

REPUBLIQUE DU CAMEROUN  
REPUBLIC OF CAMEROON

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

ECOLE NORMALE SUPERIEURE  
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE



DEPARTEMENT DE CHIMIE  
CHEMISTRY DEPARTMENT

**IDENTIFICATION DU PRODUIT DE LA REACTION  
ENTRE UN SEL DE CADMIUM(II) ET L'ACIDE  
OXALIQUE EN MILIEU AQUEUX.**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur de l'Enseignement  
Secondaire grade II (DiPES II) en Chimie.*

Par :  
**TCHINDA WAMBA Olivier**  
*Licencié en Chimie (UYI)*

**Matricule : 09T0221**

Sous la direction de :

**NENWA Justin**

*Maître de Conférences*

*Année 2016*

## DEDICACE

*Je dédie ce travail*

*A mon papa et à ma maman*

*WAMBA Albert*

*Et*

*MADIE Henriette Epouse WAMBA*

## CERTIFICATION

Je soussigné, Justin Nenwa Maître de Conférences, atteste que le présent travail intitulé "**Identification du produit de réaction entre un sel de cadmium(II) et l'acide oxalique en milieu aqueux**" est un le travail original, effectué au laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, équipe de recherche Chimie de Coordination de la faculté des sciences de l'Université de Yaoundé I par l'étudiant **TCHINDA WAMBA Olivier** matricule **09T0221** au cours de l'année académique 2015-2016 sous ma direction.

Fait à Yaoundé le 06 Juillet 2016

Le directeur de mémoire

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé I où j'ai pu trouver un environnement aussi bien intellectuellement stimulant qu'humainement enrichissant.*

- ✚ Je souhaite témoigner ma profonde reconnaissance au Professeur NENWA Justin, Maître de Conférences à l'Université de Yaoundé I, qui a dirigé ce travail. Merci de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir fait confiance. J'ai pu ainsi acquérir une certaine rigueur et une démarche scientifique qui garderont votre empreinte. Votre disponibilité est également des plus appréciables, et les conseils que vous m'avez prodigués ont toujours été des plus productifs.
- ✚ Ma gratitude va également à l'endroit de tous mes enseignants de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé, qui m'ont encadré pendant ces deux années de formation.
- ✚ C'est du fond du cœur que j'exprime ma gratitude à l'endroit du Professeur Fokwa Boniface de l'Institut de Chimie de Aachen (Allemagne), pour son soutien logistique et matériel dans la caractérisation du matériau obtenu dans la cadre de ce travail.
- ✚ Je tiens également à remercier le Dr. DJONWOUO Léonel. P pour sa disponibilité, ses multiples conseils sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible.
- ✚ Je ne saurais clore cette liste sans exprimer ma gratitude à mon amie Kenne Tchio. I. D qui m'a toujours soutenu et encouragé pendant mes deux années de formation intense à l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé.
- ✚ Je n'oublie pas mes camarades de promotion en particulier ceux du Département de Chimie (Njomo Maxime, Nkoulou Pascal, Madopsi Sidoine...) pour leur soutien
- ✚ Au-delà de la science, il y a des hommes et des femmes qui étaient à mes côtés tout au long de mes études. Mes frères et sœurs (Mbah wamba T, Njuikem wamba S...) mes tantes et mes oncles (Matchio Christine, Djukem Rachel, Taffem Mbah D, Tama Tchinda N, Fosso Joseph...), mes cousins et cousines (Fopa Dieudonné, Maguedzi Sorel...) que je remercie très chaleureusement ici.

# SOMMAIRE

<b>DEDICACE</b> .....	<b>ii</b>
<b>CERTIFICATION</b> .....	<b>iii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>iv</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>v</b>
<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>viii</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>ix</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>x</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xi</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTERATURE</b> .....	<b>3</b>
1.1. GENERALITES SUR LE CADMIUM .....	3
1.2. APPLICATIONS DU CADMIUM .....	3
1.3. ACIDE OXALIQUE .....	4
1.4. REVUE DES COMPLEXES D'OXALATES.....	7
1.5 INTERET DES COMPLEXES D'OXALATE.....	14
<b>CHAPITRE 2: REACTIFS, MATERIEL ET METHODES</b> .....	<b>17</b>
2.1. REACTIFS ET MATERIEL UTILISES .....	17
2.1.1. Réactifs.....	17
2.1.2 Matériel .....	17
2.2. SYNTHESSES EFFECTUEES.....	18
2.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	19
2.3.1. Mesure du point de fusion.....	19
2.3.2. Analyse microélémentaire.....	19
2.3.3. Spectroscopie IR.....	20
2.4.4 Analyses thermogravimétriques (ATG).....	20
<b>CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>21</b>
3.1. ASPECT PHYSIQUE DU MATERIAU CIBLE "Cdox" .....	21
3.2. POINT DE FUSION.....	21
3.3. RESULTATS DE L'ANALYSE MICROELEMENTAIRE .....	22
3.4. SPECTRE INFRAROUGE (IR) .....	22
3.4.1. Spectre Infrarouge de l'acide oxalique dihydraté.....	22
3.4.2- Spectre Infrarouge du composé cible .....	24

3.4.3. Superposition des spectres IR de l'acide oxalique et du composé cible.....	25
3.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	25
3.6. DISCUSSION SUR LA FORMATION DU MATERIAU "Cdox" .....	27
<b>INTERET PEDAGOGIQUE .....</b>	<b>28</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>29</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>30</b>

## ABREVIATIONS

<b>aq</b>	: Aqueux
<b>Eq</b>	: Equation
<b>ATG</b>	: Analyse Thermogravimétrique
<b>TGA</b>	: Thermogravimetric Analysis
<b>ox</b>	: Oxalate
<b>IR</b>	: Infrarouge
<b>MOF</b>	: Metal-Organic Framework
<b>Cdox</b>	: Cadmium(II) oxalate

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1 :</b> Noms et caractéristiques des réactifs utilisés.....	17
<b>Tableau 2:</b> Analyse microélémentaire C et H du complexe de "Cdox".....	22
<b>Tableau 3 :</b> Principales bandes d'absorption de l'acide oxalique $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ et leurs assignations.....	23
<b>Tableau 4 :</b> Principales bandes d'absorption IR du composé cible et leurs identifications.....	24



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b>	Structure de l'acide oxalique sous sa forme <i>trans</i> .....	4
<b>Figure 2 :</b>	Structure schématique de l'anion oxalate sous sa forme <i>trans</i> .....	5
<b>Figure 3 :</b>	Modes de coordination oxalate-métal .....	6
<b>Figure 4 :</b>	Structures schématiques respectives des anions chiraux $[M^{II}(ox)_2]^{2-}$ , $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ ....	7
<b>Figure 5 :</b>	Unité asymétrique du composé anhydre et résolu, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ . .....	8
<b>Figure 6 :</b>	Unité asymétrique du polymère $\{Ba_6(H_2O)_{17}[Cr^{III}(C_2O_4)_3]_4\} \cdot 7H_2O$ .....	9
<b>Figure 7 :</b>	Unité asymétrique du composé $Cs_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ . .....	10
<b>Figure 8 :</b>	Environnement de l'ion $Cr^{3+}$ dans le composé $(C_3H_5N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .....	11
<b>Figure 9 :</b>	Environnement du $Ni^{2+}$ dans le composé $K_2[Ni(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ . .....	12
<b>Figure 10 :</b>	Brique anionique <i>trans</i> -diaquabis(oxalato)cuprate(II) .....	13
<b>Figure 11 :</b>	Environnement de l'ion $Cd^{2+}$ dans le composé "Cdox". .....	14
<b>Figure 12 :</b>	Aspect physique des cristaux du composé cible .....	21
<b>Figure 13 :</b>	Spectre IR de l'acide oxalique $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .....	23
<b>Figure 14 :</b>	Spectre IR du composé cible. ....	24
<b>Figure 15 :</b>	Superposition des spectres IR de l'acide oxalique et du composé cible. ....	25
<b>Figure 16 :</b>	Courbes d'analyse thermique du composé "Cdox" .....	26

## RESUME

Dans ce travail, le matériau  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé et caractérisé par diverses techniques expérimentales à savoir : la mesure du point de fusion, l'analyse microélémentaire, la spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Le composé  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de nom de code "Cdox" a été obtenu par réaction du cadmium(II) sulfate,  $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ , avec l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  d'une part et par action du  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$  sur le sel de cadmium d'autre part. Les réactions s'effectuent en milieu aqueux et à température ambiante. La première méthode de synthèse a conduit à l'obtention du matériau cible avec un rendement de 53 % alors que la deuxième méthode a conduit à la formation du même matériau cible avec un rendement de 66 %. A l'état solide, le composé  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se présente sous l'aspect de cristaux blancs, de forme prismatique allongée.

La mesure du point de fusion enregistrée sur un échantillon du matériau synthétisé montre que sa température de fusion est supérieure à 290 °C. Les résultats de l'analyse microélémentaire sont en accord avec la composition  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les absorptions vibrationnelles infrarouges (IR) confirment la présence de l'anion oxalate(2-) et des molécules d'eau dans le matériau. Les résultats de l'analyse thermique révèlent que ce dernier est stable jusqu'à 100 °C, température au-delà de laquelle son réseau cristallin devient fragile et se décompose progressivement pour former le cadmium(II) oxyde, CdO.

**Mots clés :** *Cadmium(II), Acide oxalique, Milieu aqueux, cadmium(II) oxalate, Cadmium(II) oxide*

## ABSTRACT

Within the scope of the present work the compound  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  was synthesized and characterized by various experimental techniques, including melting point, elemental analysis, vibrational IR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA).

The compound  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  coded "Cdox" was obtained by the reaction of cadmium(II) sulfate,  $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  with oxalic acid  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on one hand and by reaction of potassium oxalic  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$  with the cadmium salt on the other hand. Reactions were carried out in aqueous medium at room temperature. The first method of synthesis led to the targeted compound with 53% yield whereas the second method of synthesis produced the same compound with 66% yield. The resulting solid material was obtained in form of white, elongated prismatic crystals.

The synthesized compound does not melt under 290 °C. The results of elemental analysis are in accordance with the chemical composition  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Infrared absorption spectra confirmed the presence of both the oxalate(2-) dianions and the water molecules in the material. Thermal analysis showed that  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  material is stable to heat up to 100 °C. Beyond this temperature, the crystal network undergoes decomposition leading to formation of cadmium(II) oxide, CdO.

**Keywords:** *Cadmium(II); Oxalic acid; Aqueous medium; Cadmium(II) oxalate; Cadmium(II) oxide.*

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Les matériaux multifonctionnels font l'objet de très nombreux travaux de recherche à l'échelle internationale. Les premières études ont rapidement laissé entrevoir des propriétés intéressantes de ces matériaux. Ces derniers sont très prisés du fait de leurs applications potentielles dans les dispositifs technologiques miniaturisés (Liz-Marzan et *al.* 2001), les diodes luminescentes (Greenham et *al.* 1996, Xiaogang et *al.* 1997, Coe et *al.* 2002), les diodes photovoltaïques luminescentes (Huynh et *al.* 2003), le laser (Klimov et *al.* 2000), la mémoire optique (Suzuki et *al.* 2002, Walters et *al.* 2004) ou en tant que sondes fluorescentes pour les marqueurs diagnostiques en biologie (Alivisatos 1996, Bruchez et *al.* 1998, Niemeyer 2001, Dubertret et *al.* 2002, Niemeyer 2003).

Les matériaux multifonctionnels peuvent être obtenus par plusieurs techniques de synthèse. Ainsi, l'échange ionique préférentiel constitue l'une des techniques utilisées au laboratoire de chimie de coordination de la faculté des sciences de l'université de Yaoundé I.

Les complexes oxalato métalate(II ou III) représentent une famille importante de complexes précurseurs permettant d'obtenir des matériaux polyfonctionnels. Parmi les oxalates métalliques précurseurs, on peut citer l'ion tris(oxalato)ferrate(III),  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  (John et *al.* 1939), l'ion tris(oxalato)rhodate(III)  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$ , (Kuroda, 1991: 19), l'ion *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II)  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (Jeter et *al.* 1972) l'ion tris(oxalato)aluminate(III)  $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  (John et *al.* 1939), l'ion tris(oxalato)chromate(III)  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  (John et *al.* 1939, Niekerk et *al.* 1952a, Niekerk et *al.* 1952b, Hua et *al.* 2001, Bélombé et *al.* 2003, Nenwa 2004) et le Dipotassium *trans*-diaquabis(oxalato-O,O')nickelate(II) tetrahydrate  $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Román et *al.* 1993). Les sels de ces anions complexes peuvent subir une décomposition thermique et conduire à la formation des oxydes métalliques, et/ou des oxydes métalliques mixtes, matériaux très prisés dans bon nombre de domaines (l'électronique, les diodes photovoltaïques...)

Nos investigations bibliographiques ont montré que la réaction entre les sels de tris(oxalato)métalate(III) et les ions cadmium conduit à la destruction de la brique moléculaire tris(oxalato)métalate(III) pour former un complexe de cadmium(II),  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Kaboré, 2015). Cette méthode d'obtention des oxalates de cadmium(II) nous a semblé est onéreuse, ce qui nous a amenés à investiguer une méthode plus simple et directe d'obtention de ce composé.

## Question de recherche

Dans cet ordre d'idée il nous a semblé judicieux pour le présent travail de nous poser la question de recherche suivante: quel composé obtient-on par réaction entre un sel de cadmium(II) et l'acide oxalique en milieu aqueux?

## Hypothèse de recherche

Il est probable que l'action des ions oxalate(-2) sur les ions  $\text{Cd}^{2+}$  conduise à la formation du composé  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

## Objectif principal

Ce travail vise la synthèse par voie directe du  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  par réaction entre  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en milieu aqueux

## Objectifs spécifiques

Pour atteindre l'objectif principal visé, les étapes suivantes ont été envisagées :

- Réaction du  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Réaction du  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Identification du produit des réactions par les techniques de caractérisation (mesure du point de fusion, l'analyse élémentaire, spectroscopie IR et l'analyse thermogravimétrie)

## Plan de travail

Le présent travail s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente les généralités sur le cadmium, ses applications, suivi par l'acide oxalique, la revue des complexes d'oxalates et les intérêts des complexes d'oxalates. Nous clôturerons ce chapitre par la problématique et les objectifs visés.

Le deuxième chapitre décrit le matériel utilisé lors des manipulations, les synthèses qui ont été effectuées, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour analyser le composé obtenu (point de fusion, spectroscopie IR, l'analyse microélémentaire et l'analyse thermogravimétrie).

Une présentation de l'aspect physique du composé obtenu ainsi que des résultats et discussion font l'objet du troisième chapitre.

Enfin une conclusion générale et des perspectives découlant des travaux effectués clôturent ce mémoire.

## **CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTERATURE**

# CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTERATURE

Dans ce chapitre, il est présenté les généralités sur le cadmium, ses applications, suivi par l'acide oxalique, la revue des complexes d'oxalates et les intérêts des complexes d'oxalates. Nous clôturerons ce chapitre par la problématique et les objectifs visés.

## 1.1. GENERALITES SUR LE CADMIUM

Le cadmium est un élément naturel, présent à l'état de trace dans l'écorce terrestre où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il appartient à la famille des métaux de transition et possède 8 isotopes naturels stables. Il a pour symbole Cd, de numéro atomique 48 et de masse atomique  $112,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il appartient à la période 5 et au groupe 12 du tableau de classification périodique. Sa configuration électronique de valence est  $4d^{10}5s^2$ . C'est un métal blanc argent, très malléable et ductile qui présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne conductibilité électrique (Juste et *al.* 1995). Il ternit au contact de l'air. Il présente essentiellement deux degrés d'oxydation **0** (métal) et **+II** (Juste et *al.* 1995). L'état d'oxydation **+II** est le plus stable et le plus abondant pour le cadmium. En effet il est retrouvé dans de nombreux sels métalliques tels que  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\dots$  et dans plusieurs complexes de coordination tels que l'ion pentachlorocadmiate(II)  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ , ion hexaamminecadmium(II)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , Poly-[(diaqua)oxalato- $k^2O^1, O^2$ cadmium(II)] monohydrate,  $\{[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  et le tétrachlorocadmiate(II)  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ . Le cadmium possède divers modes de coordination avec les ligands en général et avec l'acide oxalique en particulier. L'ion cadmium(II) forme des complexes stables avec les ligands O-donneur tel que l'oxalate.

## 1.2. APPLICATIONS DU CADMIUM

Comme tous les métaux de transition, le cadmium présente de nombreuses applications. Il est très utilisé en électronique. Sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confèrent une large utilisation dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires.

On l'utilise également dans le domaine des constructions et des moyens de communications. (Annane, 2015).



### 1.3. ACIDE OXALIQUE

L'acide oxalique ou acide éthane-1,2-dioïque fait partie de la famille des diacides carboxyliques. Sa structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal en 1977 (Figure 1).



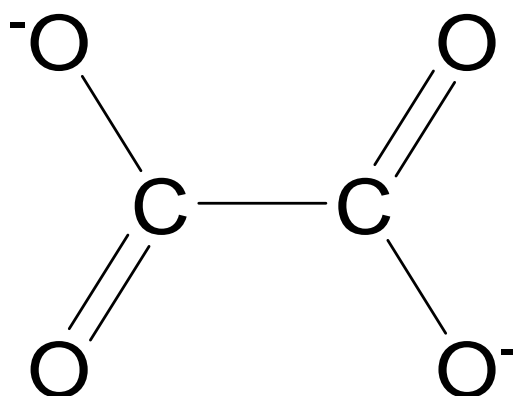
**Figure 1** : Structure de l'acide oxalique

Il en ressort de cette figure que la forme stable de l'acide oxalique est la forme *trans*.

Il s'agit d'un des acides organiques les plus forts  $pK_{a1} = 1,23$ ,  $pK_{a2} = 4.19$  à  $25^{\circ}\text{C}$ .

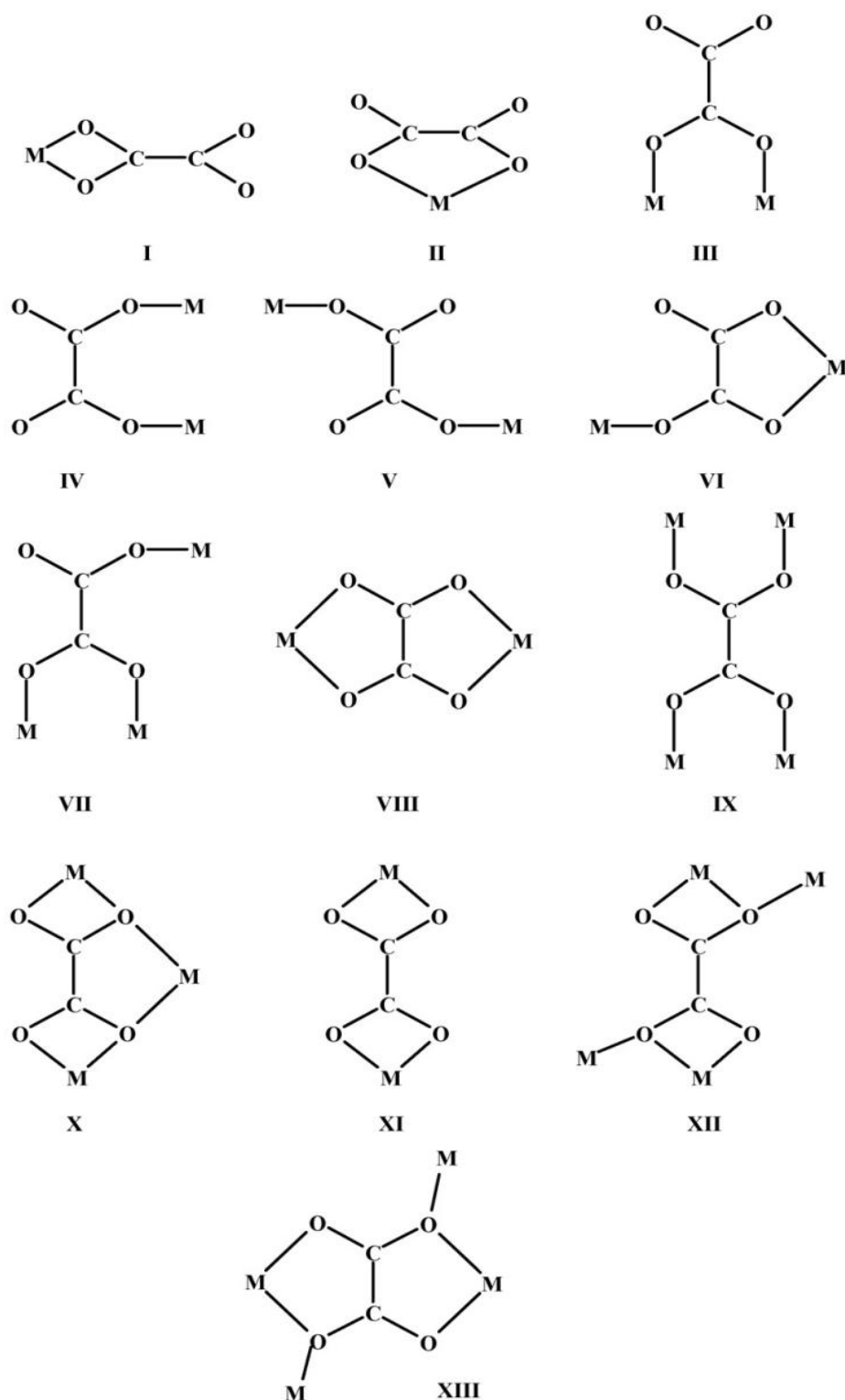
L'acide oxalique se présente sous forme de cristaux blancs très solubles dans l'eau. Il peut provenir de la décomposition de différents composés organiques, notamment des acides humiques présents dans les sols. L'acide ascorbique, l'acide oxamique, l'acide téréphtalique ou encore la 2-amino-3-Hydroxypyridine peuvent également être utilisés comme précurseurs pour obtenir l'acide oxalique (Orioli *et al.* 2002).

La déprotonation de l'acide oxalique dans l'eau conduit à la formation de l'anion oxalate(-2) (figure 2). L'ion oxalate(-2), aussi appelé ion éthanedioate,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est la dibase conjuguée de l'acide oxalique.



**Figure 2:** Structure schématique de l'anion oxalate sous sa forme *trans*.

La présence des doublets d'électrons libres sur les atomes d'oxygène de l'anion oxalate(-2) lui permet de former les complexes de métaux stables et de servir de pont et de médiateur d'interactions magnétiques fortes entre les centres métalliques paramagnétiques. Le ligand oxalate(2-) possède quatre sites possibles de coordination. Le mode de coordination de ce ligand varie d'un métal à l'autre. Dans les structures cristallines des oxalates métalliques connues à ce jour, il apparaît que l'ion oxalate avec ses quatre sites possibles de coordination peut se coordonner à un ou plusieurs cations métalliques  $M^{n+}$  comme le présente la figure 3 (Marinescu et *al.* 2011)



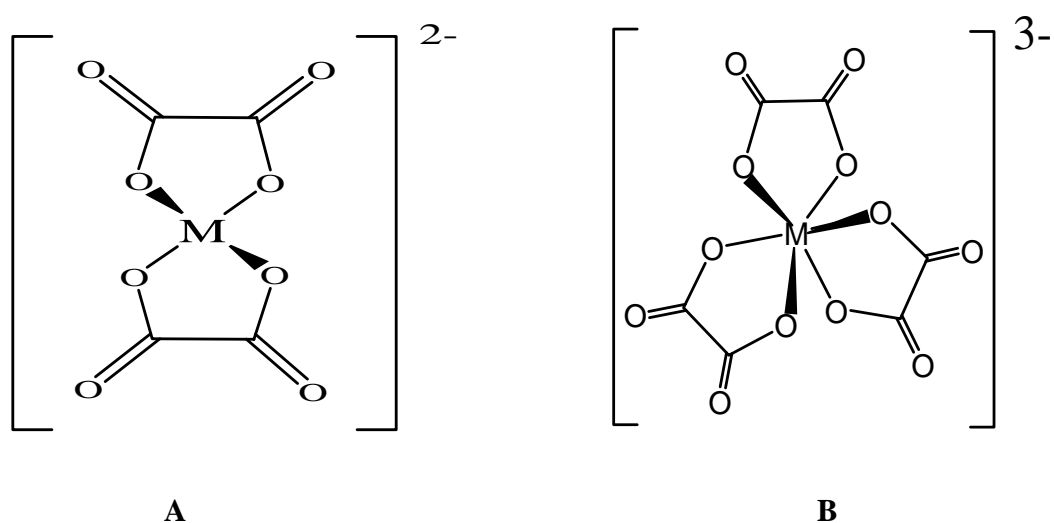
**Figure 3 :** Modes de coordination oxalate-métal

Au regard des travaux antérieurs, l'anion oxalate(-2) reste un ligand très prisé dans la synthèse des composés de coordination.

## 1.4. REVUE DES COMPLEXES D'OXALATES

Au cours de ces dernières années, un grand intérêt a été accordé à la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition ceci à cause de leurs applications potentielles dans divers domaines. (Abdelhak, 2013).

L'oxalate(-2) a une grande affinité avec les ions divalents et trivalents ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ). Cette affinité conduit souvent à la formation des anions bis(oxalato)métalate(II)  $[M^{II}(ox)_2]^{2-}$  (figure 4A), ou tris(oxalato)métalate(III)  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$  chiraux (figure 4B).



**Figure 4 :** Structures schématiques respectives des anions chiraux  $[M^{II}(ox)_2]^{2-}$ ,  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ .

L'image montre que les ligands oxalate(-2) complexent les ions  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  tout en formant des chélates. Ils constituent alors des briques moléculaires assez stables en milieu aqueux et peuvent être utilisés comme précurseur pour l'obtention d'autres composés.

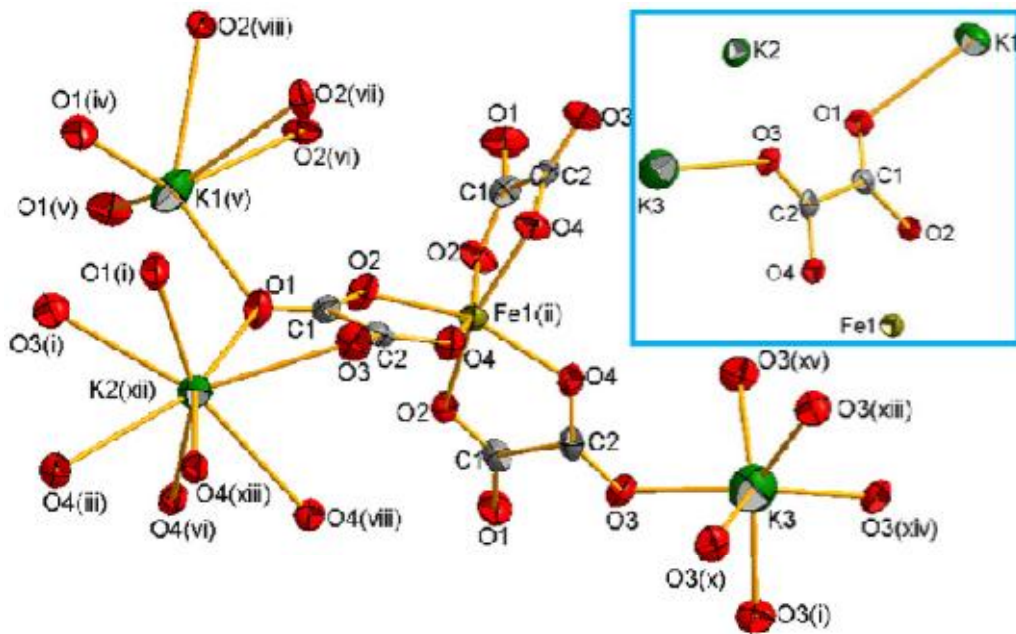
De nos jours, on note de nombreux composés de coordination possédant l'anion tris(oxalato)métalate(III), ainsi ce dernier peut se combiner à certains cations pour ainsi donner plusieurs complexes de coordination.

Parmi ceux rencontrés dans la littérature on peut citer les sels de tripotassium tris(oxalato)métalate(III) ;  $K_3[M^{III}(ox)_3]$  (Bailar et al. 1939):

- Le tripotassium tris(oxalato)cobaltate(III) trihydrate,  $K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ,
- Le tripotassium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate,  $K_3[Cr^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ,

- Le tripotassium tris(oxalato)aluminate(III) trihydrate,  $K_3[Al^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ,
- Le tripotassium tris(oxalato)ferrate(III) trihydrate,  $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Tous ces sels complexes sont des polymères non-moléculaires de coordination dans lesquels les molécules d'eau jouent le rôle de molécules de solvation. Il est aussi possible d'obtenir des sels anhydres c'est le cas du tripotassium tris(oxalato)ferrate(III) anhydre,  $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$  (Sarita et al. 2012). La figure 5 présente une image de l'unité asymétrique de ce composé

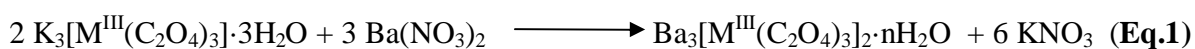


**Figure 5 :** Unité asymétrique du composé anhydre et résolu,  $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ .

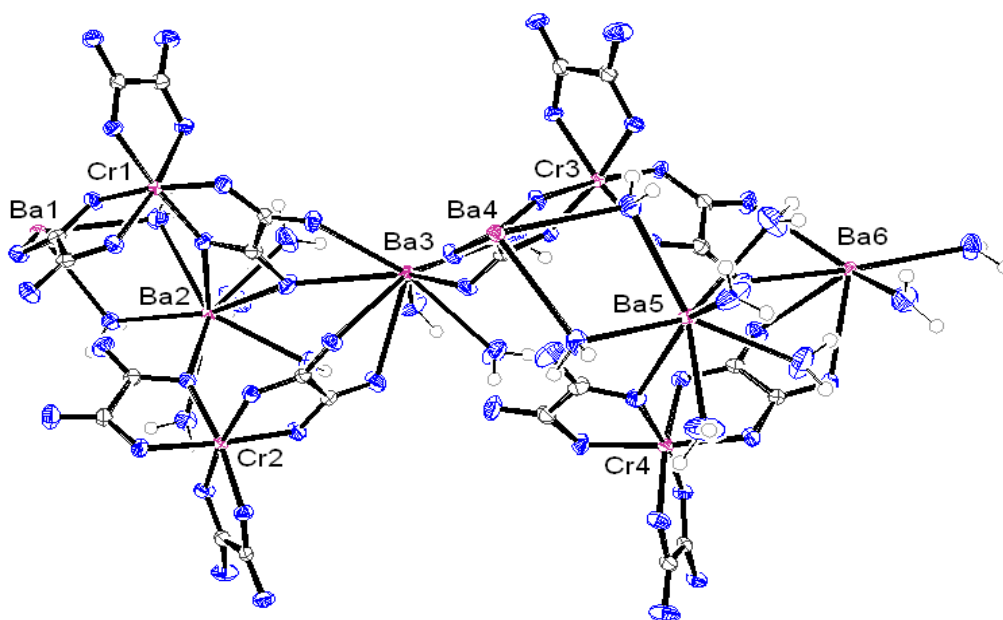
L'anion  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$  a une plus grande affinité avec les ions baryum  $Ba^{2+}$  qu'avec les ions potassium  $K^+$ . Cette affinité donne lieu à la formation des composés de formule générale  $Ba_3[M^{III}(ox)_3]_2 \cdot nH_2O$ . Le nombre de molécules d'eau de cristallisation étant variable. Plusieurs composés de cette formulation ont déjà été obtenus. On peut citer:

- $Ba_3[Al^{III}(C_2O_4)_3]_2 \cdot 12H_2O$  (Mejonang, 2008)
- $Ba_3[Co^{III}(C_2O_4)_3]_2 \cdot 10H_2O$  (Megne, 2009)
- $Ba_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]_2 \cdot 12H_2O$  (Kemmgne, 2009)

Ces composés ont été obtenus d'après le schéma réactionnel suivant



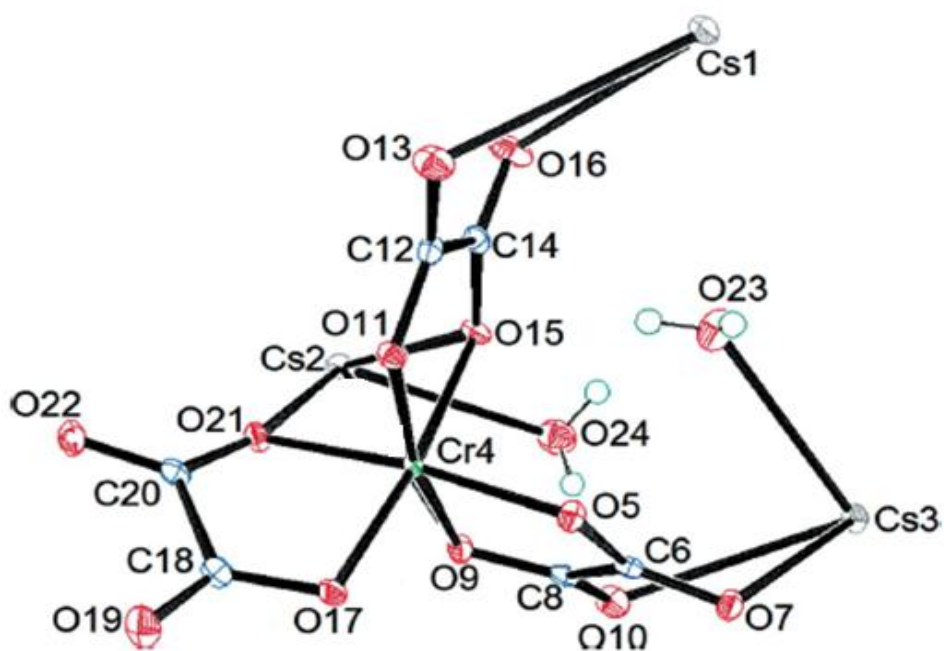
Dans ce même ordre, l'affinité des ions tris(oxalato)chromate(III) avec les ions  $\text{Ba}^{2+}$  a conduit à l'obtention d'un polymère non-moléculaire tridimensionnel de formulation  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Bélombé et *al.* 2003). L'unité asymétrique de ce composé est présentée à la figure 6.



**Figure 6 :** Unité asymétrique du polymère  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Il en ressort de cette image que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  ont un environnement octaédrique. Ils sont liés par six atomes d'oxygène provenant de trois ligands oxalato.

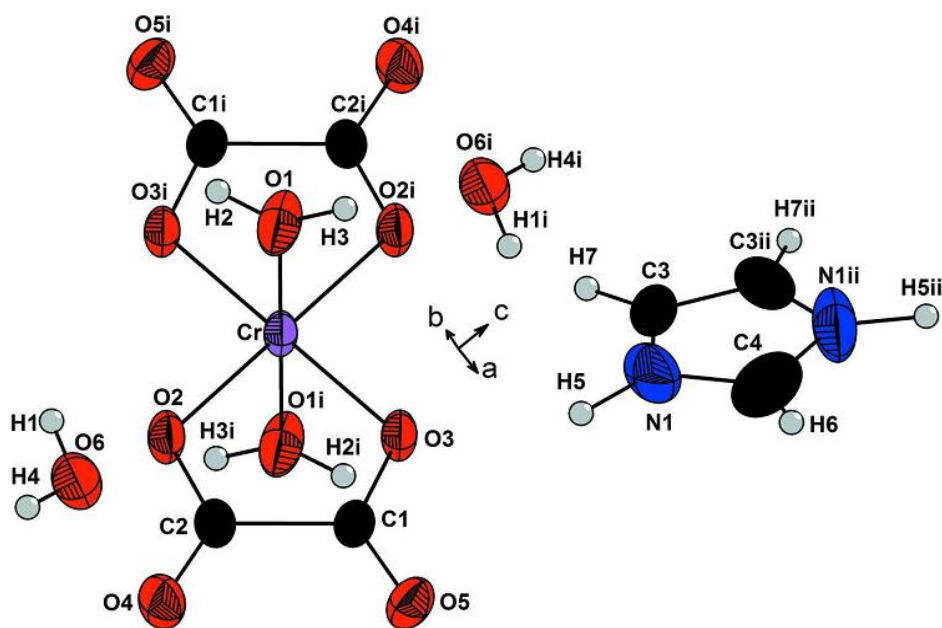
Avec le cation césium(I), le sel à structure polymérisée,  $\text{Cs}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Martin et *al.* 2010) a été obtenu. Une image de l'unité asymétrique est illustrée à la figure 7.



**Figure 7:** Unité asymétrique du composé  $\text{Cs}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Le composé  $\text{Cs}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Martin et *al.* 2010) cristallise dans un système triclinique, groupe d'espace centrosymétrique  $P-1$ . Son analogue  $\text{Na}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $C_2/c$  (Bailar et *al.* 1939) alors que l'analogue  $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$  (Bailar et *al.* 1939). La coordination de Cr est de 6 et les distances Cr-O varient dans l'intervalle 1,967(3)-1,966(3) Å. Par contre, la coordination de Cs est de 7 et les distances Cs-O sont plus longues et oscillent entre 3,109(4) et 3,270(4) Å.

Il est aussi important de noter que dans la littérature il existe aussi des composés de coordination fait à base d'anion diaquabis(oxalato)métallate(III) et de cation organique, ainsi le mélange constitué d'eau distillée, de l'imidazole, d'acide oxalique dihydrate et de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a conduit par évaporation à température ambiante, d'un composé bleu nommé Imidazolium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) dihydrate  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ichraf Cherif et *al.* 2013). Ce dernier cristallise dans le système monoclinique, la figure 8 présente l'environnement du métal central.

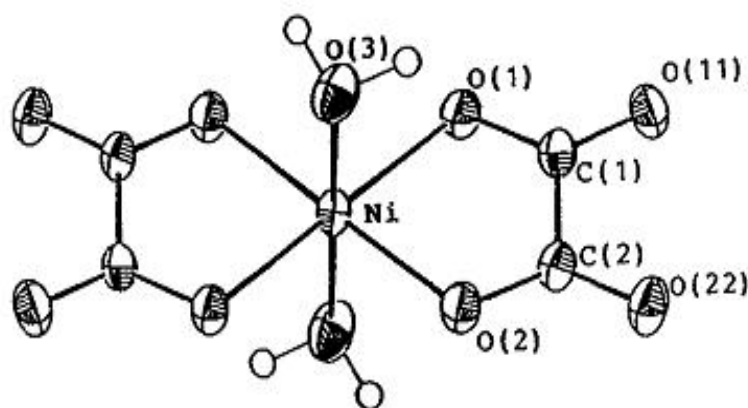


**Figure 8** : Environnement de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans le composé  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Dans le même ordre d'idée il a été obtenu le tris[4(diméthylamino)-pyridinium] tris(oxalato- $k^2$  O,O')chromate(III) tétrahydrate (Makon et *al.* 2015) en faisant agir ensemble le sel précurseur  $\{\text{Ba}_6(\text{H}_2\text{O})_{17}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , l'acide oxalique et une solution de 4(diméthylamino)-pyridinium. Le composé ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux violet-clairs, il cristallise dans un système monoclinique et a pour formule  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  l'ion métallique central  $\text{Cr}^{\text{III}}$  est coordonné à six atomes d'oxygène de trois ligand oxalate(-2).

La littérature présente également des composés contenant la brique anionique bis(oxalato)métalate(II). On peut citer entre autre le Dipotassium trans-diaquabis(oxalato-O,O')nickelate(II) tétrahydrate  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Román et *al.* 1993) obtenu en faisant agir ensemble le chlorure de nickel hexahydraté et l'oxalate de potassium monohydrate. Le composé obtenu cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$ . La figure 9 montre l'environnement du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le composé.





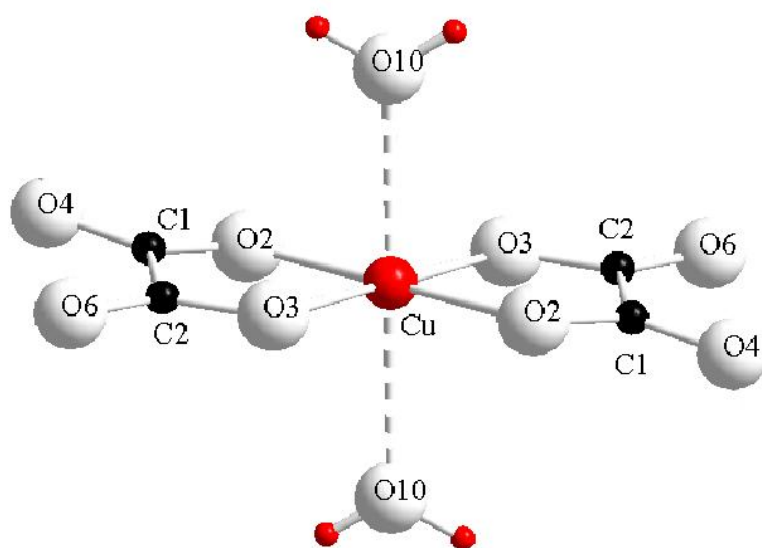
**Figure 9:** Environnement du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le composé  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Il en ressort de la figure 9 que l'ion métallique central  $\text{Ni}(\text{II})$  se trouve dans un environnement octaédrique. Il est lié à six atomes d'oxygène, quatre provenant de deux anions oxalate (-2) et deux provenant des molécules d'eau.

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  se lient aisément à l'anion oxalate (-2) pour former des complexes de coordination à structures et à propriétés intéressantes. Ainsi suivant les conditions de la réaction les composés suivants ont été synthétisés et caractérisés

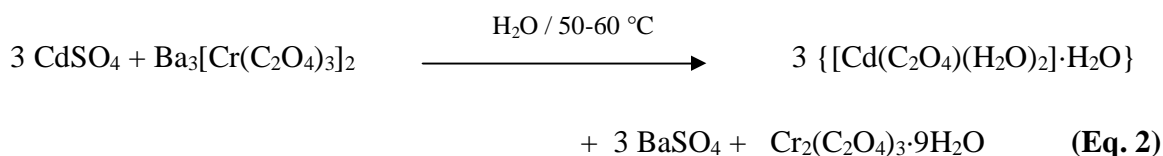
- l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II)  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (Jeter et *al.* 1972) présentant un environnement octaédrique autour du métal central
- Pyridinium bis(oxalato)cuprate(II)-acide oxalique solvate (Geiser et *al.* 1987)
- Poly-[méthylamine-*l*-oxalato-cuivre(II)],  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_5\text{N})]$  (Keene et *al.* 2006)

La figure 10 présente la structure de l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II),

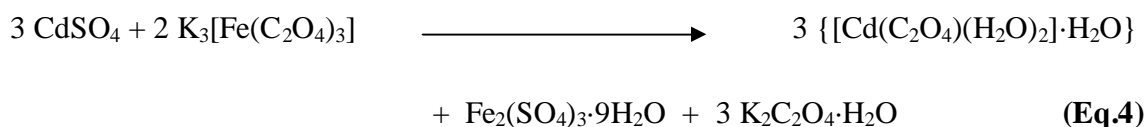
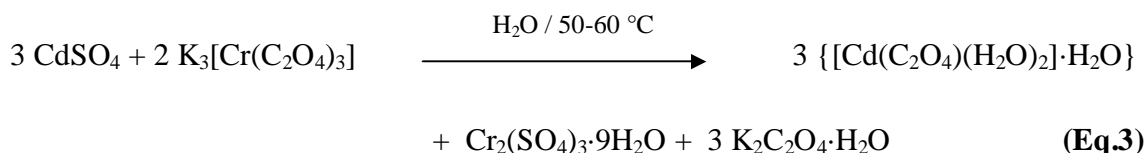


**Figure 10:** Brique anionique *trans*-diaquabis(oxalato)cuprate(II)

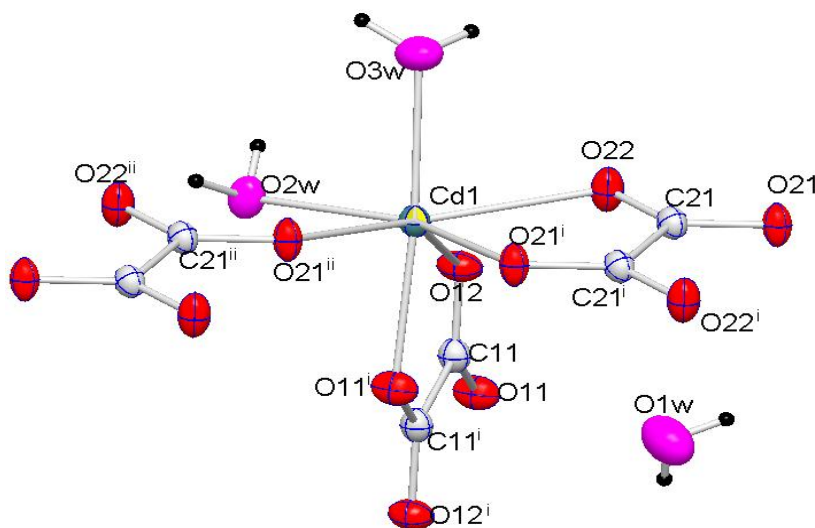
Si tous ces complexes se forment sans toutefois détruire les briques anioniques bis(oxalato)métalate(II) ou tris(oxalato)métalate(III), certains par contre se forment malgré tout avec destruction de l'anion. Ainsi, le Poly-[diaqua-oxalato- $k^2O^1, O^2$ cadmium(II)] monohydrate,  $\{[Cd(C_2O_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  (Nenwa et *al.* 2012) a été obtenu dans un premier temps selon le schéma réactionnel suivant (Kabore 2015)



Le même polymère a été obtenu en utilisant respectivement les précurseurs  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  et  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (Kabore, 2015).



Ici, l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  contrairement à d'autres ions, a une très grande affinité avec le ligand oxalate(-2). L'obtention du complexe se fait avec destruction du précurseur de départ, ce dernier cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace centrosymétrique P-1 et se présente sous forme prismatique allongés. Il est à noter que des composés de même formulation  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ont déjà été isolés (Agarwal B et *al.* 1992, Ezhil R et *al.* 2008) mais l'analyse de ces derniers montre qu'il possède trois molécules d'eau de cristallisation, preuve que le polymère obtenu est unique car bien qu'il possède trois molécules d'eau, deux sont des molécules d'eau de coordination et une de cristallisation (figure 11).



**Figure 11:** Environnement de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  dans le composé "Cdox".

Cette image présente l'environnement de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  qui est heptacoordiné par les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau et de trois ligand oxalate(-2).

## 1.5 INTERET DES COMPLEXES D'OXALATE

La chimie de coordination de l'oxalate(-2) continue de susciter une attention considérable ceci en raison de ses capacités à agir en tant que ligand très flexible avec un éventail d'ions métalliques (Makon et *al.* 2015). Les ions bis(oxalato)métalate(II) et tris(oxalato)métalate(III) sont au centre d'une intense activité de recherche visant à obtenir des matériaux moléculaires multifonctionnels (Zhong et *al.* 1990). Ils sont utilisés comme briques moléculaires dans la synthèse de matériaux cumulant plusieurs fonctionnalités à l'instar du magnétisme (Alberola et *al.* 2003, Min et *al.* 2005), de la conduction électrique métallique (Coronado et *al.* 2000),

ou de l'activité optique (Andrés et al. 1999, Bénard et al. 2000, Bénard et *al.* 2001, Ovanesyan et al. 2005). Les ions  $[M^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$  et  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  peuvent se combiner à un ou plusieurs métaux pour formés des composés ayant d'excellentes propriétés utilisés dans beaucoup de domaines à l'instar de l'électronique, la catalyse et aussi servir comme précurseurs pour obtenir des oxydes métalliques indispensables dans la fabrication des céramiques (Chapelet-Arab et *al.* 2004).

## **CHAPITRE 2: REACTIFS, MATERIEL ET METHODES**

## CHAPITRE 2: REACTIFS, MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre sont présentés réactifs et le matériel utilisés, la méthode de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour identifier le matériau obtenu.

### 2.1. REACTIFS ET MATERIEL UTILISES

Les réactifs utilisés dans le cadre de ce travail ont été obtenus dans le commerce et n'ont pas subi de purification préalable. La synthèse a été effectuée à l'air libre et à la température ambiante.

#### 2.1.1. Réactifs

Les noms et les caractéristiques des réactifs utilisés au cours de la synthèse sont présentés dans le tableau 1

**Tableau 1** : Noms et caractéristiques des réactifs utilisés

Noms des Réactifs	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique	Firme et pureté
Acide oxalique Dihydraté	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07	Cristaux blancs	PROBUS.SA 99,5%
Cadmium(II) sulfate 8/3 hydraté	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	256,5	Cristaux blancs	RIEDEL-DE-HAEN 98%
Potassium Oxalate monohydraté	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	204,2	Cristaux blancs	PROBUS.SA 98%

#### 2.1.2 Matériel

Pour mener à bien ce travail, le matériel suivant a été utilisé

- Une balance de marque Electronic Scale de précision 1/100,
- Une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique,
- De petits barreaux aimantés,

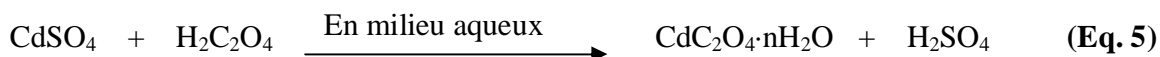
- Des béchers (50, 100 et 150 mL),
- Une spatule,
- Une pissette (50 mL)
- Un petit entonnoir,
- Papier filtre,
- Un support vertical muni des pinces réglables pour tenir l'entonnoir,
- Du papier PH,

## 2.2. SYNTHESSES EFFECTUEES

Pour la synthèse du matériau cible nous avons utilisé deux méthodes

La première méthode de synthèse repose sur le schéma réactionnel résumé par l'équation (Eq.5).

*Schéma réactionnel:*



*Mode opératoire:*

Dans un bécher contenant 30 mL d'eau distillée, on dissout 2,56 g (10 mmol) de  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ . A la solution incolore ainsi obtenue, on ajoute par petites portions 1,26 g (10 mmol) de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Après dissolution totale de ce dernier, la solution mélange est maintenue sous agitation magnétique à froid pendant 45 minutes. Le mélange est filtré pour éliminer toute trace d'impuretés non dissoutes, et le filtrat, incolore, est laissé à l'évaporation lente à la température ambiante sous la hotte. Deux semaines plus tard, les cristaux formés sont séparés par filtration, puis séchés sur un papier filtre à la température ambiante.

Le matériau obtenu a une masse de 1,35 g, ce qui correspond à un rendement de 53% par rapport à  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ . Ce matériau est codé "**Cdox**".

La deuxième méthode de synthèse quant à elle repose sur le schéma réactionnel résumé par l'équation (Eq.6). Les molécules d'eau de cristallisation sont omises dans les réactants pour des besoins de clarté. Le mode opératoire est exposé ci-après.

### *Schéma réactionnel:*



### *Mode opératoire:*

Un échantillon de 6,58 g (30 mmol)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est dissous dans 30 mL d'eau distillée. A cette solution on ajoute par petites portions 2,56 g (10 mmol) de  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ . La solution incolore ainsi obtenue est remuée à froid pendant 45 min, puis filtrée et laissée à évaporation à la température de la pièce, sous une hotte aspirante. Deux semaines plus tard, des cristaux incolores sont récoltés par filtration puis lavés et séchés à la température ambiante. La masse cristalline obtenue est de 1,68 g soit un rendement de 66 % par rapport à  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ . Ce matériau est codé "**Cdox**".

## **2.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

Dans le cadre de ce mémoire Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser le matériau "**Cdox**" synthétisé. Dans les lignes qui suivent, nous décrirons brièvement chacune de ces techniques et nous préciserons les caractéristiques de l'appareillage utilisé à cet effet.

### **2.3.1. Mesure du point de fusion**

La mesure du point de fusion est une analyse permettant de vérifier la pureté d'un échantillon donné. Le point de fusion réalisé sur un échantillon du matériau "**Cdox**" synthétisé a été mesuré au laboratoire sur un appareil portable de mesure du point de fusion. La gamme de température de l'appareil va de la température ambiante à 300 °C.

### **2.3.2. Analyse microélémentaire**

L'analyse microélémentaire est une technique de caractérisation utilisée pour vérifier la pureté du matériau synthétisé par la détermination des pourcentages pondéraux ou massiques qui définissent la formule stœchiométrique de ce matériau. Dans le cas dans ce travail, l'analyse microélémentaire du matériau cible a été réalisée à l'Institut de Chimie Inorganique et



Analytique de l'Université de Aachen (Allemagne), à l'aide d'un analyseur de marque VARIO EL CNHS de la firme Heraeus.

### **2.3.3. Spectroscopie IR**

C'est une méthode d'analyse dont le principe repose sur l'interaction entre les radiations infrarouges et les liaisons chimiques que présente le composé analysé. Elle est très utilisée de nos jours en chimie pour la caractérisation des composés. Elle nous renseigne sur les différents groupements fonctionnels présents au sein des composés permettant ainsi l'identification des molécules constituant ces derniers. Le spectre infrarouge du composé synthétisé a été enregistré au sein du laboratoire de chimie physique et analytique de l'université de Yaoundé 1 (Equipe de recherche Chimie Macromoléculaire). Ces enregistrements ont été obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Alpha IRTF de marque Bruker.

### **2.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'étude macroscopique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse exige une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Cette analyse a été effectuée à l'Institut de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Aachen (Allemagne).

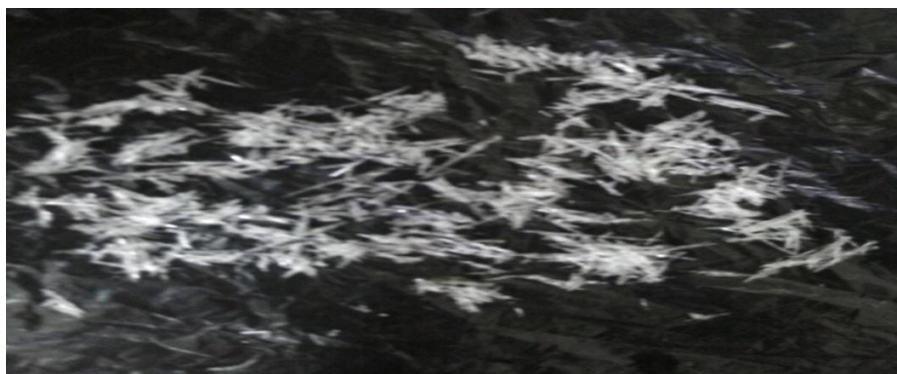
## **CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats expérimentaux obtenus.

### 3.1. ASPECT PHYSIQUE DU MATERIAU CIBLE "Cdox"

Le composé obtenu en milieu aqueux suivant les schémas réactionnels d'équation **Eq.5** et **Eq.6** se présente sous l'aspect de cristaux blancs de forme prismatiques allongés (figure12).



**Figure 12 :** Aspect physique des cristaux du composé cible

Il convient de noter que le composé blanc "Cdox" est pratiquement insoluble dans l'eau et dans les alcools usuels à l'instar du méthanol et de l'éthanol. Cette faible solubilité laisse présager que la structure du composé "Cdox" serait polymérisée

### 3.2. POINT DE FUSION

La mesure du point de fusion enregistrée sur un échantillon du matériau synthétisé montre que sa température de fusion est supérieure à 290 °C. Jusqu'à cette température, aucun changement d'état physique du matériau n'a été observé ; ceci montre que le matériau synthétisé est thermiquement très stable, ce qui constitue une caractéristique physicochimique très appréciable.

### 3.3. RESULTATS DE L'ANALYSE MICROELEMENTAIRE

Cette analyse a donné les résultats consignés dans le tableau 2. Ces résultats sont comparés aux valeurs théoriques de C et H calculées à partir de la formule  $C_2H_6CdO_7$  et à celles de Kaboré

**Tableau 2:** Analyse microélémentaire C et H du complexe de "Cdox".

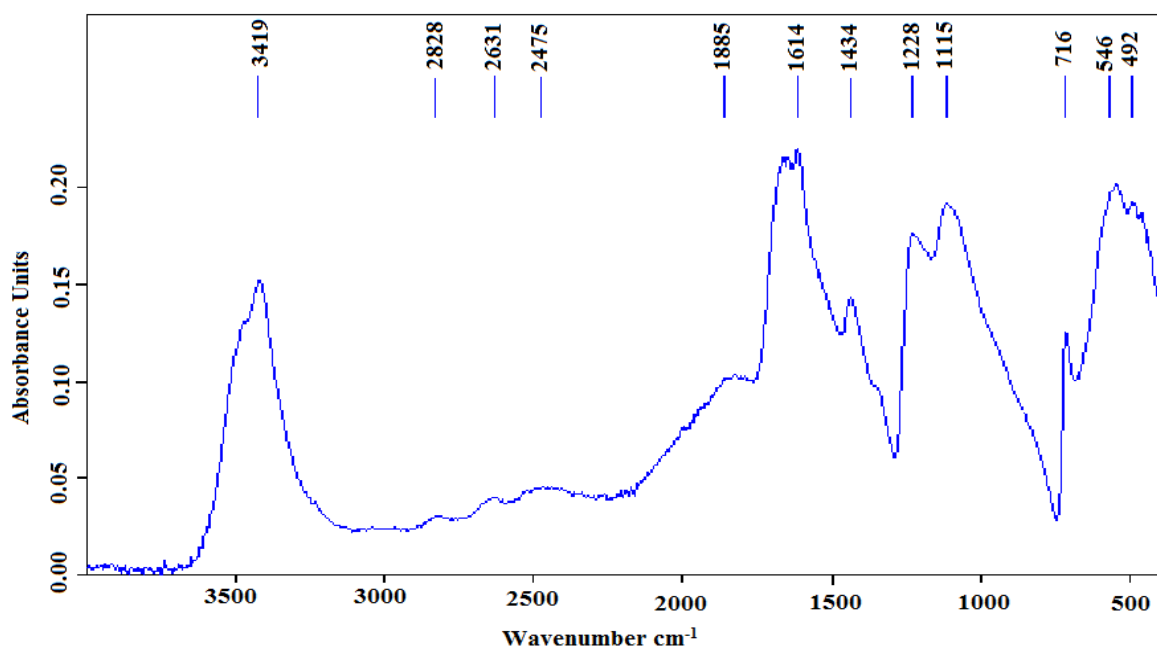
Elements	%		
	Nos valeurs	Kaboré, 2015	Théorique
C	9,49	9,51	9,44
H	2,36	2,26	2,38

Au regard du tableau 2 fort est de constater que les valeurs expérimentales obtenues sont très proches. De ce constat nous pouvons conclure que l'analyse élémentaire effectuée sur le composé cible "Cdox" a la même formulation que celui obtenu par Kaboré en 2015 soit  $Cd(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ .

### 3.4. SPECTRE INFRAROUGE (IR)

#### 3.4.1. Spectre Infrarouge de l'acide oxalique dihydraté

Le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon de l'acide oxalique  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  est présenté à la figure 13



**Figure 13:** Spectre IR de l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les principales bandes d'absorption ainsi que les assignations respectives de l'acide oxalique dihydrate sont résumées dans le tableau 4

**Tableau 3 :** Principales bandes d'absorption de l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et leurs assignations

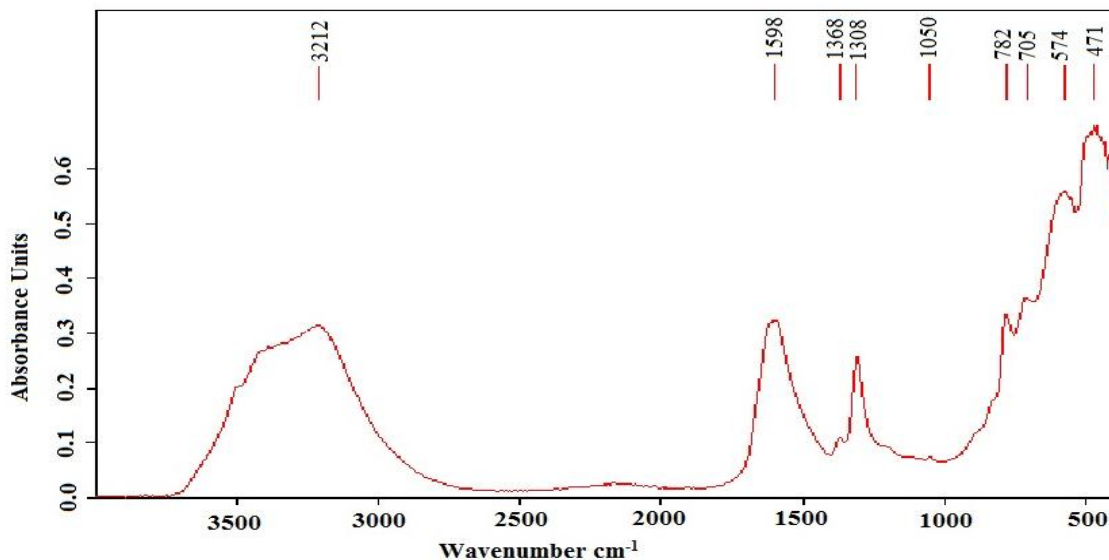
Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	3419	1614	1228	1115
Assignations	$\text{V}_{\text{O-H}}$	$\text{V}_{\text{C=O}}$	$\text{V}_{\text{C-O}}$	$\text{V}_{\text{C-C}}$

La bande d'absorption intense centrée autour de  $3419 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration de valence de la liaison O-H (Nakamoto ; 1970). Le pic d'absorption observé autour de  $1614 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable au mode de vibration de valence  $\text{V}_{\text{C=O}}$  de la liaison C=O des carbonyles (Nakamoto ; 1970). Les bandes autour de  $1228 \text{ cm}^{-1}$  et  $1115 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuables aux fréquences de vibration des liaisons C-O (Chavarne et *al.* 1991) et C-C (Nakamoto ; 1970).

Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle IR reconstituent ainsi les liaisons C-C, C-O, C=O et O-H observées dans l'acide oxalique.

### 3.4.2- Spectre Infrarouge du composé cible

A la figure 14 est présenté le spectre infrarouge enregistré sur un échantillon du composé cible.



**Figure 14 :** Spectre IR du composé cible

Les principales bandes d'absorption tirées du spectre infrarouge du composé cible sont résumées dans le tableau 5 assorties de leurs identifications respectives.

**Tableau 4 :** Principales bandes d'absorption IR du composé cible et leurs identifications

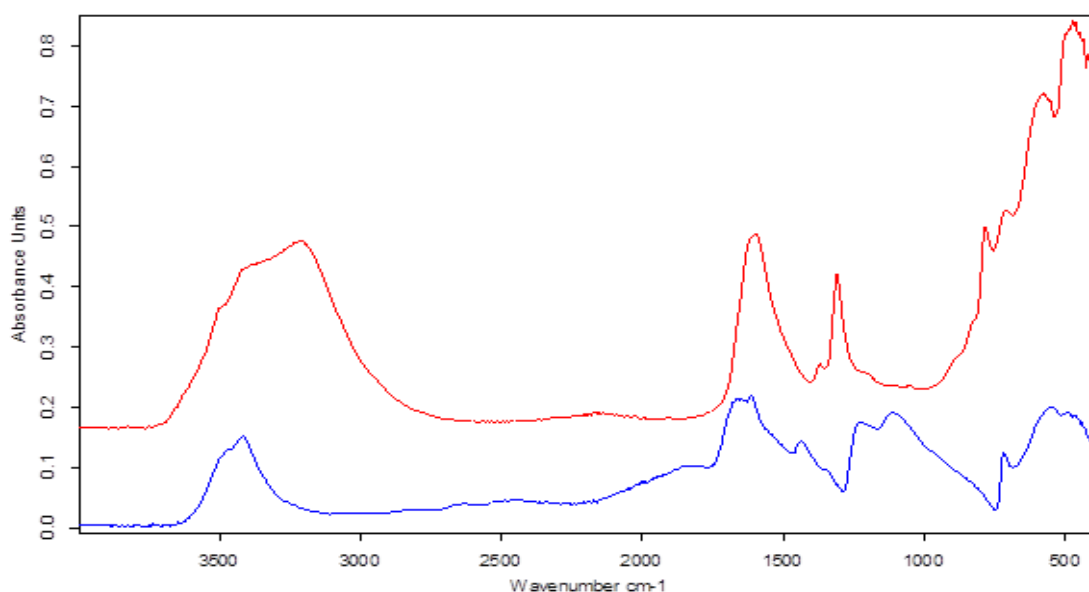
Bandes (cm <sup>-1</sup> )	3212	1598	1368	1308	782	471
Identifications	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{Cd-O(H}_2\text{O)}}$	$\nu_{\text{Cd-O(ox)}}$

Dans l'intervalle 3600-3400 cm<sup>-1</sup>, apparaissent une bande d'absorption, caractéristique du mode de vibration de valence des groupements O-H des molécules d'eau de coordination (Kabore ; 2015). A 3212 cm<sup>-1</sup>, l'on note une large bande caractéristique des vibrations de valence du groupement O-H des molécules d'eau de cristallisation (Kabore ; 2015). La bande d'absorption observée autour de 1598 cm<sup>-1</sup> est attribuable au mode de vibration de valence  $\nu_{\text{C=O}}$  de la liaison C=O des fonctions carbonyles. Les bandes autour de 1368 cm<sup>-1</sup> et 1308 cm<sup>-1</sup> sont attribuables aux fréquences de vibration des liaisons C-O et (O-C=O). Les deux bandes d'absorption à 782 cm<sup>-1</sup> et 471 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations valence de

Cd-O (H<sub>2</sub>O) et Cd-O (Ox). Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle IR reconstituent ainsi les liaisons C-C, C-O, C=O et O-H observées dans les ligands oxalate(2-) et aqua ainsi que dans les molécules d'eau de cristallisation.

### 3.4.3. Superposition des spectres IR de l'acide oxalique et du composé cible

La figure 15 présente la superposition des spectres IR de l'acide oxalique et du composé cible.

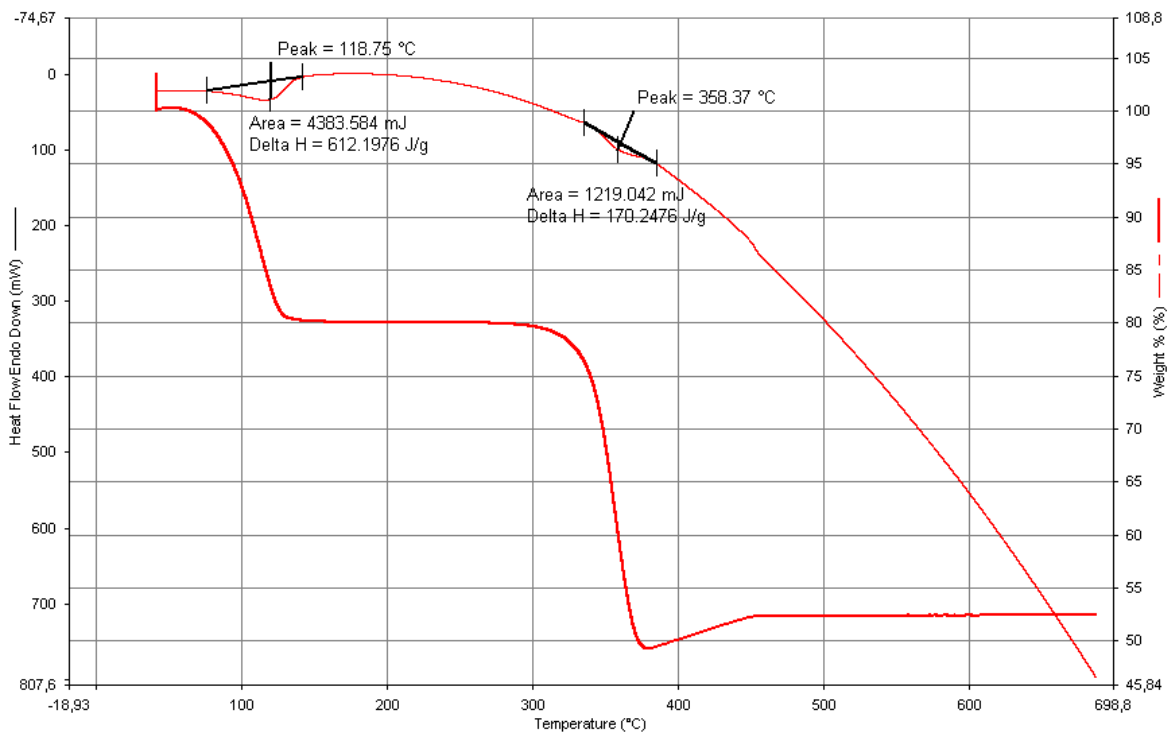


**Figure 15 :** superposition des spectres IR de l'acide oxalique(en bleu) et du composé cible(en rouge).

De cette figure il en ressort que les spectres IR enregistrés sur l'acide oxalique d'une part et sur l'échantillon du matériau d'autre part ne sont pas superposables. On observe bien (voir figure 15) un décalage entre les bandes d'absorption. Ceci est une preuve de la formation d'un nouveau matériau à l'issue de la réaction entre l'acide oxalique et l'ion Cadmium(II).

### 3.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les courbes d'analyse thermique (ATG/ATD) réalisées sur un échantillon du matériau "Cdox" sont présentées à la figure 16.



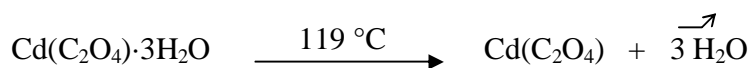
**Figure 16 :** Courbes d'analyse thermique du composé "Cdox"

L'analyse du thermogramme de la figure 16 montre deux principales étapes de décomposition qui surviennent autour de 119 °C et 358 °C avec les pourcentages de perte de masse de 20,0 % et 30,0 % respectivement.

Les équations de réactions correspondantes aux deux principales étapes de décomposition observées sont les suivantes :

*Première étape : Perte de trois molécules d'eau.*

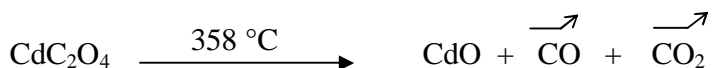
La première étape correspond à la perte des trois molécules d'eau contenues dans le composé  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Cette étape est représentée par l'équation de la réaction (**Eq.7**).





### *Deuxième étape : Décomposition de Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)*

La deuxième étape correspond à la décomposition de Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ce processus est traduit par l'équation de la réaction (**Eq.8**).



Les résultats de la littérature (Agarwal et al. 1999, Raj et al. 2008), révèlent que la décomposition du composé CdC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se produit entre 300 et 350 °C et génère le cadmium(II) oxide, CdO. Ces résultats sont donc en accord avec ceux du présent travail.

### **3.6. DISCUSSION SUR LA FORMATION DU MATERIAU "Cdox"**

Nos résultats obtenus comparés à ceux de la littérature et sous réserve de la diffraction des rayons X nous ont permis d'identifier le composé Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O obtenu au Poly-[(diaqua)oxalato-*k*<sup>2</sup>O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>cadmium(II)] monohydrate, {[Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> composé précédemment synthétisé par Nenwa et al. 2012, vérifiant ainsi notre hypothèse de recherche. Cette méthode de synthèse directe des oxalates de cadmium(II) est donc plus efficace que la celle utilisée dans la littérature (Nenwa et al. 2012) qui présente le désavantage de s'effectuer en deux étapes et délicate à réaliser.

Nous venons ainsi de mettre sur pied une méthode de synthèse directe et facile permettant la synthèse du matériau Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O en abrégé "Cdox".

### **3.7. CONCLUSION**

Les résultats concordants des différentes caractérisations effectuées sur le matériau synthétisé "Cdox" nous permettent de lui donner la formulation Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O. Nous avons donc obtenu le matériau visé au départ.

**INTERET PEDAGOGIQUE**

## INTERET PEDAGOGIQUE

Les travaux de recherche et de rédaction du mémoire que nous avons effectués ont été d'une importance considérable sur le plan pédagogique à trois niveaux :

### **Au niveau personnel :**

La familiarisation avec le matériel et les différentes techniques de laboratoire nous ont permis, de mieux appréhender les notions théoriques et pratiques qui pourront être mis au profit des élèves des classes de seconde, première et terminale.

La rigueur dans les manipulations, la précision dans les mesures, la patience, le respect d'autrui, la collaboration dans le laboratoire, l'honnêteté intellectuelle et la remise en question de soi nous ont permis d'affermir notre personnalité et notre moralité, qualités nécessaires à un bon enseignant.

### **Au niveau de la préparation des cours :**

La rédaction du mémoire nous a habitué à la recherche bibliographique, à la synthèse documentaire, ainsi qu'à une bonne maîtrise de l'outil informatique et de certains logiciels (MS Word, Power Point et ChemDraw), éléments indispensables à une bonne préparation des cours.

### **Au niveau de la didactique :**

La maîtrise des deux premiers points nous permet, dans le cadre de l'élaboration des cours, l'utilisation des outils adéquats et des méthodes appropriées de transmission des savoirs, afin de rendre les cours attrayants, efficaces et efficaces.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le présent mémoire de DIPES-II avait pour objectif l'identification du produit de la réaction entre un sel de cadmium(II) et l'acide oxalique en milieu aqueux.

La combinaison rationnelle en solution aqueuse des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et du ligand oxalato a conduit à la formation d'un matériau blanc se présentant sous l'aspect de cristaux de forme prismatique allongée.

Les résultats de l'analyse microélémentaire indiquent que le composé cible a pour formulation  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , confirmant ainsi notre hypothèse de recherche. La mesure du point de fusion enregistrée sur un échantillon du matériau synthétisé montre que sa température de fusion est supérieure à 290 °C. La spectroscopie d'absorption vibrationnelle Infrarouge (IR) a permis de reconstituer les liaisons du ligand oxalate et de la molécule d'eau et par là, d'attester de leur présence dans le complexe synthétisé. L'analyse thermogravimétrique révèle que le matériau  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est stable jusqu'à 100 °C, température au delà de laquelle ce dernier amorce l'étape de décomposition, produisant le cadmium(II) oxide CdO. Parmi les applications potentielles du matériau synthétisé, les résultats des analyses thermiques nous permettent d'envisager la production d'oxyde de cadmium(II), CdO avec le précurseur  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Les travaux futurs viseront à déterminer la structure du complexe synthétisé au moyen de la diffraction des rayons-X sur monocristal ensuite de réaliser la synthèse d'autres membres de la même famille que le cadmium et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Abdelhak H.**, (2013) Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux. Mémoire de Magister, Université Abou Behr Belkaid-Tlemcen, Algérie.

**Agarwal B. P., Chauhan K. M., Bhadbhade M.** (1999) Growth and Characterization of Cadmium Oxalate Crystals Using Agar Gel, *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 37, 395–398.

**Alberola A., Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Giménez-Saiz C., Gómez-García C. J.** (2003) A Molecular Metal Ferromagnet from the Organic Donor Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and Bimetallic Oxalate Complexes. *Journal of the American Chemical Society* 125(36):10774-10775. <http://dx.doi.org/10.1021/ja035772k>

**Alivisatos A. P.** (1996) Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* 271(5251): 933-937. <http://dx.doi.org/10.1126/Science.271.5251.933>

**Andrés R., Gruselle M., Malézieux B., Verdaguer M., Vaissermann J.** (1999) Enantioselective Synthesis of Optically Active Polymeric Homo- and Bimetallic Oxalate-Bridged Networks  $[M_2(ox)_3]_n$ . *Inorganic Chemistry* 38(21): 4637-4646. <http://dx.doi.org/10.1021/ic9904135>

**Annane K.**, (2015) Extraction et transport des ions de cadmium(II) par membrane d'affinité dans des dispositifs micro fluidique. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Tunisie,

**Bailar J. C., Jones E. M.** (1939) Tris(oxalato) Salts. *Inorganic Syntheses.* 1, 35-38. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132326.ch13>

**Bénard S., Yu P., Audière J. P., Rivière E., Clément R., Guilhem J., Tchertanov L., Nakatani K.**, (2000) Structure and NLO Properties of Layered Bimetallic Oxalato-Bridged Ferromagnetic Networks Containing Stilbazolium-Shaped Chromophores, *Journal of the American Chemical Society* 122 (39) : 9444-9454 <http://dx.doi.org/10.1021/ja0002619>

**Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J. F.** (2001) Photochromic Molecule-Based Magnet. *Chemistry of Materials* 13(1): 159-162 <http://dx.doi.org/10.1021/cm001163p>

**Bélombé M. M., Nenwa J., Mbiangué Y. A., Evina-Nnanga G., Mbomékalé I. M., Hey-Hawkins E., Lönnecke P., Majoumo F.** (2003) Unusual Aquation of Ba<sup>2+</sup> Ions in the Solid State: Synthesis and X-ray Structural and Spectroscopic Characterization of the Novel Polymeric Complex Salt of Empirical Formula {Ba<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>[Cr(ox)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>}·7H<sub>2</sub>O (ox = Oxalate Dianion). *Dalton Transactions*, 2117–2118. <http://dx.doi.org/10.1039/b302489j>

**Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S. Alivisatos A. P.** (1998) Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* 281(5385): 2013-2016.

**Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., Abrahamb F., Grandjean, S.** (2004) New Alkaline Earth-Zirconium Oxalates M<sub>2</sub>Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = Ba, Sr, Ca). Synthesis, Crystal Structure and Thermal Analysis *Journal of Solid State Chemistry* 177(11): 4269-4281 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.06.053>

**Charvarne M., Julien A., Beaudouin G J.** (1991) *Chimie Organique Expérimentale*. Berlin, Flammand, 21

**Coe S., Woo, W-K., Bawendi M., Bulovic V.** (2002) Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices, *Nature Photon.* 420(6919): 800-803.

**Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J. and Laukhin V.** (2000) Coexistence of Ferromagnetism and Metallic Conductivity in a Molecule-Based Layered Compound. *Nature* 408(6811) : 447-449 <http://dx.doi.org/10.1038/35044035>

**Dem, T. R.** (2012) Synthèse et caractérisation de polymères de coordination de métaux du groupe f : Conversion en matériaux inorganiques. Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier, France.

**Dubertret B., Skourides P., Norris D., Noireaux V., Brivanlou A. Libchaber A.** (2002) In vivo Imaging of quantum dots encapsulated in phospholipides micelles. *Science* 298(5599):1759-1762.

**Ezhil R. A. M., Deva J. D., Bena J. V. Bena Jothy.** (2008) Optimized growth and characterization of cadmium oxalate single crystals in silica gel. *Solid State Sciences* 10 557-562. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.019>



**Geiser U., Ramakrishna B.L., Willett R.D., Hulsbergen F.B., Reedijk J.** (1987) Crystal Structures and Magnetic Behavior of Pyridinium Bis(oxalato)cuprate(II)-Oxalic, Acid and Bis(2-methylimidazole)copper(II) Oxalate, *Inorganic Chemistry*. 26 (22): 3750-3756  
<http://dx.doi.org/10.1021/ic00269a026>

**Greenham N. C., Xiaogang P., Alivisatos A. P.** (1996) Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical Review B* 54: 17628.

**Hua X., Larson K., Neal T. J., Wyllie G. R. A., Shang M., Lappin A. G.** (2001) Structure and magnetic properties of  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta$ - $[\text{Cr}(\text{en})_3]\Delta$ - $[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  and  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]\Delta$ - $[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ . *Inorganic Chemistry Communications* 4, 635-639

**Huynh W. U., Dittmer J. J., Libby W. C., Whiting G. L., Alivisatos A. P.** (2003) Controlling the Morphology of Nanocrystal-Polymer Composites for Solar Cells. *Advanced Functional Material* 13: 73-79

**Ichraf C., Jawher A., Mohamed F. Z., Ahmed D.**(2013) Imidazolium trans-diaquadioxalatochromate(III) dihydrate. *Acta Crystallographica* 69(Pt 12): m667–m668.  
<http://dx.doi.org/10.1107/S160053681303078X>

**Jeter D.Y., Hatfield W.E.** (1972) The magnetism of potassium dioxalato cuprate(II) dihydrate and ammonium dioxalato cuprate(II) dihydrate. *Inorganica Chimica Acta*. 6, 523-525  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91850-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91850-4)

**John C., Bailar Jr., Jones E. M., Booth H. S., Grennert M.** (1939) Trioxalato Salts (Trisoxalatoaluminate, -ferriate, -chromiate, and -cobaltiate), in *Inorganic Syntheses*, 1 (ed H. S. Booth), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

**Juste C., Chassin P., Gomez A., Lineres M., Mocquot B.** (1995) Micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines (Les) *Ademe, ISBM.*, 2, 100-1209

**Kabore I., (2015)** Synthèse et caractérisation de deux nouveaux polymères de coordination non-moléculaires :  $\{[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  et  $\{[(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}(\mu-(\text{H}_2\text{O})\text{Sr})@[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]]_n$ . Thèse de doctorat/ PhD, Université de Yaoundé I, faculté des sciences. Cameroun.

**Klimov V. I. (2000)** Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. *Journal of physical Chemistry B*. 104 (26): 6112-6123.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp9944132>

**Kuroda R. (1991)** Chiral discriminations and crystal packing. Two diastereomeric compounds involving complex ions of  $D_3$  symmetry, [tris(ethylenediamine)cobalt(III)] and [tris(oxalato)rhodate(III)]. *Inorganic Chemistry* 30 (26): 4954–4959  
<http://dx.doi.org/10.1021/ic00026a020>

**Kemmogne, A. R. (2009)** Réactivité du sel tripotassium tris(oxalato)ferrate(III) n-hydrate  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec les ions  $\text{Ba}^{2+}$  en solution aqueuse. Mémoire de D.E.A, Université de Yaoundé I, Faculté des sciences, Cameroun.

**Keene T.D., Hursthouse M.B., Price D. J., (2006)** Poly[methylamine-*l*-oxalato-copper(II)]. *Acta Crystallographica*. E62 m1373–m1375. <http://dx.doi.org/1107/S1600536806016679>

**Liz-Marzan L. M., Norris D. J., Bawendi M. G., Betley T., Doyle H., Guyot S. P., Klimov V. I., Kotov N. A., Mulvaney P., Murray C. B., Schiffrin D. J., Shin M., Sun S., Wang C. (2001)** New aspects of nanocrystals research. Editorial for *MRS Bulletin* 26: 981-984.

**Makon N. M. H., Frederic C., Nenwa J., Gouet B., Michel. F. (2015)** Crystal structure of tris[4(dimethylamino)-pyridinium] tris(oxalato- $k^2$  O,O') chromate(III) tetrahydrate. *Acta Crystallographica*. E71, 1408–1410.  
<http://dx.doi.org/10.1107/S2056989015020113>

**Marinescu G., Andruh M., Lloret, F., Julve, M. (2011)** Bis(oxalato)chromium(III) Complexes: Versatile Tectons in Designing Heterometallic Coordination Compounds *Coordination Chemistry Reviews* 255(1-2):161-185  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.004>

**Martin L., Christian A., Akutsu H.** (2010) Tricaesium Tris(oxalato- $\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2$ )- Chromate(III) Dihydrate. *Acta Crystallographica. C66*, m157–m159.

<http://dx.doi.org/doi:10.1107/S0108270110014861>

**Megne A. G.** (2009) Réactivité du sel tripotassium tris(oxalato)cobaltate(III) n-hydrate  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec les ions  $\text{Ba}^{2+}$  en solution aqueuse. Mémoire D.E.A, Université de Yaoundé I, Faculté des sciences, Cameroun.

**Mejonang M. A. S.** (2008) Réactivité du système tripotassium tris(oxalato)aluminate(III) trihydrate  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec les ions  $\text{Ba}^{2+}$  en solution neutre. Mémoire de D.E.A, Université de Yaoundé I, Faculté des sciences, Cameroun.

**Min K. S., Rhinegold, A. L., Miller, J. S.** (2005) Synthesis, Structure, and Magnetic Ordering of Layered (2-D) V-Based Tris(oxalato)metalates, *Inorganic Chemistry* 44 (23): 8433–8441 <http://dx.doi.org/10.1021/ic051373+>

**Nakamoto K.** (1970) Infrarouge spectra of Inorganic and coordination compounds. New York, Wiley-Interscience,

**Niekerk V. J. N., Schoening F. R. L.** (1952a) The structure of rubidium trisoxalatochromate(III),  $\text{Rb}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and its relation to the corresponding potassium and ammonium structures. *Acta Crystallographica.* 5, 475-476

<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X52001398>

**Niekerk V. J. N., Schoening F. R. L.** (1952b) The crystal structure of ammonium trisoxalatochromate(III),  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  *Acta Crystallographica.* 5, 499-505

<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X52001428>

**Nenwa, J.** (2004) Synthèse et caractérisation d'un sel complexe à cation et à anion chiraux : le Tris(oxamidedioxime- $\text{N}^1, \text{N}^1$ )cobalt(III)Tris(oxalato(2-)- $\text{O}^1, \text{O}^1$ )chromate(III) Pentahydrate,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Yaoundé I, Faculté des Sciences, Cameroun.

**Nenwa J., Kabore I., Ndifon P. T., Gouet B., Djonwouo, P. L.** (2012) Corrugated sheet structure of new 2D Cadmium oxalate  $\{[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  Coordination polymer. *Annales de la faculté des sciences, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun*, 39, 1-13.

**Niemeyer C. M.** (2001) Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials. *Angewandte Chemie-International Edition* 40 (22):4128-4158.  
[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:223.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:223.0.CO;2-S)

**Niemeyer C. M.** (2003) Functional Hybrid Devices of Proteins and Inorganic Nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* 42(47): 5796-5800.  
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200301703>

**Orioli P., Bruni B., Vaira D. M., Messori L., Piccioli F.** (2002) Decomposition of ascorbic acid in the presence of cadmium ions leads to the formation of a polymeric cadmium oxalate species with peculiar structures features, *Inorganic Chemistry* 41, 4312-4314.

**Ovanesyan N. S., Makhaev V. D., Aldoshin S. M., Gredin P., Boubekeur K., Train C. Gruselle M.** (2005) Structure, Magnetism and Optical Properties of Achiral and Chiral Two-Dimensional Oxalate-Bridged Anionic Networks with Symmetric and Asymmetric Ammonium Cations *Dalton Transactions*. 18: 3101-3107.  
<http://dx.doi.org/10.1039/B506671A>.

**Raj A. M. E., Jayanthi D. D., Jothy V. B.** (2008) Optimized Growth and Characterization of Cadmium Oxalate Single Crystals in Silica Gel *Solid State Science*, 10, 557–562.

**Román P., Guzmán-Miralles C., Luque A.** (1993) Structure of Dipotassium trans-diaquabis(oxalato)-O,O'nickelate(II) water (1/4) *Acta Crystallographica*. C49, 1336-1339.  
<http://dx.doi.org/10.1107/S0108270193000940>

**Semmingsen D., Hollander F. J., Koetzle, T. F.** (1977) A neutron diffraction study of squaric acid(3, 4-dihydroxy-3-cyclobutene-1, 2-dione). *Journal of Chemical Physics*. 66, 4405. <http://dx.doi.org/10.1063/1.433745>

**Sarita A., Raju B., Ramachary M., Raghavaiah P., Hussain K. A.** (2012) Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Chiral, Three-Dimensional Anhydrous Potassium Tris(oxalato)ferrate(III). *Physica B: Condensed Matter* 407(21): 4208-4213  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.07.005>

**Suzuki N., Tomita Y., Kojima T.** (2002) Holographic grating formation in nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films. *Applied Physics Letters* 81(2): 4121-4123

**Walters R. J., Kik P. G., Casperson J. D., Atwater H. A., Lindstedt R., Giorgi M. Bourianoff G.** (2004) Silicon optical nanocrystal memory. *Applied Physics Letters* 85(13) 2622. [http://dx.doi.org/ 10.1063/1.1795364](http://dx.doi.org/10.1063/1.1795364)

**Xiaogang P., Schlamp M. C., Kadavanich A. V., Alivisatos A. P.** (1997) Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility, *Journal of the American Chemical Society*. 119, 7019–7029.

**Zhong Z. J., Matsumoto, N., Ōkawa, H., Kida, S.** (1990) Ferromagnetic Hetero–Metal Assemblies,  $\{N\text{Bu}_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_x$  and  $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cr}(\text{ox})_3]\text{NO}_3\}_x$  *Chemistry Letters* 87-90. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.1990.87>