

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET DE
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

Produit de la réactivité d'un complexe de fer(III) avec quelques cations divalents (Ba²⁺, Sr²⁺)

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Par

KAMOENI Moïse Crépin

Matricule : 17L2379

Sous la Direction de :

NENWA Justin

Professeur



Année 2024

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES

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

UNITÉ DE RECHERCHE ET DE
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

Produit de la réactivité d'un complexe de fer(III) avec quelques cations divalents (Ba²⁺, Sr²⁺)

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Par

KAMOENI Moïse Crépin

Matricule : 17L2379

Sous la Direction de :

NENWA Justin

Professeur

Année 2024

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire à mes chers parents,

Maman YOUNI Hortense

Et

Papa NGANDJUI Marcel

REMERCIEMENTS

Les travaux rapportés dans le présent mémoire ont été réalisés au Département de Chimie Inorganique, de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, au sein de l'Équipe de Recherche de Chimie de Coordination.

Je tiens à témoigner ma modeste reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

- *Au Pr. NDI Julius NSAMI*, Chef du Département de Chimie Inorganique, pour l'intérêt qu'il accorde à la formation des étudiants ;

- *Au Pr. NENWA Justin*, pour l'opportunité qu'il m'a accordée en acceptant de m'encadrer, de guider mes premiers pas dans le monde de la recherche, pour ses conseils prodigués tant sur le plan scientifique que social, sa disponibilité et sa patience durant la réalisation de ce mémoire ;

- Aux membres du Jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail ;

- Aux enseignants du Département de Chimie Inorganique en particulier *Pr. NDIFON Peter*, *Pr. LAMINSI Samuel*, *Pr. NEBAH NDOSIRI Bridget NDOYE*, *Pr. KENNE Gustave*, *Pr. PABOUDAM Awawou* et *Pr. NYAMEN Linda Dyorisse*, pour leurs conseils pendant la réalisation de ce travail ;

- À mes aînés de laboratoire en particulier *Dr. NANA Augustin*, *Dr. KAMGA Idelle*, *Dr. NDE Colince*, *Dr. POUAMO Ledoux*, *Mme NJIKI Line*, *M. NGUIFO Ghislain*, *Mme TANDJA Marie*, *Mlle KUISSEU Michelle*, *M. LACTOUO Roky*, *M. NDIFFO Anselme*, *Mlle TCHOUGONG Ornella*, *Mlle MENGHA Claude*, *Mlle MAIMBOUDNE Delphine*, *M. DOUANLA Borice*, *Mlle DOMDJANG Christelle*, *Mlle WANDJI DONDJON Nerissa Telly*, pour leurs suggestions et conseils qui ont contribué à l'amélioration de ce travail et mes camarades de laboratoire pour leurs assistances, pour la collaboration et leurs suggestions ;

- À mon frère aîné *TCHEUMENI Etienne* et mes sœurs *DOMBEU Michèle*, *MBEUMENI Marleine*, *KENMOUE Madeleine*, *MELE Naomie* pour leur soutien moral, matériel, financier et leurs encouragements pour la réalisation de ce travail ;

- À tous mes amis en particulier, *BIDZANGA Armel*, *DODO Boris*, *NDOMO Laure*, *BEYIMPE Manuela* pour leur encouragement, leur soutien matériel et moral ;

- Enfin à tous ceux qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide et contribution à l'élaboration de ce mémoire.

SOMMAIRE

DÉDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iii
LISTE DES TABLEAUX	iv
LISTE DES FIGURES	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 Métal fer (Fe) et ses propriétés	3
1.1.1 Généralités sur le fer	3
1.1.2 Propriétés physico-chimiques	4
1.1.3 Minerais du fer	4
1.1.4 Intérêt de l'élément fer	5
1.2 Acide oxalique et ligand oxalato(2-)	6
1.2.1 Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique	6
1.2.2 Propriétés physiques de l'acide oxalique	7
1.2.3 Modes de coordination du ligand oxalato(2-)	8
1.2.4 Application des composés à base d'oxalates	9
1.3 Ligand aqua (H ₂ O).....	10
1.4 Chimie des oxalatométalates et des cations Ba ²⁺ et Sr ²⁺	10
1.5 Brique anionique diaquabis(oxalato)métalate(III), [M ^{III} (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻	10
1.5.1 Généralités.....	10
1.5.2 Quelques complexes à base de l'anion diaquabis(oxalato)métalate(III).....	11
1.6 Polymères de coordination	13
1.6.1 Historique	13
1.6.2 Définition	14

1.6.3 Polymères de coordination moléculaires ou "édifices supramoléculaires"	15
1.6.4 Polymères de coordination non-moléculaires	15
1.7 Intérêts et domaines d'application des polymères de coordination	17
1.8 Micro-organismes	17
1.9 Conclusion	18
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	19
2.1 Réactifs, solvant et matériel utilisés	19
2.1.1 Réactifs et solvant	19
2.1.2 Matériel	19
2.2 Synthèse des matériaux	20
2.2.1 Synthèse du précurseur	20
2.2.2 Synthèse du matériau 1	20
2.2.3 Synthèse du matériau 2	21
2.3 Techniques de caractérisation utilisées.....	21
2.3.1 Mesure du point de fusion.....	21
2.3.2 Conductimétrie	22
2.3.3 Spectroscopie Infrarouge	23
2.3.4 Spectroscopie UV-Visible.....	22
2.4 Évaluation de l'activité antimicrobienne	23
2.5 Conclusion	24
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	25
3.1 Identification du précurseur	25
3.1.1 Aspect physique	25
3.1.2 Test de solubilité	25
3.1.3 Point de fusion.....	25
3.1.4 Résultat conductimétrique.....	26
3.1.5 Spectre Infrarouge	27

3.1.6 Spectre Ultraviolet-Visible.....	28
3.2 Identification du matériau 1.....	29
3.2.1 Aspect physique	29
3.2.2 Test de solubilité	30
3.2.3 Point de fusion.....	30
3.2.4 Résultat conductimétrique.....	30
3.2.5 Spectre Infrarouge	31
3.2.6 Spectre Ultraviolet-Visible.....	32
3.2.7 Structure probable	33
3.2.8 Conclusion.....	34
3.3 Identification du matériau 2.....	34
3.3.1 Aspect physique	34
3.3.2 Test de solubilité	35
3.3.3 Point de fusion.....	35
3.3.4 Résultat conductimétrique.....	35
3.3.5 Spectre Infrarouge	36
3.3.6 Spectre Ultraviolet-Visible.....	37
3.3.7 Structure probable	38
3.3.8 Conclusion.....	38
3.4 Résultat de l'activité microbienne	39
3.5 Conclusion	41
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	43
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

DMSO	Diméthylsulfoxyde
Eq	Équation
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
IR	Infrarouge
SS	<i>Salmonella spp</i>
BC	<i>Bacillus cereus</i>
CA	<i>Candida albicans</i>
ufc	Unités formant des colonies
ppm	Partie par million

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Quelques caractéristiques du métal fer.....	4
Tableau II : Quelques complexes à anion diaquabis(oxalato)métalate(III) $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$	12
Tableau III : Quelques exemples de polymères de coordination non-moléculaires.	17
Tableau IV : Réactifs et solvants utilisés.....	19
Tableau V : Conductivité de la solution du matériau précurseur.....	26
Tableau VI : Relation entre la conductivité molaire et le nombre d'ions en solution aqueuse.	26
Tableau VII : Différentes fréquences de vibrations caractéristiques du spectre IR du matériau précurseur.	28
Tableau VIII : Conductivité de la solution du matériau 1.....	31
Tableau IX : Différentes fréquences de vibrations caractéristiques du spectre IR du matériau cible 1.....	32
Tableau X : Conductivité de la solution du matériau 2.	35
Tableau XI : Différentes fréquences de vibrations caractéristiques du spectre IR du matériau 2.	36
Tableau XII : Diamètres des zones d'inhibition des composés testés.....	40

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Éclatement des orbitales de l'ion Fe^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique fort, bas spin (a) et dans un champ ligandaire octaédrique faible, haut spin (b).....	3
Figure 2 : Configuration <i>cis</i> - et <i>trans</i> - de la molécule d'acide oxalique.....	6
Figure 3 : Répartition des espèces ioniques prédominantes de l'acide oxalique en fonction du pH à 25 °C.	7
Figure 4 : Structure schématique du dianion oxalate(2-).	8
Figure 5 : Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-).....	9
Figure 6 : Représentation des isomères de l'anion diaquabisoxalotoferrate(III).	11
Figure 7 : Géométrie spaciale (a) et l'empilement moléculaire tridimensionnel (b) dans la molécule de $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12
Figure 8 : Formule semi-développée (a) et structure spatiale (b) du complexe $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	13
Figure 9 : Synthons et tectons dans un polymère de coordination.....	14
Figure 10 : Exemple de polymère de coordination moléculaire.....	15
Figure 11 : Projection de la structure de $[\text{K}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3]@[\text{Ag}_{2.5}\text{Cr}(\text{OX})_3]$ mettant en exergue un nanocanal renfermant des cations K^+ , Cs^+ , Ag^+ et des molécules d'eau.....	16
Figure 12 : Aspect physique du matériau précurseur.....	25
Figure 13 : Spectre IR du matériau précurseur.	27
Figure 14 : Spectre UV-Visible du matériau précurseur.....	29
Figure 15 : Aspect physique du matériau 1.....	30
Figure 16 : Spectre IR du matériau cible 1.....	31
Figure 17 : Spectre UV-Visible du matériau 1.....	33
Figure 18 : Structure probable du complexe $\text{Sr}(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34
Figure 19 : Aspect physique du matériau 2.....	34
Figure 20 : Spectre IR du matériau 2.	36
Figure 21 : Spectre UV-Visible du matériau 2.....	37
Figure 22 : Structure probable du complexe $\text{Ba}(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	38
Figure 23 : Antibioigrammes pour les souches: (I) <i>Salmonella spp</i> (SS), (II) <i>Bacillus cereus</i> et <i>candida albicans</i> (III).	39

RÉSUMÉ

Dans ce travail, deux complexes hétéroleptiques strontium(II) bisdiaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté, $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) et Baryum(II) bisdiaquabis(oxalato) le ferrate(III) n-hydraté, $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ont été synthétisés à partir de la réaction aqueuse entre le sel de potassium du diaquabisoxalato ferrate(III), $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et du chlorure de strontium (II) hexahydraté ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et du chlorure de baryum (II) (BaCl_2) pour obtenir les composés **1** et **2**, respectivement. Ces composés ont été caractérisés par des méthodes analytiques telles que : test de solubilité, point de fusion, mesure de conductivité, spectroscopies infrarouge et UV-Visible et évaluation de l'activité antimicrobienne.

Le test de solubilité révèle que les matériaux synthétisés **1** et **2** sont peu solubles dans l'eau à température ambiante. La mesure du point de fusion montre qu'ils ne fondent pas à 300°C (température maximale du thermomètre utilisé), cependant on observe un changement de coloration qui est dû à sa dégradation. Les spectres infrarouges montrent que ces matériaux contiennent un ligand oxalato (2-) et un ligand aqua. La présence des pics de vibration des liaisons Sr-O et Ba-O à 445 cm^{-1} et 495 cm^{-1} confirment que les ions Sr^{2+} et Ba^{2+} font partie des matériaux **1** et **2**, ce qui serait une coordination non moléculaire polymères.

Les spectres UV-Vis de **1** et **2** ne montrent aucun pic d'absorption dans le domaine visible malgré la coloration verte. Les résultats de la mesure de conductivité révèlent le caractère ionique en solution aqueuse des matériaux synthétisés. L'étude des propriétés antimicrobiennes des matériaux synthétisés révèle que seul le matériau **1** présente une activité inhibitrice sur les souches bactériennes *Salmonella spp* et *Candida albicans aureus*.

Mots clés : Complexe de fer (III), Cation divalent, Ligand oxalato (2-), Polymère de coordination non moléculaire, Activité antimicrobienne.

ABSTRACT

In this work, two heteroleptic complexes strontium(II) bisdiaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydrated, $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and Barium(II) bisdiaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydrated, $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**2**) were synthesized from the aqueous reaction between diaquabisoxalatoferrate(III) potassium salt, $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and strontium(II) chloride hexahydrate ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and barium(II) chloride (BaCl_2) to obtain compounds **1** and **2**, respectively. These compounds were characterized by analytical methods such as: solubility test, melting point, conductivity measurement, infrared and UV-Visible spectroscopies and antimicrobial activity evaluation.

The solubility test reveals that the synthesized materials **1** and **2** are poorly soluble in water at room temperature. Measurement of the melting point shows that they do not melt to 300°C (maximum temperature of the thermometer used), however a change in colouration is observed which is due to its degradation. Infrared spectra show that these materials contain oxalato(2-) ligand and aqua ligand. The presence of the vibration peaks of the Sr-O and Ba-O bonds at 445 cm^{-1} and 495 cm^{-1} confirm that the Sr^{2+} and Ba^{2+} ions are part of the materials **1** and **2**, which would be non-molecular coordination polymers.

The UV-Vis spectra of **1** and **2** show no absorption peak in the visible domain despite the green coloration. The results of the conductivity measurement reveal the ionic character in aqueous solution of the synthesized materials. The study of the antimicrobial properties of the synthesized materials reveals that only material **1** exhibits inhibitory activity on the bacterial strains *Salmonella spp* and *Candida albicans aureus*.

Keywords : Iron(III) complex, Divalent cation, Ligand oxalato(2-), Non-molecular coordination polymer, Antimicrobial activity.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours des récentes années, le domaine de l'ingénierie cristalline est devenu l'une des activités de recherche intense en raison des besoins croissants de nouvelles architectures structurales à l'état solide [1] en particulier pour répondre aux besoins émergents de miniaturisation des composants électroniques qui prend en compte les polymères de coordination [2,3].

Parmi les matériaux de cette famille de complexes salins, les polymères de coordination non-moléculaires occupent une place de choix en raison de leurs nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, du magnétisme, du stockage de l'information, de la conduction électrique et/ou protonique [4,5].

L'un des ligands utilisés pour concevoir de tels matériaux est le dianion oxalate ($C_2O_4^{2-}$) ; il constitue un candidat par excellence pour des chélations en raison de sa capacité à servir de ponts et de médiateurs magnétiques entre deux sites métalliques paramagnétiques, sa capacité à coexister avec d'autres ligands au sein d'un même système solide, et son aptitude à établir des ponts hydrogènes grâce à ses hétéroatomes [6,7].

La famille des polymères de coordination impliquant les briques moléculaires diaquabis(oxalato)métalate(III), $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ combinés aux cations métalliques à travers une variabilité de méthodes de synthèse génèrent des matériaux multifonctionnels présentant des structures cristallines diverses et inattendues [8].

Problématique

Par le passé, de nombreux travaux impliquant les polymères de coordination à base d'anion bischélaté $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ont été effectués [9,10]. Mais force est de constater que ceux impliquant la brique anionique diaquabis(oxalato)ferrate(III) où le cation compensateur de la charge anionique de cette brique, est l'ion baryum (Ba^{2+}) ou l'ion strontium (Sr^{2+}) sont encore très peu décrits dans la littérature. Pourtant, la combinaison de cette brique avec ces ions pourrait induire des propriétés nouvelles au sein des matériaux cibles. D'où la nécessité d'élargir cette famille de polymères en synthétisant quelques-uns de ses membres.

Question de recherche

Dans cet ordre d'idée, il nous a semblé judicieux de nous poser la question de recherche suivante : Quelle est la potentialité des ions baryum (Ba^{2+}) et strontium (Sr^{2+}) à remplacer l'ion potassium (K^+) dans le complexe de sel de potassium diaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté ?

Hypothèse de recherche

Compte tenu des données de la littérature, il est fort probable qu'une réaction méthatétique ait lieu entre un sel de baryum(II) ou de strontium(II) et le sel précurseur potassium diaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté.

Objectif principal

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser et caractériser les sels baryum(II) diaquabis(oxalato)ferrate(III)n-hydraté, $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et strontium(II) diaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté, $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Objectifs spécifiques

De manière plus spécifique, il est question de :

- Synthétiser le sel précurseur $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et le caractériser par diverses techniques d'analyse ;
- Synthétiser les sels baryum bisdiaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté, $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et strontium bisdiaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté, $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
- Caractériser ces sels par diverses techniques d'analyse.

Le présent travail est subdivisé en trois chapitres.

Le chapitre 1, de nature bibliographique, présente premièrement quelques généralités sur le fer, l'acide oxalique et le dianion oxalate(2-). Ensuite les généralités sur la brique anionique diaquabis(oxalato)métalate(III), quelques notions sur les polymères de coordination ; enfin, un aperçu sur les micro-organismes est également présenté.

Le chapitre 2 décrit deuxièmement le matériel utilisé, les différentes méthodes de synthèse effectuée et les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation du matériau cible, notamment le point de fusion, la mesure conductimétrique, l'ultraviolet-visible, la spectroscopie infrarouge et le test antimicrobien.

Le chapitre 3 présente l'aspect physique du sel précurseur et du matériau synthétisé, ainsi que des différents résultats et leur discussion.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale ainsi que les perspectives que ces résultats soulèvent.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, seront présentés quelques éléments de la littérature relatifs à la thématique de ce travail. Tout d'abord, une brève généralité sur le métal fer. Ensuite, quelques notions sur l'acide oxalique et le ligand oxalato(2-), les cations Ba^{2+} et Sr^{2+} , ainsi que la brique anionique diaquabis(oxalato)métalate(III) seront décrites. Enfin, une brève historique des polymères de coordination sera faite.

1.1 Métal fer (Fe) et ses propriétés

1.1.1 Généralités sur le fer

Le fer est un élément métallique de transition "d" possédant 05 états d'oxydation (+2, +3, +4, +5, +6), de symbole Fe, de numéro atomique 26 et de masse molaire atomique 55,85 ; il appartient au groupe 8 et à la quatrième période du tableau de classification périodique des éléments. Sa configuration électronique de valence est $3d^6 4s^2$. Après l'aluminium, le fer est le métal le plus abondant de la croûte terrestre. (6,2% en masse) [11].

Le degré d'oxydation +III qui est l'état le plus stable [12]; se retrouve dans les composés tels que Fe_2O_3 et $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Tandis que le degré d'oxydation, +II se retrouve dans les composés tels que FeO , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , FeS et $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ainsi que dans les anions complexes tels que $[\text{FeCl}_4]^-$ et $[\text{e}^2\text{L}_4\text{Cl}_2]^+$ [13,14].

Le champ ligandaire influence fortement la configuration électronique du métal central. En effet, l'ion Fe^{3+} a pour configuration électronique $[\text{Ar}]3d^5 4s^0$ et son éclatement dans un champ ligandaire est présenté à la Figure 1.

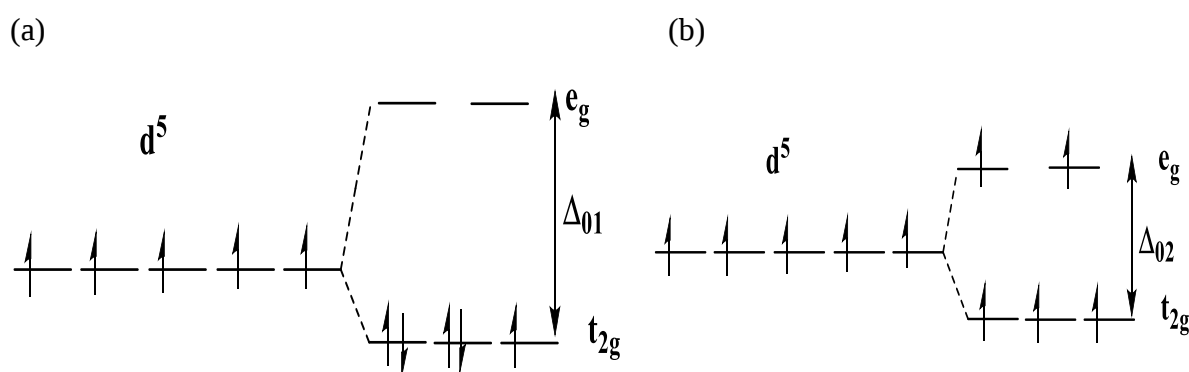


Figure 1 : Éclatement des orbitales de l'ion Fe^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique fort, bas spin (a) et dans un champ ligandaire octaédrique faible, haut spin (b).

Comme le montre la Figure 1, en présence d'un ligand à champ faible ou fort tel que défini par la série spectrochimique, l'ion Fe^{3+} se caractérise par une configuration électronique de valence de $3d^5$ conduisant à une répartition $(t_{2g})^5(e_g)^0$ en symétrie octaédrique à champ fort et une répartition $(t_{2g})^3(e_g)^2$ en symétrie octaédrique à champ faible [15].

1.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le fer est un solide très malléable et ductile, de couleur blanche argentée avec un reflet gris à température ambiante et rouille en présence de l'humidité. Il contient 26 protons et 30 neutrons ; ses isotopes stables sont : 54, 56 (plus abondants), 57 et 58 [16]. Le Tableau I présente quelques propriétés caractéristiques du métal fer.

Tableau I : Quelques caractéristiques du métal fer

Symbole de l'élément Fer	Fe
Numéro atomique	26
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3d^64s^2$
Masse Atomique (A)	$55,845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Électronégativité de PAULING (δ)	1,6
Masse volume (ρ)	$7,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} (20^\circ)$
Température de fusion (T_f)	1535°C
Température d'ébullition (T_{eb})	2750°C
Rayon atomique (van der waals)	1,26 pm
Conductivité électrique (σ)	$95908,8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
Conductivité Thermique (λ)	$73 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Energie de première Ionisation (E.I1)	4,66 eV
Potentiel standard d'oxydo-réduction ($E^0(M^{n+}/M)$)	0,34 V

1.1.3 Minerais du fer

Les composés du fer sont nombreux en métallurgie et la plupart sont d'origine naturelle et sont généralement des oxydes. Les minerais de fer les plus importants sont l'hématite (Fe_2O_3),

la magnétite (Fe_3O_4) et la sidérite (FeCO_3) à l'intérieur desquelles on retrouve le fer sous différents états d'oxydation :

❖ L'hématite de formule Fe_2O_3 est le principal minéral de fer de couleur rouge foncé. Il contient 69,9 % de fer ; il est antiferromagnétique en dessous d'environ 260 K, et légèrement ferromagnétique lorsque cette température est environ 960 K [17].

❖ La magnétite de formule Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ de couleur noir. Ce minéral contient simultanément le fer ferrique et ferreux avec un pourcentage en fer de 72,4 % [18].

❖ La sidérite de formule FeCO_3 : les sidérites sont des météorites métalliques de couleur brun-rouge constituée principalement de fer (48,29 %) [20].

D'après des recherches réalisées par Gould et Kirschvink tous deux biologistes américains, les cellules de l'être humain renferment des cristaux de magnétite, ce qui pourrait amener à comprendre les propriétés bio-électromagnétiques du corps humain [19].

1.1.4 Intérêt de l'élément fer

1.1.4.1 En médecine

Le fer est un élément chimique indispensable à la vie. Il joue un rôle crucial dans le corps humain et est nécessaire à plusieurs fonctions biologiques essentielles, notamment le transport de l'oxygène dans le sang et la production de l'hémoglobine dans les globules rouges, utile à la fonction immunitaire et la production d'énergie dans les cellules. Le fer et ses dérivés jouent un rôle important dans le traitement de diverses maladies [21].

Le fer est utilisé comme médicament notamment en cas de carences en fer pouvant provoquer une asthénie, voir une anémie ferrique, et même une thalassémie (maladie génétique qui affecte la formation des globules rouges).

Les oxydes de fer(III) sont utilisés comme agents actifs en imagerie par résonance magnétique, pour le traitement des tumeurs du foie et dans plusieurs autres domaines de la santé tel que l'épidémiologie [22].

1.1.4.2 En chimie

Le fer est très important en chimie en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques qui le rendent utile dans une variété d'applications, dont la production de l'acier : le fer

est utilisé comme matière première pour fabriquer l'acier, composante utile dans construire des bâtiments, des ponts, des voitures, des trains, des avions et bien plus encore [23]. Il est également utilisé comme pigments et colorants dans l'industrie de la peinture. Les différentes formes d'oxyde de fer comme l'oxyde de fer rouge, jaune et noir, sont couramment utilisées pour colorer les peintures, les plastiques, les cosmétiques, les aliments et les médicaments [24]. Le fer a également un grand intérêt dans le traitement des eaux. Les sels de fer tels que le sulfate de fer est utilisé dans le traitement des eaux usées pour réduire la teneur en phosphates [25]

1.2 Acide oxalique et ligand oxalato(2-)

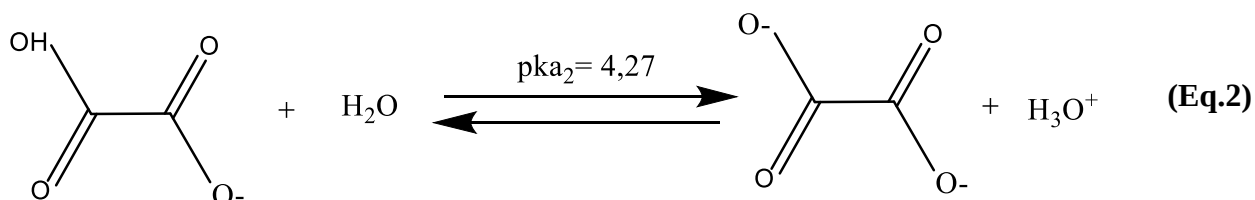
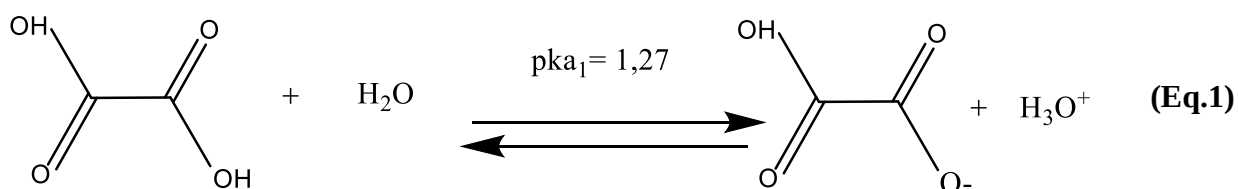
L'acide oxalique, encore connu sous le nom d'acide éthanedioïque, dont la structure a été résolue par Semmingsen en 1977, est un composé organique de la famille des acides carboxyliques [26]. Sa formule générale est $(\text{COOH})_2$ et sa formule développée plane existe à la fois sous la forme *cis* et *trans* tel que la montre la Figure 2.



Figure 2 : Configuration *cis*- et *trans*- de la molécule d'acide oxalique.

1.2.1 Propriétés acido-basiques de l'acide oxalique

De formule semi-développée HOOC-COOH , l'acide oxalique est le composé le plus simple de la famille des acides dicarboxyliques aliphatiques. En solution aqueuse, il se comporte comme un acide et libère les ions hydroniums (H_3O^+). Les couples acides/bases correspondants sont : acide oxalique/hydrogénoxalate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$) et hydrogénoxalate/oxalate ($\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). L'acide oxalique fait partir des composés organiques acides les plus fort avec les valeurs de pK_a de 1,27 et 4,27. Les équations 1 (**Eq.1**) et 2 (**Eq.2**) illustrent la mise en solution de ce diacide.



Suivant le diagramme de pKa croissant, la Figure 3 présente la répartition des espèces ioniques issues de la dissociation de l'acide oxalique en solution.

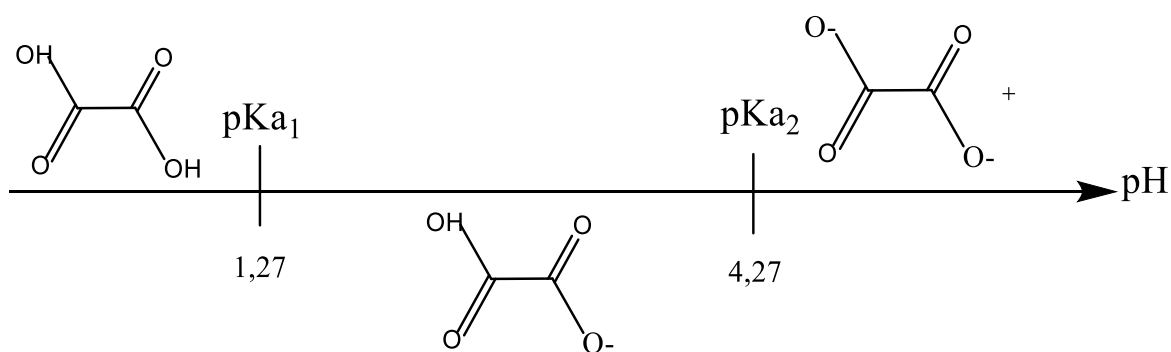


Figure 3 : Répartition des espèces ioniques prédominantes de l'acide oxalique en fonction du pH à 25 °C.

1.2.2 Propriétés physiques de l'acide oxalique

L'acide oxalique est présent dans les plantes et peut être extrait de ces dernières par un phénomène d'infusion. On le rencontre généralement dans les feuilles de thé, de betterave, de cacao, d'épinard, de persil, d'oseille [27]. Dans le commerce, l'on rencontre fréquemment l'acide oxalique sous forme dihydratée de formule $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cet acide fut découvert par le suédois Carl Wilhelm Sheele lors de l'étude de l'oxydation du sucre en 1776 [28]. Ses cristaux translucides, incolores et inodores, sont solubles dans l'eau et certains solvants comme l'éthanol et le diéthyle oxyde. Par contre, il est peu soluble dans les solvants organiques. La forme anhydre est très soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther et insoluble dans le benzène et le chloroforme.

L'acide oxalique se décompose à partir de 160 °C en acide formique, dioxyde de carbone (CO₂), monoxyde de carbone (CO) et eau (H₂O) par chauffage, comme le montre l'équation 3 [29].



1.2.3 Modes de coordination du ligand oxalato(2⁻)

Le dianion oxalate C₂O₄²⁻, est un ligand polydenté dont les différentes configurations *cis* et *trans*. À l'état libre, la forme *trans*- de l'anion C₂O₄²⁻ est favorisé tandis qu'à l'état combiné, c'est la forme *cis*- qui domine. Les différentes formes sont représentées par la Figure 4.

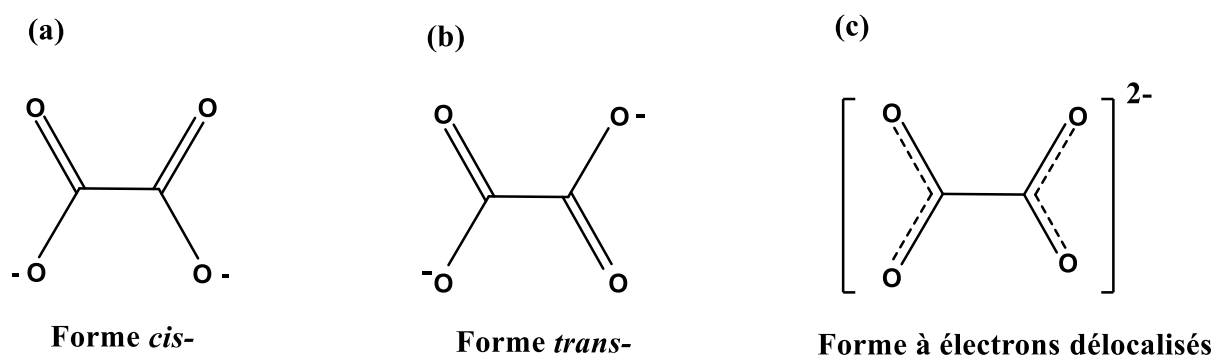


Figure 4 : Structure schématique du dianion oxalate(2⁻).

Nous remarquons que le ligand oxalato(2⁻) possède quatre potentiels sites de coordination, matérialisés par les quatre atomes d'oxygène et la délocalisation des électrons π des groupes carbonyles (C=O) [30]. Il peut, en présence d'un cation métallique se comporter comme un ligand mono, di, tri ou tétradenté et former des composés de coordination possédant des caractéristiques structurales très variées [31]; de ce fait, les composés à base d'oxalate peuvent adopter différents modes de coordination tels que présentés à la Figure 5 [32].

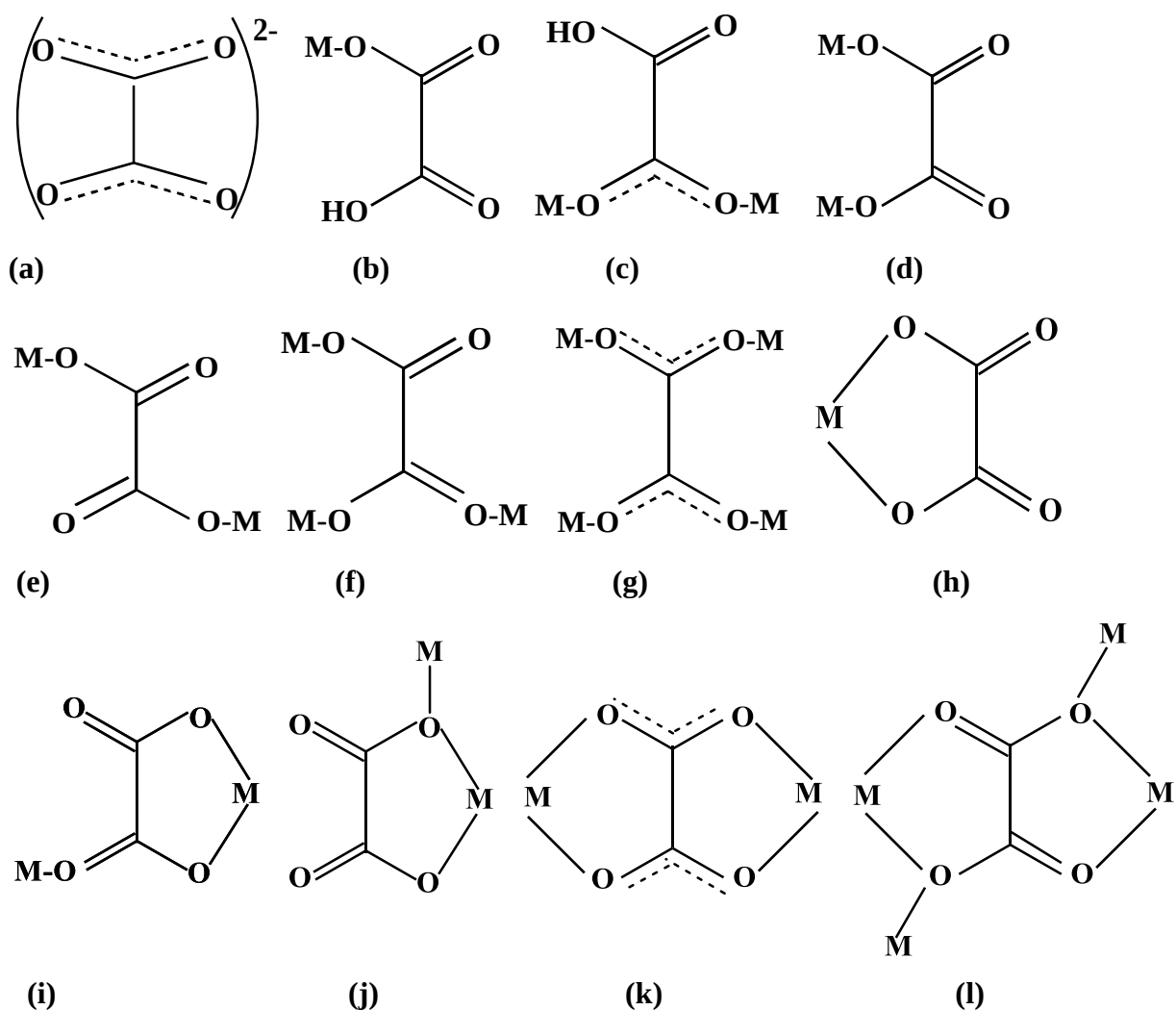


Figure 5 : Quelques modes de coordination du ligand oxalato(2-) [30].

1.2.4 Application des composés à base d'oxalates

Les propriétés des complexes à base d'oxalate proviennent de l'utilisation de cet anion comme agent précipitant et chélatant. De ce fait :

➤ Les oxalates sont utilisés comme précurseurs d'oxydes mixtes et ont un intérêt technologique et industriel notamment dans la production des céramiques. Du fait de leur fort degré de pureté, ils sont utilisés comme électrodes dans les piles à combustible ; ils sont également utilisés dans les domaines des oxydes à propriétés ferroélectriques ou supraconductrices à haute température [33] ;

➤ 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 π qui donnent des propriétés magnétiques ou optiques d'où leur utilisation pour la fabrication des aimants moléculaires [34] ;

➤ Ces composés ont beaucoup d'applications en industrie pour la papeterie, le polissage électronique, le contrôle de l'acidité du sol et dans la préparation de support magnétique pour les bandes d'enregistrement [35].

1.3 Ligand aqua (H_2O)

Le ligand aqua se coordine aux ions métalliques du fait de la présence d'un doublet libre sur l'atome d'oxygène [36].

La molécule d'eau possède un seul hétéroatome qui est l'oxygène : c'est un membre de la famille des ligands monodentés. En plus de sa grande polarité, l'eau a un pouvoir dissociant élevé (sa constante diélectrique est $\epsilon = 80,4$) ; c'est un solvant efficace, abondant et moins coûteux, ce qui explique son utilisation abondante dans différentes synthèses.

1.4 Chimie des oxalatométalates et des cations Ba^{2+} et Sr^{2+}

On retrouve très souvent les cations divalents dans les polymères de coordination moléculaire en tant que cation compensateur de charge [32,37]. De ce fait, l'utilisation de ces cations combinés avec les propriétés du ligand oxalato présenterait plusieurs avantages [20,38].

De la catégorie des métaux du groupe 2 du tableau périodique des éléments (famille alcalino-terreux), les cations Ba^{2+} et Sr^{2+} sont caractérisés par leur large rayon ($R(\text{Sr}^{2+}) = 1,18 \text{ \AA}$; $R(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$) pour un nombre de coordination générale de 6. Ils présentent une forte électropositivité, une forte polarisabilité ainsi qu'une forte acidité selon Lewis. Ces cations ne sont pas toxiques. Ils coordinent avec une partie organique et forment des *metal-organic frameworks* (MOFs), qui sont des complexes présentant des cavités ou des pores très importants dans le processus d'adsorption des ions et le stockage des gaz [39,40].

1.5 Brique anionique diaquabis(oxalato)métalate(III), $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

1.5.1 Généralités

À de nombreuses reprises, la brique anionique $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ a été utilisée comme brique de base pour la génération de matériaux multifonctionnels formés de deux réseaux moléculaires distincts : une brique anionique inorganique et une brique cation inorganique pour générer des réseaux moléculaires inorganique-inorganique d'une part [41]; mais aussi pour

généraliser des réseaux moléculaires organiques-inorganiques, lorsque la brique cationique est inorganique d'autre part [35-26]. Parmi ces briques, on note celles de formule générale : $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$, où M = métal(II) ou (III) et n = 1 ou 2. Ils sont très stables en milieu aqueux aux températures proches de l'ambiante et peuvent adopter une configuration *cis*- ou *trans*-. Dans cette famille, figure en bonne place la classe des matériaux impliquant les anions complexes hétéroleptiques à l'instar de l'anion diaquabis(oxalato)ferrate(III), $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. La configuration du réseau est généralement influencée par plusieurs paramètres tels que le contre cation, les sphères de coordination métalliques, la valeur du pH et le solvant de cristallisation.

Cette brique est très souvent utilisée comme précurseur pour la synthèse d'autres sels, qui une fois cristallisés, se produisent dans deux séries géométriquement isomériques *cis*- et *trans*- [28-30] tel que le montre la Figure 6.

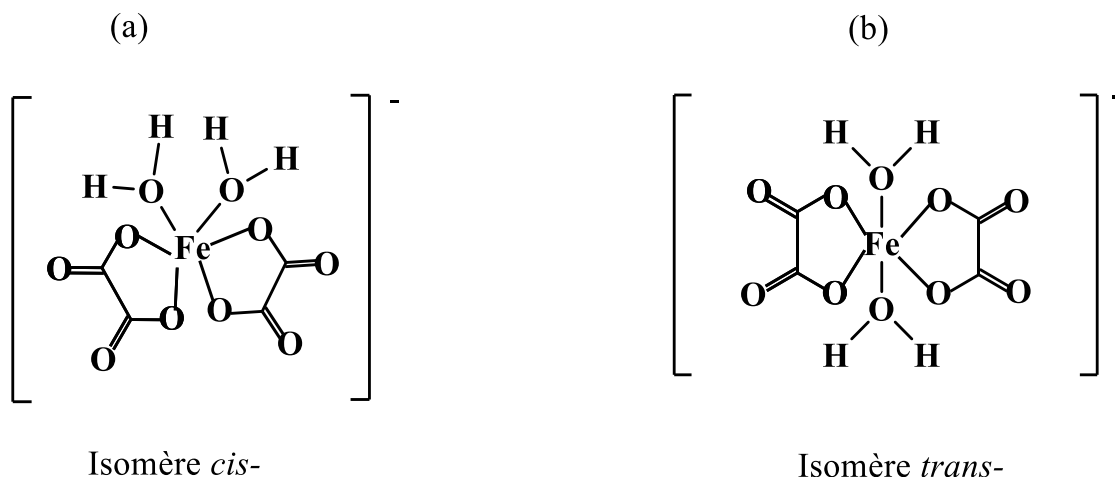


Figure 6 : Représentation des isomères de l'anion diaquabisoxalatoferate(III).

De la Figure (6a), il ressort que le Fe^{3+} est lié à deux molécules d'eau de coordination dans le même plan (du même côté) : c'est la configuration *cis*- [31]. La Figure (6b) montre le Fe^{3+} lié à deux molécules d'eau de coordination placées de part et d'autre du plan contenant les deux molécules oxalates : c'est la configuration *trans*- [32].

1.5.2 Quelques complexes à base de l'anion diaquabis(oxalato)métalate(III)

Les complexes contenant l'anion *cis*- ou *trans*- diaquabis(oxalato)ferrate(III) sont connus dans la littérature et leurs organisations structurales sont très souvent dépendantes du contre ion qui compense la charge anionique [30-35]. Dans ces complexes, l'anion bis-chélaté peut adopter deux configurations possibles tel que le montre le Tableau II.

Tableau II : Quelques complexes à anion diaquabis(oxalato)métalate(III)
 $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$.

Composés	Références
$(C_7H_{11}N_2)[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$	[42]
$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2CO(NH_2)_2$	[43]
$[BaCr_2(bipy)_2(C_2O_4)_4(H_2O)]_n \cdot nH_2O$	[44]
$Ba[Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2$	[45]
$Sr_3[La(C_2O_4)_3(H_2O)_2]_2 \cdot 11H_2O$	[46]

En guise d'exemple, nous présenterons deux composés contenant la brique anionique diaquabisoxalatométalate(III). La Figure 7 présente la structure d'un complexe contenant la brique anionique diaquabisoxalatoferate(III) synthétisé par Djomo et al.

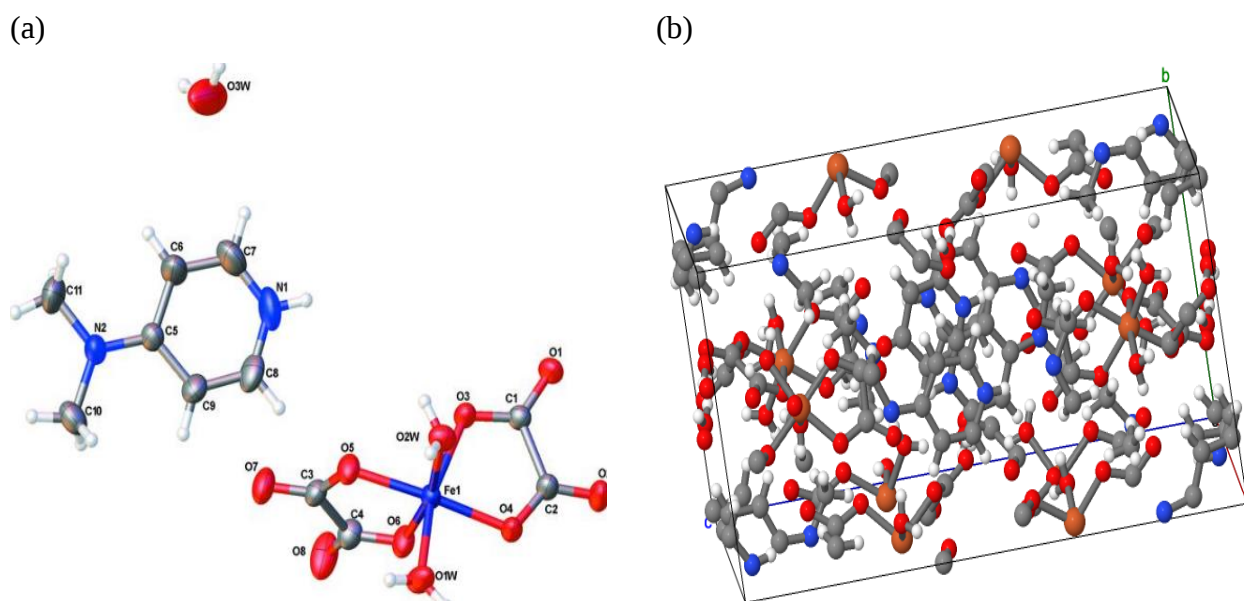


Figure 7 : Géométrie spacie (a) et l'empilement moléculaire tridimensionnel (b) dans la molécule de $(C_7H_{11}N_2)[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$ [42].

La Figure 7 montre que le complexe 4-(diméthylamino)pyridinium *cis*-diaquabis-(oxalato- κ^2O,O')ferrate(III) hemihydrate, est constitué d'une brique cationique 4-(diméthylamino)pyridinium protonée $(C_7H_{11}N_2)^+$, d'une brique anionique $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ dans une configuration *cis*- et une demi-molécule de H₂O de cristallisation, tandis que le fer(III) dans l'anion complexe a un environnement de coordination octaédrique construit par deux atomes provenant des deux ligands aqua et quatre atomes d'oxalate provenant de deux ligands oxalate.

La Figure 8 présente la structure d'un complexe contenant la brique anionique diaquabisoxalatochromate(III) en géométrie synthétisé par Gouet et *al*

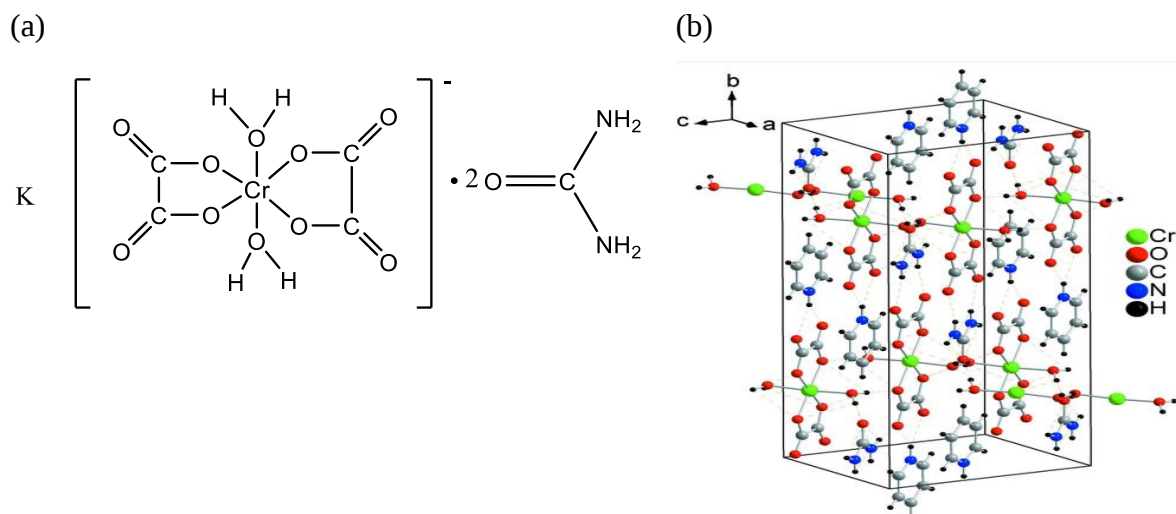
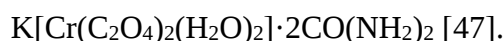


Figure 8 : Formule semi-développée (a) et structure spatiale (b) du complexe



Le potassium diaquabis[oxalato-k2O,O]chromate(III) diurée, présente dans sa sphère de coordination le Cr(III) dans un environnement octaédrique. Le chrome est lié en position équatoriale à quatre atomes d'oxygènes provenant de deux anions oxalates chacun agissant comme ligand chelatant et en position axiale, il est lié à deux atomes d'oxygènes provenant du ligand aqua.

1.6 Polymères de coordination

1.6.1 Historique

Le concept de « Polymères de coordination » a été utilisé pour la première fois par Y. Shibata en 1916 dans le but de décrire des dimères et trimères des complexes variés de cobalt(II) amine nitrates [48] ; Ce n'est qu'en 1964, avec la publication de la première revue sur ces matériaux par J. Bailar que le terme polymère de coordination prendra de l'ampleur [49]. Dans cette revue, le chercheur fait une comparaison entre les polymères inorganiques et les polymères organiques, soulignant les caractéristiques distinctives de cette nouvelle classe de matériaux associant ions métalliques et ligands organiques.

Au cours des dernières années, les polymères de coordination ont connu un essor significatif en raison de leur diversité chimique et de leurs multiples applications dans des domaines scientifiques variés tels que la chimie organique et inorganique, la biologie, la science

des matériaux, l'électrochimie et la pharmacologie [50]. En plus des éléments suscités, l'une des principales raisons de l'accroissement vertigineux dans la préparation, la caractérisation et l'étude de ces classes de nouveaux matériaux sont incontestablement leurs exceptionnelles, grandes porosités permanentes [36-39] qui les prédestinent à une large gamme d'utilisation potentielle à l'instar du stockage des gaz, les processus de séparation et de catalyse [44-58].

1.6.2 Définition

Les Polymères de coordination sont définis comme des matériaux chimiques formés par l'auto-assemblage d'ions métalliques homo ou hétérométalliques avec des groupements pontants organiques ou inorganiques, comprenant au moins deux atomes donneurs d'électrons tels que l'oxygène, l'azote et dans une moindre mesure, le soufre [51].

Les interactions moléculaires responsables de l'arrangement structural, telles que les pontages hydrogènes étendus, sont désignées sous le nom de "synthons supramoléculaires", tandis que les unités moléculaires utilisées pour construire l'architecture sont appelées tectons [52]. Ces deux concepts sont illustrés par le schéma de la Figure 9.

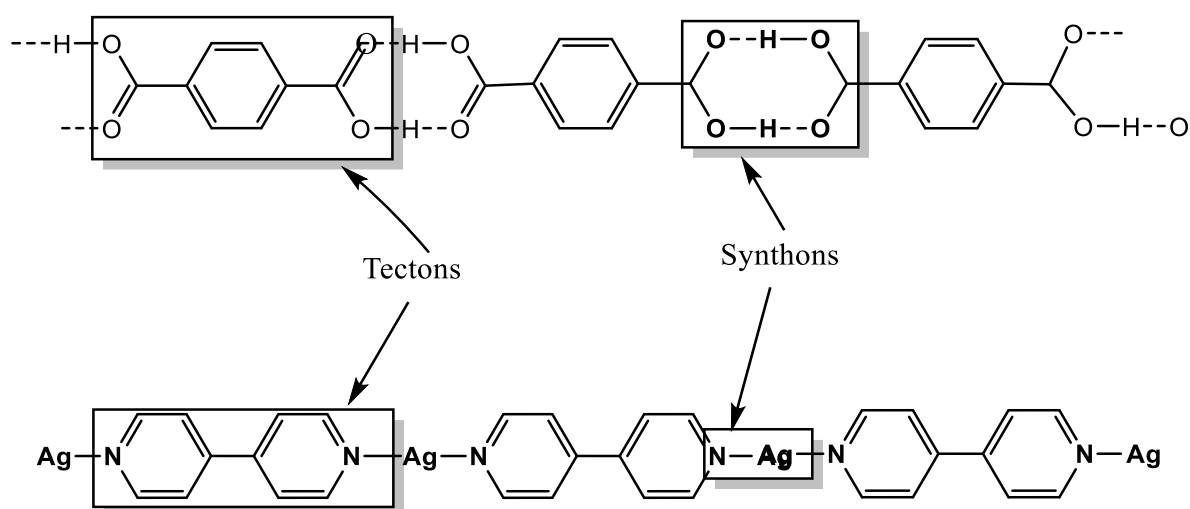


Figure 9 : Synthons et tectons dans un polymère de coordination [53].

La polymérisation entre un atome métallique argent (Ag) et un atome donneur ou ligand (atome d'azote) illustre le processus de formation des polymères de coordination de la Figure 9.

On distingue deux principaux groupes de polymères de coordination : les polymères de coordination moléculaires et les polymères de coordination non-moléculaires.

1.6.3 Polymères de coordination moléculaires ou "édifices supramoléculaires"

Les polymères de coordination moléculaires sont ceux dont les molécules complexes individuelles sont interconnectées en un réseau macroscopique par le biais d'interactions non-covalentes telles que les interactions de van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons π - π , etc. Cette famille de composés est également connue sous le nom de "édifices supramoléculaires".

Une supramolécule est un ensemble comportant deux ou plusieurs entités moléculaires organisées et maintenues ensemble par des interactions intermoléculaires non-covalentes. Elle s'intéresse aux entités complexes formées par l'association d'espèces chimiques liées entre elles par des forces intermoléculaires qui sont généralement faibles. L'auto-assemblage de ligands polydentés autour de centres métalliques est une méthode efficace pour la préparation rationnelle d'édifices supramoléculaires de taille et de géométrie variée [50-55]. Elle traite de la construction d'architectures moléculaires organisées de grande taille par un processus d'auto-assemblage de briques moléculaires ou tectons (élément de construction) par le biais d'interactions non-covalentes. Les interactions non-covalentes dont il est question ici sont essentiellement : les interactions de van der Waals, les interactions π - π (π - π) et les liaisons hydrogènes. Un exemple de polymère de coordination moléculaire est illustré par la Figure 10.

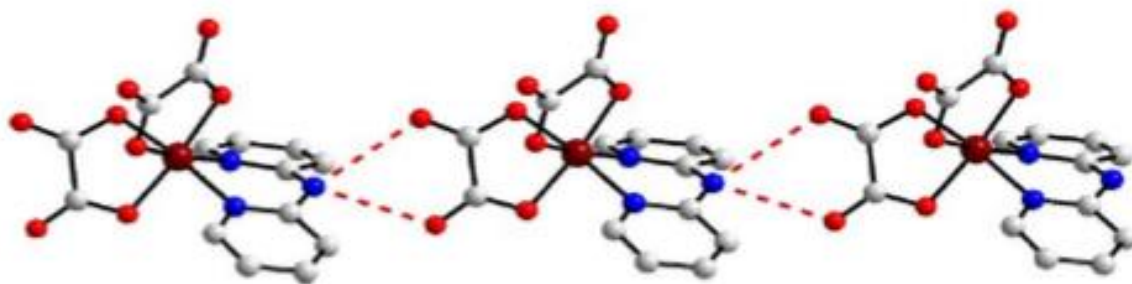


Figure 10 : Exemple de polymère de coordination moléculaire [54].

La Figure 10 montre que les interactions entre les différents centres métalliques se font par le biais des liaisons faibles notamment des liaisons hydrogènes.

1.6.4 Polymères de coordination non-moléculaires

Dans cette catégorie de polymère, les liaisons métal-ligand sont prédominantes. Ces polymères sont réalisés par l'intermédiaire de liaisons de coordination qui relient une infinité

de centres métalliques en un réseau cristallin macroscopique, sans qu'il soit possible, dans bien de cas, de distinguer nettement les limites entre les complexes moléculaires individuels.

Contrairement aux polymères moléculaires dans lesquels ce sont les interactions non-covalentes qui assurent la polymérisation, dans les polymères non-moléculaires, ce sont les liaisons de coordination métal-ligand qui sont responsables de la polymérisation. Dans ce cas, les tectons sont composés d'ions métalliques et de ligands, tandis que les synthons représentent les liaisons de coordination entre le métal et l'atome donneur du ligand. Le Tableau III présente quelques polymères de coordination non-moléculaire obtenus à partir du ligand oxalato(2-) et chrome(III) comme métal central.

Un exemple illustratif d'un polymère de coordination non-moléculaire est présenté à la Figure 11.

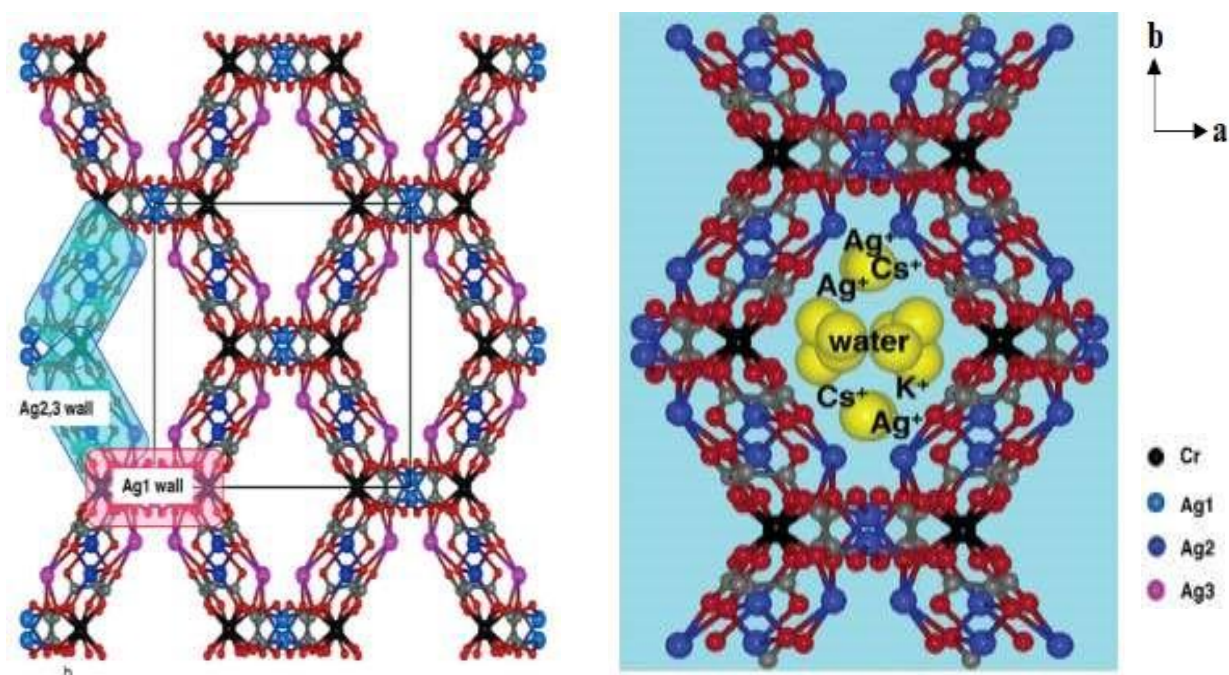


Figure 11 : Projection de la structure de $[K_{0,5}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(OX)_3]$ mettant en exergue un nanocanal renfermant des cations K^+ , Cs^+ , Ag^+ et des molécules d'eau [56].

La Figure 11 présente une section de l'image d'un nanocanal dans le composé $K_{0,5}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(ox)_3]$ déficitaire en ions argent(I). Cette figure met en évidence l'arrangement des entités constituant l'unité moléculaire du polymère. Nous observons que ces canaux contiennent des cations Ag^+ , Cs^+ , et K^+ et des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène. Le Tableau III présente quelques exemples de polymères de coordination contenant les ions K^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} .

Tableau III : Quelques exemples de polymères de coordination non-moléculaires.

Polymères	Références
$[K_{0,5}(H_2O)_3]@[Ag_{2,5}Cr(ox)_3]$	[55]
$Ba_{0,5}Ag_2[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$	[56]
$Ag_{11,60}H_{0,40}[Cr(C_2O_4)_3]_4 \cdot 15H_2O$	[57]
$SrK_{0,5}Ag_{0,5}[Cr(C_2O_4)_3]$	[50]
$Sr[AgCr(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$	[58]
$H_{0,5}Ag_2[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$	[59]

La présence des canaux dans ces composés leur confère une grande efficacité dans la catalyse, la séparation et le stockage des gaz [60].

1.7 Intérêts et domaines d'application des polymères de coordination

Les polymères de coordination suscitent un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Leur flexibilité en termes de structures et de compositions ouvre de nouvelles perspectives en termes de propriétés chimiques (catalyse, photochimie, microstructures) [6, 10, 45, 47] et de propriétés physiques (magnétisme, électronique) [12, 15, 45]). Du fait de la structure de certains polymères, ils présentent les canaux pouvant permettre de stocker de grand volume de gaz (l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le méthane, le monoxyde de carbone, l'oxygène), la conduction protonique ceci par le mécanisme de la physisorption [46]. De plus, la combinaison des propriétés du métal et du ligand organique permet d'accéder à une large gamme de nouveaux matériaux moléculaires. Les polymères de coordination retrouvent des applications dans divers domaines de la chimie notamment la séparation des gaz, le magnétisme, l'optique non-linéaire, la catalyse hétérogène [42, 44, 45].

1.8 Micro-organismes

Les microbes ou micro-organismes peuvent être définis comme étant des organismes vivants de petites tailles, invisibles à l'œil nu. Ils sont catégorisés selon leurs modes de vie. Ainsi, on distingue les protozoaires, les virus, les algues et les bactéries. Les bactéries se distinguent par leur organisation, unicellulaire procaryote (dépourvues du noyau), leurs parois ainsi que par leurs formes [61, 62, 63].

Parmi les espèces pathogènes fréquemment rencontrées, nous pouvons citer :

➤ ***Salmonelle spp*** : bactérie à Gram négative possédant une membrane supplémentaire, paroi cellulaire fine et une forte résistance aux traitement antibiotique [64]. Elle est l'un des principaux organismes responsables des infections systémiques [65].

➤ ***Escherichia coli*** : c'est un bacille mobile appartenant à la famille des Gram négatifs et au groupe des entérobactéries. Elle est sous forme de bâtonnet, libère une forte toxine et cause des infections intestinales et urinaires [66].

➤ ***Bacillus cereus*** : c'est une bactérie à Gram positif qui possède une paroi cellulaire épaisse, plus sensible au traitement antibiotique contrairement aux bactéries à gram négatif plus sensibles [67]. Cette bactérie provoque généralement des maladies intestinales accompagnées de nausées, de vomissements et de diarrhée [68].

➤ ***Candida albican*** : bactérie à gram positif, elle est l'agent pathogène provoquant des infections cliniques à Candidose cutanées et muqueuse [69].

➤ ***Pseudomonas aeruginosa*** : bactérie à Gram négatif, elle est sous forme de bâtonnet ; c'est un agent pathogène opportuniste. Il provoque des infections cutanées et peut aussi infecter les parties brûlées de la peau.

Les différentes espèces de bactérie et de levure utilisées dans ce travail sont : ***Salmonelle spp***, ***Bacillus cereus*** et ***Candida albican***.

1.9 Conclusion

Au terme de ce chapitre, il était question de présenter de manière générale la chimie du fer, l'acide oxalique et le ligand oxalato(2-), le ligand aqua, les cations divalents Ba^{2+} et Sr^{2+} , la brique anionique diaquabis(oxalato)ferrate(III). Enfin, nous avons également offert, un bref aperçu sur les polymères de coordination, en mettant l'accent particulier sur les polymères de coordination non-moléculaires. La méthode de synthèse et les techniques de caractérisation associées seront traitées dans le chapitre 2.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre renseigne sur les réactifs, sur les méthodes utilisées lors des synthèses et sur les différentes techniques de caractérisation.

2.1 Réactifs, solvant et matériel utilisés

2.1.1 Réactifs et solvant

Les solvants et les réactifs utilisés pour les différentes synthèses sont d'origines commerciales et récapitulées dans le Tableau IV.

Tableau IV : Réactifs et solvants utilisés.

Réactif et solvants	Formule chimique	Apparence	Pureté et firme
Fer(III) Chlorure	FeCl_3	Poudre de couleur rouille	96%, Interchem
Potassium oxalate hydrate	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Solide vert	99%, Probus
Baryum(II) chlorure	BaCl_2	Solide blanc	Pur, Prolabo
Strontium(II) chlorure hexahydrate	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solide blanc	Pur, Riedel-de Haën
Eau distillée	H_2O	Liquide Incolore	

2.1.2 Matériel

Tout au long de notre travail, nous avons utilisé le matériel suivant :

- Plaque chauffante à agitation magnétique de marque : *ANZESER SH-2* ;
- Barreaux aimantés ;
- Balance de marque *Electronic Scale* (600 g / 0,01 g) ;
- Papier filtre de marque *Wattman* ;
- Verrerie (Béchers de 50, 100 et 250 mL, verres de montre, entonnoir, cristallisoir) ;
- Spatule et coupelle;
- Étuve ;
- Hotte aspirante ;
- Pissette ;
- Potence.

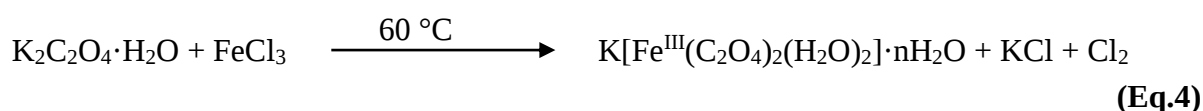
2.2 Synthèse des matériaux

Les synthèses ont été faites à l'air libre et à des conditions de chimie douce (températures moyennes 70 °C).

2.2.1 Synthèse du précurseur

La synthèse conduisant au précurseur $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée en milieu aqueux, selon un rapport molaire (1/1) (métal : ligand), et à une température autour de 60 °C selon l'équation 4.

Schéma réactionnel



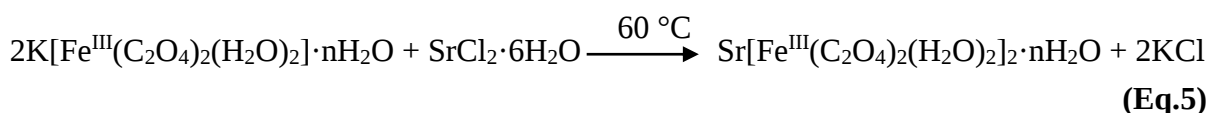
Mode Opératoire

Dans un bécher de 50 ml contenant 20 mL d'eau distillée, sous agitation magnétique à température 60 °C, on ajoute dissout progressivement une poudre de couleur blanche de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 mmol ; 1,84 g). On ajoute par petites portions une poudre de couleur rouille de FeCl_3 (10 mmol ; 1,62 g) à la solution incolore. Le mélange réactionnel vire progressivement au vert-olive. Après environ une heure sous agitation magnétique, la solution finale est filtrée et le filtrat de coloration verte recueilli dans un cristallisateur est placé sous la hotte pour évaporation lente. Après une semaine (07) jours, les cristaux de forme carré et de coloration verte sont récoltés.

2.2.2 Synthèse du matériaux cible 1

La synthèse du matériau cible $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) se fait dans le rapport molaire (2/1) suivant la réaction d'échanges ioniques préférentielles suivant l'équation 5.

Schéma réactionnel



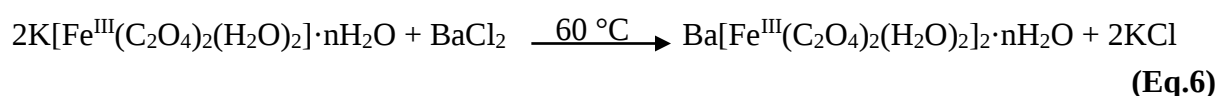
Mode Opératoire

Dans un bécher de 100 mL contenant 20 mL d'eau distillée, on introduit à une température d'environ 50 °C et sous agitation magnétique, on dissout $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol ; 2,45 g). Puis à cette solution verte obtenue, on introduit

par petites portions du $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol ; 0,53 g) et le mélange est laissé sous agitation pendant environ une heure. La solution finale est filtrée et le filtrat de coloration verte-citron recueilli dans un cristallisateur est placé sous la hotte aspirante à la température ambiante. Après dix (10) jours, les cristaux prismatiques et de coloration vert sont récoltés.

2.2.3 Synthèse du composé 2

La synthèse du matériau cible $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) se fait dans le rapport molaire (2/1) suivant la réaction d'échanges d'ions préférentielles suivant l'équation 6.



Mode Opératoire

Dans un bécher de 100 mL contenant 20 mL d'eau distillée, sous agitation magnétique et à une température d'environ 50 °C, on dissout $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol ; 2,45 g). Puis à cette solution verte obtenue, on introduit par petites portions du BaCl_2 (2 mmol ; 0,42 g). Après une heure, la solution finale est filtrée et le filtrat de coloration vert-clair obtenu est recueilli dans un cristallisateur et placé sous la hotte aspirante à la température ambiante. Après quatorze jours, de micro-cristaux de coloration verte se forment sur la paroi du cristallisateur.

2.3 Techniques de caractérisation utilisée

2.3.1 Mesure du point de fusion

La mesure du point de fusion est une technique qui permet de savoir si le matériau obtenu fond (passe de l'état solide à l'état liquide) ou pas à une température bien précise. Le point de fusion des matériaux synthétisés a été mesuré à l'aide d'un appareil à point de fusion de marque **STUART SCIENTIFIC**. Ayant une gamme de chauffe maximale est de 10 °C/min tandis que la visualisation de la température exacte de fusion, est assurée par la présence d'un thermomètre dont la température varie entre 0 et 300 °C. L'échantillon à analyser est minutieusement introduit dans un tube capillaire et placé dans l'enceinte chauffante de l'appareil comportant une loupe. Ces mesures ont été effectuées au sein du laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I.

2.3.2 Conductimétrie

La conductimétrie est une technique d'analyse permettant de déterminer le nombre d'ions présent dans une solution donnée et donc, de mettre en évidence le caractère moléculaire ou ionique d'un matériau. Elle a été réalisée au Laboratoire de Biotechnologie et Environnemental de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un multimètre **HACH DR 300**, pouvant mesurer la conductivité, le pH et la température. Une solution de concentration $C=3,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a été préparé pour effectuer cette analyse.

La conductivité molaire Λ_m a été calculée à partir de la formule mathématique (1).

$$\Lambda_m = \frac{100 \times K \times L}{M} \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

K = constante de la cellule (cm^{-1});

L = conductance (Ω^{-1});

M = concentration molaire de la solution (mol/cm^3).

La valeur de la conductivité molaire est en relation avec le nombre d'ions dans un échantillon.

2.3.3 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques. C'est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction des radiations infrarouge (longue d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm) et des liaisons chimiques présentes le matériau. Elle nous renseigne également sur les différents groupements fonctionnels présents dans l'échantillon analysé permettant ainsi l'identification des molécules constitutives. Le domaine balayé va de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres IR du sel précurseur et ceux des matériaux cible **1** et **2** ont été enregistrés au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique de l'Université de Yaoundé I. Les données de la spectroscopie infrarouge de ces composés ont été obtenues au moyen d'un spectromètre **ALPHA IRTF** de marque **Bruker** dans un domaine de balayage allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

2.3.4 La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis est une technique de caractérisation dont le principe repose sur l'interaction entre les rayonnements du domaine de l'UV-visible et les ions ou molécules du matériau à analyser. Elle nous renseigne sur les transitions électroniques possibles qui dans le cas des complexes de transitions permettent de prévoir la géométrie du métal central et de justifier la coloration du matériau cible.

Les spectres UV (200-400 nm) et du visible (400-800 nm) des complexes ont été enregistrés dans le Laboratoire de Biotechnologie et Environnemental de l'Université de Yaoundé I. Les résultats ont été à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR 3900, de la firme Brucker. Pour réaliser cette analyse, les solutions des matériaux cibles 1 et 2 obtenu de concentration $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement ont été préparées.

2.4 Évaluation de l'activité antimicrobienne

Pour la réalisation de ce travail, trois souches microbiennes ont été utilisées, à savoir deux souches bactériennes (*Salmonella spp*, *Bacillus cereus*, *Candida albicans*), deux souches fongiques (*Ampicilline*, *Fluconazole*). L'activité antimicrobienne des composés a été réalisée par la méthode de diffusion sur disque, cette méthode repose sur la dilution d'un agent antimicrobien à une concentration spécifique (sur disque) sur une surface solide qui a été préalablementensemencée de la souche voulue, en créant une zone d'inhibition dont le diamètre est mesurable à l'aide d'un pied à coulisse.

❖ Préparation des échantillons

Des solutions de 4000 ppm de chaque composé ont été préparées en dissolvant ces derniers dans du DMSO 10%, pour un volume final de 1,5 mL. Ensuite, 30 µL de chaque solution ont été déposées sur des papiers disques stériles de 6 mm de diamètres et laisser à température ambiante pendant 2 H.

❖ Préparation des inocula microbien

Partant du stock de microorganismes du laboratoire de microbiologie, une revivification sur trois jours des bactéries (*Bacillus cereus*, *Salmonella typhi*) a été faite dans du bouillon nutritif. Par la suite, 1 mL de chaque suspension bactérienne a été introduit dans 9 mL de bouillon Muller Hilton et incubé à 37 °C pendant 24 H constituant ainsi les inocula bactériens.

Dans le cas de moisissure un repiquage sur boîtes de pétri contenant de la gélose PDA+ chloramphénicol a été fait et incubé pendant 4 jours à température ambiante, pour chaque moisissure. Ensuite, les spores ont été récoltées et suspendues dans de l'eau distillée stérile.

❖ *Mode opératoire*

Pour la réalisation du test antimicrobien, 200 μL ont étéensemencés dans des boîtes de Pétri en surface à une concentration de 10^6 ufc.mL^{-1} , ensuite des papiers disques imprégnés des substances antimicrobiennes ont été déposés sur les boîtes de Pétri, puis incubés pendant 24 heures à 37 °C pour les bactéries et à température ambiante pendant 48 heures pour la levure *Candida albicans*. Les diamètres d'inhibition ont été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse.

2.5 Conclusion

Il était question dans ce chapitre de présenter le matériel utilisé, les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisations utilisées. Le chapitre 3 présentera l'aspect physique des matériaux ainsi que les résultats et discussion des différentes caractérisations.

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de discuter chacun des résultats expérimentaux obtenus. Dans un premier temps, l'aspect physique, le test de solubilité et le point de fusion des matériaux synthétisés sont présentés. Par la suite, les spectres infrarouges et ultraviolet-visibles du précurseur et des produits cible sont interprétés, également les résultats de l'analyse antimicrobienne. Enfin, le résultat de la mesure conductimétrique des matériaux cible vient mettre un terme à ce chapitre.

3.1 Identification du précurseur

3.1.1 Aspect physique

L'observation au microscope optique montre que le matériau précurseur est un solide cristallin carré de couleur vert clair comme le montre la Figure 12.

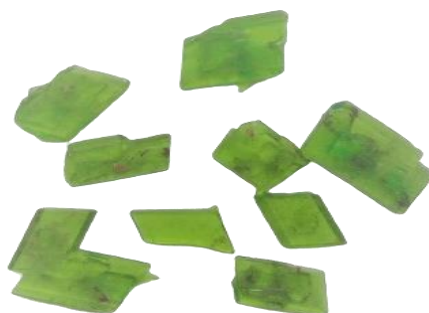


Figure 12 : Aspect physique du matériau précurseur.

3.1.2 Test de solubilité

Le test de solubilité montre que le matériau précurseur est soluble dans l'eau (à froid et à chaud), cette solubilité traduit le caractère ionique de ce complexe en solution aqueuse.

3.1.3 Point de fusion

La mesure du point de fusion enregistrée sur un échantillon du matériau précurseur synthétisé montre que ce matériau ne fond pas avant 300 °C, température maximale de l'appareil utilisé. Néanmoins, à cette température, un changement de coloration a été observé : le composé passe de vert à marron, ce qui laisse penser que ce composé s'est dégradé sans toutefois fondre.

3.1.4 Résultat conductimétrique

La conductivité électrique KL a été mesurée à partir d'une solution du sel précurseur fraîchement préparée de concentration $C = 3,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La conductivité molaire Λ_m a été calculée à partir de l'expression mathématique (1) et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.

$$\Lambda_m = \frac{100 \times K \times L}{M} \dots \dots \dots (1)$$

K : constante de la cellule (cm^{-1})

L : conductance mesurée (Ω^{-1} ou S)

M : molarité de la solution (mol.L^{-1}).

Tableau V : Conductivité de la solution du matériau précurseur.

Échantillon	Concentration molaire $10^{-3} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Conductivité électrique ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Conductivité molaire ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$)
$\text{K[Fe(C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,25	393,93	121,20

Le Tableau V présente une gamme de valeurs de conductance molaire Λ_m en relation avec le nombre d'ions dans une solution aqueuse à 25 °C [60]. Le Tableau VI présente la relation entre la conductivité molaire et le nombre d'ions en solution aqueuse.

Tableau VI : Relation entre la conductivité molaire et le nombre d'ions en solution aqueuse [60].

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

Du Tableau VI, il ressort que la valeur de la conductivité molaire Λ_m est de 121,21 S.cm² mol⁻¹. En relation avec le Tableau V, ce résultat révèle que le matériau précurseur comporte deux (02) ions, à savoir : un anion diaquabis(oxalato)ferrate(III), [Fe(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ et un cation potassium K⁺ ; preuve que ce sel matériau a un caractère ionique en solution aqueuse

3.1.5 Spectre Infrarouge

Les spectres infrarouges des composés obtenus ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm⁻¹. Le spectre IR du matériau précurseur est présenté à la Figure 13.

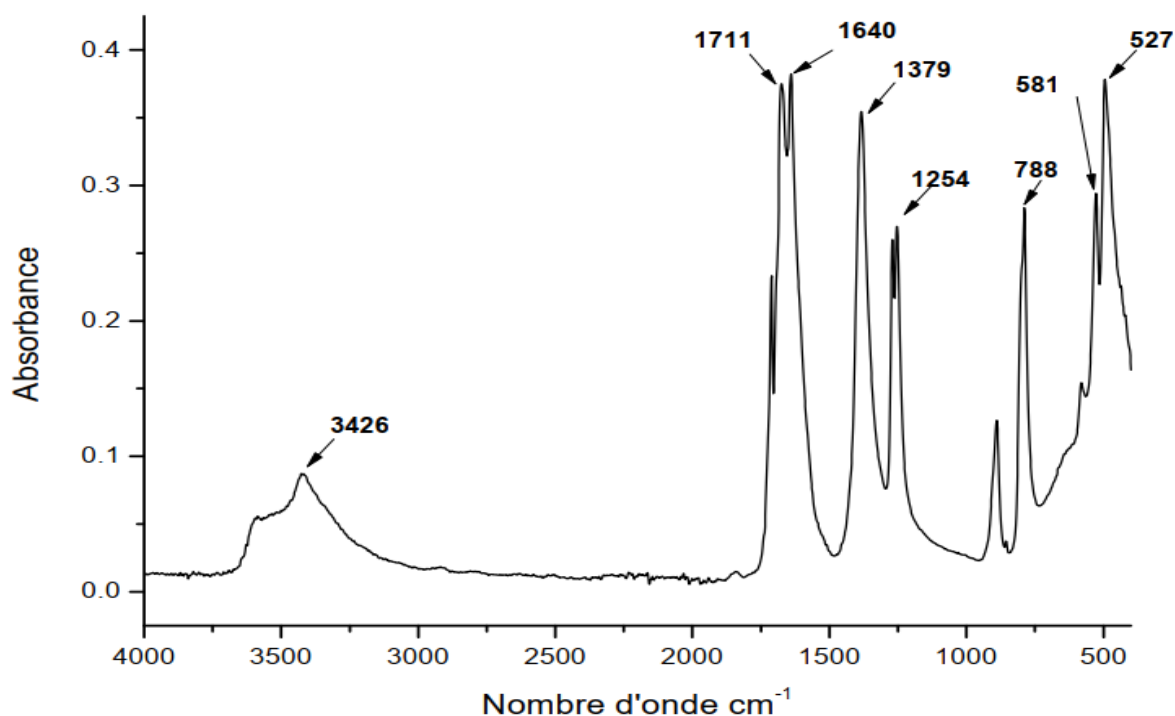


Figure 13 : Spectre IR du matériau précurseur.

L'observation du spectre IR (Figure 14) du matériau précurseur permet de faire ressortir les pics caractéristiques présents dans ce sel tels que présentés au Tableau VII.

Tableau VII : Différentes fréquences de vibrations caractéristiques du spectre IR du matériau précurseur.

Fonctions	Fréquences de vibration du précurseur $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3426
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1711 ; 1640
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1379 ; 1269
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1254
$\nu(\text{OCO})$	788
$\nu(\text{K}-\text{O})$	527
$\nu(\text{Fe}-\text{O})$	581

De la Figure 14, on peut ressortir trois zones principales. La première zone permet de mettre en évidence les molécules d'eau présentes dans notre matériau. Ainsi, on observe sur notre spectre une large bande de vibration à 3426 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence O-H des molécules d'eau de cristallisation [40,41,44]. La seconde zone permet de mettre en évidence la présence du ligand oxalato(2-) dans le sel précurseur. Les pics autour de 1711 et 1640 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation asymétrique C=O du ligand oxalato(2-) ; les pics autour de 1379 et 1269 cm^{-1} attribuable aux vibrations de déformation asymétrique C-O, le pic autour de 1254 cm^{-1} attribuables à la liaison C-C et le pic de vibration autour de 788 cm^{-1} attribuable à la liaison de torsion $\nu(\text{OCO})$ [32, 43, 44]. La troisième zone entre 600 et 400 cm^{-1} , met en évidence les pics d'absorption des liaisons Métal-Oxygène. Ils montrent qu'il y a eu bel et bien coordination entre le ligand oxalato(2-) et le métal central dans le matériau précurseur. Le pic de vibration autour de 527 cm^{-1} est attribuable la liaison K-O et le pic de vibration autour de 581 cm^{-1} est assigné à la liaison Fe-O. Ces pics permettent de reconstituer les liaisons qui sont présentes dans le sel précurseur [41, 42].

3.1.6 Spectre Ultraviolet-Visible

Le spectre ultra-violet visible (UV-Vis), du matériau précurseur est représenté à la Figure 14.

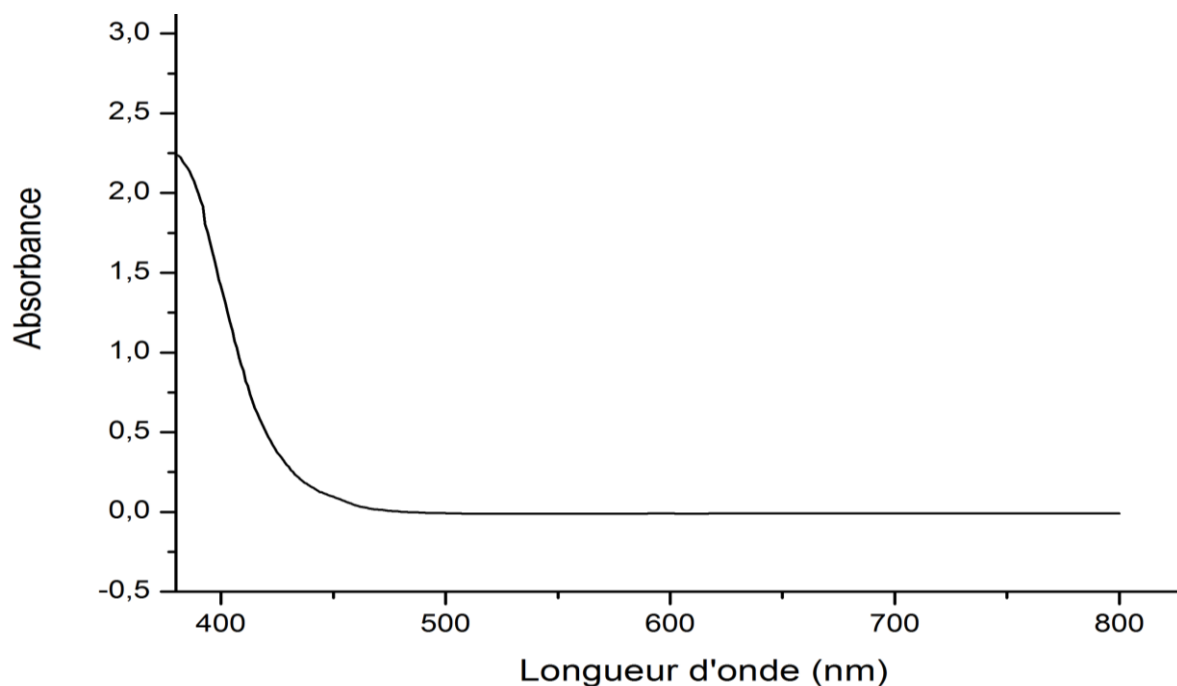


Figure 14 : Spectre UV-Visible du matériau précurseur.

Le spectre UV-Vis ne révèle aucun pic dans le domaine du visible, par contre on observe dans le domaine de l'UV proche un pic d'absorption autour de 380 nm. Ceci serait probablement dû au fait que les transitions $d-d$ sont généralement imperceptibles dans les complexes paramagnétiques à cinq électrons. Cette caractéristique est bien celle de l'anion complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ qui est un complexe octaédrique paramagnétique au sein duquel, les cinq électrons de la couche externe du Fe^{3+} sont répartis de la manière suivante : $(t_{2g})^3(eg)^2$. La coloration du matériau précurseur est due au transfert de charge du ligand au métal.

Sur la base des résultats convergents obtenus à savoir : la conformité des pics caractéristiques et le nombre d'ions en solution aqueuse décrit dans la littérature des composés de même type ; nous pouvons affirmer que nous avons effectivement réussi la synthèse du complexe de fer(III) de formule brute $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.2 Identification du matériau cible 1

3.2.1 Aspect physique

L'observation au microscope optique montre que le matériau cible 1 est un solide cristallin prismatique de couleur vert sombre comme le montre la Figure 15.



Figure 15 : Aspect physique du matériau cible.

3.2.2 Test de solubilité

Le test de solubilité montre que le matériau cible **1** est très soluble dans l'eau (à froid et à chaud), cette solubilité traduit le caractère ionique de ce complexe en solution aqueuse.

3.2.3 Point de fusion

La mesure du point de fusion enregistrée sur un échantillon du matériau cible fraîchement synthétiser montre que ce dernier ne fond pas avant 300 °C température maximale de l'appareil utilisé. Toutefois, à cette valeur limite, un changement de coloration a été observé ; ce qui laisse penser que ce composé s'est dégradé sans fondre, constituant ainsi une caractéristique physico-chimique très appréciable.

3.2.4 Résultat conductimétrique

La conductivité électrique KL a été mesurée à partir d'une solution du matériau obtenu, de concentration $C = 1,604 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La conductivité molaire Λ_m a été calculée à partir de l'expression mathématique (1) sus évoquée.

Le Tableau VIII présente le résultat de la mesure de la conductivité électrique d'un échantillon du matériau cible **1** obtenu de concentration $C = 1,604 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau VIII : Conductivité de la solution du matériau cible 1.

Échantillon	Concentration molaire $\times 10^{-3}$ (mol.L ⁻¹)	Conductivité électrique ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Conductivité molaire ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$)
$\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,604	240	113,1

Du Tableau VIII, il ressort que la valeur de la conductivité molaire Λ_m est de $\Lambda_m = 240 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Ce résultat révèle en relation avec le Tableau VI que le matériau cible comporte trois (03) ions, à savoir : deux anion diaquabis(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et un cation inorganique strontium Sr^{2+} . Le matériau synthétisé a donc un caractère ionique en solution aqueuse.

3.2.5 Spectre Infrarouge

La Figure 16 présente le spectre infrarouge du matériau cible qui a été enregistré dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

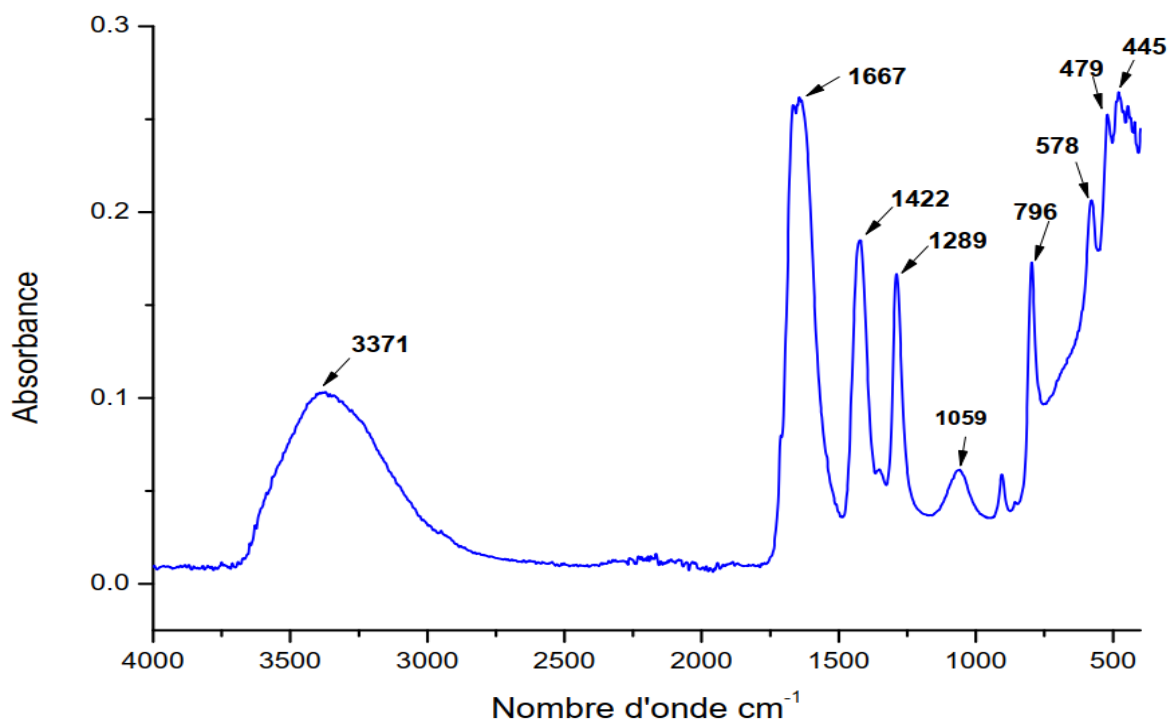


Figure 16 : Spectre IR du matériau cible 1.

L'observation du spectre IR du matériau cible **1** permet de faire ressortir quelques pics caractéristiques de ce sel tels que présenté au Tableau IX.

Tableau IX : Différentes fréquences de vibrations caractéristiques du spectre IR du matériau **1**.

Fonctions	Fréquences de vibration du matériau 1 (cm ⁻¹)
$\nu(\text{O-H})$	3371
$\nu(\text{C=O})$	1667 ; 1644
$\nu(\text{C-O})$	1422
$\nu(\text{C-C})$	1289
$\nu(\text{OCO})$	1059
$\nu(\text{Fe-O})$	578
$\nu(\text{Sr-O})$	479; 445

De la Figure 16, on peut ressortir trois zones principales. La première zone permet de mettre en évidence les molécules d'eau présentes dans notre matériau cible. Ainsi, on observe sur notre spectre une large bande de vibration à 3371 cm⁻¹ correspondant à la vibration de valence O-H des molécules d'eau de cristallisation [40,41,44]. La seconde zone permet de mettre en évidence la présence du ligand oxalato(2-) dans notre matériau cible. Les pics autour de 1667 et 1644 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations de déformation asymétrique C=O du ligand oxalato(2-) ; le pic autour de 1422 cm⁻¹ est attribuable aux vibrations de déformation asymétrique C-O, le pic autour de 1289 cm⁻¹ attribuable à la liaison C-C et les pics de vibration autour de 905 ; 796 cm⁻¹ sont attribuables à la liaison de torsion $\delta(\text{OCO})$ [32, 43, 44]. La troisième zone entre 600 et 400 cm⁻¹, met en évidence les pics d'absorption des liaisons Métal-Oxygène. Cette liaison a également pour usage d'affirmer la coordination ayant eu lieu entre le ligand oxalato(2-) et le métal central dans notre matériau cible. Le pic de vibration autour de 420 cm⁻¹ et 445 cm⁻¹ est attribuable la liaison Sr-O et le pic de vibration autour de 578 cm⁻¹, est assigné à la liaison Fe-O. Ces pics permettent de reconstituer les liaisons qui sont présentes dans le matériau cible **1** [20, 50].

3.2.6 Spectre Ultraviolet-Visible

Le spectre ultra-violet visible (UV-Vis), du matériau cible **1** est représenté à la Figure 17.

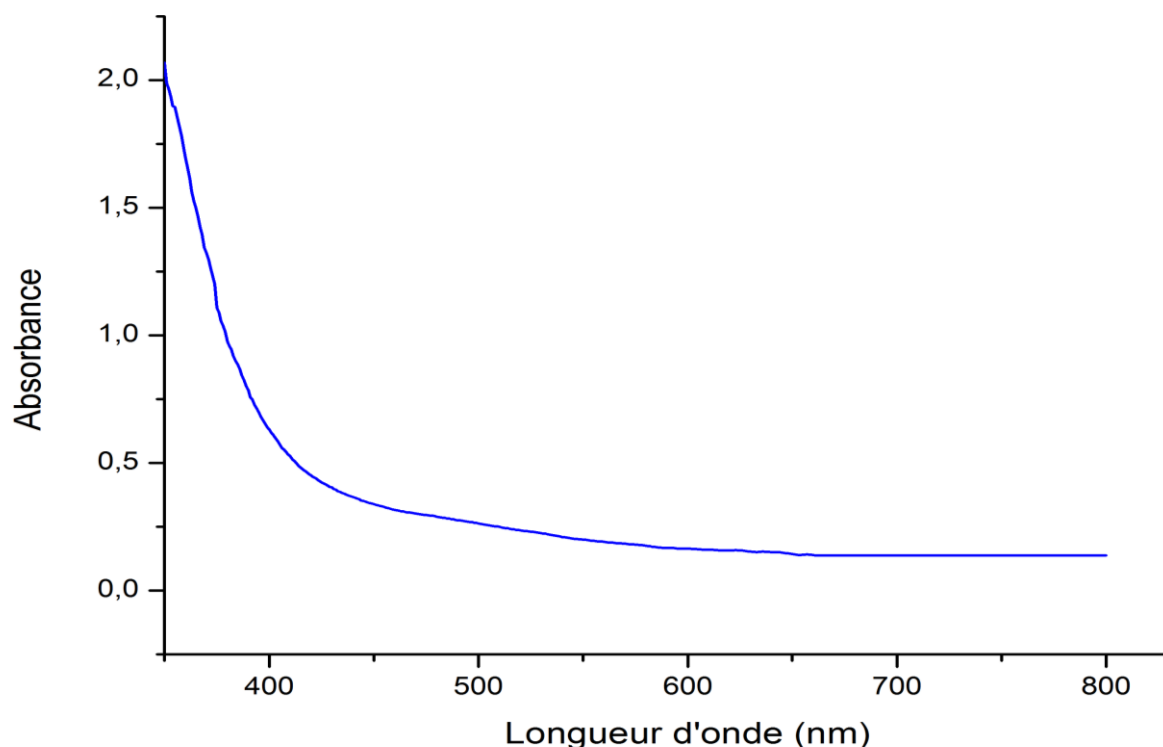


Figure 17 : Spectre UV-Visible du matériau cible **1**.

Comme on s'y attendait, le spectre UV-Vis ne révèle aucun pic d'absorption dans le domaine du visible. Ce qui peut être expliqué par le fait que les transitions $d-d$ sont généralement imperceptibles dans le cas des complexes paramagnétiques à cinq électrons. Cette caractéristique étant celle de l'anion complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ qui est un complexe octaédrique paramagnétique, au sein duquel les cinq électrons de la couche externe du Fe^{3+} sont répartis de la manière suivante : $(t_{2g})^3(eg)^2$. La coloration verte du matériau cible **1** s'expliquerait donc par le transfert de charge du ligand au métal.

3.2.7 Structure probable

Le spectre UV-visible ne montre aucun pic d'absorption dans le visible et les complexe de fer(III) observé dans les composés contenant la brique anionique $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. L'apparition de nouvelles liaisons (liaison Sr-O (métal-ligand)) dans le spectre infrarouge du complexe de fer(III) synthétisé montre qu'il y a effectivement eu complexation de l'atome d'oxygène du ligand avec le métal central. La mesure de la conductivité a révélé que notre complexe de fer(III) possède un caractère ionique en solution aqueuse. La réaction s'est déroulée dans les proportions 1/2 (métal /ligand). La Figure 18 illustre la structure du complexe de fer(III) sous réserve de la diffraction des rayons X sur monocristal.

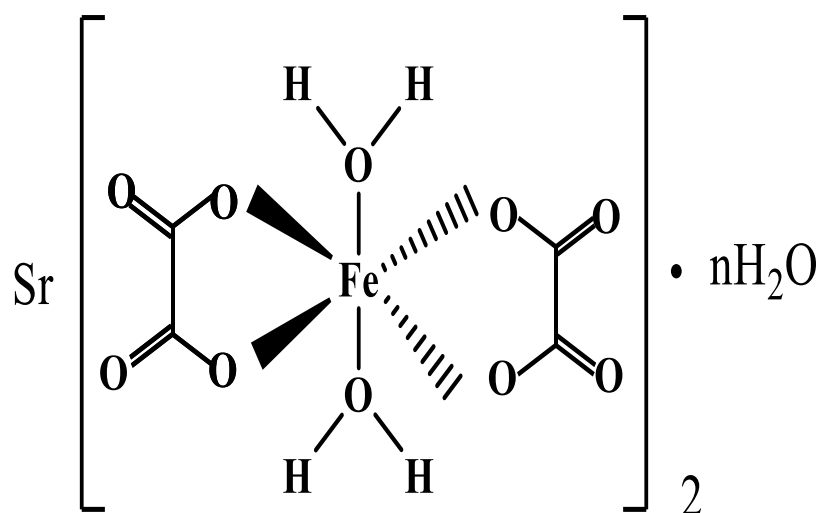


Figure 18 : Structure probable du complexe de fer $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.2.8 Conclusion

Sur la base des résultats convergents obtenus à savoir : la conformité des pics caractéristiques et de l'environnement de coordination autour du métal central décrits dans la littérature, nous pouvons affirmer que nous avons effectivement réussi la synthèse complexe de fer(III), de formule brute $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Identification du matériau cible 2

3.3.1 Aspect physique

L'observation au microscope optique montre que le matériau cible 2 se présente sous la forme de microcristallin de couleur vert clair comme le montre la Figure 19.



Figure 19 : Aspect physique du matériau cible 2.

3.3.2 Test de solubilité

Comme dans le cas du matériau cible 1, le test de solubilité montre que le matériau cible 2 est très soluble dans l'eau (à froid et à chaud), cette solubilité traduit le caractère ionique de ce complexe en solution aqueuse.

3.3.3 Point de fusion

La mesure du point de fusion enregistrée sur un échantillon du matériau cible 2 fraîchement synthétisé montre que ce dernier ne fond pas avant 300 °C température maximale de l'appareil utilisé. Toutefois, à cette valeur limite, un changement de coloration : le composé passe de vert-claire à marron ; ce qui laisse penser que ce composé s'est dégradé sans fondre, constituant ainsi une caractéristique physico-chimique très appréciable.

3.3.4 Résultat conductimétrique

La conductivité électrique KL a été mesurée à partir d'une solution du matériau cible 2 obtenu, de concentration $C = 1,485 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La conductivité molaire Λ_m a été calculée à partir de l'expression mathématique (1) sus évoquée.

Le Tableau VIII présente le résultat de la mesure de la conductivité électrique d'un échantillon du matériau cible 2 obtenu de concentration $C = 1,485 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau X : Conductivité de la solution du matériau cible 2.

Échantillon	Concentration molaire $\times 10^{-3} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Conductivité électrique $(\mu\text{S.cm}^{-1})$	Conductivité molaire $(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$
$\text{Ba[Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$1,485 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	362	243

Du Tableau VIII, il ressort que la valeur de la conductivité molaire est de $\Lambda_m = 243 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Ce résultat révèle en relation avec le Tableau VI que le matériau cible 2 comporte trois (03) ions, à savoir : deux anion diaquabis(oxalato)ferrate(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et un cation inorganique strontium Ba^{2+} . Le matériau synthétisé a donc un caractère ionique en solution aqueuse.

3.3.5 Spectre Infrarouge

La Figure 20 présente le spectre infrarouge du matériau cible qui a été enregistré dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

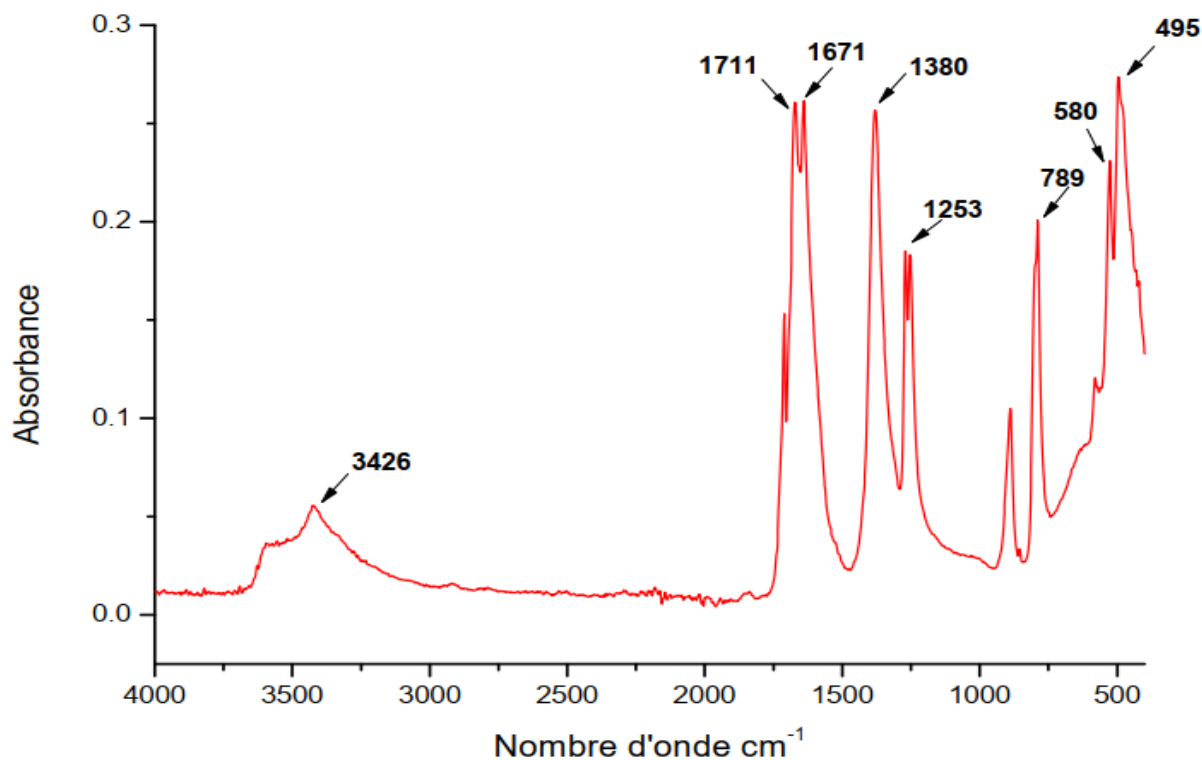


Figure 20 : spectre IR du matériau cible 2.

L'observation du spectre IR du sel précurseur permet de faire ressortir quelques pics caractéristiques de ce sel tels que présenté au Tableau XI.

Tableau XI : Différentes fréquences de vibrations caractéristiques du spectre IR du matériau cible 2.

Fonctions	Fréquences de vibration du composé 2 (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$	3426
$\nu(\text{C=O})$	1711 ; 1671
$\nu(\text{C-O})$	1380
$\nu(\text{C-C})$	1269 ; 1253
$\nu(\text{OCO})$	789
$\nu(\text{Fe-O})$	580
$\nu(\text{Ba-O})$	495

De la Figure 16, on peut ressortir trois zones principales. La première zone permet de mettre en évidence les molécules d'eau présentes dans notre matériau cible. Ainsi, on observe sur notre spectre une large bande de vibration à 3426 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence O–H des molécules d'eau de cristallisation [40,41,44]. La seconde zone permet de mettre en évidence la présence du ligand oxalato(2-) dans notre matériau cible. Les pics autour de 1711 et 1671 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation asymétrique C=O du ligand oxalato(2-) ; le pic autour de 1380 cm^{-1} est attribuable aux vibrations de déformation asymétrique C–O, le pic autour de 1269 cm^{-1} et 1253 cm^{-1} attribuable à la liaison C–C et le pic de vibration autour de 789 cm^{-1} sont attribuable à la liaison de torsion $\delta(\text{OCO})$ [32, 43, 44]. La troisième zone entre 600 et 400 cm^{-1} , met en évidence les pics d'absorption des liaisons Métal-Oxygène. Cette liaison a également pour usage d'affirmer la coordination ayant eu lieu entre le ligand oxalato(2-) et le métal central dans notre matériau cible. Le pic de vibration autour de 495 cm^{-1} est attribuable à la liaison Sr–O et le pic de vibration autour de 580 cm^{-1} , est assigné à la liaison Fe–O. Ces pics permettent de reconstituer les liaisons qui sont présentes dans le matériau cible [21, 50].

3.3.6 Spectre Ultraviolet-Visible

Le spectre ultra-violet visible (UV-Vis), du matériau cible 2 est représenté à la Figure 21.

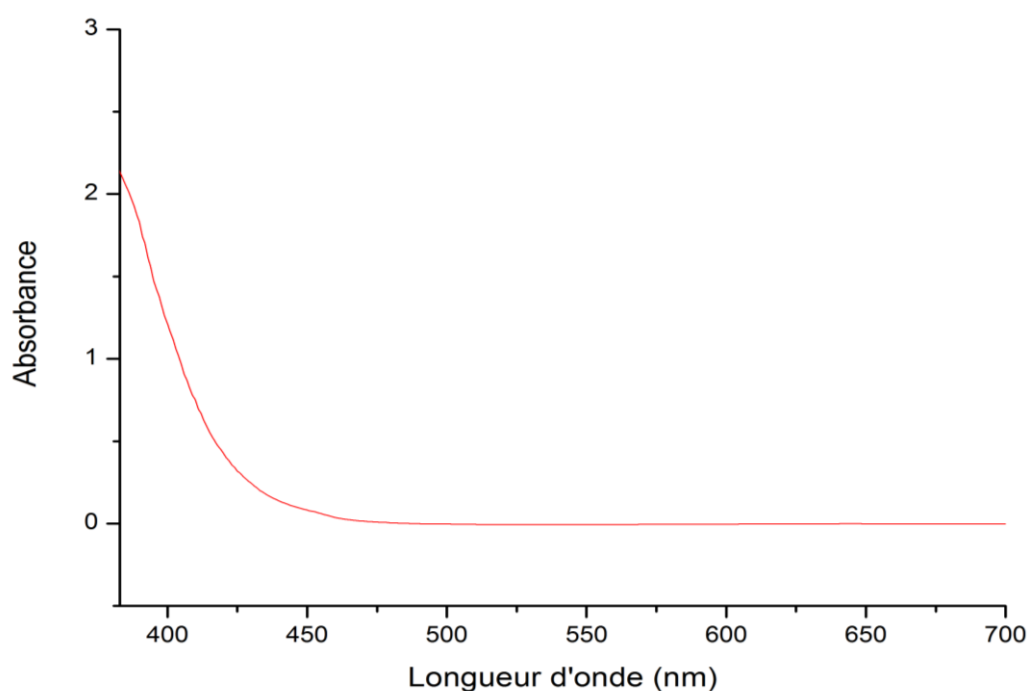


Figure 21 : Spectre UV-Visible du matériau cible 2.

Comme on s'y attendait, le spectre UV-Vis ne révèle aucun pic d'absorption dans le domaine du visible, ce qui peut être expliqué par le fait que les transitions *d-d* sont généralement imperceptibles dans le cas des complexes paramagnétiques à cinq électrons. Cette caractéristique étant celle de l'anion complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ qui est un complexe octaédrique paramagnétique au sein duquel les cinq électrons de la couche externe du Fe^{3+} sont répartis de la manière suivante : $(t_{2g})^3(eg)^2$. La coloration vert clair du matériau cible 2 s'expliquerait donc par le transfert de charge du ligand au métal.

3.3.7 Structure probable

Le spectre UV-visible ne montre aucun pic d'absorption dans le visible et les complexe de fer(III) observé dans les composés contenant la brique anionique $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. L'apparition de nouvelles liaisons (liaison Ba-O (métal-ligand)) dans le spectre infrarouge du complexe de fer(III) synthétisé montre qu'il y a effectivement eu complexation de l'atome d'oxygène du ligand avec le métal central. La mesure de la conductivité a révélé que notre complexe de fer(III) possède un caractère ionique en solution aqueuse. La réaction s'est déroulée dans les proportions 1/2 (métal, ligand). La Figure 22 illustre la structure du complexe de fer(III) sous réserve de la diffraction des rayons X sur monocristal.

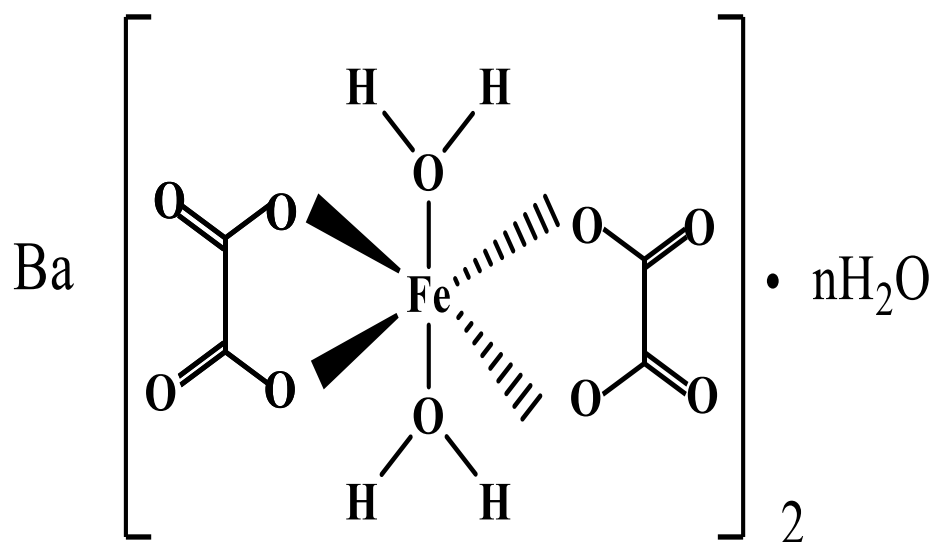


Figure 22 : Structure probable du complexe $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.3.8 Conclusion

Sur la base des résultats convergents obtenus à savoir : la conformité des pics caractéristiques et de l'environnement de coordination autour du métal central décrits dans la

littérature, nous pouvons affirmer que nous avons effectivement réussi la synthèse complexe de fer(III), de formule brute $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.4 Résultat de l'activité microbienne

Les activités antimicrobiennes des complexes synthétisés ont été testées sur deux souches bactériennes (*Salmonella spp*, *Bacillus cereus*) et une souche de levure (*Candida albicans*). Elles ont été comparées à celles des antibiotiques de référence. Ce test est basé sur la capacité d'un microorganisme à croître en milieu supplémenté ou non en substances suspectées antimicrobiennes afin de déterminer les diamètres de la zone d'inhibition des composés testés.

Ainsi, 6 mm sont la valeur maximale de diamètre de zone d'inhibition pour laquelle il n'y a pas d'activité bactérienne. Un composé sera considéré comme pas actif si son DZI est inférieur 6 mm, actif si son DZI compris entre 7 et 15 mm et très actif si son DZI est supérieur ou égale à 15 mm. La Figure 23 présente les antibiogrammes des différentes souches bactériennes *salmonella spp* et *bacillus cereus* ainsi que la levure *candida albicans* sur lesquels ont été effectués les différents tests.

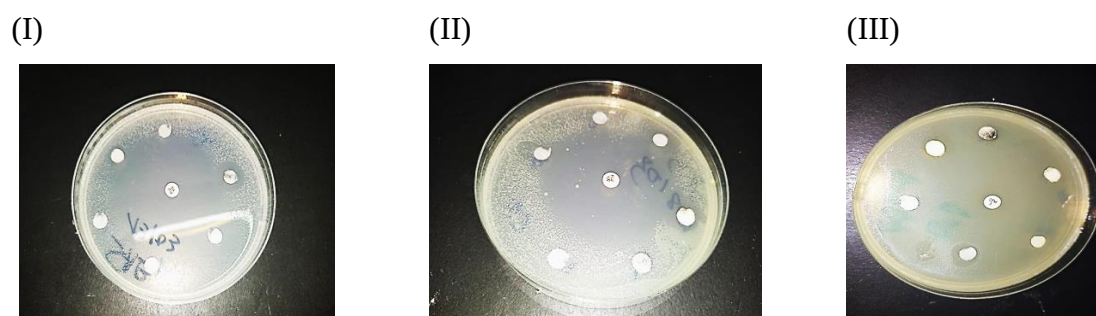


Figure 23 : Antibiogrammes : (I) pour la souche *Salmonella spp* (SS), (II) pour la souche *Bacillus cereus* et pour la souche *candida albicans* (III).

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

Tableau XII : Diamètres des zones d'inhibition des composés testés.

Échantillon	Diamètres des zones d'inhibition (exprimés en Moyenne $\pm$ Écart-type) en mm		
	Bactéries		Levure
	<i>Salmonella spp</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Candida albicans</i>
$K[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]_2 \cdot nH_2O$	0,00	10 $\pm$ 1	18,67 $\pm$ 1,53
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,00	0,00	0,00
$BaCl_2$	8,66 $\pm$ 1,16	0,00	12,00 $\pm$ 1,53
Matériau cible 1	0,00	0,00	0,00
Matériau cible 2	8 $\pm$ 1	0,00	9,33 $\pm$ 1,53
Ampicilline 30 μ g/mL	31,33 $\pm$ 4,16	13 $\pm$ 1	//
Fluconazole 80 μ g/ml	//	//	16,67 $\pm$ 2,08

Vert = Peu actif, DZI entre 8 et 10 mm ;

Rouge = Moyennement actif, DZI entre 10 et 15 mm ;

Violet = Actif, DZI entre 15 et 20 mm ;

Bleu = Très actif, DZI supérieur à 20 mm ;

= [0,00 – 6,00] mm ; pas actif ; DZI = [7,00 – 15,00 mm] : actif ; DZI $\geq$ 20 mm : très actif

Le précurseur ne montre aucun effet d'inhibition sur la souches bactérienne (SS) qui est à gram négatif, une faible activité sur la souche (BC) qui est à gram positif et une activité de (18,67 mm $\pm$ 1,53 mm) pour la souche (CA). Le sel de strontium(II) chlorure hexahydraté ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) et **1** par contre ne montre aucun effet d'inhibition sur toutes les souches bactériennes tandis que le sel de baryum(II) chlorure molécules $BaCl_2$ présentent une faible activité inhibitrice sur la souche (SS) avec des diamètres des zones d'inhibition de (8,66 mm $\pm$ 1,16 mm) et (8 mm $\pm$ 1 mm), une faible activité inhibitrice de (9,33 mm $\pm$ 1,53 mm) pour le matériau cible 2 et un diamètre d'inhibition de (12,00 mm $\pm$ 1,53 mm) pour le $BaCl_2$, respectivement.

La faible activité antimicrobienne des composés de coordination peut être expliquée sur la base du concept d'Overton. Selon le concept d'Overton qui est basé sur la perméabilité des cellules, les membranes lipidiques qui entourent la cellule microbienne favorisent uniquement le passage de la matière liposoluble qui pénètre la membrane lipidique des bactéries et les tue plus efficacement : c'est le caractère lipophile des complexes [70]. En résumé, il ressort du

tableau que, le sel précurseur à une activité antimicrobienne différente de celle des matériaux cibles **1** et **2**.

3.5 Conclusion

Au terme ce chapitre, nous avons tout d'abord caractérisé le sel précurseur ainsi que les matériaux cible **1** et **2**. L'exploitation de leurs spectres IR a confirmé la présence des molécules d'eau de cristallisation et la complexation du fer(III) avec les atomes d'oxygène du ligand oxalato(2). De plus, on a noté la formation des liaisons de coordination Sr–O au sein du matériau cible **1** et les liaisons Ba–O au sein du matériau cible **2**. Le spectre UV-Vis a permis de montrer que les matériaux cible n'absorbent pas dans le visible. La conductimétrie du précurseur et des matériaux cible ont suggéré un caractère ionique en solution aqueuse.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif visé dans le présent travail était de synthétiser et caractériser les sels baryum(II) diaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté, $\text{Ba}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et strontium(II) diaquabis(oxalato)ferrate(III) n-hydraté, $\text{Sr}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons procédé par une stratégie de synthèse à deux étapes : la synthèse du sel précurseur, suivie de la réaction d'échange cationique entre le précurseur et les sels de strontium(II) chlorure hexahydraté ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dans un premier temps pour obtenir le matériau cible **1** de formule prévisionnelle $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Puis dans un second temps avec baryum chlorure (BaCl_2), pour obtenir le composé de formule $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ces composés sous forme de cristaux vert sombre (matériau cible **1**) et sous forme de microcristaux vert clair (matériau cible **2**), sont solubles dans l'eau distillée à température ambiante. Ils ne fondent pas avant 300 °C température maximale de l'appareil de mesure utilisé. La mesure de la conductimétrie montre que ces matériaux ont un caractère ionique et possède trois ions respectivement en solution aqueuse ; ce qui est en accord avec les prévisions structurales. Leurs spectres infrarouges montrent qu'ils contiennent des ions oxalato(2-), le ligand aqua, les liaisons de coordination Fe–O et Sr–O au sein du matériau cible **1** et les liaisons de coordination Fe–O et Ba–O au sein du matériau cible **2**. Le spectre UV-Visible des matériaux cibles **1** et **2** synthétisés ne présente pas de bande d'absorption dans le visible, ce qui confirme l'état d'oxydation du fer Fe^{3+} dans un champ ligandaire faible à géométrie octaédrique. De ce fait, la coloration verte des matériaux cible s'explique par le transfert de charge métal-ligand. L'évaluation de l'activité antimicrobienne du matériau cible **2** obtenu, montre qu'il présente une active inhibitrice sur les souches de *SS* et *CA* tandis que le sel matériau cible **1** obtenu ne présente aucune active inhibitrice contrairement au sel précurseur variation qui s'explique par le principe d'overton sur les composés de coordination.

Les résultats obtenus sous réserve de la détermination de la structure des matériaux cible par diffraction des rayons X sur monocristal, laissent penser que les matériaux visés sont effectivement celui obtenu, à savoir : $\text{Sr}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Dans nos travaux futurs, nous envisageons de :

- Faire la diffraction des rayons X sur monocristal afin de déterminer la structure exacte du complexe cible ;
- Étudier les propriétés magnétiques et optiques de ces composés afin de déterminer leurs domaines d'applications ;
- Élargir la famille des polymères non-moléculaire à cations divalent de formulation, $\text{A}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = cations divalents), avec d'autres cations métalliques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz and E. Martínéz-Ferrero, “Multifunctional molecular materials”, *Solid State Sci.*, 5, 917–924, **2003**.
- [2] G. R. Desiraju, “Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders”, *Acc. Chem. Res.*, 35, 565–573, **2002**.
- [3] J. Nenwa, G. Bebiga, S. Martin, M. Bélombé, M. Mbarki and B. Fokwa, “2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato- κ 2O,O)chromate(III)”, *Acta Cryst.*, 68, 1325–1326, **2012**.
- [4] H. Liu, G. Wen, X. Gongfeng, F. Yuhua and C. Peng, “First μ 3-oxalato-bridged *cis* and *trans* configurations nickel macrocyclic complex : Synthesis, structure and magnetic properties”, *Inorg. Chem. Comm.*, 10, 109–110, **2007**.
- [5] R. Pellaux, S. Helmut, H. Reto, F. Peter, H. Peter, O. Bachir and D. Silvio “Molecular-Based Magnetism in Bimetallic Two-dimensional oxalate-bridged networks. An X-ray and neutron diffraction study”, *Inorg. Chem.*, 36, 230–230, **1997**.
- [6] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gómez-García and V. Laukhin, “Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound”, *Nature*, 408, 447–449, **2000**.
- [7] R. Purrello, “Lasting chiral memory”, *Nature Materials.*, 2, 216–217, **2003**.
- [8] J. Nenwa, O. Befolo, B. Gouet, M. Mbarki and B. P. Fokwa, “Pyridinium *cis*-diaquabis (oxalato- κ 2O, O') chromate(III) ”, *Acta Cryst.*, E68, 1434–1434, **2012**.
- [9] I. Chérif, J. Abdelhak, M. F. Zid and A. Driss, “2-Amino-5-chloropyridinium *cis*-diaquadioxalatochromate(III) sesquihydrate”, *Acta Cryst.*, E68, 824–825, **2012**.
- [10] M. Bélombé, J. Nenwa and F. Emmerling, “Crystal structure of quinolinium *trans*-diaquabis (oxalato-O,O') chromate(III) (C_9H_8N)[Cr(H₂O)₂(C₂O₄)₂]", *Cryst. Struct. Commun.*, 224, 239–240, **2009**.
- [11] M. Franceschelli, M. Puxeddu and M. Carta, “Mineralogy and geochemistry of Late Ordovician phosphate-bearing oolitic ironstones from NW Sardinia”, *Mineral. Petrol.*, 69, 267–293, **2000**.
- [12] J. S. Kim, L. Zhang and M. A. Keane, “Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite”, *Sep. Sci. Technol.*, 36, 1509–1525, **2001**.
- [13] G. Yue, L. Zhao, O. Olvera and E. Asselin, “speciation of the H₂SO⁴, Fe₂(SO₄)³⁻, FeSO⁴, H₂O system and development of an expression to predict the redox potential of the Fe³⁺/Fe²⁺ couple up to 150°C”, *Hydrometallurgy*, 147, 196–209, **2014**.

- [14] S. A. Cotton, "Iron(III) chloride and its coordination chemistry", *J. Coord. Chem.*, 71, 3415–3443, **2018**.
- [15] F. Ebnou, K. Ebeid, M. M'Haiham, M. Dhia and M. Sanhoury, "Synthèse et caractérisation des complexes de cobalt (II) et de nickel (II) avec des ligands du type (R₂N) 3P (E)(R₂N= pipéridinyl ou morpholinyl; E= S ou Se)", *J. Chem. Soc*, 2, 1–7, **2020**.
- [16] N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", *Leeds*, 2, 1070–1112, **1997**.
- [17] A. Djerrab, I. Hedley, R. Nespoulet and L. Chiotti "Contribution of magnetic methods to the study of the filling of the prehistoric site of Abri Pataud (Les Eyzies-de-Tayac, Dordogne, France)", *J. Paleontol.*, 19, 281–302, **2007**.
- [18] D., Chung, M. Zhou, F. Gao and W. Chen, "In-situ LA–ICP–MS trace elemental analyses of magnetite: The late Palaeoproterozoic Sokoman Iron Formation in the Labrador Trough, Canada", *Ore Geol. Rev.*, 65, 917–928, **2015**.
- [19] G. Ghitti, "Demonstration of organic magnetism using an ultra-low frequency detector", *Biosystems*, 1, 7–6, **2016**.
- [20] A. Pantoja, D. Pooke, H. Trodahl and J. Irwin, "Oxygen-isotope effect on the high-frequency Raman phonons in Bi₂Sr₂CaCu₂O⁸⁺", *Phys. Rev.*, 58, 52–59, **1998**.
- [21] A. Rosli, N. Zabidi, C. Jesudason, H. Kassim and K. Shrivastava, "DFT Calculation of Clusters of Ba and O atoms and the Raman spectra of Barium Peroxide", *J. Agric. Food Chem.*, 1325, 194–197, **2010**.
- [22] C. Colin, J. Joseph, L. Matthew, A. Rinat and J. Sandra., "Iron deficiency anemia and cognitive function in infancy", *Pediatric*, 126, 427–434, **2010**.
- [23] A. Cherel and D. Frère, "Wine in Brittany from the first Iron Age ? Local manufacturing and consumption", *Ore Geol. Rev.*, 47, 12–21, **2020**.
- [24] E. Calas, J. Gueudry and M. Muraine, "Major change in the color of korean tattoos in 3 cases", *J. Fr. Ophtalmol.*, 42, 477–484, **2019**.
- [25] J. Wang and J. Tang, "Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment : Catalytic mechanisms and applications", *J. Mol. Liq.*, 332, 115–755, **2021**.
- [26] D. Wolstenholme and T. Cameron, "Comparative study of weak interactions in molecular crystals: H–H bonds vs hydrogen bonds", *A. J. Phys. Chem.*, 110, 8970–8978, **2006**.

- [27] R. Dinnebier, S. Vensky, M. Panthöfer and M. Jansen, “Crystal and molecular structures of alkali oxalates : First proof of a staggered oxalate anion in the solid state”, *Inorg. Chem.*, 42, 149–157, **2003**.
- [28] Y. Wang, W. Ying, F. Ming, L. Yi, L. Jing and C. Peng, “A porous 3d-4f heterometallic metal–organic framework for hydrogen storage”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 816–810, **2010**.
- [29] O. Kirk, “Encyclopedia of chemical technology”, Interscience New York, 6, 618–636, **2021**.
- [30] O. Castillo, A. Luque, M. Julve, F. Lloret and P. Román, “One-dimensional oxalato-bridged copper(II) complexes with 3-hydroxypyridine and 2-amino-4-methylpyridine”, *Inorg. Chim. Acta*, 315, 9–17, **2001**.
- [31] L. Anthony, “Structure validation in chemical crystallography”, *Acta Cryst.*, E65, 148–155, **2009**.
- [32] G. Marinescu, M. Andruh, F. Lloret and M. Julve, “Bis(oxalato)chromium(III) complexes : Versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds”, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 161–185, **2011**.
- [33] A. Román, B. Muriel, G. Michel, T. Cyrille, V. Jacqueline and V. Michel, “rational design of three-dimensional (3d) optically active molecule-based magnets: synthesis, structure, optical and magnetic properties of {[Ru(Bpy)₃]²⁺, ClO₄⁻, [Mn^{II}Cr^{III}(Ox)₃]⁻}N and {[Ru(Bpy)₂ppy]⁺, [Mn^{II}Cr^{III}(Ox)₃]⁻}N, with M^{II}=Mn^{II}, Ni^{III}. X-Ray structure of {[Ru(Bpy)₃]²⁺, ClO₄⁻, [Mn^{II}Cr^{III}(Ox)₃]⁻}N and {[Ru(Bpy)₂ppy], [Mn^{II}Cr^{III}(Ox)₃]⁻}", *Inorg. Chem.*, 40, 463–460, **2001**.
- [34] I. Herrmann, U. Kramm, S. Fiechter and P. Bogdanoff, “Oxalate supported pyrolysis of CoTMPP as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction”, *Electrochim. Acta*, 54, 4275–4287, **2009**.
- [35] A. Saritha, B. Raju, D. N. Rao, A. Roychowdhury, D. Das and K. Hussain, “Facile green synthesis of iron oxide nanoparticles via solid-state thermolysis of a chiral, 3D anhydrous potassium tris(oxalato)ferrate(III) precursor”, *Adv. Powder Technol.*, 26, 349–354, **2015**.
- [36] P. R. Paquin, R. C. Santore, K. B. Wu, C. D. Kavvas and D. M. Di Toro, “The biotic ligand model : a model of the acute toxicity of metals to aquatic life”, *Environ. Sci. Policy*, 3, 175–182, **2000**.
- [37] I. Chérif, M. F. Zid, M. El-Ghozzi and D. Avignant, “3-Aminopyridinium trans-diaquadioxalatochromate (III)”, *Acta Cryst.*, E68, 900–901, **2012**.

- [38] D. Abeysinghe, M. D. Smith, J. Yeon, G. Morrison and H.-C. zur Loye, "Observation of multiple crystal-to-crystal transitions in a new reduced vanadium oxalate hybrid material, $\text{Ba}_3[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, prepared via a mild, two-step hydrothermal method", *Cryst. Growth. Des.*, 14, 479–478, **2014**.
- [39] J. Bacsá, D. Eve and M. Brown, "The thermal dehydration and decomposition of $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 50, 33–50, **1997**.
- [40] R. Alabada, O. Kovalchukova, I. Polyakova, S. Strashnova and V. Sergienko, "Crystal structure of poly [μ 2-aqua-aqua (μ 2-4-nitro-2, 5, 6-trioxo-1, 2, 5, 6-tetrahydropyridin-3-olato) hemi- μ 4-oxalato-barium(II)]", *Acta Cryst.*, C71, 459–462, **2015**.
- [41] R. Ndong, M. Signé and Wenger, "Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of an Organic-Inorganic Hybrid Salt Involving Trans-Diaquabis (oxalato- κ 2O1, O2) chromate (III) Complex Anion with Piperidinium as Counter Cation", *Cryst. Struct. Theo. Appl.*, 9, 36–47, **2020**.
- [42] E. D. Djomo, F. Capet, J. Nenwa, M. M. Bélombé and M. Foulon, "Crystal structure of 4-(dimethylamino)pyridinium *cis*-diaquabis (oxalato- κ 2O, O') ferrate(III) hemihydrate," *Acta Cryst.*, E71, 934–936, **2015**.
- [43] G. Bebga, I. M. Ndassa, P. R. Ndong, P. R. Misse and B. P. Fokwa, "Crystal structure of potassium *trans*-diaquabis [oxalato- κ 2O,O] chromate(III) urea disolvate, $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrKN}_4\text{O}_{12}$ ", *Z. Kristallogr.*, 228, 175–176, **2013**.
- [44] F. D. Rochon, R. Melanson and M. Andruh, "[$\text{Cr}(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2$]⁻: A Versatile Building Block for the Design of Heteropolymetallic Systems. Crystal Structures of $[\text{BaCr}_2(\text{bipy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnCr}_2(\text{bipy})_2\mu-(\text{C}_2\text{O}_4)_4]_n$ and $[\text{CoCr}_2(\text{bipy})_2\mu-(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ", *Inorg. Chem.*, 35, 6086–6092, **1996**.
- [45] G. Marinescu, M. Andruh, M. Julve, F. Lloret, R. Llusar, S. Uriel and J. Vaissermann, "Heteropolymetallic Supramolecular Solid-State Architectures Constructed from $[\text{Cr}(\text{AA})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ Tectons, and Sustained by Coordinative, Hydrogen Bond and π - π Stacking Interactions (AA= 2, 2 '-Bipyridine; 1, 10-Phenanthroline)", *Cryst. Growth Des.*, 5, 261–267, **2005**.
- [46] N. Deb, "The solid-state thermal decomposition of $\text{Sr}_3[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Therm. Anal.*, 114, 261–267, **2012**.

- [47] G. Bebg, M. Signé, J. Nenwa, M. Mbarki and B. P. Fokwa, “Pyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2⁻)K²O₁,O₂]chromate(III) urea monosolvate”, *Acta Cryst.*, C69, 567–567, **2013**.
- [48] R. Batten, Champness, M. Chen , G. Martinez , S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, P. Suh and J. Reedijk, "Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines", *Cryst. Eng. Comm.*, 14, 3001–3004, **2012**.
- [49] A. N. Nana, D. Haynes, H. Vezin, C. Minaud, P. Shankhari, B. P. Fokwa and J. Nenwa, “Nanochanneled silver-deficient tris (oxalato) chromate(III) coordination polymers : Synthesis, crystal structure, spectroscopy, thermal analysis and magnetism”, *J. Mol. Struct.*, 1220, 628–642, **2020**.
- [50] Robin A. Y. and Fromm K. M., "Coordination Polymer Networks with O- and N-donors : What they are, Why and How They are Made", *Coord. Chem. Rev.*, 250, 2127–2157, **2006**.
- [51] B. Stuart, C. Neil, C. Xiao-Ming, G. Javier and R. Jan, “Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines”, *CrystEngComm.*, 14, 3001–3004, **2012**.
- [52] J. Bojarska, M. Remko, M. Breza, I. Madura, A. Fruziński and W. M. Wolf, “A Proline-based tectons and supramolecular synthons for drug design 2.0: A case study of ACEI”, *Pharmaceuticals*, 13, 338–340, **2020**.
- [53] A. Y. Robin and K. M. Fromm, “Coordination polymer networks with O- and N- donors: What they are, why and how they are made”, *Coord. Chem. Rev.*, 250, 2127–2157, **2006**.
- [54] A. Alberola, E. Coronado, J. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz and C. Gómez-García, “A molecular metal ferromagnet from the organic donor bis-(ethylenedithio) tetraselenafulvalene and bimetallic oxalate complexes”, *J. Am. Chem.*, 125, 10774–10775, **2003**.
- [55] P. A. Dean, D. Craig, I. Dance, V. Russell and M. Scudder, “A variable Ag- Cr- Oxalate channel lattice : [M_xAg_{0.5x}(H₂O)₃][Ag_{2.5}Cr(C₂O₄)₃], M = K, Cs, Ag”, *Inorg. Chem.*, 43, 443–449, **2004**.
- [56] C. Weller, S. Horn and H. Herrmann, “Effects of Fe (III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron (III)-oxalato complex photolysis”, *J. Photochem. Photobiol.*, 255, 41–49, **2013**.

- [57] B. Michel, N. Justin, M. Yves-A, B. Gouet, M. Félicité, H. Evamarie and L. Peter “Water-filled pseudo-nanotubes in $\text{Ag}_{11.60}\text{H}_{0.40}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]4.15\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, characterization and X-ray structure”, *Inorg. Chim. Acta*, 362, 1–4, **2009**.
- [58] H. Imahori, S. Fukuzumi, O. Ito, M. Fujitsuka and M. E. El-Khouly, “Solvent dependence of photoinduced charge separation and charge recombination processes in porphyrin-fullerene dyad”, *J. Electrochem. Sci.*, 6, 49–48, **2001**.
- [59] A. L. Pickering, “An investigation into the construction of coordination compounds, clusters and arrays using pre-organised aliphatic amines as designer building blocks”, *Coord. Chem. Rev.*, 4, 54–67, **2004**.
- [60] T. Macron, “Conception de Membranes Semi-perméables aux Gaz par Assemblage Dynamique d’Objets Moléculaires et Macromoléculaires”, *Inorg. Chem.*, 14, 8–16, **2012**.
- [61] G. Berg, D. Rybakova, D. Fischer, T. Cernava, M. C. C. Vergès, T. Charles and M. Schlöter, “Microbiome definition re-visited: old concepts and new challenges”, *Microbiome*, 8, 1–22, **2020**.
- [62] R. Chaudhari, K. Singh and P. Kodgire, “Biochemical and molecular mechanisms of antibiotic resistance in *Salmonella* spp”, *Microbiol. Res.*, 174, 103–985, **2023**.
- [63] Y. He, J. Liu, Y. Chen, L. Yan and J. Wu, “Neutrophil extracellular traps in *Candida albicans* infection”, *Front. immunol.*, 13, 913–928, **2022**.
- [64] S. Aqsa, T. Anamn, S. Aamir, I. Mazhar, M. Mazhar and R. Moazur, “Transcriptional regulation of drug resistance mechanisms in *Salmonella*: where we stand and what we need to know”, *World J. Microb. Biot.*, 36, 1–8, **2020**.
- [65] P. A. Dean, “The oxalate dianion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: planar or nonplanar”, *J. Chem. Educ.*, 89, 417–418, **2012**.
- [66] N. Allocati, M. Masulli, M. F. Alexeyev and C. Di Ilio, “*Escherichia coli* in Europe: an overview”, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 10, 6235–6254, **2013**.
- [67] R. McDowell, E. M. Sands and H. Friedman, “*Bacillus cereus*”, *Sta. Pea.*, 4, 243–244 **2023**.
- [68] R. Zhang Y. Zhang, T. Zhang, H. Wang and G. Shi, “Establishing a MALDI-TOF-TOF-MS method for rapid identification of three common Gram-positive bacteria (*Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, and *Micrococcus luteus*) associated with foodborne diseases”, *Food Sci. Tech.*, 42, 117–121, **2022**.

- [69] R. Ridwan, I. Diyatri, W. Juliastuti, F. Waskita, G. Ananda and N. Juliana, “The ability of *Hylocereus polyrhizus* for gram positive bacteria and *Candida albicans*”, *Biochem Cell. Arch.*, 20, 4839–4844, **2020**.
- [70] A. Hamidi, L. Hassani, F. Mohammadi, P. Jahangoshayi, K. Mohammadi, “*Enzyme inhib*”, *Med. Chem.*, 31, 1124–1131, **2016**.