ °C} \mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]} + 2\ \overrightarrow{H_2O} \qquad \mathbf{Eq.20}$$

La deuxième décomposition thermique observé entre 130–190 °C est exothermique et correspond à la décomposition du matériau et le départ de 4 molécules de carbone dioxyde comme le montre l'équation **Eq.21**.

$$\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co(C_2O_4)_3]} \xrightarrow{130–190\ °C} \mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}CoO_3} + 2\ \mathbf{C} + 4\ \overrightarrow{CO_2} \qquad \mathbf{Eq.21}$$

La troisième étape qui va de 190–250 °C est un phénomène exothermique. Cela engendre un départ de 2 CO et de ¾ H_2O de l'équation **Eq.22**.

$$\mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}CoO_3} + 2\ C \xrightarrow[O_2\ (air)]{190–250\ °C} \mathbf{3/4\ Ag_2O} + \mathbf{1/3\ Co_3O_4} + 2\ \overrightarrow{CO} + 3/4\ \overrightarrow{H_2O} \qquad \mathbf{Eq.22}$$

À la fin de cette étape, le solide restant est d'un mélange de métaux oxydes constitué d'argent(I) oxyde (Ag_2O) et de Co_3O_4 qui est un mélange de cobalt(III) oxyde (Co_2O_3) et de cobalt(II) oxyde (CoO) [128,129].

L'étude thermique des composés **3** et **4** montrent qu'ils sont hydratés et qu'ils commencent à se décomposer graduellement à partir de 50 °C.

III.3.10 Comportement magnétique

Les courbes susceptibilité magnétique χ(T) et de l'inverse de susceptibilité magnétique *1/χ*(T) des composés **3** et **4** collectés dans des conditions en absence de champ (ZFC) et refroidies par champ (FC) à 100 Oe sont présentées à la Figure 68.

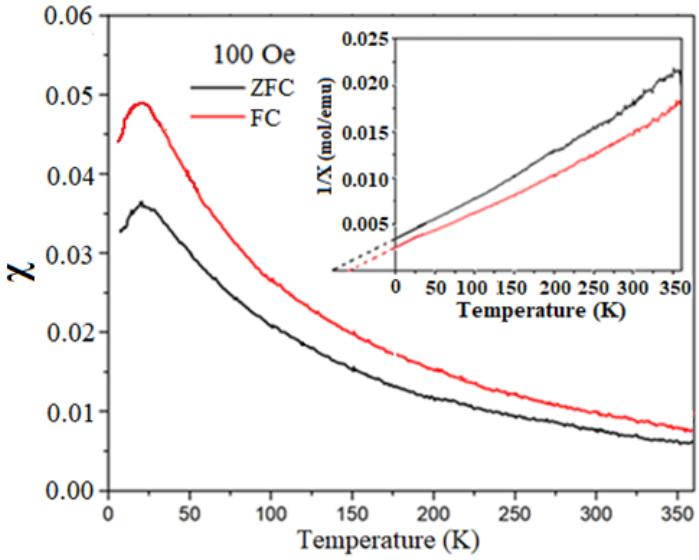


Figure 68 : Courbes du susceptibilité magnétique χ(T) et l'inverse de la susceptibilité magnétique (1/χ) en fonction de la température de **3**.

L'observation de la susceptibilité magnétique χ(T) (Figure 68) du composé **3** présente un comportement antiferromagnétique similaire à ceux des composés **1**.

La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température *1/χ*(T) donne une droite en dessous de 300 K et obéit à la loi de Curie-Weiss $1/\chi = (1/C)T - \theta/C$ avec la constante Curie C = 3,08 x 10^3 $cm^3.K.mol^{-1}$, θ = -57 K en FC. Ces valeurs négatives de θ confirment le comportement antiferromagnétique. Le moment magnétique effectif μ_{eff} de cobalt(III) à 300 K est estimé à 4,3 BM, ce qui est légèrement inférieure à la valeur calculée de spin seulement de à 4,9 BM pour l'ion cobalt(III) à spin élevé en symétrie octaédrique, confirmant ainsi la présence de l'ion cobalt(III) à spin élevé et de géométrie octaédrique des complexes **3** et **4**.

III.3.11 Discussion

Les deux nouveaux composés $\mathbf{K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O}$ et $\mathbf{H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O}$ ont des structures nanocanalisées et polymérisées où les

différents constituants sont liés par des liaisons non–covalentes fortes dans un réseau tridimensionnel. La polymérisation au sein de ces matériaux se fait par le biais des liaisons de coordination. Ils présentent tous deux la même brique anionique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$et sont compensé par des paires d'ions inorganiques. Dans le composé **3**, les molécules d'eau de cristallisation sont logées dans les canaux. Dès lors que ces derniers sont éliminés ; l'architecture structurale reste intacte. Par contre dans le composé **4**, les protons H^+ sont portés par des "clusters d'eau" contenus dans les nanocanaux. L'élimination de ces molécules d'eau provoquent la destruction de l'architecture structurale. Notons qu'aucun composé de cette famille de polymères de coordination nanocanalisés n'a été obtenu avec un groupe d'espace *I*2/a et un système monoclinique.

À la lumière des structures nanocanalisées et déficitaires en ions Ag^+, **$K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$** et **$H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$**, nos recherches futures pourraient davantage viser l'obtention de matériaux avec un déficit plus élevé en ions Ag^+ afin de voir si effectivement, l'argent a une influence significative sur l'architecture structurale de ces familles de composés.

III.4 Comportement non-innocent de l'éthanol

La recristallisation des composés **1**, **2**, **3** et **4** dans l'éthanol s'accompagne d'un changement radical de couleur du vert-sombre au rose comme indiqué à la Figure 69.

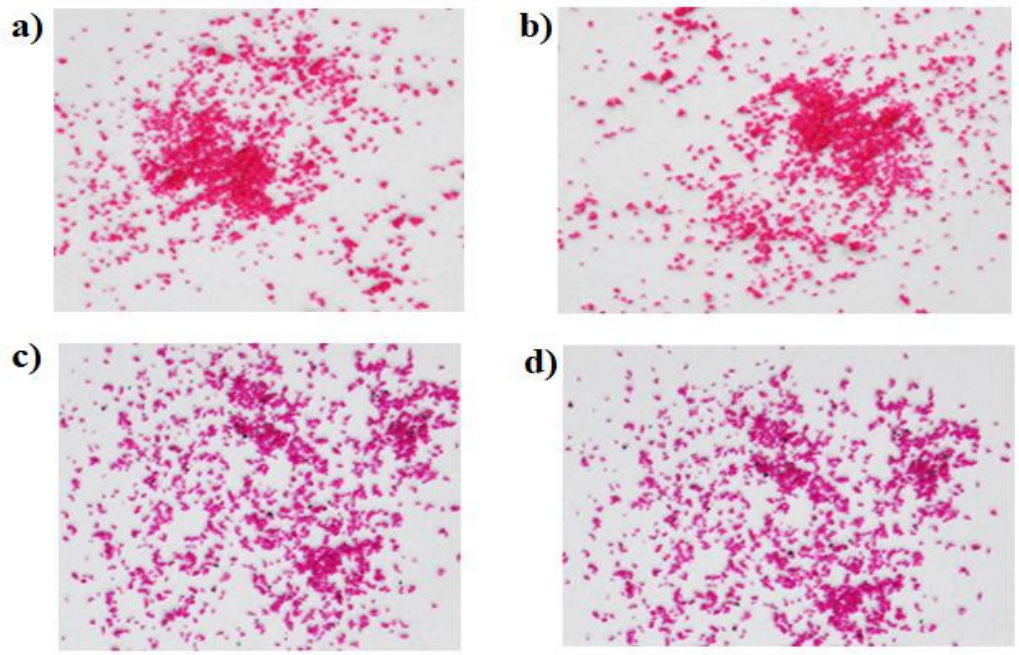


Figure 69 : Aspect des cristaux après le traitement en milieu éthanolique des sels synthétisés **1** ***(a)***, **2** ***(b)***, **3** ***(c)*** et **4** ***(d)***.

La couleur rose observée (Figure 69) est caractéristique des complexes de Co(II) de symétrie octaédrique [130− 133]. Un processus dissociatif donnant naissance à l'anion bischélaté de cobalt(II), $[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, a lieu en solution éthanolique. L'éthanol agit ici comme un donneur d'électrons, réduisant ainsi le complexe anionique trischélaté de cobalt(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, (vert-sombre) à un complexe bischélaté de cobalt(II) (rose). Ce phénomène peut être interprété caractérisé par l'équation d'oxydoréduction présentée à l'équation **Eq.16**.

$$4\,[Co(III) + e^- \rightleftharpoons Co(II)]$$

$$CH_3\text{-}CH_2OH + 5\,H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + 4\,H_3O^+ + 4\,e^-$$

$$4\,Co(III) + CH_3\text{-}CH_2OH + 5\,H_2O \longrightarrow 4\,Co(II) + CH_3COOH + 4\,H_3O^+ \qquad \textbf{Eq.16}$$

Les résultats de la spectroscopie UV-Vis effectués sur ces solutions éthanoliques contenant les ions Co^{2+} sont présentés à la Figure 70.

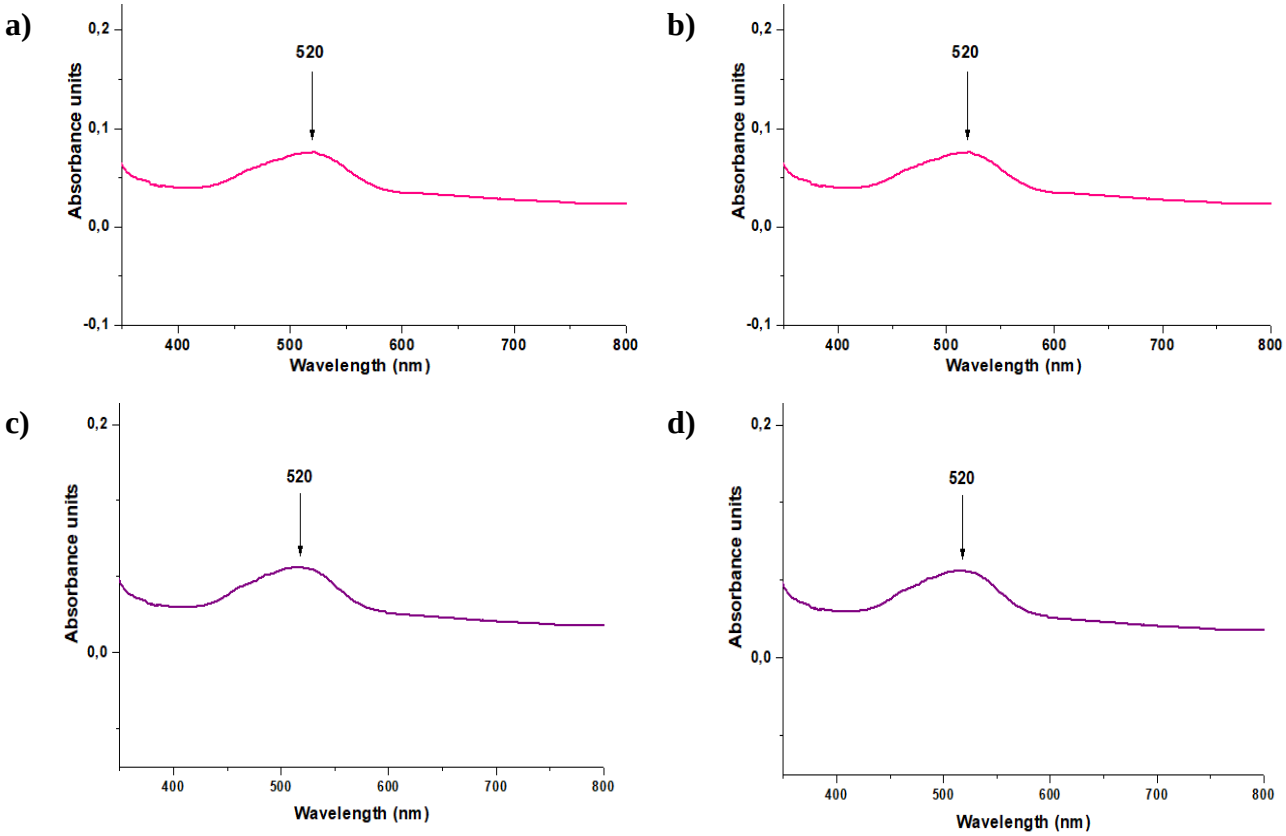


Figure 70 : Spectres UV-Vis après le traitement en milieu éthanolique des sels obtenus **1** ***(a)***, **2** ***(b)***, **3** ***(c)*** et **4** ***(d)***.

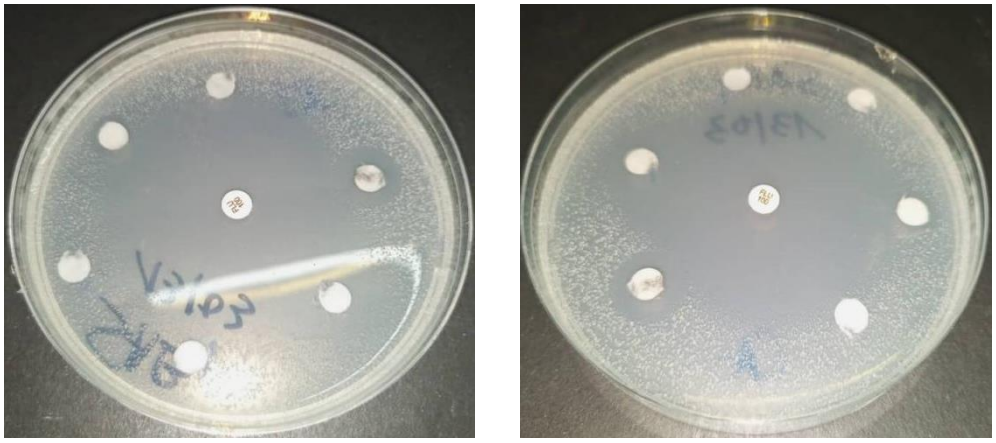
Les spectres UV-Vis (Figure 70) montrent une faible bande d'absorption aux environs de 520 nm, caractéristiques des transitions $^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ typique des ions Co(II) dans un environnement octaédrique [131,133].

La culture de monocristaux de matériaux roses adaptés à la diffraction des rayons-X sur monocristal est en cours. À notre connaissance, le présent travail démontre pour la première fois la reconnaissance du potentiel du solvant non-innocent de l'éthanol vis-à-vis de la brique anionique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, produisant probablement des espèces de $[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ [135,136].

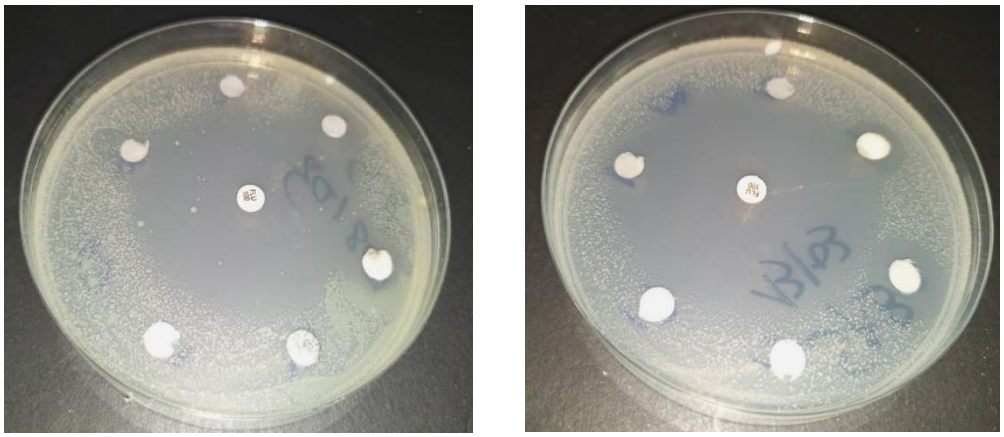
III.5 Évaluation de l'activité antimicrobienne

Les activités antimicrobiennes des complexes métalliques synthétisés ont été réalisées sur deux souches bactériennes (*Klebsiella pneumoniae* (***KP***) et *Staphylococcus aureus* (***SA***)) et sur une souche fongique (*Candida albicans 358B* (***CA***)). Ces activités ont été évaluées en mesurant le diamètre de zone d'inhibition (DZI) par la méthode de diffusion sur disques. Le diamètre de zone d'inhibition présente la sensibilité de la souche microbienne observée vis-à-vis des agents antimicrobiens amenés à leurs contacts. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux des antibiotiques de référence tels que le *Cefixime*, *l'Acide fusidique* et à l'antifongique de référence le *Fluconazole*. La Figure 71 présente les antibiogrammes sur lesquelles les diamètres de zone d'inhibition DZI ont été mesurés.

a)



b)



c)

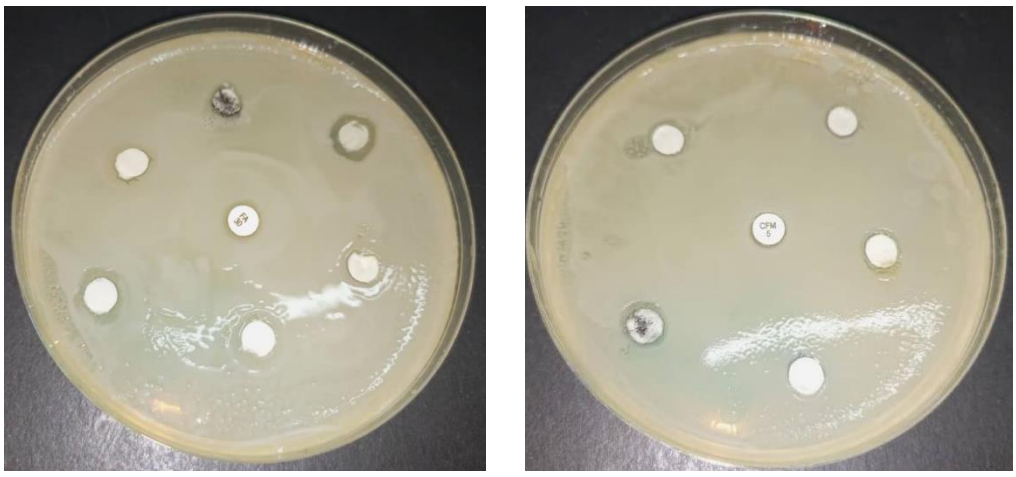


Figure 71 : Antibiogrammes pour la souche SA ***(a***) pour la souche CA ***(b)*** et pour la souche KP ***(c)***.

Chaque test a été réalisé trois fois et les résultats qui sont les moyennes de ces différents tests sont consignés dans le Tableau XXIV.

Tableau XXIV : Diamètres des zones d'inhibition des composés.

Composés	Bactéries		Champignon
	KP	***SA***	***CA***
$K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
2-amino-4,6-diméthylpyridine	0 ± 0	$10,0 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,9$
4-(diméthylamino)pyridine	0 ± 0	$9,0 \pm 0,8$	$10,0 \pm 1,3$
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**)	0 ± 0	$8,0 \pm 0,7$	$8,0 \pm 0,9$
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**)	0 ± 0	$8,0 \pm 1,2$	$9,00 \pm 1,03$
$K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O$ (**3**)	$8,0 \pm 0,9$	$8,0 \pm 0,7$	0 ± 0
$H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**)	$8,0 \pm 1,1$	$9,0 \pm 0,6$	0 ± 0
Cefixime	*12,0 ± 1,6*	/	/
Acide Fusidique	/	*22,0 ± 2,1*	/
Fluconazole	/	/	*45,0 ± 1,5*

D'après le Tableau XXIV, les ligands 2-amino-4,6-diméthylpyridine et 4-(diméthylamino)pyridine ne présentent aucune activité sur les souches de ***KP*** tandis que pour les souches de ***SA*** et ***CA***, il y'a une activité antimicrobienne. Également, le sel précurseur ne montre pas d'effet inhibiteur sur toutes les souches microbiennes. En outre l'activité des sels métalliques est relativement plus faible par rapport à celle des complexes sur la souche bactérienne ***SA*** et sur la souche fongique ***CA***, cela montre que la bioactivité des ions métalliques augmentent lors de la coordination [107–109]. Cette différence de sensibilité entre les deux espèces bactériennes pourrait être lié à la différence de Gram de la structure de ces micro-organismes. Chez les bactéries à Gram négatif, le peptidoglycane occupe environ 10 % de la paroi cellulaire, contrairement aux bactéries à Gram positif, la couche de peptidoglycane peut occuper environ 90 % de la paroi cellulaire. Ce peptidoglycane empêcherait ainsi la diffusion des molécules hydrophobes et des porines ; bloquant ainsi le passage des molécules à haut poids moléculaire. Ces propriétés rendent alors la paroi cellulaire imperméable aux substances antimicrobiennes [109,110]. L'augmentation de l'activité sur la coordination peut être expliquée par le concept d'Overton et la théorie de chélation [109–112]. Selon le concept d'Overton basé sur la perméabilité des cellules, les

membranes lipidiques qui entourent la cellule favorisent uniquement le passage de la matière liposoluble qui pénètre la membrane lipidique des microbes et les neutralisent plus efficacement. La solubilité membranaire est donc un facteur important qui contrôle l'activité antimicrobienne. De plus, les complexes formeraient des liaisons hydrogènes entre le groupe imine de la pyridine et les centres actifs de la membrane lipidique de la bactérie ou encore par une liaison directe au peptidoglycane [109–112]. Le métal coordinné avec le ligand oxalate peut bloquer l'activité enzymatique de la cellule ou provoquer des altérations dans la morphologie de la bactérie [135–135]. Les groupements des complexes métalliques peuvent probablement faire des interactions avec la membrane cytoplasmique, ce qui conduit à l'inhibition de la consommation de l'oxygène et à l'altération de la chaîne respiratoire de la cellule microbienne [109–112].

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail de thèse s'inscrit dans la thématique "*conception et développement de nouveaux polymères de coordination moléculaires et polymères de coordination non-moléculaires nanocanalisés déficitaires en ions argent(I)*". L'objectif visé dans ce travail était de synthétiser, caractériser et étudier les propriétés magnétiques et biologiques de nouveaux complexes paramagnétiques de cobalt(III), de symétrie octaédrique impliquant l'anion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$.

La première partie de ce travail de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation de deux polymères de coordination moléculaires de formule générale $(Py–H)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ (Py–H= dérivé pyridinium) avec le couple $(Py–H)^+/[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1. Pour atteindre ce premier objectif, une stratégie de synthèse en trois étapes a été mise sur pied :

a) synthétiser le sel précurseur tripotassium tris(oxalato)cobaltate(III) trihydrate, $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ comportant la brique anionique d'intérêt tris(oxalato)cobaltate(III), $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$;

b) protoner en milieu acide oxalique l'azote iminique (=C=N–) des dérivés pyridiniques (Py) choisis afin de former in-situ les sels de pyridinium, $(Py–H)_2C_2O_4$;

c) procéder à une réaction d'échange ionique entre le sel précurseur $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ et les sels de pyridinium $(Py–H)_2C_2O_4$, pour générer les sels hybrides souhaités.

Cette démarche a permis d'obtenir deux nouveaux polymères de coordination moléculaires à savoir :

- le tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium)tris(oxalato)cobaltate(III), $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (**1**) ;
- le tris(4-diméthylaminopyridinium)tris(oxalato)cobaltate(III) tétrahydrate, $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**).

Les structures cristallines de ces deux nouveaux sels confirment bel et bien que le couple $(Py–H)^+/[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ est dans le rapport ionique exact de 3/1. À notre connaissance, ce sont là, les deux premiers membres connus à ce jour pour cette famille particulière de sels hybrides tris(oxalato)cobaltate(III). L'on peut relever que des deux sels synthétisés, le composé **1** cristallise sans molécule d'eau, l'encombrement stérique étant plus prononcé pour le cation 2-amino-4,6-diméthylpyridinium que pour le cation 4-diméthylaminopyridinium dans **2**.

La deuxième partie de ce travail a été axée sur la synthèse et la caractérisation de deux polymères de coordination non-moléculaires et nanocanalisés de formules $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2{,}5H_2O$ (**3**) et $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (**4**). Leurs structures cristallines mettent en exergue la brique anionique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dont la charge négative est compensée par des paires de cations inorganiques $[K_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour le composé **3** et $[H_{0,7}Ag_{2,3}]^{3+}$ pour le composé **4**. Dans le matériau **4**, les protons H^+, de toute évidence, sont portés par des "clusters d'eau" contenus dans les nanocanaux. Cet ensemble de résultats obtenus conforte à bien des égards, la motivation incessante de notre équipe de recherche pour ce type de matériaux nanostructurés, hébergeant à la fois des protons et des "clusters d'eau" dans les canaux. Les protons H^+ portés par les "clusters d'eau" dans les canaux tubulaires engendreraient probablement la propagation d'ondes de charge positive, générant ainsi la notion de l'électricité positive, par opposition à l'électricité négative habituelle. Les domaines d'application de cette électricité positive restent encore inconnus de nos jours.

La concordance entre les diffractogrammes des rayons-X sur poudre et ceux issus de la simulation a permis de montrer les phases cristallines des composés **1**, **2**, **3** et **4**. Les courbes d'analyse thermique de ces quatre matériaux d'intérêt confirment que le composé **1** est anhydre tandis que les composés **2**, **3** et **4** possèdent des molécules d'eau de cristallisation. La mesure du moment magnétique en fonction de la température a révélé des interactions antiferromagnétiques à très basses températures pour les quatre composés obtenus.

Il a été démontré que ces sels réagissent facilement en milieu éthanolique, ce qui entraîne la réduction du complexe $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ (de couleur vert-sombre) en complexe bis(oxalato)cobaltate(II), $[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (de couleur rose). La culture des monocristaux des complexes de Co(II) issus de la réduction du complexe de Co(III) en milieu alcoolique est en cours. Ce résultat fournit de nouvelles informations cruciales sur l'implication de l'éthanol en tant que solvant non-innocent dans le processus de réduction des complexes de Co(III) en Co(II). Un choix judicieux d'autres solvants organiques nous permettrait non seulement d'explorer leur influence, mais aussi de présenter un compte rendu comparatif du processus de réduction des complexes Co(III) porteurs de trois ligands oxalato(2-).

L'activité antimicrobienne des composés **1**, **2**, **3** et **4** a été étudiée sur trois souches microbiennes dont deux souches bactériennes (*Klebsiella pneumoniae* et *Staphylococcus aureus*), et une souche fongique (*Candida albicans* 358B). Cette étude a révélé que les composés **1** et **2** présentent un effet inhibiteur sur la souche *Klebsiella pneumoniae*, bactérie à Gram négatif. Les composés **3** et **4** présentent une activité sur la souche *Staphylococcus aureus Klebsiella pneumoniae*, bactérie à Gram positif.

Dans le futur, en ce qui concerne les matériaux hybrides organiques–inorganiques, il serait question de synthétiser de nouveaux membres de cette famille de composés comportant l'anion complexe paramagnétique $[Co^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, en compensant les trois charges négatives non seulement avec des cations organiques homologues, mais également avec des petites espèces ioniques telles que les cations hydroniums (H_3O^+). De tels matériaux pourraient servir de modèles appropriés pour l'étude des processus de transport de charges protoniques à l'état solide.

De plus, étendre la famille des polymères de coordination non-moléculaires à chaine variable Ag-M^{III}-Oxalate (avec M^{III} = Al, Fe, Ru, Rh, etc) en remplaçant les cations alcalino-terreux diamagnétiques dans ces composés par les cations des métaux de transition paramagnétiques afin d'étudier leurs structures cristallines et leurs propriétés magnétiques. Bien plus, l'observation d'un éclat métallique très prononcé à la surface de ces cristaux laisserait présager une conductivité électrique considérable ainsi qu'un phénomène de luminescence en leur sein. Ceci apporte une valeur ajoutée supplémentaire à la recherche et au développement de ces deux familles de matériaux. Cette propriété fera l'objet d'une investigation future.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] Nicole L., Rozes L. and Sanchez C., "Integrative approaches to hybrid multifunctional materials: from multidisciplinary research to applied technologies", *Adv. Mater.*, 22, 3208–3214, **(2010)**.

[2] Jeffrey R. L. and Yaghi O. M., "The pervasive chemistry of metal organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1213–1214, **(2009)**.

[3] Xu W., Si X. Z., Xie M., Zhou X. L. and Zheng Y. Q., "Experimental and theoretical approaches to three uranyl coordination polymers constructed by phthalic acid and N, N′-donor bridging ligands: crystal structures, luminescence, and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride", *Cryst. Growth Des.*, 17, 2147–2157, **(2017)**.

[4] Coronado E., Forment A. A., Galán-Mascarós J. R., Giménez-Saiz C., Gómez-García C. J., Martinéz-Ferrero E., Nuez A. and Romero F. M., "Multifunctional molecular materials", *Solid State Sci*., 5, 917–924, **(2003)**.

[5] Habib H. A., Sanchiz J. and Janiak C., "Magnetic and luminescence properties of Cu(II), $Cu(II)_4O_4$ core, and Cd(II) mixed-ligand metal–organic frameworks constructed from 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane and benzene-1,3,5-tricarboxylate", *Inorg. Chim. Acta*, 362, 2452–2460, **(2009)**.

[6] Ballester G., Coronado E., Giménez-Saiz C. and 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)**.

[7] Zhang F., Hou L., Zhang W., Yan Y., Wu Y., Yang R. and Wang Y. Y, "Two metal–organic frameworks based on a flexible benzimidazole carboxylic acid ligand: selective gas sorption and luminescence", *Dalton Trans.*, 46, 15118–15123, **(2017)**.

[8] Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M. and Kim J., "Reticular synthesis and the design of new materials", *Nature*, 423, 705–714, **(2003)**.

[9] Xue D. X., Wang Q. and Bai J., "Amide-functionalized metal–organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties", *Coord. Chem. Rev.*, 378, 2–16, **(2019)**.

[10] Chakraborty G., Park I. H., Medishetty R. and Vittal J. J., "Two-dimensional metal-organic framework materials: Synthesis, structures, properties and applications", *Chem. Rev.*, 121, 3751–3891, **(2021)**.

[11] Rihab D., Saoussen C. and Mohamed F. Z., "Synthesis, crystal structure and characterization of a new oxalate chromium(III) complex", *J. Chem. Sci*., 127, 1427–

1433, **(2015)**.

[12] Pellaux R., Schmalle H. W., Huber R., Fischer P., Hauss T., Ouladdiaf B. and Decurtins S., "Molecular-based magnetism in bimetallic two-dimensional oxalate-bridged network, an X-ray and neutron diffraction study", *Inorg. Chem*., 36, 2301–2308, **(1997)**.

[13] Kahn O. and Jay-Martinez C., "Spin-transition polymers: from molecular materials toward memory devices", *Science*, 279, 44–48, **(1998)**.

[14] Tamaki H., Zhong Z. J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y. and Okawa H., "Design of metal-complex magnets: syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{NBu_4[MCr(ox)_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(n-butyl) ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})", *J. Am. Chem. Soc*., 114, 6974–6979, **(1992)**.

[15] Decurtins S., Schmalle H. W., Oswald H. R., Linden A., Ensling J., Gütlich P. and Hauser A., "A Polymeric two-dimensional mixed-metal network: crystal structure and magnetic properties of $\{[P(Ph)_4][MnCr(ox)_3]\}_n$", *Inorg. Chim. Acta*, 216, 65–73, **(1994)**.

[16] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J., Martínez-Agudo J. M., Martínez-Ferrero E., Waerenborgh J. C. and 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)**.

[17] 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 $(H_3oxado)[Co(H_2oxado)_3](SO_4)_2\cdot 2H_2O$", *Dalton Trans*., 4519– 4525, **(2009)**.

[18] Ma Houga N. M., Capet F., Nenwa J., Bebga G. and Foulon M., "Crystal structure of tris[4-(dimethylamino)pyridinium] tris(oxalato)chromate(III) tetrahydrate", *Acta Crystallogr*., E71, 1408–1410, **(2015)**.

[19] Nguemdzi C. F. N., Capet F., Ngouné J., Bebga G., Foulon M. and Nenwa J., "Two tris(oxalato)ferrate(III) hybrid salts with pyridinium derivative isomers as counter cations: synthesis, crystal structures, thermal analyses, and magnetic properties", *J. Coord. Chem*., 71, 1–13, **(2018)**.

[20] Choubeu C. M., Ndosiri B. N., Vezin H., Minaud C., Orton J. B., Coles S. J. and Nenwa

J., "Tris(oxalato)chromate(III) hybrid salts templated by pyridinium and mixed pyridinium-ammonium cations : synthesis, structures and magnetism", *J. Coord. Chem*., 74, 1209–1221, **(2021)**.

[21] Dean P. A. W., Craig D., Dance I., Russell V. and Scudder M., "A Variable Ag–Cr–oxalate channel lattice: $[M_xAg_{0.5-x}(H_2O)_3]@[Ag_{2.5}Cr(C_2O_4)_3]$, M = K, Cs, Ag", *Inorg. Chem.*, 43, 443–449, **(2004)**.

[22] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Gouet B., Majoumo-Mbé F., Hey-Hawkins E. and Lönnecke P., "Water-filled pseudo-nanotubes $Ag_{11.60}H_{0.40}[Cr(C_2O_4)_3]_4{\cdot}15H_2O$: synthesis, characterization and X-ray structure", *Inorg. Chim. Acta*, 362, 1–4, **(2009)**.

[23] Bélombé M. M., Nenwa J., Tene O. T. and Fokwa B. P. T., "Synthesis, X-ray structure and thermal behavior of isomorphous silver-deficient channel lattice frameworks with general formula $[(Ag_{0.25}/M_{0.25})(H_2O)]@[Ag_2M(C_2O_4)_3]{\cdot}4H_2O$ ($M = Co^{III}$, Cr^{III})", *Glob. J. Inorg. Chem.*, 1, 34–41, **(2010)**.

[24] Nenwa J., Gouet Bebga., Djonwouo P. L. and Fokwa B. P. T., "Synthesis, X-ray structure and spectroscopic characterization of the non-stoichiometric nanostructured silver salt hosting water-guest molecules: $K_{0.7}Ag_{2.3}[Co(C_2O_4)_3]{\cdot}3H_2O$", *Res. J. Chem. Environ*., 16, 111–115, **(2012)**.

[25] Gouet B., Signé M., Nenwa J. and Fokwa B. P. T., "Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of an oxalato bridged silver-deficient chromium(III) salt with water-filled nanochannels", *Res. J. Chem. Environ*., 17, 57–63, **(2013)**.

[26] Nana A. N., Haynes D., Vezin H., Minaud C., Shankhari P., Fokwa B. P. T. and Nenwa J., "Nanochanneled silver-deficient tris(oxalato)chromate(III) coordination polymers: synthesis, crystal structure, spectroscopy, thermal analysis and magnetism", *J. Mol. Struct*., 1220, 128642–128650, **(2020)**.

[27] Eboga C. T., Gouet B., Mbiangué Y. A., Nfor E. N., Djonwouo P. L., Bélombé M. M. and Nenwa J., "Anionic nanochanneled silver-deficient oxalatochromate(III) complex with hydroxonium as counter ion: synthesis, characterization and crystal structure", *Open J. Inorg. Chem*., 7, 75–87, **(2017)**.

[28] Eboga C. T., Ndosiri B. N., Mbiangué Y. A., Gouet B. and Nenwa J., "Synthesis, characterization and x-ray structure of a Ba(II)/Ag(I)/Cr(III)-oxalate salt with water-filled nanochannels", *Am. J. Anal. Chem*., 7, 99–106, **(2016)**.

[29] Yamamoto Y. and Toyota E., "Paramagnetic cobalt(III) complexes with organic

ligands. IX. the preparation and properties of paramagnetic tetraammine (5-nitrosalicylideneaminato) cobalt(III) complexes", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 59, 617–620 **(1986)**.

[30] Kläui W., Eberspach W. and Gütlich P., "Spin-crossover cobalt(III) complexes: steric and electronic control of spin state", *Inorg. Chem*., 26, 3977–3982, **(1987)**.

[31] Nandi S., Das K., Datta A., Roy S., Garribba E., Akitsu T. and Sinha C., "A rare cobalt(III) paramagnetic derivative incorporating 1-alkyl-2-[(o-thioalkyl)phenylazo]imidazole (SMeaaiNEt): EPR, redox and magnetic interpretation", *Inorg. Chim. Acta*, 462, 75–81, **(2017)**.

[32] Das K., Datta A., Pevec A., Mane S. B., Rameez M., Garribba E., Akitsu T. and Tanka S., "Structural elucidation, EPR and magnetic property of a Co(III) complex salt incorporating 4,4′-bipyridine and 5-sulfoisophthalate", *J. Mol. Struct*., 1151, 198–203, **(2018)**.

[33] Lee H. B., Ciolkowski N., Winslow C. and Rittle J., "High spin cobalt complexes supported by a trigonal tris(phosphinimide) ligand", *Inorg. Chem*., 60, 11830–11837, **(2021)**.

[34] Kickelbick G., "Hybrid materials–past, present and future", *J. Hybrid Mater.*, 1, 39–51, **(2014)**.

[35] Faustini M., Nicole L., Ruiz- Hitzky E. and Sanchez C., "History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science and advanced applications", *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1704158–1704189, **(2018)**.

[36] Sanchez C., Belleville P., Popall M. and Nicole L., "Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market", *Chem. Soc. Rev.*, 40, 696−753, **(2011)**.

[37] Krogman K. C., Druffel T. and Sunkara M. K., "Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles", *Nanotechnology*, 16, S338−S343, **(2005)**.

[38] Soloukhin V. A., Posthumus W., Brokken-Zijp J. C. M. and De With G., "Mechanical properties of silica-(meth(acrylate)) hybrid coatings on polycarbonate substrate", *Polymer*, 43, 6169−6181, **(2002)**.

[39] Barna E., Bommer B., Kursteiner J., Vital A., Trzebiatowski O. V., Koch W., Schmid B. and Graule T., "Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coating", *Compos*., A36, 473−480, **(2005)**.

[40] Takahashi S., Goldberg H. A., Feeney C. A., Kaim D. P., Farrell M., O'Leary K. and

Paul D. R., "Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings", *Polymer*, 47, 3083−3093, **(2006)**.

[41] Schottner G., Rose K. and Posset U., "Scratch and abrasion resistant coatings on plastic lenses-state of the art, current development and perspectives", *J. Sol-gel Sci. Technol*., 27, 71−79, **(2003)**.

[42] Northrop B. H., Zheng Y. R., Chi K. W. and Stang J., "Self-organization in coordination-driven self-assembly", *Acc. Chem. Res.*, 42, 1554−1563, **(2010)**.

[43] Sinnokrot M. O., Valeev E. F. and Sherrill C. D., "Estimates of the ab initio limit for π···π interactions: the benzene dimer", *J. Am. Chem. Soc*., 124, 10887−10893, **(2002)**.

[44] Meyer E. A., Castellano R. K. and Diederich F., "Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1210−1250, **(2003)**.

[45] Desiraju R. T. and steiner T., "The weak hydrogen bond: In structural chemistry and Biology", *Oxford University press*, 1−507, **(2001)**.

[46] Taylor R., Kennard O. and Versichel W., "Geometry of the N−H−O=C hydrogen bond. 2. Three-center ("bifurcated") and four-center ("trifurcated") bonds", *J. Am. Chem. Soc*., 106, 244−248, **(1984)**.

[47] Jeffrey G. A., "An introduction to hydrogen bonding", *Oxford University press*, 1−303, **(1997)**.

[48] Hosseini M. W., "Reflexion on molecular tectonics", *CrystEngComm.*, 6, 318−322, **(2004)**.

[49] Roux S., Audebert P., Pagettia P. and Roche M., "Design of a new bilayer polypyrrole–xerogel hybrid coating for corrosion protection", *J. Mater. Chem*., 11, 3360–3366, (**2001)**.

[50] Baikie T., Fang Y., Kadro J. M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S. G., Michael G. M. and White T. J., "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications", *J. Mater. Chem*., 1, 5628–5641, **(2013)**.

[51] Yaghi O. M. and Li H., "T-shaped molecular building units in the porous structure of $Ag(4,4'\text{-bpy})NO_3$", *J. Am. Chem. Soc*., 118, 295–296, **(1996)**.

[52] Goldberg M., Langer R. and Jia X., "Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering", *J. Biomater. Sci. Polym. Ed*., 18, 241–268, **(2007)**.

[53] Pradeep C. P., Long D. L., Newton G. N., Song Y. F. and Cronin L., "Supramolecular metal oxides: programmed hierarchical assembly of a protein-sized 21 kDa

[$(C_{16}H_{36}N)_{19}\{H_2NC(CH_2O)_3P_2V_3W_{15}O_{59}\}_4$]$^{5-}$ polyoxometalate assembly", *Angew. Chem. Int. Ed*., 47, 4388–4391, **(2008)**.

[54] Li Y. T., Yan C. W., Lou J. F. and Guan H. S., "Synthesis and magnetic studies of μ-oxalato−bridged copper(II)−M(III)−copper(II) (M = Cr and Fe) heterotrinuclear complexes", *J. Magnet. Mater*., 281, 68 –79, **(2004)**.

[55] Lescouëzec R., Marinescu G., Vaissermann J., Lloret F., Faus J., Andruh M. and 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)**.

[56] Yan T. L., Wei Y. C. and Shi G. H., "Synthesis and magnetic studies of oxalato bridged copper(II−chromium(III)−copper(II) and copper(II)−iron(III)−copper(II) heterotrinuclear complexes", *Polyhedron*, 22, 3223–3230, **(2003)**.

[57] Louka F. R. Y., Mautner F. A., Vicente R. and 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)**.

[58] Vallejo J., Castro I., Ferrando-Soria J., Déniz-Hernández M. D. P., Ruiz-Pérez C., Lloret F., Julve M., Ruiz-García R. and Cano J., "Solid-state dinuclear-to-trinuclear conversion in an oxalato-bridged chromium(III)−cobalt(II) complex as a new route toward single-molecule magnets" *Inorg. Chem.*, 50, 2073–2075, **(2011)**.

[59] Shao V., Kim H., Gong J. and Lee D., "A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique", *Nanotechnology*, 13, 635–637, **(2002)**.

[60] Gallagher P. K. and Schrey F., "Preparation and thermal analysis of mixed magnesium-manganese-iron oxalates and hydrated oxides", *J. Am. Ceram. Soc*., 47, 434–437, **(1964)**.

[61] Soundharrajan V., Sambandam B., Song J., Kim S., Jo J., Duong P. T., Kim S., Mathew V. and Kim J., "Facile green synthesis of a $Co_3V_2O_8$ nanoparticle electrode for high energy lithium-ion battery applications", *J. Colloid Interface Sci*., 501, 133–141, **(2017)**.

[62] Min D. and 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)**.

[63] Ernst M. C. and Royer D. J., "Optical activity in tris bidentate cobalt(III) complexes. An ab initio study", *Inorg. Chem.*, 32, 1226–1232, **(1993)**.

[64] Krishnamurty K. V. and Harris G. M., "The chemistry of metal oxalate complexes", *Chem. Rev.*, 68, 213–246, **(1961)**.

[65] Xu G. F., Wang Q. L., Gamez P., Ma Y., Clérac R., Tang J., Yan S. P., Cheng P. and Liao D. Z., "A promising new route towards single-molecule magnets based on the oxalate ligand", *Chem. Comm.*, 46, 1506–1508, **(2010)**.

[66] Wang D., Wang Q. and Wang T., "Morphology-controllable synthesis of cobalt oxalates and their conversion to mesoporous Co_3O_4 nanostructures for application in supercapacitors", *Inorg. chem.*, 50, 6482–6492, **(2011)**.

[67] Marinescu G., Andruh M., Lloret F. and Julve M., "Bis(oxalato)chromium(III) complexes: versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds", *Coord. Chem. Rev.*, 255, 161–185, **(2011)**.

[68] Coronado E., Galán-Mascarós J. R. and Marti-Gastaldo C., "Oxalate-based 2D magnets: the series $[NBu_4][M^{II}Mn^{III}(ox)_3]$ (M^{II} = Fe, Co, Ni, Zn; ox = oxalate dianion)", *J. Mater. Chem.*, 16, 2685–2689, **(2006)**.

[69] Pardo E., Train C., Boubekeur K., Gontard G., Cano J., Lloret F., Nakatani K. and Verdaguer M., "Topological versatility of oxalate-based bimetallic one-dimensional (1D) compounds associated with ammonium cations", *Inorg. Chem.*, 51, 11582−11593, **(2012)**.

[70] Bérézovsky F., Hajem A. A., Triki S., Pala J. S. and Molinié P., "Infinite two-dimensional sheet-like array of a 2,2′−bipyrimidine−bis(oxalato)chromate(III) complex: synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[K(H_2O)Cr(C_2O_4)_2(bpym)]$", *Inorg. Chim. Acta*, 284, 8–13, **(1999)**.

[71] Alberola A., Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Giménez-Saiz C. and Gómez-García C. J., "A molecular metal ferromagnet from the organic donor bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and bimetallic oxalate complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10774–10775, **(2016)**.

[72] Dikhtiarenko A., Khainakov S. A., de Pedro I., Blanco J. A., Garcia J. R. and Gimeno J., "Series of 2D heterometallic coordination polymers based on ruthenium(III) oxalate building units: synthesis, structure, and catalytic and magnetic properties", *Inorg. Chem.*, 52, 3933–3941, **(2013)**.

[73] Pardo E., Train C., Liu H., Chamoreau L. M., Dkhil B., Boubekeur K., Lloret F.,

Nakatani K., Tokoro H., Ohkoshi S. I. and Verdaguer M., "Multiferroics by rational design: implementing ferroelectricity in molecule-based magnets", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 8356–8360, **(2012)**.

[74] Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K. and Delouis J. F., "Photochromic molecule-based magnet", *Chem. Mater*., 13, 159–162, **(2001)**.

[75] Bénard S., Yu P., Audière J. P., Rivière E., Clément R., Guilhem J., Tchertanov L. and Nakatani K., "Structure and nlo properties of layered bimetallic oxalato-bridged ferromagnetic networks containing stilbazolium-shaped chromophores", *J. Am. Chem. Soc*., 122, 9444–9454, **(2000)**.

[76] Cariati E., Pizzotti M., Roberto D., Tessore F. and Ugo R., "Coordination and organometallic compounds and inorganic–organic hybrid crystalline materials for second-order non-linear optics", *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1210–1233, **(2006).**

[77] Bailar J. C J., Jones E. M., Booth H. S. and Grennert M., "Trioxalato salts (trioxalatoaluminiate,-ferriate,-chromiate, and-cobaltiate)", *Inorg. Synth.*, 1, 35–38, **(1939)**.

[78] Desiraju G. R., "Supramolecular synthons in crystal engineering: a new organic synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2311–2327, **(1995)**.

[79] Desiraju G. R., "Crystal engineering: a holistic view", *Angew. Chem. Int.*, 46, 8342–8356, (**2007**).

[80] Desiraju G. R., "Crystal engineering the design of organic solids", *Elsevier*, 1–312, **(1989)**.

[81] Jenkins A. D., Kratochvil P., Stepto R. F. T. and Suter U. W., "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC recommendations 1996)", *Pure Appl. Chem.*, 68, 2287–2311, **(1996)**.

[82] Marvel C. S., "The place of polymers in beginning organic chemistry", *J. Chem. Educ.*, 42, 3–4, **(1965)**.

[83] Li J. R., Kuppler R. J. and Zhou H. C., "Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1477–1504, **(2009)**.

[84] Ovanesyan N. S., Makhaev V. D., Aldoshin S. M., Gredin P., Boubekeur K., Train C. and Gruselle M., "Structure, magnetism and optical properties of achiral and chiral twodimensional oxalate-bridged anionic networks with symmetric and asymmetric ammonium cations", *Dalton Trans*., 3101–3107, **(2005)**.

[85] Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., Abraham F. and Grandjean S., "New alkaline

earthzirconium oxalates $M_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$ (M = Ba, Sr, Ca). Synthesis, crystal structure and thermal analysis", *J. Solid State Chem*., 177, 4269–4281, **(2004)**.

[86] Nenwa J., Gouet B., Djonwouo P. L. and Fokwa B. P. T., "Synthesis, X-ray structure and spectroscopic characterization of a non-stoichiometric nanostructured silver salt hosting water-guest molecules", *Res. J. Chem. Environ*., 16, 111−115, **(2012)**.

[87] Katharina M. F., "Coordination polymer networks with s-block metal ions", *Coord. Chem. Rev*., 252, 856–885, **(2008)**.

[88] Zhou H. C., Long J. R. and Yaghi O. M., "Introduction to metal–organic frameworks", *Chem. Rev.*, 112, 673–674, **(2012)**.

[89] Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Martinez J. G., Kitagawa S., Öhrström L., O'Keeffe M., Suh M. P. and Reedijk J., "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines", *CrystEngComm*., 14, 3001–3004, **(2012)**.

[90] Ghosh P., Chowdhury A. R., Saha S. K., Ghosh M., Pal M., Murmu N. C. and Banerjee P., "Synthesis and characterization of redox non-innocent cobalt(III) complexes of a O, N, O donor ligand: Radical generation, semi-conductivity, antibacterial and anticancer activities", *Inorg. Chim. Acta*, 429, 99–108, **(2015)**.

[91] Potgieter K. C., Gerber T. I. A., Betz R., Rhyman L. and Ramasami P., "Structural and DFT/TD-DFT investigation of tris(bidentate) complexes of rhenium(III) synthesized from the *cis*-$[ReO_2]^+$ core and benzenethiol derivatives", *Polyhedron*, 59, 91–100, **(2013)**.

[92] Janiak C., "Engineering coordination polymers towards applications", *Dalton Trans.*, 14, 2781–2804, **(2003)**.

[93] Robin A. Y. and Fromm K. M., "Coordination polymer networks with O- and N-donors: what they are, why and how they are made", *Coord. Chem. Rev.*, 250, 2127–2157, **(2006)**.

[94] Férey G., "Hybrid porous solids: past, present, future", *Chem. Soc. Rev.*, 37, 191–214, **(2008)**.

[95] Kitagawa S., Kitaura R. and Noro S. I., "Functional porous coordination polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334–2375, **(2004)**.

[96] De Munno G., Armentano D., Julve M., Lloret F., Lescouëzec R. and Faus J., "Two-dimensional assembling of (2,2'−bipyrimidine)bis(oxalato)chromate(III) units through alkaline cations", *Inorg. Chem.*, 38, 2234–2237, **(1999)**.

[97] Cullity B. D. and Graham C. D., "Introduction to magnetic materials", *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 2nd Ed., 1–544, **(2008)**.

[98] Zhong Z. J., Matsumoto N., Ōkawa H. and Kida S., "Ferromagnetic hetero–metal assemblies, $\{NBu_4[CuCr(ox)_3]\}_x$ and $\{[\{Cu(bpy)\}_2Cr(ox)_3]NO_3\}_x$", *Chem. Lett.*, 19, 87–90, **(1990)**.

[99] Alberola A., Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Giménez-Saiz C. and Gómez-García C. J., "A molecular metal ferromagnet from the organic donor bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and bimetallic oxalate complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10774–10775, **(2016)**.

[100] Min K. S., Rhinegold A. L. and Miller J. S., "Synthesis, structure and magnetic ordering of layered (2-D) V-based tris(oxalato)metalates", *Inorg. Chem.*, 44, 8433–8441, **(2005)**.

[101] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J. and Laukhin V., "Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound", *Nature*, 408, 447–449, **(2000)**.

[102] Li Y-M., Xiao C-Y., Zhang X-D., Xu Y-Q., Luna H-J. and Niu J. Y., "Mn^{II}, Cu^{II} and Co^{II} coordination polymers showing antiferromagnetism, and the coexistence of spin frustration and long-range magnetic ordering", *CrystEngComm*., 15, 7756–7762, **(2013)**.

[103] Spackman M. A. and Jayatilaka D., "Hirshfeld surface analysis", *CrystEngComm*., 11, 19–32, **(2009)**.

[104] McKinnon J. J., Spackman M. A. and Mitchell A. S., "Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals", *Acta Crystallogr*., B60, 627–668, **(2004)**.

[105] McKinnon J. J., Jayatilaka D. and Spackman M. A., "Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces", *Chem. Commun*., 3814–3816, **(2007)**.

[106] Spackman M. A. and McKinnon J. J., "Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals", *CrystEngComm*., 4, 378–392, **(2002)**.

[107] Rafika B. and Sofiane B., "Syntheses, supramolecular networks and Hirshfeld surface and thermal analyses of two new cadmium chloride coordination polymers with an N,O-chelating ligands", *Acta Crystallogr*., C75, 120–127, **(2019)**.

[108] Leekha S., Terrell, C. L. and Edson R. S., "General principles of antimicrobial therapy", *Mayo Clin. Proc*., 86, 156–167, **(2011)**.

[109] Mackane L. and Kandel J., "Microbiology, essentials and applications", *McGraw Hill, New York*, 2nd Ed., 237–700, **(1996)**.

[110] Singh K., Utaida S., Jackson L., Jayaswal R., Wilkinson B. and Chamberlain R., "Role for dnaK locus in tolerance of multiple stresses in Staphylococcus aureus", *Microbiology*, 153, 3162–3173, **(2007)**.

[111] Mavor A. L., Thewes S. and Hube B., "Systemic fungal infections caused by Candida species: epidemiology, infection process and virulence attributes", *Curr. Drug. Targets*, 6, 863–874, **(2005)**.

[112] Mishra A., Kaushik N. K., Verma A. K. and Gupta R., "Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt(III) complexes with pyridine-amide ligands", *Eur. J. Med. Chem*., 43, 2189–2196, **(2008)**.

[113] Kaya M., Yenikaya C., Colak A. T. and Colak F. "Synthesis, spectral, thermal and biological studies of Co(III) and binuclear Ni(II) complexes with a novel amine-imine-oxime ligand", *Russ. J. Gen. Chem*., 78, 1808–1815, **(2008)**.

[114] Canpolat E. and Kaya M., "Synthesis, characterization of some Co(III) complexes with vic-dioxime ligands and their antimicrobial properties", *Turk. J. Chem*., 28, 235–242, **(2004)**.

[115] Rajić N., Stojakovic D. and Gabrovšek R., "On the thermal decompositions of the trivalent trioxalato complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co", *J. Therm. Anal. Cal*., 63, 191–195, **(2001)**.

[116] Kauffman G. B., Takahashi L. T. and Sugisaka N., "Resolution of the trioxalatocobaltate(III) ion", *Inorg. Synth.*, 8, 207–210, **(1996)**.

[117] Gillard R. D., Laurie S. H. and Mitchell P. R., "Observations on trisoxalatometalate(III) complexes", *J. Chem. Soc.*, A, 3006–3007, **(1969)**.

[118] Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Spackman P. R., Jayatilaka, D. and Spackman M. A., "CrystalExplorer 17", 5, *University of Western Australia*, **(2017)**.

[119] Sheldrick G. M., "A short history of SHELX", *Acta Crystallogr*., A64, 112–122, **(2008)**.

[120] Sheldrick G. M., "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Crystallogr.*, C71, 3–8, **(2015)**.

[121] Brandenburg K., "Diamond, crystal impact GbR", *Bonn, Germany*, **(1999)**.

[122] Jorgensen J. H. and Turnidge J. D., "Susceptibility test methods: dilution and disk diffusion methods", *Manual of clinical microbiology*, 7th Ed., 1253–1273, **(2015)**.

[123] Kiehlbauch J. A., Hannett, G. E., Salfinger M., Archinal W., Monserrat C. and Carlyn C., "Use of the National Committee for Clinical Laboratory Standards guidelines for disk diffusion susceptibility testing in New York state laboratories", *J. Clin. Microbiol.*, 38, 3341–3348, **(2000)**.

[124] Nakamoto K., "Infared and raman spectra of inorganic and coordination compounds", *John Wiley & Sons, Inc., New Jersey*, 6th Ed., 1–408, **(2009)**.

[125] Jorgensen C. K., "Absorption spectra and chemical bonding in complex", *Pergamon*, 1–355, **(1962)**.

[126] Atkins P. W., "Eléments de chimie physique", *De Boeck Université, Oxford*, 2nd Ed., 1–499, **(1996)**.

[127] Levisalles J. and Jozefowicz M., "Composés organiques complexes", *Flammarion Sciences, Paris*, tome III, 1–306, **(1974)**.

[128] Wendlandt W. W. and Simmons E. L., "The thermal decomposition of metal complexes-XVI: Potassium tris(oxalato)cobaltate(III) trihydrate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2317–2323, **(1965)**.

[129] Muzioł T. M., Wrzeszcz G. and Chrząszcz Ł., "Hydrogen bond and π stacking assisted formation of tris(oxalato)ferrate(III) based crystals of heteronuclear compounds", *Polyhedron*, 30, 169–177, **(2011)**.

[130] Narsimhulu M. and Hussain K. A., "Synthesis, structure, optical, photoluminescence and magnetic properties of $K_2[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$", *Results Phys.*, 9, 1016–1020, **(2018)**.

[131] Chylewska A., Sikorski A., Dąbrowska A. and Chmurzyński L., "Potassium trans-[bis(oxalato)diaquacobaltate(II)] tetrahydrate: synthesis, structure, potentiometric and thermal studies", *Open Chem.*, 11, 8–15, **(2013)**.

[132] Edwards H. G. M. and Hardman P. H., "Vibrational spectroscopic study of cobalt(II) oxalate dihydrate and the dipotassium bisoxalatocobalt(II) complex", *J. Mol. Struct.*, 273, 73–84, **(1992)**.

[133] Saritha A., Raju B., Narsimhulu M., Rao D. N., Raghavaiah P. and Hussain K. A., "A novel blue luminescent material $Na_2[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$: synthesis, structure, luminescence and magnetic properties", *Dalton Trans.*, 45, 8500–8505, **(2016)**.

[134] Jayanthi E., Venkataramana M., Neethu S., Bhuvanesh N. S. P. and Dharmaraj N.,

"Biomolecular interaction and in vitro cytotoxicity of ruthenium complexes containing heterocyclic hydrazone. Is methanol a non-innocent solvent to influence the oxidation state of the metal and ligation of hydrazone?", *Polyhedron*, 132, 39–52, **(2017)**.

[135] Damjanović V., Kuzman D., Vrdoljak V., Muratović S., Žilić D., Stilinović V. and Cindrić M., "Hydrothermal reactions of $[Co^{III}(C_2O_4)(NH_3)_4]^+$ and polyoxomolybdates: depolymerization of polyoxomolybdates and in situ reduction of cobalt", *Cryst. Growth Des.*, 19, 6763–6773, **(2019)**.

[136] Daub M. and Hillebrecht H., "On the demystification of $HPbI_3$ and the peculiarities of the non- innocent solvents H_2O and DMF", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 644, 1393–1400, **(2018)**.

[137] Drzeżdżon J., Piotrowska-Kirschling A., Malinowski J., Kloska A., Gawdzik B., Chmurzyński L. and Jacewicz D., "Antimicrobial, cytotoxic, and antioxidant activities and physicochemical characteristics of chromium(III) complexes with picolinate, dipicolinate, oxalate, 2,2′−bipyridine and 4,4′−dimethoxy−2,2′−bipyridine as ligands in aqueous solutions", *J. Mol. Liq.*, 282, 441–447, **(2019)**.

[138] Kirubavathy S. J., Velmurugan R., Parameswari K. and Chitra S., "Synthesis, characterization, single crystal XRD, in vitro antimicrobial and cytotoxicity study of tris(ethylenediamine)cobalt(III) chloride oxalate trihydrate", *Arab. J. Chem.*, 12, 1581–1586, **(2019)**.

[139] Muñoz-Bonilla A. and Fernández-García M., "Polymeric materials with antimicrobial activity", *Prog. Polym. Sci.*, 37, 281–339, **(2012)**.

ANNEXES

Annexes I : Autres données cristallographiques de $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]$ (1)

Tableau XXV : Paramètres atomiques du composé **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å^2]
H041	-0,121(6)	0,739(6)	0,181(5)	0,08(2)
H09B	0,595(2)	0,476(7)	0,546(7)	0,12(3)
H09A	0,717(7)	0,446(7)	0,482(7)	0,12(3)
H05	0,591(5)	0,430(5)	0,737(4)	0,058(16)
H17B	0,651(7)	-0,217(6)	0,432(6)	0,11(3)
H17A	0,550(8)	-0,310(6)	0,396(7)	0,16(4)
H42B	-0,149(4)	0,859(4)	0,034(3)	0,12(3)
H42A	-0,042(9)	0,829(7)	-0,063(4)	0,32(8)
Co1	0,22357(7)	0,77615(7)	0,76186(6)	
O12	0,3817(3)	0,7506(4)	0,7125(3)	
O32	0.2105(3)	0,9404(4)	0,7091(3)	
O22	0,0625(3)	0,7964(3)	0,8095(3)	
O21	0,1595(4)	0,7388(4)	0,6341(3)	
O31	0,2765(4)	0,8245(4)	0,8916(3)	
O11	0,2451(4)	0,6151(4)	0,8165(3)	
N05	0,6478(5)	0,3685(5)	0,7325(4)	
C03	0,8041(5)	0,2677(6)	0,6410(5)	
H008	0,84910	0,25942	0,57980	0,0790
C01	0,7627(5)	0,1973(5)	0,8181(5)	
H009	0,77902	0,14277	0,87737	0,0770
C04	0,7137(6)	0,3604(6)	0,6424(5)	
O34	0,2195(4)	1,1176(4)	0,7667(4)	
C31	0,2270(5)	1,0073(6)	0,7839(5)	
C02	0,8302(5)	0,1856(6)	0,7290(6)	
O13	0,5309(5)	0,6037(5)	0,7136(5)	
C22	-0,0126(6)	0,7841(5)	0,7380(5)	
C06	0,6679(6)	0,2923(6)	0,8209(5)	
C21	0,0430(6)	0,7550(5)	0,6326(5)	
C11	0,4291(5)	0,6421(6)	0,7373(5)	

O23	-0,1227(4)	0,7943(4)	0,7507(4)	
O14	0,3853(5)	0,4570(5)	0,8243(5)	
C021	0,5997(6)	0,3070(6)	0,9054(5)	
H02A	0,62581	0,24572	0,96086	0,1050
H02B	0,60637	0,38365	0,92869	0,1050
H02C	0,51760	0,30244	0,88776	0,1050
O33	0,2668(5)	0,9956(5)	0,9666(4)	
O24	-0,0200(4)	0,7477(5)	0,5568(4)	
C32	0,2590(5)	0,9398(6)	0,8896(5)	
C12	0,3491(6)	0,5635(7)	0,7973(6)	
C08	0,9304(6)	0,0863(6)	0,7263(7)	
H02D	0,96798	0,09145	0,65814	0,1430
H02E	0,98842	0,09234	0,77976	0,1430
H02F	0,89923	0,01135	0,73915	0,1430
N09	0,6862(9)	0,4553(9)	0,5531(8)	
C040	0,0711(6)	0,6244(6)	0,0465(5)	
H040	0,10391	0,63508	-0,02069	0,0770
N041	-0,0722(5)	0,6834(5)	0,1729(4)	
N042	-0,0691(6)	0,8026(5)	0,0132(5)	
C043	0,0636(6)	0,5133(5)	0,2177(5)	
H043	0,09441	0,45009	0,26606	0,0780
C044	0,1161(5)	0,5308(6)	0,1145(5)	
C045	-0,0320(6)	0,5912(6)	0,2430(5)	
C046	-0,0234(6)	0,7047(6)	0,0760(5)	
C047	0,2211(7)	0,4430(6)	0,0846(7)	
H04A	0,24033	0,38288	0,14268	0,1390
H04B	0,20003	0,40621	0,02395	0,1390
H04C	0,28951	0,48438	0,06837	0,1390
C048	-0,0954(7)	0,5832(6)	0,3480(6)	
H04D	-0,05947	0,51430	0,39169	0,1280
H04E	-0,08833	0,65356	0,38212	0,1280
H04F	-0,17867	0,57682	0,33695	0,1280
C012	0,3204(5)	0,0660(5)	0,3347(4)	

N012	0,4846(6)	-0,0738(7)	0,3019(7)	
H051	0,53876	-0,10148	0,25956	0,1320
C015	0,3095(6)	0,0124(6)	0,4296(6)	
C010	0,3872(6)	-0,0889(6)	0,4693(5)	
H053	0,37762	-0,12437	0,53748	0,0840
C016	0,2171(5)	0,0537(5)	0,4918(5)	
H05A	0,22076	0,00576	0,55860	0,0900
H05B	0,22329	0,13494	0,50284	0,0900
H05C	0,14213	0,04935	0,45759	0,0900
C013	0,4068(6)	0,0282(6)	0,2674(6)	
C018	0,4093(6)	0,0961(7)	0,1614(5)	
H01A	0,47455	0,06063	0,12112	0,1230
H01B	0,33494	0,09442	0,12533	0,1230
H01C	0,42014	0,17722	0,16919	0,1230
C011	0,4766(6)	-0,1341(6)	0,4065(6)	
N017	0,5653(8)	-0,2430(8)	0,4400(9)	

Tableau XXVI : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **1**.

Atom	$\mathbf{U_{11}}$	$\mathbf{U_{22}}$	$\mathbf{U_{33}}$	$\mathbf{U_{12}}$	$\mathbf{U_{13}}$	$\mathbf{U_{23}}$
Co1	0,0485(5)	0,0572(5)	0,0570(5)	0,0166(3)	-0,0012(4)	-0,0126(4)
O12	0,051(2)	0,072(3)	0,067(3)	0,021(2)	-0,001(2)	-0,009(2)
O32	0,053(2)	0,065(3)	0,057(2)	0,0107(19)	0,0033(19)	-0,012(2)
O22	0,051(2)	0,063(3)	0,055(2)	0,0136(18)	0,000(2)	-0,011(2)
O21	0,061(3)	0,064(3)	0,055(2)	0,009(2)	0,001(2)	-0,014(2)
O31	0,060(3)	0,069(3)	0,057(3)	0,012(2)	-0,003(2)	-0,008(2)
O11	0,060(3)	0,069(3)	0,067(3)	0,014(2)	0,005(2)	-0,005(2)
N05	0,053(3)	0,057(3)	0,073(4)	0,028(2)	-0,008(3)	-0,008(3)
C03	0,054(4)	0,066(4)	0,077(5)	0,006(3)	-0,002(3)	-0,026(4)
C01	0,053(4)	0,049(4)	0,087(5)	0,006(3)	-0,019 (3)	0,000(3)
C04	0,057(4)	0,062(4)	0,069(4)	0,002(3)	-0,001(3)	-0,017(3)
O34	0,068(3)	0,060(3)	0,108(4)	0,008(2)	0,006(3)	-0,014(3)
C31	0,037(3)	0,070(4)	0,075(4)	0,005(3)	0,004(3)	-0,020(4)
C02	0,042(3)	0,056(4)	0,099(5)	0,007(3)	-0,014(3)	-0,027(4)
O13	0,075(3)	0,107(4)	0,127(5)	0,040(3)	0,010(3)	-0,002(4)
C22	0,055(4)	0,042(3)	0,073(4)	0,014(3)	0,001(3)	-0,001(3)
C06	0,057(4)	0,065(4)	0,069(4)	0,009(3)	-0,016(3)	-0,009(4)
C21	0,058(4)	0,058(4)	0,061(4)	0,009(3)	-0,010(3)	-0,011(3)
C11	0,044(3)	0,075(4)	0,072(4)	0,033(3)	-0,001(3)	-0,014(4)
O23	0,053(3)	0,078(3)	0,092(3)	0,004(2)	0,001(2)	-0,005(3)
O14	0,107(4)	0,080(4)	0,156(6)	0,036(3)	0,011(4)	0,015(4)
C021	0,070(4)	0,070(4)	0,062(4)	0,017(3)	0,004(3)	0,004(3)

O33	0,130(5)	0,097(4)	0.088(4)	-0,003(3)	-0,024(3)	-0,042(3)
O24	0,082(3)	0,118(4)	0,076(3)	0,008(3)	-0,024(3)	-0,040(3)
C32	0,057(4)	0,074(5)	0,062(4)	0,005(3)	-0,009(3)	-0,017(4)
C12	0,060(4)	0,076(5)	0,075(5)	0,032(3)	-0,005(4)	-0,002(4)
C08	0,050(4)	0,074(5)	0,165(8)	0,015(3)	-0,018(5)	-0,050(5)
N09	0,128(8)	0,160(8)	0,103(7)	0,033(6)	0,025(6)	0,019(6)
C040	0,077(4)	0,058(4)	0,059(4)	-0,003(3)	0,008(3)	-0,013(3)
N041	0,076(4)	0,050(3)	0,065(4)	0,001(3)	-0,001(3)	-0,014(3)
N042	0,109(5)	0,072(4)	0,063(4)	0,015(4)	0,003(4)	-0,006(3)
C043	0,076(4)	0,049(4)	0,068(4)	-0,006(3)	-0,006(4)	-0,003(3)
C044	0,063(4)	0,052(4)	0,078(5)	-0,002(3)	-0,007(3)	-0,024(4)
C045	0,071(4)	0,058(4)	0,070(4)	-0,016(3)	0,002(4)	-0,016(4)
C046	0,073(4)	0,066(4)	0,054(4)	-0,002(3)	0,000(3)	-0,020(3)
C047	0,088(5)	0,066(5)	0,119(7)	0,009(4)	0,005(5)	-0,013(5)
C048	0,103(6)	0,075(5)	0,076(5)	-0,006(4)	0,020(4)	-0,006(4)
C012	0,039(3)	0,046(3)	0,044(3)	0,000(2)	-0,004(2)	-0,004(3)
N012	0,062(4)	0,122(6)	0,158(7)	-0,018(4)	-0,002(5)	-0,056(6)
C015	0,055(4)	0,061(4)	0,106(6)	0,001(3)	-0,028(4)	-0,029(4)
C010	0,066(4)	0,080(5)	0,063(4)	-0,011(4)	-0,006(4)	0,000(4)
C016	0,061(4)	0,067(4)	0,049(3)	-0,002(3)	-0,004(3)	-0,003(3)
C013	0,045(4)	0,069(4)	0,093(5)	-0,003(3)	-0,020(4)	-0,009(4)
C018	0,067(5)	0,111(6)	0,063(4)	-0,003(4)	0,001(4)	0,002(4)
C011	0,059(4)	0.069(5)	0,079(5)	-0,015(3)	-0,015(4)	-0,008(4)
N017	0,084(6)	0,094(6)	0,242(12)	0,010(5)	-0,032(7)	-0,002(7)

Annexes II : Autres données cristallographiques de $(C_7H_{11}N_2)_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (2)

Tableau XXVII : Paramètres atomiques du composé **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å^2]
Co1	0	0,24964(4)	1/4	
C1	0,02447(19)	0,0967(2)	0,2004(3)	
C2	0,1039(2)	0,3547(2)	0,2362(3)	
C3	-0,1243(2)	0,3093(2)	0,1418(3)	
O3	0,14208(16)	0,40811(16)	0,2065(3)	
O1	0,04398(16)	0,03347(15)	0,1592(3)	
O2	0,04260(13)	0,16640(14)	0,1677(2)	
O4	0,04653(13)	0,32950(13)	0,1701(2)	
O5	-0,17857(16)	0,32423(18)	0,0723(3)	
O6	-0,08018(13)	0,25331(14)	0,1247(2)	
N11	1/2	0,3819(3)	1/4	
C12	0,5225(2)	0,3426(3)	0,1584(4)	
H12	0,53803	0,37159	0,09532	0,0760
C13	0,52340(19)	0,2616(2)	0,1544(3)	
H13	0,53930	0,23519	0,08919	0,0690
C14	1/2	0,2176(3)	1/4	
N15	1/2	0,1365(3)	1/4	
C16	0,5258(3)	0,0922(3)	0,1521(5)	
H16A	0,52197	0,03564	0,16660	0,1660
H16B	0,49736	0,10585	0,07519	0,1660
H16C	0,57510	0,10585	0,14974	0,1660
C21	0,7493(3)	0,9309(2)	0,7457(4)	
H21A	0,75505	0,98818	0,75006	0,1150
H21B	0,79564	0,90574	0,75568	0,1150
H21C	0,72283	0,91646	0,66747	0,1150
C22	0,6895(2)	0,9645(2)	0,9260(4)	
H22A	0,70459	1,01656	0,90232	0,0990
H22B	0,63826	0,96406	0,92267	0,0990
H22C	0,71200	0,95282	1,00808	0,0990

N23	0,71021(17)	0,90415(17)	0,8427(3)	
C24	0,69522(17)	0,8264(2)	0,8563(3)	
C25	0,71535(19)	0,7659(2)	0,7781(3)	
H25	0,73843	0,77993	0,71226	0,0600
C26	0,7014(2)	0,6888(2)	0,7983(3)	
H26	0,71535	0,64963	0,74645	0,0670
N27	0,66773(17)	0,6667(2)	0,8916(3)	
C28	0,64677(18)	0,7214(2)	0,9670(3)	
H28	0,62324	0,70469	1,03093	0,0600
C29	0,65882(18)	0,7998(2)	0,9527(3)	
H29	0,64331	0,83697	1,00602	0,0560
OW1	0,6262(2)	0,5222(2)	0,9682(3)	
OW2	-0,1765(3)	0,13232(19)	-0,0014(4)	
H27	0,660(2)	0,617(2)	0,901(4)	0,068(13)
H11	1/2	0.437(4)	1/4	0,10(2)
HW11	0,639(2)	0,476(3)	0,974(4)	0,073(15)
HW21	-0,221(3)	0,152(3)	-0,020(4)	0,093(19)
HW22	-0,156(3)	0,169(3)	0,028(5)	0,10(2)
HW12	0,600(3)	0,526(3)	1,020(5)	0,11(2)

Tableau XXVIII : Paramètres de déplacement anisotrope en **Å²** du composé **2**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co1	0,0510(4)	0,0517(4)	0,0428(4)	0,00000	0,0161(3)	0,00000
C1	0,051(2)	0,055(2)	0,052(2)	-0,0029(17)	0,0155(16)	-0,0038(17)
C2	0,060(2)	0,048(2)	0,049(2)	-0,0015(17)	0,0218(18)	-0,0072(16)
C3	0,052(2)	0,052(2)	0,055(2)	-0,0044(18)	0,0103(17)	0,0078(17)
O3	0,096(2)	0,0614(17)	0,0691(18)	-0,0287(16)	0,0264(17)	-0,0077(14)
O1	0,088(2)	0,0568(17)	0,082(2)	0,0018(14)	0,0453(17)	-0,0065(14)
O2	0,0615(16)	0,0545(15)	0,0572(15)	-0,0016(12)	0,0292(13)	0,0005(11)
O4	0,0562(15)	0,0522(14)	0,0420(13)	-0,0045(11)	0,0116(11)	0,0021(10)
O5	0,0642(19)	0,091(2)	0,083(2)	0,0061(16)	-0,0097(16)	0,0018(17)
O6	0,0536(15)	0,0581(15)	0,0555(15)	-0,0019(13)	0,0101(12)	-0,0090(12)
N11	0,062(3)	0,049(3)	0,076(4)	0,00000	0,002(3)	0,00000
C12	0,058(2)	0,074(3)	0,058(2)	-0,011(2)	0,0060(19)	0,010(2)
C13	0,050(2)	0,077(3)	0,045(2)	0,0060(19)	0,0044(15)	-0,0097(18)
C14	0,051(3)	0,057(3)	0,050(3)	0,00000	-0,005(2)	0,00000
N15	0,079(4)	0,055(3)	0,074(3)	0,00000	-0,019(3)	0,00000
C16	0,135(5)	0,072(3)	0,112(4)	0,021(3)	-0,021(4)	-0,036(3)
C21	0,103(4)	0,068(3)	0,066(3)	-0,003(2)	0,033(3)	0,014(2)
C22	0,087(3)	0,052(2)	0,059(2)	0,006(2)	0,013(2)	0,0016(18)
N23	0,065(2)	0,0517(18)	0,0482(17)	0,0005(15)	0,0159(14)	0,0057(13)
C24	0,0417(17)	0,051(2)	0,0366(16)	0,0013(15)	0,0007(13)	0,0031(14)
C25	0,056(2)	0,060(2)	0,0360(17)	0,0019(17)	0,0119(15)	0,0009(15)
C26	0,068(2)	0,053(2)	0,0448(19)	0,0062(19)	0,0039(17)	-0,0073(17)
N27	0,0570(19)	0,0463(19)	0,0509(18)	-0,0028(15)	-0,0013(14)	0,0018(14)
C28	0,0423(18)	0,066(2)	0,0416(19)	-0,0081(17)	0,0043(14)	0,0088(16)
C29	0,049(2)	0,056(2)	0,0354(17)	0,0033(16)	0,0060(14)	-0,0009(15)
OW1	0,094(2)	0,0515(19)	0,100(3)	0,0071(17)	0,044(2)	0,0154(17)
OW2	0,091(3)	0,0495(19)	0,093(3)	0,0013(19)	0,021(2)	0,0007(17)

Annexes III : Autres données cristallographiques de $K_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2,5H_2O$ (3)

Tableau XXIX : Paramètres atomiques pour le composé **3**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å^2]
Ag01	1/4	0,53243(6)	1/2	
Ag02	0,50492(4)	0,29800(4)	0,74768(4)	
Ag03	0,70660(7)	0,69069(5)	0,57974(5)	
Co04	0,68372(6)	0,49470(5)	0,71066(4)	
O005	0,6110(3)	0,5703(2)	0,6210(2)	
O007	0,4428(3)	0,5866(3)	0,5283(2)	
O008	0,8088(3)	0,5774(3)	0,7422(2)	
O009	0,7552(3)	0,4242(3)	0,6470(2)	
O00A	0,3827(3)	0,4153(3)	0,5808(3)	
O00B	0,6179(3)	0,5644(3)	0,7785(2)	
O00C	0,5503(3)	0,4204(3)	0,6764(2)	
O00D	0,7532(4)	0,4137(3)	0,7963(2)	
O00E	0,8580(4)	0,7052(3)	0,8138(3)	
O00F	0,6522(4)	0,6919(3)	0,8523(3)	
O00G	0,8691(4)	0,2932(3)	0,8209(3)	
O00H	0,8684(4)	0,3030(3)	0,6582(3)	
C00I	0,5088(4)	0,5447(3)	0,5840(3)	
C00J	0,4743(4)	0,4528(3)	0,6146(3)	
C00K	0,7925(4)	0,6411(4)	0,7880(3)	
C00L	0,6789(5)	0,6337(4)	0,8098(3)	
C00M	0,8149(4)	0,3586(4)	0,6863(3)	
C00N	0,8158(4)	0,3523(4)	0,7764(3)	
O00O	0,5889(8)	0,8046(6)	0,4937(5)	
H00A	0,59602	0,80108	0,43918	0,1320
H00B	0,61043	0,86567	0,51492	0,1320
O00Q	0,8601(15)	0,5201(10)	0,9417(8)	
H00C	0.82437	0,46942	0,93383	0,2110
H00D	0,80815	0,56054	0,92780	0,2110
K1	0,3672(4)	0,7641(3)	0,4942(3)	

O1	0,4260(13)	0,9312(11)	0,5987(7)	
H1A	0,35549	0,99623	0,59228	0,2160
H1B	0,50202	0,98478	0,59207	0,2160

Tableau XXX : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **3**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag01	0,0253(3)	0,0798(5)	0,0405(3)	0,00000	0,0051(2)	0,00000
Ag02	0,0424(3)	0,0440(3)	0,0854(4)	0,00957(19)	0,0335(3)	0,0238(2)
Ag03	0,0764(6)	0,0418(4)	0,0625(5)	-0,0172(3)	0,0311(4)	-0,0050(3)
Co04	0,0259(4)	0,0305(4)	0,0319(4)	0,0028(2)	0,0090(3)	0,0045(3)
O005	0,0300(18)	0,0290(17)	0,0385(19)	0,0000(14)	0,0075(14)	0,0065(14)
O007	0,0300(18)	0,0356(19)	0,0372(19)	0,0067(15)	0,0078(14)	0,0047(15)
O008	0,0255(17)	0,046(2)	0,0382(19)	0,0015(15)	0,0116(14)	-0,0020(16)
O009	0,038(2)	0,037(2)	0,0338(18)	0,0042(16)	0,0121(15)	0,0042(15)
O00A	0,032(2)	0,043(2)	0,050(2)	-0,0074(16)	0,0133(17)	-0,0026(18)
O00B	0,0302(19)	0,040(2)	0,046(2)	0,0027(16)	0,0177(16)	0,0027(17)
O00C	0,035(2)	0,0307(18)	0,044(2)	-0,0010(15)	0,0124(16)	0,0093(16)
O00D	0,045(2)	0,046(2)	0,0333(19)	0,0086(18)	0,0135(16)	0,0070(17)
O00E	0,043(2)	0,053(3)	0,049(2)	-0,0078(19)	0,0171(19)	-0,008(2)
O00F	0,051(3)	0,051(3)	0,052(2)	0,003(2)	0,027(2)	-0,009(2)
O00G	0,041(2)	0,051(3)	0,057(3)	0,0120(19)	0,013(2)	0,021(2)
O00H	0,059(3)	0,049(3)	0,063(3)	0,018(2)	0,034(2)	0,011(2)
C00I	0,026(2)	0,027(2)	0,032(2)	0,0034(17)	0,0116(18)	-0,0024(18)
C00J	0,026(2)	0,030(2)	0,040(3)	-0,0003(18)	0,015(2)	0,001(2)
C00K	0,029(2)	0,040(3)	0,030(2)	-0,002(2)	0,0090(19)	0,001(2)
C00L	0,033(3)	0,040(3)	0,035(3)	0,005(2)	0,014(2)	0,004(2)
C00M	0,031(2)	0,034(3)	0,043(3)	0,000(2)	0,018(2)	0,004(2)
C00N	0,025(2)	0,038(3)	0,040(3)	0,002(2)	0,009(2)	0,010(2)
O00O	0,134(7)	0,139(7)	0,078(5)	-0,010(5)	0,064(5)	-0,018(5)
O00Q	0,215(15)	0,099(8)	0,070(6)	0,001(9)	-0,019(8)	0,007(6)
K1	0,114(3)	0,081(2)	0,129(3)	0,008(2)	0,048(2)	0,028(2)
O1	0,180(13)	0,163(12)	0,111(9)	0,107(11)	0,077(9)	0,016(8)

Annexes IV : Autres données cristallographiques de $H_{0,7}Ag_{2,3}[Co^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ (4)

Tableau XXXI : Paramètres atomiques du composé **4**.

Atom	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**U [Å^2]**
Ag01	3/4	0,46758(6)	1/2	
Ag02	0,49508(5)	0,70200(4)	0,25232(4)	
Ag03	0,29332(8)	0,30938(5)	0,42022(5)	
Co04	0,31623(6)	0,50529(5)	0,28935(4)	
O005	0,3889(3)	0,4300(3)	0,3789(2)	
O006	0,5573(3)	0,4135(3)	0,4718(2)	
O007	0,6342(4)	0,2369(3)	0,5070(3)	
H00G	0.67332	0.18898	0.50621	0,0660
H00H	0,57706	0,23233	0,46499	0,0660
O008	0,1913(3)	0,4226(3)	0,2580(3)	
O009	0,2448(4)	0,5759(3)	0,3530(2)	
O00A	0,6171(4)	0,5845(3)	0,4193(3)	
O00B	0,3821(4)	0,4354(3)	0,2214(3)	
O00C	0,4497(4)	0,5799(3)	0,3237(3)	
O00D	0,2468(4)	0,5865(3)	0,2039(3)	
O00E	0,3477(4)	0,3078(3)	0,1477(3)	
O00F	0,1413(4)	0,2949(3)	0,1863(3)	
O00G	0,1308(4)	0,7064(3)	0,1791(3)	
O00H	0,1313(5)	0,6966(3)	0,3418(3)	
C00I	0,4909(4)	0,4555(3)	0,4158(3)	
C00J	0,5258(5)	0,5474(4)	0,3851(3)	
C00K	0,2077(5)	0,3591(4)	0,2122(3)	
C00L	0,3208(5)	0,3662(4)	0,1904(3)	
C00M	0,1849(5)	0,6412(4)	0,3137(4)	
C00N	0,1842(5)	0,6476(4)	0,2237(4)	
O00O	0,4104(9)	0,1939(7)	0,5055(5)	
H00A	0,38724	0,18343	0,54850	0,1670
H00B	0,48083	0,21370	0,52654	0,1670
O00P	0,406(2)	0,5850(17)	0,0952(14)	0,053(5)

H00C	0,44107	0,57618	0,14502	0,0790
H00D	0,38358	0,53213	0,07690	0,0790
O00Q	0,165(2)	0,4776(18)	0,0536(14)	0,057(6)
H00E	0,15249	0,43424	0,08307	0,0850
H00F	0,16367	0,52574	0,08111	0,0850
O1	0,4489(19)	0,5511(15)	0,1031(13)	0,049(5)
O00R	0,1190(19)	0,4821(15)	0,0607(12)	0,044(4)

Tableau XXXII : Paramètres de déplacement anisotrope en $\mathbf{Å^2}$ du composé **4**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag01	0,0252(3)	0,0803(6)	0,0407(4)	0,00000	0,0053(3)	0,00000
Ag02	0,0425(3)	0,0441(3)	0,0855(4)	0,0096(2)	0,0335(3)	0,0237(3)
Ag03	0,0761(6)	0,0415(4)	0,0621(5)	-0,0171(3)	0,0309(4)	-0,0049(3)
Co04	0,0260(4)	0,0307(4)	0,0322(4)	0,0029(3)	0,0091(3)	0,0044(3)
O005	0,031(2)	0,0289(18)	0,039(2)	0,0004(15)	0,0078(16)	0,0072(16)
O006	0,031(2)	0,037(2)	0,037(2)	0,0074(16)	0,0080(16)	0,0044(16)
O007	0,050(3)	0,030(2)	0,058(3)	0,0087(18)	0,026(2)	0,0178(19)
O008	0,0242(18)	0,046(2)	0,039(2)	0,0011(16)	0,0114(15)	-0,0016(18)
O009	0,038(2)	0,038(2)	0,035(2)	0,0046(17)	0,0118(16)	0,0043(16)
O00A	0,032(2)	0,042(2)	0,051(3)	-0,0084(18)	0,0141(18)	-0,0024(19)
O00B	0,032(2)	0,040(2)	0,047(2)	0,0030(17)	0,0186(17)	0,0016(18)
O00C	0,037(2)	0,030(2)	0,044(2)	-0,0010(16)	0,0124(17)	0,0089(17)
O00D	0,045(2)	0,046(2)	0,033(2)	0,0091(19)	0,0129(17)	0,0075(18)
O00E	0,051(3)	0,050(3)	0,052(3)	0,002(2)	0,027(2)	-0,008(2)
O00F	0,042(3)	0.054(3)	0,051(3)	-0,008(2)	0,018(2)	-0,008(2)
O00G	0,042(3)	0,053(3)	0,057(3)	0,014(2)	0,014(2)	0,022(2)
O00H	0,060(3)	0,048(3)	0,064(3)	0,018(2)	0,035(3)	0,011(2)
C00I	0,026(2)	0,025(2)	0,034(2)	0,0029(18)	0,0114(19)	-0,0020(19)
C00J	0,027(3)	0,030(3)	0,039(3)	0,000(2)	0,015(2)	0,002(2)
C00K	0,031(3)	0,039(3)	0,030(2)	-0,002(2)	0,009(2)	0,000(2)
C00L	0,032(3)	0,040(3)	0,035(3)	0,004(2)	0,013(2)	0,004(2)
C00M	0,031(3)	0,033(3)	0,043(3)	0,000(2)	0,018(2)	0,003(2)
C00N	0,026(3)	0,038(3)	0,039(3)	0,002(2)	0,008(2)	0,011(2)
O00O	0,128(8)	0,146(8)	0,080(5)	-0,016(6)	0,063(5)	-0,019(5)

PUBLICATION ISSUE DE LA THÈSE

Journal of Molecular Structure 1266 (2022) 133528

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstr

Two high-spin cobalt(III) complex anions with pyridinium-based cations: synthesis, structural elucidation and magnetic properties

Ledoux S. Pouamo[a], Carole F.N. Nguemdzi[b], Mohammad Azam[c], Diana Luong[d], Kate A. Gibson[d], Wangxiang Li[d], Elena B. Haddon[d], Boniface P.T. Fokwa[d,*], Justin Nenwa[a,*]

[a] Inorganic Chemistry Department, University of Yaounde 1, PO Box 812, Yaounde, Cameroon
[b] Department of Chemistry, University of Bamenda, PO Box 39, Bambili, Cameroon
[c] Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia
[d] Chemistry Department, University of California Riverside, 501 Big Springs Rd, Riverside, CA 92521, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 May 2022
Revised 10 June 2022
Accepted 14 June 2022
Available online 21 June 2022

Keywords:
Hybrid salts
Oxalate(2−) anion
High-spin cobalt(III)
Pyridinium cations
Magnetism

ABSTRACT

Two novel hybrid salts containing high spin tris(oxalato)cobaltate(III) complexes and pyridinium derivative isomer cations, *viz.* $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ ($C_7H_{11}N_2^+$ = 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cation, n = 0 for salt **1**; $C_7H_{11}N_2^+$ = 4-dimethylaminopyridinium, n = 4 for salt **2**) were successfully isolated from aqueous solution. They were characterized using various physicochemical techniques, such as C, H, N microanalyses, thermogravimetric studies, FT-IR, UV-Vis, EDX, PXRD, single-crystal X-ray crystallography, and SQUID magnetometry. The size of the pyridinium derivative isomer cations has a major impact on the crystal structures. Salt **1** has a 3-D supramolecular framework formed by O–H···O hydrogen bonds between the high-spin $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ complex anion and the sterically encumbering 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations. The 3-D supramolecular framework of salt **2** is comprised of $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ complex anion, small size 4-dimethylaminopyridinium cations and uncoordinated water molecules *via* N–H···O and O–H···O hydrogen bonds. Structural cohesion is reinforced by $\pi-\pi$ stacking interactions between the pyridine rings in both salts. Temperature-dependence magnetic moment (μ) collected under zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions revealed robust antiferromagnetic ordering below T_N = 25 K. The negative Weiss constant, θ = −55 K, confirmed the presence of antiferromagnetic interactions between Co(III) ions at low temperatures in **1** and the estimated effective magnetic moment of 4.5 μ_B supports the presence of the rare Oh high-spin Co(III) in this hybrid salt.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic-inorganic hybrid salts (OIHS) are fascinating crystalline materials comprised of organic cations and their inorganic counterparts. In contrast to classical salts formed by rigid entities put together solely by electrostatic interactions, modern supramolecular systems with novel solid-state architectures are largely made up of non-covalent intermolecular interactions [1,2]. These secondary interactions include hydrogen bonding, $\pi-\pi$ and van der Waals forces and occupy a prominent position in the cohesion of the structures [3–8]. During the last decades, OIHSs have emerged as a new class of exciting functional materials that combine the versatility of both the organic and the inorganic components and have been widely applied to various fields, such as non-linear optics [9,10], metallic conductivity [11,12], catalysis [13] and magnetism [14–16].

Paramagnetic compounds have been investigated for a long time mainly because of their exceptional magnetic properties [17,18]. Depending on the strength of the ligand, octahedral Co(III) complexes may exist as diamagnetic (low-spin), $t_{2g}^6e_g^0$ and/or paramagnetic (high-spin), $t_{2g}^4e_g^2$ configuration. Until now, despite its appealing magnetic properties, very little is known concerning paramagnetic octahedral Co(III) complexes, in contrast to a huge number of diamagnetic Co(III) complexes with various organic ligands [19–23].

The present work stems from our interest to design and study the magnetic properties of high-spin metal(III) complexes of carboxylate(2-) ligands like oxalate(2-) anion, $C_2O_4^{2-}$. Recently, we have been concerned with the synthesis and properties of some OIHSs with general formula $(Org\text{-}H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ ($Org\text{-}H^+$ = protonated organic molecule, M = Cr(III), Fe(III)) [24–26]. Such salts may be used as appropriate precursors for the development of multifunctional systems in which small in-

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

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133528
0022-2860/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Crystal data and structure refinement results for **1** and **2**.

Compound	**1**	**2**
Empirical formula	$C_{27}H_{33}CoN_6O_{12}$	$C_{27}H_{41}CoN_6O_{16}$
Formula weight	692.52	764.59
T (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	*P*-1 (no. 2)	*C*2/*c* (no. 15)
Unit Cell parameters		
a (Å)	11.227(2)	18.827(2) Å
b (Å)	11.368(2)	16.6476(16)
c (Å)	12.722(2)	11.0305(11)
α (°)	84.13(2)	90
β (°)	84.13(2)	98.63(1)
γ (°)	82.74(2)	90
V (Å^3)	1602.2(4)	3418.1(6)
Z	2	4
μ (mm^{-1})	1.435	1.486
F(0 0 0)	720	1532
Crystal size (mm)	0.336 × 0.247 × 0.128	1.895 × 0.52 × 0.45
θ range for data collection (°)	2.796 – 28.340	3.079 – 33.549
Index ranges	$-14 < h < 14$, $-13 < k < 15$, $-16 < l < 16$	$-27 < h < 28$, $-17 < k < 25$, $-9 < l < 16$
Total reflections (R_{int})	10681 (0.0736)	9659 (0.044)
Unique reflections	7883	5896
Refinement method	full-matrix least squares on F^2	full-matrix least squares on F^2
Data/restraints/parameters	7883/ 8/ 447	5896/0/ 250
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	0.958	1.056
R factor [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0841$, $wR_2 = 0.1818$	$R_1 = 0.0792$, $wR_2 = 0.1430$
R factor (all data)	$R_1 = 0.1860$, $wR_2 = 0.2406$	$R_1 = 0.1840$, $wR_2 = 0.1904$
Max and min residual electron density (*e*/Å^3)	0.479 and -0.402	0.680 and -556

organic species like hydronium (H_3O^+) ions may replace sterically encumbering organic cations. Materials of this type, no doubt, could be well-adapted model in the exploration of the concept of one-dimensional proton conducting solid (1D-PCS) [27–30]. In continuation of the research work on tris(oxalato)metalate(III) hybrid salts, we herein report two novel systems containing the high-spin tris(oxalato)cobaltate(III) complexes and the pyridinium derivative isomer cations, *viz.* $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$ ($C_7H_{11}N_2^+$ = 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cation, n = 0 for salt **1**; $C_7H_{11}N_2^+$ = 4-dimethylaminopyridinium, n = 4 for salt **2**). These rare paramagnetic Co(III) salts have been spectroscopically characterized and structurally confirmed by single crystal X-ray diffraction. Their thermal behavior and magnetic properties have also been investigated.

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

All reagents were used as received unless otherwise stated. The paramagnetic precursor salt $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, green color, was prepared as described in the literature [31]. A Perkin-Elmer 240C analyzer and Philips XL 30 FEG scanning electron microscope fitted with an EDAX SiLi detector were used for C, H, N and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), respectively. Alpha-P Bruker FT–IR spectrometer was used to record the FT-IR spectra as a KBr pellet at 4000–400 cm^{-1}, whereas UV/Vis HACH/Series DR 3900 spectrophotometer was utilized to conduct UV/Vis studies. An LINSEIS STA PT-1000 thermal analyzer was used to conduct simultaneous TG/DSC measurements in air at temperature 10°C per minute. A Bruker D8 Advance powder diffractometer equipped with a 40 kV, 40 mA Cu $K\alpha$ radiation (λ = 1.5418 Å) was used to record powder X-ray diffraction patterns. The sample was finely pulverized and put into an aluminum tray with the parameters: angular range: 5–80°; step: 0.02; integration time: 0.5 s. In cases where single-crystal structures were available, these spectra were compared to those derived from them. In a cryogen-free version of the EverCool-II physical property measurement system (QDI, USA) samples were measured using vibrating magnetometers. To avoid anisotropic orientation, approximately 30 mg tightly packed and sealed powered polycrystalline samples of **1** and **2** were magnetized *versus* temperature at 100 Oe down to 4 K. Pascal's constants were used for the diamagnetic corrections of all constituent atoms and the contributions from the sample holders [32].

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

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

$K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (990 mg, 2 mmol), oxalic acid $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ (400 mg, 3.2 mmol) and 2-amino-4,6-dimethylpyridine (730 mg, 6 mmol) were added in deionized water (50 mL). Afterward, the resulting mixture was agitated for one hour at 40°C under ambient conditions before cooling at r.t. and filtering. The green filtrate was kept at r.t. under the hood. Dark-green prismatic crystals appropriate for X-ray diffraction were obtained after three weeks. Yield: 872 mg (1.26 mmol, 63%). Anal. Calcd. For $C_{27}H_{33}CoN_6O_{12}$ (**1**) (%): C, 46.83; H, 4.80; N, 12.14. Found (%): C, 46.87; H, 4.69; N, 12.05. IR data (cm^{-1}): 3323 (w), 3160 (w), 1635 (s), 1607 (s), 1390 (s), 442 (s) (Fig. S1). UV-Vis (H_2O, nm): 425; 604 (Fig. S3).

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

Following the above procedure as mentioned for salt **1**, salt **2** was prepared by substituting 4-dimethylaminopyridine (730 mg, 6 mmol) for 2-amino-4,6-dimethylpyridine. After three weeks, dark-green prism shaped crystals appropriate for X-ray diffraction were extracted. Yield: 994 mg (1.30 mmol, 65%). Anal. Calcd. for $C_{27}H_{41}CoN_6O_{16}$ (%): C, 42.41; H, 5.40; N, 10.99. Found (%): C, 42.39; H, 5.34; N, 11.04. IR data (cm^{-1}): 3550 (w), 3378 (w), 3067 (w),

1st step: Protonation of imine groups of the pyridine derivatives (Py)

$$2\,Py + H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} (Py\text{-}H)_2C_2O_4$$

2nd step: Exchange of K^+ with $(Py\text{-}H)^+$

$$3(Py\text{-}H)_2C_2O_4 + 2K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \xrightarrow{H_2O} 2(Py\text{-}H)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O + 3K_2C_2O_4$$

Scheme 1. Two-step formation of salts **1** and **2**

1644 (s), 1603 (s), 1377 (s), 440 (s) (Fig. S2). UV-Vis (H_2O solution, nm): 425; 604 (Fig. S4).

2.3. X-ray crystallographic data collection and refinement

Bruker APEX II CCD diffractometer equipped with Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å) was operated to find the single-crystal intensity data for 1 and 2. A semi-empirical procedure was used to correct the X-ray intensities for absorption [33]. The SHELX-2014 package was used to solve both structures directly and refine them using full-matrix least-square techniques on F^2 [34]. Anisotropic refinement was used for all non-hydrogen atoms. The remaining position of C–H atoms was determined using geometrical and riding models. The crystallographic data were processed with the Diamond [35] and PublCIF [36] programs. All of the crystallographic and refining details are listed in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of **1** and **2**

The target salts $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]$ (**1**) and $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**), both green color, were formed in a two-step process (Scheme 1). In the first step, the oxalic acid protonates the imine groups of pyridine derivatives (Py), yielding iminium cations $(Py\text{–}H)^+$, while in the second step, the potassium cations of the precursor salt $K_3[Co(C_2O_4)_3].3H_2O$ are exchanged with iminium cations. The EDX spectra (Fig. S5) and elemental analyses of both salts support the single-crystal X-ray findings. Salts **1** and **2** are air-sensitive, easily soluble in water and sparingly soluble in a mixture of water/ethanol. It is worth noting that salts from this family are also sensitive to the protonating acid used and to the reaction stoichiometry [37,38].

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

A single-crystal structure analysis reveals that the hybrid salts $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]$ (**1**) and $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**) crystallize in the triclinic *P*-1 space group and monoclinic *C2/c* space group, respectively. The crystal structure details of **1** and **2** are depicted in Fig. 1, with each cobalt atom in a six-coordinate environment.

The crystal structure of **1** (Fig. 1a) consists of one tris(oxalato)cobaltate(III) anion $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ and three 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations $(C_7H_{11}N_2)^+$ compensating the charge of the complex anion. Selected bond lengths and angles around the cobalt(III) ions are listed in Table 2. The central Co(III) ion forms a coordination sphere consisting of six O atoms from three chelating oxalate(2-) ligands in a distorted (2+2+2) octahedral arrangement. The salt $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]$ (**1**) is isostructural to its homologues $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ [25] and $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ [26]. The Co–O distances range from

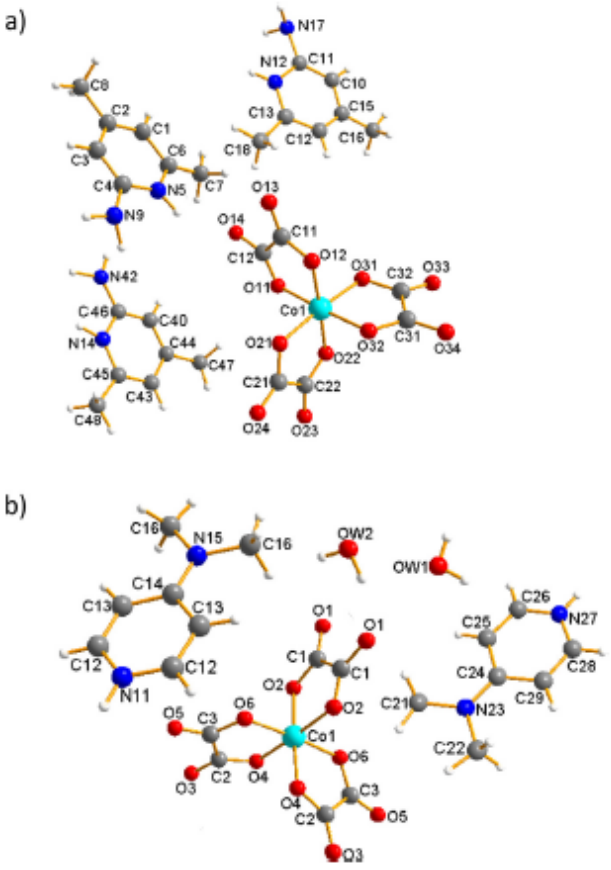


Fig. 1. Constitutive entities of **1** (a) and **2** (b) with the atom numbering scheme.

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

$(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]$ (**1**)			
Co1–O11	1.878(4)	O21–Co1–O22	85.95(17)
Co1–O12	1.876(4)	O12–Co1–O32	91.09(18)
Co1–O21	1.892(4)	O11–Co1–O32	176.81(18)
Co1–O22	1.895(4)	O21–Co1–O32	90.53(17)
Co1–O31	1.915(4)	O22–Co1–O32	90.48(17)
Co1–O32	1.906(4)	O12–Co1–O31	91.57(17)
O12–Co1–O11	86.56(18)	O11–Co1–O31	91.55(18)
O12–Co1–O21	92.42(17)	O21–Co1–O31	174.98(17)
O11–Co1–O21	91.73(18)	O22–Co1–O31	90.14(16)
O12–Co1–O22	177.75(17)	O32–Co1–O31	86.35(18)
O11–Co1–O22	91.93(17)		
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**)			
Co1–O4	1.883(2)	O6^i–Co1–O6	176.3 (2)
Co1–O4^i	1.883(2)	O4–Co1–O2^i	177.2(2)
Co1–O6^i	1.889(2)	O4^i–Co1–O2^i	91.8(1)
Co1–O6	1.889(2)	O6^i–Co1–O2^i	91.3(2)
Co1–O2^i	1.899(2)	O6–Co1–O2^i	91.4(2)
Co1–O2	1.899(2)	O4–Co1–O2	91.8(1)
O4–Co1–O4^i	90.1(2)	O4^i–Co1–O2	177.2(2)
O4–Co1–O6^i	86.73(1)	O6^i–Co1–O2	91.4(2)
O4^i–Co1–O6^i	90.6(1)	O6–Co1–O2	91.2(2)
O4–Co1–O6	90.6(1)	O2^i–Co1–O2	86.3(2)
O4^i–Co1–O6	86.7(1)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i) -x, y, 0.5-z; (ii) 1-x, y, 0.5-z.

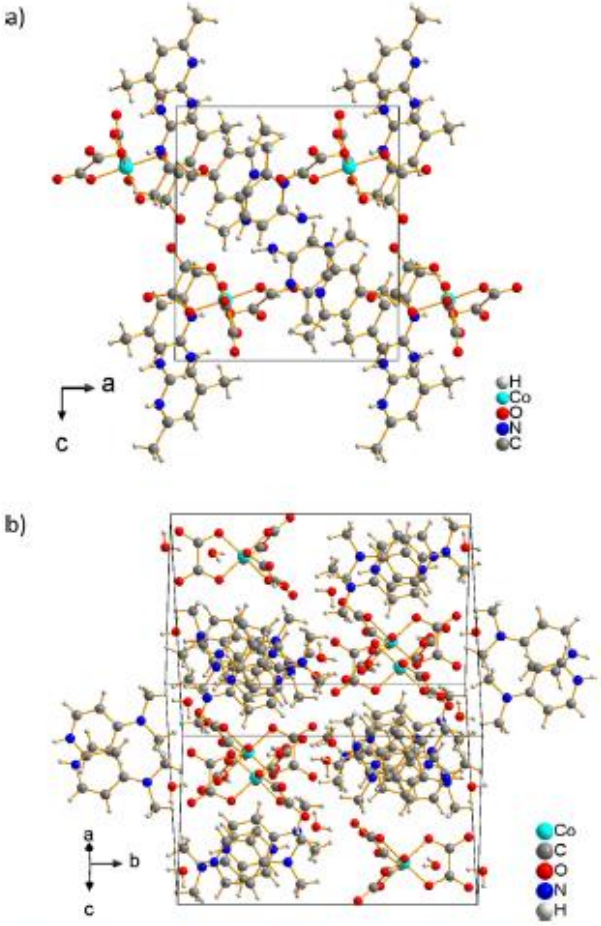


Fig. 2. Packing diagrams of **1** (a) and **2** (b) illustrating columns of cations and anions.

1.876(4) [Co1–O12] to 1.915(4) Å [Co1–O31], and the O–Co–O angles from 85.95(17) [O21–Co1–O22] to 177.75(17)° [O12–Co1–O22]. These geometric parameters are comparable to those found in homologous compounds containing $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ anionic units [25,26]. The $(C_7H_{11}N_2)^+$ cation has the same geometric parameters as similar salts that involve the same cationic entity [25,26]. The packing diagram of **1** is shown in Fig. 2a, with columns of cations and anions. Extended H-bonds connecting ionic entities in **1** are highlighted in Fig. 3a. In the crystal, the protonated nitrogen atoms N05 and N042 are involved in moderate intermolecular hydrogen bonding interactions with the oxygen atoms O13 and $O22^{iii}$, respectively, with N–O distances ranging from 2.814(7) [N05–H05···O13] to 2.973(7) Å [N042–H42A···$O22^{ii}$]. Hydrogen bond parameters for **1** and **2** are summarized in Table 3. In salt **1**, $\pi-\pi$ interactions between pyridine rings (centroid-to-centroid distances of 3.24 Å and 3.70 Å) contribute to the cohesion of the three-dimensional framework (Fig. 4a). The crystal structure of **2** is depicted in Fig. 1b. It is composed of a $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ complex anion, three 4-dimethylaminopyridinium cations $(C_7H_{11}N_2)^+$ and four crystallization water molecules. As in salt **1**, the central Co(III) ion in **2** forms a coordination sphere made of six O atoms from three chelating oxalate(2-) ligands in a distorted (2+2+2) octahedral arrangement. The salt $(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**) is isostructural to its homologues $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$

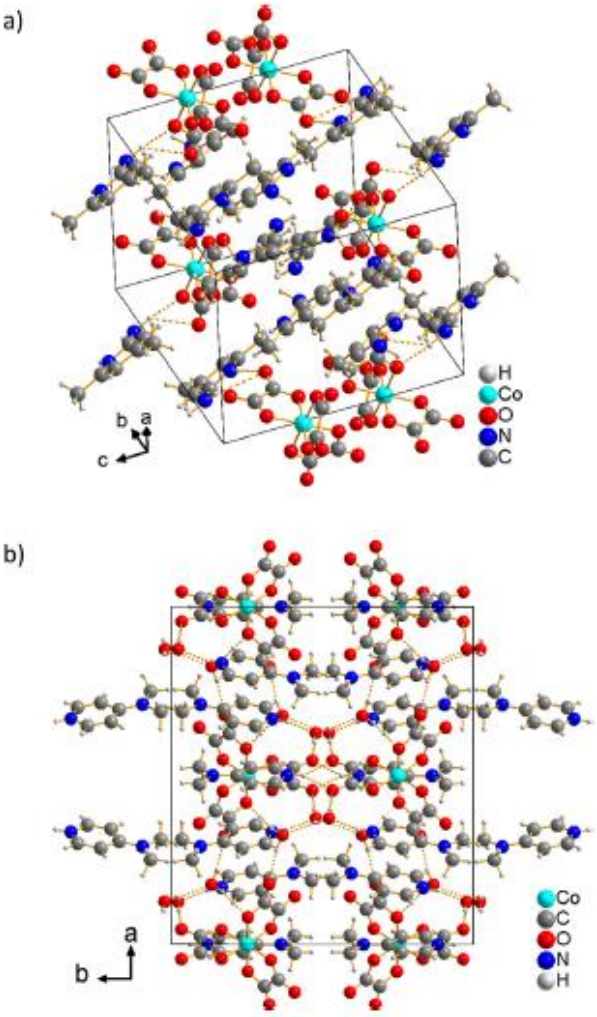


Fig. 3. H-bonds (dashed lines) connecting ionic entities in **1** (*a*) and ionic entities and water molecules in **2** (*b*).

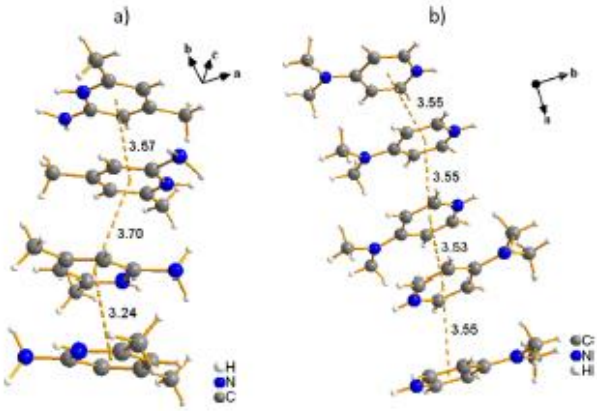


Fig. 4. $\pi-\pi$ stacking interactions in **1** (*a*) and **2** (*b*).

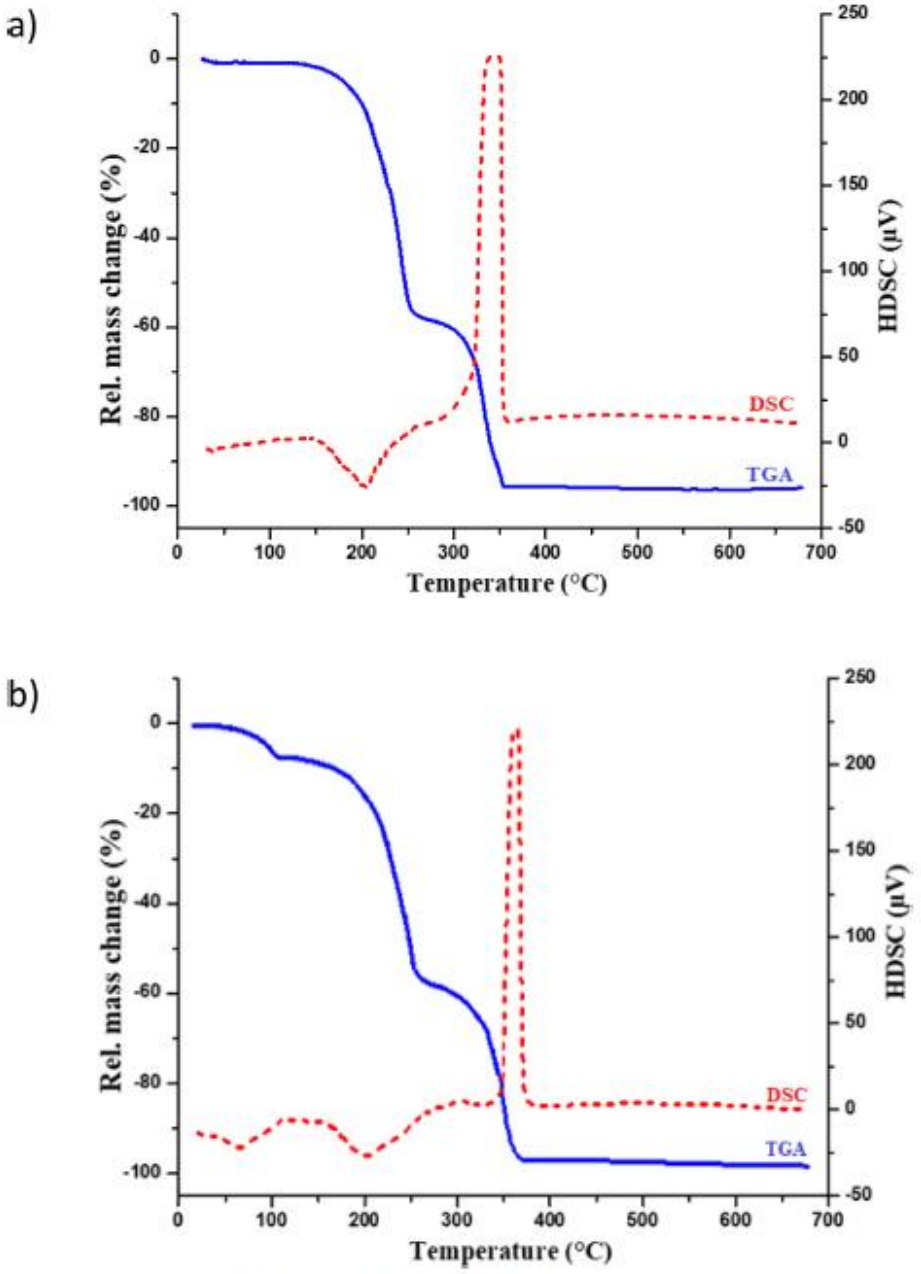


Fig. 5. TGA (blue) and DSC (red) diagrams of **1** (*a*) and **2** (*b*).

[24] and $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ [26]. The Co–O distances range from 1.883(2) [Co1–O4; Co1–O4^i] to 1.899(2) Å [Co1–O2; Co1–O2^i] and the O–Co–O angles from 86.3(2) [O2^i–Co1–O2] to 177.2(2)° [O4–Co1–O2^i]. These geometric parameters are consistent with those found in compounds containing the $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ anionic building block [39,40].

The bond distances and angles in the 4-dimethylaminopyridinium cation are similar to the values reported for salts containing the same cationic entity [24,26,41–46]. The substituted pyridinium cations in **1** and **2** are isomers with distinct sizes and shapes. The occurrence of uncoordinated water molecules in **2** is most likely due to the relatively small size of 4-dimethylaminopyridinium cation compared to the bulky 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cation [24,26]. Figure 2b shows the packing diagram with columns of cations and anions. Hydrogen bonds of the type N–H···O [2.704(4) to 2.882(5) Å] and O–H···O [2.746(5) to 2.919(5) Å] (Fig. 3b) stabilize the 3-D supramolecular framework by encircling $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ complex anions, 4-dimethylaminopyridinium $C_7H_{11}N_2^+$ cations, and lattice water molecules (Table 3). In **2**, $\pi-\pi$ interactions (centroid-to-centroid distances of 3.53 Å and 3.55 Å) reinforce the cohesion of the three-dimensional framework (Fig. 4b).

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

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]$ (**1**)				
N05–H05–O13	0.89(6)	2.00(6)	2.814(7)	151(5)
N05–H05–O14	0.89(6)	2.55(6)	3.237(7)	135(5)
N042–H42B–O33^{i}	1.09(2)	1.98(2)	3.013(8)	158(3)
N042–H42A–O22^{ii}	1.04(1)	2.03(1)	2.973(7)	150(3)
N042–H42A–O23^{ii}	1.04(1)	2.63(1)	3.413(8)	132(3)
$(C_7H_{11}N_2)_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot4H_2O$ (**2**)				
N27–H27–OW1	0.85(4)	1.89(4)	2.704(4)	158(4)
N11–H11–O1^{i}	0.92(6)	2.12(5)	2.882(5)	139(1)
N11–H11–O1^{ii}	0.92(6)	2.12(5)	2.882(5)	139(1)
OW1–HW11–OW2^{iii}	0.80(4)	1.95(4)	2.746(5)	175(4)
OW2–HW21–O5^{iv}	0.89(5)	1.94(5)	2.818(6)	170(5)
OW2–HW22–O6	0.76(5)	2.17(5)	2.919(5)	167(6)
OW1–HW12–O1^{v}	0.81(5)	1.99(6)	2.802(5)	175(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms (D, donor; A, acceptor):
(i) -x, 2-y, 1-z; (ii) x, y, -1+z for **1** ; (i) 0.5+x, 0.5+y, z; (ii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iii) 0.5-x, 0.5-y, 1-z; (iv) -0.5-x, 0.5-y, -z; (v) 0.5+x, 0.5+y, 1+z for **2**.

3.3. Powder X-ray diffraction (PXRD) and thermal analyses of *1* and *2*

Powder X-ray diffraction (PXRD) tests were carried out to determine the phase purity of the target products (Fig. S6). The experimental PXRD patterns are practically in good agreement with the simulated patterns, suggesting that the crystal structures accurately match the bulk crystal products. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to investigate the thermal behavior of powder samples **1** and **2** in an aerobic environment at a heating rate of 10°C·min^{-1} at the temperature range 25°C – 700°C (Fig. 5). The thermogram of **1** (Fig. 5a) demonstrates that there is no discernible change in weight as the temperature increases to approximately 150°C, which proves that solvate water is not present in **1**. When heated at 150–350°C, **1** exhibits a two-step loss of weight without any significant platform as the framework decomposes, producing a black residue of Co_3O_4 as the prominent component [47,48]. TGA curve for **2** (Fig. 5b) illustrates three regions of weight loss without any significant platforms between them. The first 9.5% weight loss begins as a result of an endothermic effect at the temperature range 75–110°C, which corresponds to the four lattice water molecules (calcd. 9.4%). As a result of framework decomposition, the second and third weight losses, corresponding to endothermic and exothermic peaks, occur at 100–350°C and yield Co_3O_4 as the final black residue [47,48].

3.4. Magnetic properties

The temperature dependent magnetic moment (μ) data of **1**, collected at 1000 Oe under zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions are shown in Fig. 6. The χ^{-1} (inverse magnetic susceptibility) *vs.* *T* curves are shown in the inset. It is clear from Fig. 6 that μ increases with decreasing temperature reaching a maximum at 25 K (Néel temperature) before decreasing, suggesting antiferromagnetic ordering that could be due to antiferromagnetic intermolecular coupling [49]. The FC $\chi^{-1} = f(T)$ plot could be fitted by the Curie–Weiss equation, $\chi^{-1} = T/C - \theta/C$, leading to Curie and Weiss constants of $C = 3.04$ emu·Oe^{-1}·K per formula unit and $\theta = -55$ K, respectively. The highly negative value of θ confirms the existence of dominant antiferromagnetic interactions between the cobalt(III) centers in **1** [21]. The effective magnetic moment per cobalt(III) is estimated at 300 K as ~ 4.5 μ_B, which is slightly lower than the spin-only value of ~ 4.9 μ_B calculated for the high spin cobalt(III) ion in Oh symmetry, thus confirming the presence of the rare high spin cobalt(III) ion in Oh symmetry in **1**.

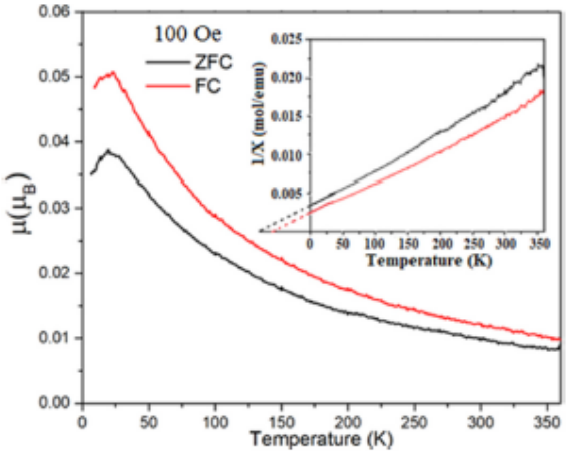


Fig. 6. Temperature dependence of the magnetic moment (μ) of **1** collected at 100 Oe under zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions. Inset shows the variation of inverse magnetic susceptibility for **1**.

4. Conclusion

In summary, two novel high-spin Co(III) hybrid salts have been synthesized and fully characterized. Thermal studies confirmed the absence of crystal water in **1**, due to the sterically encumbering 2-amino-4,6-dimethylpyridinium cations, and their presence in compound **2**, in line with the small size 4-dimethylaminopyridinium cations. Temperature-dependent magnetic moment (μ), collected under zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions, revealed robust antiferromagnetic ordering below 25 K. The obtained negative Weiss constant confirmed the presence of antiferromagnetic interactions between Co(III) ions at low temperatures in **1**. Given that the vast majority of octahedral Co(III) complexes are diamagnetic (low spin), the present finding contributes to enlarge the rare family of high-spin Co(III) hybrid salts. The design and preparation of many other homologous materials with respect to their solid-state magnetic characteristics are of great value and now stand as a priority on the agenda of our forthcoming research work.

Credit Author statement

Ledoux S. Pouamo: Experiments, writing original draft. **Carole F.N. Nguemdzi:** Experiments, investigation. **Mohammad Azam:** Draft revision and editing. **Diana Luong:** Instrumental characterization. **Kate A. Gibson:** Instrumental characterization. **Wangxiang Li:** Instrumental characterization. **Elena B. Haddon:** Instrumental characterization. **Boniface P.T. Fokwa:** Software, data curation, draft revision and editing. **Justin Nenwa:** Conceptualization, methodology, supervision, validation, reviewing and editing.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 2108938 and 2108940 contain supplementary crystallographic data for **1** and **2**. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif., or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. mmc1.pdf mmc2.pdf mmc3.cif mmc4.cif mmc5.docx

Declaration of competing interest

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

Acknowledgements

Prof. Boniface P.T. Fokwa gratefully acknowledges financial support by the National Science Foundation Career award no. DMR-1654780. The authors also acknowledge the financial support through Researchers Supporting Project number (RSP-2021/147), King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.133528.

References

[1] J.M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. 29 (1990) 1304.
[2] J.H. van Esch, Nature 466 (2010) 193.
[3] F.R. Gamble, F.J. DiSalvo, R.A. Klemm, T.H. Geballe, Science 168 (1970) 568.
[4] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 4843.
[5] L.S. Sapochak, F.E. Benincasa, R.S. Schofield, J.L. Baker, K.K.C. Riccio, D. Fogarty, H. Kohlmann, K.F. Ferris, P.E. Burrows, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 6119.
[6] R. Pohl, P.A. Jr, Org. Lett. 5 (2003) 2769.
[7] X.H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3509.
[8] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu, CrystEngComm 15 (2013) 3529.
[9] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vanek, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Nemec, CrystEngComm 13 (2011) 4131.
[10] M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, E. Canadell, Inorg. Chem. 39 (2000) 5394.
[11] E. Coronado, J. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, Nature 408 (2000) 447.
[12] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy, Science 267 (1995) 1473.
[13] 13 A. Zare, F. Moniared, S.S. Sajadikhah, Appl. Organomet. Chem. (2021) e6046.
[14] P.G. Lacroix, I. Malfant, S. Bénard, P. Yu, E. Rivière, K. Nakatani, Chem. Mater. 13 (2001) 441.
[15] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F.M. Romero, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 473.
[16] B. Zang, Y. Zhang, D. Zhu, Dalton Trans. 41 (2012) 8509.
[17] D. Gatteschi, R. Sessoli, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 268.
[18] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, Nature 365 (1993) 149.
[19] Y. Yamamoto, E. Toyota, Bull. Chem. Soc. Jpn 59 (1986) 617.
[20] W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, Inorg. Chem. 26 (1987) 3977.
[21] S. Nandi, K. Das, A. Datta, S. Roy, E. Garribba, T. Akitsu, C. Sinha, Inorg. Chim. Acta 462 (2017) 75.
[22] K. Das, A. Datta, A. Pevec, S.B. Mane, M. Rameez, E. Garribba, T. Akitsu, S. Tanka, J. Mol. Struct. 1151 (2018) 198.
[23] H.B. Lee, N. Ciolkowski, C. Winslow, J. Rittle, Inorg. Chem. 60 (2021) 11830.
[24] N.M. Ma Houga, F. Capet, J. Nenwa, G. Bebga, M. Foulon, Acta Crystallogr E71 (2015) 1408.
[25] C.M.N. Choubeu, B.N. Ndosiri, H. Vezin, C. Minaud, J.B. Orton, S.J. Coles, J. Nenwa, J. Coord. Chem. 74 (2021) 1209.
[26] C.F.N. Nguemdzi, F. Capet, J. Ngoune, G. Bebga, M. Foulon, J. Nenwa, J. Coord. Chem. 71 (2018) 1484.
[27] A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S.S. Turner, P. Day, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 292.
[28] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbianguè, G. Bebga, F. Majoumo-Mbé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, Inorg. Chim. Acta 362 (2009) 1.
[29] C.T. Eboga, G. Bebga, Y.A. Mbianguè, E.N. Nfor, P.L. Djonwouo, M.M. Bélombé, J. Nenwa, Open J. Inorg. Chem. 7 (2017) 75.
[30] A.N. Nana, D. Haynes, H. Vezin, C. Minaud, P. Shankhari, B.P.T. Fokwa, J. Nenwa, J. Mol. Struct. 1220 (2020) 128642.
[31 J.C. Bailar, E.M. Jones, Inorg. Synth. 1 (1939) 35.
[32] A. Earnshaw, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, London, 1968.
[33] G.M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2010.
[34] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr C71 (2015) 3.
[35] K. Brandenburg, Diamond, Crystal Impact, GbR, Bonn, Germany, 1999.
[36] S.P. Westrip, J. Appl. Crystallogr. 43 (2010) 920.
[37] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang, J. Solid State Chem. 237 (2016) 225.
[38] L. Wang, W. Wang, D. Guo, A. Zhang, Y. Song, Y. Zhang, K. Huang, CrystEngComm 16 (2014) 5437.
[39] J. Nenwa, G. Bebga, P.L. Djonwouo, B.P.T. Fokwa, Res. J. Chem. Environ. 16 (2012) 111.
[40] M.M. Bélombé, J. Nenwa, O.T. Tene, B.P.T. Fokwa, Glob. J. Inorg. Chem. 1 (2010) 34.
[41] J. Nenwa, M.M. Bélombé, J. Ngoune, B.P.T. Fokwa, Acta Crystallogr E66 (2010) m1410.
[42] A. Ghouili, N. Chaari, F. Zouari, X-ray Struct, Anal 26 (2010) x21.
[43] M. Benslimane, H. Merazig, J.C. Daran, O. Zeghouan, Acta Crystallogr. E68 (2012) m1321.
[44 M.B. Ben Nasr, F. Lefebvre, C.B. Ben Nasr, Am. J. Anal. Chem. 6 (2015) 446.
[45 E.D. Djomo, F. Capet, J. Nenwa, M.M. Bélombé, M. Foulon, Acta Crystallogr E71 (2015) 934.
[46] I.N. Kamga, B.N. Ndosiri, A.N. Nana, T. Roman, L.S. Pouamo, J. Nenwa, Polyhedron 205 (2021) 115291.
[47] W.W. Wendlandt, E.L. Simmons, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 2317.
[48] T.M. Muziol, G. Wrzeezcz, L. Chrzaszcz, Polyhedron 30 (2011) 169.
[49] A.A. Zolotukhin, A.A. Korshunova, M.P. Bubnov, A.S. Bogomyakov, E.V. Baranov, V.K. Cherkasov, Inorg. Chim. Acta 512 (2020) 119869.