

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 étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux complexes hétéroleptiques de Fer(III) à base du ligand oxalato(2-).

Thèse présentée et soutenue publiquement le 28 mai 2024 par :

NDE Colince

(Matricule 09T0380)

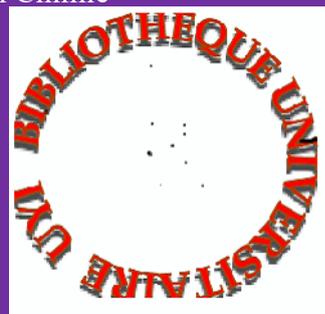
Master en Chimie Inorganique

en vue de l'obtention du diplôme de : **DOCTORAT/PhD** en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Devant le jury composé de :



Président :	DJOUFAC WOUMFO EMMANUEL, Pr ;	Université de Yaoundé I ;
Rapporteur :	NENWA Justin, Pr ;	Université de Yaoundé I ;
Membres	NJOYA Dayirou, Pr ;	Université de Yaoundé I ;
	NDI Julius NSAMI, MC ;	Université de Yaoundé I ;
	BIKELE MAMA Désiré, MC ;	Université de Douala.

Année 2024

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 étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux complexes hétéroleptiques de Fer(III) à base du ligand oxalato(2-).

Thèse présentée et soutenue publiquement le 28 mai 2024 par :

NDE Colince

(*Matricule 09T0380*)

Master en Chimie Inorganique

en vue de l'obtention du diplôme de : **DOCTORAT/PhD** en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Devant le jury composé de :

Président :	DJOUFAC WOUMFO EMMANUEL, Pr ;	Université de Yaoundé I ;
Rapporteur :	NENWA Justin, Pr ;	Université de Yaoundé I ;
Membres	NJOYA Dayirou, Pr ;	Université de Yaoundé I ;
	NDI Julius NSAMI, MC ;	Université de Yaoundé I ;
	BIKELE MAMA Désiré, MC ;	Université de Douala.

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 NDE Colince, Matricule 09T0380, soutenance autorisée par la correspondance N° 07847-2024/UWI/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 28 mai 2024 ont été réellement effectuées et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

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

03 JUL 2024
Yaoundé.....

Président du Jury

Pr. DJOUFAC WOU MFO E.

Examineurs

Pr. NJOYA Dayirou

Pr. NDI Julius NSAMI

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 Affairs
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 Sclarité 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	<i>Chef de Département</i>
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.	ATOUGHO 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	<i>Chef DAF / FS</i>
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	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
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	<i>Doyen FS / UDs</i>

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.	PECHANGO NSANGO 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.	FOUPOUPOUOGNIGNI 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	<i>DAARS/FS</i>
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	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UYY</i>
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département(a.i)</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	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
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 épouse FOTSING	Maître de Conférences	En poste

17.	JATSA BOUKENG Hermine épouse 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 épouse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFAK 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 NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste
40.	METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMO	Chargé de Cours	En poste
41.	NGOULATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
42.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
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	<i>Chef de Département</i>
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	<i>DAAC /UDla</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
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	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHOU 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	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
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	<i>Chef de Département</i>
15.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
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	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
20.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
21.	KOUOTOU DAOUA	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	<i>Vice-Doyen / DPSAA</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UIYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	TCHOUANKEU Jean-Claude	Professeur	<i>Doyen /FS/ UYI</i>

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	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
16.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
17.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
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.	OUAHOUE 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.	SIELINOUE 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)

1.	BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>
----	---------------	------------	----------------------------

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

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

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

5.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
6.	AMINOUE HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
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.	MONTHÉ DJIADEU Valéry 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	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
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	<i>Directeur CUTI</i>
22.	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (33)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département</i>
----	-----------------------	------------	----------------------------

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

10.	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther	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	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
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	<i>En stage</i>
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	<i>Chef de Département</i>
2.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	<i>VICE-DOYEN / DSSE</i>
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	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>

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.	NKOUÉ 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.	NGOUEMAM 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	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA 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	<i>Chef de Département</i>
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIMO Elie	Professeur	En poste
15.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FSUniv/Bda</i>
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	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
21.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
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 Conférences	En poste
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	<i>Directeur/ENS/Uyi</i>
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
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	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
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.	BITOM Dieudonné-Lucien	Professeur	<i>Doyen / FASA /Uds</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDAM NGOUPAYOU Jules-Remy	Professeur	En poste
5.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
9.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
10.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>

11.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
12.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
13.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
14.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDT (ai)</i>
15.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	<i>Chef de Div. /Uté Bertoua</i>
16.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
17.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
18.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
19.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	<i>CT/MINIMDT</i>
20.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
21.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	<i>CEA/MINRESI</i>
22.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
23.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste
24.	TCHAKOUNTE Jacqueline épouse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
25.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
26.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
27.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>

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	<i>Chef Serv./Uté Maroua</i>
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

*Je dédie très affectueusement ce travail à
ma Maman Matchidjio Pauline*

REMERCIEMENTS

Merci !

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la collaboration, le soutien de bon nombre de personnes ; je profite ainsi de cette occasion pour exprimer ma gratitude envers toutes ces personnes qui m'ont encadré et accompagné durant ces années de thèse.

J'exprime ma gratitude à l'endroit du Chef de Département de Chimie Inorganique, le Professeur NDI Julius Nsami pour l'encadrement général au sein du département.

Je tiens à remercier de manière particulière le Professeur Justin Nenwa qui m'a accueilli au sein de l'équipe de recherche "Chimie de Coordination" du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée (LCIA). Le sujet de recherche qu'il m'a proposé, sa rigueur, ses enseignements et ses conseils ont véritablement contribué à ma formation. J'exprime ma profonde gratitude pour l'encadreur et le père de famille qu'il est.

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.

Un merci chaleureux à l'endroit de tous les enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique, pour leurs enseignements et leurs encadrements reçus durant toutes mes années d'études au sein de l'Université de Yaoundé I.

Je tiens à remercier sincèrement nos collaborateurs étrangers, en particulier les Professeurs Boniface P. T. Fokwa de l'Université de Californie (Etats Unis), Mohammad Azamb de King Saud University (Arabie Saoudite), Frédéric Capet et Michel Foulon tous deux de l'Université de Lille (France) pour leur assistance dans les caractérisations structurales et physicochimiques des composés obtenus dans ce travail de thèse.

J'exprime également ma gratitude à l'endroit de nos collaborateurs locaux notamment 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 Professeur Antoine Elimbi qui a effectué les analyses thermogravimétriques des échantillons et le Professeur Elie Acayanka qui m'a facilité la tâche pour les mesures conductimétriques.

Mes sincères remerciements vont également à l'endroit de tous les enseignants de l'équipe de recherche de Chimie de Coordination notamment aux Professeurs Ndifon Peter, Agwara Moïse

Ondoh, Ndosiri Bridget, Paboudam Awawou, Nyamen Linda et au Docteur. Nchimi N. Katia pour leurs précieux conseils et encadrement.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de mes aînés du Laboratoire: Dr. Djonwouo P. Lionel, Dr. Signé Martin, Dr. Nguemdzi Carole, Dr. Nana N. Augustin, Dr. Choubeu Michael, Dr. Kamga Nono Idèle, M. Pouamo Silax Ledoux, Mme Njiki Line, M. Nguifo Ghislain pour leurs encouragements et leur franche collaboration.

Je remercie profondément tous les membres de ma famille qui ont su chacun à sa façon me soutenir et m'encourager pendant la réalisation de ce travail de thèse de Doctorat/PhD.

J'adresse un merci spécial à ma tendre épouse Dzeufouo Henriette et à mes trois charmants enfants, Mogou Nde Ruth Naël, Keubeng Nde David Maël et Tagni Nde Daniel Faël, pour leur soutien et leur accompagnement durant ces années de dur labeur.

A 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

	Pages
DÉDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iv
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	viii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
RÉSUMÉ	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
1.1. Généralités sur les matériaux hybrides	5
1.1.1. Sels hybrides organiques-inorganiques.....	6
1.1.2. Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques	7
1.1.3. Types d'interactions dans les sels hybrides organiques-inorganiques	8
1.1.4. Surface de Hirshfeld des sels hybrides	12
1.1.5. Intérêt et domaines d'application des sels hybrides organiques- Inorganiques	15
1.1.6. Sels hybrides oxalatométalates mono et polynucléaires	17
1.2. Généralités sur la guanidine	42
1.2.1. Propriétés acido-basiques de la guanidine.....	43
1.2.2. Applications de la guanidine et de ses dérivés	43
1.3. Généralités sur l'acide oxalique et le dianion oxalate	44
1.3.1. Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique	44
1.3.2. Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-).....	45
1.3.3. Quelques applications des composés d'oxalate	46
1.4. Magnétisme moléculaire	47
1.4.1. Généralités sur le magnétisme	47

1.4.2. Propriétés magnétiques des matériaux	48
1.4.3. Interactions magnétiques dans les sels hybrides organiques- inorganiques oxalatométalate(III)	52
1.4.4. Résonance paramagnétique électronique « RPE»	54
1.5. Activités antibactériennes des complexes oxalatométalate	58
1.6. Conclusion	60
 CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	61
 2.1. Réactifs et solvants de synthèse	61
2.2. Synthèse des matériaux	61
2.2.1. Synthèse du guanidinium tétraaquapentapotassium bis {tris(oxalato)- ferrate(III)}, $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)	61
2.2.2. Synthèse du bis(guanidinium) aquachloridobis(oxalato)ferrate(III), $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2)	63
2.3. Techniques expérimentales de caractérisation	63
2.3.1. Mesure du point de fusion.....	63
2.3.2. Mesure conductimétrique.....	64
2.3.3. Analyse micro-élémentaire.....	64
2.3.4. Spectroscopie Infrarouge.....	65
2.3.5. Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis).....	65
2.3.6. Thermogravimétrie.....	66
2.3.7. Mesures magnétiques	66
2.3.8. Mesure de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	67
2.3.9. Diffractométrie de rayons X sur monocristal et sur poudre	68
2.3.10. Analyse de la Surface de Hirshfeld	70
2.3.11. Évaluation de l'activité antibactérienne	71
 CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	74
 3.1. Identification du matériau $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)	74

3.1.1. Formation et description du matériau 1	74
3.1.2. Point de fusion du composé 1	74
3.1.3. Structure cristalline du composé 1	75
3.1.4. Résultat de la mesure conductimétrique du composé 1.....	84
3.1.5. Résultats de l'analyse micro-élémentaire du composé 1	85
3.1.6. Diffractogrammes de poudre et simulé du composé 1	85
3.1.7. Spectre infrarouge (IR) du composé 1	86
3.1.8. Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) 1	87
3.1.9. Thermogrammes d'ATG/DSC du composé 1	88
3.2. Identification du matériau $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2)	90
3.2.1. Formation et description du matériau 2	90
3.2.2. Point de fusion	90
3.2.3. Structure cristalline du composé 2	90
3.2.4. Résultat de la mesure conductimétrique composé 2	100
3.2.5. Résultats de l'analyse micro-élémentaire du composé 2.....	101
3.2.6 Diffractogrammes de poudre et simulé du composé 2.....	101
3.2.7. Spectre infrarouge (IR) du composé 2	102
3.2.8. Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) du composé 2	103
3.2.9. Thermogrammes d'ATG/DSC du composé 2	104
3.3. Comportement magnétique des composés 1 et 2	106
3.4. Résultats de la résonance paramagnétique électronique de 1 et 2	108
3.5. Les résultats de l'analyse de la surface de Hirshfeld et tracés des empreintes digitales des composés 1 et 2	109
3.6. Évaluation de l'activité antibactérienne des matériaux 1 et 2	114
3.7. Potentiels domaines d'application des composés $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (1) et $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (2) synthétisés	116
3.8. Conclusion	117
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	119

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	121
ANNEXES : AUTRES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES	134
Annexe I : Autres données cristallographiques du composé (1)	134
Annexe II : Autres données cristallographiques du composé (2)	138
Publications issues de la thèse (02)	141
Publication N°1	141
Publication N°2	148

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Org	: Composé organique
Org-H ⁺	: Cation organique
d _{norm}	: Distance normalisée
d _i	: Distance interne à la surface de Hirshfeld
d _e	: Distance externe à la surface de Hirshfeld
r ^{rdw}	: Rayon de van der Waals
CA	: <i>Candida Albicans 358B</i>
SA	: <i>Staphylococcus Aureus</i>
KP	: <i>Klebsiella Pneumoniae</i>
DZI	: Diamètre de la zone inhibitrice
CMI	: Concentration minimale inhibitrice
Ox	: Ligand oxalato(2-)
ATG	: Analyse thermogravimétrique
DSC	: <i>Differential scanning calorimetry</i>
RPE	: Résonance paramagnétique électronique
SQUID	: <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
DRXP	: Diffraction des rayons-X sur poudre
DRX	: Diffraction des rayons-X sur monocristal
IR	: Infrarouge
UV-Vis	: Ultraviolet-Visible
M	: Moment magnétique
X	: Susceptibilité magnétique
1/χ	: Inverse de la susceptibilité magnétique
FC	: <i>Field Cooled</i>
ZFC	: <i>Zero Field Cooled</i>
UICPA	: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	: Quelques exemples d'interactions hydrogènes	11
Tableau II	: Sels hybrides mononucléaires à base d'anions diaquabis(oxlato)métalate(III)	23
Tableau III	: Réactifs et solvants de synthèse	61
Tableau IV	: Résumé des données cristallographiques du composé 1	75
Tableau V	: Longueur des liaisons sélectionnées dans le composé 1	78
Tableau VI	: Angles de liaisons sélectionnés dans le composé 1	79
Tableau VII	: Résumé des données cristallographiques du composé 2	82
Tableau VIII	: Relation entre la conductance molaire Λ_m et le nombre d'ions en solution aqueuse	84
Tableau IX	: Conductivité de la solution aqueuse du composé 1	85
Tableau X	: Pourcentages massiques des éléments C, H et N dans le composé 1	85
Tableau XI	: Interprétation des différentes pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé 1	89
Tableau XII	: Résumé des données cristallographiques du composé 2	91
Tableau XIII	: Longueurs des liaisons sélectionnées dans le composé 2	93
Tableau XIV	: Angles des liaisons sélectionnés dans le composé 2	94
Tableau XV	: Paramètres des liaisons hydrogènes dans le composé 2	98
Tableau XVI	: Relation entre la conductance molaire Λ_m et le nombre d'ions en solution aqueuse	100
Tableau XVII	: Conductivité de la solution aqueuse du composé 2	101
Tableau XVIII	: Pourcentages massiques des éléments C, H, N et Cl dans le composé 2	101
Tableau XIX	: Interprétation des différentes pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé 2	105
Tableau XX	: Diamètres des zones d'inhibition à l'issus du <i>screening</i> (en fonction du DZI) des sels Précurseurs et des composés 1 et 2	115
Tableau XXI	: Paramètres Atomiques de $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)	134
Tableau XXII	: Paramètres de déplacement anisotrope du composé $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)	135

Tableau XXIII	: Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope (\AA^2) du composé 2	138
----------------------	--	-----

LISTE DES FIGURES

Figure 1	: Différentes configurations des interactions π - π	9
Figure 2	: Représentation schématique des différents types de liaison H	10
Figure 3	: Classifications des interactions selon leurs énergies	12
Figure 4	: Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$	13
Figure 5	: Représentation de quelques propriétés de la surface de Hirshfeld	14
Figure 6	: Surface de Hirshfeld et empreintes digitales 2D du complexe $[\text{Ni}(\text{L})]$	15
Figure 7	: Structure schématique des anions complexes $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, <i>trans</i> et <i>cis</i>	17
Figure 8	: Unité formulaire du sel $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	18
Figure 9	: Connections des entités anioniques $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ aux cations organiques correspondants par des ponts hydrogènes	19
Figure 10	: Unité formulaire de $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	20
Figure 11	: Connectivité des entités anioniques $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ aux cations organiques à travers des ponts hydrogènes	21
Figure 12	: Entités constitutives et les angles de liaisons de $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{t-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22
Figure 13	: Structure tridimensionnelle montrant les ponts hydrogènes du sel $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{t-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23
Figure 14	: Structure schématique de l'anion complexe $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	24
Figure 15	: Unité formulaire du composé $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	25
Figure 16	: Liaisons hydrogènes et interactions π - π dans $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	26
Figure 17	: Unité asymétrique du composé $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27
Figure 18	: Maille élémentaire du sel $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28
Figure 19	: Liaisons hydrogènes dans le sel $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29
Figure 20	: Structure cristalline du sel $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	30
Figure 21	: Structure topologique en 3D du composé $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	31
Figure 22	: Disposition des différentes couches dans le sel $(\text{DETA-H})_2[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$..	32
Figure 23	: Couche anionique du composé $(\text{DETA-H})_2[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ en nid d'abeille ..	33
Figure 24	: Unité asymétrique du sel $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	34
Figure 25	: Superposition des couches dans le composé (a) et polymérisation de la brique anionique	34

Figure 26	: Liaisons hydrogènes dans $(C_5H_8N_3)_2[Mn_2(C_2O_4)_3]$, liaison hydrogène entre l'anion et les cations organiques	35
Figure 27	: Une image de l'unité asymétrique des composés $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}-Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ et $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$	36
Figure 28	: Maille élémentaire de $(C_2)_4[Mn_2(H_2O)_3ClCr_2(ox)_6] \cdot Cl \cdot H_2O \cdot 2C_2H_6O$	38
Figure 29	: Vue d'un fragment de deux chaînes adjacentes de l'anion complexe du composé $(C_2)_4[Mn_2(H_2O)_3ClCr_2(ox)_6] \cdot Cl \cdot H_2O \cdot 2C_2H_6O$	38
Figure 30	: Interactions hydrogène entre deux chaînes dans l'anion complexe	39
Figure 31	: Structure de $(H_2-L_5)[KAl(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$: Unité asymétrique, polymérisation en 1D de l'anion, Liaisons hydrogènes le long de l'axe cristallographique c en 3D	40
Figure 32	: Unité asymétrique du sel $(H_2-L_5)[KCr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$, polymérisation de l'anion complexe et architecture supramoléculaire et interaction $CH \cdots H$ dans le sel	41
Figure 33	: Formule développée et modes de coordination de la guanidine	42
Figure 34	: Répartition des espèces ioniques de l'acide oxalique en fonction du pH à $25^\circ C$	45
Figure 35	: Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-)	46
Figure 36	: Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique	49
Figure 37	: Allure des courbes $\chi = f(T)$ et $\frac{1}{\chi} = f(T)$ des matériaux ferromagnétique.	49
Figure 38	: Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique	50
Figure 39	: Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans un matériau Antiferromagnétique	50
Figure 40	: Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique	49
Figure 41	: Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le ferrimagnétisme ...	51
Figure 42	: Courbes de susceptibilité magnétique χ et χ^{-1} en fonction de la température pour le composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$	52
Figure 43	: Courbes de susceptibilité magnétique $\chi_M T$ et χ_M^{-1} en fonction de la température pour le composé $(CH_6N_3)[t-Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	52

Figure 44	: Courbes de susceptibilité magnétique $\chi_M T$ et χ_M^{-1} en fonction de la température pour le composé $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ et $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$	53
Figure 45	: Schéma d'interaction entre le champ magnétique B_0 et le moment magnétique permanent μ	54
Figure 46	: Orientations possibles du moment dipolaire magnétique de spin électronique et illustration de l'effet Zeeman électronique	55
Figure 47	: Transitions Zeeman électronique et hyperfine, couplage entre un électron célibataire et un noyau de spin nucléaire $I = 1/2$	56
Figure 48	: Spectres RPE en bande X sur poudre des complexes $[Cu(oxpn)]$ et $[Ni(cyclam)(H_2O)_2]^{3+}$	56
Figure 49	: Configurations électroniques fondamentales pour les composés $[Cu(oxpn)]$	57
Figure 50	: Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal	69
Figure 51	: Aspect physique du composé 1	74
Figure 52	: Unité asymétrique du sel hybride $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (1) avec 50 % de probabilité pour le déplacement des ellipsoïdes	76
Figure 53	: Coordinences autour des cations K^+ dans le sel 1	77
Figure 54	: Maille élémentaire du $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ en mode <i>ball and stick</i> et en mode <i>space-filling</i>	80
Figure 55	: Structure tridimensionnelle <i>ball and stick</i> et <i>space-filling</i> , montrant l'encapsulation des cations guanidinium par l'anion complexe dans le sel 1 .	81
Figure 56	: Ponts hydrogène de types $O-H \cdots O$ et $N-H \cdots O$, dans $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (1)	83
Figure 57	: Spectres expérimental et simulé du composé 1	86
Figure 58	: Spectre IR du composé 1	86
Figure 59	: Spectre UV-Vis du composé 1	87
Figure 60	: Thermogrammes d'ATG/DSC du composé 1	88
Figure 61	: Aspect physique du matériau 2	90
Figure 62	: Entités constitutives du sel hybride $(CH_6N_3)_2[Fe^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)Cl]$ (2) avec 50 % de probabilité pour le déplacement des ellipsoïdes	92
Figure 63	: Maille élémentaire du $(CH_6N_3)_2[Fe^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)Cl]$ en mode <i>ball and stick</i> et en mode <i>space-filling</i> suivant l'axe cristallographique <i>a</i>	95

Figure 64	: Empilement du sel 2 le long de l'axe cristallographique <i>c</i>	96
Figure 65	: Interconnectivité des entités à travers les interactions supramoléculaires dans le sel 2	97
Figure 66	: Structure supramoléculaire 3-D du complexe $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2)	97
Figure 67	: Ponts hydrogène O–H···O (rouge), N–H···O (rouge), N–H···Cl (vert) dans $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2).	99
Figure 68	: Spectres expérimental et simulé du composé 2	102
Figure 69	: Spectre IR du composé 2	103
Figure 70	: Spectre UV-Vis du composé 2	104
Figure 71	: Thermogrammes d'ATG/DSC du composé 2	105
Figure 72	: Superposition des courbes χ_M et χ_M^{-1} en fonction de T des composés 1 et 2 ..	107
Figure 73	: Spectre RPE des composés 1 et 2 en fonction du champ magnétique	108
Figure 74	: Surface de Hirshfeld selon d_{norm} des composés 1 et 2	110
Figure 75	: Tracé des empreintes digitales et pourcentage des contributions des interactions intermoléculaires les plus marquées du composé 1	111
Figure 76	: Tracé des empreintes digitales et le pourcentage des contributions des interactions intermoléculaires les plus marquées du composé 2	111
Figure 77	: Contributions (%) à la zone de la surface de Hirshfeld pour les différents contacts intermoléculaires proches dans le composé 1	112
Figure 78	: Contributions (%) à la zone de la surface de Hirshfeld pour les différents contacts intermoléculaires proches dans le composé 2	112
Figure 79	: Vue graphique de la surface de Hirshfeld visualisant déformations dans le composé 1	113
Figure 80	: Vue graphique de la surface de Hirshfeld visualisant les déformations dans le composé 2	114
Figure 81	: Présentation des diamètres des zones inhibitrices des composés 1 et 2 sur les souches microbiennes	115

RÉSUMÉ

RÉSUMÉ

Dans le présent travail de thèse, deux nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques hétéroleptiques ont été synthétisés et caractérisés par diverses techniques d'analyse : il s'agit des composés $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (**1**) et $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**), où $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ représente le cation guanidinium. Le composé **1** cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace centro-symétrique $P2_1/c$. Le composé **2** cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace non centro-symétrique $Pbcn$.

Les composés **1** et **2** ont en commun le guanidinium comme contre-cation. Le composé **1** est constitué d'un cation guanidinium et d'un anion complexe hétéroheptanucléaire, $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$. Dans le solide, cet anion polymétallique forme un polymère tridimensionnel par le biais des ponts oxalato. La structure cristalline de **1** présente des cavités abritant les cations guanidinium. Quant au composé **2**, il est constitué de deux cations guanidinium et d'un anion complexe mononucléaire, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$. La cohésion du réseau cristallin dans ces composés est renforcée par les ponts hydrogènes de types $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (**1**) et de types $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (**2**). L'analyse de la surface de Hirshfeld révèle que les interactions hydrogènes de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ sont les plus abondantes avec une contribution de 36,4 % (**1**) et 49,7 % (**2**). Les thermogrammes d'ATG confirment l'absence des molécules d'eau de cristallisation dans ces composés. Les spectres IR confirment la présence du cation guanidinium dans les deux sels ainsi que celle des ligands oxalato(2-) et aqua dans **1** ; oxalato(2-), aqua et chlorido dans **2**. Les spectres UV-Vis ne montrent aucune absorption dans le domaine du Visible, ce qui est caractéristique des ions Fe^{3+} en géométrie octaédrique dans un champ ligandaire faible. Les spectres RPE des échantillons des composés **1** et **2** mesurés à température ambiante sont pratiquement similaires, l'anisotropie des paramètres g le long de deux principaux axes est conforme aux complexes de Fe^{3+} dans un environnement octaédrique. La concordance des pics d'intensité des diffractogrammes expérimentaux et simulés des composés **1** et **2** justifie la pureté desdits matériaux. Les deux composés exhibent tous un comportement antiferromagnétique aux basses températures ($T < 5 \text{ K}$). L'évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro* a révélé que les composés **1** et **2** sont actifs sur les souches de bactéries *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* 358B lorsque les diamètres des zones inhibitrices (DZI) sont situés entre 15 mm et 20 mm.

Mots-clés : Sels hybrides hétéroleptiques, Oxalatoferrate(III), Cation guanidinium, Analyse thermique, Comportement magnétique, Activité antimicrobienne.

ABSTRACT

ABSTRACT

Within the context of this thesis, two new heteroleptic organic-inorganic hybrid salts were synthesized and characterized by means of diverse experimental methods: These are $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (**1**) et $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**), $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ is guanidinium cation. Compound **1** crystallizes in a monoclinic system, space group centrosymmetric $P2_1/c$. Compound **2** crystallizes in an orthorhombic system, space group non-centrosymmetric $Pbcn$.

Compounds **1** and **2** share guanidinium as a counter cation. Compound **1** consists of one guanidinium cation and one heteroheptanuclear complex anion, $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$. In the solid, this polymetallic anion forms a three dimensional polymer through oxalato bridges. The crystalline structure of **1** shows the cavities housing guanidinium cations. As for **2**, it consists of two guanidinium cations and one mononuclear complex anion, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$. The cohesion of the crystalline network in these compounds is reinforced by hydrogen bonds $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ in **1** and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ in **2**. The Hirshfeld surface analysis reveals that the hydrogen bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ are most abundant with a contribution of 36.4 % (**1**) and 49.7 % (**2**). ATG thermograms confirm the absence of water of crystallization molecules in these compounds. The IR spectra confirm the presence of the guanidinium cation in both salts as well as that of oxalato(2-) ligands and aqua in **1**; oxalato(2-), aqua and chlorido in **2**. UV-Vis spectra show any visible-based absorption, which is characteristic of Fe^{3+} ions in octahedral geometry in a low field. The spectra of EPR samples of compounds **1** and **2** measured at room temperature are substantially similar, the anisotropy of the g parameters along the two main axes complies with the complexes of Fe^{3+} in an octahedral environment. The concordance of the different intensity peaks of the experimental and simulated spectra justifies the purity of the compounds **1** and **2**. The two compounds exhibit antiferromagnetic behavior at low temperatures. The evaluation of the in vitro antimicrobial activity revealed that compounds **1** and **2** are active on the strains of *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* 358B when the diameters of the inhibitory zones are located between 15 mm and 20 mm.

Keywords: *Heteroleptic hybrid salts, Oxalatoferrate(III), Guanidinium cation, Thermal analysis, Magnétic behavior, Antimicrobial activity.*

INTRODUCTION

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

Les nouvelles technologies et l'envie de concevoir de nouveaux appareils miniaturisés génèrent une énorme demande de nouveaux matériaux polyfonctionnels. La chimie des matériaux hybrides peut sans aucun doute apporter des réponses pertinentes à certains problèmes sociétaux associés aux domaines de l'énergie, de l'environnement, du biomédical et de la technologie [1-3]. Ces matériaux qui sont pour la plupart des composés de coordination tirent leur particularité dans le choix des molécules constitutives et les propriétés qu'ils regorgent. La nécessité d'induire de nouvelles propriétés dans des complexes métalliques a suscité un intérêt croissant pour les sels hybrides organiques-inorganiques.

Les sels hybrides organiques-inorganiques sont une nouvelle classe de composés multifonctionnels constitués d'entités cationiques organiques et d'entités anioniques inorganiques. Ils peuvent être mononucléaires ou polynucléaires [2, 3]. Dans lesdits composés, l'auto-assemblage des entités organiques et inorganiques est essentiellement assuré par les interactions faibles de types hydrogène, π - π et/ou van der Waals, ce qui leur confère une flexibilité et une diversité structurale remarquables [4-6]. Ces particularités les différencient d'ailleurs des sels classiques connus (KCl, NaCl), où les entités cationiques et anioniques sont plutôt rigides (dépourvues de toute flexibilité) et liées entre elles par des interactions électrostatiques. L'intégration des cations organiques et des anions inorganiques monométalliques ou polymétalliques dans les sels hybrides, donne lieu à une coexistence des propriétés diverses à l'instar des propriétés magnétiques, biologiques, catalytiques, optiques et/ou de conduction dans ces matériaux dits multifonctionnels [7-10].

L'histoire de la chimie des matériaux fins montre à suffisance l'intérêt que suscitent les sels hybrides organiques-inorganiques, du fait de leurs potentielles applications en magnétisme, catalyse, électronique et conduction métallique [11-15]. À cet égard, le choix des ligands est un aspect très important pour la synthèse de tels matériaux. Du fait de son système π (π) étendu, sa capacité à faire des ponts oxalate et à transmettre des interactions magnétiques fortes entre les centres métalliques paramagnétiques qu'il connecte, sa capacité à coexister avec d'autres ligands au sein d'un même système solide et son habilité à se combiner aisément avec les ions métalliques trivalents, le ligand oxalato(2-) ($C_2O_4^{2-}$), largement utilisé en chimie de coordination notamment dans la synthèse des sels hybrides, en est un prototype. La flexibilité de ce ligand offre des possibilités pour l'élaboration des composés polymétalliques mono, bi ou tridimensionnels [16, 17].

Ce ligand combiné au métal central constitue la partie inorganique. Cette partie inorganique joue un rôle important dans les propriétés électroniques, conductrices, biologiques et influe énormément sur l'aspect structural de ces matériaux hybrides. C'est ainsi que les édifices tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et diaquabis(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, constituent les briques de référence dans le présent travail de thèse. Ces anions complexes sont pour la plupart paramagnétiques avec une géométrie octaédrique autour du métal central, ce qui permet de construire des édifices polymétalliques à plusieurs dimensions en fonction du type de cations organiques associés [18]. La brique anionique $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ a l'habileté de fonctionner comme un ligand auxiliaire ; il joue un rôle important dans la synthèse d'autres familles de composés tels que les polymères de coordination moléculaires et non-moléculaires, les sels hybrides organiques-inorganiques polynucléaires [19-21]. L'anion complexe diaquabis(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ est très stable en milieu aqueux aux températures proches de l'ambiante. Ce comportement est à l'origine des particularités attractives des sels hybrides organiques-inorganiques à base des grilles anioniques, $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ [22, 23].

Avec le processus de développement durable, la société actuelle est de plus en plus confrontée à de nombreux défis sanitaires. Il est donc impératif de concevoir de nouveaux matériaux ayant des applications thérapeutiques. L'utilisation du (5-méthylbenzimidazole) tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate, $(C_8H_9N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [24], a révélé un autre aspect très important des composés de coordination et particulièrement les sels hybrides organiques-inorganiques. Ceux-ci constituent depuis quelques décennies un axe majeur de recherche en raison des propriétés exotiques qu'ils regorgent d'une part et d'autre part de leurs applications biologiques [24].

Dans la littérature, de nombreux sels hybrides oxalatométalates ont été décrits ; ceux à base des briques anioniques tris(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ et diaquabis(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ont été conçus respectivement dans les rapports ioniques (cation/anion) 3/1 et 1/1 [6, 25]. Dans ces familles d'anions, figurent en bonne place celles impliquant le métal Fe(III) de formules $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ et $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ qui ont été plus associés aux cations organiques dérivés de la pyridine. Bien que de nombreux sels hybrides organiques-inorganiques à base de ces briques anioniques existent dans la littérature, ceux impliquant le cation organique guanidinium comme contre-cation sont encore très peu explorés. Pourtant, ils ont la capacité de s'auto-assembler grâce aux liaisons hydrogènes étendues qu'ils renferment d'une part et d'autre part, peuvent conduire aux sels hybrides polynucléaires avec

des propriétés magnétiques, biologiques, catalytiques et luminescentes intéressantes [25-27]. De plus, ces matériaux se décomposent facilement sous l'effet de la chaleur conduisant aux oxydes métalliques qui ont un intérêt dans l'industrie des céramiques et dans les cellules photovoltaïques [26].

Nous nous sommes donc posés la question suivante, Est-il possible de synthétiser des sels hybrides organiques-inorganiques de guanidinium impliquant les briques anioniques $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$? A cette question de recherche, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle, Étant donné qu'en 2021, Kamga et *al* ont synthétisé le sel de guanidinium $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{t-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, il est fort probable que par des méthodes appropriées, l'on puisse obtenir les sels hybrides de guanidinium impliquant les briques $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Les travaux de la présente thèse visent la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques hétéroleptiques oxalatoferrate(III) impliquant le guanidinium, $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ comme cation organique. De manière spécifique, il sera question de synthétiser les sels hybrides de guanidinium et les caractériser par diverses techniques d'analyse, étudier leurs comportements thermique et magnétique et évaluer leurs propriétés biologiques.

Le déroulement du présent travail se fera autour de trois chapitres.

Le chapitre 1 de nature bibliographique débute par des généralités sur les matériaux hybrides et les sels hybrides organiques-inorganiques. Un aperçu sur la guanidine et les sels de guanidinium est présenté. Par la suite, la chimie de l'oxalate est développée. Quelques sels hybrides oxalatométalate(III) mono et polynucléaires sont décrits avec quelques-unes de leurs propriétés biologiques et leurs éléments de magnétisme. Ce chapitre 1 est clos par une conclusion résumant l'importance et le bien-fondé de la synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques d'oxalatométalate(III).

Le chapitre 2, consacré à la méthodologie expérimentale mise en œuvre pour obtenir les composés cibles, va décrire les différentes synthèses effectuées et présentera succinctement les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'identification des matériaux isolés tout en précisant les caractéristiques de l'appareillage utilisé dans chaque cas.

Le chapitre 3 est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus et en comparaison avec ceux de la littérature. Ce chapitre fait des précisions sur les synthèses effectuées et l'identification des complexes de Fer(III), ceci à partir

des analyses telles que : la mesure du point de fusion, les spectroscopies vibrationnelles, l'analyse thermogravimétrique, les études de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et sur la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons-X sur monocristaux, l'analyse de la surface de Hirshfeld ainsi que l'évaluation de l'activité antibactérienne des composés obtenus.

Ce travail s'achève par une conclusion générale qui rappelle l'objectif assigné, relève les résultats obtenus et d'éventuelles perspectives qui en découlent.

**CHAPITRE I :
REVUE DE LA LITTÉRATURE**

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord donner un aperçu sur les matériaux hybrides en général et sur les sels hybrides organiques-inorganiques en particulier. Ensuite seront développées tour à tour la chimie de la guanidine et ses dérivés, la chimie de l'acide oxalique et du dianion oxalate(2-). Quelques sels hybrides organiques-inorganiques oxalatométalate mononucléaires et polynucléaires seront décrits. Les propriétés magnétiques et les activités biologiques de cette famille de composés seront également développées. Ce chapitre va s'achever par une conclusion.

1.1. Généralités sur les matériaux hybrides

Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner deux matériaux possédant des propriétés différentes, voire complémentaires dans un seul nouveau matériau unissant ces propriétés ou possédant de nouvelles en raison d'effets de synergie. De ce point de vue, la combinaison des entités organiques et inorganiques pour en faire les systèmes hybrides semble très intéressante [28].

D'une manière générale, le terme hybridation consiste à l'association de deux espèces ou systèmes différents pour en faire un système intermédiaire [28]. En chimie, un matériau hybride est un matériau obtenu par association d'un système organique avec un système inorganique. Cette association de l'entité organique avec l'entité inorganique confère au matériau final de présenter une synergie de propriétés [28]. Le succès de cette approche est lié à la compréhension des mécanismes fondamentaux de construction d'édifices complexes et le processus de formation du composé hybride. L'architecture structurale et fonctionnelle, la diversité structurale et les propriétés exotiques sont des caractéristiques importantes de ces matériaux hybrides. Les premières générations de matériaux hybrides trouvent déjà des applications dans les domaines associés à l'automobile, la construction et l'isolation, la micro-optique et micro-électronique, les revêtements fonctionnels, le biomédical et la cosmétique [28, 29]. L'imagerie médicale et les vecteurs thérapeutiques intelligents constituent des champs d'application des matériaux hybrides qui nécessitent de nos jours un fort investissement fondamental [30]. Parmi les différentes classes de matériaux hybrides, se trouve une classe dénommée "sels hybrides organiques-inorganiques" donc la particularité sera développée dans le prochain point.

1.1.1. Sels hybrides organiques-inorganiques

a) Définition

Les sels hybrides organiques-inorganiques sont, comme leur nom l'indique, des systèmes préparés en combinant des blocs de construction cationiques organiques et anioniques inorganiques ou inversement. Le développement de ces matériaux, qui ont déjà trouvé de nombreuses applications [28, 29], est l'une des grandes réalisations de la science. L'idée est de préparer des matériaux présentant de nouvelles propriétés en combinant des entités inorganique et organique au niveau moléculaire.

À la différence des sels classiques connus (à l'exemple du K^+Cl^- et Na^+Cl^-), où les deux entités de nature inorganique et rigides (dépourvues de toute flexibilité) sont liées uniquement par des interactions coulombiennes, les sels hybrides organiques-inorganiques quant à eux, outre les attractions coulombiennes, présentent également les interactions étendues faibles de type hydrogènes, π - π et/ou de van der Waals [17, 18]. La particularité des sels hybrides organiques-inorganiques, réside dans la flexibilité des entités constitutives et celle du matériau formé. Cette flexibilité des sels hybrides, en raison de son implication dans le processus d'auto-assemblage contribue à la diversité structurale de tels matériaux [17, 18]. L'existence des interactions intermoléculaires dites non-covalentes dans les sels hybrides permet de les grouper en classe.

b) Différentes classes de sels hybrides organiques-inorganiques

Selon la nature des interactions entre le cation organique et l'anion inorganique, les sels hybrides peuvent être classés en deux grandes familles à savoir : les sels hybrides organiques-inorganiques de classe I et les sels hybrides organiques-inorganiques de classe II [31-33].

Sels hybrides organiques-inorganiques de classe I

Cette première classe correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organiques et inorganiques interagissent uniquement par des interactions faibles de types van der Waals, liaisons hydrogènes ou électroniques qui sont de nature non-covalentes. Ils sont généralement mononucléaires. Cependant, cette classe de matériaux présente un principal inconvénient qui est l'absence d'une parfaite homogénéité à l'échelle moléculaires [31]. Les polymères formés par cette classe constituent le plus souvent des polymères de coordination moléculaires.

Sels hybrides organiques-inorganiques de classe II

Dans les sels hybrides organiques-inorganiques de classe II, les espèces cationiques et anioniques sont liées par des interactions faibles mais surtout par des liaisons fortes de nature covalente (ou iono-covalente) ou de coordination. Ils sont rangés dans la classe II du fait de l'importance de la présence des liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final. Dans ce cas d'espèce, la charge de l'anion complexe est compensée par deux types de cations : un cation inorganique qui établit les liaisons de coordination avec l'anion complexe (cas des sels hybrides organiques-inorganiques à anion polymérisé) et un cation organique qui se lie à l'anion complexe à travers des interactions faibles.

La conception d'une telle classe de matériaux dépend de la stabilité des liaisons chimiques entre la partie organique et la partie inorganique [32, 33]. L'obtention de l'une ou de l'autre de ces classes de sels hybrides nécessite la mise en œuvre d'une bonne stratégie de synthèse.

1.1.2. Méthodes de synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques

La synthèse des sels hybrides organiques-inorganiques peut être réalisée par post-hybridation ou par synthèse directe, en utilisant généralement les sels métalliques en présence d'agents complexants polydentés, ce qui permet d'obtenir des composés mono ou polycristallins. Plusieurs techniques et procédés permettent d'arriver à ces résultats à savoir : la synthèse hydrothermale, la synthèse réticulaire et la synthèse par évaporation lente [34-36].

a) Synthèse hydrothermale

Les réactions hydrothermales sont des transformations qui se déroulent dans des systèmes clos et au cours desquelles le solvant est porté au-delà de sa propre température d'ébullition. C'est une technique qui favorise la cristallisation des matériaux directement à partir d'une solution aqueuse et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition) [34, 35]. Cette technique est beaucoup plus utilisée pour des synthèses en solution aqueuse à des gammes de températures comprises entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression. Toutefois, Plusieurs paramètres influencent cette technique de synthèse notamment 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 du solvant. Cette technique est l'une des plus appliquées pour la synthèse de plusieurs matériaux hybrides organiques-inorganiques [34-36].

b) Synthèse réticulaire

Cette méthode est l'une des plus récentes. Elle utilise les blocs moléculaires avec une géométrie bien définie. Ces blocs peuvent maintenir leur intégralité structurale lors de la formation du réseau qui est connecté dans les trois dimensions par des liaisons aussi bien covalentes que non-covalentes. Avec cette méthode, il est plus facile d'obtenir les composés aux structures préalablement conçues [35, 36].

c) Synthèse par évaporation lente

Cette méthode paraît plus simple que les précédentes et conduit tout de même aux composés visés. Son principe est basé sur des réactions réalisées à des températures peu élevées ($T < 80^{\circ}\text{C}$), par chauffage et sous agitation magnétique. Cette gamme de températures ayant pour but de favoriser la compatibilité des composantes organiques avec les composantes inorganiques, ce qui permet d'obtenir les sels hybrides souhaités [36]. À la fin de la réaction, la solution saturée est filtrée, placée sous une hotte aspirante pour évaporation lente. On peut ainsi observer la formation progressive des cristaux (croissance cristalline). Pour l'élaboration de nos matériaux, cette méthode est celle choisie dans le cadre du présent travail thèse, car elle est peu coûteuse, écologique, non-polluante. Cette méthode permet également d'obtenir des matériaux de grande pureté à des températures proches de l'ambiante [34-36].

1.1.3. Types d'interactions dans les sels hybrides organiques-inorganiques

Comme souligné dans les différentes classes de sels hybrides, diverses interactions interviennent dans la cohésion et la stabilisation des systèmes cristallins hybrides.

a) Interactions coulombiennes

Les interactions ioniques ou électrostatiques jouent un rôle important aussi bien dans les systèmes supramoléculaires synthétiques que dans de nombreux processus biologiques. Elles se forment entre les entités chimiques portant des charges électriques et sont régies par la loi de Coulomb [37-39]. Ces interactions se présentent sous des formes variables : *i*) Les interactions entre paires d'ions : Elles sont les plus fortes des interactions électrostatiques. Elles dépendent fortement de la constante diélectrique du milieu et leur potentiel est inversement proportionnel à la distance entre les ions. Elles n'ont pas de direction privilégiée et peuvent être considérées comme des interactions à longue distance. *ii*) Les interactions ions-dipôles : Elles se forment entre un ion et un atome polaire, elles sont également dépendantes de la distance

($1/r^2$) entre les entités. Les interactions ioniques ont une énergie comprise entre 75 et 300 KJ/mol [37-39].

b) Interactions de van der Waals

Ce sont des interactions qui s'établissent entre molécules neutres à travers des dipôles permanents et/ou les dipôles induits. Elles sont considérées comme étant les plus faibles interactions intermoléculaires (avec une énergie inférieure à 10 KJ/mol) et englobent les effets de Keesom, d'induction de Debye, et de dispersion de London [37-39].

i) 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 [37-39].

ii) 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 [37-39].

iii) L'effet de dispersion de London : 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 [37-39].

c) Interactions $\pi - \pi$

Avec une énergie de l'ordre de 50 KJ/mol, les interactions π - π constituent une autre variété de liaisons non covalentes avec une force légèrement supérieure à celles de van der Waals. Elles sont fréquentes dans les systèmes aromatiques et adoptent généralement plusieurs types de configurations dont les plus stables sont : Les configurations en T et les configurations parallèles décalées, telles que présente la Figure 1.

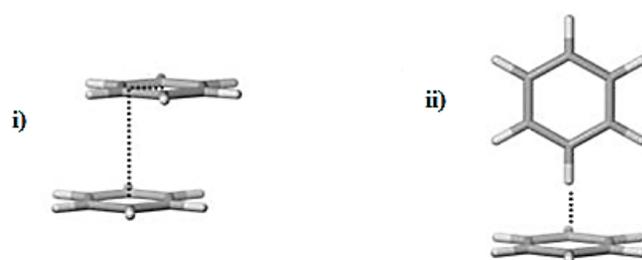


Figure 1: Différentes configurations des interactions π - π : forme parallèle (*i*), forme T (*ii*) [40].

Lorsque la distance entre les noyaux face-à-face est inférieure ou égale à 3,7 Å, l'interaction est dite forte. L'existence de ces interactions dans un composé contribue à la consolidation du réseau cristallin.

d) Liaisons hydrogènes

La liaison hydrogène est une interaction qui s'établit entre un hétéroatome (atome accepteur A) et un atome d'hydrogène fixé sur autre hétéroatome (atome donneur D) [41]. Cette interaction est donc définie par la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H, la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling (Pauling, 1939), de D est relativement supérieure à celle de H. Ainsi, dans la liaison covalente D-H, l'électron de H est déplacé vers D, ce qui rend l'atome d'hydrogène partiellement chargé [41-43]. Dans ce cas, l'atome de H se lie électrostatiquement à A, pour peu que A possède un doublet libre ou des électrons π polarisables tel que illustré à la Figure 2.

Ces interactions sont très fondamentales en biochimie et en chimie supramoléculaire et constituent en ce jour un domaine de recherche beaucoup plus convoité en ingénierie cristalline [41-43]. C'est une interaction très directionnelle et son énergie est supérieure aux interactions de van der Waals. Lorsque l'ensemble des atomes impliqués dans cette interaction porte une charge électrique totale, la liaison hydrogène est dite assistée de charge et son énergie est plus importante (80-160 kJ.mol⁻¹). Jeffrey a établi en 1997 la classification des liaisons hydrogène en trois grandes catégories selon leurs énergies de liaison et leur directionnalité [43].

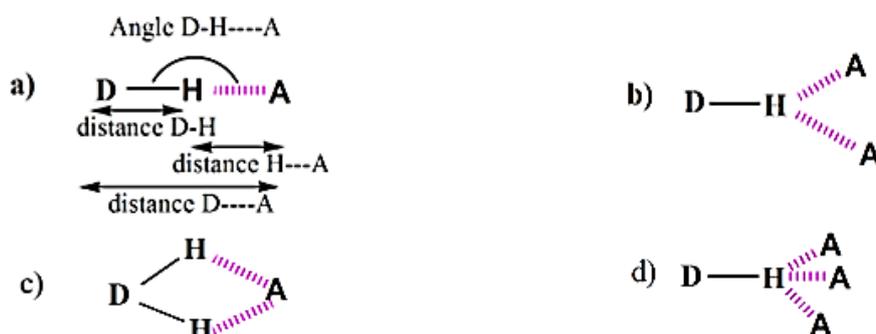


Figure 2: Représentation schématique des différents types de liaison H : a) Liaison H à 2 centres (simple) ; b) Liaison H à 3 centres (bifurquée) c) Liaison H à 4 centres (trifurquée) [43].

La valeur des distances et des angles des ponts hydrogène dépendent du fait que ces derniers soient simples, bifurqués ou trifurqués.

Le **Tableau I** nous présente quelques exemples d'interactions de type hydrogène selon leur force et les fonctions chimiques y afférentes.

Tableau I : Quelques exemples d'interactions hydrogènes [44].

Interactions	Interactions Très Fortes	Interactions Fortes	Interactions Faibles
E (kcal/mol)	60 -160	15-60	<15
Exemples	$[F\cdots H\cdots F]^-$ P-OH \cdots O=P	O-H \cdots O=C O-H \cdots O-H	C-H \cdots O P-H \cdots O
Distances	H-A \cong D-H	H \cdots A > D-H	H \cdots A \gg D-H
(D-H) (Å)	0,05-0,2	0,01-0,05	\leq 0,01
(D \cdots A) (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	3,0-4,0
(H \cdots A) (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	2,0-3,0
α (D-H \cdots A)	175-180	130-180	90-180

La force d'une liaison hydrogène dépend de la valeur de la distance H \cdots A comparativement à la valeur de la distance D-H.

- ✚ Si la distance H \cdots A est supérieure à D-H, l'interaction hydrogène est dite forte ;
- ✚ Si la distance H \cdots A est largement supérieure à D-H, l'interaction hydrogène est dite faible.

Quelques éléments de comparaison par rapport aux énergies associées aux liaisons-H assistées par la charge, aux liaisons covalentes et aux autres liaisons non-covalentes sont résumés à la Figure 3 [44].

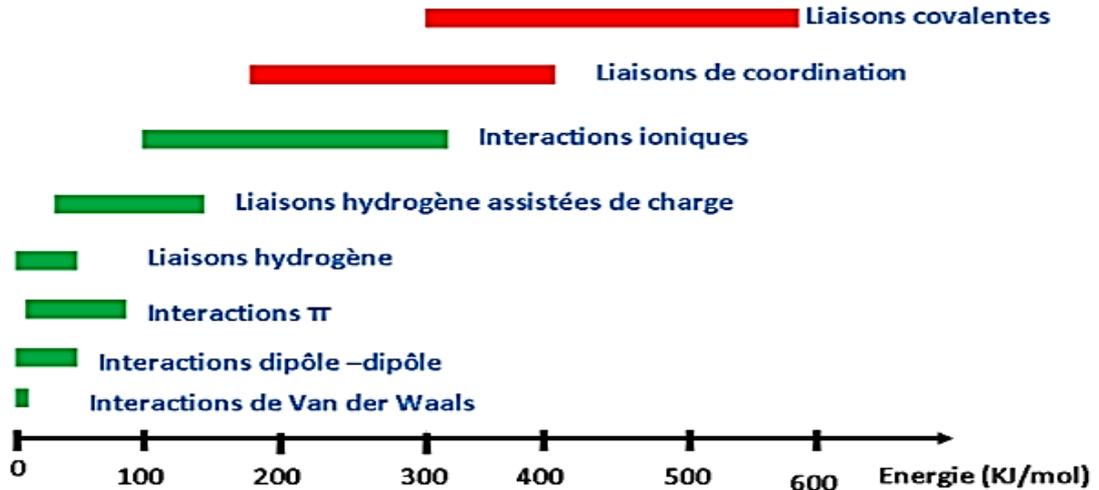


Figure 3 : Classification des interactions selon leurs énergies [44].

1.1.4. Surface de Hirshfeld des sels hybrides

Afin de mieux apprécier les interactions supramoléculaires au sein d'un matériau, on peut procéder à l'analyse de la surface de Hirshfeld de ce composé. La surface de Hirshfeld se définit comme étant l'espace occupé par une molécule (promolécule) dans un cristal. Son but est de partitionner la densité électronique en fragments moléculaires au sein du cristal (procrystal) [45]. La représentation de la surface de Hirshfeld des sels hybrides permet de mettre en évidence de manière qualitative et quantitative les interactions supramoléculaires qui interviennent dans la stabilité du réseau cristallin [45, 46]. Cette représentation a démontré que ces interactions faibles sont très importantes dans l'empilement compact du matériau. Le principe de cette analyse est basé sur le calcul de la densité électronique du cristal. La partition électronique au sein du procrystal se définit comme étant le rapport entre la somme de la densité électronique moyenne des noyaux atomiques constituant la promolécule à la somme de la densité électronique moyenne des atomes constituant le procrystal [45-47].

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]}$$

Où $\rho_A(\mathbf{r})$ est la densité électronique moyenne d'un noyau atomique A centré sur ce noyau.

La surface de Hirshfeld n'est définie que pour $\omega(\mathbf{r}) \geq 0,5$ qui correspondant à la zone où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal est supérieure à celle des autres molécules du cristal. Pour un ensemble de densités électroniques atomiques

sphériques, la surface de Hirshfeld est unique pour une structure cristalline donnée [45, 46]. Ces surfaces de Hirshfeld offrent une image tridimensionnelle de contacts étroits dans un cristal. La compacité du solide cristallin est fonction de la distance de la surface de Hirshfeld vers les atomes les plus proches à l'extérieur et à l'intérieur de la surface [45, 46]. Une image de la surface de Hirshfeld montrant les interactions intermoléculaires au sein du matériau hybride $C_9H_{22}N_2^{2+} \cdot 2ClO_4^-$ est illustrée à la Figure 4 [47].

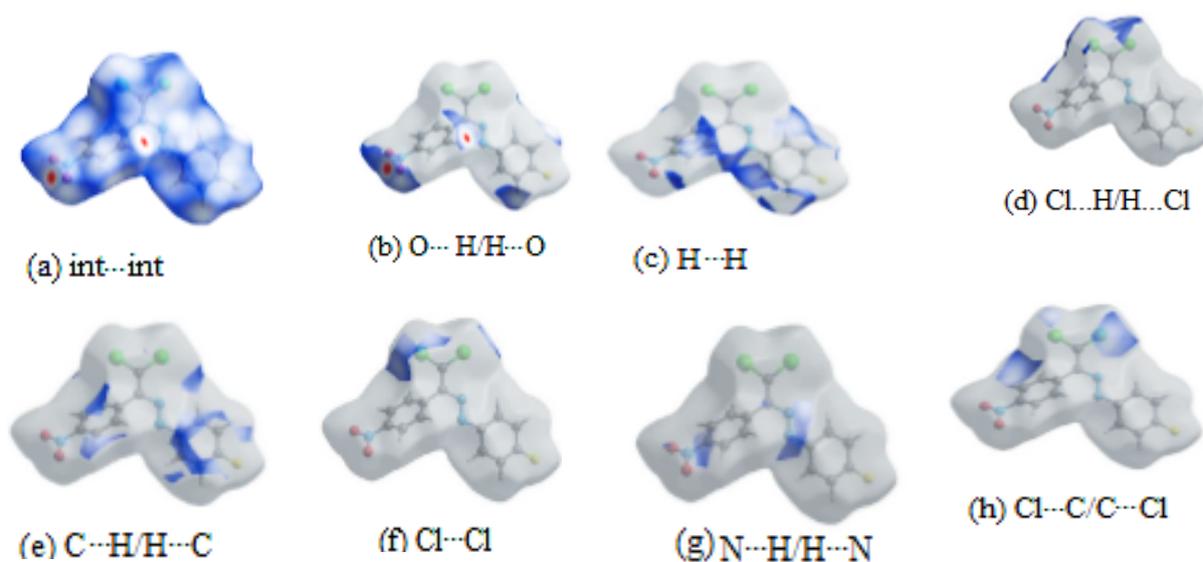


Figure 4 : Surface de Hirshfeld en mode d_{norm} du composé $C_9H_{22}N_2^{2+} \cdot 2ClO_4^-$ (a) toutes les interactions, (b) $O \cdots H/H \cdots O$, (c) $H \cdots H$, (d) $Cl \cdots H/H \cdots Cl$, (e) $C \cdots H/H \cdots C$, (f) $Cl \cdots Cl$, (g) $N \cdots H/H \cdots N$ et (h) $Cl \cdots C/C \cdots Cl$ [47].

Dans cette représentation, les tâches rouges correspondent aux contacts rapprochés $O \cdots H/H \cdots O$, dues aux liaisons hydrogène. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés, elles indiquent des interactions de types $H \cdots H$. Les zones en bleu illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux [47].

La surface de Hirsfeld présente cinq (05) principales propriétés à savoir :

- ✚ L'index de forme (*shape index*) : C'est une représentation qui permet de sceller la présence des interactions $\pi - \pi$ dans le composé [47, 48].

- ✚ La distance normalisée d_{norm} : c'est un mode de représentation qui implique des distances de contact normalisées. Elle représente la somme de la contribution normalisée des « d_e » et « d_i » en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués [47, 48].

✚ La distance externe à la surface d_e : Elle exprime la mesure de la surface au noyau atomique le plus proche dans une autre molécule. Elle fournit une "photo" des contacts intermoléculaires proches [47, 48].

✚ La distance interne à la surface d_i : Elle représente la distance entre la surface de Hirshfeld et l'atome le plus proche dans la molécule elle-même [47, 48].

✚ Le *Curvedness* : cette propriété permet d'identifier les modes d'empilement caractéristiques, en particulier des arrangements d'empilement planaire et même les façons dont les molécules adjacentes se touchent [47, 48].

Quelques propriétés de la surface de Hirshfeld sont illustrées à la Figure 5.

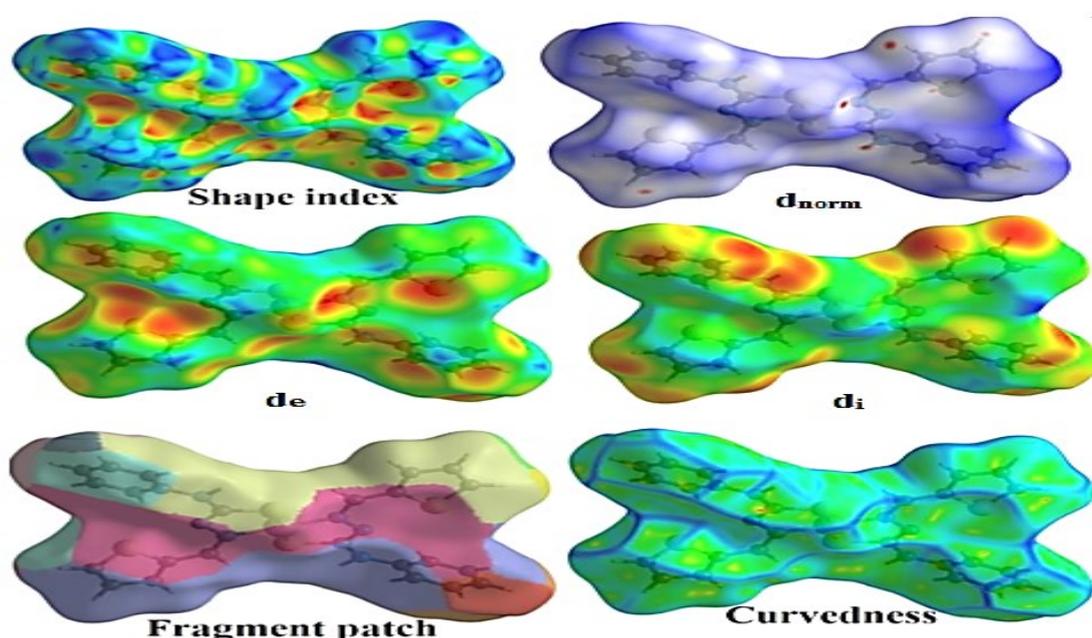


Figure 5 : Représentation de quelques propriétés de la surface de Hirshfeld [47].

La présence des triangles rouges et bleus disposés de façon adjacente dans l'indice de forme (*shape index*) confirme l'existence des interactions $\pi - \pi$ dans ce matériau. L'absence de ces triangles sur le *shape index* de la surface de Hirshfeld traduit aussi l'absence de ces interactions.

L'un des aspects le plus important de cette analyse est le tracé des empreintes digitales. Il a été mis sur pied pour pallier à la difficulté de représentation d'une surface moléculaire 3D dans un format 2D, pour deux mesures différentes de distances potentiellement utiles. Le tracé résultant est obtenu en prenant la distance d_e en fonction de d_i [45]. L'histogramme 2D obtenu

est fonction de la fraction des points de la surface. Ces fractions sont représentées par des couleurs différentes allant du bleu au vert [47]. Les empreintes digitales permettent de ressortir la contribution (en pourcentage) des différentes interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. Pour le composé $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = (\text{E})\text{-N-phenyl-2-(thiophen-2-ylmethylene) hydrazine-1-carbothioamide}$), les pourcentages sont les suivants : $\text{H}\cdots\text{H}$ (35,4%), $\text{Ni}\cdots\text{H}$ (2,5 %), $\text{C}\cdots\text{H}$ (31,6 %), $\text{C}\cdots\text{N}$ (1,7 %), $\text{C}\cdots\text{S}$ (2,9%), $\text{S}\cdots\text{N}$ (1,6 %). Les empreintes digitales ainsi que les interactions correspondantes sont illustrées à la Figure 6.

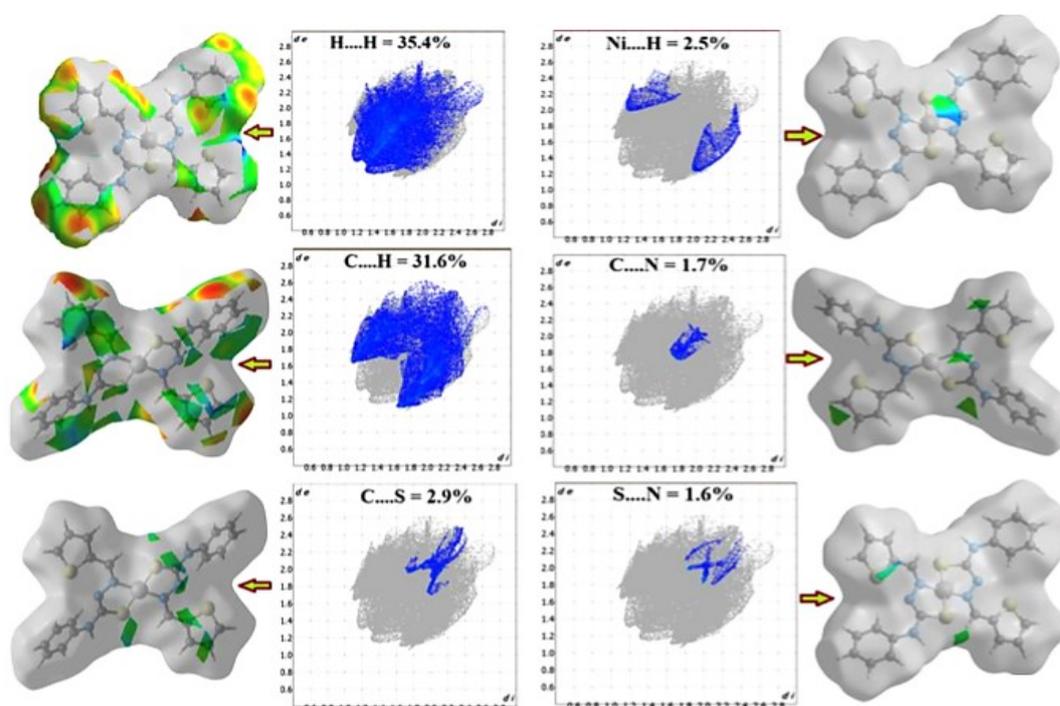


Figure 6 : Surface de Hirshfeld et empreintes digitales 2D du complexe $[\text{Ni}(\text{L})_2]$, ($\text{L} = (\text{E})\text{-N-phenyl-2-(thiophen-2-ylmethylene) hydrazine-1-carbothioamide}$) [45].

Ces pourcentages montrent à suffisance que les liaisons hydrogènes, les interactions $\pi-\pi$ jouent un important rôle dans la cohésion du réseau cristallin.

1.1.5. Intérêt et domaines d'application des sels hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides à composition organique-inorganique ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche fondamentale dans lequel la créativité du chimiste peut s'exprimer pleinement pour élaborer de nouveaux matériaux, mais aussi, ils permettent grâce à leurs propriétés nouvelles et remarquables associées à leurs multifonctionnalités,

l'émergence de nombreuses applications industrielles innovantes dans des domaines extrêmement variés [48-50].

a) Médecine et pharmacie

Dans les domaines médicale et cosmétique, les sels hybrides sont développés dans les implants et ciments dentaires, les soins et la protection des cheveux et de la peau, les prothèses, l'imagerie et les vecteurs thérapeutiques. L'un des domaines les plus en vus actuellement est celui des nano-sondes et des nano-vecteurs pour les applications biomédicales. Les vecteurs hybrides intelligents sont très prometteurs dans les domaines de l'imagerie magnétique ou optique, des soins et traitement local des tumeurs. Spécialement, les sels hybrides d'oxyde de fer(III) sont très actifs en imagerie médicale et plusieurs autres domaines de la santé [49, 51-53].

b) Échange ionique.

Les propriétés d'échange d'ions des matériaux hybrides organiques-inorganiques pourraient conduire à leurs applications dans les systèmes de traitement et de purification des eaux usées [54].

c) Automobile

Dans le domaine de l'automobile, les matériaux hybrides sont incorporés dans les pneus verts, dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées. Ils permettent d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation. Ils sont également utilisés dans l'élaboration des revêtements fonctionnels anticorrosion, antisalissures, antirayures, antireflets, autonettoyants ou pour la décoration [53].

d) Énergie

Dans le domaine énergétique, certains sels hybrides sont utilisés dans les piles flexibles, de cellules photovoltaïques hybrides et dans les membranes pour piles à combustibles. Les sciences environnementales bénéficient de la mise au point des matériaux hybrides dans des domaines des capteurs et biocapteurs, la catalyse et la biocatalyse, la séparation et le stockage des gaz [50, 55].

1.1.6. Sels hybrides oxalatométalates mono et polynucléaires

a) Sels hybrides oxalatométalates mononucléaires

La littérature sur la chimie des systèmes salins hybrides présente une large gamme de matériaux aux propriétés physico-chimiques diverses et variées, ceci dans le but de répondre aux besoins des nouvelles technologies [56, 57]. Parmi ces matériaux hybrides en conquête figurent en bonne place les sels hybrides oxalatométalate mononucléaires.

La chélation des ions métalliques par le ligand oxalato(2-) constitue un atout dans l'élaboration des complexes de coordination. Le dianion oxalate se combine aisément avec des ions métalliques pour donner des anions tris(oxalato)métalate et bis(oxalato)métalate mononucléaire [58, 59]. Ces complexes anioniques (éventuellement paramagnétiques) constituent des briques moléculaires assez stables en milieu aqueux et dans les conditions ambiantes.

❖ Sels hybrides mononucléaires à base d'anions complexes diaquabis(oxalato)-métalate(III), $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ {M = métal(III)}.

Pour l'obtention de cette famille de complexes hétéroleptiques, la stratégie de synthèse souvent utilisée repose sur la formation du sel par apport d'un cation organique [60-63]. En utilisant cette stratégie, on obtient une gamme très variée de complexes à cations compensateurs divers. Pour cet anion complexe, deux formes sont généralement rencontrées: la configuration *cis*, où les molécules d'eau sont disposées du même côté par rapport au plan équatorial et la configuration *trans* où les molécules d'eau sont disposées de manière opposée par rapport au plan équatorial tel que illustré à la Figure 7. La charge négative de l'anion complexe est généralement compensée par un seul cation organique dans le cas des sels hybrides organiques-inorganiques, le sel hybride est alors dans un rapport ionique 1/1.

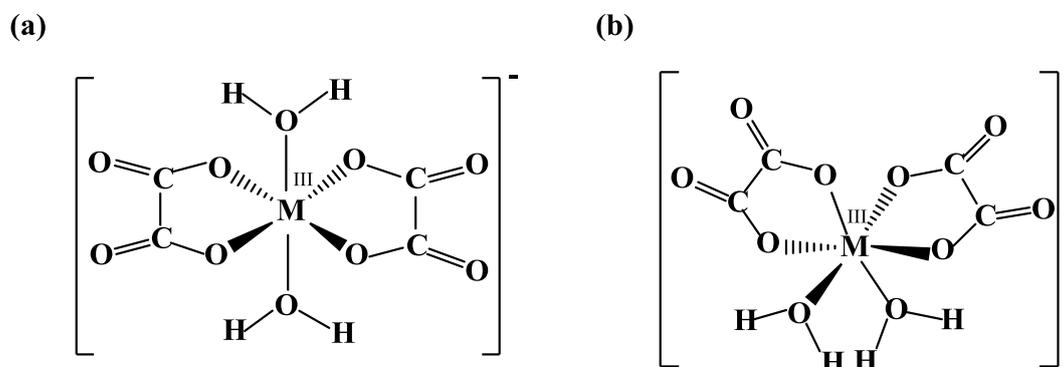


Figure 7: Structure schématique des anions complexes $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, M = métal(III), *trans*- (a) et *cis*- (b) [64, 65].

L'un des exemples de cette famille de matériaux est le sel hybride Pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato)K²O,O')chromate(III), (C₅H₆N)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]. Il est synthétisé par Nenwa et *al* en 2012 en faisant réagir la pyridine (C₅H₅N), l'acide oxalique (H₂C₂O₄·2H₂O) et le chrome chlorure hexahydrate (CrCl₃·6H₂O) dans un rapport stoechiométrique 1/2/1 [65]. Il cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace P2₁/c. L'ion métallique central (Cr³⁺) est hexacoordiné par deux ligands oxalato(2-) et deux ligands aqua formant un octaèdre déformé autour de cet ion métallique. Les ligands aqua étant disposés en *cis*. Le cation organique (Org-H) et l'anion complexe [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ sont dans un rapport ionique 1/1. Les angles de liaisons O–Cr–O se situent entre 82,18–174,30°. La longueur des liaisons Cr–O_{eau} [1,978 (3) Å- 1,993 (3) Å] est légèrement supérieure à celle des liaisons Cr–O_{ox} [1,959 (3) – 1,963 (3) Å]. Les angles de liaisons O–C–O et O–C–C du ligand oxalato(2-) sont compris entre 113,6(3)° et 126,4(3)°, Ces angles sont différents par rapport à ceux des complexes où l'oxalate est non-chélate. L'unité formulaire de ce sel est présentée à la Figure 8.

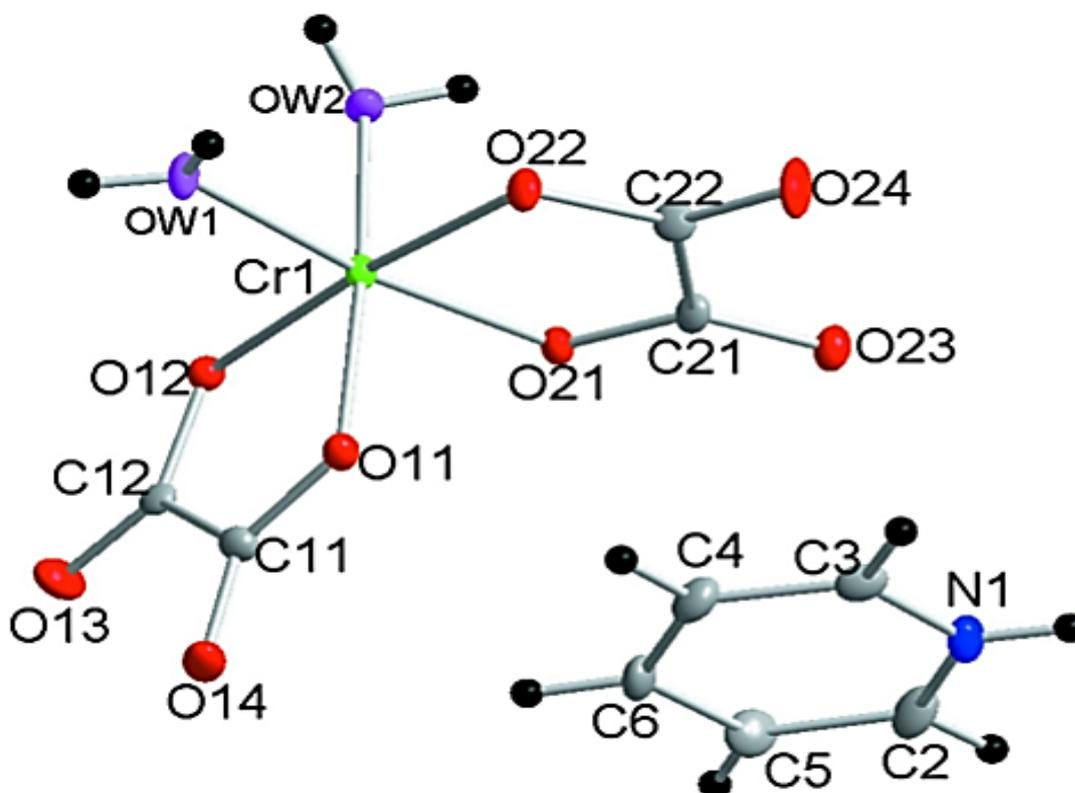


Figure 8 : Unité formulaire du sel (C₅H₆N)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] [65].

Outre les attractions coulombiennes, la stabilité du réseau cristallin est assurée par des interactions $\pi-\pi$ et des ponts hydrogène étendus de types $N-H\cdots O$ et $O-H\cdots O$ qui assurent ainsi la polymérisation au sein du système comme présenté à la Figure 9. Ce matériau est un sel hybride monométallique car l'unité formulaire est constituée d'un seul cation Cr^{3+} . Ce matériau est un polymère de coordination moléculaire car la polymérisation étant assurée par les interactions supramoléculaires.

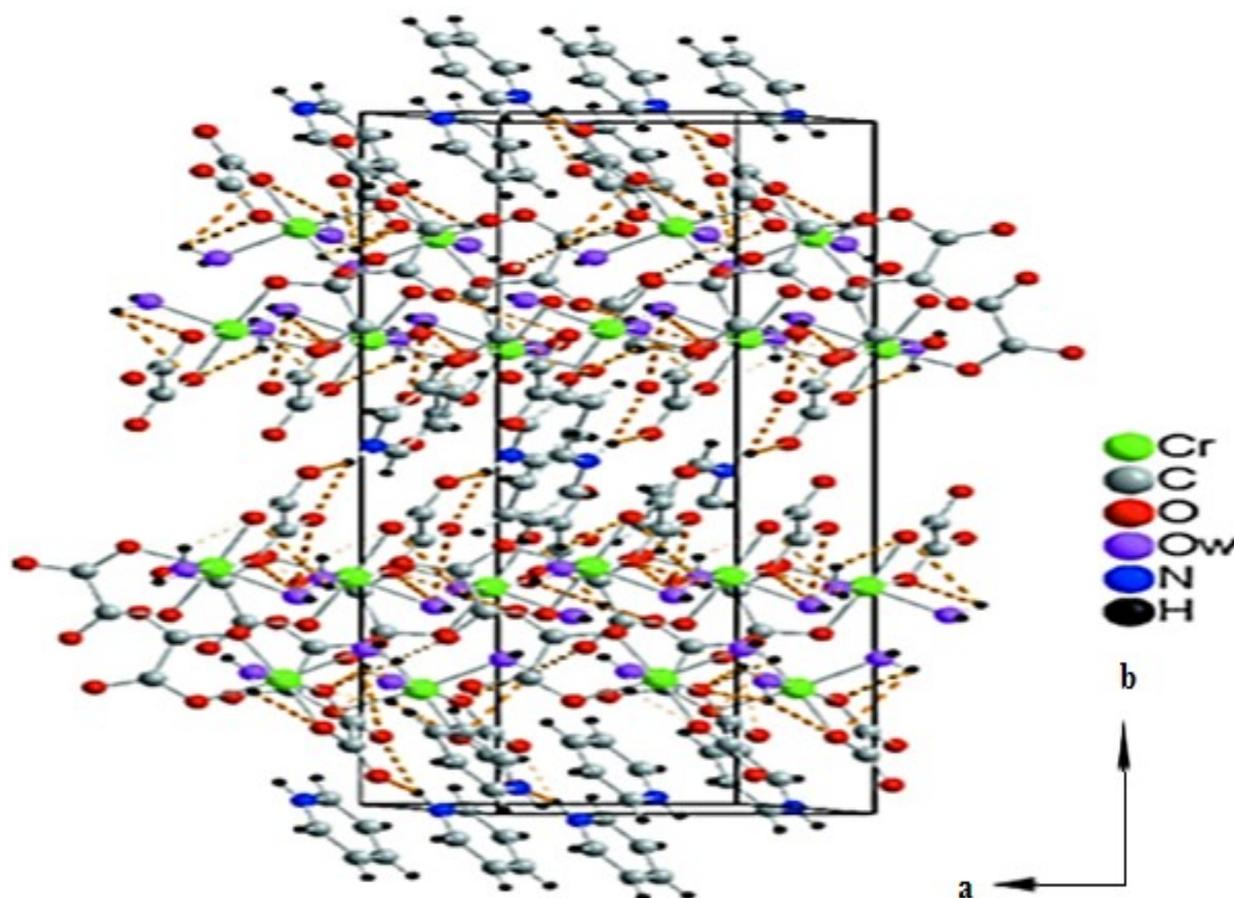


Figure 9: Connexions des entités anioniques $(C_5H_6N)[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ aux cations organiques correspondants par des ponts hydrogènes (en pointillés) [65].

La disposition des entités au sein du réseau est marquée par une alternance de couches cationiques organiques et de couches anioniques inorganiques $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ parallèle à l'axe cristallographique a . Les études menées montrent que ces types de matériaux sont doués de multiples propriétés physico-chimiques dont les applications sont en électronique en particulier le stockage des informations [66].

On retrouve la même grille anionique dans le sel hybride 4-(diméthylamino)pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato- K^2O,O')ferrate-(III) hemihydrate, $(C_7H_{11}N_2)[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0,5H_2O$

synthétisé par Djomo et *al* en 2015 en faisant réagir en solution aqueuse, le fer(III) nitrate hexahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la 4-(diméthylamino)pyridine, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2$ dans un rapport stoechiométrique de 1/2/1. Il dispose du cation Fe^{3+} comme métal central et est isostructural avec le composé $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ décrit plus haut [65]. Il cristallise également dans un système monoclinique de groupe d'espace $I2/a$ avec une demi-molécule d'eau de cristallisation. L'anion complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ est également mononucléaire et constitué de deux ligands oxalato(2-) et de deux ligands aqua disposés en *cis*. La longueur de la liaison $\text{Fe}-\text{O}_{\text{eau}}$ [2,027 (19) Å] étant plus longue que celle des liaisons $\text{Fe}-\text{O}_{\text{ox}}$ [2,00 (2) Å], ce qui induit un octaèdre déformé autour du métal central. L'unité formulaire de ce composé est présentée à la Figure 10.

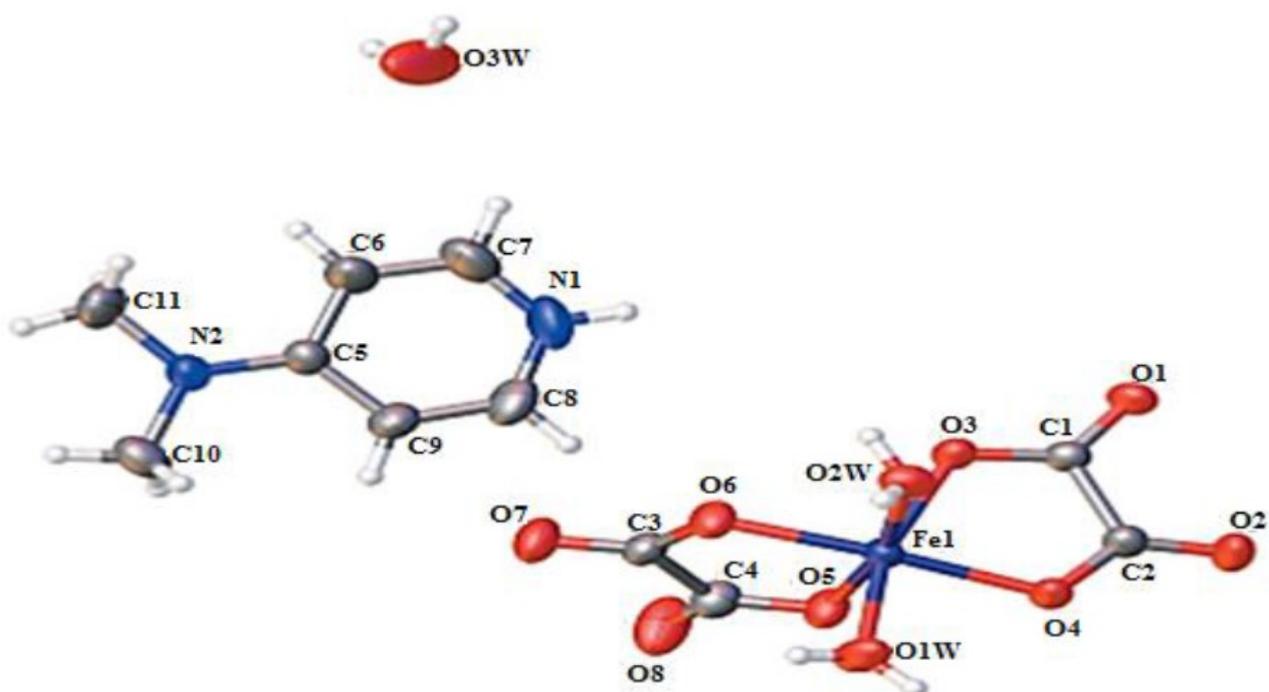


Figure 10 : Unité formulaire de $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [62].

Les valeurs des angles O-C-O et O-C-C du ligand oxalato(2-) sont similaires à celles du composé $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [65]. Ces observations montrent que le cation métallique n'influence pas sur les angles de liaisons des ligand oxalato(2-) lorsqu'ils ont le même mode de coordination.

Le cation organique 4-(diméthylamino)pyridinium est lié à l'anion complexe à travers les interactions coulombiennes et des ponts hydrogènes de type $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ qui

assurent la stabilité et la polymérisation du système, ce qui conduit à un polymère de coordination moléculaire. La Figure 11 présente les liaisons hydrogènes (en pointillés) au sein du matériau.

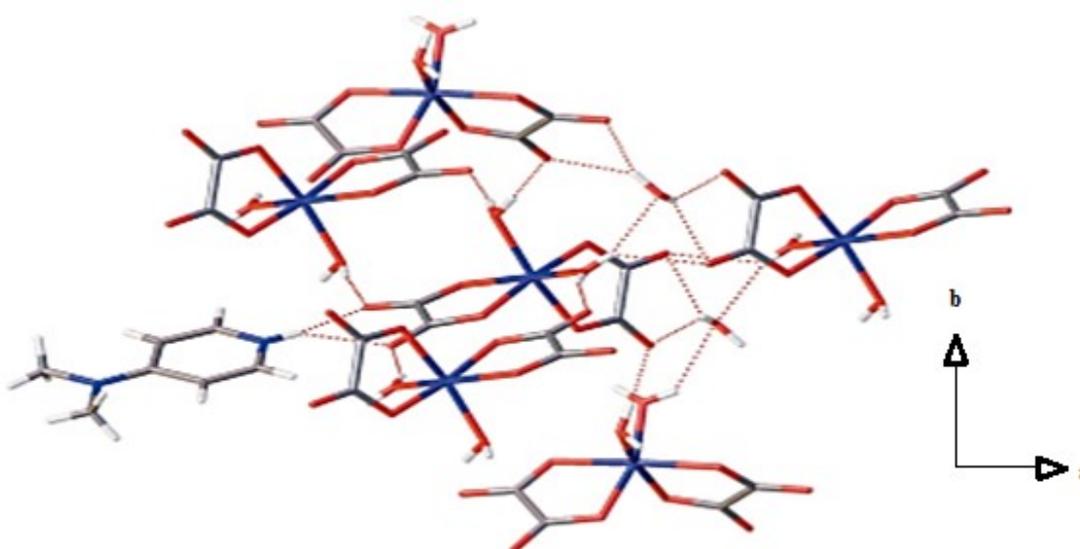


Figure 11: Connectivité des entités anioniques $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ aux cations organiques à travers des ponts hydrogènes (en pointillés) [62].

Le cycle aromatique induit à cet effet les interactions π - π qui contribuent au renforcement du réseau cristallin.

La configuration *trans* de cette famille de matériaux est contenue dans le sel hybride guanidinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) dihydrate, $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthétisé par Kamga et *al* en 2021. Ce matériau a été synthétisé par combinaison du bis(guanidinium)carbonate $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$, de l'acide oxalique $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ et du chrome(III) chlorure hexahydrate $(\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ dans un rapport stœchiométrique de 0,5 / 2 / 1 [25]. Ce composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{C}2/c$ avec un motif $Z = 4$. Dans l'anion complexe $[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, le métal central Cr(III) est chélaté par deux ligands oxalato(2-), les deux ligands aqua étant disposés sur le plan axial. La longueur des liaisons Cr-O_{ox} [Cr-O1, 1,9611(6) Å, Cr-O1ⁱ, 1,9611(6) Å, Cr-O4, 1,9624(5) Å, Cr-O4ⁱ, 1,9624(5) Å] est plus faible que celle des liaisons Cr-O_{eau} [Cr-O5, 1,9854(7) Å, Cr-O5ⁱ, 1,9854(7) Å]. Ces paramètres indiquent une légère élongation de l'octaèdre autour du métal central Cr³⁺. Les angles entre différents atomes O-Cr-O varient entre 180°(5)-90,99°(3). Les entités constitutives et les angles de liaisons de ce

sel sont présentés à la Figure 12. Dans une maille, les distances intermétalliques Cr–Cr varient de 6.4561(2) à 9.8555(4) Å. Anions et cations forment chacun des piliers. Pour le cas des cations, on note que deux cations voisins s’empilent en formant un angle de 60° l’un de l’autre.

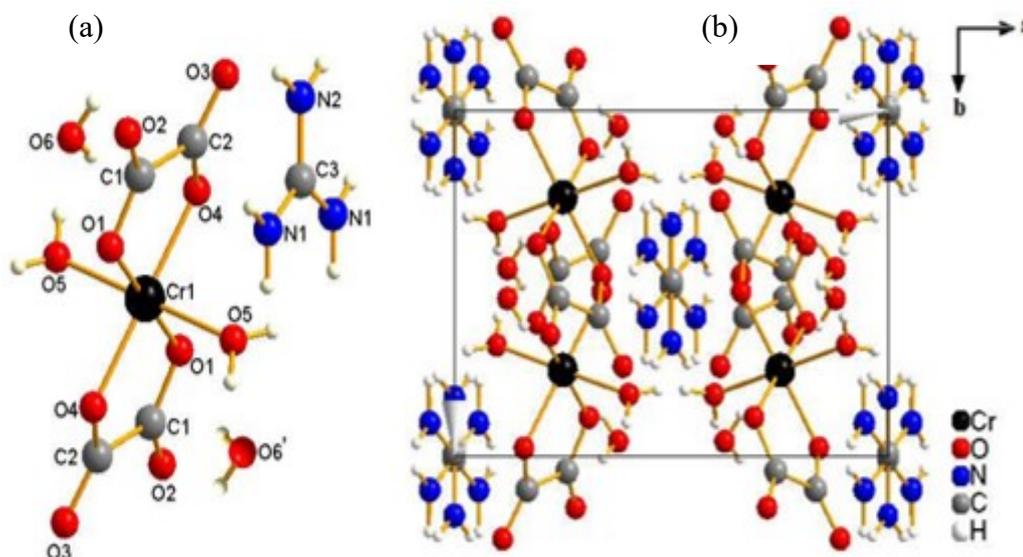


Figure 12 : Entités constitutives (a) et les angles de liaisons (b) de $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [25].

Les liaisons interatomiques Cr–O_{ox} et Cr–O_w sont presque similaires dans les sels hybrides $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui montrerait que les distances interatomiques ne sont pas influencées par la configuration *cis* ou *trans*. La cohésion du réseau cristallin est assurée par les interactions électrostatiques et les ponts hydrogènes de types N–H···O et O–H···O. La Figure 13 présente les ponts hydrogènes qui contribuent à renforcer la stabilité du sel.

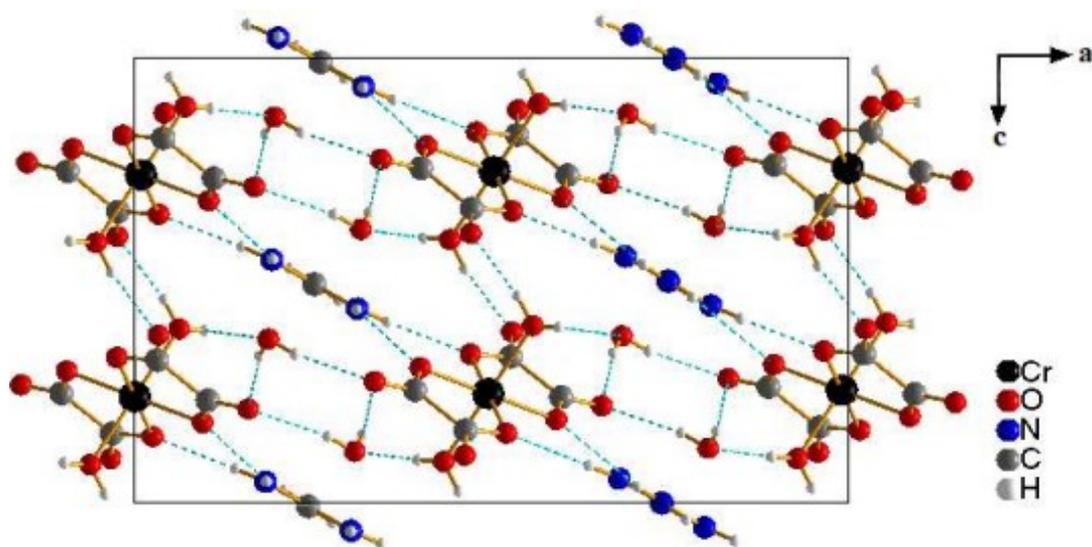


Figure 13: Structure tridimensionnelle montrant les ponts hydrogènes (pointillés) du sel $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [25].

Ces interactions supramoléculaires contribuent à la polymérisation du matériau. Ce composé est un sel hybride organique-inorganique de classe I et constitue un polymère de coordination moléculaire. Nous notons l'absence des interactions $\pi\text{-}\pi$ dans ce sel car le cation organique utilisé n'a pas un cycle aromatique.

Le **Tableau II** donne d'autres exemples de sels hybrides organiques-inorganiques monométalliques à base de l'anion diaquabis(oxalato)métalate(III), $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Tableau II : Sels hybrides mononucléaires à base d'anions diaquabis(oxalato)métalate(III)

Composés	Configuration géométrique	Système cristallin	Groupe d'espace	Rapport ionique	Références
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Trans</i>	Orthorhombique	$Cmc2_1/c$	1/1	[67]
$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	<i>Trans</i>	Monoclinique	$C2/c$	1/1	[68]
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Trans</i>	Monoclinique	$C2/c$	1/1	[69]
$(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	<i>Trans</i>	Monoclinique	I_a	1/1	[70]
$(\text{H-L1})_2[\{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ L1 = 4-diméthylaminopyridine	<i>Cis</i>	Monoclinique	$C2/c$	1/1	[71]

Il ressort de l'examen du **Tableau II** que les contre-cations associés aux anions complexes $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, semblent jouer un rôle dans la formation préférentielle du système cristallin et du groupe d'espace. Par ailleurs, quelque soit la configuration adoptée par les molécules d'eau autour du métal central, le rapport ionique est toujours 1/1. Cette classe de sels hybrides est beaucoup plus connus avec le cation Cr(III) comme métal central alors que ceux utilisant le Fe(III) restent alors très peu explorés.

❖ **Sels hybrides mononucléaires à base d'anions complexes tris(oxalato)métalate(III), $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ {M = métal(III)}**

Depuis des décennies, l'anion complexe $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ est au centre d'une intense activité de recherche visant à obtenir des matériaux moléculaires aux fonctionnalités multiples. Du fait de leur chiralité et pour la plupart paramagnétique, ces ions complexes peuvent être utilisés comme briques moléculaires dans la synthèse de matériaux multifonctionnels à l'instar des sels hybrides organiques-inorganiques mononucléaires ou polynucléaires. La synthèse de ces anions complexes homoleptiques polymétalliques a été décrite par Zishuai Liu et *al* en 2020 [58]. La structure schématique de l'anion complexe tris(oxalato)métalate(III) est telle que présente la Figure 14.

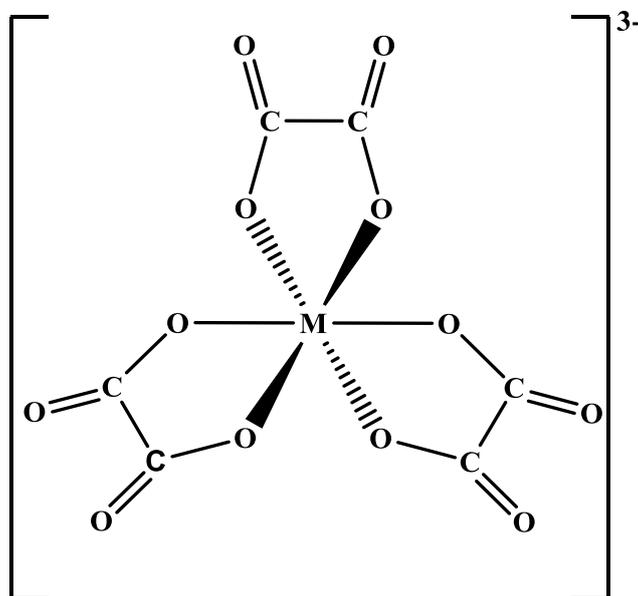


Figure 14: Structure schématique de l'anion complexe $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, (M = Cr³⁺, Fe³⁺) [58].

L'habilité de l'anion $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ à fonctionner comme un précurseur, le prédestine comme une brique moléculaire de choix pour l'obtention des polymères de coordination moléculaires [78] ou non-moléculaires [72]. Au regard de sa grande flexibilité, de nouvelles architectures hybrides organiques-inorganiques restent toujours à explorer. Les atomes d'oxygène terminaux des anions trischélatés $[M^{III}C_2O_4)_3]^{3-}$ sont capables d'établir des liaisons de covalence fortes avec d'autres ions métalliques. Dans ce cas, on dit que la brique trischélatée joue le rôle de ligand "auxiliaire", ce qui conduit aux sels hybrides à anion polymérisé.

Les sels hybrides monométalliques basés sur l'anion tris-chélaté $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ont pour formule générale $(Org-H)_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($Org-H$ = cation organique) avec le couple $(Org-H)^+ / [M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans le rapport ionique exact de 3/1. Un exemple de cette famille de composé est le sel hybride tris(2-amino-4,6-diméthylpyridinium) tris(oxalato)ferrate(III), $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$, il est obtenu par réaction méthanodique entre le sel précurseur $\{Ba_6[Fe(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 24H_2O$ et le sel organique iminium ($Org-H^+$), en l'occurrence le 2-amino-4,6-diméthylpyridinium [73]. Synthétisé en 2018 par Nguemdzi et *al*, il cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $P-1$. La Figure 15 présente les entités constitutives de ce dernier.

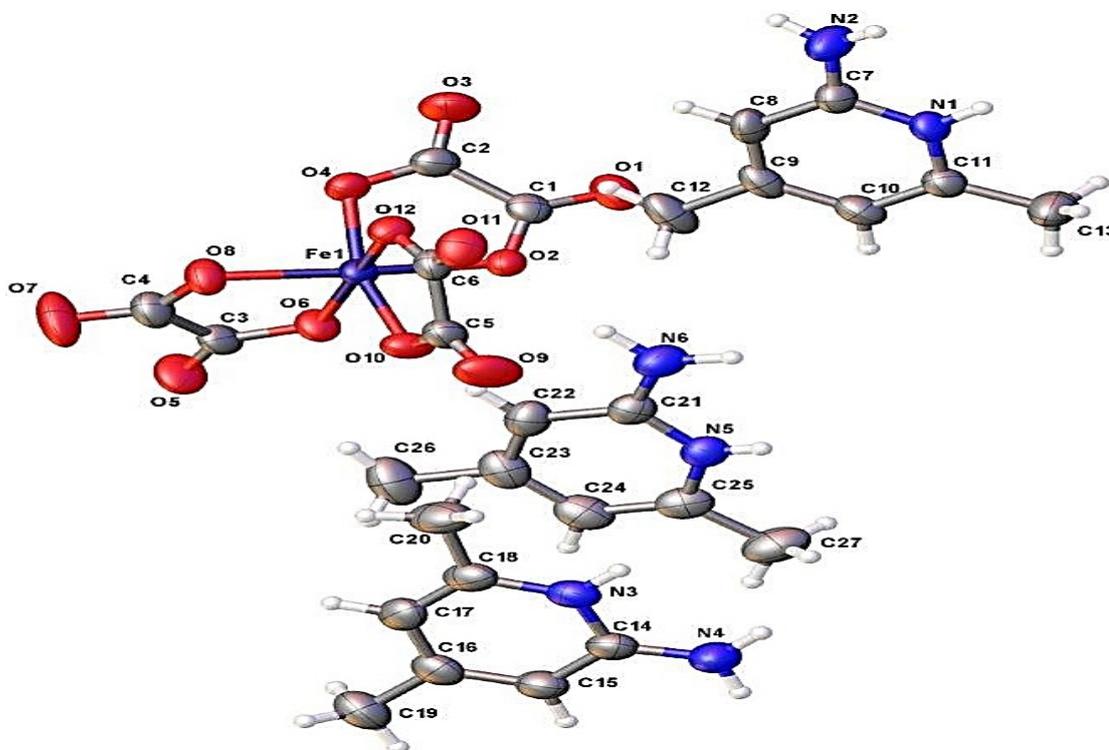


Figure 15: Unité formulaire du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ [73].

Cette unité formulaire est constituée d'un anion complexe tris(oxalato)ferrate(III) non polymérisé, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et de trois cations 2-amino-4,6-diméthylpyridinium, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$. Dans l'entité anionique, l'ion $\text{Fe}(\text{III})$ est bis-coordiné par trois ligands oxalato(2-) dans une orientation hélicoïdale. La géométrie de coordination autour du métal central est octaédrique déformée de type (2 + 2 + 2). Dans ce sel, les distances $\text{Fe}-\text{O}$ sont comprises dans l'intervalle $[1.9850(14) - 2.0279(14)] \text{ \AA}$ et les angles $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$ varient de $76,76(6)$ à $99,45(7) \text{ \AA}$. Les angles $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ gardent les mêmes valeurs comme dans les complexes diaquabis(oxalato)métalate(III) [67, 71].

Les liaisons hydrogènes et les interactions $\pi-\pi$ qui contribuent au renforcement du réseau cristallin du matériau $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ sont présentées à la Figure 16. Dans ce composé, cations et polyèdres de coordination forment des liaisons hydrogènes de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ dont les distances varient entre $2,744 \text{ \AA}$ et $3,050 \text{ \AA}$ (Figure 16a).

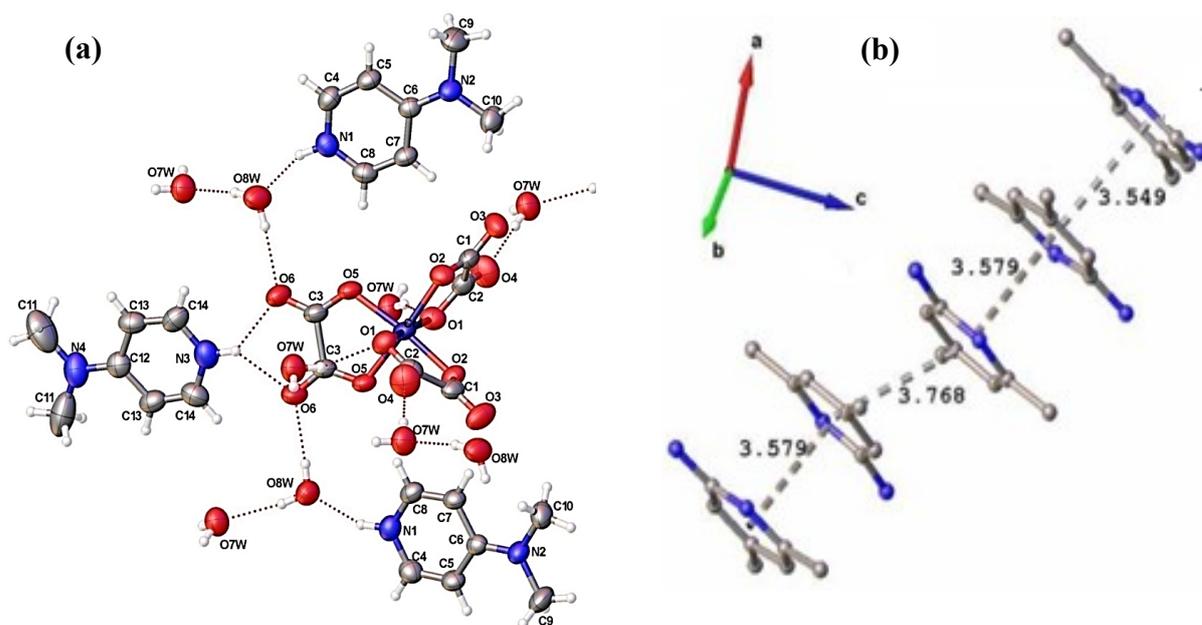


Figure 16 : Liaisons hydrogènes (a) et interactions $\pi-\pi$ (b) dans $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [73].

La présence des interactions $\pi-\pi$ donne lieu à des empilements de cations les uns sur les autres donc les distances centroïde-centroïde entre les cycles pyridiniques adjacents sont de l'ordre de $3,549$ à $3,768 \text{ \AA}$ (Figure 16b). Toutes ces interactions contribuent au renforcement de la cohésion et à la polymérisation du réseau cristallin de ce composé.

En 2021, Choubeu *et al* ont synthétisé un sel hybride à cations mixtes de formulation $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$, homologue du $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ décrit ci-dessus [73]. La charge de l'anion complexe $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ est compensée par deux cations 2,6-diaminopyridinium et un cation ammonium. Il cristallise dans un système monoclinique de pour groupe d'espace $C2/c$. La structure cristalline révèle que l'unité asymétrique de ce sel est constitué de demi molécule de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, une molécule du cation 2,6-diaminopyridinium $(C_5H_8N_3)^+$, une molécule d'ammonium NH_4^+ et une molécule d'eau de cristallisation tel que illustré à la Figure 17.

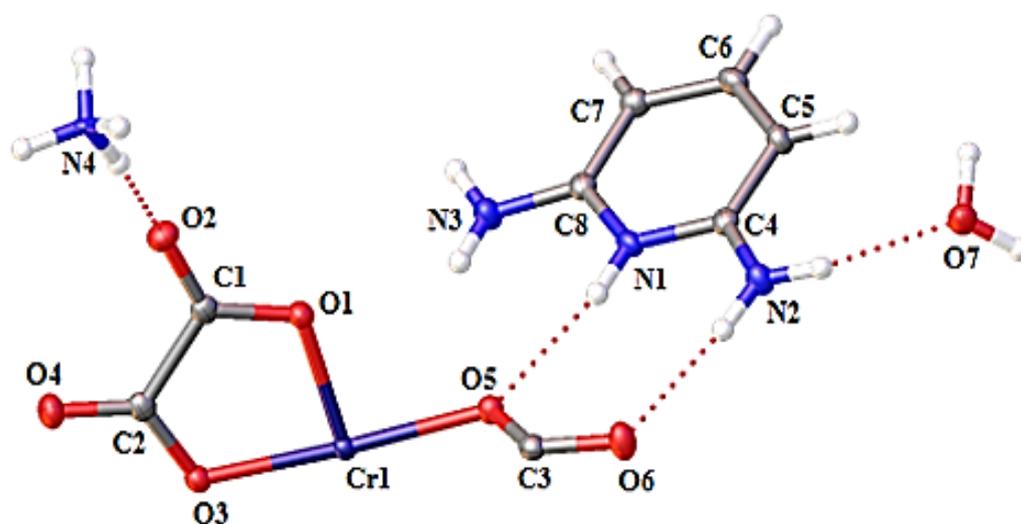


Figure 17: Unité asymétrique du composé $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ [74].

La maille élémentaire est formée de quatre unités formulaires. Les deux cations organiques contenus dans une unité formulaire sont adjacents et intercalés par un ligand oxalato(2-) suivant l'axe cristallographique c tel que représenté à la Figure 18. La présentation des cations ammoniums dans la maille montre qu'ils sont en désordre dans le composé. La disposition des cations organiques justifie l'absence des interactions π - π (π - π) dans le sel. La géométrie de coordination autour du métal central est octaédrique déformée de type $(2 + 2 + 2)$.

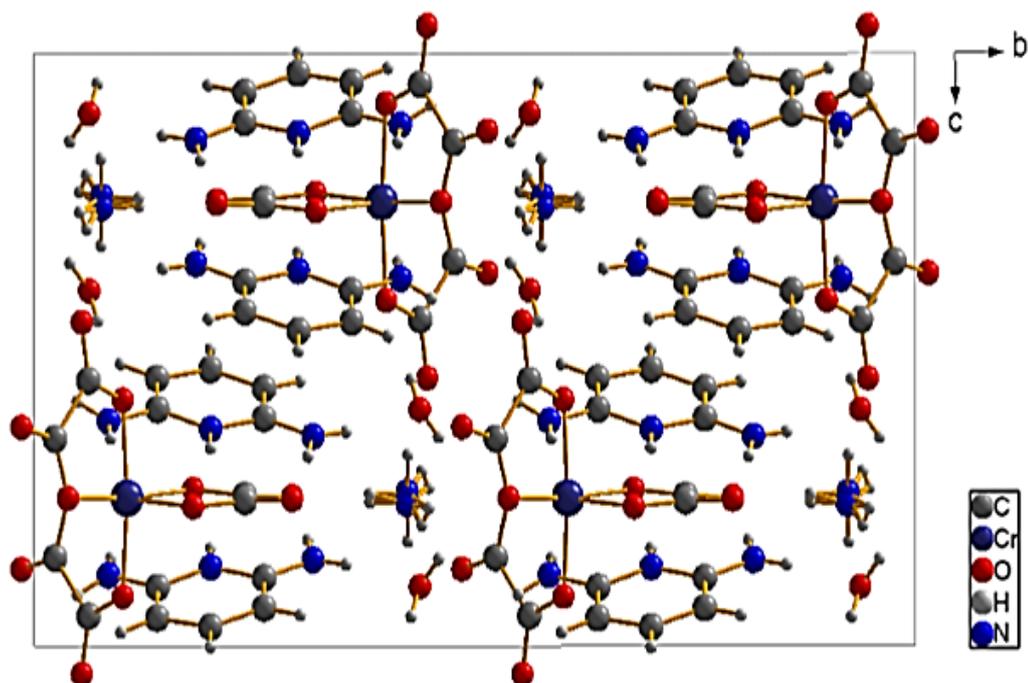


Figure 18: Maille élémentaire du sel projetée suivant le plan (*bc*) [74].

Les distances Cr-O sont comprises dans l'intervalle [1,9646(9) -1,9870(9)] Å et les angles O–Cr–O varient de 82,66(4) à 174,18(5) °. Les valeurs des angles O–C–O et O–C–C de l'oxalate restent similaires à celles des autres composés décrits plus haut [67, 71].

La présence des molécules d'eau de cristallisation dans ce composé induit deux types de liaisons hydrogènes : celles de type N–H···O qui lient cations et polyèdres de coordination et celles de type O–H···O qui lient les molécules d'eau aussi bien avec les cations qu'avec les polyèdres de coordination tel que illustré à la Figure 19. Dans cette famille de sel, l'absence des interactions π - π (π - π) se justifie par la présence des cations mixtes pour compenser la charge négative de la brique anionique tris(oxalato)chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

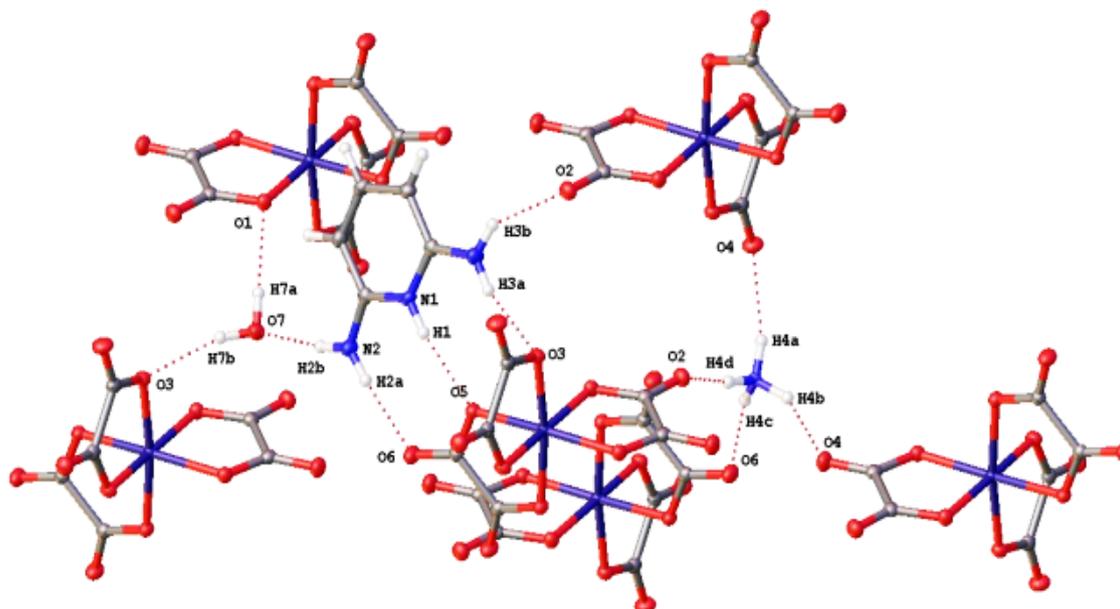


Figure 19: Liaisons hydrogènes dans le sel $(C_5H_8N_3)_2(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ [74].

Après les investigations menées sur les sels hybrides organiques-inorganiques mononucléaires à base des grilles anioniques $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ et $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, nous pouvons faire le constat selon lequel ces matériaux forment des polymères de coordination moléculaires car la polymérisation se fait à travers les interactions faibles de types hydrogènes, π - π et/ou van der Waals. Le ligand oxalato(2-) est toujours bischelaté et forme un cycle à 5 chaînons avec le métal central et ses angles de liaisons, O–C–O et O–C–C ont des valeurs similaires dans ces différents sels. Ces sels hybrides oxalatométalates mononucléaires sont pour la plus part des sels hybrides organiques-inorganiques de classe I et exhibent un caractère antiferromagnétique aux basses températures. Toutefois, il existe aussi dans la littérature des sels hybrides organiques-inorganiques polymétalliques qui peuvent être soit homonucléaires soit hétéronucléaires. Quelques-uns de ces derniers seront décrits dans les prochains paragraphes.

b)Sels hybrides oxalatométalates polynucléaires

Selon le nombre et les types de cations métalliques présents dans l'anion complexe, on distingue les complexes polymétalliques homonucléaires et les complexes polymétalliques hétéronucléaires. Si l'un des cations compensateurs de la charge anionique est un cation organique, l'on assiste dans ce cas à un sel hybride organique-inorganique polymétallique.

❖ Sels hybrides organiques-inorganiques polymétalliques homonucléaires

De par leurs compositions, les sels hybrides polymétalliques homonucléaires sont constitués d'au moins de deux cations métalliques de même type coordonnés aux différents ligands et d'un ou de plusieurs cations organiques. Ils ont la particularité de former des complexes de coordination à anion polymérisé. Cette polymérisation s'effectue à travers les liaisons de covalence forte de type coordination. C'est le cas du matériau $((C_2H_5)_3NH)_2[Cu_2(C_2O_4)_3]$ synthétisé par Zhang et *al* en 2017. C'est un sel hybride homoleptique constitué de deux cations triéthylammonium, $((C_2H_5)_3NH)^+$ et d'une brique anionique dimétallique, $[Cu_2(C_2O_4)_3]^{2-}$. Les cations métalliques Cu(II) sont coordonnés par trois (03) ligands oxalato(2-) bisbidentés dont les ponts forment un système tridimensionnel. Ils sont au centre d'un octaèdre légèrement déformé. Ce sel cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P21/c$. Les distances Cu–O varient entre 1,956(2)–2,321(2) Å pour Cu1 et 1,956(1)–2,311(2) Å pour Cu2. Les distances Cu–O équatoriales sont plus courtes que celles du plan axial. Les valeurs des angles O–Cu–O en *cis* sont dans l'intervalle 78,69(5)–99,42(5)° pour Cu1 et 77,92(5)–96,88(5)° pour Cu2. Les valeurs des angles O–Cu–O en *trans* varient entre 168,08(6) et 176,74 (6)° pour Cu1 et 168,93(5)–177,83(6)° pour Cu2. La structure tridimensionnelle de ce sel est représentée à la Figure 20 [75]. Les cations métalliques Cu1 forment une chaîne en zigzag le long de l'axe cristallographique *c* et tandis que celle formée par Cu2 se fait selon l'axe cristallographique *a*.

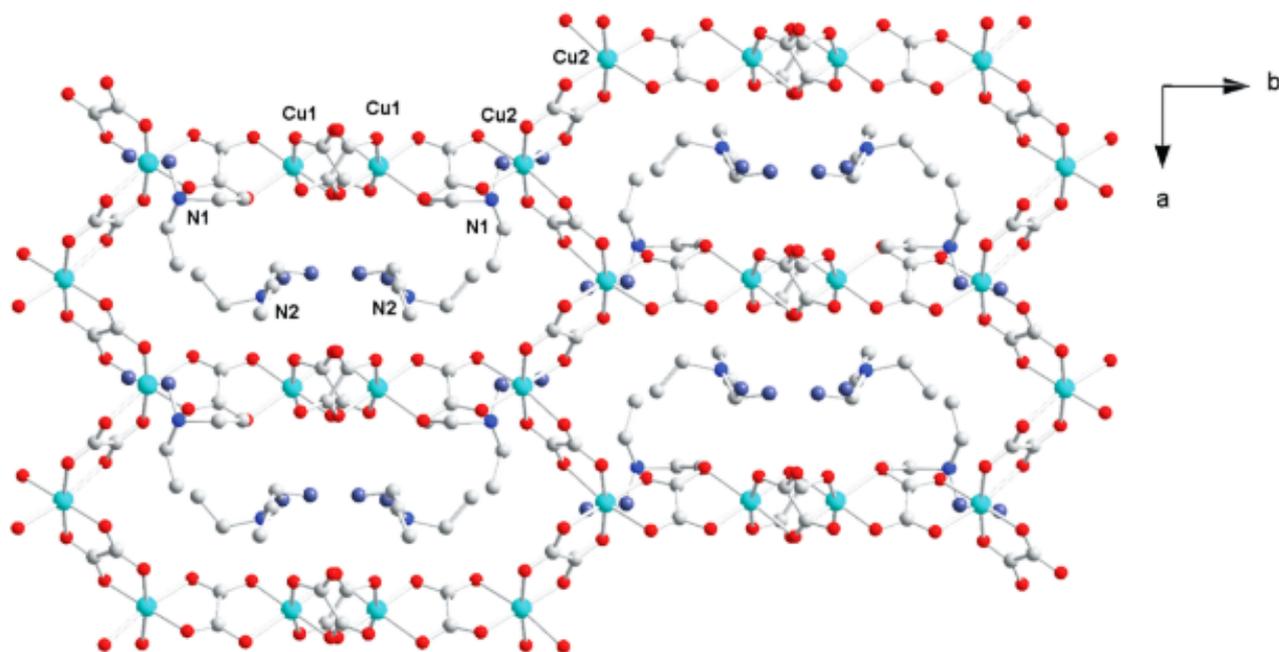


Figure 20: Structure cristalline du sel $((C_2H_5)_3NH)_2[Cu_2(C_2O_4)_3]$ suivant l'axe cristallographique *c* (Cu : bleu-ciel, C : gris, O : rouge, N : bleu) [75].

Les deux chaînes (Cu1 et Cu2) perpendiculaires sont reliées par des ponts oxalates pour former une structure 3D. Les deux cations organiques $(C_2H_5)_3NH^+$ adoptent des configurations électroniques différentes. Les distances entre deux ponts oxalate et le métal sont de 5,3496 (1) Å entre deux Cu1, de 5,5123(1) Å entre deux cations Cu2 et de 5,3960(1) Å entre Cu1 et Cu2. Ces distances sont perceptibles à travers la Figure 21.

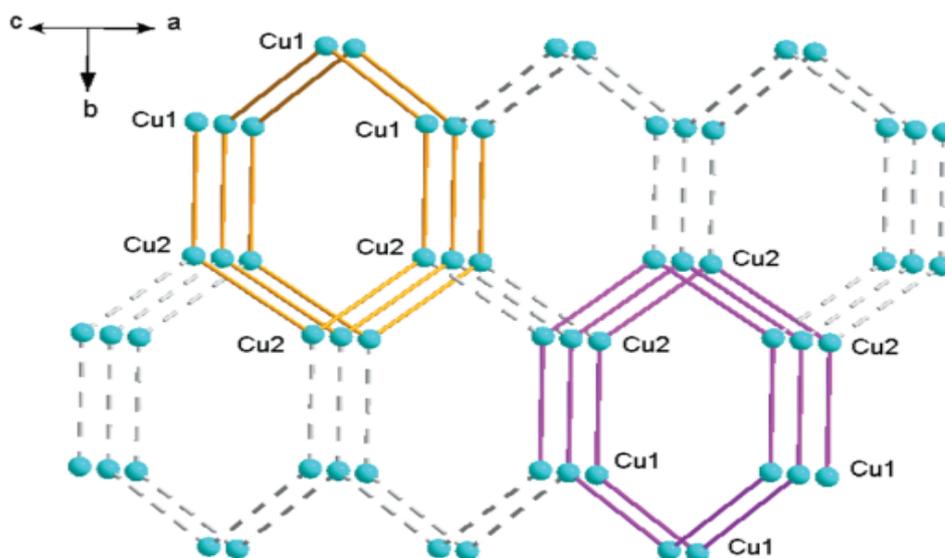


Figure 21 : Structure topologique en 3D du composé $[(C_2H_5)_3NH]_2Cu_2(C_2O_4)_3$ [75].

On constate que dans cette structure topologique, les canaux traversant la structure dans différentes directions ont des ouvertures différentes. Une chaîne de cation en zigzag existe dans le canal le long de l'axe cristallographique c . Les interactions hydrogènes dans ce sel sont de types : $N1-H1 \cdots O9$ 2,789(2) Å/170° et $N2-H2 \cdots O5$ 2,763(2) Å/170°.

Le sel hybride de Fe(II) $(DETA-H)_2[Fe_2^{II}(C_2O_4)_3]$ (DETA-H = ion 2-(2,3-dioxo-1-piperaziny)eth-1-ylammonium synthétisé par Duan et *al* en 2008 en est également un exemple de cette famille de composés. Il est obtenu par synthèse hydrothermale en effectuant le mélange de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ et de 2-(2,3-dioxo-1-piperaziny)eth-1-ylamine (DETA). Il cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. La structure cristalline de ce sel est constituée d'une couche anionique disposée en nid d'abeille et de deux cations organique $DETA-H^+$. Les couches cationiques sont disposées indépendamment des couches anioniques telle que le montre la Figure 22. Les couches cationiques et anioniques sont disposées de manière alternée (anion-cation-anion-cation) suivant l'axe cristallographique a . Ces deux couches sont parallèles tout au long de ce même axe. La distance de séparation entre ces deux

couches étant inférieure à 7,58 Å. Ce sel hybride est homo dinucléaire et les cations métalliques Fe(II) sont au centre des octaèdres déformés et sont reliés à travers des ponts oxalates bischélatés dans le plan équatorial.

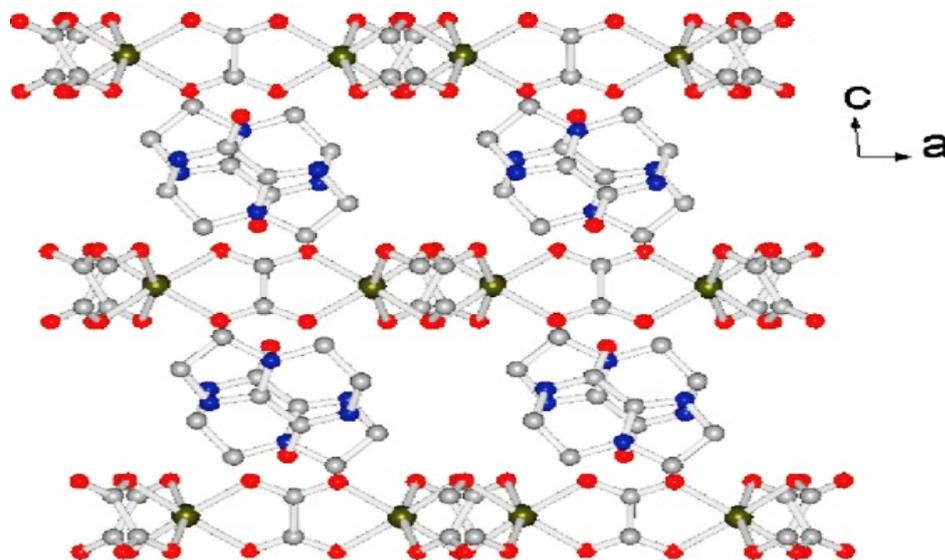


Figure 22 : Disposition des différentes couches dans le sel $(\text{DETA-H})_2[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
(Fe : vert ; C : gris; O : rouge, N : bleu) [76].

La couche anionique 2D est disposée en "nid d'abeille" le long de l'axe cristallographique c telle que illustrée à la Figure 23. L'angle digonal formé entre les principaux plans du cation et la couche d'anion de nid d'abeille est de $62,20(5)^\circ$ et celui entre deux principaux plans de couches cationiques est de $55,19(4)^\circ$.

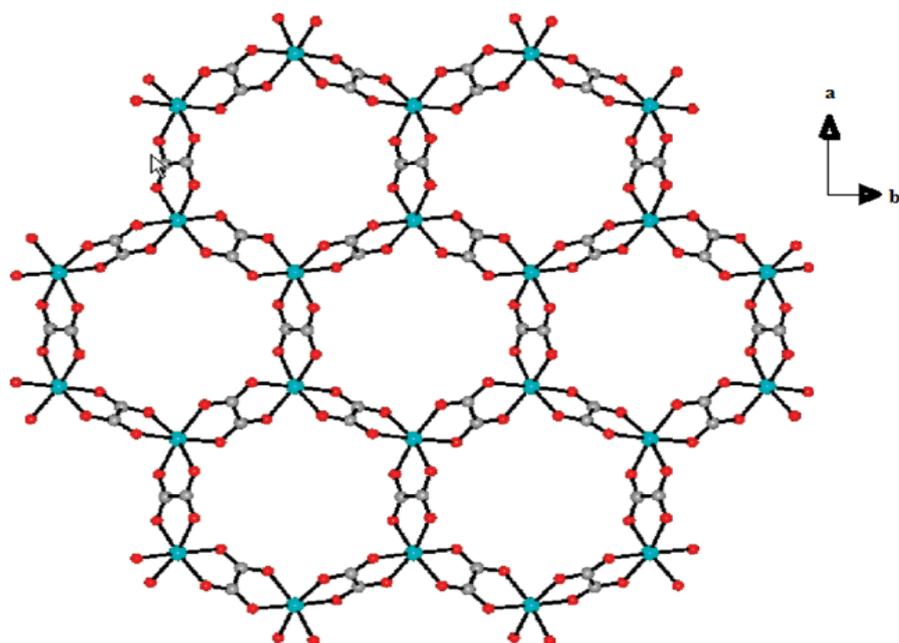


Figure 23 : Couche anionique du composé $(\text{DETA-H})_2[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ en nid d'abeille suivant l'axe cristallographique c (Fe : vert ; C : gris; O : rouge,) [76].

Les ponts hydrogène dans ce sel sont de type $\text{N-H} \cdots \text{O}$ ($2,819 \text{ \AA}/166^\circ$ à $2,756 \text{ \AA}/172^\circ$). Ces interactions s'établissent entre les cations organiques et la couche anionique, ce qui contribue au renforcement du réseau cristallin.

Dans cette même famille, on retrouve également le sel hybride de Mn(II), *catena*-[bis(2,6-diaminopyridinium) tris(μ_2 -oxalato)-dimanganese(II) trihydrate] de formule $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ synthétisé par Sehimi et *al* en 2018 par réaction entre le manganèse(II) sulfate, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'acide oxalique dihydrate, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la 2,6-diaminopyridine en milieu acide ($\text{pH} = 5$). Il cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. Son unité asymétrique présente un anion complexe bimétallique homonucléaire $[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, deux cations 2,6-diaminopyridinium $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)^+$ et trois molécules d'eau de cristallisation. Chaque ion Mn^{2+} est hexacoordiné par trois ligands oxalato(2-) formant une géométrie octaédrique autour de ces cations métalliques. Ces derniers sont liés à travers des ponts oxalates de manière planaire. La distance entre deux cations manganèse (Mn–Mn) est égale à $5,647(2) \text{ \AA}$. L'unité asymétrique de ce sel est donnée à la Figure 24 [77]. Dans la structure cristalline de ce composé, Les ions Mn(II) sont connectés chacun à trois ponts oxalates créant ainsi un motif de nid d'abeille.

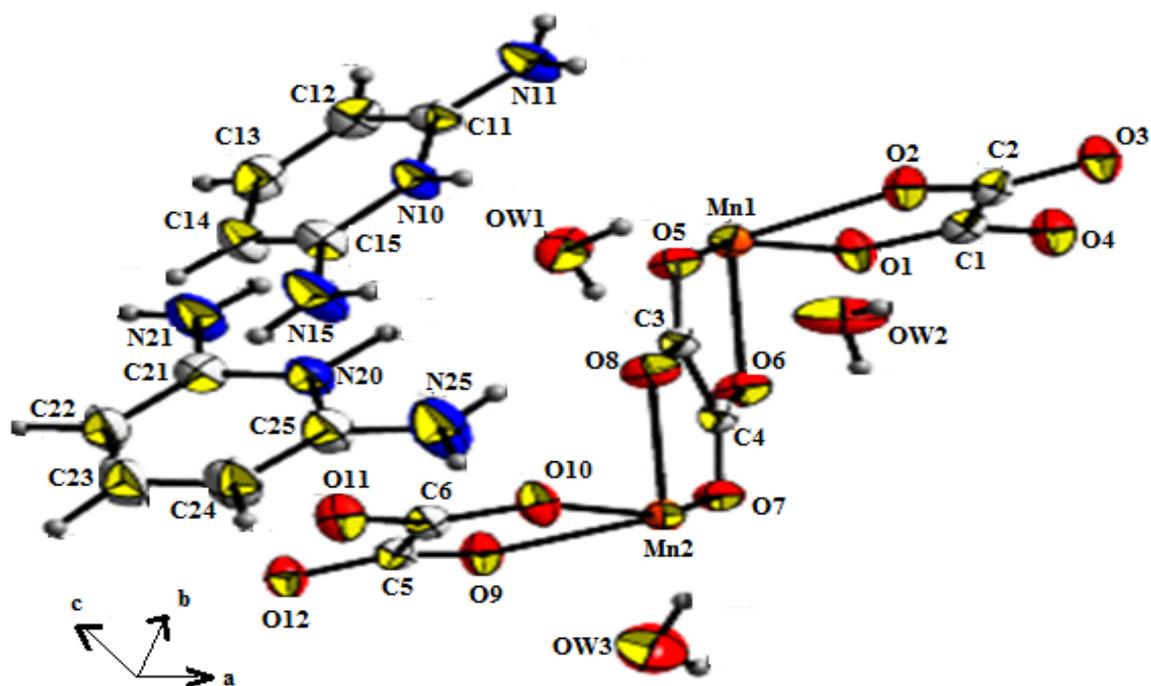


Figure 24 : Unité asymétrique du sel $(C_5H_8N_3)_2[Mn_2(C_2O_4)_3]$ [77].

Cette structure peut être décrite comme une infinité de couches de manganèse(II) perpendiculaire à l'axe cristallographique c tel que le montre la Figure 25. Les distances de séparation entre les ions manganèse à travers les trois ponts oxalates sont égales à 5,628(1) ; 5,647(2) et 5,697(1) Å, respectivement.

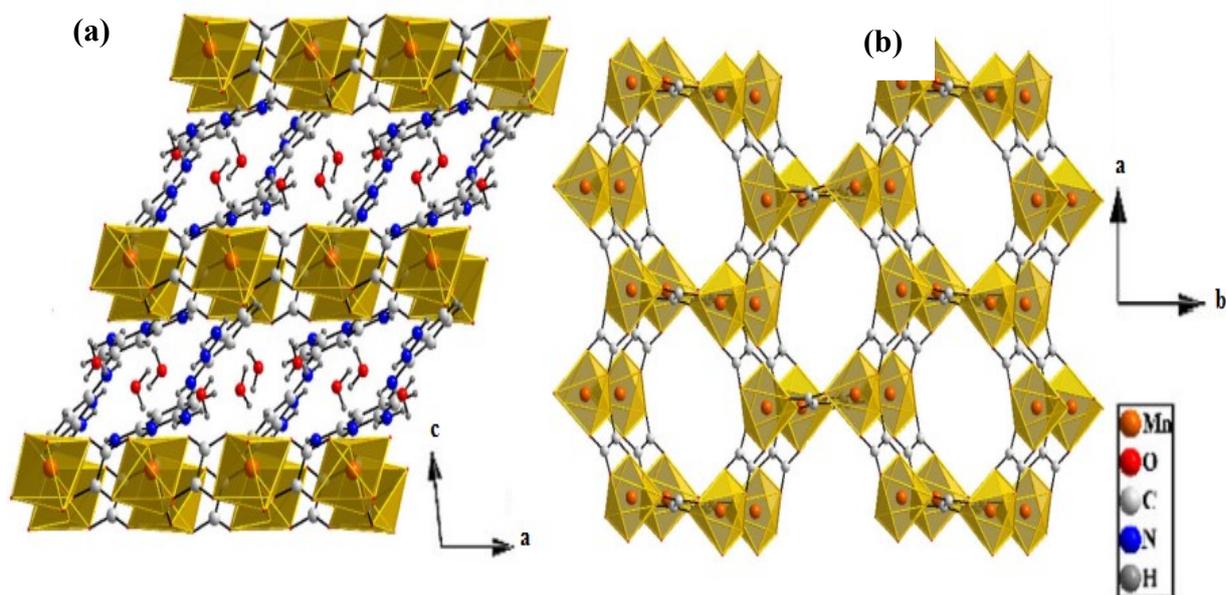


Figure 25 : Superposition des couches dans le composé (a) et polymérisation de la brique anionique (b) [77].

Les entités cationiques et anioniques sont interconnectées via les interactions hydrogènes qui sont de deux types : $N-H\cdots O$ et $O-H\cdots O$, ces ponts hydrogènes s'établissent entre les molécules d'eau de cristallisation et les atomes d'azotes iminium du cation organique. La Figure 26 présente les interactions hydrogène qui contribuent à la stabilisation du réseau cristallin.

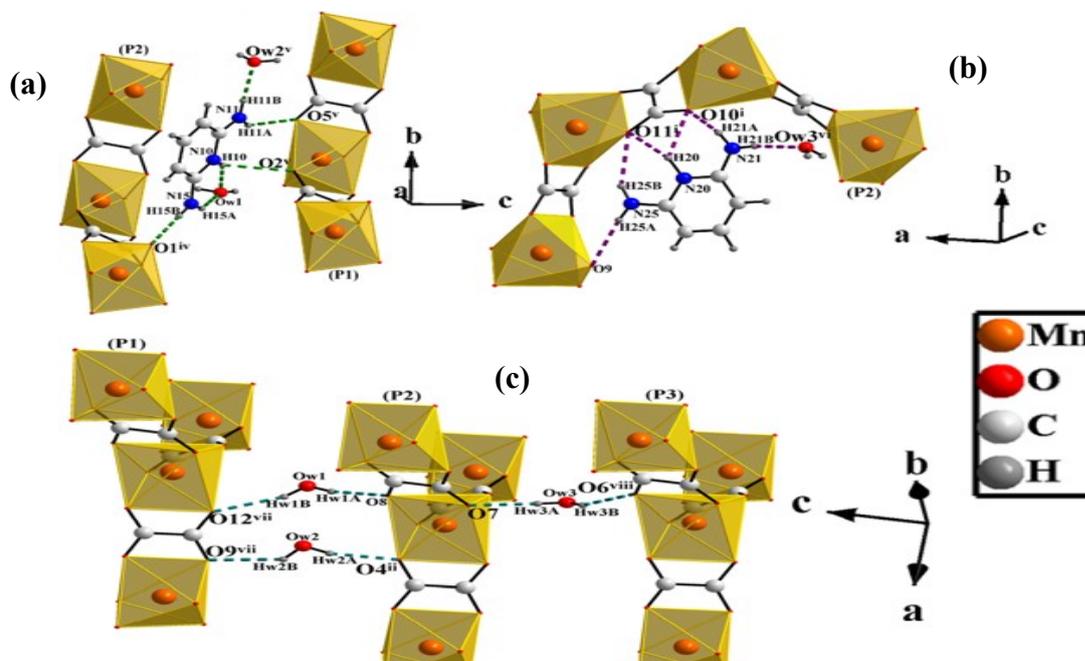


Figure 26 : Liaisons hydrogènes dans $(C_5H_8N_3)_2[Mn_2(C_2O_4)_3]$ (a), liaison hydrogène entre l'anion et les cations organiques (b et c) [77].

La présence des cycles aromatiques dans ce sel induit les interactions $\pi - \pi$, ainsi, la distance entre les centroïdes pour les interactions $\pi - \pi$ est de 3,667 Å.

Les études faites sur les sels hybrides organiques-inorganiques polymétalliques homonucléaires, montrent que cette famille de composés appartient à la famille de sels hybrides de classe I. Ils forment généralement des polymères de coordination moléculaires. Certains d'entre eux ont la particularité de former les clusters. Leurs décompositions thermiques conduisent aussi aux oxydes métalliques qui trouvent une grande importance dans le domaine de la céramique et dans la synthèse des nanoparticules. La plus part d'entre eux exhibent un comportement antiferromagnétique aux basses températures.

❖ Sels hybrides organiques-inorganiques polymétalliques hétéronucléaires

Cette famille de composés est constituée d'au moins deux cations métalliques différents, la charge de l'anion complexe étant compensée par les cations organiques. Ces matériaux appartiennent à la famille de sels hybrides de classe II, car la formation de la liaison métal-

ligand entre le cation inorganique et la brique anionique monométallique conduit à l'obtention d'un complexe anionique polymétallique polymérisé, caractéristique des sels hybrides de classe II. La polymérisation de la grille anionique dans cette classe de matériaux entraîne la formation des composés de dimension supérieure à un. C'est le cas des composés $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ et $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ synthétisés par Choubeu et *al* en 2021 donc l'image montrant la coordinence des différents centres métalliques est représentée à la Figure 27. La polymérisation de l'anion complexe est se fait par le biais des ponts oxalate entre les centres métalliques Ba–Cr et Ba–Fe [78].

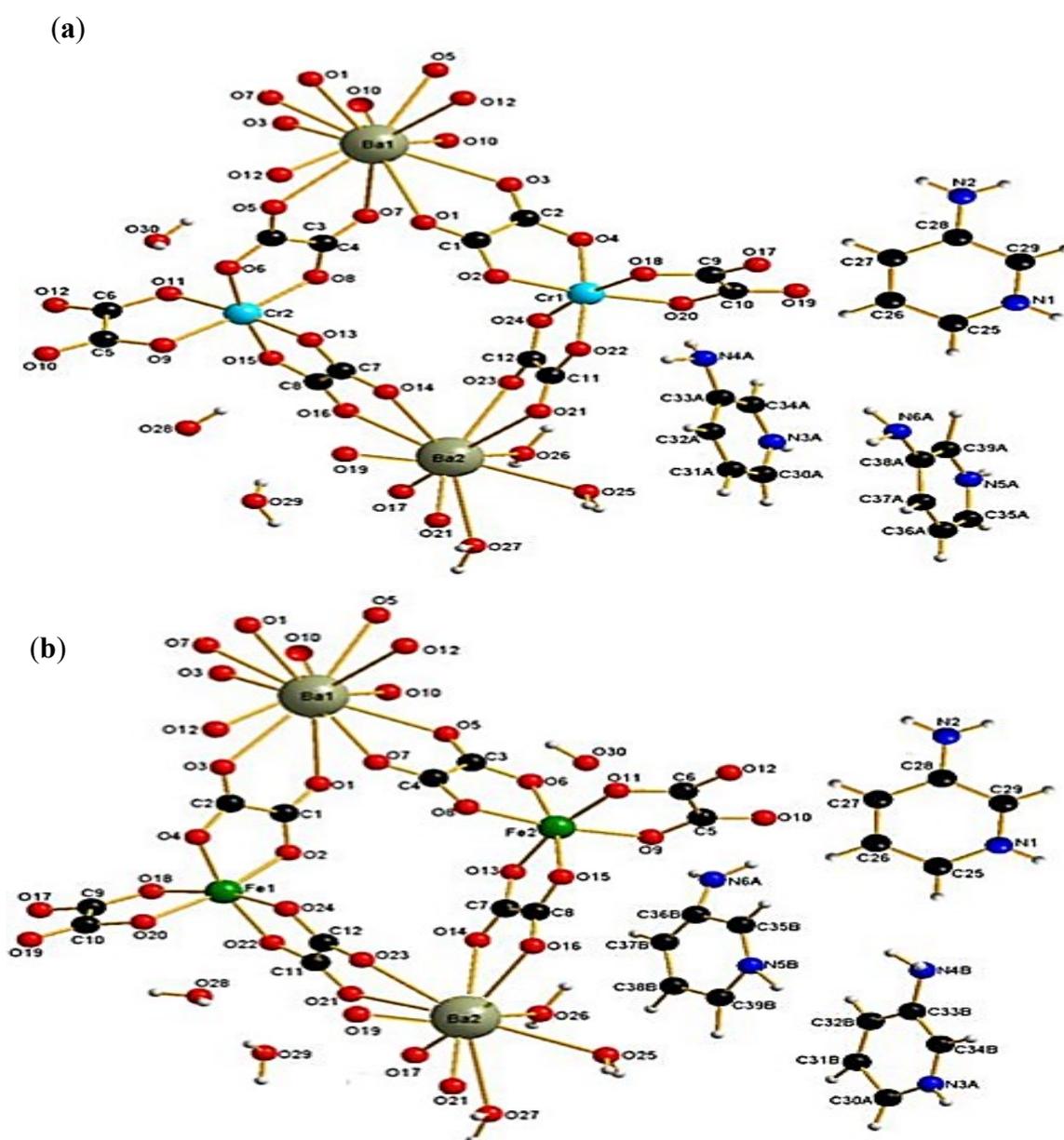


Figure 27 : Une image de l'unité asymétrique des composés $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,1}Cr_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ (a) et $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5,3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ (b) [78].

Le premier composé est heptanucléaire, constitué de trois cations baryum (Ba^{2+}) et quatre cations chrome (Cr^{3+}) et le second est également heptanucléaire constitué de trois cations baryum (Ba^{2+}) et quatre cations Fe^{3+} . Ces structures montrent que les deux sites M^{III} ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ et Fe^{3+}) sont exclusivement coordonnés par les oxalates formant une géométrie octaédrique autour des centres métalliques M^{III} . Les deux Ba^{II} présentent des coordinences différentes. Le Ba1 de coordinence douze est exclusivement lié à six ligands oxalato(2-). Le Ba2 a une coordinence dix et est coordonné par six molécules de H_2O et deux ligands oxalato(2-). Les distances intermétalliques M-M sont situées entre 6,670-7,329 Å. Dans les deux composés, les distances globales Ba-O varient de 2,770 à 2,986 Å.

Du fait de la présence des molécules d'eau dans la structure de ces sels, on note l'existence de deux types de liaisons hydrogènes dans ces matériaux, celles de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ qui lient cations et polyèdres de coordination et celles de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ qui lient les molécules d'eau aussi bien avec les cations qu'avec les polyèdres de coordination. En plus des interactions fortes de type covalentes, iono-covalentes ou encore de coordination et des liaisons hydrogènes qui renforcent la cohésion structurale dans ces deux sels, on retrouve dans leurs structures des interactions π - π (pi-pi) dues à la présence des cycles aromatiques. Ces deux composés exhibent un comportement antiferromagnétique aux basses températures. Leurs décompositions thermiques conduisent aux oxydes BaO , Cr_2O_3 et Fe_2O_3 .

L'autre exemple de sels hybrides polymétalliques hétéronucléaires est le composé $(\text{C}_2)_4[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClCr}_2(\text{ox})_6]\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ($\text{C}_2^+ = 4\text{-N,N-diméthylaminopyridinium}$) synthétisé par Pardo et *al* en 2012. Il cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}21/c$. Il est constitué de quatre (04) cations 4-N,N-diméthylaminopyridinium, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2^+$, d'un anion complexe hétérotétranucléaire, $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClCr}_2(\text{ox})_6]^{3-}$, d'un ion chlorure, Cl^- , d'une molécule d'eau, H_2O et de deux molécules d'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ de cristallisation. La Figure 28 nous présente la maille élémentaire de ce composé vue dans le plan (ab). Dans cette maille, les couches cationiques et anioniques sont disposées alternativement les unes par rapport aux autres. L'anion complexe est polymérisé et possède deux centres métalliques différents (deux ions manganèse Mn^{2+} et deux ions chrome Cr^{3+}). Les deux cations Mn^{2+} sont coordonnés par les molécules d'eau, l'ion chlorure (pour Mn2) et les ligands oxalato(2-) tandis que les deux centres Cr^{3+} sont coordonnés uniquement par les ligands oxalato(2-). Ce composé est constitué de deux types de chaînes anioniques de Cr-Mn à travers des ponts oxalates en zigzag suivant l'axe cristallographique *b* tel qu'illustré à la Figure 29 [79].

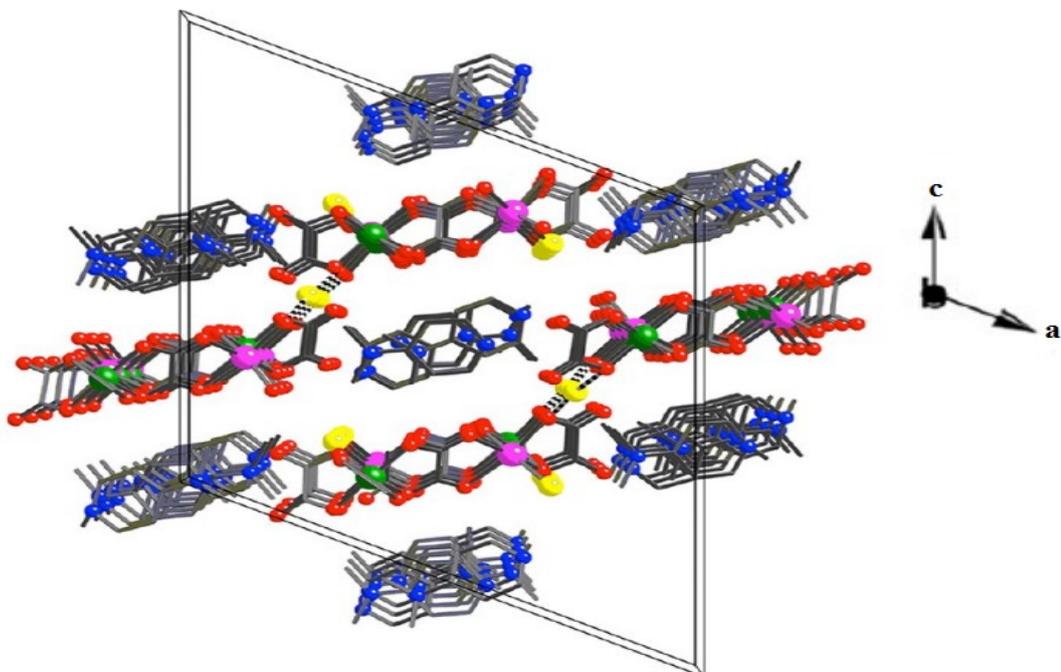


Figure 28 : Maille élémentaire de $(C_2)_4[Mn_2(H_2O)_3ClCr_2(ox)_6] \cdot Cl \cdot H_2O \cdot 2C_2H_6O$ (Cr : vert, Mn : rose, C : gris; O : rouge, N : bleu) [79].

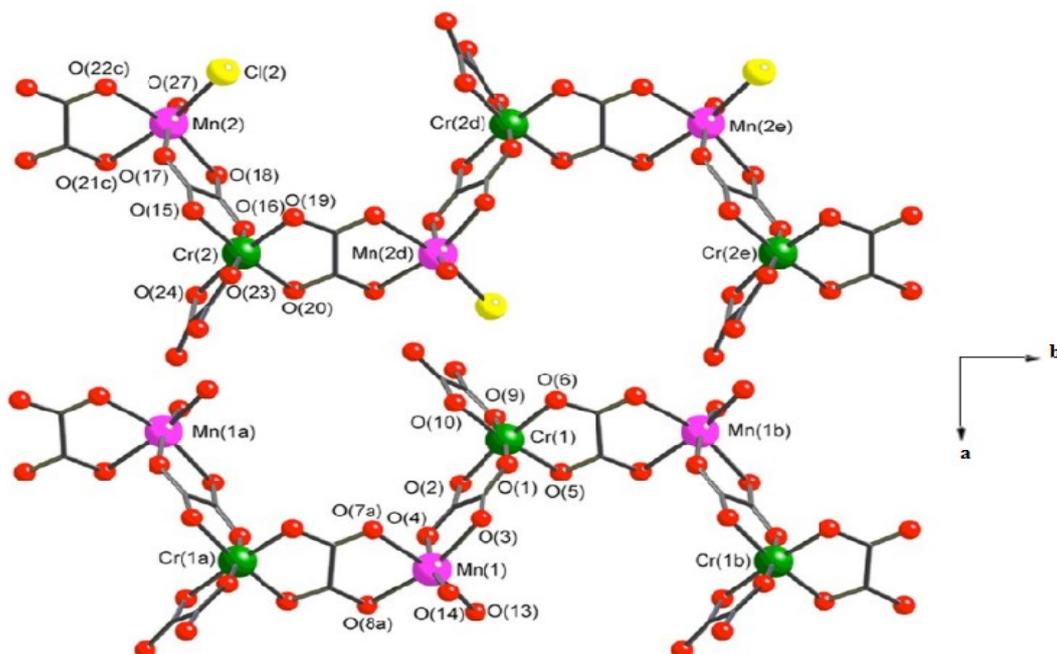


Figure 29 : Vue d'un fragment de deux chaînes adjacentes de l'anion complexe du composé $(C_2)_4[Mn_2(H_2O)_3ClCr_2(ox)_6] \cdot Cl \cdot H_2O \cdot 2C_2H_6O$ [79].

Sur la première chaîne, un ion chlorure et une molécule d'eau complètent la sphère de coordination du cation Mn^{2+} (Mn2) tandis que sur la seconde chaîne, deux molécules d'eau sont

coordinées au cation Mn^{2+} (Mn1). Un ion chlorure non coordonné et quatre cations 4-N,N-diméthylaminopyridinium compensent la charge des deux chaînes anioniques.

Dans ce composé, l'interaction entre les chaînes se fait à travers des ponts hydrogène établis entre les molécules d'eau de coordination et les oxalates terminaux [$OW - H \cdots O(ox) = 2,7704(41) - 2,9858(53)$ Å] d'une part et entre les molécules d'eau de coordination et les ions chlorure libres [$OW - H \cdots Cl = 3,0175(29) - 3,0423(28)$ Å] d'autre part. La Figure 30 montre ces différentes interactions entre les chaînes illustrées en pointillés.

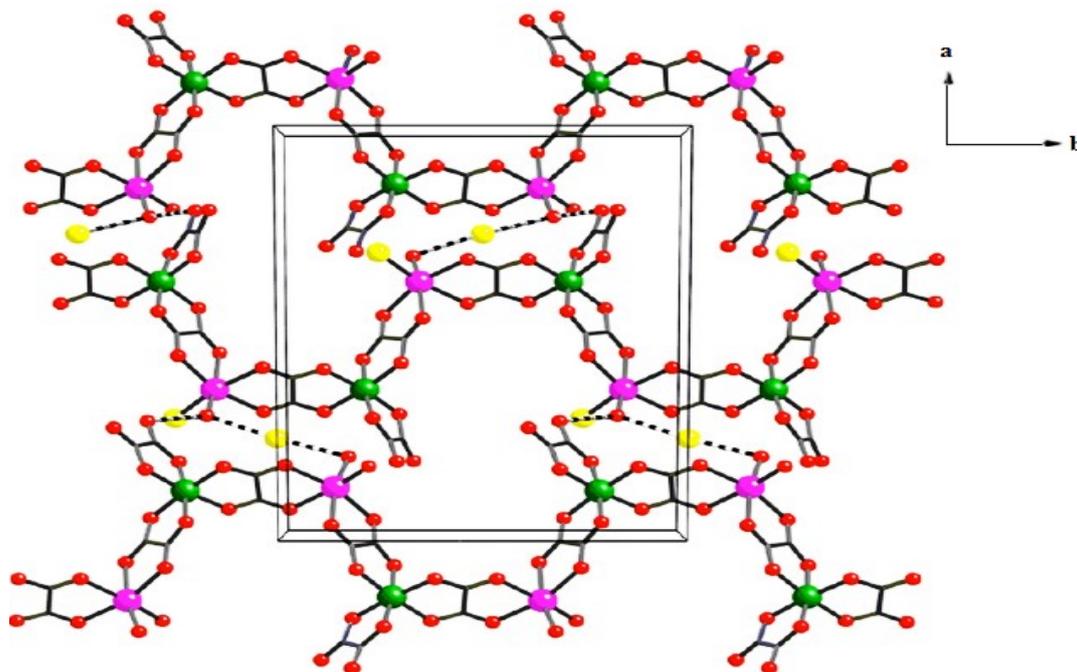


Figure 30 : Interactions hydrogène entre deux chaînes dans l'anion complexe [79].

Dans les couches supramoléculaires résultantes, les plus courtes distances inter-chaînes $Cr \cdots Cr$, $Mn \cdots Mn$, et $Cr \cdots Mn$ sont $10,4811(14)$; $8,5011(12)$ et $7,1646(13)$ Å, respectivement. La présence du cation organique (cycle aromatique) induit les interactions $\pi - \pi$ dont les distances entre les centroïdes varient entre $3,6960(65) - 3,7170(62)$ Å. Ce sel constitue un polymère de coordination moléculaire et appartient à la famille des sels hybrides organiques-inorganiques de classe II.

D'autres exemples de cette classe de matériaux sont des sels hybrides $(H_2-L_5)[KAl(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ et $(H_2-L_5)[KCr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ ($L_5 = 1,4$ -bis((2-méthylimidazol-1-yl)méthyl)benzène) synthétisés par Sun et *al* en 2016. Ils sont tous bimétalliques hétéronucléaires constitués des cations métalliques K^+ et Al^{3+} pour le premier et K^+ et Cr^{3+} pour

le second. Ils ont été obtenus à partir des précurseurs $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ et $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, respectivement [71].

Le composé $(H_2-L_5)[KAl(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Son unité asymétrique est constitué d'un cation K^+ , d'une demi-entité de $[KAl(C_2O_4)_3]^{2-}$, d'une demi-entité du cation organique $(H_2-L_5)^+$ doublement protoné et d'une molécule d'eau de cristallisation. La structure cristalline de ce composé révèle deux modes de coordination du ligand oxalato(2-). Dans le premier cas, ce ligand adopte la configuration $\mu_2-\eta^2:\eta^0$ comme mode de coordination, ce qui permet le contact entre les cations K^+ et Al^{3+} au sein d'une même couche, tandis que le mode de coordination $\mu_1-\eta^1:\eta^0$ connecte les mêmes centres métalliques entre deux couches tel que nous le montre la Figure 31.

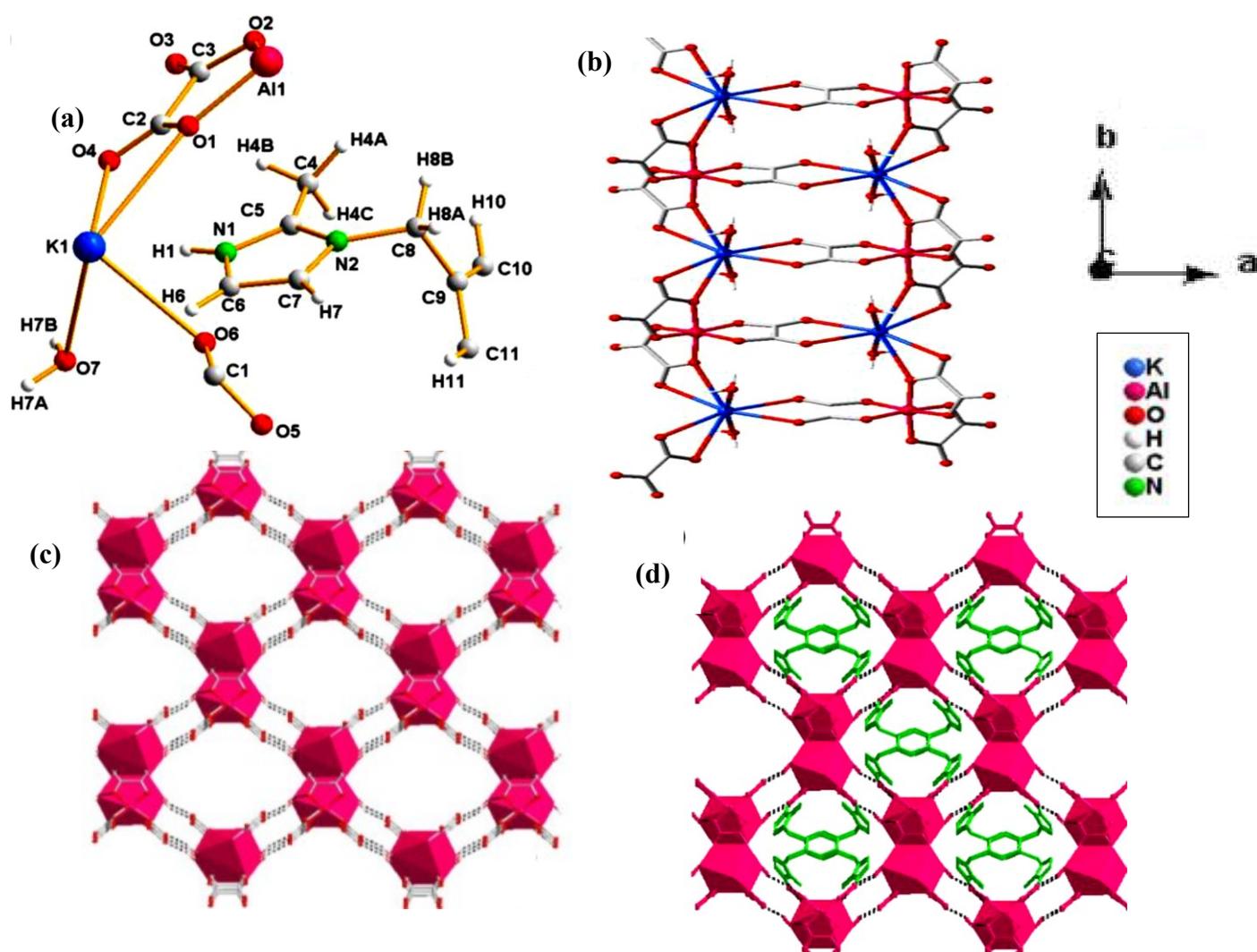


Figure 31 : Structure de $(H_2-L_5)[KAl(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$: Unité asymétrique (a), polymérisation en 1D de l'anion (b), Liaisons hydrogènes le long de l'axe cristallographique c en 3D (c et d) [71].

On observe une disposition en échelle de l'enchaînement de l'unité anionique. Dans la projection tridimensionnelle, on note l'existence des interactions hydrogènes de type O–H···O au sein de la grille anionique (Figure 34c et 34d). Les cations organiques sont pris en sandwich dans des cavités formées par l'anion complexe et établissent par ailleurs les interactions hydrogènes de type N–H···O.

Quant au composé $(H_2-L_5)[KCr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$, il est tetramétallique hétéronucléaire constitué de deux cations Cr^{3+} et de deux cations K^+ . Il forme deux chaînes différentes qui alternent de manière périodique au sein de la couche anionique. La Figure 32 nous présente en (a) l'unité asymétrique de ce sel, en (b) la polymérisation de l'anion dans le plan (ab), en (c) l'architecture structurale montrant les interactions hydrogène en 3D et en (d) le mode *space-filling* de l'anion complexe et les interactions entre les couches formées.

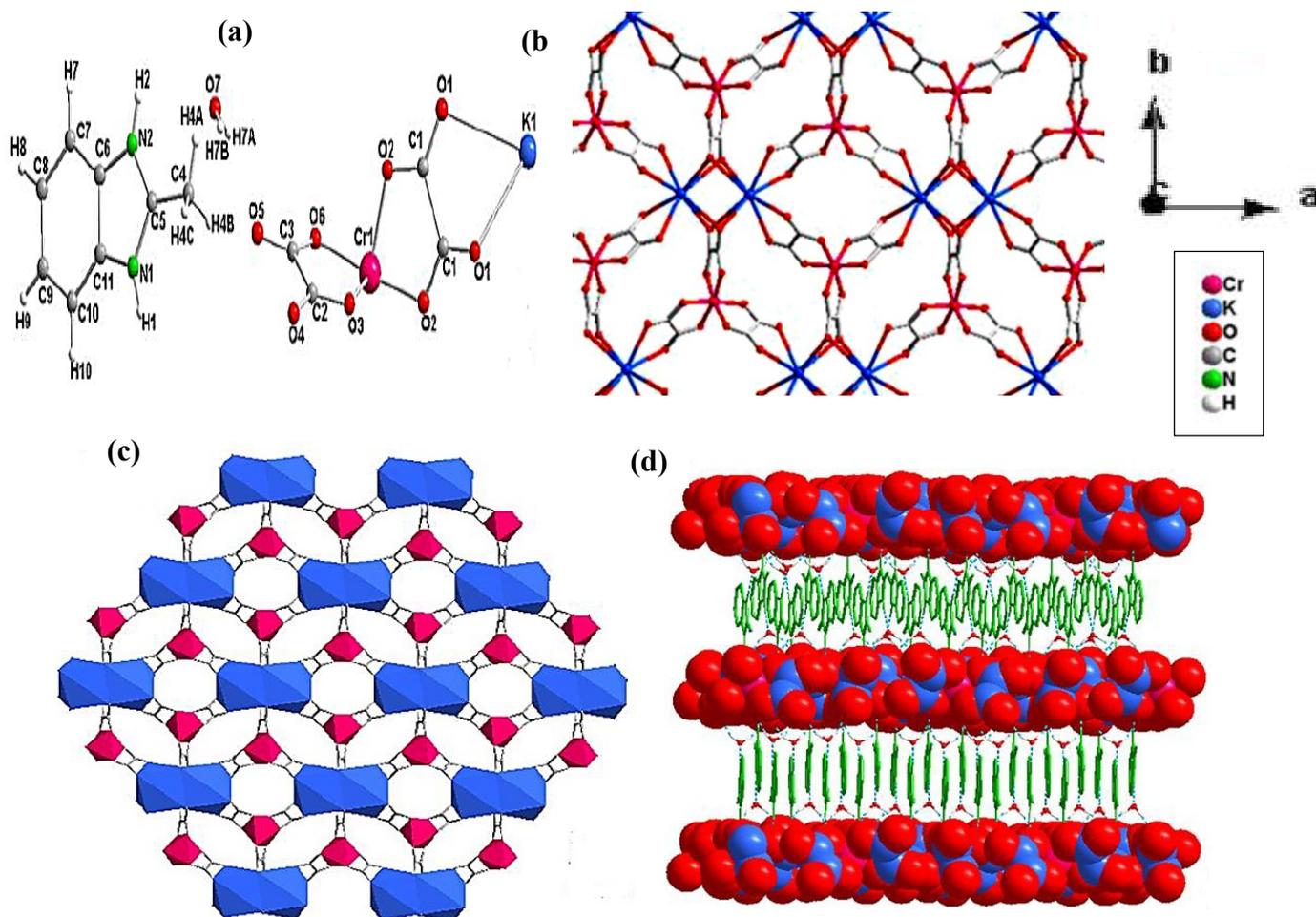


Figure 32 : Unité asymétrique du sel $(H_2-L_5)[KCr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (a), polymérisation de l'anion complexe et architecture supramoléculaire (b et c) et interaction $CH \cdots H$ dans le sel [71].

Chaque unité dimerique de K^+ est connectée à six unités de Cr^{3+} tandis que chaque unité de $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ est liée à quatre cations K^+ . On note également l'existence de deux modes de coordination du ligand oxalato(2-) dans ce sel : le bischelaté et bis(trischelaté). Chaque cation Cr^{3+} est de coordinence 12 et chaque cation K^+ est de coordinence 8.

Ces deux sels sont tous des semi-conducteurs et exhibent chacun un comportement antiferromagnétiques aux basses températures.

Les investigations faites sur les sels hybrides organiques-inorganiques polymétalliques hétéronucléaires montrent que ces composés sont de bon semi-conducteurs. La polymérisation se fait à travers les ponts oxalates. Ils constituent des sels hybrides de classe II. Ces ponts oxalates servant de médiateur entre les centres métalliques peuvent être en mode bischelaté ou en mode bis(trischelaté). Ces composés dans la plus part des cas présentent des comportements antiferromagnétiques aux basses températures.

1.2. Généralités sur la guanidine

La guanidine de formule brute CH_5N_3 encore appelée cabamidine est une molécule organique reconnue comme étant une base forte très soluble dans l'eau (1840 mg/L) et dans l'éthanol (829 mg/L) à $20^\circ C$. Sa température de fusion est de $50^\circ C$. C'est un composé cristallin formé lors de l'oxydation de la guanine. Elle est commercialisée sous forme de sel de guanidinium. Elle constitue un produit de métabolisme pouvant se trouver dans l'urine sous forme d'ions guanidinium à pH physiologique. La guanidine dispose de trois donneurs de liaisons hydrogènes et d'un seul accepteur. La guanidine et les sels de guanidinium offrent une gamme de fonctionnalités variées. Elle peut aussi se comporter comme un ligand mono ou bidenté. La Figure 33 suivante présente la formule développée (a) de la guanidine et ses modes de coordination (b et c) [80].

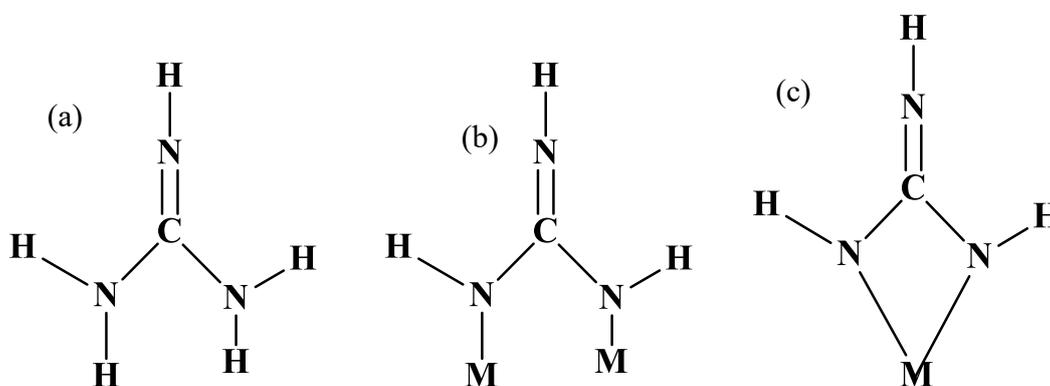
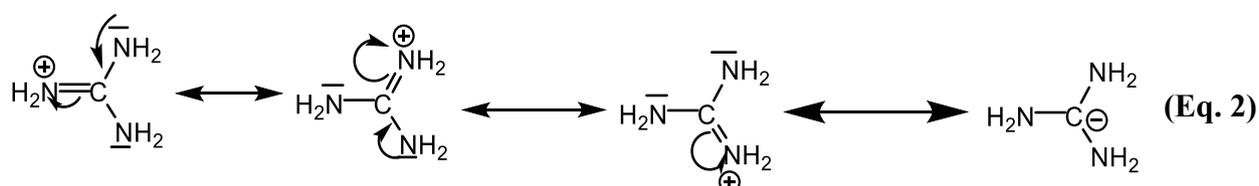
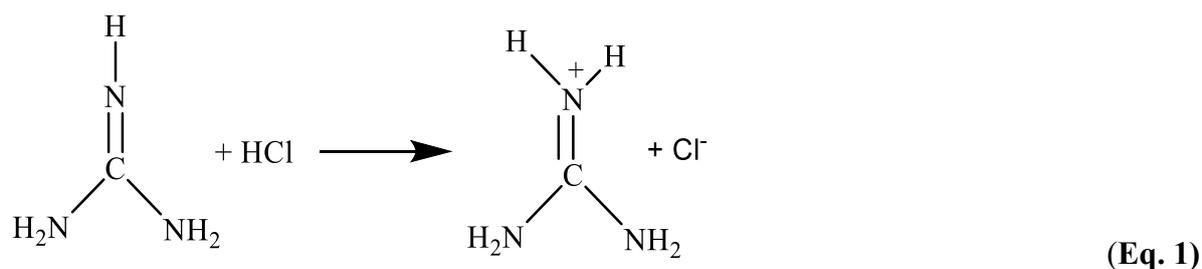


Figure 33 : Formule développée (a) et modes de coordination de la guanidine (b et c) [80].

En chauffant la guanidine aux environs de 160°C, elle se transforme en alanine en libérant une molécule d'ammoniac NH₃, par conséquent, elle a les propriétés similaires à celles de l'ammoniac. Les doublets libres sur les atomes d'azote lui confèrent un caractère nucléophile, contribuant à l'obtention de ses dérivés alkyles et aryles [80].

1.2.1. Propriétés acido-basiques de la guanidine

La guanidine est une base organique forte selon Bronsted donc le pka = 13,6. La présence des doublets libres sur les atomes d'azote justifie également son caractère basique selon Lewis. La protonation de la guanidine conduit à l'ion guanidinium qui constitue son acide conjugué. L'acide obtenu est un acide faible car il y a possibilité de délocalisation des électrons de cette molécule créant ainsi un déficit d'électron sur l'azote iminium. D'après la littérature, seul l'atome d'azote iminique se protone suivant le mécanisme réactionnel représenté par les équations (Eq. 1) et (Eq. 2) [80].



Les caractères basique et nucléophile de la guanidine facilitent l'obtention de ses dérivés et ouvrent les portes dans divers domaines d'application.

1.2.2. Applications de la guanidine et de ses dérivés

La guanidine est utilisée dans les laboratoires biochimiques comme agent dénaturant des protéines. En chimie, elle peut être utilisée comme ligand dans la synthèse des complexes ou comme cation organique (ion guanidinium) dans les sels hybrides. La guanidine et les sels de guanidinium sont utilisés pour la synthèse des dérivés cycliques, qui sont des agents thérapeutiques à l'exemple de triméthoprime et de sulfadiazine. Les sels de guanidinium sont

aussi utilisés comme des agents dépolluants car peuvent se lier aux polluants contenus dans les eaux. La guanidine est aussi utilisée au laboratoire comme un organocatalyseur car intervient comme un agent désacétylant pour former le 1,1,3,3-tetraéthylguanidine [81, 82].

En médecine, les dérivés substitués de la guanidine possèdent les propriétés antimicrobiennes, antifongiques, antibactériennes, certains constituent des antiseptiques pour des produits industriels et cosmétiques [83, 84].

Le guanidinium chlorure ($\text{CH}_6\text{N}_3\text{Cl}$) et le guanidinium thiocyanate ($\text{CH}_6\text{N}_3\text{SCN}$) servent à dénaturer les protéines en détruisant très efficacement leur structure tridimensionnelle [85].

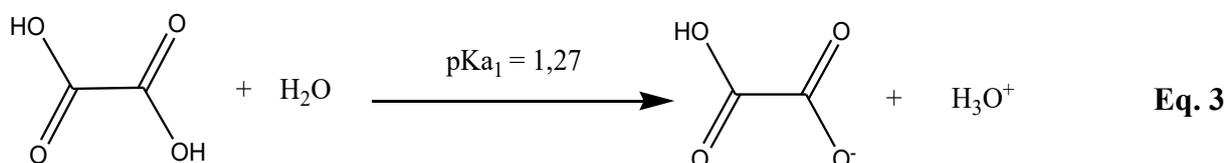
Le bisguanidinium carbonate ($(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$), est un produit de spécialité le plus important du groupe des composés de guanidine car c'est une matière première dans les cosmétiques, les détergents, les textiles et de micro-encapsulation. Ce dernier constitue l'un de nos réactifs de synthèse dans le présent travail.

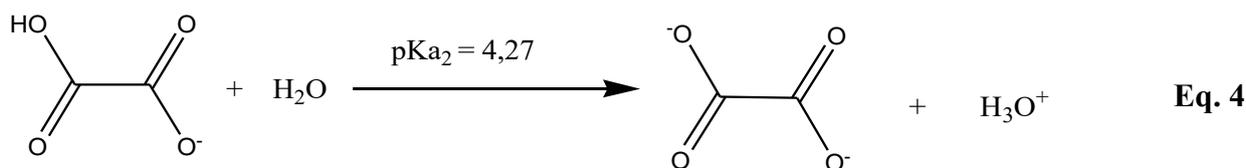
1.3. L'acide oxalique et le dianion oxalate

Le dianion oxalate, encore appelé ion éthanedioate découle de la double déprotonation de la molécule d'acide oxalique de formule $\text{HOOC}-\text{COOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La structure de l'acide oxalique dihydrate $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal par Semmingsen en 1977 [86]. Il est synthétisé à partir du méthanoate de sodium à 400 °C, où l'intermédiaire réactionnel obtenu est traité tour à tour par du calcium hydroxyde et de l'acide sulfurique concentré. Il se forme un sel blanc qui cristallise avec deux molécules d'eau en solution : acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [87, 88].

1.3.1. Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique

L'acide oxalique est l'un des acides carboxyliques les plus forts dont les complexes ont été largement étudiés. Les couples acide/base correspondants sont : acide oxalique/hydrogénoxalate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$) et hydrogénoxalate/oxalate ($\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) donc les pka respectifs à 25 °C sont : $\text{pK}_{\text{a}1} = 1,23$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 4,19$. Les équations **Eq. 3** et **Eq. 4** illustrent la dissociation en solution aqueuse de ce diacide.





La répartition des espèces ioniques issues de la dissociation de l'acide oxalique en fonction du pH de la solution aqueuse est présentée à la Figure 34.

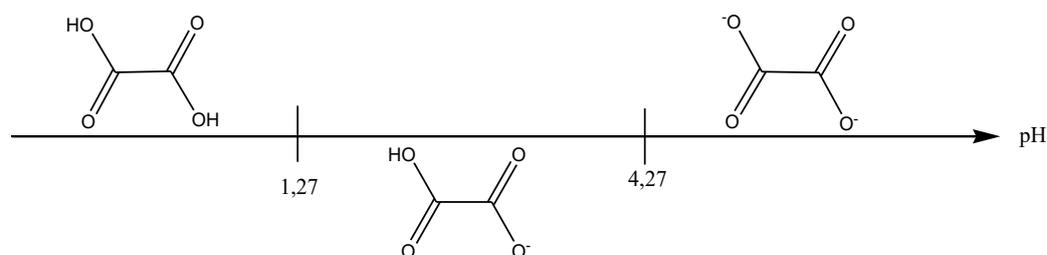


Figure 34 : Répartition des espèces ioniques de l'acide oxalique en fonction du pH à 25°C [89].

1.3.2. Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-)

L'enthousiasme des chercheurs à se retourner vers ce ligand est dû à ses quatre atomes d'oxygène donneurs identiques, créés par la délocalisation des électrons pi des liaisons carbonyles (C=O). Quelques modes de coordination de ce ligand sont présentés à la Figure 35 [86, 90]. Par ailleurs, la capacité de ce ligand à transmettre des effets électroniques et de ponter les centres métalliques pour servir de médiateur magnétique entre les centres paramagnétiques est d'une grande importance pour la formation des complexes polymétalliques [91-94]. En présence des ions métalliques et/ou autres précurseurs, l'anion oxalate est susceptible de former les composés de coordination homoleptiques ou hétéroleptiques, chélates ou non-chélates [95-103]. Compte-tenu de la géométrie du ligand oxalato(2-) et des distances métal-oxygène usuelles, le pontage impose au niveau des angles O-C-C ou O-C-O de la pince une contrainte d'autant plus importante que la distance métal-oxygène est plus grande. Il a été bien montré que ce ligand en présence des ions métalliques de transition tels que le Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , favoriserait la formation des complexes chélatant, formant des ponts d'oxalates entre les centres métalliques homo ou hétéroleptiques [95-103]. Les effets du pontage sur le ligand oxalato(2-) n'ont presque pas d'influence sur les angles O-C-C ou O-C-O. Ces valeurs sont situées entre 113,2° et 126,3° dans des ligands oxalato(2-) non pontant que dans les ligands oxalato(2-) pontant [104].

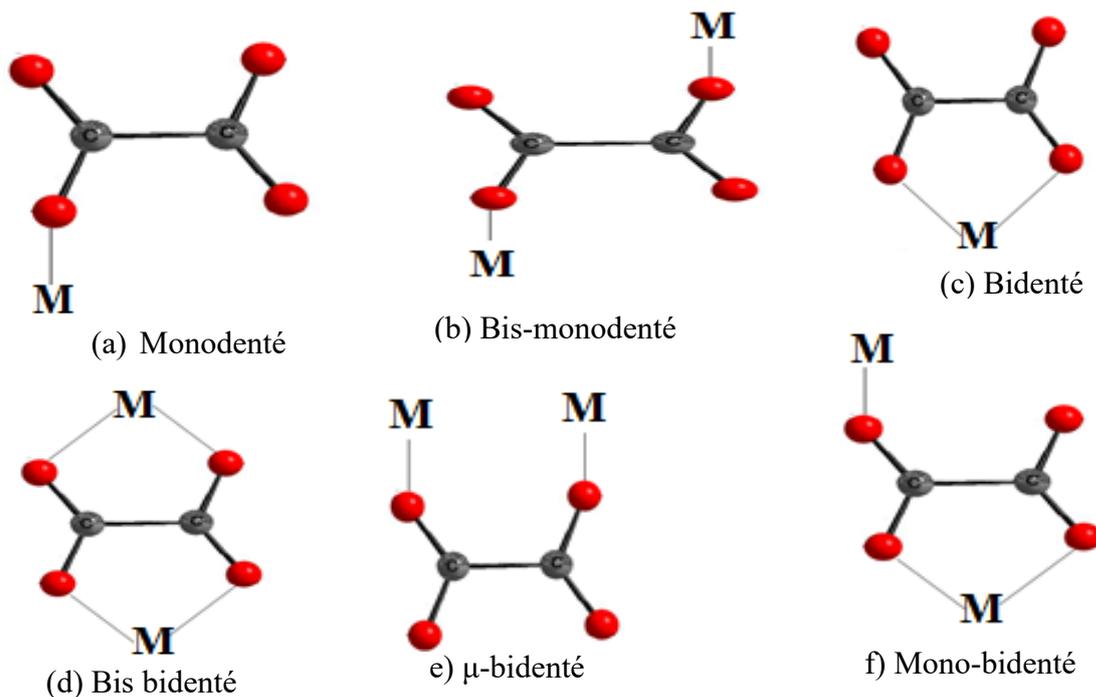


Figure 35 : Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-) [104].

1.3.3. Quelques applications des composés d'oxalate

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.

a) Précurseurs d'oxydes mixtes

Les oxalates mixtes sont utilisés comme précurseurs d'oxydes mixtes de haute pureté ayant des propriétés ferroélectriques ou supraconductrices à haute température. Par exemple, la décomposition d'oxalates mixtes de plomb, de zirconium, de baryum et de titane a conduit aux oxydes mixtes PbZrO_3 et BaTiO_3 qui ont un grand intérêt en technologie notamment dans la production des céramiques [105].

b) 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 qui donnent à ces composés des propriétés magnétiques ou optiques d'où leur utilisation pour la fabrication des aimants moléculaires [106].

c) Autres propriétés remarquables

Les composés à base d'oxalate sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse des nanoparticules, des composés polymétalliques et des polymères de coordination. Ces composés sont aussi d'excellents précurseurs dans la fabrication des composantes électroniques et l'élaboration des catalyseurs [107, 108]. Les complexes à base d'anion oxalate ont de nombreuses applications en industrie de la papeterie, le polissage électrolytique, le contrôle de l'acidité du sol et dans la préparation de supports magnétiques pour les bandes d'enregistrements [109, 110].

1.4. Magnétisme moléculaire

1.4.1. Généralités sur le magnétisme

Le magnétisme d'une substance est caractérisé par deux grandeurs, le champ magnétique \vec{H} et l'aimantation \vec{M} . Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique \vec{H} , il acquiert une aimantation \vec{M} qui dépend de la force du champ appliqué et de la température environnante. L'aimantation \vec{M} est reliée au champ magnétique par la relation $\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$ où χ est appelé susceptibilité magnétique molaire [111, 112].

La susceptibilité magnétique est une grandeur caractéristique des propriétés magnétiques du matériau considéré. Pour des échantillons donnés, différents comportements magnétiques peuvent être observés. La susceptibilité magnétique χ est la résultante de deux contributions, la contribution due au diamagnétisme (χ^D) et celle due au paramagnétisme (χ^P) avec $\chi = \chi^P + \chi^D$. Le composé est paramagnétique lorsque la susceptibilité paramagnétique χ^P est dominante. Dans le cas contraire, il est diamagnétique [111, 112].

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière induit par l'interaction des moments magnétiques orbitaux des électrons avec un champ magnétique appliqué. Un tel comportement est observé dans les substances isolées ne possédant que des couches électroniques complètes. Dans ce cas, la susceptibilité diamagnétique χ^D ne dépend ni de la température ni du champ appliqué [111, 112].

Contrairement au diamagnétisme, le paramagnétisme est observé chez les substances qui possèdent des électrons non appariés. La susceptibilité paramagnétique χ^P dépend du champ, et de la température. Sous les effets combinés du champ extérieur appliqué et de l'agitation thermique, la susceptibilité paramagnétique est régie par la loi de Curie-Weiss :

$\chi^P = \frac{C}{T-\theta}$, où C représente la constante de Curie et θ la température de Weiss (en Kelvin). En considérant que les mesures expérimentales de la susceptibilité magnétique sont corrigées de leurs composantes diamagnétiques, on peut écrire directement χ au lieu de χ^P . La relation précédente peut donc s'écrire : $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta}{C}$. La courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est une droite de coefficient directeur a tel que $a = \frac{1}{C}$ et d'ordonnée à l'origine $b = -\frac{\theta}{C}$. La constante de Curie ($C = \frac{1}{a}$) est donc déterminée aisément et de ce fait la déduction de la température de Weiss ($\theta = -b \times C$). Le comportement magnétique dépend du signe de la température de Weiss [111, 112].

- ✚ Si θ est positif ($\theta > 0$), les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques (spins parallèles) ;

- ✚ Si θ est négatif ($\theta < 0$), les interactions entre les spins sont dites antiferromagnétiques (spins antiparallèles).

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

1.4.2. Propriétés magnétiques des matériaux

a) Le ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, il s'en suit un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique avec l'apparition d'une aimantation spontanée microscopique sans qu'aucun champ magnétique ne soit appliqué. Dans de tels matériaux coexistent trois types d'interactions : les interactions d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques [113-116]. Le matériau ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des matériaux paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ \vec{H} extérieur [113-116]. Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique χ est très élevée de l'ordre de 10^5 ampères par mètre (A/m) et varie avec H , par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée. Dans

les substances ferromagnétiques, les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles entre eux tel qu'illustré à la Figure 36 [113-116].

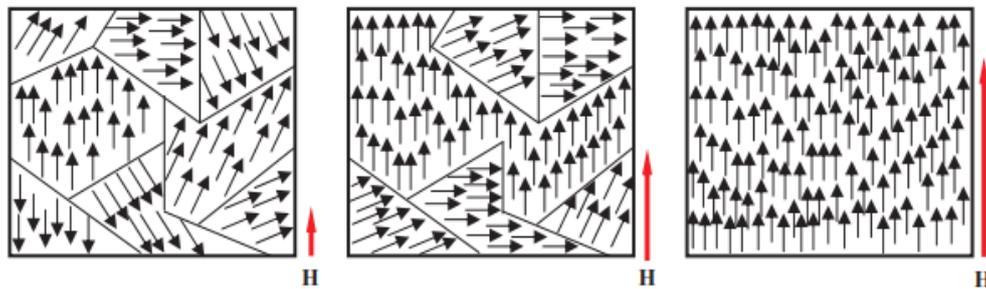


Figure 36 : Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique [113].

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-Weiss : $\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$, θ_p est la température critique appelée température de Curie. Au-delà de la température de Curie θ_p le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique [113-116]. La Figure 37 illustre l'allure des courbes $\chi = f(T)$ et $\frac{1}{\chi} = f(T)$ des matériaux ferromagnétique.

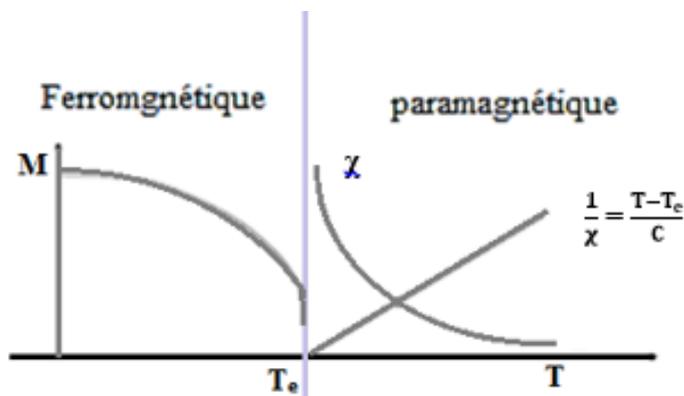


Figure 37 : Allure des courbes $\chi = f(T)$ et $\frac{1}{\chi} = f(T)$ des matériaux Ferromagnétique.

b) L'antiferromagnétisme

Dans un composé antiferromagnétique, l'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué. Les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par un arrangement antiparallèle tel que le montre la Figure 38.

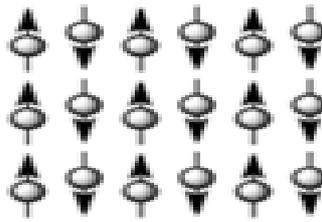


Figure 38: Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique [116].

L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel : $\chi = \frac{C}{T+T_N}$ où T_N est la température de transition, appelée température de Néel. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique d'un tel matériau est représentée à la Figure 39.

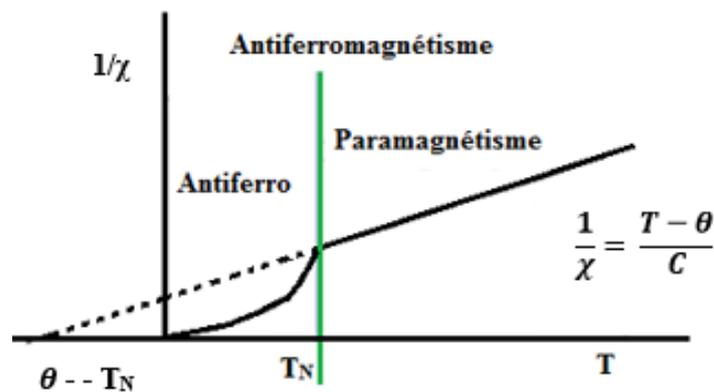


Figure 39 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique [116].

D'après cette courbe, lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel T_N . Pour $T > T_N$, le composé devient paramagnétique [113].

a) Le ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés, le moment résultant étant positif ou négatif. Pour les substances ferrimagnétiques, les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente telle que la montre la Figure 40 [113-116].

Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir:

- ✚ Un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la magnétite, la titan-magnétite et les oxydes de fer ou fer et titane.

- ✚ Le nombre de sous réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

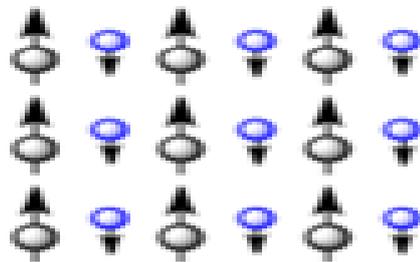


Figure 40: Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique [116].

La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des matériaux ferrimagnétique est représentée à la Figure 41.

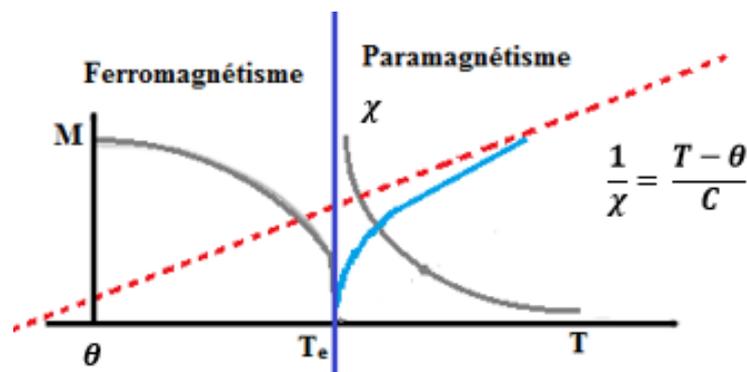


Figure 41: Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le ferrimagnétisme [116].

Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température T_c . Pour $T > T_c$, le composé devient paramagnétique [113-116].

1.4.3 Interactions magnétiques dans les sels hybrides organiques-inorganiques oxalatométalate(III)

Les complexes oxalatométalate(III) exhibent généralement des comportements antiferromagnétiques à basses températures. C'est le cas des composés $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$, $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ synthétisé par Nguemdzi et *al* en 2018 [104] et $(CH_6N_3)[tCr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ synthétisé par Kamga et *al* en 2021 [24]. L'allure des courbes de la susceptibilité magnétique est illustrée par les Figures 42 et 43.

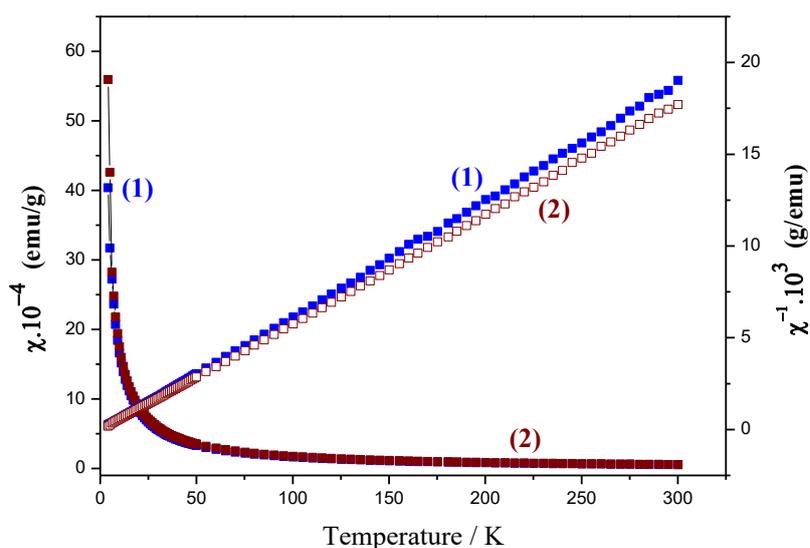


Figure 42: Courbes de χ et χ^{-1} en fonction de la température pour les composés $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ (1) et $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (2) [104].

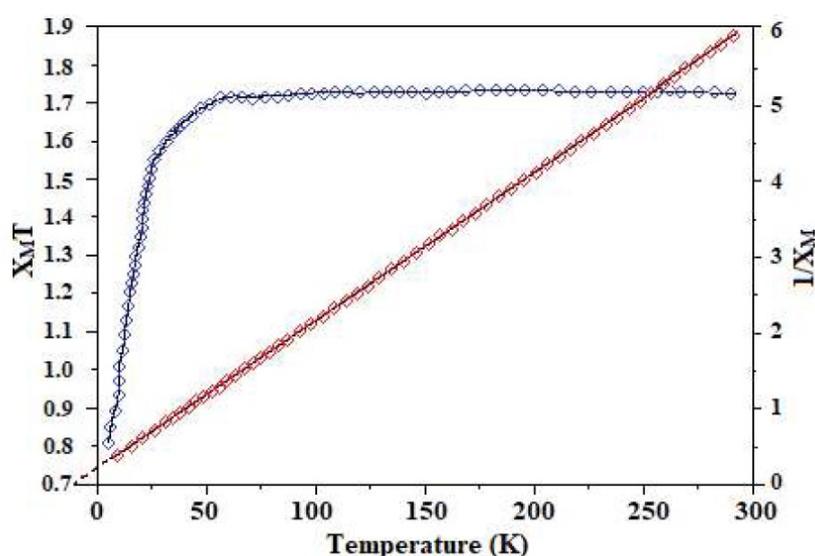


Figure 43: Courbes de susceptibilité magnétique $\chi_M T$ et χ_M^{-1} en fonction de la température pour le composé $(CH_6N_3)[tCr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ [24].

Pour ces sels hybrides monométalliques, la susceptibilité magnétique χ croît graduellement lorsque la température baisse jusqu'à atteindre 50 K. En dessous de 50 K, la susceptibilité magnétique χ croît rapidement et atteint un maximum. La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température χ^{-1} (T) donne une droite en dessous de 150 K et obéit à la loi de Curie-Weiss $1/\chi_M = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$ avec la constante Curie $C = 9.886 \times 10^{-3}$ (emuK/g). La constante de Weiss $\theta = -3.4$ K pour le premier composé ; $C = 4,56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $\theta = -10,07$ K pour le second. Ce qui justifie bien les faibles interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} dans les deux composés.

Il en est de même des sels hybrides polymétalliques heptanucléaires, $(\text{Org-H})_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Org-H})_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Org-H} = \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$: 3-aminopyridinium cation) synthétisés par Choubeu et *al* en 2021 donc la Figure 44 présente l'allure de la susceptibilité et de son inverse en fonction du temps. Dans les deux cas, la valeur du produit $\chi_m T$ augmente progressivement au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à 13 K pour atteindre une valeur maximale de $12,89 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; $18,50 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; $12,92 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; et $18,15 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Entre 13 K et 2 K, cette valeur diminue considérablement. Ce phénomène est attribué à des faibles interactions antiferromagnétiques à basses températures entre les centres M^{III} dans les deux composés [109].

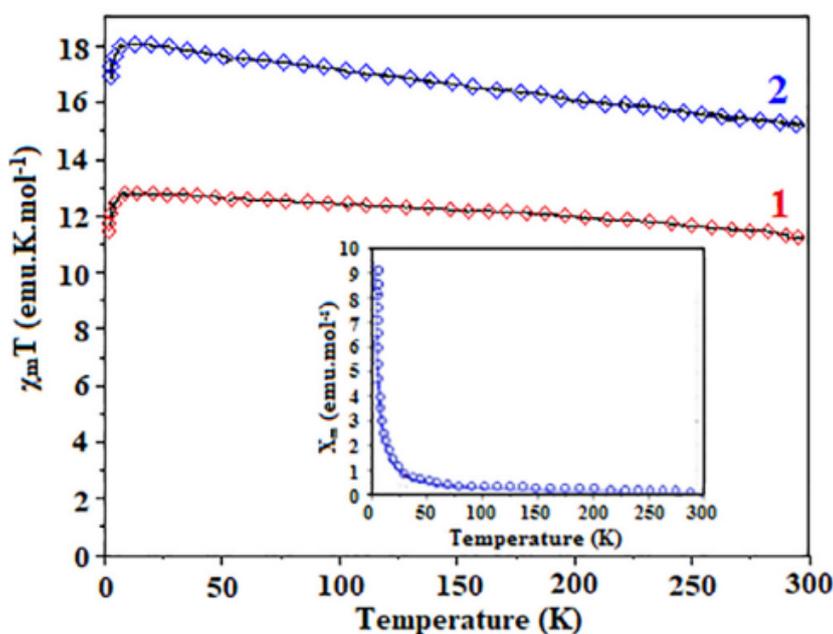


Figure 44 : Courbes de $\chi_M T$ et χ_M^{-1} en fonction de la température pour les composés $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,1}\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_{5,3}\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [109].

Le comportement magnétique des sels hybrides organiques-inorganiques ne dépendrait pas du caractère monométallique ou polymétallique mais du couplage de spin entre les centres métalliques paramagnétiques. Ce comportement magnétique est beaucoup plus gouverné par le cation métallique central aussi bien paramagnétique.

1.4.4. Résonance paramagnétique électronique « RPE »

La résonance paramagnétique électronique (RPE), désigne la propriété de certains électrons à absorber, puis réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Seuls les électrons non appariés (ou électrons célibataires), présents dans des espèces chimiques radicalaires ainsi que dans les sels et complexes des métaux de transition, présentent cette propriété. La détection des électrons célibataires par cette méthode permet l'identification de l'élément chimique qui les contient. Son principe est basé sur l'application simultanée d'un champ magnétique et d'un champ électrique micro-onde. Ces champs interagissent avec les électrons non-appariés ou célibataires par effet Zeeman pour créer des transitions RPE. La position en champs magnétiques (tenseur g) et l'espacement des raies permet l'identification du spin du centre paramagnétique, parfois sa nature et celle de son proche environnement (sphère de coordination, atomes voisins), dans le cas des interactions hyperfines. Cependant, l'interaction radiation-matière se fait entre le moment magnétique de spin et la partie magnétique du champ de radiation. La fréquence de transition dépend de l'environnement de l'électron célibataire (du spin) [117-119]. La Figure 45 montre les interactions entre le champ magnétique B_0 et le moment magnétique permanent.

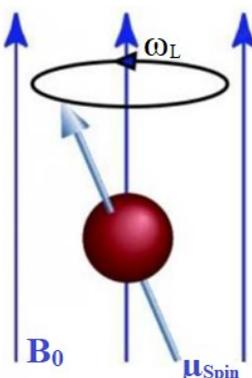


Figure 45: Schéma d'interaction entre le champ magnétique B_0 et le moment magnétique permanent μ [117].

L'effet Zeeman électronique désigne l'effet d'un champ magnétique \vec{B} sur un système possédant un moment magnétique μ . La Figure 46 montre les orientations possibles du moment dipolaire magnétique de spin électronique et l'illustration de l'effet Zeeman électronique.

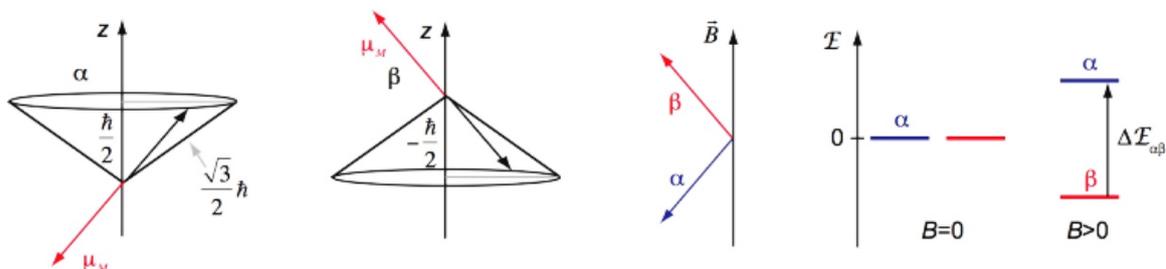


Figure 46: Orientations possibles du moment dipolaire magnétique de spin électronique et illustration de l'effet Zeeman électronique [120, 121].

L'équation fondamentale de la RPE est donnée par : $h\nu = g\beta_e B_{\text{rés}}$. La fréquence utilisée dans ce cas est mesurée à l'aide d'un fréquencesmètre, le champ résonant $B_{\text{rés}}$ est déterminé expérimentalement, g étant le facteur (tenseur) de Landé caractéristique du système étudié. La résonance implique deux niveaux Zeeman, l'un associé à $S = -1/2$ et l'autre à $S = +1/2$. Cette formule permet de déterminer les valeurs du tenseur g , orienté suivant trois axes : g_x , g_y et g_z . Conventionnellement $g_x > g_y > g_z$. Pour les systèmes de spin électroniques $S = 1/2$, la variété des spectres RPE peuvent être détectés. Leur analyse permet de tirer des renseignements importants sur la géométrie de la molécule ainsi que sur sa structure électronique. Il est important de noter que le nombre de raies détectées ainsi que leurs intensités relatives sont une empreinte de la structure électronique du complexe étudié. Cependant, pour les complexes dinucléaires, l'utilisation des interactions hyperfine est plus recommandée [117-119].

À l'intérieur d'une molécule, les électrons célibataires interagissent avec les protons et autres atomes les plus proches. Cette interaction entraîne une multiplicité des raies spectrales. La constante de couplage hyperfin représente la mesure de l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires. Cette constante varie selon le type de noyau. Le nombre de raies hyperfines correspond aux transitions permises. La Figure 47 montre les transitions Zeeman électronique, hyperfine et le couplage entre un électron célibataire.

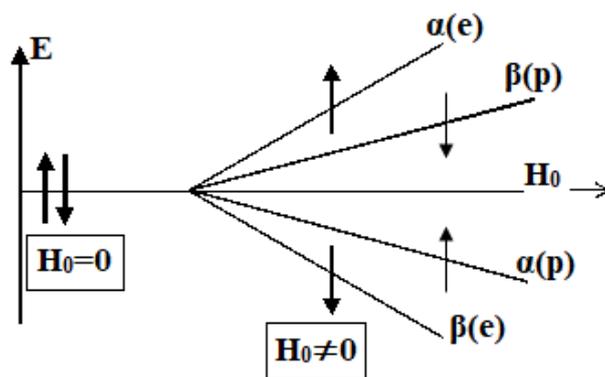


Figure 47: Transitions Zeeman électronique et hyperfine, couplage entre un électron célibataire et un noyau de spin nucléaire $I=1/2$ [120].

La détermination du nombre et le type de spins nucléaires qui interagissent avec l'électron et par conséquent de la structure du radical, repose sur le nombre de raies, de leur intensité et du couplage. Le nombre de raies et l'intensité relative de chaque raie dépend du nombre de noyaux dans la molécule. Le couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire résulte d'une interaction entre les moments magnétiques, entraînant une structure hyperfine [120, 121].

La Figure 48 présente des exemples de spectres des complexes dans un environnement tétraédrique (a) et dans un environnement octaédrique (b).

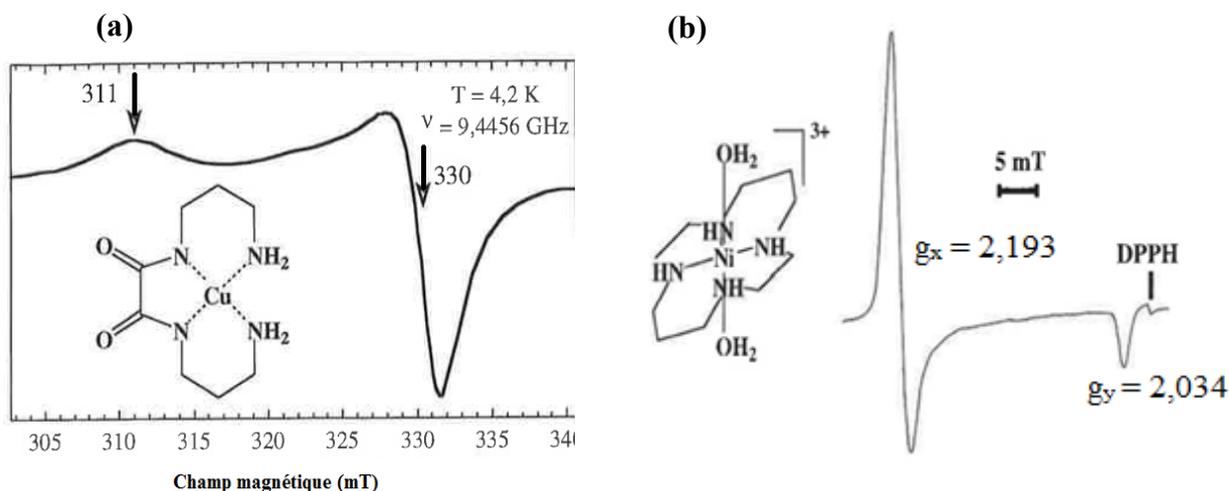


Figure 48 : Spectres RPE en bande X sur poudre des complexes $[\text{Cu}(\text{oxpn})]$ (a) et $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (b) (cyclam = 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane ; oxpn²⁻ = N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidato) [120].

Les valeurs relatives des facteurs g_x et g_y sont des indices précieux sur la structure électronique des composés étudiés. Les configurations électroniques fondamentales sont données à la Figure 49.

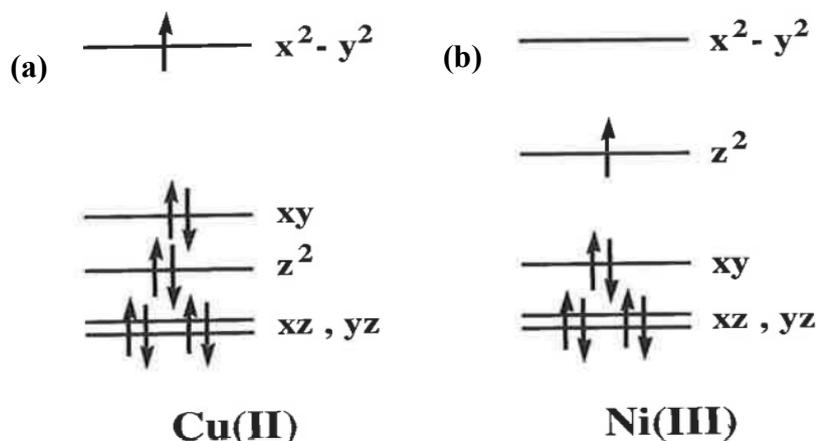


Figure 49 : Configurations électroniques fondamentales pour les complexes [Cu(oxpn)] (a) et [Ni(cyclam)(H₂O)₂]³⁺ (b) { oxpn²⁻ = N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidato ; cyclam = 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane } [120].

En fait, la fonction d'onde électronique fondamentale décrivant le système est constituée pour une large part de la configuration électronique fondamentale mais aussi dans une très faible mesure des configurations électroniques excitées issues du même terme spectroscopique de l'ion libre. Ce mélange existe en raison du couplage spin-orbitale, autrement dit entre le moment cinétique de l'électron (spin électronique) et le moment cinétique orbitaire. Ainsi :

- ✚ Si $g > g_e$, les facteurs g s'écartent de la valeur g_e pour l'électron libre et la couche électronique considérée est demi-remplie, dans le cas contraire $g < g_e$. Le facteur g_e étant le tenseur de l'électron libre.
- ✚ Selon la nature de l'orbitale semi-occupée dans la configuration électronique fondamentale, on a $g_x > g_y$ ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy} pour des couches à demi-pleines ou plus) ou $g_x < g_y$ (d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} pour des couches à demi-remplies ou plus).

La RPE est utile pour l'étude de la structure locale de l'ensemble des matériaux pouvant présenter en leur sein un élément paramagnétique, utile pour pouvoir décrire l'environnement local. Elle peut servir à l'étude, par exemple, de défauts créés par le passage d'un rayonnement (α , β , γ , particules chargées...), donnant ainsi une mesure absolue de leur concentration dans la structure (à condition d'avoir un étalon). On peut étudier des ions

paramagnétiques dans les structures de complexes dans les composés organiques ou de minéraux. De nombreux objets peuvent ainsi être étudiés grâce à cette technique, allant des matériaux désordonnés (verres) à des structures cristallines (minéraux) en passant par des matériaux organiques. La RPE est également utilisée dans le cadre de datations en archéologie préhistorique. Elle s'applique aux cristaux de quartz, calcite, apatite (os et dents), sulfates et phosphates qui ont subi des bombardements radioactifs naturels, venant des sols (sédiments et roches ambiants), endommageant les mailles cristallines de minéraux cristallisés en déplaçant des électrons qui sont ensuite piégés dans d'autres défauts de la maille. La datation consiste à mesurer l'accumulation, qui est fonction du temps, des électrons à nouveau piégés [120, 121].

1.5. Activités antibactériennes des complexes oxalatométalates

Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses recherches sont axées sur la conception des nouveaux principes actifs dans le but de tester de nouveaux médicaments potentiellement utiles dans le traitement de nombreuses maladies [122-124]. La conception et l'élaboration de nouveaux composés de coordination avec des ions métalliques de transition prévoient à cet effet de potentielles activités biologiques. Certains ions métalliques à l'instar des métaux Fe (III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) et Pt(II) ont déjà été utilisés pour synthétiser les complexes présentant une activité antibactérienne intéressante [122-124]. Pour la plupart des complexes d'oxalatométalate décrits dans la littérature, les études portent beaucoup plus sur la synthèse et la caractérisation structurale tandis que l'étude de l'activité antibactérienne reste très peu évoquée. Toutefois, il existe tout de même dans la littérature des études antibactériennes menées sur quelques systèmes (oxalato)métalates [122-124].

À cet égard, le matériau (5-méthylbenzimidazole) tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate, $(C_8H_9N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, obtenu par réaction entre le fer(III) nitrate nonahydrate, l'acide oxalique et le 5-méthylbenzimidazolium a été soumis à l'étude de l'activité antibactérienne sur trois souches bactériennes à savoir : *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* et *Micrococcus luteus*. Cette étude s'est faite par la méthode de microdilution qui consiste à exprimer les résultats en fonction de la concentration minimale inhibitrice. Il a montré une meilleure activité contre le *Klebsiella pneumoniae* avec une valeur de concentration minimale inhibitrice de 1000 µg/mL. Ce sel hybride a aussi montré son activité sur trois souches de champignons : *Candida parapsilosis*, *Candida albicans* et *Candida sake* [24].

Les résultats de l'évaluation antifongique révèlent que ce matériau a une forte activité sur les *Candida sake* et *parapsilosis Candida* avec les valeurs de concentration minimale inhibitrice de 2000 et 4000 µg/mL comparé à *Candida albicans*. Par contre les bactéries *Serratia marcescens* and *Enterobacter cloacae* présentent une résistance face à ce matériau.

Il en est de même du matériau 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate, $(C_8H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ dont ses réactifs de synthèse sont : chrome(III) nitrate nonahydrate, acide oxalique dihydrate et 1,5-naphthyridine. L'activité antibactérienne *in vitro* de ce matériau a été évaluée sur les souches bactériennes : *Listeria innocua*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Salmonella enterica*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*, par la méthode de diffusion sur disque et les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés en millimètre [126]. Les résultats de cette étude ont révélé l'activité de ce complexe sur les souches bactériennes *Listeria innocua*, *Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli*, lorsque les réactifs de synthèse sont également actifs sur ces bactéries ou lorsque le chrome(III) nitrate nonahydrate et la molécule organique 1,5-naphthyridine sont actifs sur ces bactéries. Le complexe présente une inactivité sur les bactéries *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri* et *Enterococcus faecalis* lorsque la 1,5-naphthyridine et l'acide oxalique dihydrate ou l'un des deux réactifs sont inactifs sur les bactéries. Ainsi donc, l'activité antibactérienne du sel hybride 1,5-naphthyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate est induite non seulement par la coordination de l'ion chrome avec les ligands oxalato, mais aussi et surtout par le cation organique 1,5-naphthyridinium.

Le complexe potassium tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate a été obtenu par réaction entre le fer(III) chlorure hexahydrate et le potassium oxalate hydrate en milieu aqueux à température ambiante. L'activité antibactérienne du complexe $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ a été testée sur trois souches : *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*, en utilisant la méthode de diffusion basée sur la mesure du diamètre de la zone d'inhibition [126]. Les résultats obtenus montrent une activité antibactérienne du matériau sur *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* tandis qu'ils sont inactifs sur le *Staphylococcus aureus* [124]. Les résultats similaires ont été remarqués avec le complexe potassium diaquabis(oxalato)cobaltate(II) qui présente une activité sur les souches bactériennes *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae* [123].

1.6. Conclusion

En somme, les sels hybrides d'oxalatométalate(III) présentent deux grandes familles à savoir : la famille des tris(oxalato)métalate(III) et la famille des diaquabis(oxalato)métalate(III).

En ce qui concerne ces deux familles de sels, deux classes sont généralement rencontrées : les sels hybrides organiques-inorganiques de classe I de formule générale $(\text{Org-H})_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où la polymérisation est assurée exclusivement par les interactions non-covalente et les sels hybrides organiques-inorganiques de classe II de formule générale $(\text{Org-H})\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où le réseau étendu est la combinaison entre les liaisons de coordination et les interactions non-covalentes. Cette famille de sels est peu connue dans la littérature, d'où la nécessité de synthétiser de nouveaux membres de cette famille.

Quant aux sels hybrides diaquabis(oxalato)métalate(III), Deux configurations sont généralement rencontrées : la configuration *cis* (où les molécules d'eau sont disposées du même côté par rapport du plan équatorial) et la configuration *trans* (où les molécules d'eau sont disposées de part et d'autre du plan équatorial). La charge négative de l'anion complexe étant toujours compensée par un seul cation organique, la polymérisation s'effectue via les interactions non-covalentes, ce qui conduit aux polymères de coordination moléculaires. Dans cette famille de sels, ceux présentant deux cations organiques compensateurs de la charge anionique ne sont pas connus jusqu'ici d'où la nécessité de mettre sur pied une stratégie permettant d'obtenir de nouveaux membres de cette famille.

Ces deux grandes familles de sels hybrides organiques-inorganiques impliquant les anions complexes à savoir : le tris(oxalato)métalate(III) et le diaquabis(oxalato)métalate(III) exhibent le plus souvent un comportement antiferromagnétique.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le présent chapitre fait ressortir tout d'abord les réactifs et solvants utilisés. Ensuite sont décrites les différentes synthèses effectuées notamment le sel précurseur et les matériaux cibles. Enfin, sont présentées les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux obtenus ainsi que la méthodologie de l'évaluation de leurs activités antibactériennes.

2.1. Réactifs et solvants de synthèse

Les réactifs et solvants de synthèse sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucune purification préalable. Le **Tableau III** donne le nom, la formule, la pureté et la firme des différents réactifs et solvants.

Tableau III : Réactifs et solvants de synthèse

Réactifs et solvants	Formules chimiques	Puretés et firmes
Bisguanidinium carbonate	$(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$	99 % ; Sigma-Aldrich
Acide oxalique dihydrate	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98 % ; Prolabo
Fer(III) chlorure	FeCl_3	99 % ; Merck
potassium oxalate monohydrate	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5 % ; Prolabo
Fer(III) nitrate nanohydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99 % ; Sigma-Aldrich

2.2. Synthèse des matériaux

Toutes les synthèses ont été effectuées en milieu aqueux, à l'air libre et dans les domaines de températures compris entre 50 à 80 °C. Les sels hybrides organiques-inorganiques constituent les complexes cibles. Ainsi l'un des défis à relever lors de ces synthèses est l'obtention des monocristaux de taille appropriée pour une analyse cristallographique complète. Les cristaux seront obtenus directement par évaporation lente de la solution filtrée issue du mélange réactionnel. Ils seront juste nettoyés avec quelques traces d'eau distillée.

2.2.1. Synthèse du guanidinium tétraaquapentapotassium bis{tris(oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)-ferrate(III)}, $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)

Pour la synthèse de ce composé, une stratégie en deux étapes a été mise en œuvre. La première étape consiste à synthétiser le précurseur $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, comportant la brique

anionique $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. La seconde étape est une réaction d'échange cationique entre le précurseur $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le sel de guanidinium, $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$ en milieu acide oxalique. Cette dernière étape est rendue possible par la formation en milieu aqueux, d'un précipité de potassium oxalate, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui s'élimine par filtration. Le filtrat est laissé sous la hotte pour évaporation lente pour finalement déposer uniquement le sel hybride d'intérêt.

✚ Synthèse du matériau précurseur, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La méthode utilisée ici pour son obtention est celle décrite par Zishuai Liu *et al* en 2020 [89]. Cette méthode de synthèse s'appuie sur le schéma réactionnel représenté par l'équation (Eq. 5). Le mode opératoire est exposé à la suite du schéma réactionnel.

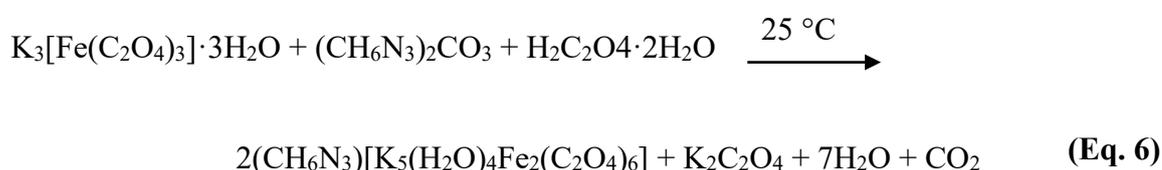


Mode opératoire

Dans 40 mL d'eau distillée à la température ambiante et sous agitation magnétique, sont dissouts par petites fractions et successivement 162 mg (1mmol) de fer(III) chlorure, FeCl_3 et 184 mg (3 mmol) de potassium oxalate monohydrate, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'ensemble est placé sous agitation magnétique aux environs de 70 °C pendant 2 heures. La solution finale, de couleur verte est filtrée puis déposée à l'abri de la lumière pour évaporation lente et à température ambiante. L'on observe après deux semaines, la formation des cristaux verts sous forme de plaquettes avec un rendement de 91 % par rapport au sel métallique FeCl_3 .

✚ Synthèse du matériau cible $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)

Le composé cible est obtenu par échange cationique entre le sel précurseur et le bis(guanidinium) carbonate selon la réaction d'équation (Eq. 6).



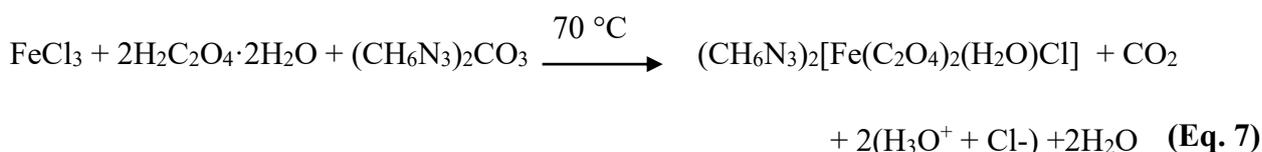
Mode opératoire

Dans 50mL d'eau distillée à 60 °C, on introduit 1970 mg g (4 mmol) de potassium tris(oxalato)ferrate(III), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant au préalable un mélange de 130 mg (1 mmol) d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 180 mg (1 mmol) de bis(guanidinium) carbonate, $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$. Le mélange obtenu est agité pendant environ 1 h. Après filtration, le filtrat de

coloration vert-citron est laissé pour évaporation lente sous une hotte aspirante pendant deux semaines. Les cristaux verts prismatiques de taille appréciable sont obtenus avec un rendement de 82 % par rapport au $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

2.2.2. Synthèse du bis(guanidinium) aquachloridobis[oxalato(2-)- κ^2O,O']ferrate(III), $(CH_6N_3)_2[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)Cl]$ (2).

Le matériau bis(guanidinium) aquachloridobis[oxalato(2-)- κ^2O,O']ferrate(III) (2) est obtenu par réaction directe en solution aqueuse selon le schéma réactionnel ci-après (Eq. 7) :



Mode opératoire :

Un mélange de 180 mg (1 mmol) de bis(guanidinium) carbonate, $(CH_6N_3)_2CO_3$ et de 260 mg (2 mmol) d'acide oxalique dihydrate, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ est introduit progressivement dans 50 mL d'une solution aqueuse de fer(III) chlorure, $FeCl_3$ (160 mg ; 1 mmol) placé sous agitation magnétique aux environs de 70 °C. Après 2 heures d'agitation, le mélange réactionnel est refroidi progressivement à température ambiante et puis filtré. Le filtrat de coloration verte est laissé sous évaporation lente et trois semaines plus tard, les cristaux vert-citron prismatiques sont obtenus avec un rendement de 76 % par rapport au sel métallique $FeCl_3$.

2.3. Techniques expérimentales de caractérisation

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les matériaux synthétisés. Dans cette partie, nous décrirons brièvement chacune de ces techniques et des précisions seront faites sur les caractéristiques de l'appareillage utilisé à cet effet.

2.3.1. Mesure du point de fusion

La mesure du point de fusion a été faite au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I, option, Chimie de Coordination, avec un appareil de marque **ELECTROTHERMAL model IA9100**. La gamme de températures allant de l'ambiante à un maximum de 360 °C. Sa précision est valable pour un domaine de température situé entre 20-350 °C.

2.3.2. Mesure conductimétrique

Cette technique d'analyse permet de mettre en évidence le nombre d'ions présents dans un matériau dissout dans un solvant. La conductivité molaire Λ_m est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle s'obtient à partir de la

formule suivante :
$$\Lambda_m = \frac{1000 \times k \times L}{M}$$

- ✚ k représente la constante de la cellule (cm^{-1}) ;
- ✚ L représente la conductance (Ω^{-1}) ;
- ✚ M, la concentration molaire de la solution (mol/cm^3).

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

2.3.3. Analyse micro-élémentaire

L'analyse micro-élémentaire est une technique de caractérisation qui permet de déterminer les pourcentages massiques des éléments carbone, hydrogène, azote, soufre et halogènes dans un échantillon de composé. Lorsque les résultats de cette d'analyse concordent avec les révélations structurales, l'on peut dire que le monocristal utilisé pour réaliser la structure cristalline est représentatif de l'ensemble des monocristaux du matériau. C'est donc une technique qui est d'une importance capitale pour un chimiste de matériaux puisqu'elle permet de vérifier la formule chimique du composé.

Le principe de dosage des éléments carbone, hydrogène, azote, soufre et halogènes dans un composé par la technique d'analyse micro-élémentaire consiste à provoquer la combustion de quelques milligrammes de composé en le portant à une température d'environ 500 °C, en présence du dioxygène (O_2). Les éléments présents dans le matériau analysé sont récupérés sous forme d'oxyde gazeux, et sont séparés physiquement de la matrice et dosés par les analyseurs.

L'analyse micro-élémentaire des matériaux **1** et **2** a été réalisée à l'Institut de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Aachen en Allemagne, à l'aide d'un analyseur de marque *Fisons-EA 1108 CHN*.

2.3.4. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm) par l'échantillon analysé. Elle permet d'identifier les fonctions chimiques *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

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 par conséquent, 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.

Les données de la spectroscopie infrarouge de nos matériaux ont été collectées sur un spectromètre infrarouge *Perkin-Elmer 2000 FT-IR*. Les spectres IR ont été enregistrés à partir d'échantillons solides (à environ 1% en masse d'échantillon dans une pastille de KBr) et ont été traités à l'aide du logiciel *Spectrum version 2.00* par la méthode ATR au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I. Le domaine de balayage en nombre d'ondes s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

2.3.5. Spectroscopie ultraviolette-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode de caractérisation qui informe sur les transitions électroniques dans un matériau. Elle est basée sur la capacité des molécules à absorber les radiations lumineuses de longueur d'onde précise dans le domaine de l'UV et du visible. Le domaine UV-Visible s'étend environ de 10 nm à 800 nm. Le visible va de 400 nm (indigo) à 800 nm (rouge), le proche-UV de 200 nm à 400 nm et l'UV-lointain de 10 nm de 200 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 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 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. De plus, ces radiations 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 position en longueur d'onde λ_{max} en nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} . La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.

Les spectres UV-Vis de nos matériaux ont été enregistrés au Laboratoire de Biologie Végétale et Environnementale de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un spectrophotomètre **DR3900**. Le balayage en longueur d'onde couvre le domaine de l'ultraviolet et du visible (340 à 800 nm).

2.3.6. Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui mesure la variation de masse d'un échantillon soumis à une élévation progressive de température sous une atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation). Une telle analyse exige une bonne précision pour les trois mesures que sont : la masse, la température et la variation de température.

Un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (*DSC : Differential scanning calorimetry*) permet de caractériser les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. L'échantillon et la référence subissent le même traitement thermique et les quantités de chaleur convenables pour les thermaliser sont mesurées. Si une réaction endothermique ou exothermique a lieu dans l'échantillon, alors la différence entre les flux de chaleur mesuré sur l'échantillon et la référence, subira une discontinuité. Si la référence est correctement choisie et sa capacité calorifique connue, il est également possible de déterminer l'enthalpie de réaction à partir de l'aire sous le pic.

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

Les procédés utilisés sont similaires et consistent à utiliser une capsule en alumine préalablement lavée à l'acétone. Une masse d'échantillon de 20 mg est déposée dans la capsule. L'analyse est réalisée sous un flux d'air sec de 40 mL/min. Une montée en température de 23 à 700 °C est effectuée *via* une rampe linéaire de température de 10 °C/min.

2.3.7. Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique (χ_m) est la propriété qu'a un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. Son principe est basé sur la quantification du flux magnétique qui traverse une boucle supraconductrice. Pour ce fait, l'échantillon à analyser est

introduit dans une gélule contenue dans une paille en plastique suspendue à l'extrémité 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.

Les mesures de la susceptibilité magnétique sur les matériaux synthétisés dans le cadre de cette thèse ont été collectées grâce à un appareil de type "Superconducting Quantum Interference Device" (SQUID) de marque *MPMS-5XL*. L'expérience a été réalisée à l'Université de Lille en France, Unité de Catalyse et Chimie du Solide ; sur des échantillons de 8 mg, en mode de courant direct pour un champ magnétique appliqué de 0,01 T, dans l'intervalle 2-300 K.

2.3.8. Mesure de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique d'analyse chimique spectroscopique qui permet la détection des électrons célibataires ou non appariés dans les composés solides en poudres ou liquides. Elle est basée sur l'application simultanée d'un champ magnétique et d'un champ électrique micro-onde. L'interaction de ces champs avec les électrons célibataires de l'échantillon par effet Zeeman crée des transitions RPE. La position en champ magnétique et l'espacement des raies permettent l'identification du spin du centre paramagnétique et parfois sa nature et celle de son proche environnement (sphère de coordination, atomes voisins). Les radicaux libres et les ions des métaux de transition peuvent être identifiés et quantifiés dans les solides, les liquides et les gaz. Les spectres RPE des matériaux ont été collectés à l'aide d'un spectromètre de marque *BRUKER ELEXYS E500* fonctionnant à 9 GHz à température ambiante. L'expérience a été réalisée à l'Université de Lille en France, Unité de Catalyse et Chimie du Solide

2.3.9. Diffractométrie des rayons-X sur monocristal et sur poudre

a) But de la méthode diffractométrie des rayons-X sur monocristal

La diffractométrie des rayons-X sur monocristal a pour but principal l'analyse structurale des matériaux cristallins. Elle donne des informations fiables et exactes sur la nature, l'environnement et le mode d'association de chaque atome dans un solide cristallin.

b) Principe de la méthode

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde associée se situe entre la limite du rayonnement γ (0,1 Å) et l'UV lointain (100Å). Lors de leur traversée dans la matière, elles interagissent avec les particules chargées. Trois types d'interactions se produisent avec les électrons:

- ❖ L'effet photoélectrique lié à l'absorption des rayons-X et à l'émission des électrons par le matériau irradié.

- ❖ L'effet Compton qui a lieu avec un ou plusieurs électrons de l'atome. Cette interaction ne peut donner lieu qu'à des phénomènes d'interférences et participe au bruit de fond de l'analyse de diffraction. En effet, pendant le choc avec un électron du matériau irradié, le photon X (aspect corpusculaire du rayonnement) perd une partie de son énergie et le rayonnement diffusé ($\lambda > \lambda_0$) est incohérent. L'énergie perdue modifie la quantité de mouvement de l'électron.

- ❖ L'interaction élastique ou diffusion cohérente dite effet Thomson. Le rayonnement conserve sa longueur d'onde après avoir traversé le matériau, et si ce dernier est cristallisé, la diffusion donnera lieu au phénomène de diffraction.

Le diagramme de la **Figure 50** résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

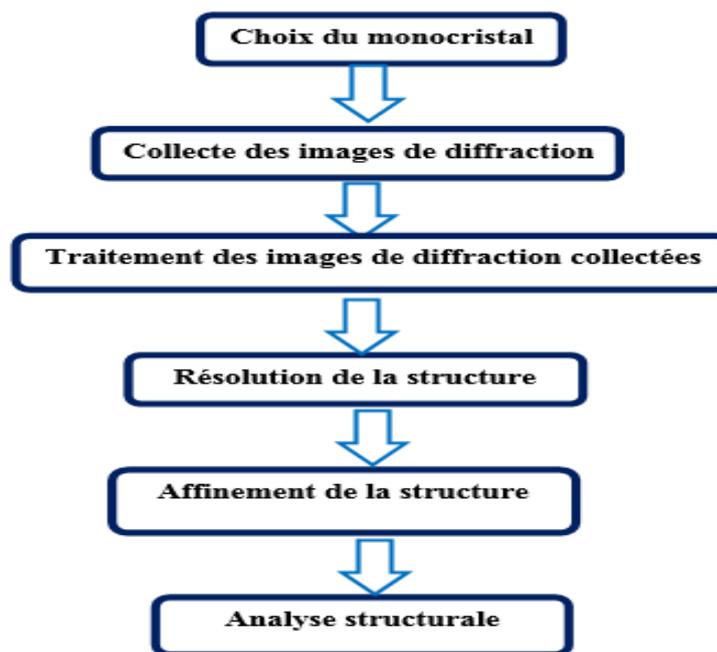


Figure 50: Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

c) Choix du monocristal

Une fois les cristaux formés à l'issue d'une synthèse, le choix du cristal convenable est crucial pour l'obtention des résultats probants. Pour ce fait, le cristal idéal ne doit pas présenter de fractures, de maclages, ses faces doivent être bien définies. Le cristal doit être le plus possible isotrope et sa taille doit légèrement être inférieure à la largeur du faisceau de rayon-X utilisé. En effet, les cristaux de très petites tailles produisent des intensités de diffraction très faibles alors que les cristaux de grande taille peuvent entraîner des sérieux problèmes de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds. Une fois le bon cristal sélectionné, ce dernier est monté sur la tête goniométrique dans un diffractomètre pour la collecte des données. Pour les composés **1** et **2** les monocristaux convenablement choisis avaient pour dimensions respectives 0,26 x 0,14 x 0,1 mm et 0,18 x 0,14 x 0,1 mm.

d) Collecte et traitement des images de diffraction

Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons-X diffractés à une résolution adéquate de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré. Les données ont été recueillies en utilisant un diffractomètre *Bruker APEX-II CCD* pour le composé **1** et un diffractomètre

Bruker DUO PHOTON III pour le composé **2**, ceci l'aide de la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) à des températures $T = 296 \text{ K}$ pour les deux composés.

Après la collecte complète des différents pics de diffraction, leur traitement permet de déterminer le groupe d'espace du composé analysé et d'estimer les valeurs précises des intensités des réflexions collectées et les variances qui leur sont associées. Ce traitement se fait en plusieurs étapes : l'indexation des pics de diffraction, leur intégration, la correction des intensités enregistrées et la moyennation des données. Les intensités intégrées ont été corrigées pour la polarisation de Lorentz en utilisant le programme SAINT [127]. Les corrections d'absorption empiriques ont été appliquées en utilisant les programmes SADABS [128].

e) Résolution structurale et affinement de la structure

Les structures ont été résolues en utilisant le programme **SHELXT** [129] avec la méthode de solution de phase intrinsèque. Le modèle a été affiné avec le programme **SHELXL-2019/1** [129] par les procédures des moindres carrés appliquées sur le carré des modules des facteurs de structure sur F^2 . Les programmes **OLEX2** [130] et **pubCIF** [131] ont été utilisés pour le traitement des données cristallographiques et les représentations graphiques, respectivement.

La diffraction des Rayons-X sur monocristal fait ressortir le spectre simulé obtenu à partir d'un seul cristal. La diffraction des Rayons-X sur poudre permet d'obtenir le spectre expérimental à partir d'un ensemble de cristaux préalablement écrasés. La pureté du matériau est vérifiée si les pics les plus marqués de ces deux diffractogrammes sont concordants.

2.3.10. Analyse de la Surface de Hirshfeld

La représentation de la surface de Hirshfeld (HS) initiée en 1997 par Spackman et Byrom permet de mettre en évidence de manière qualitative et quantitative les interactions non-covalentes (liaisons hydrogènes, $\pi-\pi$ et forces de van der Waals...) dans la structure cristalline d'un matériau. Elle permet aussi de spécifier l'espace occupé par une molécule dans le cristal afin de diviser la densité électronique du cristal en fragments moléculaires. Son principe est basé sur le calcul de la distance de contact normalisée (d_{norm}) qui est la somme des distances entre la surface de Hirshfeld et l'atome le plus proche à l'extérieur de la surface (d_e) d'une part et entre la surface de Hirshfeld et l'atome le plus proche à l'intérieur de la surface (d_i) d'autre part. La distance normalisée d_{norm} est déterminée par l'équation.

$$d_{norm} = (d_i - r_I^{vdw}) / r_I^{vdw} + (d_e - r_E^{vdw}) / r_E^{vdw}$$

- ✓ r_I^{vdw} est le rayon de van der Waals de l'atome I le plus proche et à l'intérieur de la surface de Hirshfeld ;
- ✓ r_E^{vdw} est le rayon de van der Waals de l'atome E le plus proche et à l'extérieur de la surface de Hirshfeld.
- ✓ d_i et d_e représentent les distances qui séparent la surface de Hirshfeld de l'atome intérieur et de l'atome extérieur respectivement. d_i et d_e sont symétriques par rapport à la surface.

La surface de Hirshfeld en modes d_{norm} est générée à l'aide du programme *CrystalExplorer*.

Les empreintes digitales 2D de la surface de Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. La valeur de d_{norm} (positive ou négative) détermine l'étendu des contacts intermoléculaires si les interactions intermoléculaires sont plus courtes ou plus longues que le rayon de van der Waals. Si d_{norm} est plus petit que le rayon de van der Waals, alors les atomes concernés sont des donneurs et accepteurs de protons. Lorsque la somme $d_i + d_e \cong 2 \text{ \AA}$, la liaison établie entre les deux atomes est une liaison hydrogène (N–H···O).

Le logiciel *Crystal Explorer* est utilisé pour calculer les surfaces d'intérêt donc le principe consiste à sélectionner la molécule en question avec une souris et cliquer sur l'icône HS, ensuite le choix de la surface et la résolution de la surface souhaitée doivent être faits avant que la surface ne soit calculée et présentée dans l'affichage graphique tridimensionnel. Les densités électroniques utilisées pour calculer les surfaces de Hirshfeld proviennent des tabulations de fonctions d'ondes atomiques développées à l'aide de fonctions de base de type exponentiel [132, 133]. Ainsi, la fonction de poids est donnée par :

$$W_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{promol}(\mathbf{r})}{\rho_{procris}(\mathbf{r})} = \frac{\sum_{A \in \text{molécule}} \rho_A(\mathbf{r})}{\sum_{C \in \text{cristal}} \rho_C(\mathbf{r})}$$

- $\rho_{A(\mathbf{r})}$ représente la densité électronique atomique (sphérique) résultante ;
- $\rho_{C(\mathbf{r})}$ la densité électronique du cristal.

2.3.11. Évaluation de l'activité antibactérienne

a) Méthodologie de l'étude

L'étude des propriétés antibactériennes a été réalisée au Laboratoire **Sion** de Yaoundé sur trois souches bactériennes : *Klebsiella pneumoniae* (responsable de la pneumonie),

Staphylococcus aureus (responsable des maladies de la peau) et *Candida albicans 358B* (responsable des infections urinaires et des muqueuses).

Pour quantifier l'activité antibactérienne d'un matériau, deux principaux facteurs in vitro sont utilisés : le diamètre de la zone d'inhibition (DZI) et/ou la concentration minimale inhibitrice (CMI). Ainsi, 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.

Le *screening* de l'activité antimicrobienne des produits a été réalisé par la méthode de diffusion en milieu solide à partir des disques de papier. Les inocula ont été préparés à partir des cultures fraîches de 24 heures des microorganismes repiqués sur milieu *Sabouraud Dextrose Agar(SDA)* pour les levures et sur milieu Mueller Hinton pour les bactéries. Une colonie de levures ou de bactérie est introduite dans 5ml d'eau physiologique stérile puis ajustée à la turbidité 0.5 Mc *Farland*. Une dilution de cette charge est ensuite réalisée au 1/100 ($2-5 \times 10^6$ ufc/mL) pour les bactéries et au 1/10 ($2-5 \times 10^7$ ufc/mL) pour les levures.

b) Préparation des milieux de culture et ensemencement

62g de *Sabouraud Dextrose Agar (SDA)* sont pesés et dissouts dans 1L d'eau distillée stérile, puis additionné de chloramphénicol à 0,05% et au glucose à 0,2%, le tout est porté à ébullition puis autoclavé à 121°C pendant 15 minutes. 35g de Mueller Hinton sont pesés, dissouts dans 1L 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, les milieux sont ensemencés à leur surface par écouvillonnage en stries serrées par les microorganismes.

c) Préparation des disques et incubation.

40 mg de chaque produit sont pesés et dissouts dans 1mL 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. 10 µL de produits sont ensuite déposés sur chaque disque correspondant et le tout laissé pour pré-diffusion pendant 15 minutes à température ambiante avant d'être incubés à 37 °c pendant 24 heures pour les bactéries et 48 heures pour les levures. Chaque essai est réalisé trois fois. Ainsi, l'activité antibactérienne d'une substance est évaluée par rapport au diamètre de la zone Inhibitrice tel que présenté ci-dessous :

Diamètre entre 8 et 10 mm = peu actif

Diamètre entre 10 et 15 mm = moyennement actif

Diamètre entre 15 et 20 mm = actif

Diamètre supérieur à 20 mm =très actif

Dans ce chapitre 2, les différents réactifs, les procédures de synthèse des matériaux, les appareils et instruments de caractérisation ont été décrits ainsi que la méthode d'évaluation de l'activité bactérienne des matériaux cibles. Les monocristaux obtenus à l'issue des synthèses ont été caractérisés par ces différentes techniques. Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans le chapitre 3.

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce troisième chapitre, nous présentons les résultats des différentes analyses et leurs interprétations.

3.1 Identification du matériau 1

3.1.1 Formation et description du matériau 1

À l'issue de la réaction entre le sel précurseur, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, le bisguanidinium carbonate, $(CH_6N_3)_2CO_3$ et l'acide oxalique, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (voire **Eq. 6**), les monocristaux verts ont été obtenus avec un rendement de 82 % par rapport au sel précurseur. Ces cristaux sont conservés à l'abri de la lumière, car exposés à la lumière, les composés de Fe(III) se transforment facilement en fer oxyde. La Figure 51 présente l'aspect physique du composé **1**.

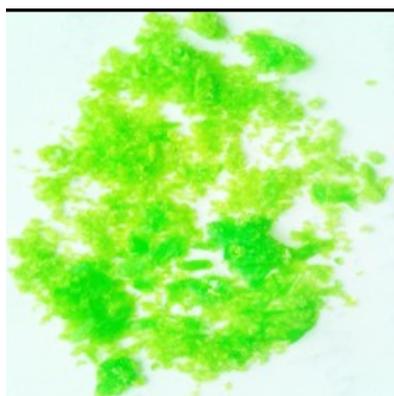


Figure 51 : Aspect physique du composé **1**.

3.1.2 Point de fusion du composé 1

La mesure du point de fusion du composé **1** a été faite à l'aide d'un appareil de marque *ELECTROTHERMAL model IA9100*, pour une gamme de température allant de l'ambiante à 360 °C. Un échantillon du composé **1** est introduit dans le tube capillaire et placé dans l'enceinte chauffante de l'appareil avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Autour de 140 °C, on observe une décomposition thermique sans aucune fusion. Autour de 250 °C, le matériau passe du vert au marron sans toutefois fondre.

3.1.3. Structure cristalline du composé 1

a) Données cristallographiques

Pour obtenir la structure exacte du composé **1**, un monocristal de dimensions $0,18 \times 0,14 \times 0,1 \text{ mm}^3$ a été utilisé. Les données cristallographiques ont été collectées à une très basse température, soit 296 K. Sur les 64885 réflexions totales collectées, seules 4765 ont été effectivement utilisées pour résoudre et affiner la structure.

La bonne résolution structurale est confirmée par la valeur de la fiabilité de l'affinement (*Goodness of fit*) qui est de 1,080.

Le composé **1** a pour formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{K}_5\text{N}_3\text{O}_{28}$ et sa masse molaire est de 967,47 g/mol. Il cristallise dans un système Monoclinique de groupe d'espace centro-symétrique $P2_1/c$. Ses paramètres de maille sont : $a = 15,6569 (7) \text{ \AA}$; $b = 19,9052 (9) \text{ \AA}$; $c = 10,5645 (5) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 109,281 (2)^\circ$; $Z = 4$ et $V = 3107,8 (2) \text{ \AA}^3$.

Les données cristallographiques issues de l'affinement de la structure cristalline du composé **1** sont consignées dans le **Tableau IV**. Les autres données cristallographiques (coordonnées atomiques, paramètres de déplacement isotropiques et anisotropiques) sont présentées dans la partie « Annexes » à la fin du document.

Tableau IV : Résumé des données cristallographiques du composé **1**.

Composé	1
Formule brute	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{K}_5\text{N}_3\text{O}_{28}$
Masse molaire	967,47
Température	296 K
Longueur d'onde (λ)	0,71073 \AA
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Paramètres de maille	
a, b, c (\AA)	15,6569 (7); 19,9052 (9), 10,5645 (5)
$\alpha = \gamma, \beta$ ($^\circ$)	90, 109,281 (2)
V (\AA^3)	3107,8 (2)
Z	4
Densité calculée (g cm^{-3})	2,068
Coefficient absorption μ (mm^{-1})	1,72
$F(000), e$	1936,0
Dimension du cristal (mm)	$0,18 \times 0,14 \times 0,1$
θ pour la collecte des données ($^\circ$)	2,5–25,5
Indices limites	$h = -19 \rightarrow 19$; $k = -24 \rightarrow 24$; $l = -12 \rightarrow 12$
Reflexions totales	64885

Nombre de réflexions indépendantes / R_{int}	5880 / 0.070
Méthode d'affinement	Least-squares matrix: full F^2
Données/ Paramètres	5880/476
$R_1/wR_2^{a,b}$	0,039/ 0,110
Goodness-of-fit ^c on F^2	1,080
Δ/σ (max/min), e \AA^{-3}	0,65/-0,74
CCDC number	2234254

b) Unité asymétrique du sel 1

Le composé **1** est un sel hybride organique-inorganique à anion complexe hétéroleptique. Son unité asymétrique est constituée d'un cation guanidinium $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ et d'un anion complexe polymérisé, $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$. Il a pour formulation chimique $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ et pour nom systématique guanidinium tétraaquapentapotassium bis{tris(oxalato)ferrate(III)} selon UICPA. Dans ce sel hybride, Le couple $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+ / [\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$ est dans un rapport ionique 1/1. Ce rapport ionique est d'ailleurs différent de ceux de la littérature car dans la littérature, les trisoxalatometalate(III) connus, sont conçus dans un rapport ionique de 3/1 [104, 105, 109]. Son unité asymétrique est donnée à la Figure 52.

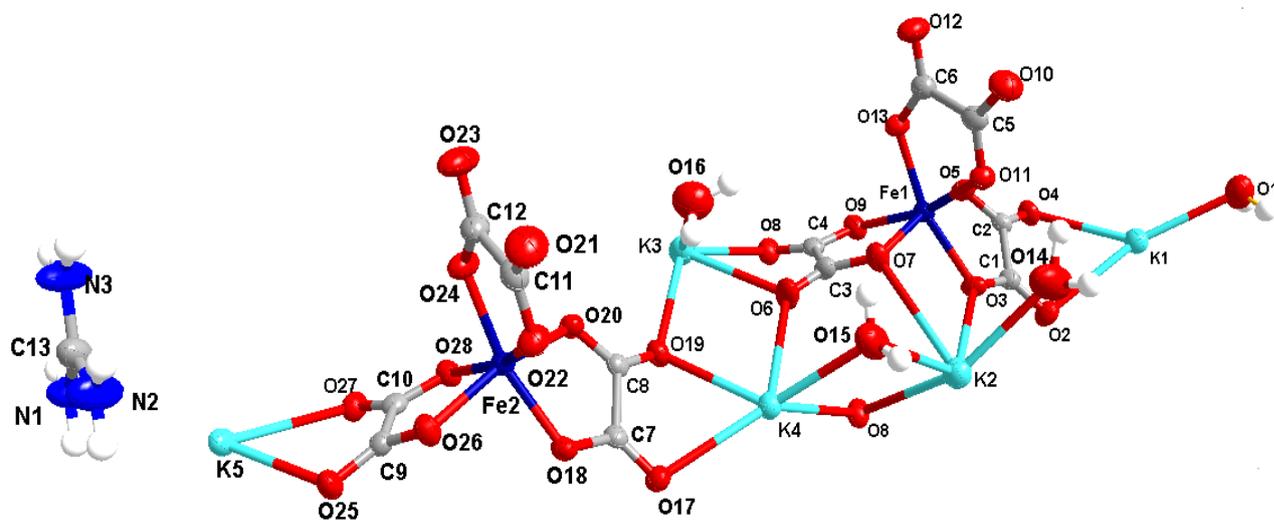


Figure 52 : Unité asymétrique du sel hybride $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (**1**) avec 50 % de probabilité pour le déplacement des ellipsoïdes.

Cette figure présente le schéma de numérotation des atomes dans l'unité asymétrique. Les ellipsoïdes de déplacement sont réalisés avec une probabilité de 50 %. Ce composé cristallise sans molécules d'eau.

c) Environnements des centres métalliques K^+ et Fe^{3+} .

Le composé **1** obtenu est un sel hybride dont l'anion complexe est hétéroheptanucléaire constitué de cinq (05) cations K^+ et deux (02) cations Fe^{3+} .

Les cinq ions potassium occupent tous des sites cristallographiques différents dont les coordinences varient de 6 à 8. K1 et K4 sont de coordinence 8, K2 et K3 sont de coordinence 7 et K5 est de coordination 6. Ils sont coordonnés à la fois par les molécules d'eau et par les oxalates. Les molécules d'eau servent de pont entre deux centres cationiques constitués d'ions potassium tandis que les oxalates servent de pont entre les cations K^+ et les cations Fe^{3+} . La Figure 53 montre les différentes coordinences autour des cations K^+ .

Les distances entre les ions potassium et les atomes d'oxygène des molécules d'eau, ($K-O_{eau}$) varient entre 2,6691(40) Å et 2,8927(35) Å tandis que celles entre les ions potassium et les atomes d'oxygène de l'anion oxalate ($K-O_{ox}$) sont comprises entre 2,6315(26) Å et 3,2367(55) Å.

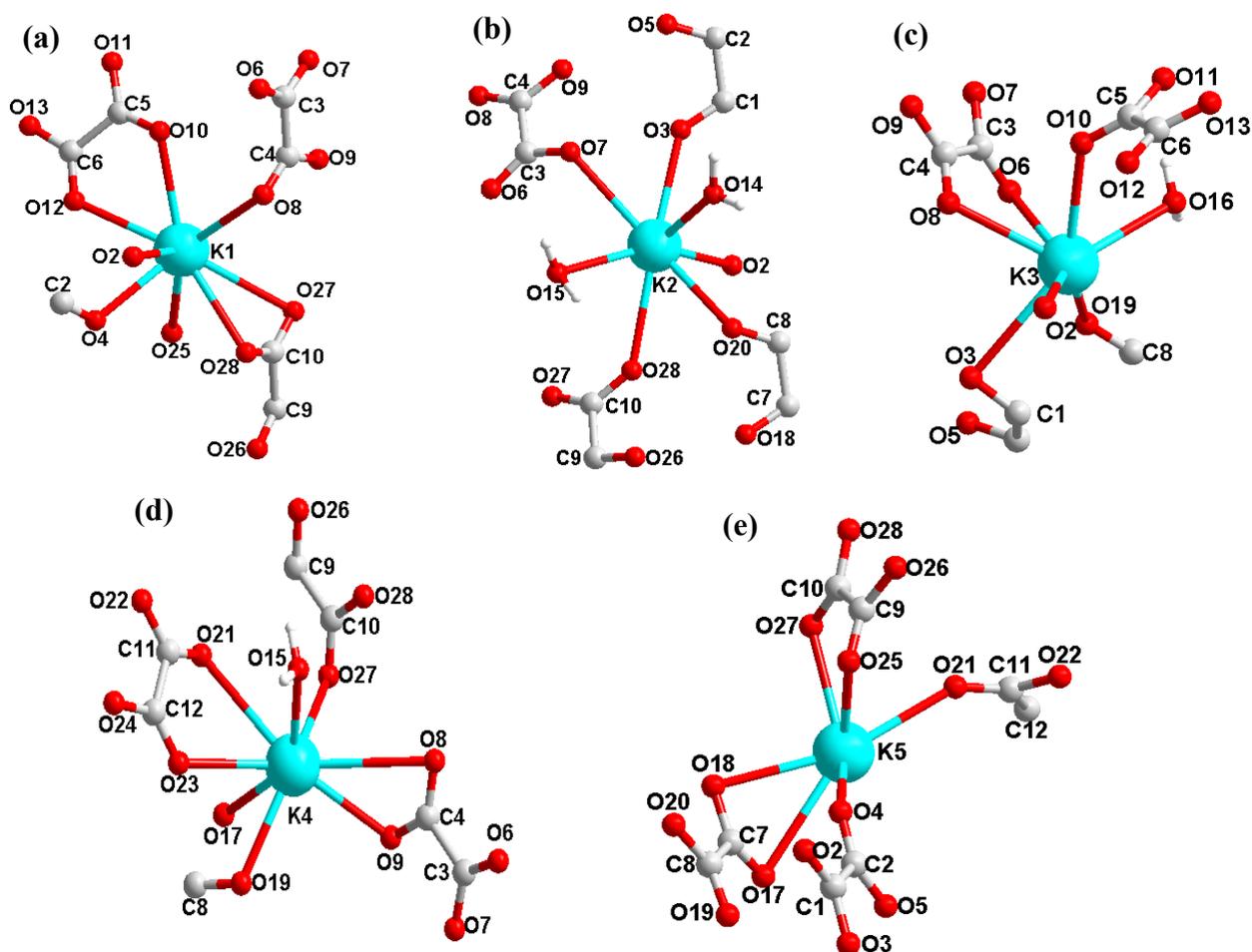


Figure 53 : Coordinences autour des cations K^+ dans le sel **1**.

Ces longueurs de liaisons cadrent bien avec celles trouvées dans les composés de coordination $\{K(H_2O)_2Sr(H_2O)[Cr(C_2O_4)_3]\}_n$ [135].

Les deux cations Fe^{3+} contenus dans l'anion complexe occupent également des sites différents à savoir Fe1 et Fe2. Contrairement aux cations potassiums, les cations Fe1 et Fe2 sont trischelatés chacun uniquement par les ligands oxalato(2-) formant une géométrie octaédrique autour de ces cations. Les anions oxalates servent de pont entre les centres K^+ et Fe^{3+} . Les distances entre les centres métalliques Fe et les atomes d'oxygène d'oxalate ($Fe-O_{ox}$) varient de 1,9844(20) Å à 2,0526(25) Å. Les distances Fe1- O_{ox} et Fe2- O_{ox} sont presque similaires et sont plus courtes que les distances K-O. Les angles de chélation O-Fe-O varient de 79,09° (9) à 164,29° (11) et ceux O-K-O sont compris entre 63,35(7)° et 157,09(9)°. Ces différentes valeurs des liaisons et angles observées justifieraient le caractère déformé de l'octaèdre autour des cations Fe1 et Fe2. Ces paramètres sont presque similaires avec ceux de la littérature [92, 135-137]. La longueur des liaisons et les angles valenciels dans le cation guanidinium ne présentent presque pas de différence avec ceux des sels hybrides de la littérature contenant le même cation [24].

Les Tableaux V et VI donnent quelques longueurs de liaisons et valeurs des angles des liaisons sélectionnées pour le complexe $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (1).

Tableau V : Longueur des liaisons sélectionnées dans le composé 1.

Liaisons	Longueur (Å)	Liaisons	Longueur (Å)
Fe1—O3	2,053 (2)	Fe2—K2 ⁱ	3,8886 (10)
Fe1—O5	1,996 (2)	Fe2—O18	2,024 (2)
Fe1—O7	1,984 (2)	Fe2—O20	1,986 (2)
Fe1—O9	2,020 (2)	Fe2—O22	2,020 (2)
Fe1—O11	2,022 (2)	Fe2—O24	1,999 (2)
Fe1—O13	2,006 (2)	Fe2—O26	1,997 (2)
K4—O15	2,669 (3)	Fe2—O28	2,041 (2)
K5—O4 ^{viii}	2,880 (3)	O1—H1A	0,8503
K5—O17 ⁱ	2,727 (2)	O1—H1B	0,8497
K5—O17 ^{ix}	3,128 (3)	O14—H14A	1,02 (8)
K5—O18 ^{ix}	2,907 (2)	O14—H14B	0,85 (8)
K5—O21 ^{vii}	2,832 (3)	O16—H16A	0,8533
K5—O25	2,632 (3)	O16—H16B	0,8529

Tableau VI : Angles de liaisons sélectionnés dans le composé **1**.

Angle de liaison	Valeur de l'angle (°)	Angle de liaison	Valeur de l'angle (°)
O5—Fe1—O3	79,09 (9)	O18—Fe2—O28	106,04 (10)
O5—Fe1—O9	90,92 (10)	O20—Fe2—O18	80,82 (9)
O5—Fe1—O11	100,02 (11)	O20—Fe2—O22	104,53 (10)
O5—Fe1—O13	89,51 (10)	O20—Fe2—O24	91,62 (10)
O7—Fe1—O3	90,79 (10)	O20—Fe2—O26	161,57 (10)
O1—K1—O2	157,08 (9)	O17 ⁱ —K5—O4 ^{viii}	142,01 (8)
O1—K1—O4	140,02 (9)	O17 ⁱ —K5—O17 ^{ix}	83,77 (7)
O1—K1—O8 ⁱⁱⁱ	91,59 (9)	O17 ⁱ —K5—O18 ^{ix}	98,87 (7)
O1—K1—O10 ^{iv}	78,27 (10)	O17 ⁱ —K5—O21 ^{vii}	81,54 (8)
O1—K1—O12 ^{iv}	93,73 (11)	O17 ⁱ —K5—O27	85,26 (7)

La maille élémentaire du composé **1** possède des éléments de symétrie et de réflexion mais pas de centre d'inversion, étant donné que le groupe d'espace ici est centro-symétrique ($P2_1/c$). Par conséquent, la maille élémentaire est achirale. La projection de la maille le long de l'axe cristallographique c (dans le plan ab) est présentée à la Figure 54. Cette Figure montre la projection de la maille élémentaire en mode *ball and stick* (Figure 54a) et en mode *space-filling* (Figure 54b). Cette maille est constituée de quatre (04) unités formulaires ($Z = 4$). On observe une alternance entre les couches métalliques (K^+ et Fe^{3+}) et les ligands oxalato(2-) et aqua. Ces ligands servent de ponts entre les couches et contribuent à la polymérisation de la brique. Les cations guanidinium sont disposés entre les couches métalliques et occupent les positions $1/8$, $3/8$, $5/8$, $7/8$ suivant l'axe cristallographique b . Dans cette maille élémentaire, les distances intermétalliques K—K, K—Fe et Fe—Fe sont comprises entre 3,9808(11)-26,3511(14) Å; 4,0080(11)-31,2112(15) Å et 7,2052(7)-37,1475(16) Å, respectivement. Il est à relever que les distances Fe—Fe sont plus grandes que celles du composé $(C_7H_{11}N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ [3,54(3) à 3,66(3) Å] obtenu par Nguemdzi et *al* en 2018 et celles du composé $(C_5H_7N_2)_6[Ba_3(H_2O)_{5.3}Fe_4(C_2O_4)_{12}] \cdot 5H_2O$ synthétisé par Choubeu et *al* en 2021, tous ayant la même configuration autour du métal central [104, 109].

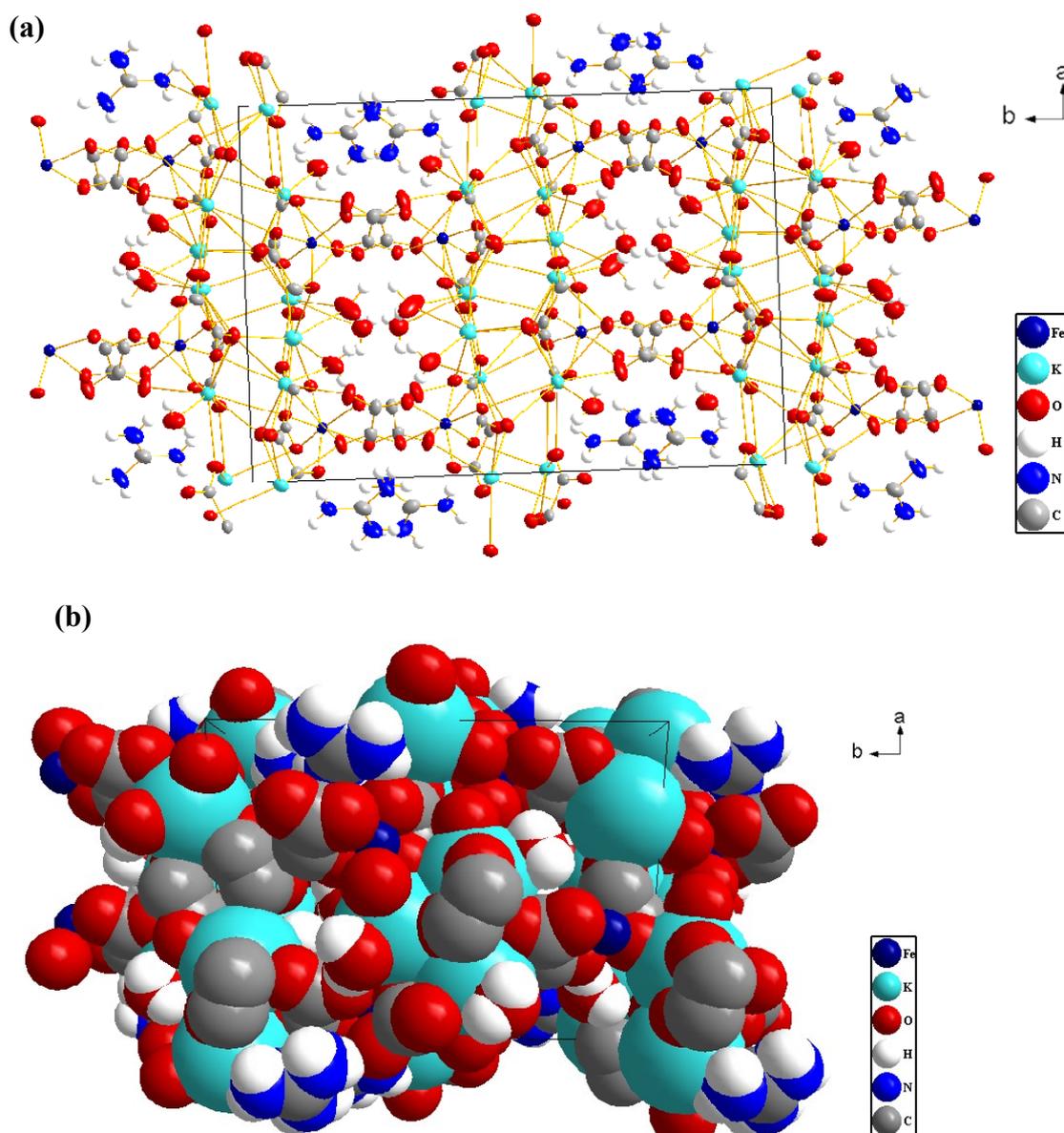


Figure 54 : Maille élémentaire du $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ en mode *ball and stick* (a) et en mode *space-filling* (b).

Cette maille élémentaire montre que le composé **1** ne présente pas de canaux, ce qui est d'ailleurs confirmé par la représentation en mode *space-filling*. Néanmoins on note la présence des petites cavités dans cette maille.

La Figure 55 présente un empilement tridimensionnel du sel hybride **1** dans le plan cristallographique (*ab*). On observe le long de l'axe cristallographique *a* un alignement des cations métalliques disposé sous forme d'échelle. La polymérisation de la brique anionique le long de l'axe cristallographique *c* laisse apparaître entre les couches les petites cavités.

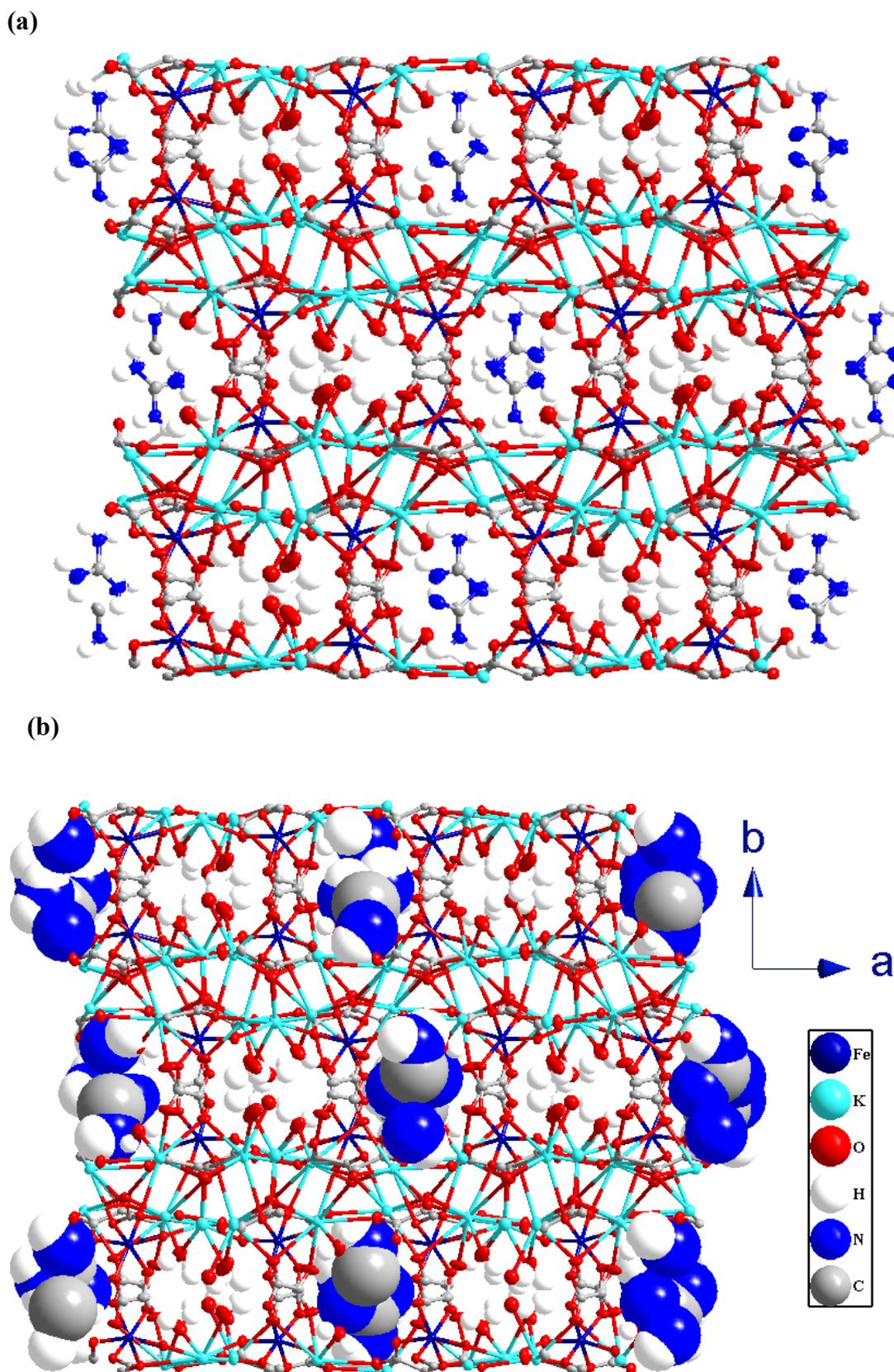


Figure 55 : Structure tridimensionnelle *ball and stick* (a) et *space-filling* (b), montrant l'encapsulation des cations guanidinium par l'anion complexe dans le sel **1**.

Les cations guanidinium sont pris en sandwich dans les cavités de tailles plus grandes (Figure 55a). Toutefois, l'encapsulation de ces cations organiques par l'anion complexe $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$ n'aurait pas permis l'insertion des molécules d'eau lors de la cristallisation car les cations organiques sont de grande taille et occupent les espaces interstitiels tel que le montre le mode *space-filling* de la (Figure 55b), ce qui expliquerait le caractère anhydre du composé **1**.

La taille et la forme hexagonale des cavités au sein de l'anion complexe imposent un arrangement spécifique des cations guanidinium. Ces derniers se disposent sous forme d'étoiles déformées (voire Figure 55a). La Figure 55b montre que ces cations, pour s'insérer dans l'anion complexe ont dû subir une déformation afin de faciliter leur insertion. D'après la classification topologique des *Metal Organic frameworks* (MOF) synthétisés à partir d'unités multi-métallions, ce sel peut être considéré comme un MOF en feuillet (*sheet-MOF*) où des ions métalliques et des oxalates forment des unités 2D infinies.

d) Les Liaisons hydrogènes dans le sel $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (**1**).

Le **Tableau VII** donne les paramètres des liaisons hydrogènes dans le composé **1**.

Tableau VII : Paramètres des liaisons hydrogènes dans le composé **1**.

$D\text{---}H\cdots A$	$D\text{---}H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{---}H\cdots A$
O1—H1A···O13 ⁱⁱⁱ	0,85	1,99	2,816 (4)	165
O14—H14A···O11	1,02 (8)	2,18 (7)	2,802 (5)	117 (6)
O14—H14B···O16 ⁱⁱⁱ	0,85 (8)	2,04 (8)	2,824 (6)	153 (8)
O16—H16A···O23 ^{iv}	0,85	2,03	2,859 (5)	164
O15—H15A···O16 ^{iv}	0,91 (7)	2,41 (7)	3,035 (5)	126 (5)
N1—H1C···O1 ^x	0,86	1,99	2,824 (5)	162
N1—H1D···O5 ^{viii}	0,86	2,41	3,054 (5)	132
N1—H1D···O12 ^{xi}	0,86	2,41	3,023 (5)	128
N2—H2A···O18 ⁱ	0,86	2,24	3,056 (4)	159
N2—H2B···O5 ^{viii}	0,86	2,14	2,841 (4)	139
N3—H3A···O26 ^{vii}	0,86	2,09	2,919 (4)	161
N3—H3B···O22 ⁱ	0,86	1,99	2,843 (4)	172

Symétries de transformation utilisées pour générer les atomes équivalents (D, donneur ; A, accepteur) : (i) $x, y, z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $x, -y+3/2, z-1/2$; (vii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (viii) $x+1, y, z+2$; (x) $x+1, -y+3/2, z+5/2$; (xi) $x+1, -y+3/2, z+3/2$

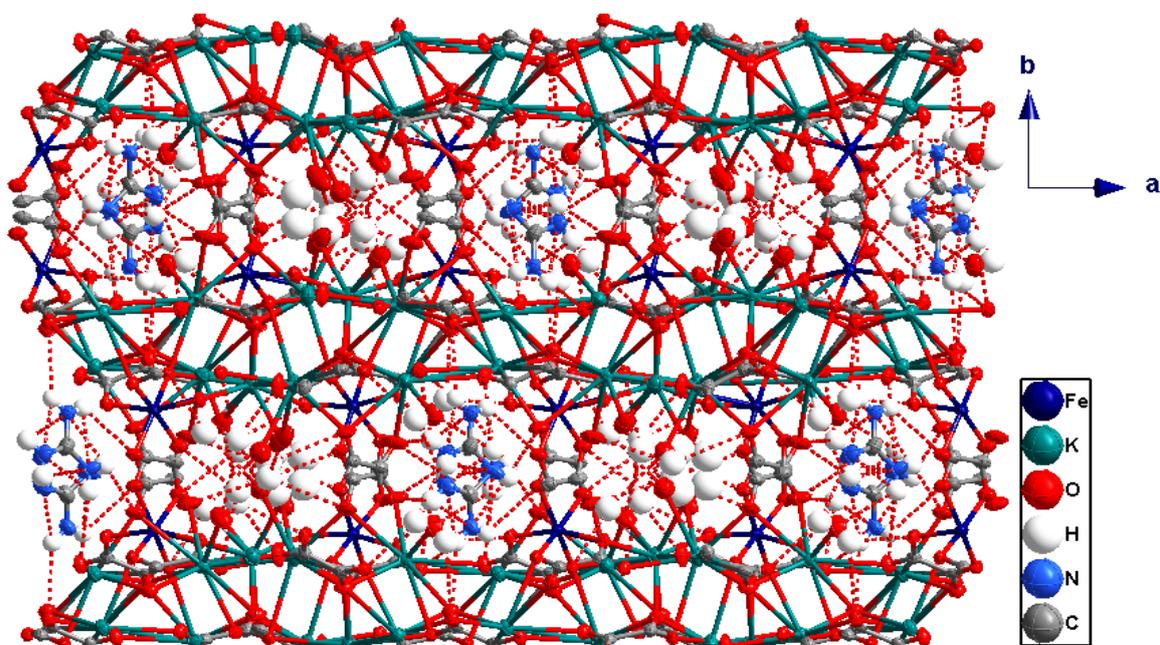
Il ressort de ce tableau que deux types de ponts hydrogènes interviennent dans le renforcement de la cohésion du réseau cristallin à savoir : les ponts hydrogène de type $O-H\cdots O$ et de type $N-H\cdots O$.

❖ Ponts hydrogène de type $O-H\cdots O$

Ils s'établissent entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les oxygènes terminaux des ions oxalates. Leurs effets cumulatifs étendus au sein de l'anion complexe de longueur $D\cdots A$ varient entre 2,802 (5) et 3,035(5) Å. Ces liaisons sont de nature faibles (car leurs longueurs sont supérieures à 2,73 Å) d'après le "critère de Brown" [138].

❖ Ponts hydrogènes de type $N-H\cdots O$

Ceux-ci s'établissent entre les atomes d'azote des fonctions amines du guanidinium et les atomes d'oxygène terminaux des molécules d'oxalate d'une part et des molécules d'eau de coordination d'autre part. Ils assurent l'interconnexion entre les entités organiques et la brique anionique. Leurs longueurs varient entre 2,824(5) et 3,056(4) Å. Selon le "critère de Brown", ces ponts hydrogènes de type $N-H\cdots O$ établis dans le composé **1** sont faibles car leurs longueurs sont supérieures à 2,73 Å [138]. La Figure 56 donne une illustration en pointillés rouges des interactions hydrogènes dans le composé **1**.



Figures 56 : Ponts hydrogène de types $O-H\cdots O$ et $N-H\cdots O$ (pointillés rouges), dans $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**1**).

Dans le composé **1** existent deux types de ponts hydrogènes et les deux sont tous de nature faibles (O-H...O et N-H...O). Ces ponts sont soit intermoléculaires de types N-H...O_{ox}, soit intramoléculaires simples de types O-H...O_{ox}. Ces interactions contribuent à stabiliser le réseau cristallin.

3.1.4. Résultat de la mesure conductimétrique du composé **1**

Pour déterminer le caractère ionique et confirmer la formulation chimique du composé **1** à travers son nombre d'ions en solution aqueuse, des mesures conductimétriques ont été effectuées sur une solution de ce composé de concentration $C = 4.501 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette analyse a permis de déterminer la conductance molaire du composé **1**. La conductance molaire Λ_m ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000KL}{C}$$
 ; K représente la constante de la cellule en cm^{-1} , L = la conductance mesurée en (Ω^{-1} ou S), C = la molarité de la solution (mol/L).

Le **Tableau VIII** 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.

Tableau VIII : Relation entre la conductance molaire Λ_m et le nombre d'ions en solution aqueuse [134].

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

Le **Tableau IX** donne le nombre d'ions présents dans la solution aqueuse d'un échantillon du composé **1**.

Tableau IX: Conductivité de la solution aqueuse du composé **1**.

Échantillon	Conductivité électrique	Conductance molaire	Nombre d'ions
	$\sigma = KL$ ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Λ_m ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	En solution
$(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$	2030	126	2

Par comparaison de la conductance molaire du composé **1** aux valeurs établies par Levisalles et *al* en 1974 [134], il ressort que ce matériau **1** a un caractère ionique et contient deux ions en solution aqueuse soient : un cation guanidinium, $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ et un anion complexe $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$, ce qui vient confirmer la composition structurale de ce composé.

3.1.5. Résultats de l'analyse micro-élémentaire du composé **1**

Un échantillon du composé **1** soumis à l'analyse microélémentaire a permis de ressortir les pourcentages expérimentaux des différents éléments contenus dans ce composé. Dans le **Tableau X**, sont consignés les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments Carbone, hydrogènes et azote.

Tableau X : Pourcentages massiques des éléments C, H et N dans le composé **1**

Éléments	C	H	N
Pourcentage théorique (%)	16,13	1,45	4.34
Pourcentage expérimental (%)	16,10	1,47	4,33

Par comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de ce tableau, on note un net rapprochement entre les pourcentages théoriques et expérimentaux des différents éléments (C, H et N) contenus dans ce composé. Cette similarité confirme ainsi la composition chimique du matériau synthétisé et montre par ailleurs que le monocristal utilisé pour la résolution structurale a été représentatif de l'ensemble du matériau.

3.1.6. Diffractogrammes de poudre et simulé du composé **1**

Afin de vérifier la pureté du composé **1**, l'on a superposé le diffractogramme sur poudre (obtenu à partir de plusieurs cristaux) au diffractogramme simulé (obtenu à partir d'un seul cristal) de ce matériau. La Figure 57 présente l'aspect de cette superposition.

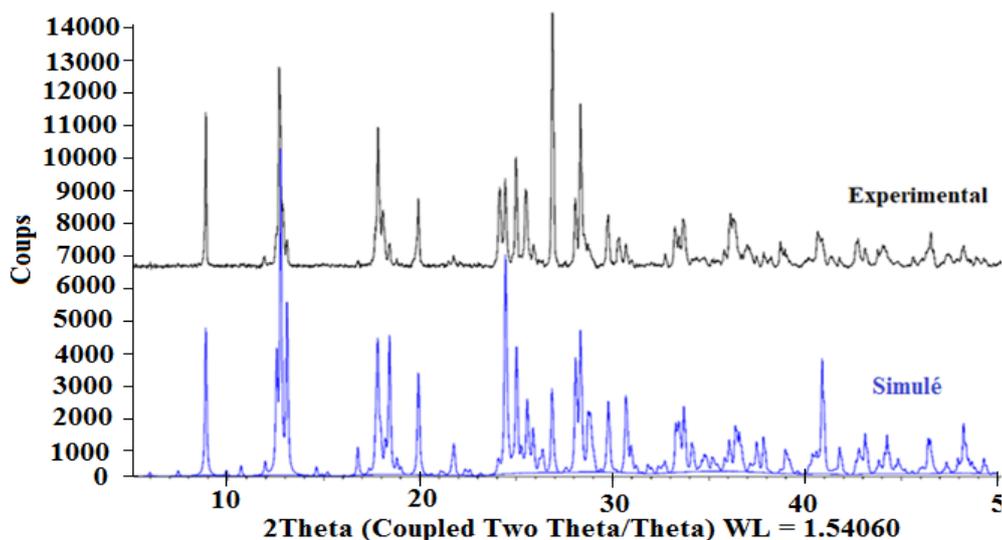


Figure 57 : Diffractogrammes expérimental et simulé du composé **1**.

L'on note une concordance des pics différents pics d'intensité des spectres expérimental et simulé. Cette concordance justifie la pureté du matériau et montre par ailleurs que le monocristal utilisé pour l'analyse structurale a été représentatif de l'ensemble du matériau. Les cristaux de ce matériau **1** sont donc de même nature.

3.1.7. Spectre infrarouge (IR) du composé **1**

La Figure 58 présente le spectre Infrarouge du matériau **1**. Ce spectre enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} sur un échantillon du matériau montre divers bandes et pics d'absorption caractéristiques des groupes fonctionnels contenus dans ce matériau.

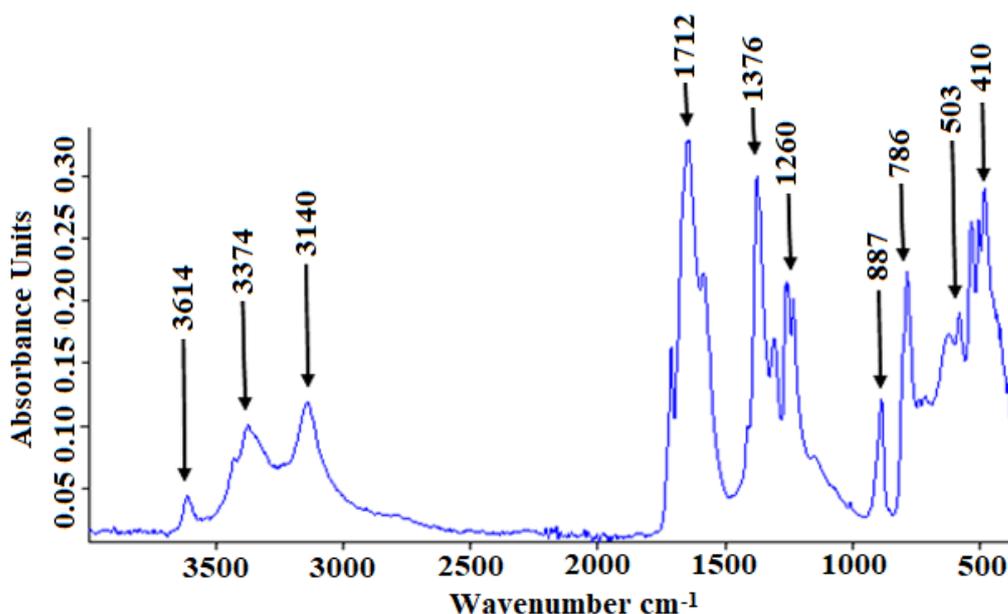


Figure 58 : Spectre IR du composé **1**.

Ce spectre infrarouge révèle :

✚ Un pic d'absorption observé autour de 3614 cm^{-1} attribuée au mode de vibration de valence ν_{O-H} des liaisons O–H des molécules d'eau de coordination [24].

✚ Une large bande d'absorption observée entre 3374 et 3140 cm^{-1} caractéristique de la fréquence de vibration de valence ν_{N-H} des fonctions amines du cation guanidinium [24].

✚ Un pic d'absorption Autour de 1712 cm^{-1} attribuable à la fréquence de vibration de valence $\nu_{C=O}$ des liaisons C=O des fonctions carboxyles [104].

✚ Un pic d'absorption observée autour de 503 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence ν_{Fe-O} de la liaison Fe–O [105].

✚ Un pic d'absorption moyenne autour de 410 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence ν_{K-O} .

Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle IR a donc permis de reconstituer les liaisons C–C, C–O, C=O, C–N, C=N, N–H, Fe–O, K–O et O–H, présentes dans les ligands oxalato(2-) et aqua (H_2O) ainsi que les liaisons de coordination Fe–O et K–O. Ceci confirme la présence effective de ces entités chimiques dans le matériau **1**, notamment la coordination entre les ligands et les cations métalliques ainsi que la présence du cation organique guanidinium. Ces informations révèlent par ailleurs le caractère hétéroleptique du sel **1**.

3.1.8. Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis)

L'utilisation du rayonnement Ultraviolet Visible (UV-Vis) sur une solution aqueuse du composé **1** et donc le but est de déterminer les transitions électroniques au sein du matériau, a permis d'obtenir le spectre de la Figure 59.

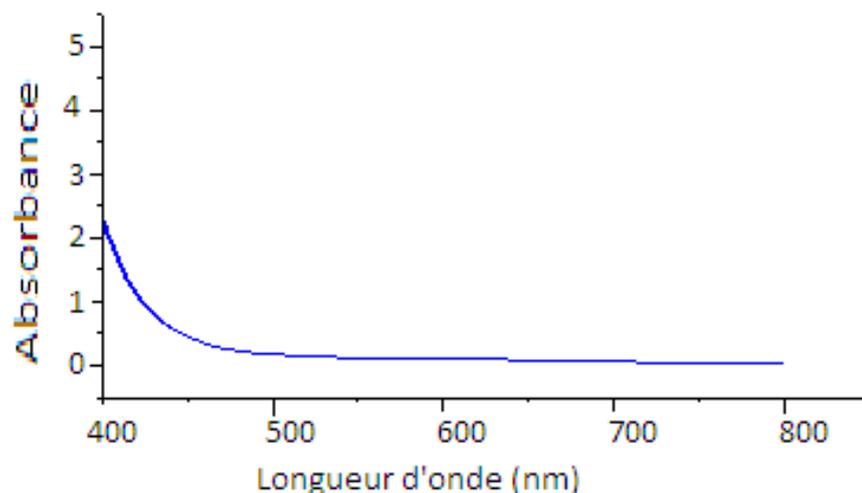


Figure 59 : Spectre UV-Vis du composé **1**.

En observant ce spectre, Le constat est clair qu'aucun pic n'apparaît dans le domaine du visible (400-800 nm). Cela était prévisible car le fer(III) étant paramagnétique à cinq (05) électrons, en présence d'un ligand à champ faible, les transitions d-d existent bel et bien mais ne sont pas perceptibles, raison pour laquelle les complexes de fer(III) n'admettent pas les pics d'absorption dans le visible. Cette caractéristique correspond bien à celle de l'anion complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ qui est un complexe octaédrique paramagnétique à 5 électrons. La coloration du matériau **1** est donc due à un transfert de charge du ligand au métal, cela est perceptible par des petites bandes d'absorption aux environs 340 nm (domaine de l'UV proche).

3.1.9. Thermogrammes d'ATG/DSC du composé **1**

Le comportement thermique du composé **1** a été étudié en soumettant un échantillon de ce matériau à une vitesse de chauffe de 10 °C/mn. Les différents effets thermiques sont perceptibles à travers les thermogrammes d'ATG (courbe rouge) couplés à la DSC (courbe en interrompu bleu) enregistrés sur 20 mg d'un échantillon du matériau **1** tel que illustrés à la Figure 60. L'analyse de ces thermogrammes montre deux paliers de perte de masse successifs, qui surviennent entre 130-150 °C et entre 245 -625 °C avec les pourcentages de perte de masse de 4,3 et 60,6, respectivement. Le thermogramme d'ATG ne présente aucune perte de masse à des températures inférieures à 130 °C, ceci montre l'absence des molécules d'eau de cristallisation dans le composé **1**, ce qui vient confirmer d'avantage la formule chimique sans eau de cristallisation, révélée par la DRX sur monocristal.

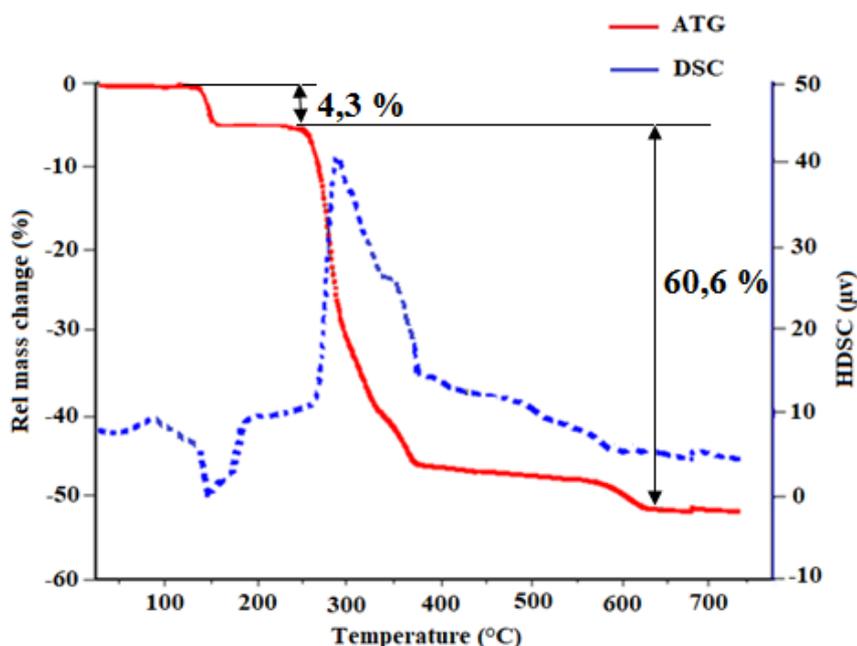


Figure 60 : Thermogrammes d'ATG/DSC du composé **1**.

La première décomposition thermique accompagnée d'un phénomène endothermique subvient entre 130-150 °C correspond à la perte des molécules d'eau de coordination. Le deuxième accident thermique situé entre 245-625 °C, accompagné d'un phénomène exothermique correspondant à la décomposition progressive et complète du composé **1** avec formation de deux oxydes métalliques probables que sont le fer(III) oxyde, Fe₂O₃ et le potassium oxyde, K₂O [102, 104, 109]. L'interprétation de ces différentes pertes de masse est consignée dans le Tableau XI.

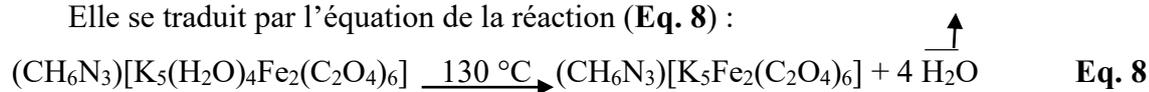
Tableau XI : Interprétation des différentes pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé **1** (M = 967,47 g/mol).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Interprétation de la perte de masse	Perte de masse théorique correspondante (g)
130-150	41,6 (4,3 %)	Départ de 4 H ₂ O	72 (7,4 %)
245 – 625	586,3 (60,6 %)	Départ NH ₃ , CH ₂ N ₂ , C, 1/2H ₂ et 11 CO ₂	556 (57,4 %)
Totaux	627,9 (64,9 %)		615 (63,5 %)
Résidus (probables)	339,6 (35,1 %)	Fe ₂ O ₃ , K ₂ O	254,2 (26,3 %)

Les transformations probables des différentes étapes de décomposition thermique du composé **1** sont décrites par les équations (Eq. 8), (Eq. 9) et (Eq. 10).

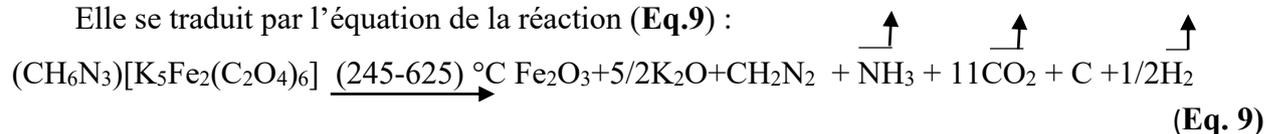
➤ **Première perte de masse**

Elle se traduit par l'équation de la réaction (Eq. 8) :



➤ **Deuxième perte de masse : décomposition de (CH₆N₃)[K₅Fe₂(C₂O₄)₆]**

Elle se traduit par l'équation de la réaction (Eq.9) :



A l'issue de ces décompositions, les résidus métalliques probables obtenus sont : le fer (III) oxyde, Fe₂O₃ et le potassium oxyde (K₂O). Ces résidus ainsi formés pourraient servir dans la synthèse des nanoparticules et dans la production des céramiques [81].

3.2. Identification du composé $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2)

3.2.1. Formation et description du composé 2

À l'issue de la réaction entre le fer(III) chlorure, FeCl_3 ; le bisguanidinium carbonate $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$ et l'acide oxalique dihydrate, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les monocristaux vert-citrons de taille convenable ont été obtenus avec un rendement de 76 % par rapport au sel métallique FeCl_3 . Ces cristaux sont conservés à l'abri de la lumière car les composés de Fe(III) se transforment facilement en fer oxyde en présence de la lumière. Ils sont solubles dans l'eau à température ambiante comparativement au composé 1. La Figure 61 présente l'aspect physique du composé 2.



Figure 61 : Aspect physique du matériau 2.

3.2.2. Point de fusion

La mesure du point de fusion a été faite à l'aide d'un appareil de marque *ELECTROTHERMAL model IA9100*, la gamme de température allant de l'ambiante à 360 °C. Le matériau $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2) est minutieusement introduit dans un tube capillaire et placé dans l'enceinte chauffante de l'appareil avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Aux environs de 180 °C, on observe une décomposition thermique sans fusion du matériau. Pour des températures supérieures à 300 °C, on observe une décoloration du matériau qui perd son éclat.

3.2.3. Structure cristalline du composé 2

a) Données cristallographiques

Un monocristal de dimensions 0,26 x 0,14 x 0,1 mm³ a été utilisé pour obtenir la structure exacte du composé 2. Les données cristallographiques ont été collectées à une température très basse, soit 296 K. 62708 réflexions totales ont été collectées et seules 4447 ont été

effectivement utilisées pour résoudre et affiner la structure. La résolution structurale a été réalisée par le biais des programmes disponibles dans le logiciel OLEX2. La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via le programme SHELXT. La fiabilité de l'affinement (*Goodness of fit*) est de 1,07, valeur qui confirme la bonne résolution structurale.

Le composé **2** a pour formule brute $C_6H_{14}ClFeN_6O_9$ et sa masse molaire moléculaire est égale à 405,53 g/mol. L'analyse structurale du cristal a montré que ce sel est l'anhydride (cristallise sans molécules d'eau) et cristallise dans un système Orthorhombique de groupe d'espace *Pbcn*. Ses paramètres de maille sont : $a = 6,7752(13) \text{ \AA}$, $b = 13,422(3) \text{ \AA}$, $c = 32,114(7) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 8$ et $V = 2920,4(10) \text{ \AA}^3$. La valeur de la densité calculée du sel **2** révélée par les rayons X sur monocristal est $1,845 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les conditions d'enregistrement et d'affinement sont rassemblées dans le **Tableau XII**. Les autres données cristallographiques (coordonnées atomiques, paramètres de déplacement isotropique et anisotropique) sont présentées dans la partie « Annexes » à la fin du document.

Tableau XII : Résumé des données cristallographiques du composé **2**

Composé	2
Formule brute	$C_6H_{14}ClFeN_6O_9$
Masse molaire	405,53
Température	296 K
Longueur d'onde (λ)	0,56087 \AA
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>
Paramètres de maille	
a, b, c (\AA)	6,7752(13); 13,422(3); 32,114(7)
α, β, γ ($^\circ$)	90 ; 74,280(1) ; 81,038(1)
Volume (\AA^3)	2920,4(10)
Z	8
Densité calculée (g cm^{-3})	1,845
Coefficient absorption μ (mm^{-1})	0,661
F(000), e	1656,0
Dimension du cristal (mm)	0,26 x 0,14 x 0,1
θ pour la collecte des données ($^\circ$)	2,4-23,5 $^\circ$
Indices limites	$h = -8 \rightarrow 9$; $k = -19 \rightarrow 19$; $l = -45 \rightarrow 42$
Reflections totales	62708
Nombre de réflexions indépendantes / R_{int}	4447 / 0,043
Méthode d'affinement	full-matrix least-squares on F^2

Données/ Paramètres	4447/250
$R_1/wR_2^{a,b}$ [$1 > 2\sigma(I)$]	0,0297 / 0,0719
$R_1/wR_2^{a,b}$ (all data)	0,0443 / 0,0789
A/B (weight w) ^b	0,0328 / 1,4999
Goodness-of-fit ^c (Gof) on F^2	1,07
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min), $e \text{ \AA}^{-3}$	0,31/-0.32
CCDC number	2149897

a) Entités constitutives du composé 2

La structure cristalline a révélé que le composé **2** est un sel hybride organique-inorganique à anion complexe hétéroleptique à trois ligands (aqua, chlorido et oxalato(2-)). Son unité formulaire est constituée de deux cations guanidinium (CH_6N_3)⁺ et d'un anion complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$, son nom systématique selon l'IUPAC est : bis(guanidinium) aquachloridobis(oxalato)ferrate(III) de formule chimique $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$. Le couple $(\text{Org-H})^+ / [\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ est dans un rapport ionique 2/1. Ce rapport ionique est différent de ce qu'on rencontre généralement dans la littérature à savoir 3/1 pour les tris(oxalato)métalate(III) et 1/1 pour les diaquabis(oxalato)métalate(III). La Figure 62 présente une image des différentes entités constitutives du sel hybride avec le schéma de numérotation des atomes.

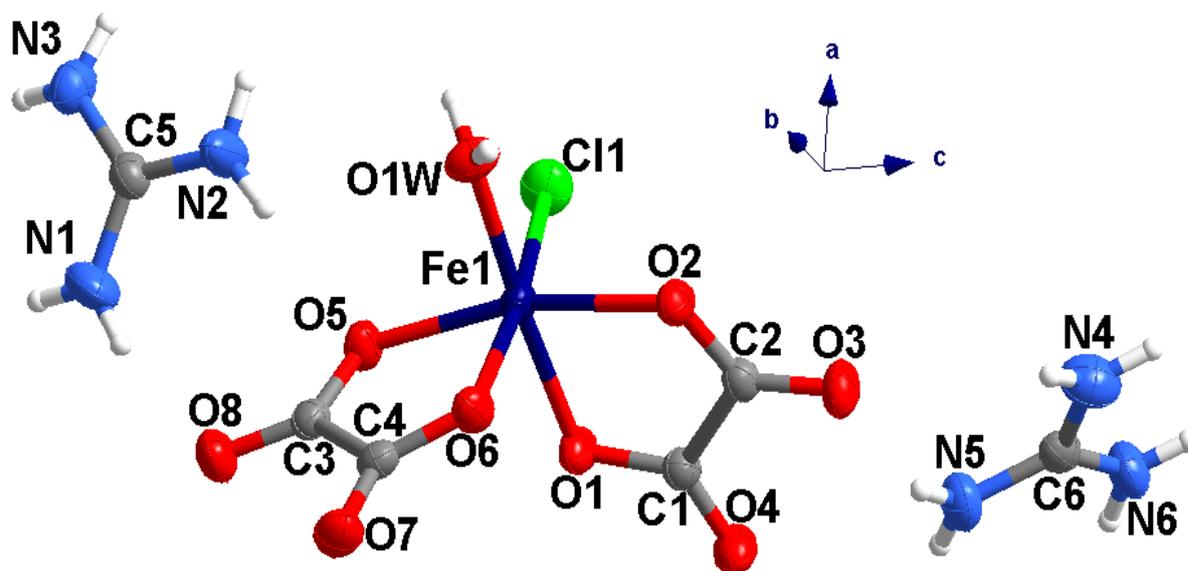


Figure 62 : Entités constitutives du sel hybride $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**) avec 50 % de probabilité pour le déplacement des ellipsoïdes.

Les ellipsoïdes de déplacement sont réalisés avec une probabilité de 50%. La géométrie de coordination autour du Fe(III) dans le sel hybride $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**) est un octaèdre légèrement déformé où le cation Fe^{3+} est hexacoordiné par quatre atomes d'oxygène du ligand oxalato(2-) {Fe1–O1, 2,0394(12) Å, Fe1–O2, 2,0095(12) Å, Fe1–O5, 1,9961(12) Å, Fe1–O6, 2,0582(12) Å}, un atome d'oxygène du ligand aqua [Fe1–O1W, 2,0086(13) Å] et par un ligand chlorido [Fe1–Cl1, 2,3045(6) Å. On note l'absence d'un élément de symétrie autour du métal central, ce qui est confirmé par le groupe d'espace *Pbcn*, le sel hybride ainsi obtenu est non-centrosymétrique, ce qui montre le caractère chiral de ce sel. Les distances interatomiques Fe1–O_{oxalate} et Fe1–O_{eau} sont presque similaires et varient entre 1,9961(12) et 2,0582(12). Elles sont plus courtes que la distance Fe1–Cl1 (2,3045 (6)). La longueur des liaisons Fe–O dans le sel **2** est similaire à celles des sels hybrides contenant l'anion complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [**22**, **93**]. La longueur des liaisons et les angles valenciels dans le cation guanidinium ne présentent presque pas de différence avec ceux du composé **1** et ceux des sels hybrides de la littérature contenant le même cation [**24**]. Les angles de chélation O–Fe–O varient de 79,07° (5) à 165,21° (5). Les angles O6–Fe1–Cl1 et O5–Fe1–O1W sont respectivement égaux à 172,47° (3) et 94,20° (5). Ces différentes valeurs des liaisons et des angles observés justifieraient le caractère déformé de l'octaèdre.

Les **Tableaux XIII** et **XIV** donnent quelques longueurs et valeurs des angles des liaisons sélectionnées pour le complexe $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**).

Tableau XIII : Longueurs des liaisons sélectionnées dans le composé **2**.

Liaisons	Longueur (Å)	Liaisons	Longueur (Å)
Fe1—Cl1	2,3045 (6)	N1—H1A	0,79 (3)
Fe1—O1	2,0394 (12)	N1—H1B	0,83 (3)
Fe1—O2	2,0095 (12)	N1—C5	1,320 (2)
Fe1—O5	1,9961 (12)	N2—H2A	0,84 (3)
Fe1—O6	2,0582 (12)	N2—H2B	0,81 (3)
Fe1—O1W	2,0086 (13)	N3—H3A	0,82 (2)
O1W—H1WA	0,76 (2)	N3—H3B	0,79 (2)
O1W—H1WB	0,81 (3)	N4—H4A	0,78 (3)
N4—H4B	0,84 (3)	N6—H6A	0,83 (2)
N5—H5A	0,80 (2)	N6—H6B	0,80 (2)

Tableau XIV : Angles des liaisons sélectionnés dans le composé **2**.

Angle de liaison	Valeur de l'angle (°)	Angle de liaison	Valeur de l'angle (°)
O1—Fe1—C11	91,23 (4)	O1W—Fe1—O1	174,14 (5)
O2—Fe1—C11	98,16 (4)	O1W—Fe1—O2	94,58 (5)
O5—Fe1—C11	93,41 (4)	O1W—Fe1—O6	88,88 (5)
O1W—Fe1—C11	91,97 (4)	O1W—Fe1—O1	174,14 (5)
O6—Fe1—C11	172,47 (3)	H1A—N1—H1B	115 (3)
O2—Fe1—O1	80,10 (4)	Fe1—O1W—H1WA	122,8 (19)
O2—Fe1—O6	89,22 (5)	Fe1—O1W—H1WB	118,7 (18)
O1—Fe1—O6	88,60 (5)	H1WA—O1W— H1WB	116 (3)
O5—Fe1—O1	90,51 (5)	H2A—N2—H2B	121 (2)
O5—Fe1—O2	165,21 (5)	H3A—N3—H3B	117 (2)
O5—Fe1—O6	79,07 (5)	H4A—N4—H4B	118 (3)
O5—Fe1—O1W	94,20 (5)	H5A—N5—H5B	121 (2)

La Figure 63 présente une projection de la maille élémentaire du composé **2** en mode *ball and stick* (Figure 63a) et en mode *space-filling* (Figure 63b) suivant l'axe cristallographique *a*. De cette maille, on observe une géométrie octaédrique (en bleu) autour du métal central Fe(III) avec 8 unités formulaires par maille ($Z = 8$). Les entités organiques et inorganiques sont disposées de manière alternée. Les octaèdres sont décalés les uns par rapport aux autres occupant les positions 1/5, 2/5, 3/5 et 4/5 suivant l'axe cristallographique *c*. Les distances entre les centres métalliques $\text{Fe}^{3+} \cdots \text{Fe}^{3+}$ varient entre 6,7752(13) et 16,6361(35) Å au sein de la maille et la plus petite distance correspond au paramètre de maille $a = 6,7752(13)$.

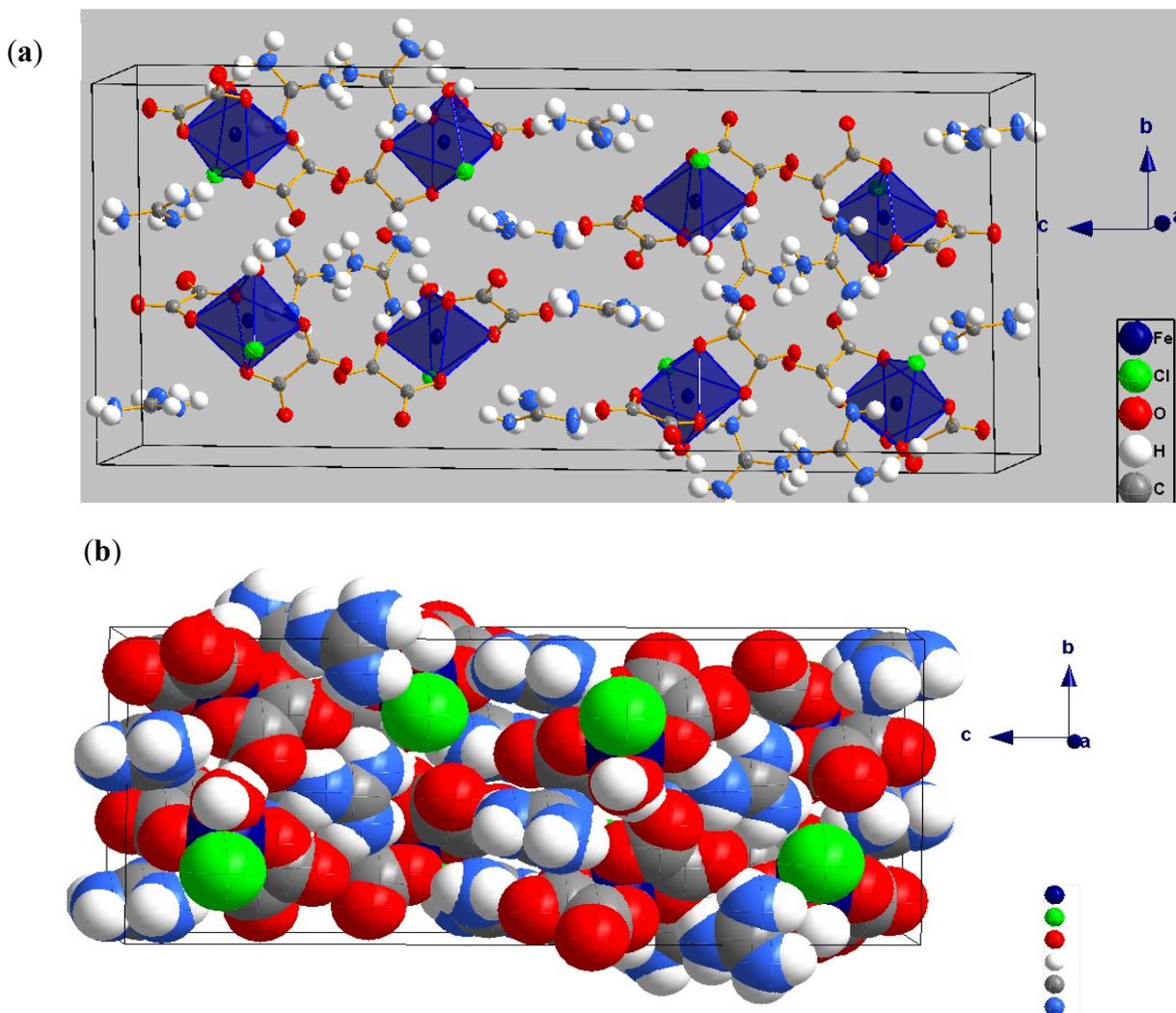


Figure 63 : Maille élémentaire du $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ en mode *ball and stick* (a) et en mode *space-filling* (b) suivant l'axe cristallographique a .

Il est à relever que ces valeurs des distances entre les centres métalliques $\text{Fe}^{3+}\cdots\text{Fe}^{3+}$ sont plus grandes que celles des distances $\text{Fe}-\text{Fe}$ $\{3,54(3) \text{ à } 3,66(3) \text{ \AA}\}$ obtenues récemment dans les sels $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ et $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ayant la même configuration autour du métal central [104]. La représentation en mode *space-filling* de la maille suivant l'axe cristallographique a , révèle que le composé **2** n'a pas de canaux mais dispose plutôt des espaces interstitiels. La taille de ces cavités ne permet pas l'insertion des molécules d'eau lors de la cristallisation, ce qui expliquerait le caractère anhydre du sel **2**.

La Figure 64 présente un empilement du sel hybride **2** dans le plan cristallographique (ab). Les cations guanidinium forment des chaînes parallèles suivant ce plan avec une disposition parallèle des différentes entités. L'empilement de l'anion complexe est sous forme de losange joignant trois couches organiques. Les entités organiques et inorganiques se connectent via les

ponts hydrogènes pour former des chaînes infinies qui se polymérisent le long de l'axe cristallographique c , laissant voir des petits orifices. Les atomes de chlore sont alignés horizontalement dans les espaces interstitiels formés entre les entités organiques et inorganiques.

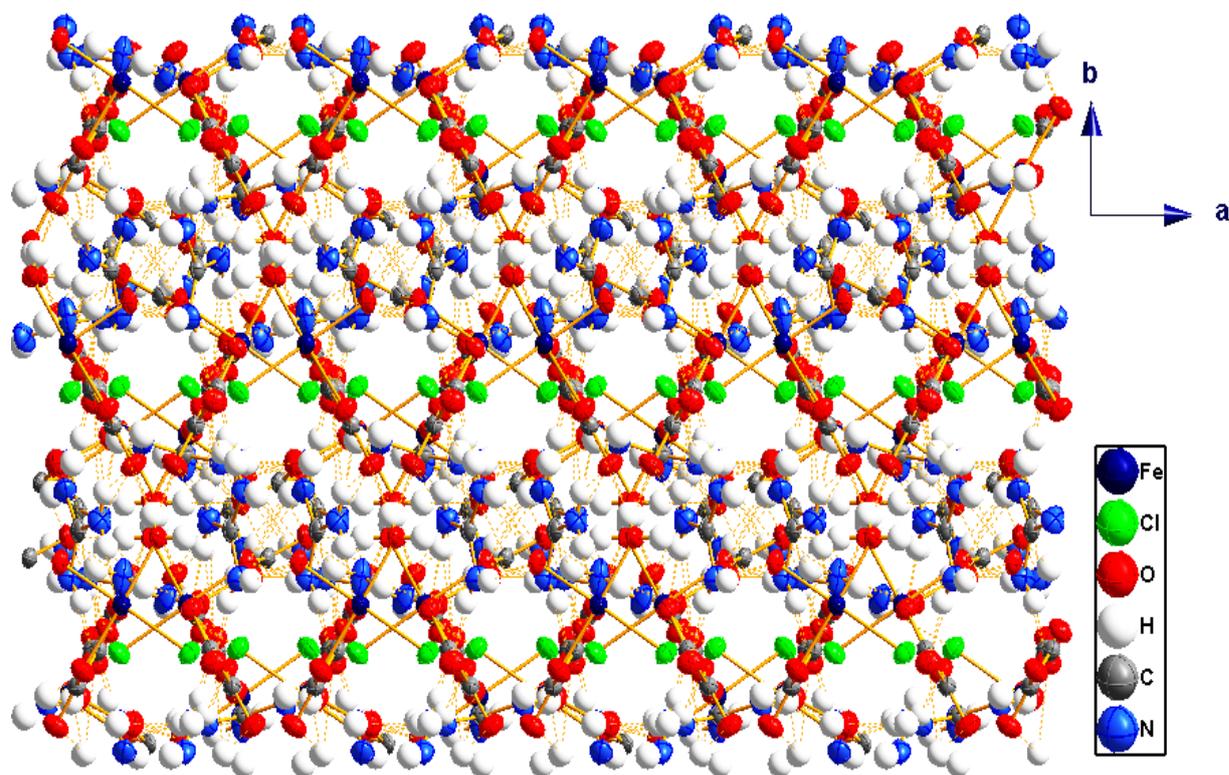


Figure 64 : Empilement du sel **2** le long de l'axe cristallographique c .

Les interactions supramoléculaires facilitent la polymérisation du réseau le long des axes cristallographiques tel que nous pouvons le voir sur la Figure 65. Sur cette dernière Figure les entités vont s'entrelacer laissant apparaître clairement les cavités sous forme de losange. Selon la dimension et la taille, ces cavités pourraient permettre l'insertion de petites molécules en leur sein. Toutefois, l'examen de l'arrangement atomique dans la structure cristalline du composé **2** montre que l'alternance des couches le long l'axe cristallographique c , forme un nid d'abeilles ceci grâce aux interactions supramoléculaires bidimensionnelles et tridimensionnelles telles que illustré à la Figure 66.

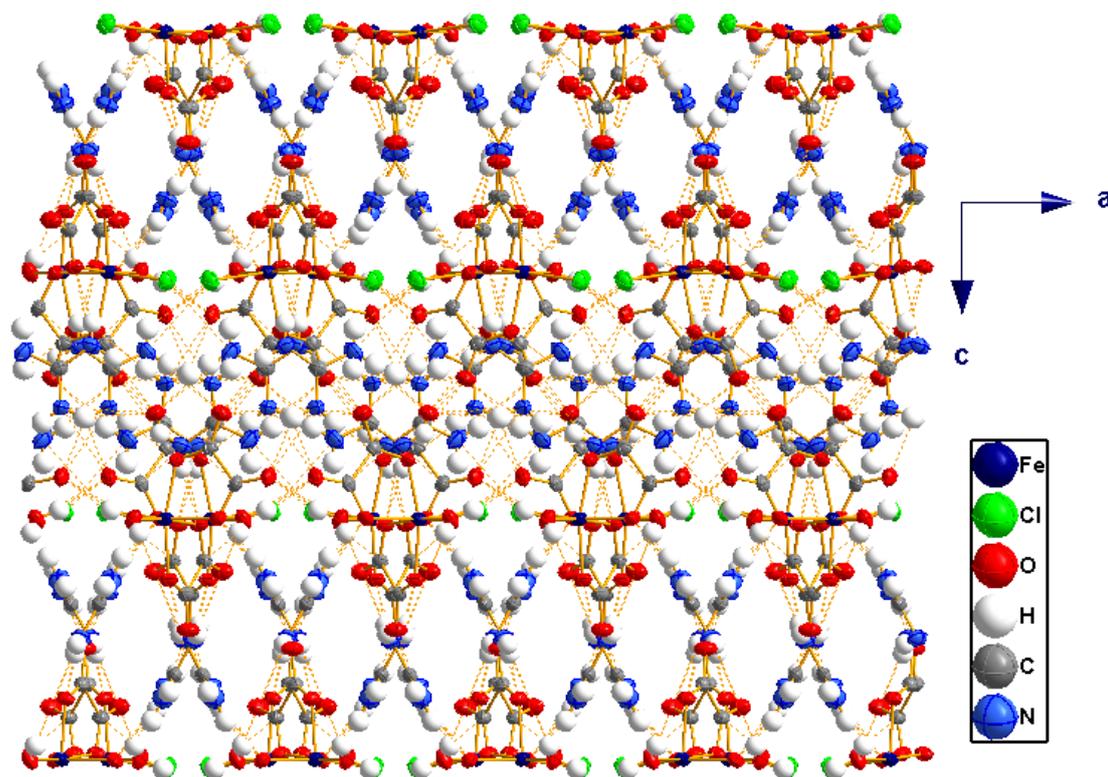


Figure 65 : Interconnectivité des entités à travers les interactions supramoléculaires dans le sel 2.

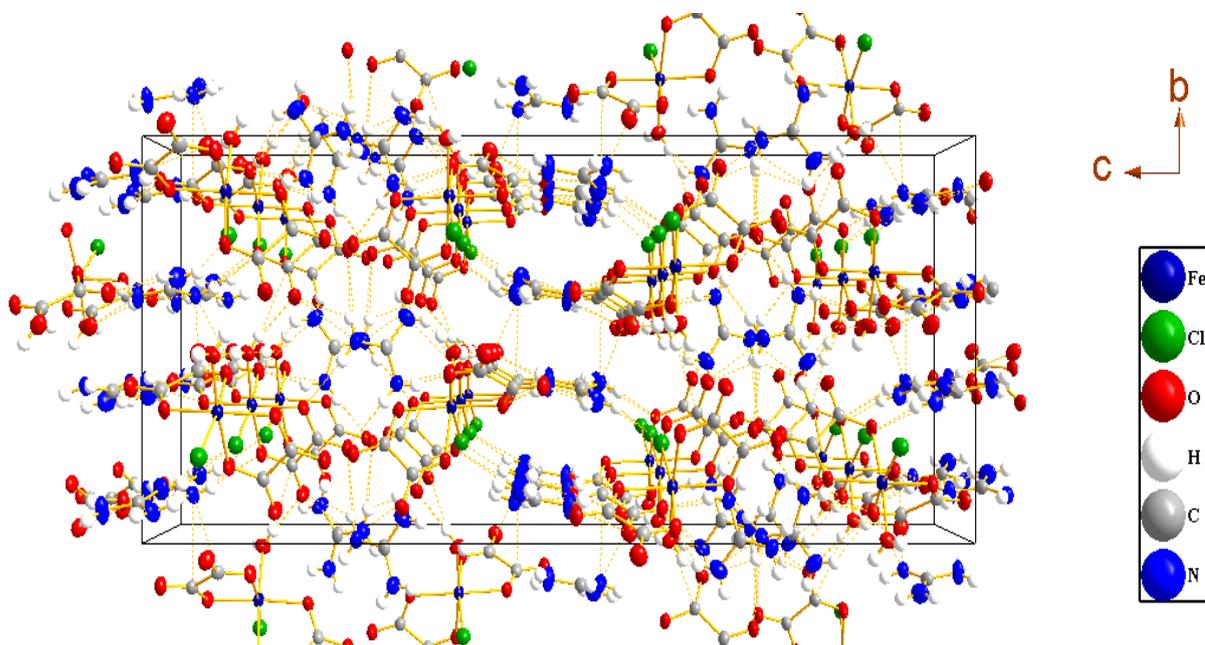


Figure 66 : Structure supramoléculaire 3-D du complexe $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (2).

Le sel ainsi obtenu est un sel hybride organique-inorganique de classe I car la polymérisation se fait via les interactions supramoléculaires.

c) Les Liaisons hydrogènes dans le $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**).

Il convient de noter que le système ligandaire oxalato(2-), aqua et chlorido d'une part et les cations organiques guanidinium d'autre part, sont prédestinés à former des liaisons hydrogènes. Le **Tableau XV** donne les paramètres des liaisons hydrogènes dans ce composé.

Table XV : Paramètres des liaisons hydrogènes dans le composé **2**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O1}W-H1WA\cdots\text{O4}^i$	0,76 (2)	1,88 (3)	2,6302 (18)	173 (3)
$\text{O1}W-H1WB\cdots\text{O7}^{ii}$	0,81 (3)	1,95 (3)	2,7402 (18)	168 (2)
$\text{N1}-H1A\cdots\text{Cl1}^{iii}$	0,79 (3)	2,81 (3)	3,3855 (18)	132 (2)
$\text{N1}-H1B\cdots\text{O8}$	0,83 (3)	2,44 (3)	3,233 (3)	159 (2)
$\text{N2}-H2A\cdots\text{O7}^{ii}$	0,84 (3)	2,26 (2)	2,941 (2)	138 (2)
$\text{N2}-H2A\cdots\text{O8}^{ii}$	0,84 (3)	2,36 (3)	3,092 (2)	145 (2)
$\text{N2}-H2B\cdots\text{O5}$	0,81 (3)	2,07 (3)	2,883 (2)	177 (2)
$\text{N3}-H3A\cdots\text{O8}^{ii}$	0,82 (2)	2,28 (2)	3,051 (2)	156 (2)
$\text{N3}-H3B\cdots\text{O1}^{iv}$	0,79 (2)	2,24 (2)	2,989 (2)	160 (2)
$\text{N4}-H4B\cdots\text{O6}^v$	0,84 (3)	2,48 (3)	3,156 (3)	139 (2)
$\text{N5}-H5A\cdots\text{O3}$	0,80 (2)	2,35 (2)	3,112 (2)	159 (2)
$\text{N5}-H5A\cdots\text{O4}$	0,80 (2)	2,34 (2)	2,879 (2)	125 (2)
$\text{N5}-H5B\cdots\text{O2}^{vi}$	0,86 (2)	2,19 (2)	3,052 (2)	173 (2)

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

Il ressort de ce tableau que trois types de ponts hydrogènes interviennent dans la cohésion du réseau cristallin : les ponts hydrogènes de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

❖ Ponts hydrogènes de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

Ils s'établissent entre les oxygènes du ligand aqua et les oxygènes terminaux des oxalates, ce qui favorise l'interconnexion de deux entités formulaires voisines. L'effet cumulatif des ponts hydrogène $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ étendus de longueur $D\cdots A$ variant entre 2,6302(18) et 2,7402(18)

Å, justifie l'empilement du complexe le long de l'axe cristallographique *b* tel que le montre la Figure 71. On constate que les longueurs de ces interactions sont inférieures à 2,73 Å ou légèrement supérieures, D'après le "critère de Brown" [138], les ponts hydrogènes de type O–H···O établis dans le sel **2** sont forts.

❖ Ponts hydrogènes de type N–H···O

Ils s'établissent entre les azotes iminium du cation guanidinium et les atomes d'oxygène des oxalates de l'anion complexe. Ils favorisent l'interconnexion des entités organiques guanidinium et l'anion complexe d'une part et l'interconnexion de deux unités formulaires d'autre part. Leurs longueurs variant entre 2,879(2) et 3,233(3) Å, délimitent des pyramides à base triangulaire comme l'illustrent les traits interrompus de la Figure 67. Selon le "critère de Brown", les ponts hydrogènes de type N–H···O établis dans le composé **2** sont faibles car leurs longueurs sont supérieures à 2,73 Å [138].

❖ Ponts hydrogène de type N–H···Cl

Ils s'établissent entre les atomes d'azote des fonctions imines des cations guanidinium et les atomes de chlore de la brique anionique. Ils contribuent à l'interconnexion entre les entités cationiques, les entités anioniques et de ce fait à la polymérisation du réseau cristallin. Ces ponts sont les moins abondants dans le sel (interrompus verts). Leurs longueurs sont de 3,3855(18) Å. Ces ponts hydrogènes établis dans le composé **2** sont de nature faible car leurs longueurs sont supérieures à 2,73 Å [138].

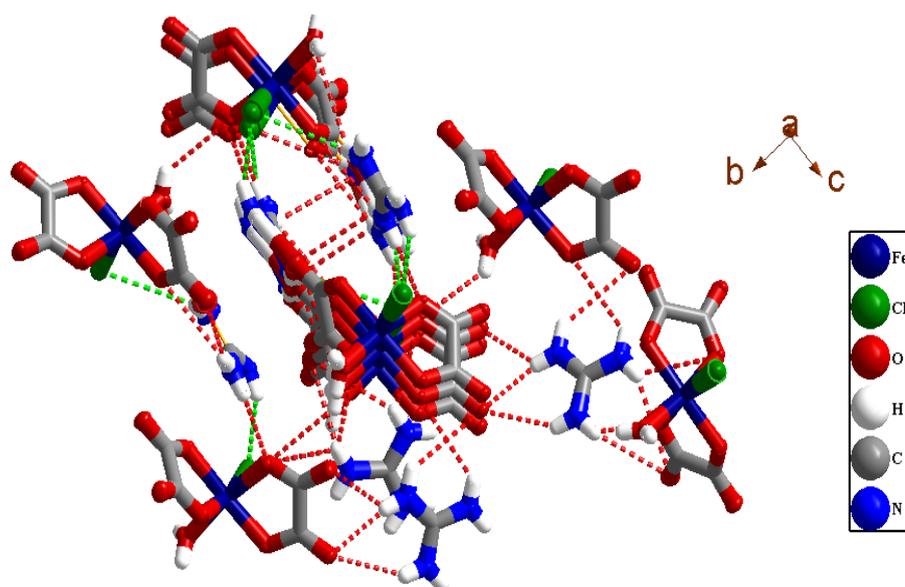


Figure 67 : Ponts hydrogènes O–H···O (rouge), N–H···O (rouge), N–H···Cl (vert) dans $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**2**).

Dans le composé **2** existent trois types de ponts hydrogènes qui sont, soit intermoléculaires (N–H···O_{ox} et N–H···Cl), soit intramoléculaires (O–H···O_{ox}). Parmi ces interactions, un seul type est de nature forte (O–H···O) et deux de nature faible (N–H···O et N–H···Cl). Ces interactions supramoléculaires génèrent une superposition des couches et une alternance des unités anioniques et cationiques (–anion–cation–anion–cation–). Ces couches constituent des charpentes ouvertes qui contribuent à la polymérisation et à la stabilisation du réseau cristallin dans les systèmes bidimensionnel et tridimensionnel. De ce fait, le composé **2** est classé dans la famille des polymères de coordination moléculaire.

3.2.4. Résultats de la mesure conductimétrique du composé **2**

Afin de déterminer le caractère ionique et confirmer la formulation chimique du composé **2** à travers son nombre d'ions en solution aqueuse, des mesures conductimétriques ont été effectuées sur une solution de ce composé de concentration $C = 3.251 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette analyse a permis de déterminer la conductance molaire du composé **1**. La conductance molaire Λ_m ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) est la conductivité d'un centimètre cube de solution contenant une mole d'électrolyte. Elle est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000KL}{C}, \text{ Avec } k = \text{constante de la cellule en cm}^{-1}, L = \text{la conductance mesurée en } (\Omega^{-1} \text{ ou S}), C = \text{la molarité de la solution (mol/L)}.$$

Le **Tableau XVI** 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.

Tableau XVI : Relation entre la conductance molaire Λ_m et le nombre d'ions en solution aqueuse [134].

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

Le **Tableau XVII** donne le nombre d'ions présents dans la solution aqueuse du composé **2**.

Tableau XVII: Conductivité de la solution aqueuse du composé **2**.

Echantillon	Conductivité électrique $\sigma = \text{KL} (\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1})$	Conductance molaire $\Lambda_m (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Nombre d'ions Probables
$(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 2$	2102	258	3

Par comparaison de la conductance molaire du composé **2** aux valeurs établies par Levisalles et *al* en 1974 [134], il ressort que le matériau **2** a un caractère ionique et contient trois ions en solution aqueuse soient, deux cation guanidinium, $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ et un anion complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$. Ces informations confirment d'avantage les révélations structurales de la DRX sur monocristal.

3.2.5. Résultats de l'analyse micro-élémentaire du composé **2**

Un échantillon du composé **2**, soumis à l'analyse micro-élémentaire a permis de ressortir les pourcentages expérimentaux des différents éléments contenus dans ce composé. Dans le **Tableau XVIII**, sont consignés les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments Carbone, hydrogènes, azote et chlore.

Tableau XVIII : Pourcentages massiques des éléments C, H, N et Cl dans le composé **2**.

Éléments	C	H	N	Cl
Pourcentage théorique (%)	17,77	3,48	20,72	8,74
Pourcentage expérimental (%)	17,81	3,32	20,68	8,67

Par comparaison des résultats de ce Tableau, on note une concordance entre les pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C, H, N et Cl contenus dans le sel **2**. Cette similitude confirme la composition chimique du matériau synthétisé et prouve par ailleurs que le monocristal utilisé pour l'analyse structurale a représenté l'ensemble du matériau.

3.2.6. Diffractogrammes de poudre et simulé du composé **2**

Pour vérifier la pureté du composé **2**, l'on a procédé à la superposition des diffractogrammes sur poudre (obtenu à partir de plusieurs cristaux) et simulé (obtenu à partir d'un seul cristal) de ce matériau. La Figure 68 présente l'aspect de cette superposition.

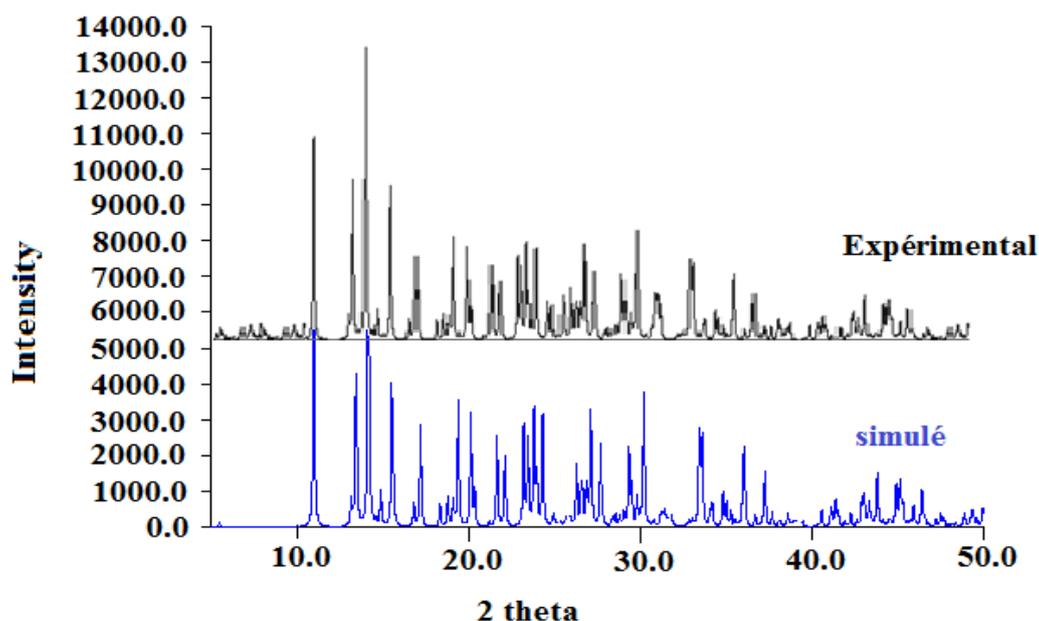


Figure 68 : Diffractogrammes expérimental et simulé du composé **2**.

Il ressort de cette Figure que les pics d'intensité du spectre expérimental et du spectre simulé de ce matériau sont pratiquement identiques. Cette similarité montre que le monocristal utilisé pour l'analyse structurale est représentatif de l'ensemble du matériau, ce qui justifie la pureté du composé obtenu.

3.2.7. Spectre infrarouge (IR) du composé **2**

Le spectre Infra-Rouge du matériau **2** présente diverses fréquences de vibration dont les principales sont illustrées à la Figure 69. Ce spectre infrarouge enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} sur un échantillon du matériau montre diverses fréquences d'absorption caractéristiques des groupes fonctionnels contenus dans ce matériau.

- ✚ La bande d'absorption observée autour de 3345 cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ des liaisons O–H des molécules d'eau de coordination [24] ;
- ✚ La bande d'absorption observée autour de 3192 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence $\nu_{\text{N-H}}$ des fonctions amines du cation guanidinium [24] ;
- ✚ Autour de 1689 cm^{-1} , on observe un faible pic d'absorption, qui correspond à la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ de la liaison C=O des fonctions carboxyles [105] ;
- ✚ Le pic d'absorption moyen observé autour de 1635 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence $\nu_{\text{C=N}}$ de la liaison C=N du groupe imine du cation guanidinium [24] ;
- ✚ De plus, le pic observé autour de 492 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence $\nu_{\text{Fe-O}}$ de la liaison Fe–O [106] ;

Le pic d'absorption moyen autour de 531 cm^{-1} est attribué aux vibrations de valence $\nu_{\text{Fe-Cl}}$.

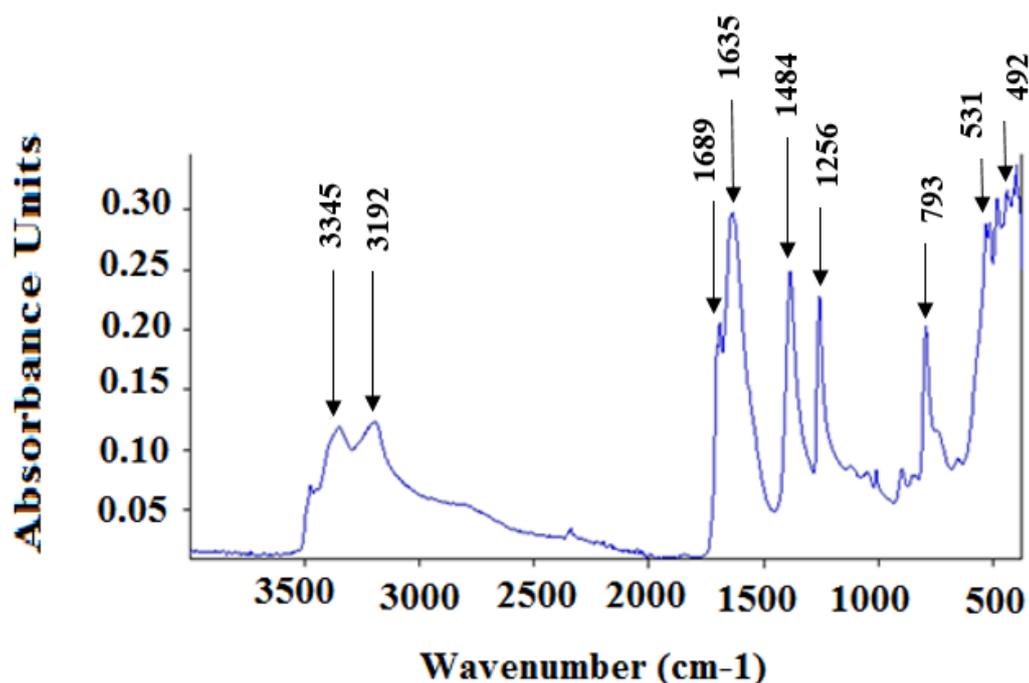


Figure 69 : Spectre IR du composé 2.

Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle IR ont donc permis de reconstituer les liaisons C–C, C–O, C=O, C–N, C=N, N–H, Fe–O, Fe–Cl et O–H, observées dans les ligands oxalato(2-), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et aqua, H_2O , ainsi que les liaisons de coordination Fe–O et Fe–Cl : ce qui confirme la présence effective de ces entités chimiques dans le matériau **2**, preuve de la coordination entre les ligands, le cation métallique Fe(III) et la présence du cation organique guanidinium. Ces informations confirment la constitution chimique du composé **2** et révèlent par ailleurs le caractère hétéroleptique dudit composé.

3.2.8. Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) du composé 2

La Figure 70 présente le spectre ultra-violet visible (UV-Vis), enregistré sur un échantillon du composé **2** en solution aqueuse.

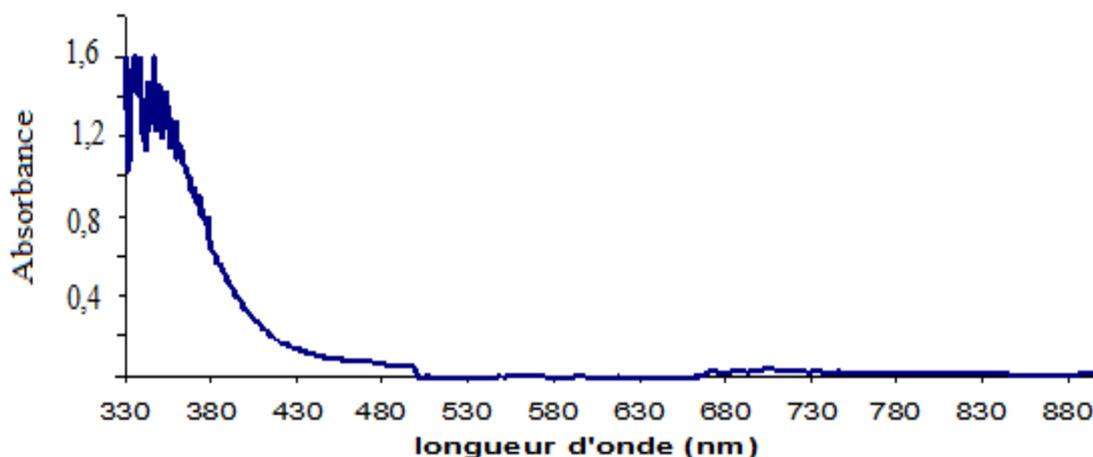


Figure 70 : Spectre UV-Vis du composé **2**.

Tout comme dans le composé **1**, le spectre UV-Vis du composé **2** n'admet pas de pic d'absorption dans le visible. Cela se justifie par le caractère paramagnétique à cinq (05) électrons du fer(III). En présence d'un ligand à champ faible, les transitions d-d existent mais ne sont pas perceptibles, raison pour laquelle les complexes de fer(III) ne présentent ni pic ni bande d'absorption dans le visible. La coloration du matériau **2** est due à un transfert de charge du ligand au métal, cela est perceptible par des petites bandes d'absorption aux environs 340 nm (domaine de l'UV proche).

3.2.9. Thermogrammes d'ATG/DSC du composé **2**

Les courbes d'analyse thermique, ATG (courbe en rouge) couplée à la DSC (courbe en interrompu bleu) enregistrées sur 20 mg d'un échantillon du matériau **2** sont représentées à la Figure 71. L'analyse du thermogramme d'ATG montre trois paliers de perte de masse, qui surviennent respectivement autour de 183 °C (20,3 %), 250 °C (43,62 %) et 490 °C (15,41 %). On n'observe pas de perte de masse jusqu'à 183 °C, ce qui montre que le matériau **2** cristallise sans molécule d'eau. Entre 175 °C et 200 °C, on observe la première perte de masse accompagnée d'un phénomène endothermique telle que révèle la courbe DSC, ce qui correspond à un réarrangement du cation guanidinium en ion NH_4^+ avec le départ de deux molécules de diazométhane, CH_2N_2 [24]. Les deuxième et troisième accidents thermiques sont accompagnés des phénomènes exothermiques avec décomposition complète du matériau et formation du résidu final qui pourrait être le fer(III) oxyde Fe_2O_3 [104].

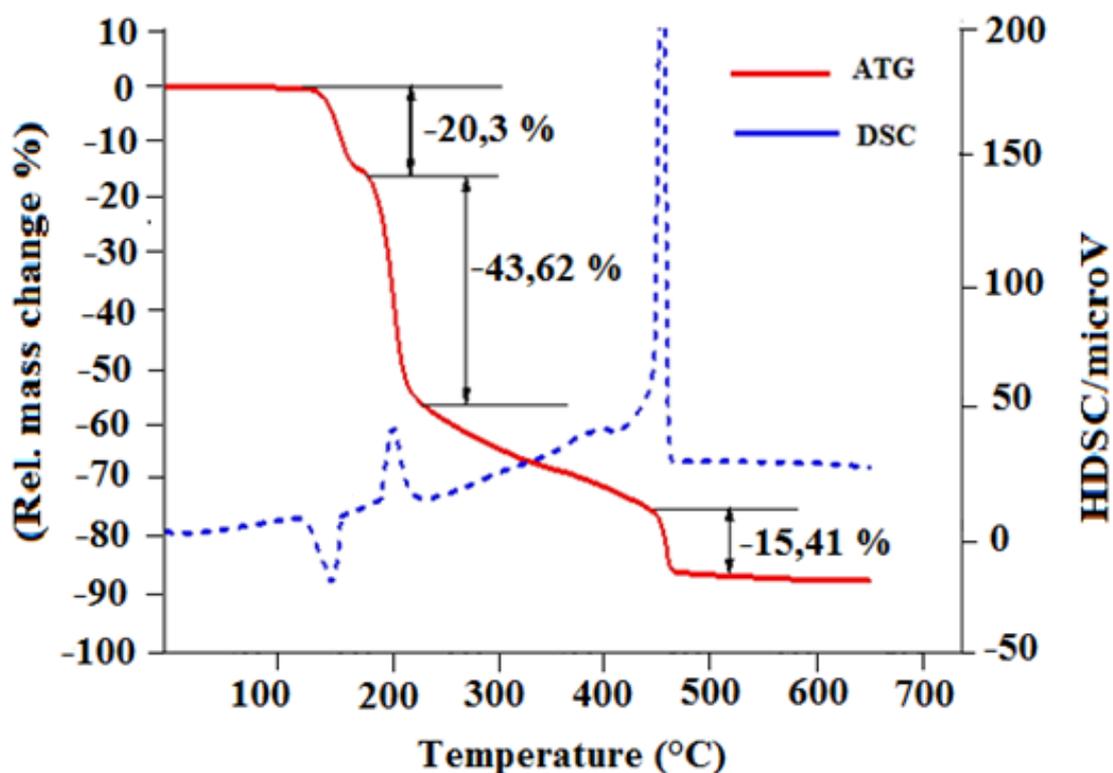


Figure 71 : Thermogrammes d'ATG/DSC du composé 2.

Le **Tableau XIX** suivant résume les différents domaines de température des pertes de masse expérimentales et théoriques correspondantes. Une interprétation est ensuite proposée pour chacun des trois processus thermiques identifiés.

Tableau XIX : Interprétation des différentes pertes de masse observées au cours de l'analyse thermique du composé 2 ($M = 405,53 \text{ g}$).

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (g)	Interprétation de la perte de masse	Perte de masse théorique correspondante (g)
175 – 200	82,24 (20,28%)	Départ de 2 CH_2N_2	84 (20,71%)
200 – 275	176,78 (43,62 %)	Départ 2 NH_3 , H_2O , 2 CO_2 et HCl	176,5 (43,52 %)
440 – 490	62,49 (15,41%)	Départ de 2 CO_2	64 (15,18 %)
Totaux	321,51 (79,31 %)		328 (81,6 %)
Résidu probable	84,02 (20,71 %)	1/2 Fe_2O_3	80 (19,72%)

Les transformations probables décrivant les différentes étapes de décomposition thermique du composé **2** sont données par les équations **Eq. 11**, **Eq. 12** et **Eq. 13**.

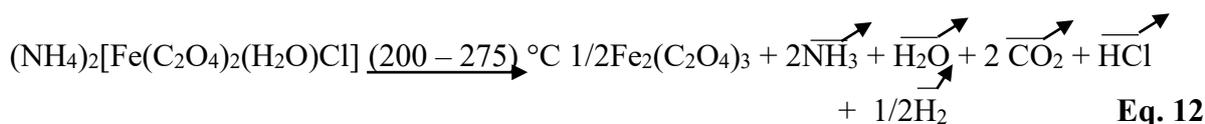
➤ **Première perte de masse**

Elle se traduit par l'équation **Eq. 11** :



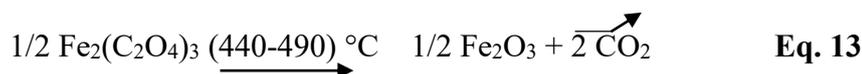
➤ **Deuxième perte de masse** : Décomposition de $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$

Elle se traduit par l'équation **Eq. 12** :



➤ **Troisième décomposition** : Décomposition du $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Elle se traduit par l'équation de la réaction **Eq. 13** :



Le résidu final qui est le fer(III) oxyde, Fe_2O_3 , ainsi obtenu pourrait servir dans la synthèse des nanoparticules [81].

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

Pour connaître le comportement magnétique des matériaux **1** et **2**, nous avons évalué l'évolution de la susceptibilité magnétique (χ_M) et de son inverse (χ_M^{-1}) en fonction de la température. Pour le composé **1**, cette évaluation a été effectuée en absence d'un champ magnétique (*zero-field-cooled*, *ZFC*) et en présence d'un champ magnétique (*field-cooled*, *FC*) à 1000 Oe. La Figure 72 présente les variations de la susceptibilité (χ_M) et de son inverse en fonction de la température pour les composés **1** (Figure 72 a) et **2** (Figure 72 b), respectivement.

La susceptibilité magnétique χ_M des deux composés (**1** et **2**) croît graduellement lorsque la température baisse. Pour des valeurs de températures inférieures à 50 K, la susceptibilité magnétique χ_M croît rapidement et atteint un maximum autour de 0,23 emu.mol⁻¹ (pour le composé **1**) et autour de 9 emu.mol⁻¹ (pour le composé **2**). Quant à la courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ($\chi_M^{-1} = f(T)$), On observe une croissance graduelle lorsque la température est au-dessus de 25 K et qui obéit à la loi de Curie-Weiss $1/\chi_M = (1/C)T + \theta/C$. Les constantes de Curie-Weiss obtenues pour les composés **1** et **2** sont de $C = 4,17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $C = 4,78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, respectivement. Les températures Weiss

correspondantes sont de $\theta = -9,23$ K pour le composé **1** et Weiss $\theta = -9,56$ K pour le composé **2**. Notons que ces faibles valeurs et négatives des températures de Weiss (θ) montrent de faibles interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques des ions Fe^{3+} dans les composés **1** et **2** [140, 141].

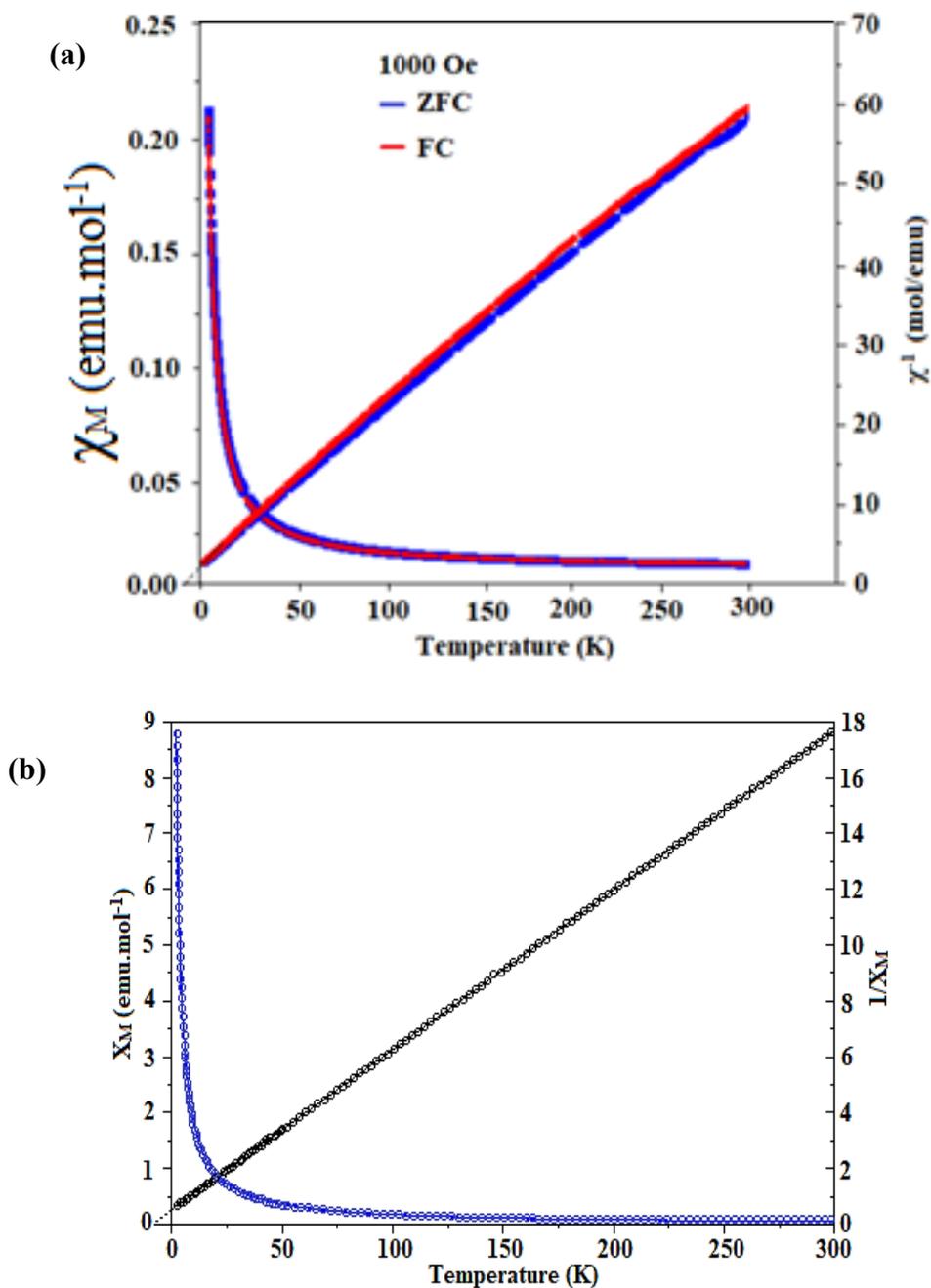


Figure 72 : Superposition des courbes χ_M et χ_M^{-1} en fonction de T des composés **1** (a) et **2** (b)

En effet ce comportement magnétique de ces matériaux est généré globalement par des électrons célibataires du cation métallique central Fe(III). D'après la relation $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \mu_B$, Le moment magnétique effectif expérimental μ_{eff} obtenu à la température ambiante pour ces deux sels vaut $6,01 \mu_B$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celle du moment de spin $\mu_S = 5,92 \mu_B$. Ce résultat confirme bien qu'il existe un faible couplage de spins dans ces deux sels oxalatoferrate(III). Pour le composé **1**, la superposition des courbes enregistrées en absence d'un champ magnétique (courbe en bleu) avec celles enregistrées en présence d'un champ magnétique (courbe en rouge), indique qu'il y a anisotropie magnétique dans le composé **1**, donc les propriétés magnétiques du composé **1** sont dépendantes de la direction.

3.4. Résultats de la résonance paramagnétique électronique de **1** et **2**

La résonance paramagnétique électronique des composés **1** et **2** a été réalisée à température ambiante. La Figure 73 montre l'allure des courbes de la RPE des composés **1** (a) et **2** (b). Pour la RPE du composé **1**, deux masses ont été utilisées : 16,3 mg (pour la courbe en bleu) et 48,6 mg (pour la courbe en rouge), les courbes obtenues ont la même allure malgré la différence au niveau des intensités. Les spectres des composés **1** et **2** présentent les paramètres d'anisotropie g suivant deux axes. Ces spectres affichent $g_x = 5,38$; $g_y = 2,00$ pour le composé **1** et $g_x = 5,38$; $g_y = 2,02$ pour le composé **2**. Les deux sels ont un même cation métallique, Ce qui expliquerait la similarité des paramètres g_x d'une part et g_y d'autre part. Nous devons noter que l'anisotropie g avec deux valeurs différentes indique une distorsion octaédrique autour du Fe^{3+} dans le sel hybride.

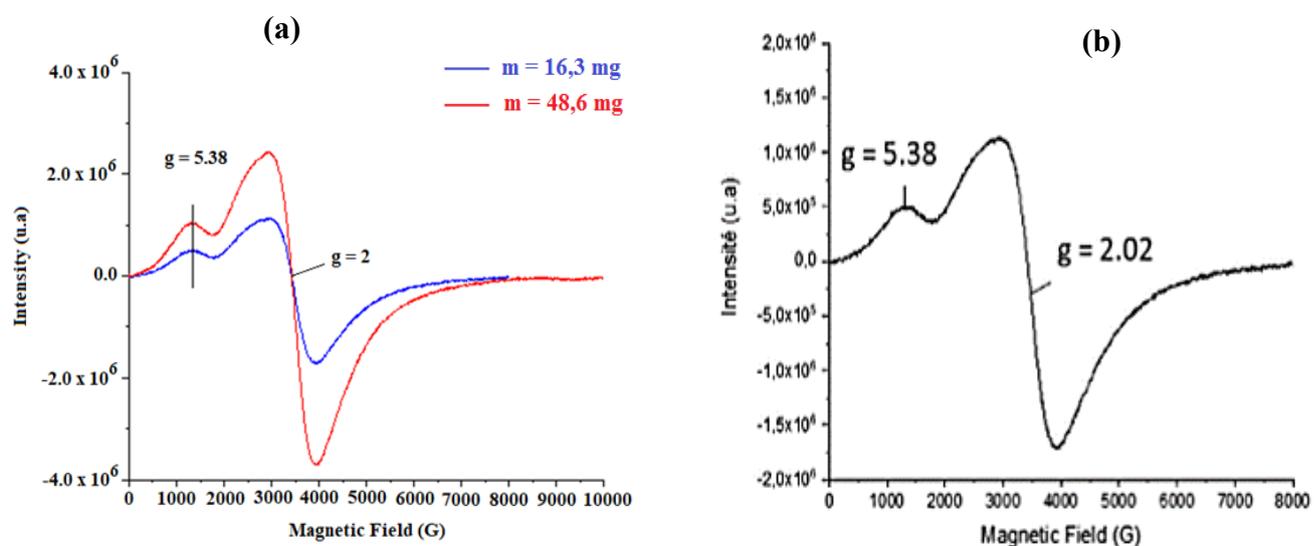


Figure 73 : Spectre RPE des composés **1** (a) et **2** (b) en fonction du champ magnétique.

Les spectres obtenus sont caractéristiques du spin élevé $S= 5/2$ pour le métal Fe^{3+} dans un environnement octaédrique. Ces signaux RPE sont comparables à ceux décrits dans la littérature où le cation métallique Fe^{3+} est dans un même environnement octaédrique [106, 140].

3.5. Résultats de l'analyse de la surface d'Hirshfeld et tracé des empreintes digitales des composés 1 et 2

Les surfaces d'Hirshfeld et les tracés des empreintes digitales des composés **1** et **2** sont générés en utilisant le logiciel *Crystal Explorer* à partir du fichier *Cif*. Cette étude permet de visualiser et quantifier les interactions intermoléculaires et leurs contributions pour la cohésion du réseau cristallin. La représentation de la surface d'Hirshfeld des deux composés, selon la distance normalisée a été faite en mode résolution standard. Ces analyses révèlent que les globularités des composés **1** et **2** sont respectivement de 0,560 et 0,688, ce qui montre que les sels hybrides formés sont bien structurés et ne sont pas sphériques. L'asphéricité est de 0,624 pour le composé **1** et de 0,286 pour le sel **2**, qui sont des mesures anisotropiques. Le volume du procrystal est de $742,70 \text{ \AA}^3$ pour le composé **1** et de $357,24 \text{ \AA}^3$ pour **2** avec des surfaces totales respectives de $354,09 \text{ \AA}^2$ et $708,46 \text{ \AA}^2$. Pour les interactions intermoléculaires plus courtes ou plus longues que le rayon de van der Waals, la valeur de la distance normalisée d_{norm} détermine l'étendu des contacts intermoléculaires. Pour le composé **1**, d_{norm} varie de -0,6261 à 1,0571, tandis que pour le composé **2**, elle varie entre -0,7430 et 1,8079. La Figure 74 présente une image de la surface d'Hirshfeld des sels **1** (a) et **2** (b). Les taches rouges visualisées correspondent aux interactions hydrogènes O—H \cdots O, N—H \cdots O, rapprochées ayant des valeurs d_{norm} négatives alors que les zones en bleu correspondent aux interactions éloignées avec des valeurs de d_{norm} positives. Les zones en blanc représentent des interactions H \cdots H dont la distance de séparation est exactement égale au rayon de van der Waals avec pour distance normalisée d_{norm} nulle.

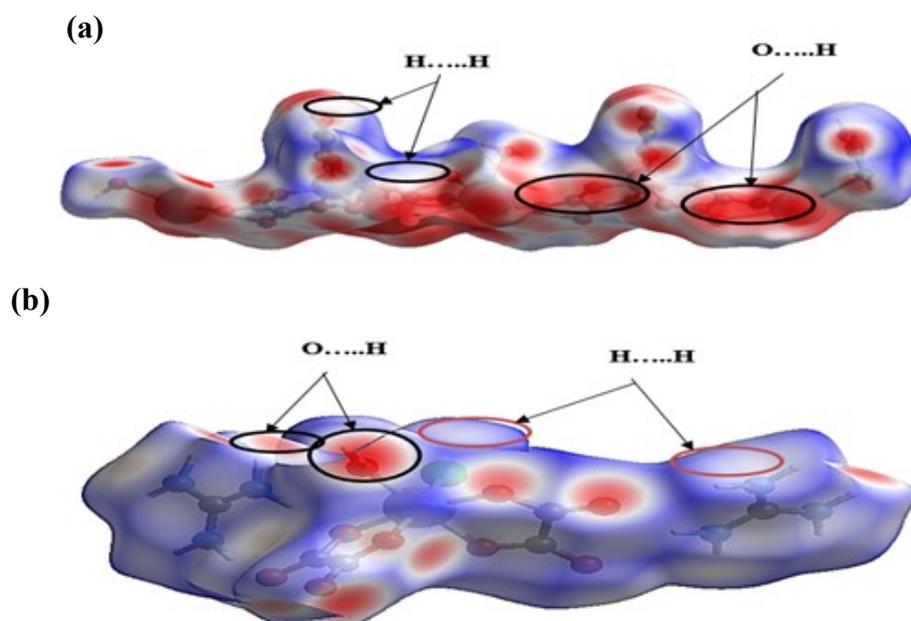


Figure 74 : Surface de Hirshfeld selon d_{norm} des composés **1** (a) et **2** (b).

Les taches rouges brillantes représentent les interactions hydrogènes de types H \cdots O/H \cdots O et N \cdots H/H \cdots N avec pour distances normalisées respectives de 3,35Å et 3,28Å pour le composé **1** et de type H \cdots O/H \cdots O pour le composé **2** avec une distance normalisée de 2,95 Å. Ces distances sont d'ailleurs plus faibles que le rayon de van der Waals des surfaces considérées. Les zones colorées en bleu montrent les groupes donneurs des liaisons hydrogènes et les zones colorées en rouge représentent les groupes accepteurs.

La représentation bidimensionnelle du tracé des empreintes digitales de ces composés correspondant aux interactions de types H \cdots H, N \cdots H, O \cdots H, Cl \cdots H, O \cdots All est illustrée aux Figure 75 (**1**) et la Figure 76 (**2**).

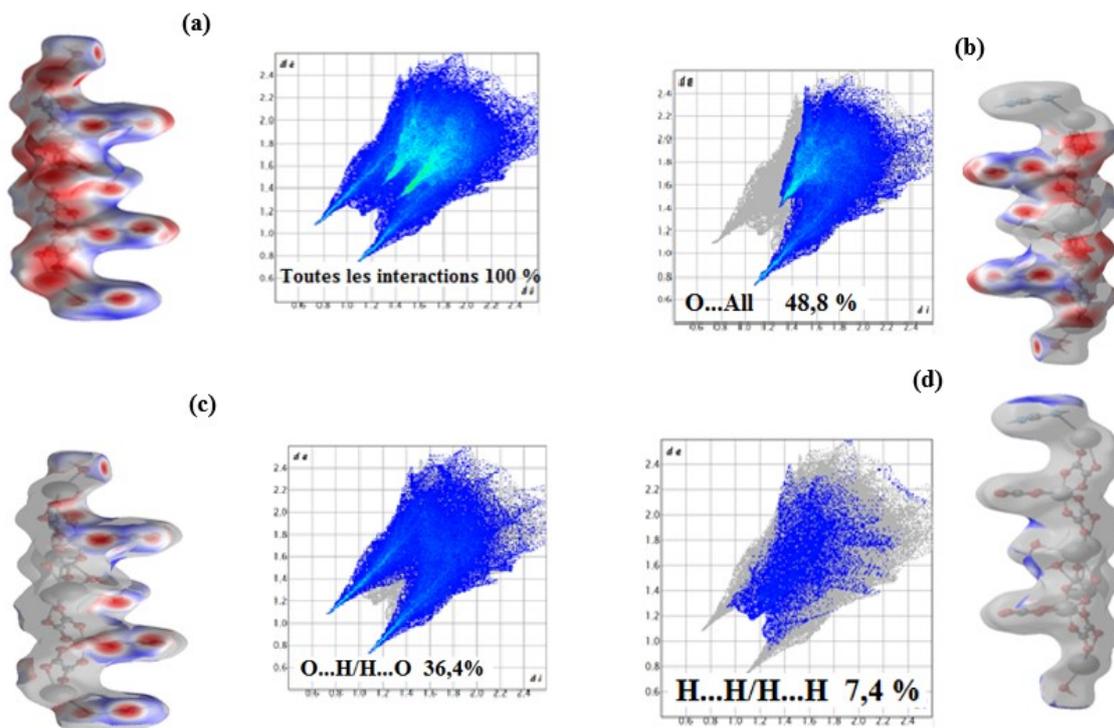


Figure 75 : Tracé des empreintes digitales et pourcentage des contributions des interactions intermoléculaires les plus marquées (a) Toutes interactions ; (b) O...All; (c) O...H/H...O; (d) H...H/H...H du composé 1.

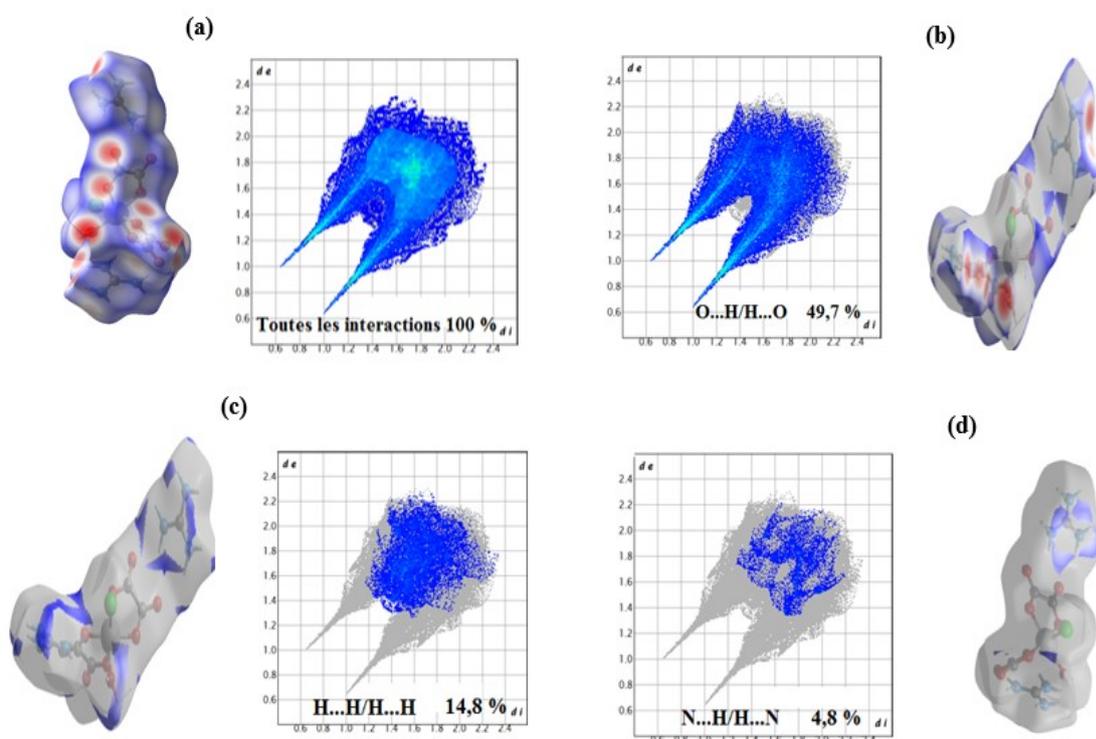


Figure 76 : Tracé des empreintes digitales et le pourcentage des contributions des interactions intermoléculaires les plus marquées (a) toutes les interactions (b) O...H/H...O (c) H...H/H...H (d) N...H/H...N du composé 2.

D'après ces tracés des empreintes digitales, il ressort que dans les deux composés, les interactions hydrogènes fortes de type O...H/H...O sont les principales avec des contributions respectives de 36,4 % (1) et 49,7 % (2) par rapport à la surface de Hirshfeld considérée. Ces interactions fortes sont d'ailleurs confirmées par la longueur des liaisons hydrogènes O—H...O {1,99(2) à 2,7402(18) Å} selon le critère de Brown [138]. Les interactions H...H avec une contribution moins significative de 7,4 % (1) et 14,9 % (2), constituent les deuxième interactions qui renforcent davantage les réseaux cristallins. Les histogrammes des Figures 77 et 78 résument l'ensemble des interactions présentes dans chacun des composés, avec leurs contributions respectives.

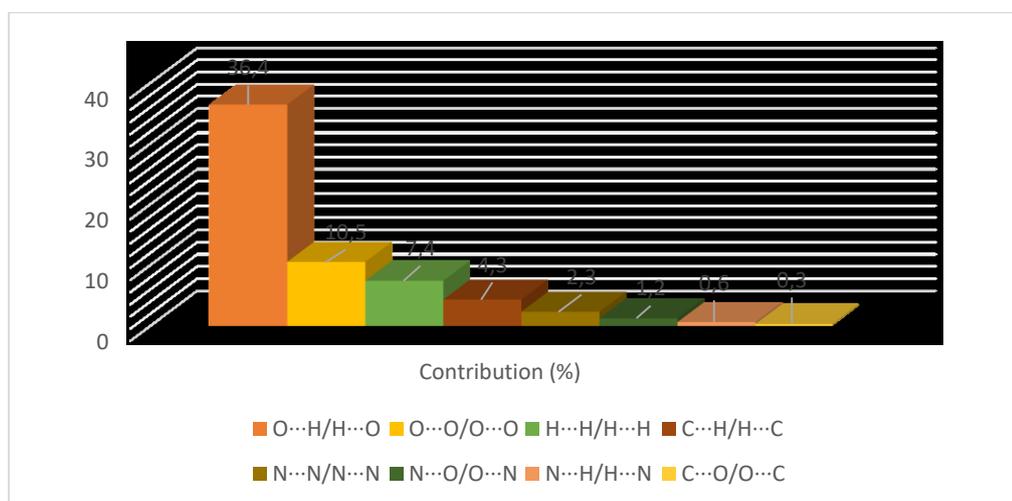


Figure 77 : Contributions (%) à la zone de la surface de Hirshfeld pour les différents contacts intermoléculaires proches dans le composé 1.

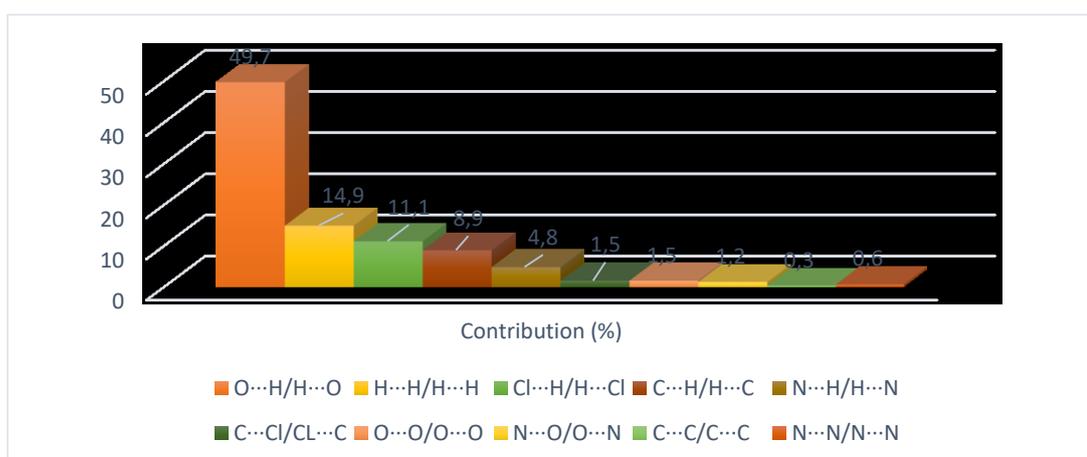


Figure 78 : Contributions (%) à la zone de la surface de Hirshfeld pour les différents contacts intermoléculaires proches dans le composé 2.

Les pourcentages sont donnés uniquement pour les principaux contacts type-atome/atome-type. Les deux histogrammes ci-dessus montrent huit (08) environnements moléculaires différents pour le composé **1** et dix (10) pour le composé **2**. Les interactions hydrogènes sont associées à près de 37 % de la surface pour le composé **1** et à plus de 65 % pour le composé **2**. Seules les interactions hydrogènes de type O···H et N···H apparaissent dans les deux composés. Les interactions hydrogènes de type Cl···H apparaissent dans le composé **2** uniquement. Ces informations montrent pertinemment la présence des ligands aqua et oxalato(2-) dans le composé **1** et la présence des ligands chlorido, oxalato(2-) et aqua dans le composé **2**. Ces deux composés sont des sels hybrides hétéroleptiques à deux ligands et à trois ligands, respectivement. Ils contiennent tous le cation organique guanidinium qui établit les ponts hydrogène de type N–H···O et N–H···Cl avec les briques anioniques.

D'autres propriétés de la surface d'Hirshfeld permettent d'apprécier la forme, les creux et les bosses sur le cristal. Le *Shape index* de la surface de Hirshfeld présente les creux complémentaires et les bosses où deux zones de la surface se touchent. Cette propriété montre également de manière visuelle les courbures locales significatives [23]. Le *Curvedness* présente de manière quantitative les différents points de courbures dans le cristal. Les Figures 79 et 80 ressortent les propriétés complémentaires à d_{norm} pour une surface de Hirshfeld.

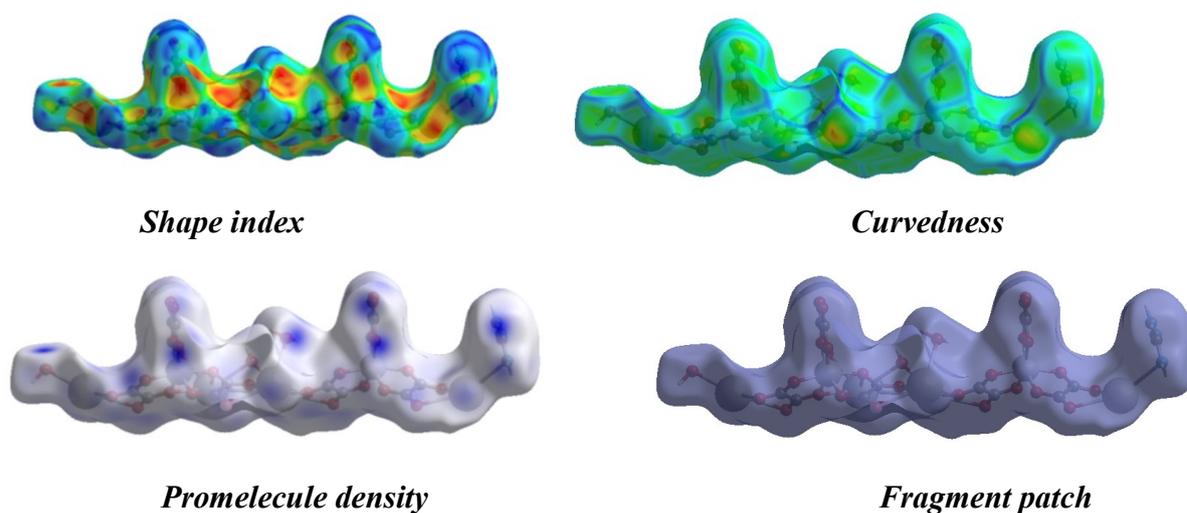


Figure 79 : Vue graphique de la surface de Hirshfeld visualisant les déformations dans le composé **1**.

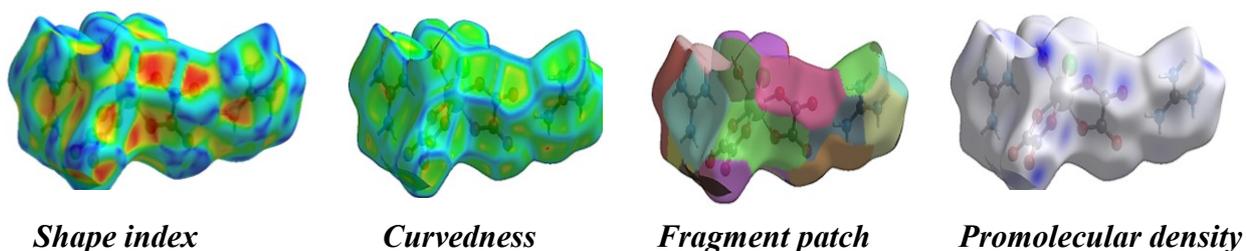


Figure 80 : Vue graphique de la surface de Hirshfeld visualisant les déformations dans le composé **2**.

Ces propriétés viennent confirmer que le cristal n'est pas sphérique (globularité différente de **1**). Les points jaunes intenses et rouges indiquent des régions plates sur la surface correspondant aux interactions hydrogènes [23].

3.6. Évaluation de l'activité antibactérienne des matériaux **1** et **2**

Les propriétés antimicrobiennes des composés **1** et **2** ainsi que celles des précurseurs de synthèse, ont été évaluées sur deux souches de bactéries à savoir *Klebsiella pneumoniae* (KP) et *Staphylococcus aureus* (SA) et sur une souche de levures, *Candida albicans* 358B (CA). Leurs activités ont été comparées à celles des trois substances témoins (Acide fusidique, Cefixime, fluconazole) sur les mêmes souches. L'activité d'une substance est évaluée sur la base du diamètre des zones d'inhibition (DZI). La substance est active selon les cas suivant : Si $8 \text{ mm} < DZI < 10 \text{ mm}$, le matériau est déclaré peu actif ; si $10 \text{ mm} < DZI < 15 \text{ mm}$, le matériau est déclaré moyennement actif ; si $15 \text{ mm} < DZI < 20 \text{ mm}$, la substance est déclarée active et lorsque $20 \text{ mm} < DZI$, la substance est très active. La Figure 81 présente la zone d'action de ces substances sur les souches microbiennes, cela laisse percevoir les diamètres des zones inhibitrices.

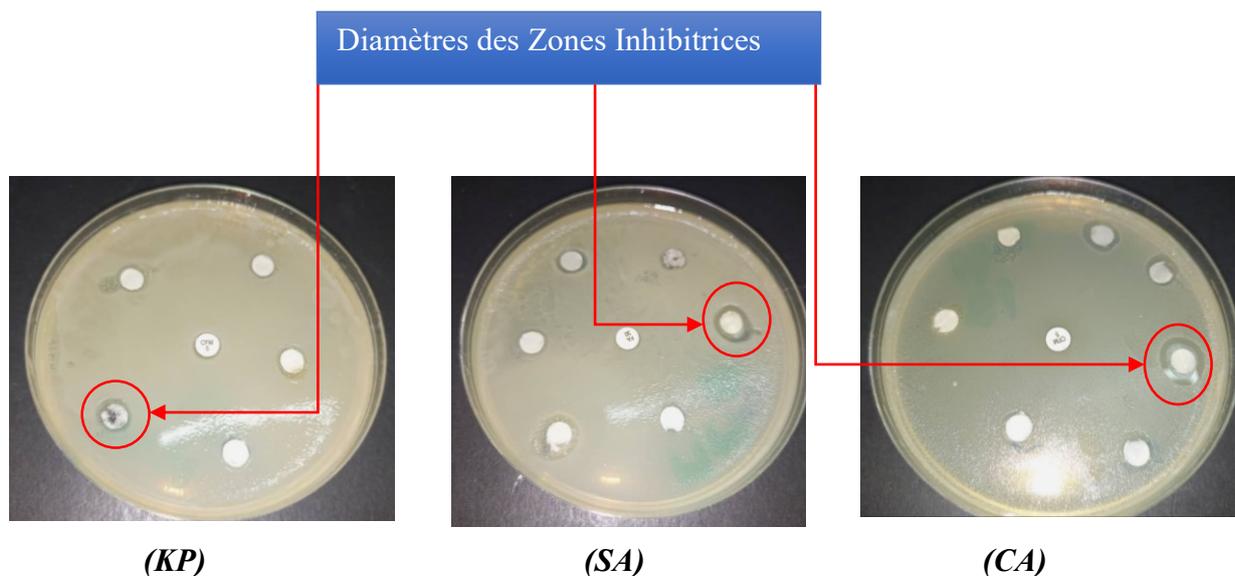


Figure 81 : Antibiogramme présentant des Diamètres des Zones Inhibitrices (DZI) des composés **1** et **2** sur les souches microbiennes.

Les **Tableaux XX** et **XXI** présentent les succinctement les activités des composés **1** et **2** sur les différentes souches microbiennes testées.

Tableau XX : Diamètres des zones d'inhibition à l'issus du *screening* (en fonction du DZI) des sels précurseurs et des composés **1** et **2**.

	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (KP)	<i>Staphylococcus aureus</i> (SA)	<i>Candida albicans</i> 358B (CA)
KFeox	8,0±1,2	0±0	13,0±2,1
(Gua)₂CO₃	0±0	8,0±0,4	14,0±1,2
H₂C₂O₄·2H₂O	0±0	0±0	0±0
Gua[K₅(H₂O)₄Fe₂(C₂O₄)₆] (1)	12,0±1,1	11,0±0,9	18,0±1,4
(Gua)₂[Fe(C₂O₄)₂(H₂O)Cl] (2)	11,0±1,1	10,0±0,9	17,0±1,4
Acide fusidique	/	22,0±2,1	/
Cefixime	12,00±1,16	/	/
Fluconazole	/	/	45,0±1,5

Ces résultats révèlent que les composés **1** et **2** sont moyennement actifs sur les deux souches de bactéries (*Klebsiella pneumoniae* et *Staphylococcus aureus*) avec des diamètres des

zones d'inhibition respectifs de (12,0±1,1) mm et (11,0±1,1) mm pour le *Klebsiella Pneumoniae* (KP), (11,0±0,9) mm et (10,0±0,9) mm pour le *Staphylococcus aureus* (SA). Le composé **1** est actif sur la souche de levure avec un diamètre des zones d'inhibition (18,0±1,4) mm et le composé **2** est également actif sur cette même souche avec un diamètre de la zone d'inhibition de (17,0±1,4) mm. Ces deux composés présentent les activités antibactériennes similaires à celles des composés $(C_8H_9N_2)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ et $(C_8H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ [24, 126].

L'activité du sel précurseur potassium tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate est un peu faible par rapport au sel hybride obtenu et cela s'expliquerait par la différence du contre-cation se trouvant dans chaque sel. Le bis(guanidinium)carbonate présente une faible activité sur la souche bactérienne *Staphylococcus aureus* SA avec un diamètre des zones d'inhibition de (8±0,4) mm et est également actif sur la souche de levure *Candida albicans* avec un diamètre de zone d'inhibition de (14±1,2) mm.

L'activité du composé **1** sur les souches bactériennes *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* et sur la souche de levure *Candida albicans* est similaire à celle du sel hybride (5-méthylbenzimidazole) tris(oxalato) ferrate(III) trihydrate qui présente presque les mêmes activités sur ces souches [123].

Les souches *Staphylococcus aureus* et *Klebsiella pneumoniae* sont résistantes respectivement aux composés $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ et $(CH_6N_3)_2CO_3$ alors que ces mêmes souches sont sensibles aux sels hybrides **1** et **2**. Nous pouvons noter une amélioration de l'activité du composé **1** par rapport au précurseur $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, cela s'expliquerait par la présence du cation organique guanidinium dans le composé **1** au vu des propriétés biologiques que les sels de guanidinium présentent.

3.7. Potentiels domaines d'application des composés $(CH_6N_3)_2[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)Cl]$ (**1**) et $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**2**) synthétisés

L'étude thermogravimétrique des composés **1** et **2** a montré que, après la décomposition thermique de ces sels hybrides, deux résidus métalliques sont obtenus pour le composé **1** (Fe_2O_3 et K_2O) et un seul pour le composé **2**. Ces résidus métalliques peuvent être utilisés comme précurseurs dans la synthèse des nanoparticules, dans la production des céramiques et dans l'adsorption des gaz. Ces oxydes ont des propriétés ferroélectriques ou supraconductrices à haute température. [81, 83].

L'étude de la susceptibilité magnétique et de son inverse en fonction de la température a montré que les deux matériaux exhibent tous un comportement antiferromagnétique, cette propriété peut être exploitée dans la réalisation des couches minces actives, la réalisation des dispositifs en électronique de spin. Ces matériaux antiferromagnétiques trouvent aussi les applications dans le stockage des informations [81, 82, 88].

L'analyse de la surface de Hirshfeld des composés **1** et **2** a montré que les interactions supramoléculaires interviennent à hauteur de 65 % dans le composé **1** et à hauteur de 37 % dans le composé **2**, dans la consolidation des réseaux cristallins. De tels matériaux pourraient trouver une application en ingénierie cristalline, qui s'intéresse beaucoup plus aux interactions supramoléculaires [28, 31, 37].

L'évaluation de l'activité biologique des composés **1** et **2** sur les souches de bactéries et de champignon a montré que ces deux composés sont moyennement actifs sur les souches de bactéries et actifs sur la souche de levure. Par conséquent ces composés peuvent être utilisés pour le traitement de la pneumonie et des maladies de la peau, en marge de toute toxicité [123-125].

3.8. Conclusion

Les composés **1** et **2** de formules chimiques respectives $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ et $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ viennent d'être synthétisés et caractérisés. Les couples (cation/anion) sont dans les rapports ioniques exacts de 1/1 et 2/1, respectivement. Ces nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques sont tous hétéroleptiques à deux ligands et à trois ligands, respectivement.

La grille anionique du composé **1** est hétérométallique heptanucléaire, ce composé est constitué d'un cation organique guanidinium, $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$ et d'un anion complexe polymérisé, $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$ et le composé **2** est monométallique. Le sel **1** est un nouveau membre de la famille des sels hybrides organiques-inorganiques polymétalliques de formule générale, $(\text{OrgH})[\text{A}^I\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec OrgH^+ = cation organique ; $\text{A} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$; x et y sont des entiers naturels. Le composé **2** est un nouveau membre de la famille des sels hybrides de Formule générale, $(\text{OrgH})_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec OrgH^+ = cation organique ; X = halogène. Dans le sel **1**, l'anion complexe se polymérise à travers les liaisons de coordination établies entre les centres métalliques et les ligands. La cohésion du réseau dans les deux composés est renforcée par les interactions faibles de type hydrogène à savoir : $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ et

N–H···O, N–H···Cl. Le composé **1** est un sel hybride organique-inorganique de classe II contrairement au composé **2** qui est un sel hybride organique-inorganique de classe I. L'étude de leurs comportements thermiques montre qu'ils sont stable jusqu'à 145 °C et 183 °C, respectivement. Les résidus métalliques obtenus après décomposition totale sont : le potassium oxyde, K₂O et le Fer(III) oxyde, Fe₂O₃ pour le sel **1** et le Fer(III) oxyde, Fe₂O₃ pour le sel **2**. Ces polymères de coordination moléculaires présentent un comportement antiferromagnétique aux basses températures. Il est important de relever que ces matériaux hybrides présentent des points saillants qui pourraient davantage intéresser les chercheurs i) Les briques anioniques {[K₅(H₂O)₄Fe₂(C₂O₄)₆]⁻ (**1**) et [Fe(C₂O₄)₂(H₂O)Cl]⁻ (**2**)} de ces sels sont nouvelles et par conséquent, ces deux sels pourraient être utilisées comme sels précurseurs pour la synthèse d'autres composés de la même famille. ii) L'un des aspects le plus saillant du composé **1** est la formation d'une grille anionique étendue dans laquelle les cations guanidinium sont pris en sandwich dans l'anion complexe. Cet aspect montre le caractère sélectif du cation organique à associer à ladite brique. iii) Dans les composés **1** et **2**, les couple cation/anion sont dans un rapport ionique respectifs de 1/1 et 2/1 différents de ceux (3/1 et 1/1) généralement rencontrés dans la littérature.

L'obtention de ces nouveaux composés impliquant de nouvelles grilles anioniques [K₅(H₂O)₄Fe₂(C₂O₄)₆]⁻ (**1**) et [Fe(C₂O₄)₂(H₂O)Cl]²⁻ (**2**) laisse penser que la stratégie expérimentale mise en œuvre, pourrait systématiquement être appliquée dans bien de travaux futurs pour élargir davantage ce champ de recherche sur les sels hybrides oxalatométalate(III).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans le présent travail, il était question pour nous de synthétiser, caractériser et étudier les propriétés physicochimiques de nouveaux sels hybrides organiques-inorganiques hétéroleptiques oxalatoferate(III).

Les réactions en solution aqueuse entre le potassium tris(oxalato)ferate trihydrate ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$), le bisguanidinium carbonate ($((CH_6N_3)CO_3)$) et l'acide oxalique dihydrate ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) d'une part et d'autre part entre le fer(III) chlorure ($FeCl_3$), l'acide oxalique dihydrate ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) et le bisguanidinium carbonate ($((CH_6N_3)CO_3)$) ont conduit aux sels hybrides organiques-inorganiques hétéroleptiques de formules respectives, $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**1**) et $(CH_6N_3)_2[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)Cl]$ (**2**). Ces matériaux ont été caractérisés du point de vue structural, spectroscopique et thermique.

L'anion complexe du composé **1** est hétéroleptique à deux ligands tandis que celui du composé **2** est hétéroleptique à trois ligands. Ils contiennent tous le cation guanidinium comme cation compensateur, de rapport ionique 1/1 et 2/1, respectivement. Le Composé **1** est un sel hybride organique-inorganique de classe II tandis que le composé **2** est de classe I. Dans les deux composés, le métal central Fe^{III} de l'anion complexe se trouve dans un environnement octaédrique légèrement déformé, trischélaté par trois ligands oxalato(2-) pour le composé **1** et bischélaté par deux ligands oxalato(2-) pour le composé **2**. L'analyse structurale du composé **2** révèle que la cohésion tridimensionnelle architecturale est renforcée par des pontages hydrogènes étendus de types $O-H \cdots O$, $N-H \cdots O$ et $O-H \cdots Cl$, ce qui génère ainsi la polymérisation de ce sel. Dans le composé **1**, la polymérisation se fait via les liaisons de coordination entre les ponts oxalates, aqua et les centres métalliques, néanmoins il existe des interactions hydrogènes de type $O-H \cdots O$ et $N-H \cdots O$ qui s'établissent entre les molécules d'eau de coordination et les cations guanidinium, ce qui renforce davantage la stabilité du réseau cristallin. Les deux sels hybrides sont des polymères de coordination moléculaires.

Les deux composés sont constitués des briques anioniques totalement nouvelles, $[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]^-$ (**1**) et $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)Cl]^{2-}$ (**2**), ces nouvelles briques pourraient ainsi être associées à d'autres cations organiques afin d'élargir cette famille de sels hybrides. Le composé **1** est polymétallique (heptanucléaire) et pourrait exhiber des propriétés semi-conductrices tandis que Le composé **2** est non-centrosymétrique et pourrait par ailleurs présenter une activité optique intéressante du fait de sa chiralité.

Les deux composés exhibent tous un comportement antiferromagnétique aux basses températures. L'analyse de la surface de Hirshfeld des deux composés révèle que les interactions hydrogènes contribuent de manière significative pour le renforcement du réseau cristallin, soit près de 37 % pour le composé **1** et près de 65 % pour le composé **2**.

L'évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro* révèle que les matériaux **1** et **2** sont moyennement actifs sur les souches bactériennes *Klebsiella pneumoniae* (KP) et *Staphylococcus aureus* (SA) et sur la souche de levures, *Candida albicans 358B* (CA). En marge de toute toxicité, ces matériaux pourraient être utilisés dans le traitement des maladies telles que : la pneumonie et les infections de la peau.

Il sera question pour nous dans les travaux futurs d'évaluer les propriétés semi-conductrices de ces deux matériaux, associer de nouveaux cations organiques à ces deux nouvelles grilles anioniques afin d'élargir davantage la famille des sels hybrides organiques-inorganiques, synthétiser de nouveaux membres de cette famille de complexes hétéroleptiques à partir d'autres cations métalliques de transition (Cr^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+}). De tels systèmes matériels pourraient disposer de potentiels pouvoirs de conduction électrique ou des propriétés magnétiques particulières dans les secteurs de technologies de pointe.

À la lumière du caractère polymétallique du composé **1**, $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ et la particularité de tels matériaux, nos travaux futurs pourraient davantage viser l'obtention de nouveaux matériaux hybrides polynucléaires qui pourraient bien servir comme un prototype dans la conduction métallique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sanchez C., Arribart H. and Giraud-Guille M. M., “*Biomimetism and Bioinspiration as Tools for the Design of Innovative Materials and Systems*”, *Nat. Mat.*, 4, (2005), 277–283.
- [2] Soler-Illia G., Sanchez C., Lebeau B. and Patarin J., “*Chemical Strategies to Design Textured Silica and Metal Oxide-Based Organised Networks: From Nanostructured Networks to Hierarchical Structures*”, *Chem. Rev.*, 102, (2002), 4093–4099.
- [3] Barboiu M., “*Dynamic Interactive Systems: Dynamic Selection in Hybrid Organic–Inorganic Constitutional Networks*”, *Chem. Comm.*, 46, (2010), 7466–7473.
- [4] Ouahab L. and Enoki T., “*Multiproperty Molecular Materials: TTF-Based Conducting and Magnetic Molecular Materials*”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5, (2004), 933–940.
- [5] Descurtins S., Schmalle H., Pellaux R. and Schneuwly P., “*Chiral, Three-Dimensional Supramolecular Compounds : Homo- and Bimetallic Oxalate- and 1,2-Dithiooxalate-Bridged Networks. A Structural and Photophysical Study*”, *Inorg. Chem.*, 35, (1996), 1451–1460.
- [6] Armentano D., Munno D. G. Lloret F., and Julve M., “*Bis and Tris(xalate)ferrate(III) Complexes as Precursors of Polinuclear Compounds*”, *Cryst. Eng.*, 7, (2005), 57–66.
- [7] Janiak C., “*Engineering Coordination Polymers Towards Application*”, *Dalton Trans.*, 9, (2003), 278–280.
- [8] Yan-Fen L., Dalton G., Russell G., Hou-Yin Z., Wei-Ping P. and Bangbo Y., “*Synthesis and Carcterization of Two Novel Organic-Inorganic Hybrid Solids from Keggin Ions and Metal Coordination Complexes*”, *Polyhedron*, 29, (2010), 3324–3328.
- [9] Li-Zhen C., Guo-Cong G., Ming-Lai F., Ming-Sheng W., Wen-tong C. and JinShun H., “*Structure Diversity and Optical Properties in the M-X-Isonicotinic (M=Zn, Cd; X=Cl, Br, I) System: New Zero , One, Two, and Three-Dimensional Inorganic-Organic Hybrids*”, *Inorg. Chem. Acta.*, 359, (2006), 4483–4492.
- [10] Vedrine J. C., “*Méthodes Expérimentales de Caractérisation des Catalyseurs Industriels*”, *Revue phys. Appl.*, 16, (1981), 373–386.
- [11] Ungnade H. E., Kissinger L. W., Narath A. and Barcham D. C., “*The Structure of Amidoximes. II. Oxamidoxime*”, *J. Org. Chem.*, 28, (1963), 134–136.

- [12] Miyamoto J., Hattori Y., Noguchi D., Tanaka H., Ohba T., Utsumi S., Kanoh H., Kim Y.A., Muramatsu H., Hayashi T., Endo M. and Kaneko K., “Efficient H_2 Adsorption by Nanopores of High-Purity Double-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, (2006), 12636–12637.
- [13] Ates L., Dereli Ö., Türkkkan E., Sayin Ü., Sevgi F., Tapramaz R. and Birey M., “EPR Study of Gamma-Irradiated Diaminoglyoxime Single Crystals”, *J. Mol. Struct.*, 1005, (2011), 8–11.
- [14] Calzaferri G., Pauchard M., Maas H., Huber S., Kathyr A. and Schaafsma T., “Photonic Antenna System for Light Harvesting, Transport and Trapping”, *J. Mater. Chem.*, 12, (2002), 1–13.
- [15] Forsten C., Grant J. and Hollas B., “Differentiated instruction. Different Strategies for Different Learners. Peterborough”, *Crystal Springs Books* (2002).
- [16] Decurtins S., Schmalte 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 $\{[P(Ph)_4][MnCr(ox)_3]\}^-$ ”, *Inorg. Chim. Acta.*, 216, (1994), 65–73.
- [17] Kahn O. and Jay-Martinez C., “Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices”, *Science*, 279, (1998), 44–48.
- [18] 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, (2001), 391–402.
- [19] 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: I. 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.*, 25, (2009), 4519–4525.
- [20] Bélombé M. M., Nenwa J., Tene Tcheghebe O. 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, (2010), 34–41.

- [21] 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 Two-Dimensional Oxalate-Bridged Anionic Networks with Symmetric and Asymmetric Ammonium Cations*”, *Dalton Trans.*, 18, (2005), 3101–3107.
- [22] Chérif I., Abdelhak J., Faouzi Zid M. and Driss A., “*2-Amino-5-chloro pyridinium cis-diaqua-dioxalatochromate(III) sesquihydrate*”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), 824–825.
- [23] Bélombé M. M., Nenwa J. and Emmerling F., “*Crystal structure of Quinolinium Trans-diaquabis(oxalato-O,O')chromate(III), [C₉H₈N][Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]*”, *Z. Kristallogr. NCS*, 224, (2009), 239–240.
- [24] Essghaiera B., Dridib R., Arourib A., Faouzi Z. M., “*Synthesis, Structural Characterization and Prospects for a New Tris(5-methylbenzimidazole) tris (oxalate) ferrate(III) Trihydrate Complex as a Promising Antibacterial and Antifungal Agent*”, *Polyhedron*, 208, (2021), 115420.
- [25] Kamga N. I., Nana A. N., Ndosiri B., Capet F., Foulon M. and Nenwa J., “*The Guanidinium t-diaqua-bis(oxalate)chromate(III) trihydrate Complex*”, *Z. Naturforsch.*, 159, (2021), 391–402.
- [26] Reineke T. M., Eddaoudi M., Fehr M., Kelley D. and Yaghi O. M., “*From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, (1999), 1651–1657.
- [27] Carignax Y. P. and Satrian D. R., “*Differential Thermal Analysis of Nitramines, Amine Salts, and Guanidine Derivatives*”, *J. Org. Chem.*, 32, (1967), 285–289.
- [28] Perry D. J., Weltz M. D., Brown A. W., Henderson R. L., Neglia W. J. and Berenberg J. L., “*Vinblastine, Bleomycin and Cisplatin for Recurrent or Metastatic Squamous Cell Carcinoma of the Head and Neck*”, *Cancer*, 50, (1982), 2257–2260.
- [29] Gomez-Romero P. and Sanchez C., “*Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials*”, *Wiley-VCH*, (2004), 617–619
- [30] Sanchez C., Shea K. J. and Kitagawa S., “*Recent Progress in Hybrid Materials Science*”, *Chem. Soc. Rev.*, 40, (2011) 471–472.
- [31] Su B. L., Sanchez C. and Yang X. Y., “*Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation*”, *Optics and Life Science, Wiley-VCH*, 5, (2011), 563–566.

- [32] Judeinstein P. and Sanchez C., “*Hybrid Organic–Inorganic Materials: a Land of Multidisciplinary*”, *J. Mater. Chem*, 6, (1996), 511–525.
- [33] Leroux F. and Taviot-Guého C., “*Textural and Electrochemical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Salts*”, *J. Mater. Chem.*, 15, (2005), 3628–3632.
- [34] Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeck A., Bergaya F., Theng B. K. and Lagaly G., “*Development in Clay Science*”, *HandBook of Clay Science*, 1, (2006), 583–584.
- [35] Fernandez S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I. and Rojo T., “*Two New Three-Dimensional Vanadium(III) and Iron(III) Phosphites Templated by Ethylenediamine: $(C_2H_{10}N_2)_{0.5}[M(HPO_3)_2]$. Ab Initio Structure Determination, Spectroscopic, and Magnetic Properties*”, *Chem Mater*, 14, (2002), 2300 – 2307.
- [36] Zhang G.Y., Zhang X. and Xu H.Z., “*Catena-Poly[[diaqua(1,2,3-benzothiadiazole-7-carboxylato- κ O)copper(II)]- μ -1,2,3-benzothiadiazole-7-carboxylato- $\kappa^2N^2:O]$ ”, *Acta Cryst.*, E69, (2009), 1181–1182.*
- [37] Nicole L., “*The Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials*”, *Adv. Nanomater*, 13, (2010), 3–39.
- [38] Dodziuk H., “*Introduction to Supramolecular Chemistry*” Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 5, (2002), 1–19.
- [39] Carpanese C., “*Utilisation de la Liaison Hydrogène et de Coordination en Tectonique moléculaire*”, *Thèse Ph.D, Université de Strasbourg, France*, (2002), 273–274.
- [40] Fleury, G., “*Des Polyrotaxanes de Haute Masse Moléculaire au Réseau Topologique : les Gels à Points de Réticulation Glissants*”, *Thèse Ph.D. Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France*. 223P.
- [41] Meyer E. A., Castellano R. K. and Diederich F., “*Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, (2003), 1210–1250.
- [42] Sinnokrot M. O., Valeev E. F., Sherrill C. D., “*Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002) 10887–10893.
- [43] Desiraju R. T., Steiner T., “*The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*”, *Oxford University press*, 9, (2001), 507–508.
- [44] Jeffrey G. A., “*An Introduction to Hydrogen Bonding*”, *Oxford University press*, 5, (1997), 303P.

- [45] 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, (1984), 244–248.
- [46] Xiao-Xin A., Qing Z., Hao-Ran M. and Wen-Kui D., “*A New Half-Salamo-Based Homo-Trinuclear Nickel(II) Complex: Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis, and Fluorescence Properties, Crystals*”, *Acta Cryst.*, 9, (2019), 101–108.
- [47] Atioglu Z., Akkurt M., Shikhaliyev Q. N., Suleymanova T. G., Bagirova N. K. and Toze A. A. F., “*Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of (E)-1-[2,2-Dichloro-1-(4-nitrophenyl)ethenyl]-2-(4-fluorophenyl)diazene*”, *Acta Cryst.*, E75, (2019), 237–241.
- [48] Chebbi H., Boumakhla A., Zida F. M., and Guesmia A., “*Structure Cristalline et Analyses Thermique et de Surface Hirshfeld du Diperchlorate de 4-azaniumyl2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-ium*”, *Acta Cryst.*, E73, (2017), 1453–1457.
- [49] Aprajita and Mukesh C., “*Design, Synthesis and Characterization of Novel Ni(II) and Cu(II) Complexes as Antivirus Drug Candidates against SARS-CoV-2 and HIV virus*”, *J. Mol. Struct.*, 1263, (2022) 133114–133119.
- [50] Cotí K. K., Belowich M. E., Liong M., Ambrogio M. W., Lau Y. A., Khatib H. A., Zink J. I., Khashab N. M. and Stoddart J. F., “*Mechanised Nanoparticles for Drug Delivery*”, *Nanoscale*, 1, (2009), 16–39.
- [51] Sanchez C., Belleville P., Popall M. and Nicole L., “*Application of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market*” *Chem. Soc. Rev.*, 40, (2011), 696–753.
- [52] Sanchez C., Julian B., Belleville P. and Popall M., “*Application of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites*” *Chem. Soc. Rev.*, 15, (2005), 3559 –3592.
- [53] Schmidt H., “*From the Classical Sol-Gel Route to Advanced Chemical Nanotechnology*”, *J. Sol-Gel Sci. Technology*, 40, (2006), 115–130.
- [54] Aegerter M., Almeida R., Soutar A., Tadanaga K., Yang H. and Watanab T., “*Coatings Made by Sol-Gel and Chemical Nanotechnology*” *J. Sol-Gel Sci Technology*, 47, (2008) 203–236.
- [55] Minelli C., Lowe S. B. and Stevens M. M., “*Engineering Nanocomposite Materials for Cancer Therapy*” *Small Rev.*, 6, (2010), 2336–2357
- [56] Yaghi O. M., Li H., “*T-shaped Molecular Building Units in the Porous Structure of Ag(4,4'-bpy)NO₃*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 295–296,.

- [57] Mascarós J. R. G. and Coronado E., “*Molecule-Based Ferromagnetic Conductors: Strategy and Design*”, *C. R. Chimie*, 11, (2008), 1110–1116.
- [58] Liu Z., Huang J., Zhang Y. Liu T., Hu P., Liu H., Zheng Q., “*Separation and recovery of iron impurities from a complex oxalic acid solution containing vanadium by $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ crystallization*”, *Separation and Purification Technology*, 232, (2020), 115970.
- [59] Chygorin E. N., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Omelchenko I. V. and Shishkin O. V., “*Tris(2,2'-bipyridine- κ^2N,N')cobalt(III) tris(oxalato- $\kappa^2O1,O2$)ferrate(III) Monohydrate*”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), m233–m234.
- [60] Gouet Bebga., Ndassa I. M., Ndong P. R., Missé P. R., and Fokwa B. P. T., “*Crystal Structure of Potassium Trans-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O,O']chromate(III) Diurea Disolvate, $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$* ”, *Cristallogr. NCS*, 228, (2013), 175–176.
- [61] Belombé M. M., Nenwa J., Fokwa B. P. T. and Dronskowsky R., “*Synthesis, Crystal Structure and Characterization of an Potassium Trans-diaquabis(126xalate- $\kappa^2 O,O'$)chromate(III)*”, *Acta Cryst.*, E62, (2006), m1400–m1402.
- [62] Djomo E. D., Capet F., Nenwa J., Bélombé M. M. and Foulon M., “*Crystal Structure of 4-(dimethylamino)pyridinium Cis-diaquabis(oxalate- κ^2O,O')ferrate(III) Hemihydrate*”, *Acta Cryst.*, E71, (2015), 934–936.
- [63] Chérif I., Abdelhak J., Faouzi Zid M. and Driss A., “*4-Aminopyridinium Trans-diaqua-dioxalatochromate(III) Monohydrate*”, *Acta Cryst.*, E67, (2011), m1648–m1649.
- [64] Dridi R., Cherni S. N., Faouzi Zid M. and Driss A., “*2-Amino-6-methylpyridinium Trans-diaquadioxalatochromate(III) Monohydrate*”, *Acta Cryst.*, E69, (2013), m489–m490.
- [65] Nenwa J., Befolo O., Gouet Bebga, Mbarki M. and Fokwa B. P. T., “*Pyridinium Cis-diaquabis(oxalato- κ^2O,O')chromate(III)*”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), m1434–m1439.
- [66] Sun P., Ma F. J. and Liu S. X., “*Inorganic-Organic Hybrids Constructed of Bis(undecatungstogermanate)lanthanates Polyoxoanions and Oxalate-Bridged Dinuclear Copper Complexes and their Magnetic Properties*”, *Chinese Sci. Bull.*, 56, (2011), 2331–2336.
- [67] Ndong P., Signé M., Kenfack P., Mbiangué Y., Gouet B. and Wenger E., “*Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of an Organic-Inorganic Hybrid Salt*

- Involving Trans-Diaquabis(oxalato- κ^2O_1,O_2)chromate(III) Complex Anion with Piperidinium as Counter Cation*”, *Scientific Research Publishing Inc.*, 9, (2020), 36–47.
- [68] Nenwa J., Bélombé M. M., Ngoune J. and Fokwa T. P. B., “4-(Dimethylamino)pyridinium Trans-diaquabis[127xalate(2-) K^2O^1,O^2]chromate(III)”, *Acta Cryst.*, E66, (2010)., m1410–m1417
- [69] Chérif I., Abdelhak J., Amami M., Hlil K., Zid F. M., Ahmed Driss A., “A New Bis(oxalato)chromate(III) Salt: Synthesis, Crystal Structure, Thermal Behavior and Magnetic Properties of $(C_3H_5N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ”, *Qscience Connect*, 46, (2013), 3–10.
- [70] Nenwa J., Gouet B., Signé M., Bélombé M. M., Mbarki M. and Fokwa T. P. B., “2-Aminopyridinium Trans-diaquabis(oxalato- η^2O,O)chromate(III)”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), m1325–m1326.
- [71] Sun Y., Zong Y., Haoran M., Zhang A., Liu K., Wang D., Wang W. and Wang L., “Design and Syntheses of Hybrid Metal-Organic Materials Based on $K_3[M(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [$M(III) = Fe, Al, Cr$] Metallotectons”, *J. of Solid State Chem.*, 237, (2016), 225–247.
- [72] Makon Ma Houga N., Capet F., Nenwa J., Gouet Bebga. And Foulon M., “Crystal Structure of Tris[4-(dimethylamino)pyridinium]tris(oxalato- κ^2O,O')chromate(III) Tetrahydrate, $(C_7H_{11}N_2)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ ”, *Acta Cryst.*, E71, (2015), 1408–1410.
- [73] Nguemdzi N. C. F, Capet F., Ngouné J., Gouet B., 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, (2018), 1484–1498.
- [74] Coustel M. N. Choubeu N. M. C., Ndosiri N. B., Vezin H., Minaud C., Orton B. J., Coles J. S., and Nenwa J., “Tris(oxalato)chromate(III) Hybrid Salts oxalato by Pyridinium and Mixed Pyridinium-Ammonium Cations: Synthesis, Structures and Magnetism” , *J. C. Chem.*, 74, (2021), 1209–1221
- [75] Zhang B., Zhang Y. and Zhu D., “ $((C_2H_5)_3NH)_2[Cu_2(C_2O_4)_3]$: A Three-Dimensional Metal–Oxalate Framework Showing Structurally Related Dielectric and Magnetic Transitions at Around 165 K”, *Dalton Trans.*, 14, (2012), 8509–8511.
- [76] Duan Z., Zhang Y., Zhang B, and Pratt L. F., “Two Homometallic Antiferromagnets Based on Oxalato-Bridged Honeycomb Assemblies: $(A)_2[M^{II}_2(C_2O_4)_3]$ ($A =$

- Ammonium Salt Derived from Diethylenetriamine; ($M^{II} = Fe^{2+}, Co^{2+}$)*”, *J. Inorg. Chem.*, 48, (2009), 2140–2146.
- [77] Sehimia H. and Faouzi Z. M., “*A Novel Mn(II) Oxalate-Bridged 2D Coordination Polymer: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic, Thermal and Magnetic Properties*”, *J. Chem. Sci.* 14, (2018), 1256–1267.
- [78] Choubeu N. M. C., Ndosiri N. B., Vezin H., Minaud C., Orton B. J., Coles J. S., Nenwa J., “*Two Isostructural Oxalate-Bridged Dimetallic Heptanuclear $[Ba_3^I M_4^{II}]$ Complexes ($M = Cr; Fe$) Associated with 3-Aminopyridinium Cations: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties*”, *Polyhedron*, 193, (2021), 114885.
- [79] Pardo E., Train C., Boubekour 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, (2012), 11582–11593.
- [80] Curd F., Hendry H, Kenny T. S, Murray A. and Rose F., “*Synthetic Antimicrobials*” *J. Chem. Soc.*, 0, (1948), 1630–1636.
- [81] Hudson H., Ojo A. and Pianka M., “*Guanidines with Antifungal and Antibacterial Activity*”, *Int Pest Control*, 28, (1986), 148–155.
- [82] Selig P., “*Guanidine Organocatalysis Institute of Organic Chemistry*”, *RWTH Aachen University, Landoltweg Ar ID: SS–E0980–R*, (2012).
- [83] Tershak D. R., Mitchell W and Garfinkl B., “*Effect of Guanidine on the Growth of LSc Polio*”, *Canadian J. Microbiology*, 18, (1972), 747–755.
- [84] Zhang Y., Jiang J. and Yanmo Chen Y., “*Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts*”, *Elsevier Polymer*, 40, (1999), 6189–6198.
- [85] Mahshid R., Ghodsi M. Z., Boshra M. L., “*Application of Guanidine and its Salts in Multicomponent Reactions*” *Turk J Chem*, 38, (2014), 345 – 371.
- [86] Nefzaoui A. and Ben Salem H., “*Cacti, Biology and Uses*”, *University of California Press*, 12, (2002), P. 202.
- [87] Hili G. H. and Holman J. S., “*Chemistry in Context*”, *London*, 2, (1982), 485–493.
- [88] Maitland J., “*Organic Chemistry*”; *W. W Norton and Company, New-York*, (1997), 1395.

- [89] Marinescu G., Andruh M., Lloret F. and Julve M., “*Bis(oxalate)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds*”, *Coord. Chem. Rev.*, 255, (2011), 161–185.
- [90] Nenwa J., Njonwouo P. L., Bélombé M. M., Jeanneau E., Mbarki M. and Fokwa B. P. T., “*A Dimeric Copper(II) Complex of Oxalate and Oxamide Dioxime Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability, and Magnetic Properties*”, *Z. Naturforsch.*, 69b, (2014), 321–326.
- [91] Yan-Tuan L., Cui-Wei Y. and Hua-Shi G., “*Synthesis and Magnetic Studies of Oxalate-Bridged Copper(II)-Chromium(III)-Copper(II) and Copper(II)-Iron(III)-Copper(II) Heterotrinnuclear Complexes*”, *Polyhedron*, 22, (2003), 3223–3230.
- [92] Coronado E., Mascarós J. R. and Gestaldo C. M., “*Synthesis and Characterization of a Soluble Bimetallic Oxalate-Based Bidimensional Magnet: $[K(18\text{-crown-6})]_3[Mn_3(H_2O)_4\{Cr(ox)_3\}_3]$* ”, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 1882–1884.
- [93] Louka F. R., 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, (2008), 438–441.
- [94] Coronado E., Mascarós J. R. G. and Gestaldo C. M., “*A Neutral 2D Oxalate-Based Soluble Magnet Assembled by Hydrogen Bonding Interactions*”, *Inorg. Chim. Acta*, 361, (2008), 4017–4023.
- [95] Min D. and Lee S. W., “*Terbium-Oxalate-pyridinedicarboxylate Coordination Polymers Suggesting the Reductive Coupling of Carbon Dioxide (CO₂) to Oxalate (C₂O₄)²⁻: $Tb_2(3,5\text{-PDC})_2(H_2O)_4(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ and $[Tb(2,4PDC)(H_2O)(C_2O_4)_{0.5}]$ (PDC = pyridinedicarboxylate)*”, *Inorg. Chem. Commun.*, 5, (2002), 978–983.
- [96] 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, (2003), 131–142.
- [97] Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Nnanga G. E., Mbomekallé I.-M., Hey-Hawkins E., Lönnecke P. and Majoumo F., “*Unusual Aquation of Ba²⁺ Ions in the Solid State: Synthesis and X-ray Structural and Spectroscopic Characterization of the*

- Novel Polymeric Complex Salt of Empirical Formula $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Cr(ox)_3]_4\} \cdot 7H_2O$ (ox = oxalate dianion)*”, *Dalton Trans.*, 12, (2003), 2117–2118.
- [98] Pointillart F., Train C., Boubekour K., Gruselle M. and Verdaguer M., “*Enantioselective Self-Assembly, Crystallographic Structure and Magnetic Properties of the Two Enantiomers of the Optically Active Canted Antiferromagnet $[Ru(bpy)_3][Mn_2(ox)_3]$* ”, *Tetrahedron: Asymmetry*, 17, (2006), 1937–1943.
- [99] Bélombé M. M., Nenwa J., Ngouné J., Álvarez E. and Galindo A., “ *$\{[NaI(\mu-H_2O)Na_2]_2[(C_2O_4)_2Cr(\mu-OH)_2Cr(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$, A Novel Hydrated Form*”, *Acta Cryst.*, E66, (2010), 990–991.
- [100] Kang J., Pyo S., Yun H. and Do J., “*Crystal Structure of Bis[tris(ethylenediamine)cobalt(III)]pentaoxalatocobaltate(II)tetrahydrate, $[Co(C_2H_8N_2)_3]_2[Co_2(C_2O_4)_5] \cdot 4H_2O$* ”, *Z. Kristallogr. NCS*, 226, (2011), 353–354.
- [101] Shen F. M. and Lush S. F., “*Poly[hexaaqua(μ_2 -oxalato- $\kappa^4 O^1, O^2 : O^1', O^2'$)bis (μ_3 -pyridine-2,4-dicarboxylato- $\kappa^4 N, O^1 : O^1' : O^4$)dicerium(III)]mono Hydrate*”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), 21–22.
- [102] Ghoshal D., Maji T. K., Zangrando E., Mallah T., Rivière E. and Chaudhuri N. R., “*1D/2D Coordination Polymers of Copper(II) Having Two Superexchange Pathways: Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties*”, *Inorg. Chim. Acta*, 357, (2004), 1031–1038.
- [103] Zhang Z., Wang F. and Liao S., “*Tris(ethylenediamine- $\kappa^2 N, N'$)cobalt(III) Aquatris(oxalato- $\kappa^2 O^1, O^2$)indate(III)*”, *Acta Cryst.*, E68, (2012), 65–66.
- [104] Solans X., Aguiló M., Gleizes A., Faus J., Julve M. and Verdaguer M., “*Coordination Modes of the Squarate Ligand: Synthesis and Crystal Structures of Six Copper(II) Squarate Complexes*”, *Inorg. Chem.*, 29, (1990), 775–778.
- [105] Shao V., Kim H., Gong J., Lee D., “*A Novel Method for Preparing Ultra-fine Alumina-borate Oxide Fibres via an Electrospinning Technique*”, *Nanotechnology*, 13, (2002), 635 – 637.
- [106] Andrés, R., Brissard, M., Gruselle, M., Train, C., Vaissermann, J., Malézieux, B., Jamet, J. P. and Verdaguer, M., “*Rational Design of Three-Dimensional (3D) Optically Active Molecule-Based Magnets: Synthesis, Structure, Optical and Magnetic Properties of $\{[Ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$ and $\{[Ru(bpy)_2ppy]^+, [M^{II}Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$, with $M^{II} = Mn^{II}, Ni^{II}$. X-ray Structure of*

- $\{[\Delta ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [Mn^{II}\Delta Cr^{III}(ox)_3]^- \}_n$ and $\{[\Delta ru(bpy)_2ppy]^+, [Mn^{II}\Delta Cr^{III}(ox)_3]^- \}_n$ ", *Inorg. Chem.*, 40, (2001), 4633–4640.
- [107] Saritha A., Raju B., Narayana R. D., Roychowdhury A., Das D. and Hussain K.A., "Facile Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Solid-State Thermolysis of a Chiral, 3D Anhydrous Potassium Tris(oxalate)ferrate(III) Precursor", *Adv. P. Tech.*, 26, (2015), 349–354.
- [108] Min D., Lee S.W., "Terbium-oxalate-pyridinedicarboxylate Coordination Polymers Suggesting the Reductive Coupling of Carbon Dioxide (CO₂) to Oxalate (C₂O₄)²⁻: Tb₂(3,5-PDC)₂(H₂O)₄(C₂O₄)·2H₂O and [Tb(2,4-PDC)(H₂O)(C₂O₄)_{0.5}] (PDC = Pyridinedicarboxylate)", *Inorg. Chem. Commun.*, 5, (2002), 978 – 983.
- [109] Saritha A., Raju B. and Hussain K. A., "Synthesis and Characterization of 3D Chiral Anhydrous Potassium Tris(13Iaxalate)ferrate(III): a Way Towards Multifunctional Applications", *Adv. Sci. Lett.*, 19, (2013), 885 – 888.
- [110] Krishnamurthy K.V. and Harris G. M., "The Chemistry of Metal Oxalate Complexes", *Chem. Rev.*, 68, (1961), 213 – 246.
- [111] Benmansour S., Sánchez-Mañez Y. and Gómez-García C. J., "Mn-Containing Paramagnetic Conductors with Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)", *Magnetochemistry*, 3, (2017), 7–13.
- [112] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J. and Murcia M., "Chiral Molecular Magnets: Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of the Series [M(L-tart)] (M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}; L-tart = (2R,3R)-(+)-tartrate)", *Chem. Eur. J.*, 12, (2006), 3484–3492.
- [113] Georges P. "Introduction à l'Etude du Magnétisme", Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [114] Etienne T. L., "Magnétisme, Tome I : Fondements", *Collection Grenoble sciences*, 1, (1999), 92 – 94.
- [115] Curie P. R. "Deux Couples Radioactifs" *Les génies de la science*, 11, (2002), 7–8.
- [116] Goodenough J. B., Hellwedge K. H., "Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III", *A Springer Berlin*, 4, (1970), 73–78.
- [117] Zavoisky E. K., "Spin-agnetic Resonance in Paramagnetics" *J Phys USSR*, 9, (1945), 211–245.

- [118] Cummerow R. L. and Halliday D., “*Paramagnetic Losses in Two Manganous Salts*”, *Phys. Rev.*, 70, (1946), 433–440.
- [119] Bagguley D. M. S. and Griffiths J. H. E., “*Paramagnetic Resonance and Magnetic Energy Levels in Chrome Alum*”, *Nature*, 160, (1947) 532–533.
- [120] Roth E., Poty B., Poupeau G. and Rossi A., “*Méthodes de Datation par les Phénomènes Nucléaires Naturels*”, *Éditions Masson*, 4, (1985), 631–639.
- [121] Baron M., Chamayou A., Marchioro L. and Raffi. J., “*Radical Probes to Measure the Action of Energy on Granular Materials*”, *Adv. Powder Technol* 16, (2005), 199–212.
- [122] Soliman A. A., Alajrawy O. I., Attabi F. A., Shaaban M. R. and Linert W., “*New Formamidine Ligands and Their Mixed Ligand Palladium(II) Oxalate Complexes: Synthesis, Characterization, DFT Calculations and in Vitro Cytotoxicity: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*”, *Spectrochimica Acta Part A*, 152, (2016), 358–369.
- [123] Ajayashri A. T., Krishnan G. and Viji K., “*Spectral, Thermal and Antimicrobial Studies of Gamma Irradiated Potassium Diaquabis(oxalate)cobaltate(II)*”. *Orient. J. Chem.*, 33, (2017), 371–377.
- [124] Mahmood A. A., Abdulqader A. M., Mahmood S. A., Jafaar M. M. and Anaam M. A., “*Studying of Transition Metal Complexes Containing Oxalate Ion with Antibacterial Activity*”, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 9, (2015), 855–866.
- [24]
- [126] Maalej S. M., Meziou M. R., Rhimi F. M. and Hammami A., “*Comparaison of Disc Diffusion, E-test and Agar Dilution for Susceptibility Testing of Colistin Against Enterobacteriaceae*”, *Lett. Appl. Microbiol.*, 53, (2011), 541–546.
- [127] APEX-II (Version 2013. 2-0), SADABS (Version 2012-1), SAINT (Version 8.30C). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2007–2014).
- [128] Sheldrick, G. M. SADABS, “*Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*”, *University of Göttingen, Germany.*, (2010).
- [129] Sheldrick G. M., “*SHELXT-Integrated Space-group and Crystal-Structure Determination*”, *Acta Crystallogr, b*. A71, (2015) 3-8.
- [130] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., J., “*Crystal Structure Refinement*” *Appl. Crystallogr.*, 42, (2009) 339–341.
- [131] Westrip S. P., “*Software for Editing, Validating and Formatting Crystallographic Information Files*” *J. Appl. Crystallogr.*, 43, (2010), 920-925.

- [132] McKinnon J. J., Spackman M. A., Mitchell A. S., “*Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals*” *Acta Crystallogr.*, 60 (2004), 627–668.
- [133] Spackman M. A., Jayatilaka D., “*Hirshfeld Surface Analysis*” *CrystEngComm.*, 11, (2009), 19–32.
- [134] Levisalles J. and Jozefowicz M., “*Composés Organiques Complexes*”, *Flammarion Sciences, Paris*, tome III, (1974), 302.
- [135] Nenwa J., Kaboré I., Mbiangué Y. A., Djonwouo P. L., “*A Chiral Three Dimensional Potassium(I)/Strontium(II)/Chromium(III) Oxalate-Bridged Coordination Polymer and Thermal Analysis*”, *Sci. Research*, 3, (2014), 67–75.
- [136] Nana A. N., Haynes D., Vezin H., Minaud C., Shankhari P., Fokwa B.P.T., Nenwa J., “*Nanochanneled Silver-Deficient Tris(oxalate)chromate(III) Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy, Thermal Analysis and Magnetism*”, *J. Mol. Struct.*, 1220, (2020), 128642.
- [137] Nenwa J., Gouet B., Djonwouo P. L., 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, (2012), 111–115.
- [138] Brown M. P., Heseltine R. W., “*Co-ordinated BH₃ as a Proton Acceptor Group in Hydrogen Bonding*”, *Chemical Commun.*, 23, (1968), 1551–1562.

ANNEXES

ANNEXES : AUTRES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Annexes I : Autres données cristallographiques pour $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1)

Tableau XXI : Paramètres Atomiques du composé $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (1).

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Fe1	0.36943 (3)	0.62691 (2)	0.24631 (5)	0.02391 (13)
Fe2	0.86216 (3)	0.63482 (2)	1.25651 (5)	0.02327 (13)
K1	0.23939 (5)	0.57837 (4)	-0.33995 (8)	0.03519 (19)
K2	0.62014 (6)	0.58499 (5)	0.24779 (9)	0.0463 (2)
K3	0.51678 (6)	0.58431 (5)	0.83060 (9)	0.0416 (2)
K4	0.74149 (5)	0.56659 (4)	0.68007 (8)	0.03100 (18)
K5	1.00999 (5)	0.55195 (4)	1.82335 (8)	0.03302 (19)
O1	0.1700 (2)	0.64327 (19)	-0.5782 (3)	0.0604 (9)
H1A	0.213943	0.651808	-0.606059	0.091*
H1B	0.139129	0.613823	-0.632345	0.091*
O2	0.38408 (17)	0.53198 (13)	-0.0836 (3)	0.0362 (6)
O3	0.42199 (15)	0.57202 (12)	0.1249 (2)	0.0306 (5)
O4	0.20378 (16)	0.55882 (12)	-0.1070 (2)	0.0326 (5)
O5	0.25670 (15)	0.60164 (12)	0.0986 (2)	0.0312 (5)
O6	0.55506 (18)	0.58766 (16)	0.6010 (3)	0.0481 (7)
O7	0.48787 (16)	0.62528 (13)	0.3927 (2)	0.0349 (6)
O8	0.39127 (19)	0.52583 (12)	0.5839 (3)	0.0384 (6)
O9	0.34049 (16)	0.56077 (11)	0.3714 (2)	0.0320 (5)
O10	0.3859 (2)	0.82421 (13)	0.1722 (3)	0.0485 (7)
O11	0.40168 (17)	0.71267 (12)	0.1700 (3)	0.0349 (6)
O12	0.2651 (2)	0.80311 (14)	0.3109 (3)	0.0592 (9)
O13	0.29839 (17)	0.69403 (11)	0.3125 (3)	0.0346 (6)
O14	0.5461 (3)	0.6899 (2)	0.0743 (6)	0.1063 (18)
H14A	0.492 (5)	0.722 (4)	0.051 (8)	0.160*
H14B	0.564 (5)	0.711 (4)	0.017 (9)	0.160*
O16	0.5988 (2)	0.71569 (17)	0.8477 (4)	0.0689 (9)
H16A	0.655086	0.711276	0.859467	0.103*
H16B	0.577616	0.735506	0.772217	0.103*
O17	0.87646 (16)	0.53573 (12)	0.9336 (2)	0.0312 (5)
O18	0.91496 (15)	0.58303 (11)	1.1349 (2)	0.0277 (5)
O19	0.69621 (15)	0.56274 (12)	0.9096 (2)	0.0296 (5)

O20	0.74876 (15)	0.61493 (12)	1.1074 (2)	0.0292 (5)
O21	0.9073 (2)	0.83178 (13)	1.2164 (3)	0.0495 (7)
O22	0.90932 (17)	0.72011 (11)	1.1998 (2)	0.0336 (6)
O23	0.7751 (2)	0.81378 (13)	1.3374 (3)	0.0550 (8)
O24	0.79992 (18)	0.70395 (11)	1.3322 (3)	0.0355 (6)
O25	1.04455 (16)	0.56966 (13)	1.5982 (2)	0.0355 (6)
O26	0.97935 (16)	0.62280 (12)	1.4053 (2)	0.0309 (5)
O27	0.87256 (17)	0.51899 (12)	1.5738 (2)	0.0331 (6)
O28	0.82520 (15)	0.56463 (11)	1.3694 (2)	0.0286 (5)
N1	1.1374 (3)	0.7208 (2)	1.9674 (4)	0.0588 (10)
H1C	1.137665	0.761029	1.937684	0.071*
H1D	1.174783	0.691458	1.956870	0.071*
N2	1.0772 (2)	0.64096 (16)	2.0720 (4)	0.0444 (8)
H2A	1.038348	0.629770	2.109812	0.053*
H2B	1.114564	0.611592	2.061439	0.053*
N3	1.0230 (3)	0.74876 (18)	2.0452 (4)	0.0568 (11)
H3A	1.023371	0.788922	2.015354	0.068*
H3B	0.985294	0.738061	2.085376	0.068*
C2	0.2658 (2)	0.57304 (15)	-0.0052 (3)	0.0256 (7)
C3	0.4904 (2)	0.59209 (18)	0.4989 (4)	0.0310 (8)
C4	0.3999 (2)	0.55590 (16)	0.4876 (4)	0.0289 (7)
C5	0.3691 (2)	0.76708 (17)	0.2006 (4)	0.0312 (8)
C6	0.3044 (3)	0.75572 (18)	0.2821 (4)	0.0355 (8)
C7	0.8575 (2)	0.56528 (15)	1.0222 (3)	0.0238 (7)
C8	0.7578 (2)	0.58206 (15)	1.0080 (3)	0.0240 (7)
C9	0.9790 (2)	0.58291 (16)	1.5012 (3)	0.0251 (7)
C10	0.8847 (2)	0.55203 (15)	1.4829 (3)	0.0257 (7)
C11	0.8827 (2)	0.77578 (18)	1.2357 (4)	0.0332 (8)
C12	0.8126 (3)	0.76578 (17)	1.3076 (4)	0.0353 (8)
C1	0.3657 (2)	0.55702 (16)	0.0102 (3)	0.0270 (7)
O15	0.6961 (3)	0.65897 (19)	0.4861 (4)	0.0675 (10)
H15A	0.656 (5)	0.690 (3)	0.495 (6)	0.101*
H15B	0.737 (4)	0.677 (3)	0.453 (6)	0.101*

Tableau XXII : Paramètres de déplacement anisotrope du composé

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0229 (3)	0.0205 (2)	0.0268 (3)	-0.00012 (18)	0.0062 (2)	0.00001 (18)
Fe2	0.0234 (2)	0.0191 (2)	0.0262 (3)	-0.00048 (18)	0.0068 (2)	-0.00061 (18)
K1	0.0356 (4)	0.0320 (4)	0.0376 (5)	-0.0037 (3)	0.0117 (4)	-0.0009 (3)
K2	0.0428 (5)	0.0505 (5)	0.0468 (5)	0.0011 (4)	0.0166 (4)	0.0029 (4)
K3	0.0285 (4)	0.0592 (6)	0.0376 (5)	0.0000 (4)	0.0115 (4)	0.0022 (4)
K4	0.0309 (4)	0.0313 (4)	0.0304 (4)	-0.0019 (3)	0.0097 (3)	-0.0013 (3)
K5	0.0315 (4)	0.0366 (4)	0.0305 (4)	0.0054 (3)	0.0097 (3)	0.0038 (3)
O1	0.050 (2)	0.074 (2)	0.062 (2)	-0.0005 (17)	0.0245 (17)	0.0129 (17)
O2	0.0378 (15)	0.0374 (14)	0.0376 (15)	-0.0019 (11)	0.0184 (12)	-0.0056 (11)
O3	0.0213 (12)	0.0314 (12)	0.0372 (14)	0.0010 (10)	0.0073 (11)	-0.0049 (10)
O4	0.0291 (13)	0.0347 (13)	0.0284 (13)	-0.0028 (10)	0.0018 (11)	0.0037 (11)
O5	0.0224 (12)	0.0368 (13)	0.0325 (13)	0.0013 (10)	0.0065 (10)	-0.0076 (11)
O6	0.0283 (14)	0.081 (2)	0.0299 (15)	0.0070 (14)	0.0034 (12)	0.0045 (14)
O7	0.0254 (13)	0.0435 (14)	0.0326 (14)	-0.0040 (11)	0.0053 (11)	0.0058 (11)
O8	0.0512 (17)	0.0304 (13)	0.0353 (14)	-0.0008 (12)	0.0168 (13)	0.0056 (11)
O9	0.0314 (13)	0.0266 (12)	0.0338 (14)	-0.0050 (10)	0.0051 (11)	0.0022 (10)
O10	0.0540 (18)	0.0264 (14)	0.071 (2)	-0.0032 (12)	0.0283 (16)	0.0084 (13)
O11	0.0387 (15)	0.0266 (12)	0.0457 (15)	0.0027 (11)	0.0225 (12)	0.0041 (11)
O12	0.089 (2)	0.0307 (15)	0.078 (2)	0.0167 (15)	0.055 (2)	0.0058 (14)
O13	0.0427 (15)	0.0240 (12)	0.0450 (15)	0.0029 (11)	0.0251 (12)	0.0032 (11)
O14	0.091 (3)	0.103 (3)	0.160 (5)	0.041 (3)	0.089 (3)	0.067 (3)
O16	0.059 (2)	0.065 (2)	0.083 (3)	-0.0015 (18)	0.0228 (19)	0.0008 (19)
O17	0.0292 (13)	0.0342 (13)	0.0312 (13)	0.0007 (10)	0.0113 (11)	-0.0043 (11)
O18	0.0213 (12)	0.0289 (12)	0.0306 (13)	0.0021 (9)	0.0054 (10)	-0.0022 (10)
O19	0.0251 (12)	0.0313 (13)	0.0280 (13)	-0.0031 (10)	0.0027 (10)	0.0012 (10)
O20	0.0236 (12)	0.0339 (13)	0.0302 (13)	0.0022 (10)	0.0089 (10)	-0.0027 (10)
O21	0.0641 (19)	0.0238 (13)	0.0639 (19)	-0.0095 (13)	0.0255 (16)	0.0011 (13)
O22	0.0422 (15)	0.0223 (12)	0.0410 (14)	-0.0040 (10)	0.0203 (12)	-0.0018 (10)
O23	0.080 (2)	0.0292 (14)	0.069 (2)	0.0152 (14)	0.0428 (18)	0.0021 (14)
O24	0.0465 (16)	0.0250 (12)	0.0433 (15)	0.0026 (11)	0.0259 (13)	0.0017 (11)
O25	0.0279 (13)	0.0479 (15)	0.0275 (13)	0.0049 (11)	0.0046 (11)	0.0027 (11)
O26	0.0254 (12)	0.0338 (13)	0.0301 (13)	-0.0042 (10)	0.0046 (10)	0.0031 (10)
O27	0.0386 (14)	0.0305 (13)	0.0322 (13)	-0.0033 (11)	0.0144 (12)	0.0002 (10)

O28	0.0242 (12)	0.0265 (12)	0.0317 (13)	-0.0035 (9)	0.0049 (10)	0.0012 (10)
N1	0.055 (2)	0.058 (2)	0.077 (3)	0.0129 (19)	0.042 (2)	0.015 (2)
N2	0.0346 (18)	0.0390 (18)	0.062 (2)	0.0087 (14)	0.0197 (17)	0.0040 (16)
N3	0.071 (3)	0.0427 (19)	0.075 (3)	0.0266 (19)	0.049 (2)	0.0200 (19)
C2	0.0249 (17)	0.0193 (15)	0.0308 (18)	-0.0001 (13)	0.0070 (15)	0.0048 (13)
C3	0.0269 (18)	0.0377 (19)	0.0277 (19)	0.0061 (15)	0.0080 (15)	-0.0016 (15)
C4	0.0350 (19)	0.0196 (15)	0.034 (2)	0.0054 (14)	0.0139 (16)	0.0000 (14)
C5	0.0297 (18)	0.0242 (17)	0.0369 (19)	-0.0017 (14)	0.0073 (15)	-0.0010 (15)
C6	0.041 (2)	0.0287 (18)	0.038 (2)	0.0035 (16)	0.0154 (17)	0.0007 (15)
C7	0.0238 (17)	0.0193 (15)	0.0275 (18)	0.0010 (12)	0.0072 (14)	0.0029 (13)
C8	0.0245 (17)	0.0225 (15)	0.0254 (17)	0.0012 (13)	0.0086 (14)	0.0061 (13)
C9	0.0253 (17)	0.0257 (16)	0.0246 (17)	0.0005 (13)	0.0085 (14)	-0.0047 (14)
C10	0.0286 (18)	0.0172 (15)	0.0327 (19)	0.0008 (13)	0.0122 (15)	-0.0040 (13)
C11	0.037 (2)	0.0274 (18)	0.0324 (19)	-0.0017 (15)	0.0075 (16)	0.0020 (15)
C12	0.046 (2)	0.0254 (17)	0.034 (2)	0.0037 (16)	0.0128 (17)	-0.0020 (15)
C13	0.033 (2)	0.047 (2)	0.039 (2)	0.0091 (17)	0.0110 (17)	0.0024 (18)
C1	0.0266 (18)	0.0227 (16)	0.0317 (19)	-0.0003 (13)	0.0099 (15)	0.0016 (14)
O15	0.062 (2)	0.073 (2)	0.077 (2)	0.0173 (19)	0.036 (2)	0.034 (2)

Codes de Symétrie (i) $x, y, z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $x, -y+3/2, z-1/2$; (vii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (viii) $x+1, y, z+2$; (x) $x+1, -y+3/2, z+5/2$; (xi) $x+1, -y+3/2, z+3/2$.

Annexes II : Autres données cristallographiques de $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] (2)$

Tableau XXIII: Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope (\AA^2)

Coordonnées atomiques				
	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.36381 (3)	0.83791 (2)	0.62674 (2)	0.02371 (7)
Cl1	0.64756 (7)	0.74542 (3)	0.61829 (2)	0.03875 (11)
O1	0.19843 (19)	0.71170 (9)	0.63246 (3)	0.0317 (3)
O2	0.34439 (17)	0.82957 (8)	0.68909 (3)	0.0285 (2)
O3	0.2514 (2)	0.72724 (9)	0.74037 (3)	0.0363 (3)
O4	0.0865 (2)	0.60566 (9)	0.68022 (4)	0.0375 (3)
O5	0.30776 (17)	0.84241 (8)	0.56575 (3)	0.0283 (2)
O6	0.10624 (17)	0.91918 (9)	0.62594 (3)	0.0303 (3)
O7	-0.13618 (17)	0.96693 (10)	0.58331 (4)	0.0366 (3)
O8	0.0909 (2)	0.89074 (10)	0.51780 (4)	0.0367 (3)
O1W	0.5160 (2)	0.96633 (9)	0.62684 (4)	0.0331 (3)
H1WA	0.490 (4)	1.0098 (17)	0.6407 (8)	0.050*
H1WB	0.626 (4)	0.9668 (19)	0.6172 (7)	0.050*
C1	0.1741 (2)	0.68164 (11)	0.66973 (5)	0.0244 (3)
C2	0.2638 (2)	0.75039 (11)	0.70372 (4)	0.0247 (3)
C3	0.1466 (2)	0.88400 (11)	0.55383 (5)	0.0256 (3)
C4	0.0237 (2)	0.92783 (11)	0.59030 (5)	0.0256 (3)
N1	0.4545 (3)	0.84883 (15)	0.45499 (6)	0.0478 (4)
Cl1	0.64756 (7)	0.74542 (3)	0.61829 (2)	0.03875 (11)
H1A	0.449 (4)	0.8358 (19)	0.4311 (8)	0.057*
H1B	0.348 (4)	0.8460 (19)	0.4677 (8)	0.057*
N2	0.6353 (3)	0.89111 (17)	0.51218 (5)	0.0471 (5)
H2A	0.745 (4)	0.9090 (18)	0.5222 (7)	0.057*
H2B	0.545 (4)	0.8755 (18)	0.5274 (8)	0.057*
N3	0.7821 (3)	0.88903 (12)	0.44865 (5)	0.0375 (4)
H3A	0.888 (3)	0.8912 (17)	0.4611 (7)	0.045*

H3B	0.784 (4)	0.8703 (16)	0.4254 (7)	0.045*
C5	0.6240 (3)	0.87528 (12)	0.47195 (5)	0.0297 (3)
N4	0.3746 (3)	0.55611 (15)	0.81085 (6)	0.0451 (4)
H4A	0.344 (4)	0.610 (2)	0.8041 (8)	0.054*
H4B	0.429 (4)	0.5492 (18)	0.8340 (8)	0.054*
N5	0.2304 (3)	0.49711 (14)	0.75135 (5)	0.0383 (3)
H5A	0.209 (3)	0.5539 (18)	0.7448 (7)	0.046*
H5B	0.200 (3)	0.4482 (18)	0.7352 (7)	0.046*
N6	0.3558 (3)	0.38852 (12)	0.79891 (5)	0.0383 (4)
H6A	0.307 (4)	0.3439 (17)	0.7845 (7)	0.046*
H6B	0.403 (3)	0.3838 (16)	0.8218 (8)	0.046*
C6	0.3188 (2)	0.48064 (12)	0.78697 (5)	0.0278 (3)

Paramètres de déplacement isotropique (Å ²)						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.02451 (12)	0.02791 (12)	0.01871 (11)	-0.00077 (8)	0.00274 (8)	-0.00005 (8)
C11	0.0370 (2)	0.0374 (2)	0.0418 (2)	0.01102 (17)	0.00569 (18)	-0.00002 (18)
O1	0.0400 (7)	0.0358 (6)	0.0193 (5)	-0.0111 (5)	0.0001 (5)	-0.0019 (4)
O2	0.0344 (6)	0.0306 (6)	0.0205 (5)	-0.0061 (5)	0.0010 (4)	-0.0028 (4)
O3	0.0514 (8)	0.0373 (6)	0.0202 (5)	-0.0033 (6)	0.0001 (5)	0.0007 (4)
O4	0.0488 (8)	0.0337 (6)	0.0299 (6)	-0.0139 (6)	-0.0033 (6)	0.0025 (5)
O5	0.0288 (6)	0.0357 (6)	0.0204 (5)	0.0053 (5)	0.0038 (4)	-0.0008 (4)
O6	0.0260 (6)	0.0414 (7)	0.0234 (5)	0.0026 (5)	0.0050 (4)	-0.0033 (5)
O7	0.0243 (6)	0.0446 (7)	0.0408 (7)	0.0055 (5)	0.0047 (5)	0.0053 (6)
O8	0.0390 (7)	0.0461 (7)	0.0249 (6)	0.0005 (6)	-0.0060 (5)	0.0001 (5)
O1 W	0.0286 (6)	0.0304 (6)	0.0403 (7)	-0.0026 (5)	0.0106 (5)	-0.0071 (5)
C1	0.0247 (7)	0.0256 (7)	0.0228 (7)	0.0000 (6)	0.0003 (6)	-0.0014 (5)
C2	0.0248 (7)	0.0284 (7)	0.0209 (7)	0.0017 (6)	0.0001 (6)	-0.0025 (5)
C3	0.0258 (7)	0.0264 (7)	0.0245 (7)	-0.0038 (6)	0.0029 (6)	0.0004 (6)
C4	0.0217 (7)	0.0263 (7)	0.0287 (8)	-0.0032 (6)	0.0045 (6)	0.0016 (6)
N1	0.0413 (10)	0.0573 (11)	0.0450 (10)	-0.0109 (8)	-0.0169 (8)	-0.0012 (8)

N2	0.0315 (9)	0.0849 (14)	0.0251 (8)	-0.0100 (9)	0.0019 (6)	-0.0052 (8)
N3	0.0442 (9)	0.0406 (8)	0.0276 (7)	-0.0061 (7)	0.0075 (7)	-0.0054 (6)
C5	0.0333 (9)	0.0292 (8)	0.0265 (8)	-0.0018 (6)	-0.0031 (7)	-0.0006 (6)
N4	0.0430 (10)	0.0431 (9)	0.0492 (10)	-0.0016 (8)	-0.0022 (8)	-0.0142 (8)
N5	0.0425 (9)	0.0423 (8)	0.0301 (7)	0.0071 (7)	-0.0048 (7)	0.0053 (7)
N6	0.0452 (9)	0.0406 (9)	0.0292 (7)	0.0029 (7)	-0.0105 (7)	0.0021 (6)
C6	0.0222 (7)	0.0362 (8)	0.0248 (7)	0.0004 (6)	0.0039 (6)	-0.0022 (6)

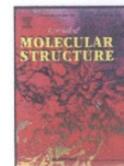
Paramètres géométriques

Fe1—Cl1	2.3045 (6)	N1—H1A	0.79 (3)
Fe1—O1	2.0394 (12)	N1—H1B	0.83 (3)
Fe1—O2	2.0095 (12)	N1—C5	1.320 (2)
Fe1—O5	1.9961 (12)	N2—H2A	0.84 (3)
Fe1—O6	2.0582 (12)	N2—H2B	0.81 (3)
Fe1—O1W	2.0086 (13)	N2—C5	1.311 (2)
O1—C1	1.2737 (18)	N3—H3A	0.82 (2)
O2—C2	1.2840 (19)	N3—H3B	0.79 (2)
O3—C2	1.2201 (18)	N3—C5	1.320 (2)
O4—C1	1.2272 (19)	N4—H4A	0.78 (3)
O5—C3	1.284 (2)	N4—H4B	0.84 (3)
O6—C4	1.2790 (19)	N4—C6	1.326 (2)
O7—C4	1.2246 (19)	N5—H5A	0.80 (2)
O8—C3	1.221 (2)	N5—H5B	0.86 (2)
O1W—H1WA	0.76 (2)	N5—C6	1.310 (2)
O1W—H1WB	0.81 (3)	N6—H6A	0.83 (2)
C1—C2	1.553 (2)	N6—H6B	0.80 (2)
C3—C4	1.553 (2)	N6—C6	1.319 (2)
O1—Fe1—Cl1	91.23 (4)	O8—C3—O5	125.29 (15)
O1—Fe1—O6	88.60 (5)	O8—C3—C4	121.40 (15)
O2—Fe1—Cl1	98.16 (4)	O6—C4—C3	113.96 (13)
O2—Fe1—O1	80.10 (4)	O7—C4—O6	126.14 (15)
O2—Fe1—O6	89.22 (5)	O7—C4—C3	119.89 (15)
O5—Fe1—Cl1	93.41 (4)	H1A—N1—H1B	115 (3)
O5—Fe1—O1	90.51 (5)	C5—N1—H1A	120 (2)

O5—Fe1—O2	165.21 (5)	C5—N1—H1B	124.5 (18)
O5—Fe1—O1W	94.20 (5)	C5—N2—H2A	118.1 (17)
O6—Fe1—C11	172.47 (3)	C5—N2—H2B	120.5 (18)
O1W—Fe1—C11	91.97 (4)	H3A—N3—H3B	117 (2)
O1W—Fe1—O1	174.14 (5)	C5—N3—H3A	116.0 (16)
O1W—Fe1—O2	94.58 (5)	C5—N3—H3B	120.4 (18)
O1W—Fe1—O6	88.88 (5)	N2—C5—N1	120.07 (18)
C1—O1—Fe1	114.75 (10)	N2—C5—N3	119.26 (17)
C2—O2—Fe1	116.01 (9)	N3—C5—N1	120.64 (18)
C3—O5—Fe1	117.86 (10)	H4A—N4—H4B	118 (3)
C4—O6—Fe1	115.46 (10)	C6—N4—H4A	118 (2)
Fe1—O1W—H1WA	122.8 (19)	C6—N4—H4B	123.8 (18)
Fe1—O1W—H1WB	118.7 (18)	H5A—N5—H5B	121 (2)
H1WA—O1W—H1WB	116 (3)	C6—N5—H5A	118.1 (17)
O1—C1—C2	114.94 (13)	C6—N5—H5B	120.4 (15)
O4—C1—O1	125.72 (15)	H6A—N6—H6B	128 (2)
O2—C2—C1	113.64 (12)	C6—N6—H6B	114.6 (16)
O3—C2—C1	119.97 (14)	N5—C6—N6	119.95 (17)
O5—C3—C4	113.30 (13)	N6—C6—N4	119.60 (17)
Fe1—O1—C1—O4	-177.09 (14)	O1—C1—C2—O2	2.1 (2)
Fe1—O1—C1—C2	3.66 (17)	O1—C1—C2—O3	-178.73 (15)
Fe1—O2—C2—O3	173.99 (14)	O4—C1—C2—O2	-177.23 (15)
Fe1—O2—C2—C1	-6.87 (17)	O4—C1—C2—O3	2.0 (2)
Fe1—O5—C3—O8	-178.61 (13)	O5—C3—C4—O6	2.75 (19)
Fe1—O5—C3—C4	1.96 (17)	O5—C3—C4—O7	-177.82 (14)
Fe1—O6—C4—O7	174.70 (13)	O8—C3—C4—O6	-176.71 (15)
Fe1—O6—C4—C3	-5.91 (16)	O8—C3—C4—O7	2.7 (2)

**PUBLICATIONS ISSUES
DE LA THÈSE (02)**

PUBLICATION N° 1



A new bis(oxalato)ferrate(III) hybrid salt associated with guanidinium cations : Synthesis, crystal structure, magnetic properties and Hirshfeld surface analysis

Colince Nde^a, Augustin N. Nana^a, Idelle N. Kamga^a, Mohammad Azam^b, Frédéric Capet^c, Michel Foulon^d, Justin Nenwa^{a,*}

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

^bDepartment of Chemistry, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^cCNRS, Centrale Lille, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université de Lille, University of Artois, Lille F-59000, France

^dDépartement de Physique, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq 59650, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2022

Revised 8 April 2022

Accepted 21 April 2022

Available online 25 April 2022

Keywords:

Bis(oxalato)ferrate(III) complex

Crystal structure

Guanidinium cation

Magnetic properties

Hirshfeld surface analysis

ABSTRACT

A new organic-inorganic hybrid salt $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**1**) (CH_6N_3^+ = guanidinium cation) has been synthesized and characterized by elemental and thermal analyses, IR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, EPR, SQUID magnetometry and Hirshfeld surface analysis. The asymmetric unit of salt **1** consists of one $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ complex anion and two protonated guanidine molecules $2 \text{CH}_6\text{N}_3^+$. The Fe^{III} ion in the complex anion shows a distorted octahedral coordination environment, with four O atoms from two chelating oxalate dianions, one O atom from a water molecule and one Cl^- anion. A packing diagram of **1** highlights pillars of the $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ complex anions and guanidinium CH_6N_3^+ cations along the crystallographic *a* axis. These ionic entities are connected via intermolecular O–H...O, N–H...O and N–H...Cl hydrogen bonds into a three-dimensional network. Investigation of the thermal behavior of the compound confirmed its anhydrous character. The EPR spectrum of **1** corresponds to the $\text{Fe}(\text{III})$ oxidation state in an octahedral environment. The magnetic susceptibility measurements in the 2–300 K temperature range revealed weak antiferromagnetic interactions in salt **1**. Hirshfeld surface analysis has also been evaluated to reveal various intermolecular interactions in **1**.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

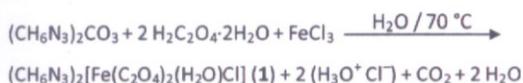
Organic-inorganic hybrid salts (OIHSs) represent an emerging class of crystalline materials and have attracted widespread attention in the field of crystal engineering [1–3]. They are formed by the self-assembly processes of two different entities, the organic cations, and the anionic inorganic building units. In contrast to classical salts with rigid entities held together solely by electrostatic interactions, the flexibility of both the cationic and anionic units of the OIHSs family provides the possibility to form unpredictable and interesting structures thanks to non-covalent interactions such as hydrogen bonding, π – π and/or van der Waals interactions [4–6]. These advanced materials can find potential applications in various fields such as catalysis [7], molecular electronics and spintronics [8,9], magnetism [10–12] and metallic conduction [13]. In addition, they can be used as model compounds for ferroelectric and ferroelastic applications [14,15].

The oxalate dianion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ has recently moved into the focus of considerable research activity around the world due to its unique potential to act as a remarkably flexible ligand system upon complexation with a wide range of metal ions [16]. This polydentate ligand can produce an array of new network architectures and to adopt various coordination modes [17]. Moreover, the oxalate ligand tends to form interesting long-range hydrogen-bonded solid-state networks and can efficiently mediate electronic effects between paramagnetic centers [18,19].

Transition metal complexes provide useful anionic building blocks for the construction of OIHSs. In this context, we have recently been interested in the design and construction of bis(oxalato)metalate(III) salts, $A[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (A^+ = iminium cations) for their fascinating network topologies [20–25] and for better understanding the correlations between structural and physical properties [26]. One thing to note about this family of OIHSs is that the formation of predictable and consistent networks is still in its infancy. In most cases, the network topologies are influenced by the organic counter-cations, metal coordination spheres, pH values, guest molecules and crys-

* Corresponding author.

E-mail address: jnenwa@yahoo.fr (J. Nenwa).



Scheme 1. Schematic presentation of the synthesis of 1.

tallization solvents. Therefore, building hybrid supramolecular assemblies with a reasonable amount of control and predictability remains a real challenge. In continuation of our research on the synthesis of transition metal complexes with oxalate ligands [20–27], herein we report the synthesis and characterization of a new bis(oxalato)ferrate(III) hybrid salt, $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**1**) (CH_6N_3^+ = guanidinium cation). The thermal behavior, magnetic properties and Hirshfeld surface analysis of **1** were also studied.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

All chemicals were purchased from commercial suppliers and used without further purification. Elemental analyses (C, H, N and Cl) were carried out on a Fisons-EA 1108 CHN analyzer. The infrared (IR) spectrum was recorded on a Perkin-Elmer 2000 FT-IR spectrometer using KBr pellets in the range of 4000–400 cm^{-1} . X-ray powder measurements were performed at room temperature. Data were collected using Cu $K\alpha$ radiation on a Bruker D8 Advance A25 diffractometer in Bragg-Brentano geometry. The simulation from the single crystal data was performed with Mercury software [28]. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermal analyzer. The powdered sample (20 mg) was heated from 25 to 700°C with a rate of 10°C/min in flowing air. The EPR spectrum was recorded on a Bruker ELEXYS E500 spectrometer operating at 9 GHz at room temperature. Magnetic susceptibility data were collected on a Quantum Design MPMS-5XL SQUID magnetometer in the temperature range of 2–300 K at an applied magnetic field of 0.1 T.

2.2. Synthesis of $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**1**)

A mixture of $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$ (180 mg; 1 mmol) and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (252 mg; 2 mmol) was added gradually to 50 mL of a stirred brown aqueous solution of FeCl_3 (162 mg; 1 mmol) at 70°C. After

Table 1
Crystal data and refinement details for 1.

Compound	1
Empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClFeN}_6\text{O}_9$
Formula weight	405.53
T, K	296
λ , Å	0.56087
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbcn
a, Å	6.7752(13)
b, Å	13.422(3)
c, Å	32.114(7)
α , β , γ , deg	90
V, Å ³	2920.4(10)
Z	8
D _{calcd} g cm ⁻³	1.845
μ , mm ⁻¹	0.665
F(000), e	1661
Crystal size, mm ³	0.26 × 0.14 × 0.1
θ range data collection, deg	2.66–23.66
Index ranges hkl	h = -8→9, k = -19→19, l = -45→42
Total reflections	62708
Unique reflections / R _{int}	4447/ 0.043
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/refined parameters	4447/250
R ₁ /wR ₂ ^{a, b} [$I > 2\sigma(I)$]	0.0297 / 0.0719
R ₁ /wR ₂ ^{a, b} (all data)	0.0443 / 0.0789
A/B (weight w) ^b	0.0328 / 1.4999
Goodness-of-fit ^c (GoF) on F ²	1.07
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (max/min), e Å ⁻³	0.31/-0.32

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$, where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$;

^c $\text{GoF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for compound 1.

Fe1–Cl1	2.3045 (6)	O5–Fe1–Cl1	93.41 (4)
Fe1–O1	2.0394 (12)	O5–Fe1–O1	90.51 (5)
Fe1–O2	2.0095 (12)	O5–Fe1–O2	165.21 (5)
Fe1–O5	1.9961 (12)	O5–Fe1–O6	79.07 (5)
Fe1–O6	2.0582 (12)	O5–Fe1–O1W	94.20 (5)
Fe1–O1W	2.0086 (13)	O6–Fe1–Cl1	172.47 (3)
O1–Fe1–Cl1	91.23 (4)	O1W–Fe1–Cl1	91.97 (4)
O1–Fe1–O6	88.60 (5)	O1W–Fe1–O1	174.14 (5)
O2–Fe1–Cl1	98.16 (4)	O1W–Fe1–O2	94.58 (5)
O2–Fe1–O1	80.10 (4)	O1W–Fe1–O6	88.88 (5)
O2–Fe1–O6	89.22 (5)		

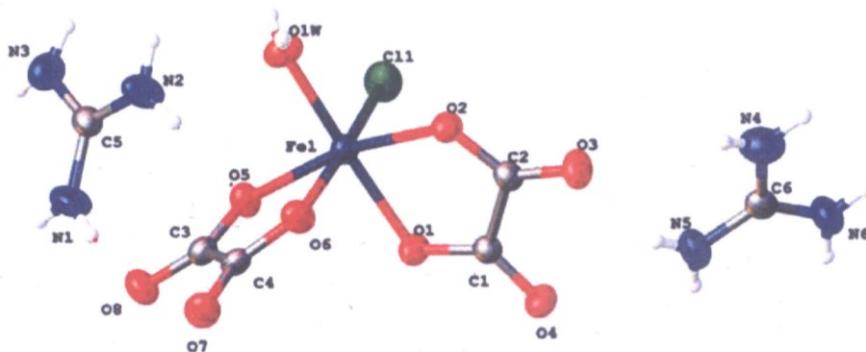


Fig. 1. A view of the asymmetric unit of **1** with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are represented as spheres of arbitrary radius.

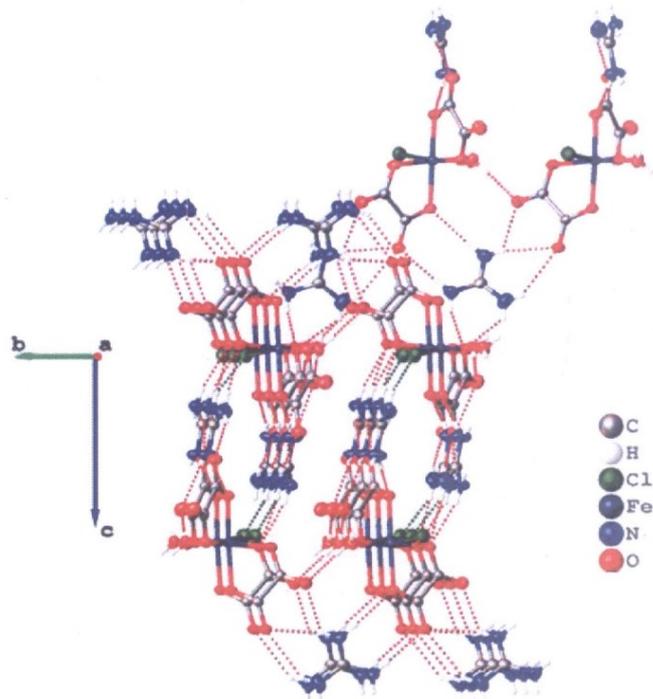


Fig. 2. A three-dimensional supramolecular structure of 1 highlighting pillars of the $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ complex anions and guanidinium CH_6N_3^+ cations. The dashed lines show hydrogen bonding interactions.

Table 3
Hydrogen bonding interactions (Å, deg) for compound 1.^a

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O1W–H1WA...O4 ⁱ	0.76 (2)	1.88 (3)	2.6302 (18)	173 (3)
O1W–H1WB...O7 ⁱⁱ	0.81 (3)	1.95 (3)	2.7402 (18)	168 (2)
N1–H1A...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.79 (3)	2.81 (3)	3.3855 (18)	132 (2)
N1–H1B...O8	0.83 (3)	2.44 (3)	3.233 (3)	159 (2)
N2–H2A...O7 ⁱⁱ	0.84 (3)	2.26 (2)	2.941 (2)	138 (2)
N2–H2A...O8 ⁱⁱ	0.84 (3)	2.36 (3)	3.092 (2)	145 (2)
N2–H2B...O5	0.81 (3)	2.07 (3)	2.883 (2)	177 (2)
N3–H3A...O8 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.28 (2)	3.051 (2)	156 (2)
N3–H3B...O1 ^{iv}	0.79 (2)	2.24 (2)	2.989 (2)	160 (2)
N4–H4B...O6 ^v	0.84 (3)	2.48 (3)	3.156 (3)	139 (2)
N5–H5A...O3	0.80 (2)	2.35 (2)	3.112 (2)	159 (2)
N5–H5A...O4	0.80 (2)	2.34 (2)	2.879 (2)	125 (2)
N5–H5B...O2 ^{vi}	0.86 (2)	2.19 (2)	3.052 (2)	173 (2)
N6–H6A...O3 ^{vi}	0.83 (2)	2.15 (2)	2.958 (2)	166 (2)
N6–H6B...O6 ^v	0.80 (2)	2.22 (2)	2.978 (2)	157 (2)

^a Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y+1/2, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (iv) $x-1/2, -y-3/2, -z+1$; (v) $x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, z$.

2 h of stirring in air under ambient conditions, the reaction mixture was gradually cooled to room temperature and filtered. The green color filtrate was allowed to evaporate at room temperature, resulting in the formation of green colored prismatic crystals suitable for X-ray diffraction within three weeks. Yield: 308 mg (0.76 mmol, 76%) based on FeCl_3 . Anal. calcd. (%) for $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClFeN}_6\text{O}_9$ ($M_r = 405.53$) (1): C, 17.77; H, 3.48; N, 20.72; Cl, 8.74. Found (%): C, 17.81; H, 3.32; N, 20.68; Cl, 8.67. IR data (cm^{-1}): 3345 (w), 3192 (w), 1689 (s), 1635 (s), 1484 (s), 1256 (s), 793 (s), 531 (s), 492 (m) (Fig. S1).

2.3. Crystal structure determination

A suitable single crystal of dimensions $0.26 \times 0.14 \times 0.1$ mm was selected for indexing, and the intensity data were recorded at 296 K on a Bruker X8 APEX II diffractometer equipped with an Ag Incoatec Microfocus Source μS ($\lambda = 0.56087$ Å). The structure of 1 was solved with the SHELXT program [29] using the intrinsic phasing solution method. The model was refined with SHELXL-2019/1 [30] using least squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and all H atoms linked to N and O atoms were located from the electron density difference map and refined riding on their parent atoms. OLEX2 [31] and publicIF [32] programs were used for the processed crystallographic data and artwork representations. Crystal data and structure refinement details are summarized in Table 1, and selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

2.4. Hirshfeld surface analysis

CrystalExplorer 17.5 was used to assess the intermolecular interactions between the crystal structure using Hirshfeld surface analysis and 2-D fingerprint plots for 1 [33–35].

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis and IR spectrum of 1

The reaction of guanidinium carbonate with oxalic acid and iron(III) chloride in the 1:2:1 M ratio in water did not lead to the expected $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ system, which is homologous to the salt $(\text{CH}_6\text{N}_3)[t\text{-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [26], but rather to the serendipitous formation of $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (1) in 76% yield. The synthetic procedure is summarized in Scheme 1.

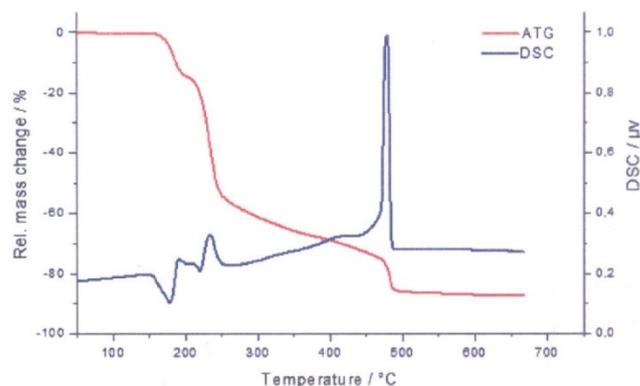


Fig. 3. TGA (blue) and DSC (red) diagrams for 1.

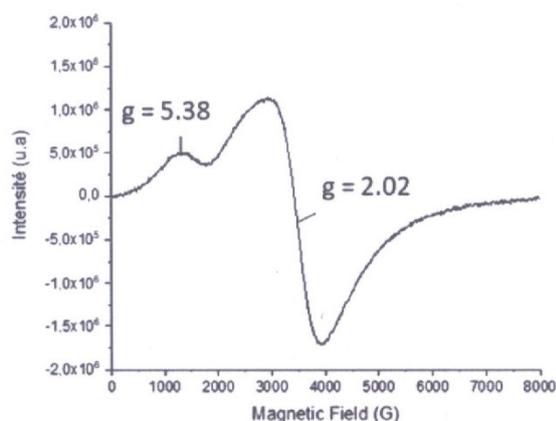
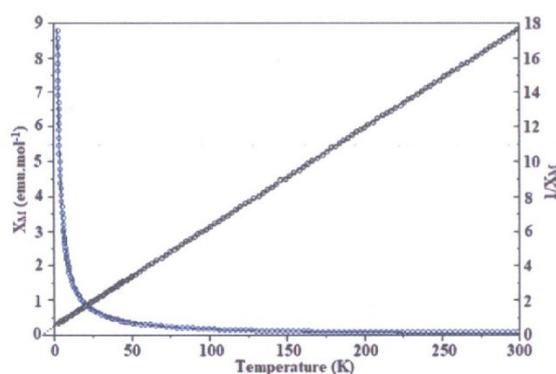


Fig. 4. EPR spectrum for 1.

Fig. 5. Temperature dependences of X_M and X_M^{-1} for 1.

An attempt was made to obtain the expected compound by using the reagent $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ instead of FeCl_3 , but no appropriate crystals for X-ray diffraction were formed. Elemental analyses

of 1 are consistent with the single-crystal X-ray results. Salt 1 is air-sensitive.

The IR spectrum is illustrated in Fig. S1. It shows broad absorption bands around 3345 cm^{-1} and 3192 cm^{-1} assigned to $\nu(\text{N-H})$ and $\nu(\text{O-H})$, respectively. The bands centered at 1689 cm^{-1} and 1635 cm^{-1} are due to $\nu(\text{C=O})$ and $\nu(\text{C=N})$ vibrations [36]. The band centered at 1384 cm^{-1} is attributed to $\nu(\text{C-O})$ vibration and the band observed at 1256 cm^{-1} is assigned to $\nu\text{C-N}$ vibration [36]. The band centered at 793 cm^{-1} is ascribed to $\nu\text{C-C}$ vibration. The bands observed at 531 cm^{-1} and 492 cm^{-1} are due to Fe-O and Fe-Cl vibrations [37], respectively.

3.2. Structure description of 1

A single-crystal X-ray structural analysis shows that 1 belongs to the orthorhombic system with the space group $Pbcn$ and $Z = 8$ (Table 1). The asymmetric unit highlighted in Fig. 1 contains an aquachloridobis(oxalato)ferrate(III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ complex anion and two CH_6N_3^+ guanidinium cations compensating the charge on the anion. The Fe^{III} center in the complex anion exhibits a distorted FeO_5Cl octahedral coordination sphere with four O atoms from two chelating oxalate dianions [Fe1-O1, 2.0394(12) Å, Fe1-O2, 2.0095(12) Å, Fe1-O5, 1.9961(12) Å, Fe1-O6, 2.0582(12) Å], an O atom from a water molecule [Fe1-O1W, 2.0086(13) Å] and a chloride atom [Fe1-Cl1, 2.3045(6) Å]. The Fe1-O_{oxalate} and Fe1-O_{water} bond distances are shorter than the Fe1-Cl1 bond (Table 2). These Fe-O bond distances are similar to the values reported for salts containing the $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex anion [22,25,38]. The bond distances and angles in the CH_6N_3^+ guanidinium cation show no significant difference from those obtained in reported salts with the same organic entity [26,39–41].

A projection of the structure of 1 along the crystallographic a -axis reveals pillars of the $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ complex anions and guanidinium CH_6N_3^+ cations (Fig. 2), the shortest intermetallic Fe...Fe distance being 6.7752(13) Å. These ionic entities are connected via intermolecular O-H...O [2.6302(18) to 2.7402(18) Å], N-H...O [2.883(2) to 3.233(3) Å] and N-H...Cl [3.3855(18) Å] hydrogen bonding interactions (Table 3) into a three-dimensional network.

It's worth mentioning that preliminary observations in our lab suggest that small inorganic charged species like hydronium cations (H_3O^+) could successfully replace organic cations in this family of OIHs. Such systems with protons compensating the negative charge of the host lattice grid might undoubtedly be useful for monitoring protonic charge transport processes in the solid-state [42–44].

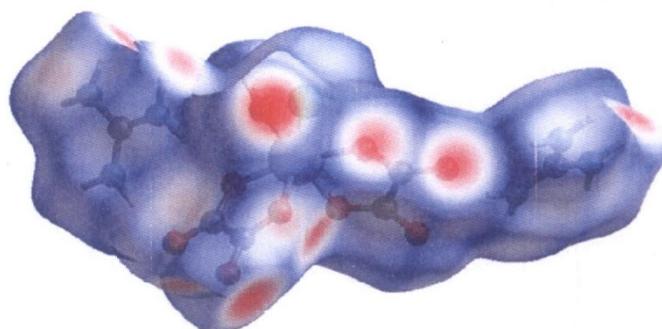
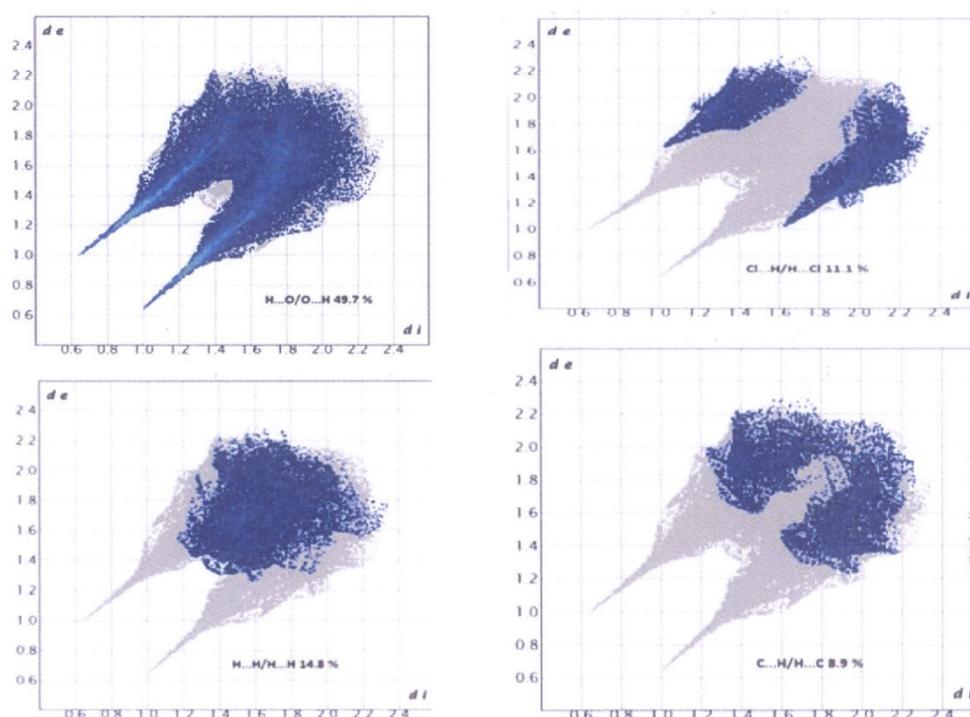
Fig. 6. Molecular Hirshfeld d_{norm} surface for 1.

Fig. 7. Fingerprint plot and percentage contributions for major intermolecular contacts (a) H...O/O...H (b) Cl...H/H...Cl (c) H...H/H...H (d) C...H/H...C for 1.

3.3. Powder XRD and thermal behavior of 1

The phase purity of the bulk sample was investigated via the PXRD measurements. As shown in Fig. S2, the PXRD pattern of the as-synthesized sample is consistent with the simulated pattern from the single-crystal data, suggesting the pure phase of 1. The results of the thermal analyses (thermogravimetric analysis, TGA and differential scanning calorimetry, DSC) of a powder sample of 1 are depicted in Fig. 3. It can be seen from the TGA curve that there is no dehydration endothermic peak in the range of 40–150°C, and this confirms the absence of solvent water in 1. An initial weight loss of 20.3% associated with an endothermic effect is observed around 183°C, which is attributed to the decomposition of the guanidinium cations (CH_6N_3^+) (calcd.

20.7%) resulting in the release of CH_2N_2 and formation of the intermediate $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ [45,46]. Upon heating in the range of 200–490°C, the intermediate undergoes two consecutive weight losses associated with exothermic effects, leading to the complete decomposition of compound 1, the final residue being Fe_2O_3 [47,48].

3.4. Magnetic properties

The EPR spectrum of 1 (Fig. 4) measured at room temperature displays an anisotropy of g parameters along two principal axes ($g_x = 5.38$ and $g_y = 2.02$). This spectrum is typically characteristic of Fe(III) complexes in an octahedral environment [48,49].

The DC magnetic susceptibilities of **1** were measured from 300 to 2 K in a magnetic field of 0.1 T. The magnetic susceptibility X_M and the inverse susceptibility X_M^{-1} are shown in Fig. 5.

The temperature dependence of X_M^{-1} above 25 K results in a straight line and obeys the Curie-Weiss law $X_M^{-1} = (T-\theta)/C$ with the Curie-Weiss constants $C = 4.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\theta = -9.56 \text{ K}$. The small and a negative value of θ indicates weak antiferromagnetic interactions between the localized Fe moments in **1** or could be due to zero field iron(III) ion splitting [47,48,50,51].

3.5. Hirshfeld surface analyses

Fig. 6 shows the Hirshfeld surface mapped over d_{norm} to determine various close intermolecular interactions. However, the value of d_{norm} (positive or negative) determines the extent of intermolecular contacts if the intermolecular interactions are shorter or longer than r_{vdW} (van der Waals (vdW) radii). The d_{norm} surface mapped a range from -0.7430 to 1.8079 for **1**. The red spots correspond to contacts that are closer with a negative d_{norm} , the blue spots to contacts that are longer with a positive d_{norm} , and the white spots to contacts that are separated by the vdW distance exactly with a d_{norm} of zero. Strong HO/H...O hydrogen bond interactions appear as bright-red patches in **1** mapping d_{norm} . The existence of these spots suggests the presence of intermolecular H...O/H...O interactions with distances less than the van der Waals radius of 2.95 Å in proximity to the corresponding donor and acceptor atoms [52].

Fig. 7 gives a two-dimensional (2D) fingerprint plot (FP) of the intermolecular interactions mapped over the surface of **1** along with the relative contribution (in %) of each interaction. As seen from the 2-D fingerprint plots, the main contributor to the Hirshfeld surface is represented by the sharp spikes demonstrating O...H interactions and contributing 49.7% to the Hirshfeld surface. Spikes in literature are used to describe strongly hydrogen-bonded interactions [53]. H...H interaction which constitutes 14.9% of the crystal packing, is the second most significant interaction of the molecule. A feature of the FP plot of the C-H contacts is the appearance of "wings" caused by weak interactions between H...C/C...H... π . The amounts of various weak interactions present in the complex are H...N/N...H (4.8%), C...C/C...C (0.3 %), C...Cl/Cl...C (1.5 %), O...O/O...O (1.5 %), N...N/N...N (0.6%), Cl...O/O...Cl (0.8 %), N...O/O...N (1.2 %). Therefore, our research sheds light on the significance of these connections in crystal packing.

4. Conclusion

The title hybrid salt $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (**1**) was investigated and it showed the hexacoordination of Fe(III) atom with four O atoms of two chelating oxalato(2-) ligands, one chlorido ligand, and an aqua ligand. The structural feature of focal interest in the structure of **1** is the formation of pillars of the $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2-}$ complex anions and guanidinium CH_6N_3^+ cations. XRD results indicate the formation of a single phase of **1**. Thermal studies confirmed the absence of crystal water in **1**. The EPR spectrum is in line with the Fe(III) oxidation state in an octahedral environment. Temperature-dependent susceptibility measurements revealed the presence of weak antiferromagnetic interactions between Fe(III) ions. Investigation of intermolecular interactions and crystal packing via Hirshfeld surface analysis reveals that O...H/H...O and H...H contacts intermolecular interactions are the most abundant in the crystal structure. We believe this research will lead us to construct similar members of this new family of OIHSs using other iminium cations. Preliminary results in our laboratory suggest that tiny inorganic charged species such as hydronium cations (H_3O^+) could successfully replace organic cations in this family of OIHSs. The present finding is just a tip of

the iceberg of OIHSs involving the bis(oxalato)metalate(III) building units.

Credit author statement

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.

Funding source declaration

No funding is to declare.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 2149897 contains the supplementary crystallographic data for **1**. These data can be obtained free of charge from Data Center via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

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

Chevreur Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, Région Hauts de France and FEDER are acknowledged for supporting and funding partially this work. The authors also acknowledge the financial support through Researchers Supporting Project number (RSP-2021/147), King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

Supplementary materials

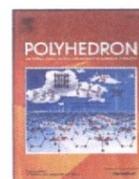
Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.133145.

References

- [1] X.M. Zhang, M.L. Tong, X.M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1029.
- [2] I. Matulková, J. Cihelka, M. Pojarová, K. Fejfarová, M. Dušek, P. Vaněk, J. Kroupa, R. Krupková, J. Fábry, I. Němec, *CrystEngComm* 14 (2012) 4625.
- [3] Y. Sun, Y. Zong, H. Ma, A. Zhang, K. Liu, D. Wang, W. Wang, L. Wang, *J. Solid State Chem.* 237 (2016) 225.
- [4] F.R. Gamble, F.J. DiSalvo, R.A. Klemm, T.H. Geballe, *Science* 168 (1970) 568.
- [5] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4843.
- [6] B. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, S. Gao, Y. Guo, F. Liu, D. Zhu, *CrystEngComm* 15 (2013) 3529.
- [7] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 423 (2003) 705.
- [8] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5419.
- [9] A.H. Pedersen, M. Julve, J.M. Lillo, J. Cano, E.K. Brechin, *Dalton Trans* 46 (2017) 16025.
- [10] O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 24 (1985) 834.
- [11] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, F.M. Romero, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 473.
- [12] B. Zhang, Y. Zhang, D. Zhu, *Dalton Trans.* 41 (2012) 8509.
- [13] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Field, C.A. Chess, A.M. Guloy, *Science* 267 (1995) 1473.
- [14] W. Rekić, H. Naili, T. Mhiri, T. Bataille, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2709.
- [15] E. Pardo, C. Train, H. Liu, L.M. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, M. Verdaguier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 8356.
- [16] L. Martin, P. Day, W. Clegg, R.W. Harrington, P.N. Horton, A. Bingham, M.B. Hursthouse, P. McMillan, S. Firth, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3324.
- [17] G. Marinescu, M. Andruh, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 161.
- [18] H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6974.
- [19] S. Decurtins, M. Gross, H.W. Schmalle, S. Ferlay, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2443.
- [20] M.M. Bèlombé, J. Nenwa, F. Emmerling, Z. Kristallogr. N. Cryst. Struct. 224 (2009) 239.

- [21] J. Nenwa, M.M. Bélombé, J. Ngoune, B.P.T. Fokwa, *Acta Crystallogr.* E66 (2010) m1410.
- [22] J. Nenwa, O. Befolo, B. Gouet, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Acta Crystallogr.* E68 (2012) m1434.
- [23] J. Nenwa, B. Gouet, M. Signé, M.M. Bélombé, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Acta Crystallogr.* E68 (2012) m1325.
- [24] B. Gouet, M. Signé, J. Nenwa, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Acta Crystallogr.* E69 (2013) m567.
- [25] E.D. Djomo, F. Capet, J. Nenwa, M.M. Bélombé, M. Foulon, *Acta Crystallogr.* E71 (2015) 934.
- [26] I.N. Kamga, A.N. Nana, B.N. Ndosiri, F. Capet, M. Foulon, J. Nenwa, *Z. Naturforsch.* 76b (2021) 211.
- [27] J. Nenwa, P.L. Djonwouo, E.N. Nfor, M.M. Bélombé, E. Jeanneau, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Z. Naturforsch.* 69b (2014) 321.
- [28] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J.V. DeStreek, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453.
- [29] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A71 (2015) 3.
- [30] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C71 (2015) 3.
- [31] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339.
- [32] S.P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 920.
- [33] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Crystallogr.* B60 (2004) 627.
- [34] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* 11 (2009) 19.
- [35] M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer* 17 (2017) 5.
- [36] S. Decurtins, H.W. Schmalte, H.R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Güttlich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* 216 (1994) 65.
- [37] A. Roy, K. Nag, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 1501.
- [38] I. Chérif, J. Abdelhak, M.F. Zid, A. Driss, *Acta Crystallogr.* E68 (2012) m824.
- [39] L. Golic, N. Bulc, *Acta Crystallogr.* C44 (1988) 2065.
- [40] D.M. Boghaei, M.M. Najafpour, *Anal. Sci.* 23 (2007) x123.
- [41] J. Nenwa, E.D. Djomo, E.N. Nfor, P.L. Djonwouo, M. Mbarki, B.P.T. Fokwa, *Polyhedron* 99 (2015) 26.
- [42] M.M. Bélombé, J. Nenwa, Y.A. Mbiangué, B. Gouet, F. Majoumo-Mbé, E. Hey-Hawkins, P. Lönnecke, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1.
- [43] G. Xu, K. Otsubo, T. Yamada, S. Sakaida, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 7438.
- [44] S.S. Nagarkar, S.M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot, S.K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 2638.
- [45] Y. Thomas, B. Taravel, F. Fromage, P. Delorme, *Mater. Chem.* 5 (1980) 117.
- [46] Y.P. Carignax, D.R. Satrian, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 285.
- [47] N.C.F. Nguemdzi, F. Capet, J. Ngouné, B. Gouet, M. Foulon, J. Nenwa, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 1484.
- [48] C.M.N. Choubeu, B.N. Ndosiri, H. Vezin, C. Minaud, J.B. Orton, S.J. Coles, J. Nenwa, *Polyhedron* 193 (2021) 114885.
- [49] J.T. Weisser, M.J. Nigles, M.J. Sever, J.J. Wilker, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7736.
- [50] G. Delgado, A.J. Mora, V. Sagredo, *Phys. B* 320 (2002) 410.
- [51] M. Narsimhulu, A. Saritha, B. Raju, K.A. Hussain, *IJRSET* 4 (2015) 7548.
- [52] B.S. Yüksel, *J. Mol. Struct.* 1229 (2021) 129617.
- [53] H.A. Lamy, J. Jacques, B. Olivier, H.A. Nora, A.E. Ali, *Sci. Rep.* 9 (2019) 19745.

PUBLICATION N° 2



An oxalato-bridged dimetallic heptanuclear $[K_5^I Fe_2^{III}]$ complex anion with guanidinium as counter cation: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and magnetism

Colince Nde^a, Adam Bouraima^b, Bridget N. Ndosiri^a, Idelle N. Kamga^a, Ledoux S. Pouamo^a, Frédéric Capet^c, Michel Foulon^d, Justin Nenwa^{a,*}

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

^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université des Sciences et Techniques de Masuku, BP 901 Franceville, Gabon

^c CNRS, Univ. Lille, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

^d Département de Physique, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq 59650, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Hybrid salt
Heterometallic complex
Oxalato(2-) ligand
Magnetic properties
Hirshfeld surface analysis

ABSTRACT

An oxalato-bridged heterometallic heptanuclear $[K_5^I Fe_2^{III}]$ hybrid salt, $(CH_6N_3^+)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**1**) ($CH_6N_3^+$ = guanidinium cation) has been synthesized and characterized by elemental and thermal analyses, IR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, EPR and SQUID magnetometry. The asymmetric unit in **1** is composed of a dimetallic heptanuclear $[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]^-$ anionic complex and a guanidinium $CH_6N_3^+$ cation insuring the charge compensation. Each Fe^{3+} center in the anionic complex is six-coordinate in a distorted octahedron defined by three chelating oxalato(2-) ligands. In contrast, the coordination numbers for K^+ centers range from 7 to 9. The structural feature of focal interest in **1** is formation of an extended anionic network encapsulating guanidinium cations. This structure can be considered a sheet-MOF, where metal ions and oxalates (linkers) form infinite 2D units. The 3-D supramolecular architecture is stabilized by O—H...O and N—H...O hydrogen bonds linking polymeric oxalato-bridged anionic assemblies and organic cations. The thermal studies confirmed the anhydrous character of salt **1** and showed a three-step decomposition to yield a mixture of Fe_2O_3 and K_2O as final residue. EPR spectrum of **1** is in accordance with the oxidation state + 3 of the iron center in an octahedral environment. Temperature-dependence susceptibility measurements investigated in the temperature range 2–300 K revealed weak antiferromagnetic coupling at low temperatures in salt **1**. The distributions of different types of intermolecular interactions in the crystal structure were quantified by Hirshfeld surface analysis and their associated fingerprint plots.

1. Introduction

Organic-inorganic hybrid salts (OIHSs) represent a new class of crystalline materials formed by the self-assembly of both the flexible organic cations and inorganic counterparts. Currently, this class of materials combining multiple properties and functionalities has aroused great interest not only because of their versatile structural architectures [1,2] but also due to their wide applications in various fields including catalysis [3], molecular electronics and spintronics [4], metallic conduction [5], nonlinear optics [6,7] and magnetism [8–10]. Moreover, these materials are inclined to undergo phase transition under external temperature stimuli, making them potential candidates for synthesizing

dielectric switchable devices [11]. Among the OIHSs, oxalato-bridged complexes have been intensively studied over the last few decades. The sustained interest in these compounds could be ascribed to their rich structural diversity [12–14] and topology [15] along with special relevance in molecular magnetism [16–18]. Another aspect of paramount interest of oxalate compounds is CO_2 capture and storage, especially when porous materials are concerned [19].

As one of the simplest ligands, the oxalate dianion $C_2O_4^{2-}$ has attracted the attention of many research groups, owing to its ability to strongly bind metals in diverse connection modes such as monodentate or bidentate, forming various structures with zero-, one-, two-, or three-dimensional frameworks [20]. Furthermore, the remarkable ability of

* Corresponding author.

E-mail address: jnenwa@yahoo.fr (J. Nenwa).

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116459>

Received 27 February 2023; Accepted 14 May 2023

Available online 22 May 2023

0277-5387/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

the oxalate ligand to mediate efficient magnetic coupling between adjacent magnetic centers has allowed the construction of many functional materials [21].

Compared to the very large number of homometallic oxalato-metalate(III) hybrid salts [22–27], the heterometallic oxalato-bridged complexes have been much less explored [28,29]. Taking this into account, our research group has been involved in the development of heteropolynuclear anionic complexes involving pyridinium derivatives as counter cations [30], the ultimate goal being to gain some insight into the structural features and magnetic trends associated with this family of compounds. In continuation of this research work, we herein report the synthesis and characterization of a novel oxalato-bridged heterometallic heptanuclear $[K_3Fe_2^{III}]$ hybrid salt, $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**1**) ($CH_6N_3^+$ = guanidinium cation). The thermal behavior, EPR, magnetic properties and Hirshfeld surface analysis have also been investigated.

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

All reagents for the synthesis were purchased from commercial sources and used as received. Elemental analysis for C, H and N was performed with a Perkin-Elmer 2400 analyzer. The infrared spectrum was recorded on a Perkin-Elmer 2000 spectrometer from KBr pellets in the range 4000–400 cm^{-1} . The powder diffraction pattern was obtained using a rotating anode SMARTLAB XE diffractometer from Rigaku company. The experiment was realized in reflection mode (Bragg-Brentano geometry), using CuK α radiation. The powder sample was obtained by hand single-crystals grinding and deposited in a low background Si sample holder. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out on a LINSEIS STA PT-1000 thermoanalyzer instrument. The powdered sample (ca. 20 mg) was heated in air from 25 to 700 °C at a scan rate of 10 °C min^{-1} . Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were performed with a Bruker ELEXYS E500 spectrometer operating at 9 GHz. The samples, each containing around 30 mg of loose powder, were placed into 4 mm diameter quartz tubes. The measurements were performed at room temperature with a microwave power of 0.3 mW and an amplitude modulation of 3G. Variable temperature magnetic susceptibilities were measured with a Quantum Design MPMS-5XL SQUID magnetometer. Measurements were done at 0.1 T down to 2 K on polycrystalline samples. Diamagnetic corrections were made with Pascal's constants for all the constituent atoms [31].

2.2. Synthesis of $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**1**)

The precursor salt $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ was prepared by the direct combination of $FeCl_3$ and $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ solutions, as recently described in the literature [32]. A freshly prepared $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ salt (1.97 g, 4 mmol) was added in small portions to a stirred solution (50 mL) containing oxalic acid $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (0.13 g, 1 mmol) and guanidinium carbonate $(CH_6N_3)_2CO_3$ (0.18 g, 1 mmol). After 1 h of stirring at 60 °C, the mixture was cooled to room temperature and filtered. The green filtrate was allowed to evaporate in a hood at room temperature. Two weeks later, green prismatic crystals suitable for X-ray diffraction analysis were isolated. Yield: 1.58 g (82% based on $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$). Anal. Calcd. for $C_{13}H_{14}Fe_2K_5N_3O_{28}$ (**1**) (%): C, 16.13; H, 1.45; N, 4.34. Found (%): C, 16.10; H, 1.47; N, 4.33. IR data (cm^{-1}): 3374 (w), 3140 (w), 2950 (w), 1712 (s), 1376 (s), 1260 (s), 887 (s), 786 (s), 503 (s), 410 (s) (Fig. S1).

2.3. Single-crystal structural determination

A suitable single crystal of the title compound was selected under an optical microscope and mounted onto a MiTeGen loop. Diffraction data were collected at 296 K on a Bruker DUO diffractometer equipped with a

Mo Incoatec Microfocus Source I μ S ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structure was solved with the SHELXT program [33] using intrinsic phasing solution method. The model was refined with SHELXL-2019/1 [33] using least squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and all H atoms linked to N and O were either positioned geometrically or located from the electronic density difference map and refined isotropically. OLEX2 [34] and publCIF [35] programs were used for the processed crystallographic data and artwork representations. Crystal data and structure refinement details are summarized in Table 1, and selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

2.4. Hirshfeld surface calculations

In order to gain qualitative and quantitative understandings of diverse inter-molecular interactions in salt **1**, Hirshfeld surface (HS) and their associated fingerprint plots (FP) were calculated. The Hirshfeld surface (HS) analysis is a powerful tool for visualizing interactions in molecular crystals. It's a novel means of partitioning space in molecular crystals into smooth non-overlapping molecular entities. It covers the molecule and determines the volume of space in which the electron density of the pro-molecule exceeds the density of all of the neighboring molecules [36]. HS fingerprint plots or "fingerprints" for short are convenient means of summarizing the intermolecular contacts present in crystals via a two-dimensional plot, with the decomposition of this fingerprint plot into features in order to identify particular interactions [37–39]. Based on the single-crystal structure data, the Crystal Explorer 21 program [40] was used to create the Hirshfeld surface (HS) and 2D fingerprint plots. The normalized contact distance (d_{norm}) enables the identification of the regions of particular importance to the intermolecular interactions. The 2D-fingerprint plot provides decomposition of Hirshfeld surfaces into relative contribution of different intermolecular interactions present in the crystal structures [41]. A color scale of red (shorter than Van der Waals separation)-white (equal to Van der Waals separation)-blue (longer than Van der Waals separation) is used to visualize the intermolecular contacts in the d_{norm} plot.

Table 1
Crystal data and structure refinement details for **1**.

Compound 1	
Empirical formula	$C_{13}H_{14}Fe_2K_5N_3O_{28}$
Formula weight	967.47
Temperature (K)	296
Wavelength (\AA)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell parameters	
<i>a</i> (\AA)	15.6569 (7)
<i>b</i> (\AA)	19.9052 (9)
<i>c</i> (\AA)	10.5645 (5)
α, γ ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	109.281 (2)
<i>V</i> (\AA^3)	3107.8 (2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} ($g\ cm^{-3}$)	2.068
μ (mm^{-1})	1.72
<i>F</i> (000)	1936.0
Crystal size (mm)	0.18 × 0.14 × 0.1
θ Range for data collection ($^\circ$)	1–25.7
Index ranges	−19 < <i>h</i> < 19, −24 < <i>k</i> < 24, −12 < <i>l</i> < 12
Total reflections	64,885
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	5880 (0.070)
Refinement method	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	5880/1/476
Goodness-of-fit ^a (GoF) on <i>F</i> ²	1.080
<i>R</i> factor [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> = 0.039, w <i>R</i> = 0.103
<i>R</i> factor (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.052, w <i>R</i> = 0.110
Max. and min. residual electron density ($e/\text{\AA}^{-3}$)	0.65/−0.74

Table 2

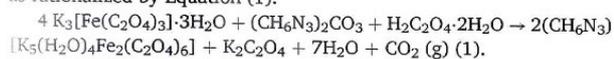
Selected bond lengths (Å) and angles (°) within the coordination spheres around the metal centers in 1.

Fe1—O3	2.053 (2)	Fe2—O18	2.024 (2)
Fe1—O5	1.996 (2)	Fe2—O20	1.986 (2)
Fe1—O7	1.984 (2)	Fe2—O22	2.020 (2)
Fe1—O9	2.020 (2)	Fe2—O24	1.999 (2)
Fe1—O11	2.022 (2)	Fe2—O26	1.997 (2)
Fe1—O13	2.006 (2)	Fe2—O28	2.041 (2)
O5—Fe1—O3	79.09 (9)	O18—Fe2—O28	106.04 (10)
O5—Fe1—O9	90.92 (10)	O20—Fe2—O18	80.82 (9)
O5—Fe1—O11	100.02 (11)	O20—Fe2—O22	104.53 (10)
O5—Fe1—O13	89.51 (10)	O20—Fe2—O24	91.62 (10)
O9—Fe1—O3	106.54 (10)	O20—Fe2—O26	161.57 (10)
O9—Fe1—O11	161.91 (10)	O20—Fe2—O28	88.59 (10)
O13—Fe1—O3	162.77 (10)	O24—Fe2—O18	163.62 (10)

3. Results and discussion

3.1. Synthetic aspect

In order to obtain salt $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (**1**) (CH_6N_3^+ = guanidinium cation) with the expected heptanuclear $[\text{K}_5\text{Fe}_2^{\text{III}}]$ entity, an efficient method based on the ion-exchange strategy was carried out by reacting $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with guanidinium carbonate $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3$ and oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a 4:1:1 M ratio in water, as rationalized by Equation (1).



It is worth noting that an aqueous solution of oxalic acid (pH \approx 3–4) was used in order to avoid destruction of the anionic building block $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. If a strong acid like $(\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-)$ (pH \leq 2) is used, the reaction is bound to fail, leading to a diversity of unexpected structures [42]. Results of elemental analysis (CHN) nicely match the chemical composition of **1**.

3.2. Structural description of 1

X-ray diffraction analysis of $(\text{CH}_6\text{N}_3)[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ (**1**) shows that it crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$. As depicted in Fig. 1, the asymmetric unit contains one dimetallic heptanuclear $[\text{K}_5\text{Fe}_2^{\text{III}}]$ complex anion $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$ and one guanidinium CH_6N_3^+ cation insuring the charge compensation. Relevant crystallographic parameters, selected bond lengths and angles are given in Table 2. In the anionic complex $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$, there are two crystallographically independent iron(III) ions, each with distorted

octahedral geometry comprising six O atoms from three chelating oxalato(2-) ligands. The Fe–O distances range from 1.984(2) to 2.053(2) Å and the O–Fe–O angles from 79.09(9) to 164.29(11)°. These geometric parameters are comparable with values found in the dimetallic heptanuclear $[\text{Ba}_5\text{Fe}_2^{\text{III}}]$ complex [30]. In the asymmetric unit, K1 is 9-coordinate, K2, K3 and K4 8-coordinate whereas K5 is 7-coordinate (Fig. S2). The K–O distances are in the range 2.632(3)–3.414(3) Å, matching with other reported values in M(III) oxalate based compounds [43–46]. Geometric parameters in the guanidinium CH_6N_3^+ cation show no significant difference from those of other guanidinium salts [47–51].

A crystal packing of **1** is depicted in Fig. 2. It highlights a 3-D network of $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$ complexes encapsulating guanidinium cations. Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) in **1** are listed in Table 3. The bulk structure of **1** is consolidated by a 3-D network of intermolecular O—H...O [2.802(5) to 3.035(5) Å] and N—H...O [2.824(5) to 3.056(4) Å] hydrogen bonds (Fig. 3) linking aqua molecules and terminal O atoms of oxalato(2-) ligands and, guanidinium cations and terminal O atoms of oxalato(2-) ligands, respectively.

Following the authoritative article on the topological classification of metal–organic frameworks (MOFs) made from multi-metal-ion units

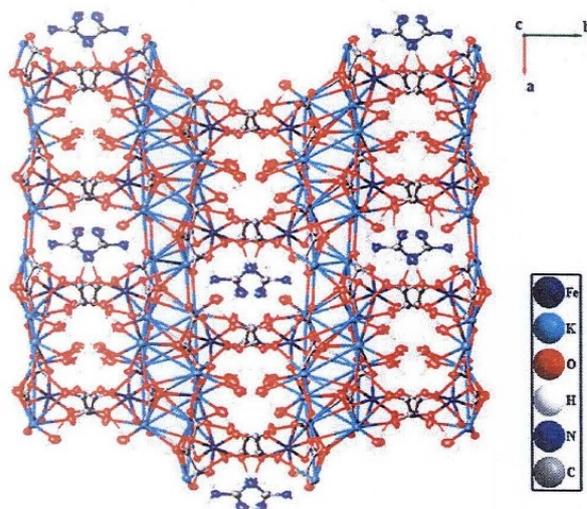


Fig. 2. Packing diagram of **1** highlighting a 3-D network of $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^-$ complexes encapsulating guanidinium cations.

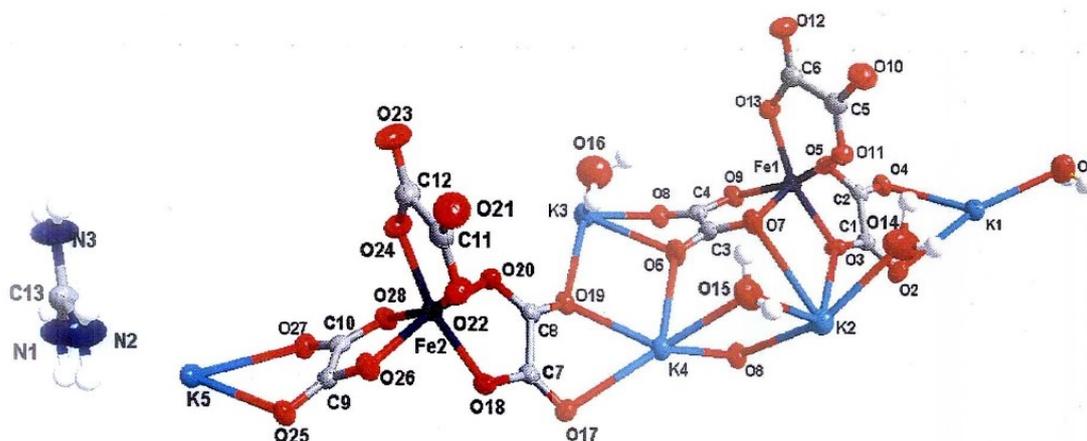


Fig. 1. Asymmetric unit of **1** with atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

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

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1A...O13 ⁱⁱⁱ	0.85	1.99	2.816	165
O14—H14A...O11	1.02	2.18	2.802	117
O14—H14B...O16 ⁱⁱⁱ	0.85	2.04	2.824	153
O16—H16A...O23 ^{iv}	0.85	2.03	2.859	164
N1—H1C...O1 ^x	0.86	1.99	2.824	162
N1—H1D...O5 ^{viii}	0.86	2.41	3.054	132
N1—H1D...O12 ^{xi}	0.86	2.41	3.023	128
N2—H2A...O18 ⁱ	0.86	2.24	3.056	159
N2—H2B...O5 ^{viii}	0.86	2.14	2.841	139
N3—H3A...O26 ^{vii}	0.86	2.09	2.919	161
N3—H3B...O22 ^j	0.86	1.99	2.843	172
O15—H15A...O16 ^{iv}	0.91	2.41	3.035	126
O15—H15B...O24 ⁱⁱⁱ	0.90	1.92	2.798	162

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms (D, donor; A, acceptor):

(i) $x, y, z + 1$; (iii) $x, y, z - 1$; (iv) $x, -y + 3/2, z - 1/2$; (vii) $x, -y + 3/2, z + 1/2$; (viii) $x + 1, y, z + 2$; (x) $x + 1, -y + 3/2, z + 5/2$; (xi) $x + 1, -y + 3/2, z + 3/2$.

[52], this polymeric structure can be considered a sheet-MOF, where metal ions and oxalates (linkers) form infinite 2D units. These MOFs have been suggested as more stable [52].

3.3. Powder XRD and thermal behavior of 1

To check the phase purity of salt 1, powder X-ray diffraction (PXRD) was carried out at room temperature. The PXRD pattern of the bulk sample (Fig. S3) matches well with the simulated pattern from the single-crystal data, confirming the phase purity of the target compound. The thermal stability and the decomposition process of 1 were investigated via TGA (thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry) in a static air atmosphere in the temperature range 25–700 °C, as shown in Fig. 4. The first weight loss of 4.3% (calcd. 5.6%) occurring in the temperature range 130–150 °C, is an endothermic process and is due to the elimination of water molecules. The second large weight loss of 60.6% (calcd. 59.3%) occurring in the temperature range 245–625 °C, is an exothermic process and is attributed to the decomposition of the framework, the final residual product

being Fe₂O₃ [53].

3.4. Magnetic properties of 1

The EPR spectra of powdered samples (16.3 mg, blue curve and 48.6 mg, red curve) of 1 measured at room temperature are practically similar (Fig. 5). In both cases, the anisotropy of g parameters is present along two principal axes ($g_x = 5.38$ and $g_y = 2.00$). These spectra are in line with Fe(III) complexes in an octahedral environment [30,51,54].

The temperature dependent magnetic susceptibility (χ) and inverse magnetic susceptibility (χ^{-1}) of compound 1 under zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions over 1000 Oe are depicted in Fig. 6. The match between ZFC and FC indicates that there is no magnetic anisotropy in 1. The magnetic susceptibility χ increases gradually with decreasing temperature and increases quickly below 25 K. The temperature dependence of the inverse susceptibility χ^{-1} gives a straight line above 25 K and obeys the Curie-Weiss law $X_M^{-1} = (T - \theta)/C$ with the Curie-Weiss constants $C = 4.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\theta = -9.3 \text{ K}$. The small and a negative value of θ suggests that at low temperatures, compound 1 exhibits a weak antiferromagnetic behavior [23,51,55].

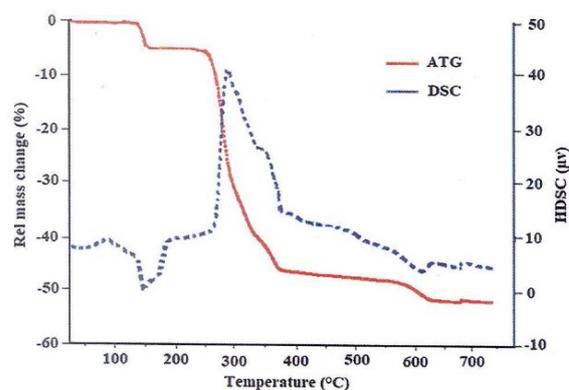


Fig. 4. TGA (red) and DSC (blue) diagrams for 1.

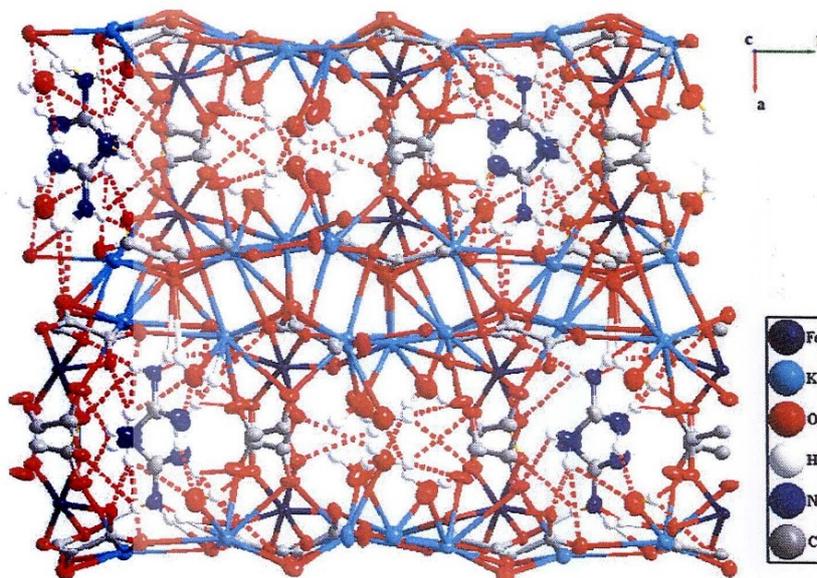


Fig. 3. Hydrogen bonding interactions (dashed lines) in 1.

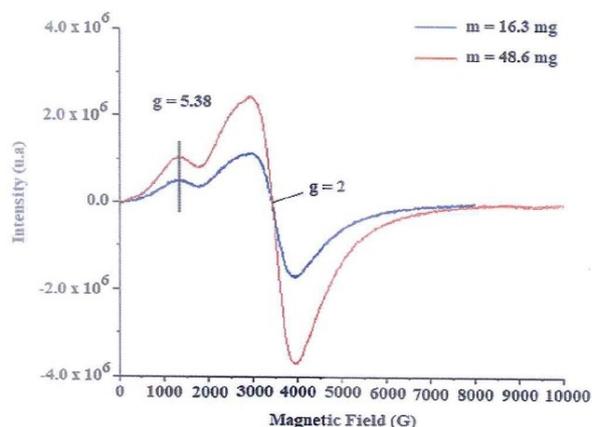
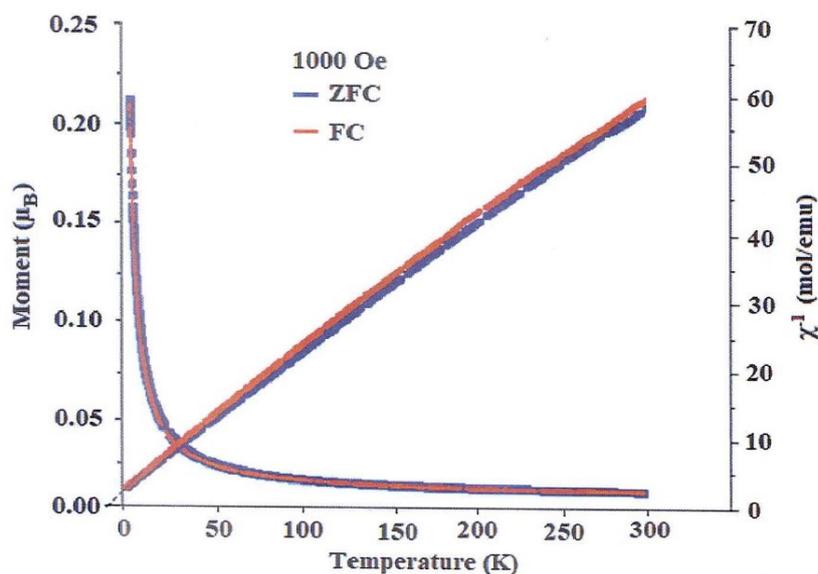


Fig. 5. EPR spectrum of compound 1.

3.5. Hirshfeld surface analysis and 2D fingerprints

A detailed analysis of the intermolecular interactions in **1** was performed by the Hirshfeld surface (HS) analysis and the equivalent two-dimensional (2D) fingerprint plots. The surface plotted over d_{norm} is shown in Fig. 7. The d_{norm} surface was mapped on a fixed color scale ranging from -0.6261 to 1.0571 . The d_{norm} values were mapped onto the Hirshfeld surface using a red-white-blue color scheme as follows: red regions represent closer contacts and a negative d_{norm} value; white areas represent contacts around the Van der Waals separation and blue regions represent longer contacts and a positive d_{norm} value. As expected, the largest red spots correspond to the presence of strong hydrogen bonds $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ which bring the participating atoms within a distance shorter than the sum of Van der Waals radii [56].

The 2D fingerprint plots shown in Fig. 8 depict the overlay of major different contacts over the compound's HS. The sharp spikes demonstrating $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ appear to be the main contributor to Hirshfeld surface (36.4%). Spikes in literature are used to describe strongly hydrogen-bonded interactions [57]. The proportions of other significant intermolecular interactions for **1** are found to be $\text{All}\cdots\text{H}$ (25.7%), $\text{H}\cdots\text{H}$ (7.4%) and $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ (4.3%). These short-range interactions in

Fig. 6. Temperature dependence of the magnetic susceptibility (χ) and inverse magnetic susceptibility (χ^{-1}) of **1** under zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC).Fig. 7. Hirshfeld surface mapped over d_{norm} for **1**.

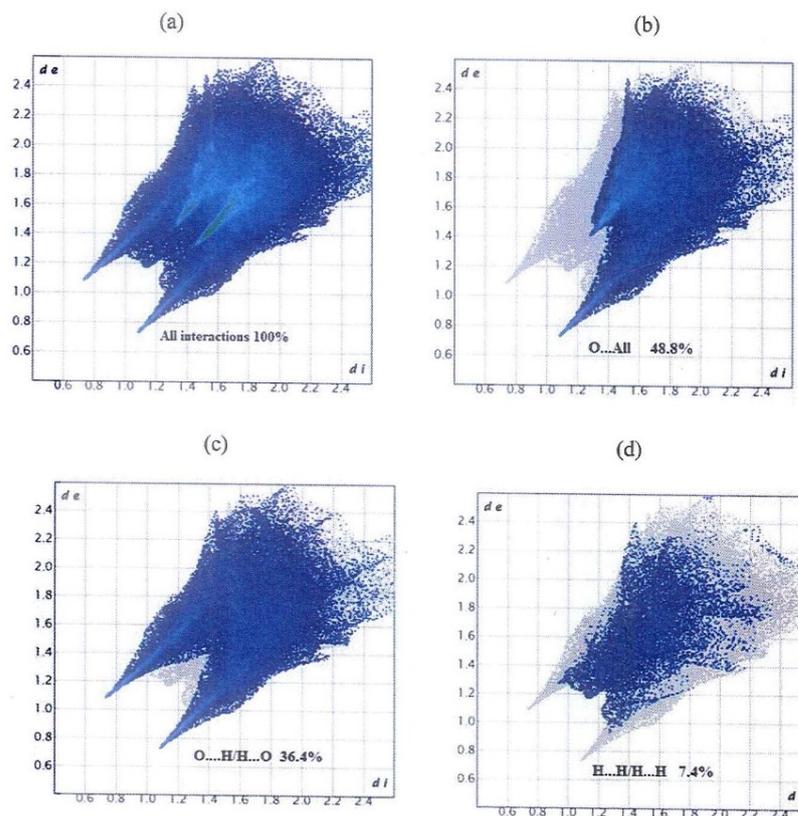


Fig. 8. Fingerprint plots and percentage contributions for major intermolecular contacts (a) All interactions, (b) O...All, (c) O...H/H...O and (d) H...H/H...H for **1**.

the structure are indispensable for the stability of crystal packing.

4. Conclusion

In summary, using an efficient method based on the ion-exchange strategy, an oxalato-bridged heterometallic heptanuclear $[K_5Fe^{III}]$ hybrid salt, $(CH_6N_3)[K_5(H_2O)_4Fe_2(C_2O_4)_6]$ (**1**) ($CH_6N_3^+$ = guanidinium cation) has been synthesized and fully characterized. The structural feature of focal interest in **1** is formation of an extended anionic framework encapsulating guanidinium cations. Quantification of the various intermolecular interactions in the crystal by Hirshfeld surface analysis and the associated fingerprint plots indicated that the dominant contacts in the crystal building are H...O/O...H contacts (36.4%). Thermal behavior investigations confirmed the anhydrous character of **1**. EPR results are in accordance with the oxidation state +3 of the iron center in an octahedral environment. Magnetic susceptibility measurements revealed the occurrence of weak antiferromagnetic interactions between Fe(III) ions at low temperatures. Overall, the present finding contributes to expand this family of oxalato-bridged heterometallic polynuclear hybrid salts, and encourages us to further develop many other members for their rich structural diversity and multifunctional behavior.

CRediT authorship contribution statement

Colince Nde: Experiments, Writing original draft. Adam Bouraima: Investigation, Formal analysis. Bridget N. Ndosiri: Experiments, Writing original draft. Idelle N. Kamga: Experiments, Writing original draft. Ledoux S. Pouamo: Experiments, Investigation. Frederic Capet: Instrumental characterization, Software, Data curation, Draft revision

and editing. Michel Foulon: Instrumental characterization, Software, Data curation, Draft revision and editing. Justin Nenwa: Conceptualization, Methodology, Supervision, Validation, Reviewing and editing.

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.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, Région Hauts de France and FEDER are acknowledged for supporting and funding partially this work.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 2234254 contains supplementary crystallographic data for **1**. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116459>.

