

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

\*\*\*\*\*

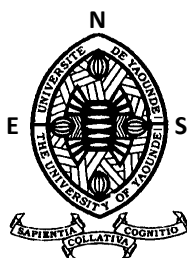
UNIVERSITÉ DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

\*\*\*\*\*

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

HIGHER TEACHER TRAINING  
COLLEGE

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE

*INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

**SYNTHÈSE ET ÉTUDE COMPARÉE  
CONDUCTIMÉTRIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DE DEUX  
SELS À ANIONS COMPLEXES :  
 $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$  ET  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$**

« *Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur de L'Enseignement  
Secondaire Deuxième Grade (DI. P. E .S.II) en Chimie* »

Par :

**EMCHEU Marc Legrand**

Licencié en Chimie

Matricule : 03Y171

Sous la direction de:

**GOUET BEBGA**

*Maître de Conférences*

Juin 2016

**DÉDICACE**

Je dédie très affectueusement ce travail à :

- ❖ Mon feu père **EMCHEU Marcous** ;
- ❖ Ma mère **NGUEDJIYI Thérèse** ;
- ❖ Ma fille **NGUEDJIYI EMCHEU Alice Merveilles**.

## REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma profonde reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail et particulièrement :

- Au Professeur GOUET BEBGA qui m'a proposé ce sujet, pour sa disponibilité et le suivi méticuleux de ce travail, sa grande expérience dans le domaine de la recherche, son esprit critique fait de lui un modèle pour moi ;
- À tous les enseignants du Département de Chimie de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I, pour leur dévouement pour notre formation ;
- Aux différents membres du jury pour leurs différentes analyses et suggestions ;
- Aux responsables des Laboratoires de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I, des unités de recherches Chimie de Coordination, Chimie Minérale et Chimie Analytique de la Faculté des sciences de l'Université de Yaoundé I pour les caractérisations expérimentales des matériaux ;
- À mes frères et sœurs : NGANDEU G. Sylvain, YODJEU J. Bertrand, NGUEMALEU C. Léopoldine, SIEWE E. C. Armel, PANGOP E. M. Rodrigue, WOUALAGHOULA E. D. Roland, MANDIFFO M. L. Nina pour leur amour quotidien ;
- À Madame WANDJI Xaverie épouse EMCHEU pour ses qualités de femme et son enthousiasme;
- À la famille KAMAKENG dont je fais partie pour leur soutien moral de chaque jour ;
- À Madame TCHOUKOUAFFI Henriette pour ses multiples efforts ;
- À Monsieur SIGNÉ Martin pour sa disponibilité et ses multiples conseils ;
- À Monsieur DJOUSSEU Hervé pour son assistance et ses encouragements ;
- À tous mes camarades de laboratoire : NJANKO Georges, NGOUENANG Fernand, MAREDAMOUN Binta, DAWA Nadine, HAMADOU Beidi, pour leur franche collaboration et leurs remarques ;
- À tous mes neveux et toutes mes nièces pour notre communication ;
- À tous mes camarades de promotion et à tous ceux dont les noms ne figurent pas ici et qu'ils ont contribué à la réalisation de ce travail.

## TABLE DE MATIÈRES

DÉDICACE .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
RÉSUMÉ .....	v
ABSTRACT .....	vi
ABRÉVIATIONS .....	vii
LISTES DES FIGURES .....	viii
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
CHAPÎTRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
1 - 1 – LA CHIMIE DU CHROME .....	3
1-2 – LE LIGAND OXALATO $C_2O_4^{2-}$ .....	4
1-3 – LA CHIMIE DE L'URÉE .....	6
1-4 – COMPLEXES ANIONIQUES TRIS(OXALATO) ET BIS(OXALATO)MÉTALATE(III) DE FORMULES RESPECTIVES $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ ET $[M^{II}(ox)_2]^-$ , M = métal .....	8
1-4-1 – Quelques complexes anioniques tris(oxalato)métalate .....	8
1-4-2 – Quelques complexes anioniques bis(oxalato)métalate .....	10
1 - 5 – PROBLÉMATIQUE DU SUJET .....	13
1 - 5 - 1 - Question de recherche .....	13
1 - 5 - 2 - Hypothèse de recherche .....	14
1 - 5 - 3 – Objectif principal .....	14
1-5- 4 – Objectifs spécifiques .....	14
CHAPÎTRE 2: MÉTHODE EXPÉRIMENTALE .....	15
2 - 1 – SYNTHÈSE DE « Kcroxu » ET « NH <sub>4</sub> crox » .....	15
2 - 1 - 1 – Réactifs et solvant utilisés .....	15
2 - 1 - 2 – Matériels utilisés .....	16
2 - 1 - 3 – Synthèse du potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée « Kcroxu » .....	16
2 - 1 - 4 – Synthèse du triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate «NH <sub>4</sub> crox» .....	17
2 - 2 – TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION .....	18
2 - 2 - 1 – Analyse qualitative .....	18
2 - 2 - 2 – Analyse quantitative : la conductimétrie .....	19
2 - 2 - 3 – Spectroscopie d'absorption ultraviolet –visible (UV-Vis) .....	19
2 - 2 - 4 – Spectroscopie infrarouge (IR) .....	20
CHAPÎTRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	21
3 - 1 – DESCRIPTION DES MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS .....	21
3 - 1 - 1 – Le potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée : «Kcroxu » .....	21

3 - 1 - 2 – Le triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate : « NH <sub>4</sub> crox ».....	21
3 - 2 – ANALYSE QUALITATIVE DES MATÉRIEAUX : « Kcroxu » ET « NH <sub>4</sub> crox » .....	22
3 - 2 - 1– Test à la flamme.....	22
3- 2 - 2 – Test d'identification de l'ion ammonium NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	22
3 - 2 – 3 – Test au persulfate .....	23
3 - 2 -4 – Spectroscopie IR des matériaux synthétisés .....	23
3 - 2 - 5 – Spectroscopies ultraviolet visible des matériaux synthétisés .....	26
3 - 3 – ANALYSE QUANTITATIVE : ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE.....	28
INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES.....	30
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....	31
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	33

## RÉSUMÉ

Dans ce travail, deux sels à anions complexes ont été synthétisés : le potassium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée,  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$  de code « **Kcroxu** » et le triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate ;  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  de code « **NH<sub>4</sub>crox** ». Ces matériaux sont tous solides et solubles dans l'eau à température ambiante. Ils ont été synthétisés par réaction directe en solution aqueuse à une température d'environ 70°C.

Les spectres ultraviolets visibles ont mis en évidence la transition **d-d** qui respectent la coloration de chacun des complexes. Ils présentent chacun deux bandes d'absorption 421 et 583 nm pour « **Kcroxu** » et 425 et 580 nm pour « **NH<sub>4</sub>crox** » dans le domaine du visible ce qui a permis de comprendre que le métal central est dans une géométrie octaédrique d'où leur coloration similaire.

Les spectroscopies infrarouges ont révélé les différents signaux caractéristiques des ligands oxalato et aqua y compris les molécules d'urée dans « **Kcroxu** » et les molécules de cation ammonium, des ligands oxalato et des molécules d'eau de cristallisation dans « **NH<sub>4</sub>crox** ». La présence des liaisons Cr-O ont prouvé que les deux matériaux synthétisés dans ce travail sont en fait des complexes de coordination.

Les tests ioniques ont mis en exergue les cations existants dans les différents matériaux : ions  $Cr^{3+}$  ; ions  $K^+$  et ions  $NH_4^+$ . Les conductances molaires ont confirmé les caractères ioniques en solution aqueuse du matériau « **Kcroxu** » du fait qu'il a deux ions: un ion  $K^+$  et un ion  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  tandis que le « **NH<sub>4</sub>crox** » en possède quatre ions :trois ions  $NH_4^+$  et un ion  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ .

Les résultats des techniques expérimentales utilisées (spectroscopie, conductimétrie) et les tests ioniques sont tous en concordance et nous permettent de confirmer sans nul doute que les matériaux cibles  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$  de code « **Kcroxu** » et  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  de code « **NH<sub>4</sub>crox** » sont bel et bien ceux visés au départ.

*Mots clés : Synthèse ; transition électronique d-d ; liaison métal-ligand ; conductance molaire ; spectroscopies infrarouges et ultraviolets-visibles.*

## ABSTRACT

In this work, two salts anions were synthesized, the potassium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III) diurea  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2].2OC(NH_2)_2$  of code « **Kcroxu** » and triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3].3H_2O$  of code « **NH<sub>4</sub>crox** ». The both materials were solid and soluble in water at room temperature. They have been synthesized by direct reaction in aqueous solutions at temperature of approximately 70 °C .

The visible Ultraviolet spectra have shown that, these compounds present respectively two absorption bands in visible domain attributable to d-d transition. These absorption bands are: 421 and 583 nm for « **Kcroxu** » and 425 and 580 nm for « **NH<sub>4</sub>crox** ». This confirms the octahedral surrounding around the central metal (Cr) and the color of these materials

Infrared spectra have helped to show different chemical functions presented in the materials. It also revealed the presence of metal-ligand bonds in this compound

Ionic tests has revealed the presence of  $Cr^{3+}$ ,  $K^+$  and  $NH_4^+$  ions in these materials. Molar conductances have confirmed the ionic character in aqueous solution of the material **Kcroxu** contains two ions: ion  $K^+$  and ion  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  while « **NH<sub>4</sub>crox** » contains four ions: three ions  $NH_4^+$  and ion  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ .

The results from the experimental techniques (spectroscopy, conductivity) and ionic tests were both in conformity which enabled us confirm without doubt that materials targeted  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2].2OC(NH_2)_2$  coded **Kcroxu** and  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3].3H_2O$  coded **NH<sub>4</sub>crox** were actually the targeted materials from the start.

Keys words: Synthesis, d-d electronic transitions, metal-ligand bond, molar conductance, visible Ultraviolet and Infrared spectroscopy.

## ABRÉVIATIONS

Kcroxu	:	K [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2OC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
NH <sub>4</sub> crox	:	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cr (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O
[M <sup>III</sup> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	:	Anion tris(oxalato)métalate(III)
[M <sup>III</sup> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	:	Anions diaquabis(oxalato)métalate(III)
ORTEP	:	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
(éq)	:	Équation
ox	:	Dianion oxalate, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IR	:	Infrarouge
UV-Vis	:	Ultraviolet-Visible



## LÍSTES DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Diagramme d'éclatement des orbitales d du $\text{Cr}^{3+}$ dans un champ ligandaire octaédrique .....	4
<b>Figure 2 :</b> Schéma présentant la délocalisation des électrons $\pi$ (A) et le schéma selon le modèle de Lewis (B) du ligand oxalato .....	5
<b>Figure 3:</b> Différents modes de coordination les plus rencontrés du ligand oxalato.....	6
<b>Figure 4 :</b> Représentation 2D (A) et 3D (B) de l'urée .....	6
<b>Figure 5 :</b> Modes de coordination de l'urée .....	7
<b>Figure 6 :</b> Structure schématique (A) et image ORTEP (B) de l'anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .....	9
<b>Figure 7:</b> Structure schématique des briques moléculaires de l'anion complexe diaquabis(oxalato)métalate(II) (A) et (B) et diaquabis(oxalato)métalate(III) (C) et (D) .....	10
<b>Figure 8:</b> Structure schématique (A) et image ORTEP (B) $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	11
<b>Figure 9:</b> Structure schématique (A) et image ORTEP (B) $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	12
<b>Figure 10 :</b> Structure schématique (A) et maille élémentaire projetée dans l'espace (B) $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ .....	13
<b>Figure 11 :</b> Photographie en couleur des cristaux de « Kcroxu » .....	21
<b>Figure 12 :</b> Photographie en couleur des cristaux du matériau « $\text{NH}_4\text{crox}$ ».....	22
<b>Figure 13:</b> Spectre IR de « Kcroxu » .....	24
<b>Figure 14:</b> Spectre IR du « $\text{NH}_4\text{crox}$ ».....	25
<b>Figure 15:</b> Spectre UV-Vis de «Kcroxu» .....	27
<b>Figure 16:</b> Spectre UV-Vis du matériau synthétisé « $\text{NH}_4\text{crox}$ » .....	27

**LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau 1 :** Réactifs et solvant utilisés..... 15

**Tableau 2:** Relation entre conductance molaire et le nombre d'ions probables en solution aqueuse.....28

**Tableau 3:** Résultats de la mesure conductimétrique de « Kcroxu » et de « NH<sub>4</sub>crox ».....29

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis environ deux décennies, le monde entier fait face à un essor considérable des matériaux dits polyfonctionnels (Bein et al.1996). C'est ainsi que l'étude des complexes de métaux de transition a attiré l'attention de nombreux chercheurs dans la mesure où ce domaine permet essentiellement de construire, de comprendre, de contrôler et d'élaborer de nouveaux matériaux inorganiques de taille comprise entre 1 et 100 nm renfermant des ponts hydrogènes et présentant au sein d'un même système solide diverses propriétés physico-chimiques (Agwara et al. 2012). Ces dernières ont un rôle prépondérant aussi bien dans les études scientifiques de base que dans le processus de développement des technologies émergentes (Elhamzaoui et al. 2004). Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement. Ces nouveaux matériaux peuvent être des polymères de coordination formés à partir des ligands de préférence chélatants (Descurtins et al. 1996) et issus pour la plupart de la réaction directe en solution aqueuse à température ambiante.

Des travaux de recherche , au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé I, où s'intègre le présent travail, nous ont permis de réaliser la synthèse des systèmes salins à cations et anions hétéroleptiques achiraux basés sur un nombre d'ions métalliques et sur les systèmes ligandaires pontant susceptible de transmettre les effets électroniques à partir les centres métalliques disposant des cavités orbitales non occupées (Yan-Fen et al. 2010).

Les complexes de coordination possèdent des propriétés physico-chimiques denses : optiques, magnétiques, électriques et catalytiques (Quener et al. 2005). Leurs propriétés physiques sont remarquables : dureté, forte stabilité thermique et grande porosité. C'est dans cette optique que nous avons entrepris dans le présent travail la synthèse et l'étude comparée conductimétrique et spectroscopique de deux sels à anions complexes : le potassium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée,  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$  et le triammoniumtris(oxalato)chromate(III) trihydrate,  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  qu'on désignera respectivement par la suite par « **Kcrox** » et « **NH<sub>4</sub>crox** ».

Dans cette thématique, deux grandes familles de complexes à base du ligand oxalato sont utilisés comme précurseurs, à partir desquels sont fabriqués des nouveaux sels inorganiques-inorganiques ou des sels hybrides organiques-inorganiques. Ainsi, on a les

briques moléculaires anioniques de la famille d'anions tris(oxalato)métalate(III)  $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$  qui sont des complexes chiraux et éventuellement paramagnétiques. Elles sont particulièrement appropriées dans l'élaboration des matériaux polyfonctionnels. Parmi ces briques moléculaires, on peut citer : le tris(oxalato)ferrate(III)  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  (Bein et al. 1996), le tris(oxalato)chromate(III)  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  (Suh et al.1994). On distingue également la famille d'anions bis(oxalato)métalate(III)  $[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ . Ces composés peuvent être utilisés pour la synthèse des polymères de coordination à l'instar de  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$  (Belombé et al. 2009).

Face aux diverses applications et propriétés physico-chimiques potentielles intéressantes que ces matériaux solides sont susceptibles de présenter à l'instar de la conduction électrique, des interactions magnétiques, de l'activité optique, des architectures structurales induites par le biais des ponts hydrogènes et bien d'autres, dans le présent travail nous nous sommes intéressés à faire une étude comparée conductimétrique et spectroscopique des deux sels à anions complexes le potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée,  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$  et le triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate,  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  désignés respectivement sous les noms de code « **Kcroxu** » et « **NH<sub>4</sub>crox** ».

Le présent travail se répartit en trois chapitres :

- le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature sur le métal chrome, les ligands oxalato et urée y compris quelques complexes obtenus à base d'anion bis et tris(oxalato)metalate(III) ;
- le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des matériaux cibles ;
- le troisième chapitre porte sur la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

En conclusion, nous rappelons les résultats obtenus au vu des objectifs visés au départ tout en définissant les perspectives envisagées à la suite de ce travail.

# **CHAPÎTRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE**

## CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE

Cette partie porte sur l'étude du chrome, le ligand oxalato, l'urée et présente quelques travaux antérieurs réalisés sur les sels à anions complexes bis et tris(oxalato)métalate(III) :  $[M(ox)_3]^{3-}$  et  $[M(ox)_2]^-$ .

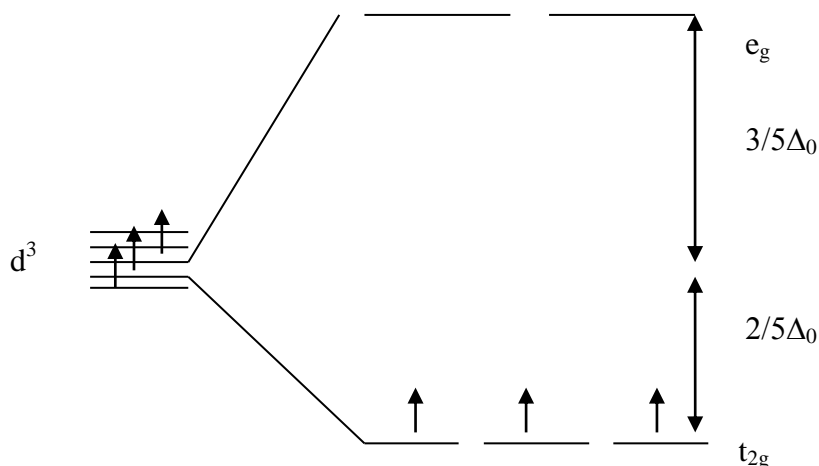
### 1 - 1 – LA CHIMIE DU CHROME

Le chrome est un élément métallique du tableau de classification périodique des éléments de symbole Cr et de numéro atomique  $Z = 24$  (Kain et al. 1980, Chwederski et al. 1994). Il fut identifié pour la première fois en 1917 par le français Nicolas Vauquelin sous forme de chromate de plomb  $PbCrO_4$  (Mesplede et al. 1986). Ses isotopes les plus abondants sont  $^{50}Cr$  (4,31 %),  $^{53}Cr$  (9,501 %) et  $^{54}Cr$  (83,789 %) (Baghni & Lyon 2005). Il a une masse volumique de  $7,15 \text{ g/cm}^3$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et de couleur gris-argentée à l'état atomique. Son rayon atomique de 140pm (Baghni & Lyon 2005).

Il appartient au groupe 6 de la période 4 du tableau de classification périodique. Il fait partie de la première série des métaux de transition d car sa configuration électronique est  $[Ar](3d)^5(4s)^1$  et implique une grande stabilité puisque ces orbitales d et s sont à moitiés pleines. Dans ces combinaisons le chrome possède plusieurs états d'oxydation allant de +II à +VI dont les plus habituels sont +II, +III, et +VI rencontrés respectivement dans l'oxyde de chrome (CrO), l'oxyde chromique ( $Cr_2O_3$ ) et l'anhydride chromique ( $CrO_3$ ). Le degré d'oxydation +III caractérisé par la configuration électronique de valence  $3d^34s^0$  est le plus stable et le plus répandu de cet élément. À l'état naturel, il peut se rencontrer dans les minerais tels que  $FeCrO_4$  ainsi que dans les sels à l'instar de  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $K[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ .

En solution aqueuse, les ions  $Cr^{3+}$  ont une coloration verte due à la formation du cation complexe hexaaquachrome(III)  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . Sa particularité est la formation des complexes très stables avec les ligands organiques.

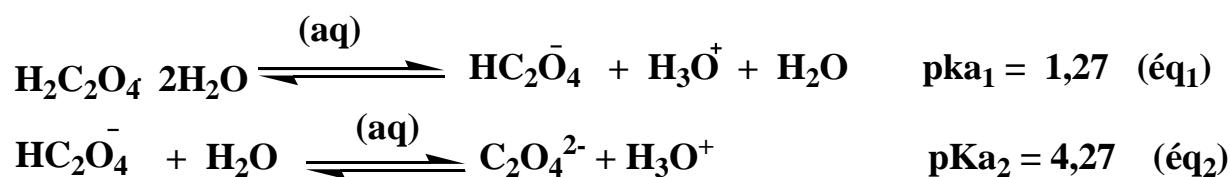
La figure 1 montre l'éclatement des orbitales d du chrome(III) dans un champ octaédrique.



**Figure 1** : Diagramme d'éclatement des orbitales d du  $\text{Cr}^{3+}$  dans un champ ligandaire octaédrique

## 1-2 – LE LIGAND OXALATO $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

L'ion oxalate aussi appelé ion éthanedioate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  en abrégé ox est la dibase conjuguée d'un diacide ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) provenant de la perte de deux protons de l'acide oxalique encore appelé acide éthanedioïque :  $\text{HOOC-COOH}$ . Il a été découvert en 1776 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele dans l'oxydation du sucre (Wilhelm & Minoru 2002). Ce diacide carboxylique est présent dans des plantes. Il peut aussi être obtenu par le processus métabolique de l'éthylène glycol, de l'acide glyoxylique ou acide ascorbique (vitamine C) (Dinnebier et al. 2003) ce diacide est l'un des acides organiques les plus forts avec ses deux valeurs de  $\text{p}K_{a1} = 1,27$  et  $\text{p}K_{a2} = 4,27$  (Mesplede & Queyre, 1990). L'acide oxalique est un solide cristallin blanc et inodore, sa forme dihydratée translucide en cristaux blancs est soluble dans l'eau à 12,5 % en masse à  $25^\circ\text{C}$  suivant les équations (éq<sub>1</sub>) et (éq<sub>2</sub>) :



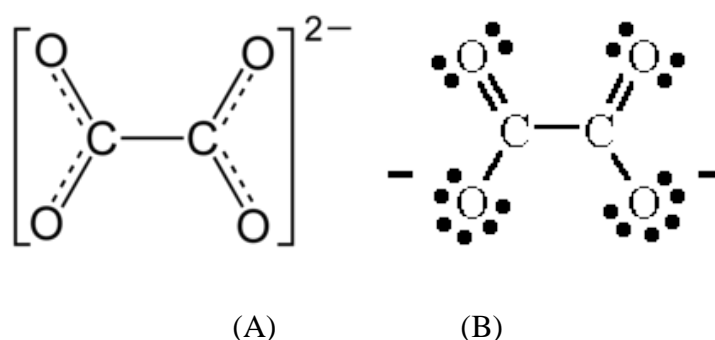
Il présente une faible solubilité dans les solvants organiques ; sa forme anhydre est très soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther et insoluble dans le benzène et le chloroforme. Chauffé en présence de l'acide sulfurique vers  $160^\circ\text{C}$ , il se décompose en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et en  $\text{CO}_2$ .

Le dianion oxalate est un ligand qui forme avec un très grand nombre d'ions métalliques des composés de coordination possédant différentes caractéristiques structurales.

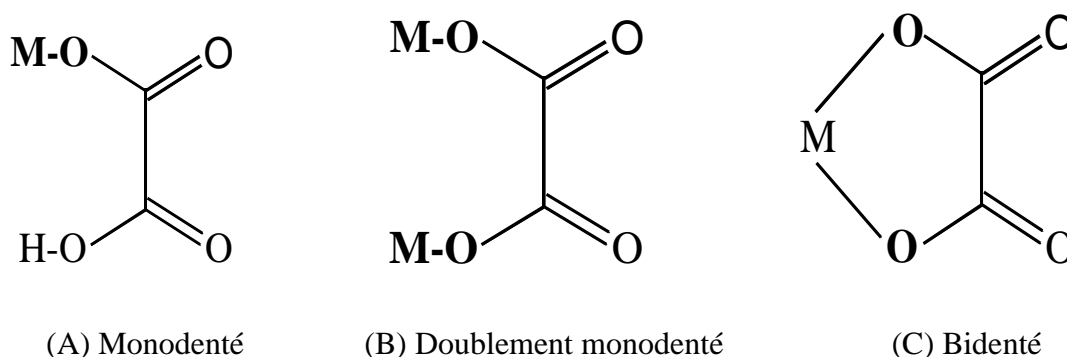


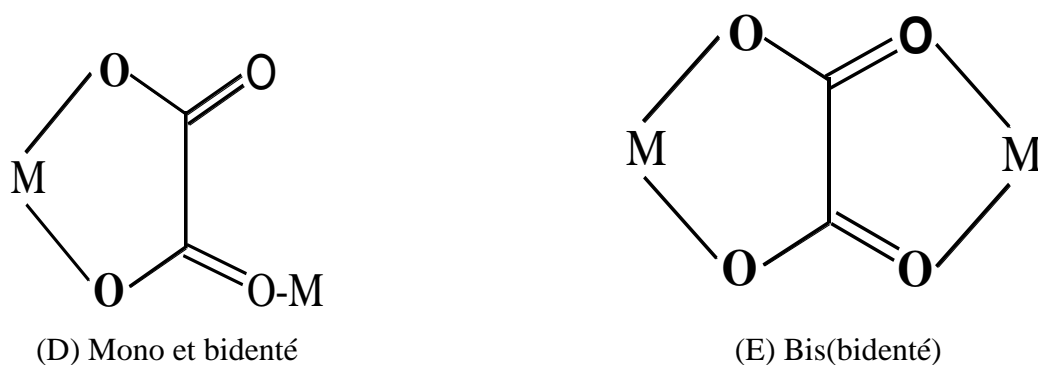
L'existence de quatre atomes d'oxygène procure au ligand oxalato quatre sites possible, de coordination d'où son caractère tétradenté et sa capacité de former les complexes chélatés ou polynucléaires à pont oxalate ou des polymères de coordination selon les conditions expérimentales (Marinescu et al. 2011).

L'analyse aux rayons-X du ligand oxalate a permis de montrer que ses quatre atomes d'oxygène sont identiques et qu'il existe une symétrie dans cette entité chimique il forme des complexes thermodynamiquement stables avec les métaux de transition donnant ainsi lieu au cycle à cinq chaînons d'où son caractère chélatant. Sa grande particularité ne réside pas uniquement dans son aptitude à servir comme réducteur dans la fabrication des complexes mais aussi dans sa capacité de servir de médiateurs magnétiques forts entre les centres métalliques paramagnétiques. La figure 2 montre la structure schématique de ce ligand et la figure 3 présente les différents modes de coordination les plus rencontrés du ligand oxalato à un ou deux cations métalliques M (Kain et al. 1980).



**Figure 2 :** Schéma présentant la délocalisation des électrons  $\pi$  (A) et le schéma selon le modèle de Lewis (B) du ligand oxalato



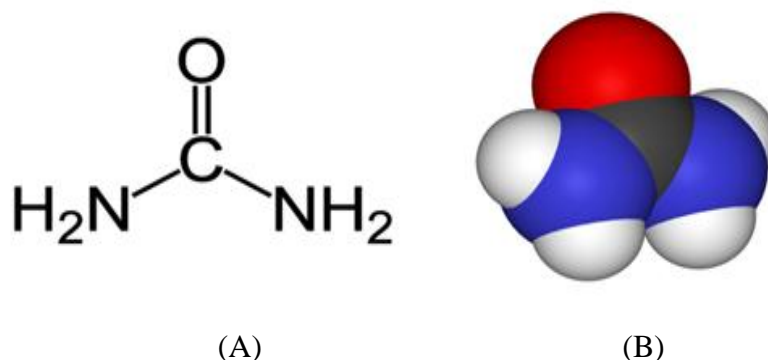


**Figure 3:** Différents modes de coordination les plus rencontrés du ligand oxalato

En présence des alcalins ou alcalino terreux l'ion oxalate donne des sels tels que  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  qui permet de déterminer la dureté d'une eau. Son association avec les ions divalents dans l'organisme conduit à la formation des calculs rénaux (Morozumi et al. 2003).

### 1-3 – LA CHIMIE DE L'URÉE

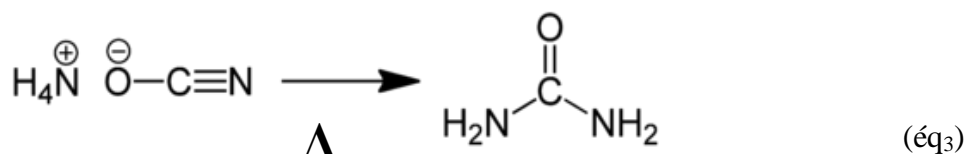
L'urée ou carbamide ou carbonyle diamide est un composé organique rencontré sous forme de cristaux blancs ; sa formule brute est  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . Sa température de fusion se situe entre 132,7–135 °C avec une grande solubilité dans l'eau (670 g/L à 0 °C, 7330 g/L à 100 °C). L'urée naturelle a une masse volumique de 0,750  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à l'état liquide et 1,335  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à l'état solide (David et al. 2008). La figure 4 illustre la représentation bidimensionnelle (A) et tridimensionnelle (B) respectivement de ce composé.



**Figure 4 :** Représentation 2D (A) et 3D (B) de l'urée

L'urée naturelle est découverte en 1773 par Hilaire Rouelle lors du cycle de l'urée au niveau du foie à partir de l'ammoniac (David et al. 2008) provenant de la déshydratation terminale de trois acides aminés : l'arginine, la citrulline et l'ornithine. En 1828 après avoir synthétisé l'acide cyanique Wohler réalise la synthèse de l'urée en traitant l'acide cyanique

par l'ammoniaque, il obtient du cyanate d'ammonium qui s'isomérise en urée selon l'équation (éq<sub>3</sub>) (David. et al. 2008).



L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac NH<sub>3</sub> et de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> sous forte pression (140 à 160 bar) et sous une température comprise entre 160 et 180°C. Cette synthèse se fait en deux étapes (Janiak et al. 2003) qui se résument par les équations (éq<sub>4</sub>) et (éq<sub>5</sub>).

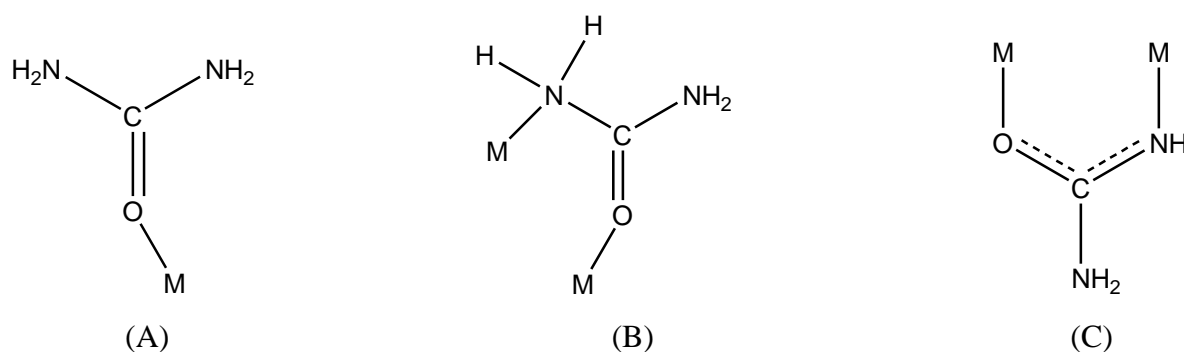
- Synthèse du carbamate d'ammonium (NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>), produit intermédiaire stable uniquement sous haute pression :



- Décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau :



L'urée se comporte le plus souvent comme un ligand monodentate O- donneur ceci dû au pouvoir attracteur du groupement carbonyle (C=O). Dans certains cas limites l'urée est bidentée en coordinant à travers l'oxygène et l'azote. La figure 5 nous présente ces différents modes de coordination de l'urée.



**Figure 5 :** Modes de coordination de l'urée

La plus grande particularité de l'urée est son utilisation sous forme d'engrais azotés. Elle joue un rôle important aussi bien dans l'alimentation des ruminants qu'en

industrie chimique pour la production des plastiques thermodurcissables, des résines urée-formol.

**1-4 – COMPLEXES ANIONIQUES TRIS(OXALATO) ET  
BIS(OXALATO)MÉTALATE(III) DE FORMULES RESPECTIVES  
[M<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> ET [M<sup>II</sup>(ox)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, M = métal**

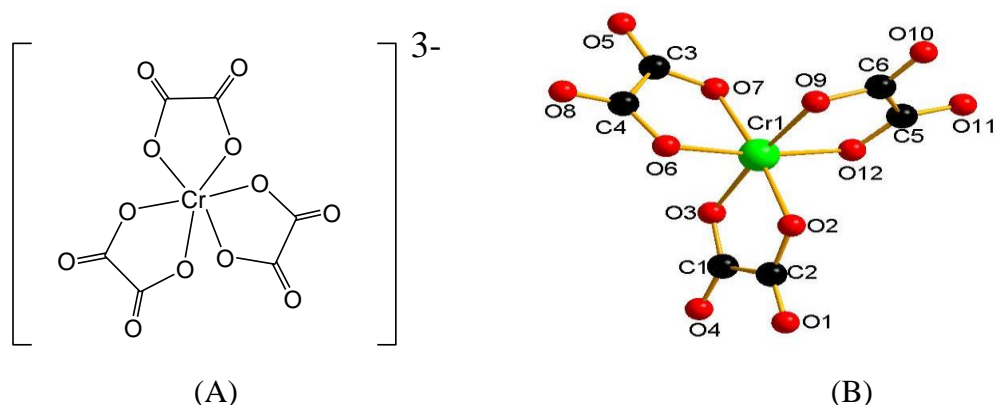
La chélation du ligand oxalato a été longtemps utilisée comme modèle en chimie de coordination, et par conséquent les complexes à base de ce ligand ont été largement étudiés depuis 1939 (Bailar et al. 1939). L'anion oxalate donne aisément avec des métaux à l'état d'oxydation (+III) des anions tris(oxalato) et bis(oxalato)métalate(III) de formule, [M<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> et [M<sup>II</sup>(ox)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Ces complexes anioniques que nous dénommons "métalox" sont pourvoyeurs des briques moléculaires assez stables en milieux aqueux et dans les conditions ambiantes.

**1-4-1 – Quelques complexes anioniques tris(oxalato)métalate**

L'étude des complexes tris(oxalato)métalates(III) a fait l'objet de plusieurs travaux antérieurs qui ont permis d'avoir plusieurs séries des sels.

**1-4-1-1– Famille des sels de formule (A<sup>I</sup>)<sub>3</sub>[Cr<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>].nH<sub>2</sub>O**

Parmi ces sels se trouve en première place le tripotassium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate, K<sub>3</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O (Bailar J. & Jones E. 1939) codé « **Kcrox** » qui est utilisé comme précurseur pourvoyeur de l'anion [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (Suh et al. 1994). Cette brique moléculaire est le tout premier anion complexe à avoir été résolu en énantiomères. La figure 6 présente la structure schématique (A) et image ORTEP (B) de l'anion complexe [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> de ce système salin.



**Figure 6 :** Structure schématique (A) et image ORTEP (B) de l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Il convient de noter ici que l'anion complexe  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  de symétrie octaédrique centrée sur le chrome(III) à ces trois électrons  $3d^3$  qui occupent les trois orbitales rendant ainsi l'anion  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  paramagnétique. Aussi, la géométrie hélicoïdale des anions oxalates autour du chrome entraîne l'absence d'éléments de symétrie de réflexion dans l'anion  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ , a été particulièrement développée dans le but d'élaborer de nouveaux aimants moléculaires.

Le « **Kcroxu** » est un sel de masse moléculaire 433,35 g/mol et de formule  $\text{C}_6\text{CrK}_3\text{O}_{12}$  (Merrachi. et al. 1987). Ce complexe a une maille cristalline monoclinique de paramètres de maille :  $a = 7,714 \text{ \AA}$  ;  $b = 19,687 \text{ \AA}$  ;  $c = 108,26 \text{ \AA}$ . (Garcia-Rio et al. 2003).

Dans la littérature ces homologues qui ne diffèrent que par le cation sont par exemples :

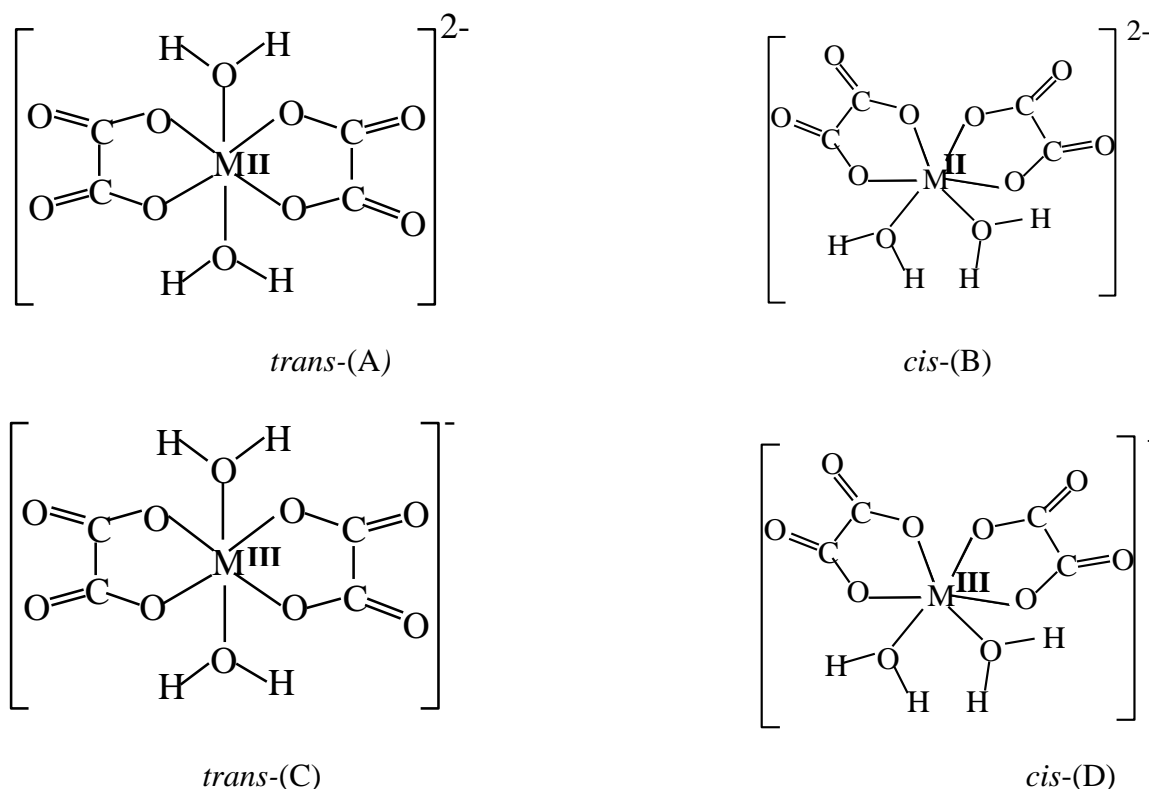
- le triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  More(2008);
- le trirubidium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate  $\text{Rb}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Nierkerk et al. 1953).

#### 1-4-1-2-Famille des sels de formule $(\text{A}^{\text{I}})\text{M}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ici A est un cation monovalent (K, Na), M un ion métallique et n le nombre de molécule d'eau de cristallisation. Des exemples de sels doubles relatifs à cette famille sont :  $\text{NaCa}[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Masters et al. 1997) et  $\text{NaMg}[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  More (2008).

### 1-4-2 – Quelques complexes anioniques bis(oxalato)métalate

L'anion oxalate donne facilement avec les métaux à l'état d'oxydation (+II) ou (+III) des complexes anioniques bischelatés pourvoyeurs de briques moléculaires de formule générale  $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{n-}$  où M = métal(II) ou métal(III) et n = 1 ou 2. La figure 7 présente les différentes géométries moléculaires divalent ou trivalent de l'ion métallique central bischelaté par deux ligands oxalato en position *cis*- ou *trans*-.

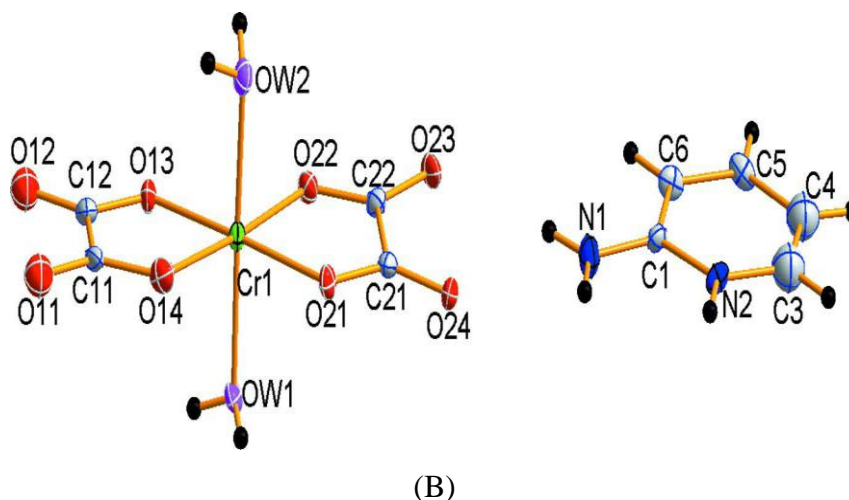
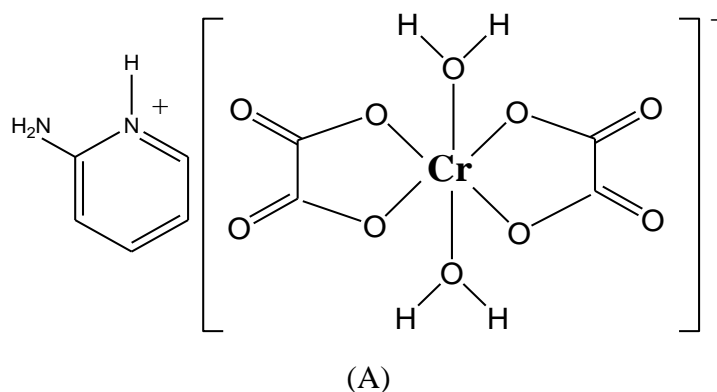


**Figure 7:** Structure schématique des briques moléculaires de l'anion complexe diaquabis(oxalato)métalate(II) (A) et (B) et diaquabis(oxalato)métalate(III) (C) et (D)

Ces complexes anioniques appartiennent à la famille des bis(oxalato) métalates de formulation  $A_m[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$  où A = cation monovalent, m = 1 ou 2, M = métal(II) ou (III) et n ≥ 0 et B = H<sub>2</sub>O ou OC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Gouet et al. 2013).

#### 1 – 4 – 2 - 1 2 - Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

La figure 8 présente la structure schématique (A) et image ORTEP (B) de 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) (Nenwa et al. 2012).

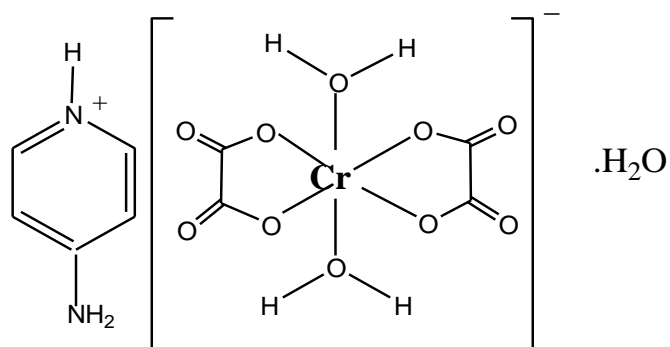


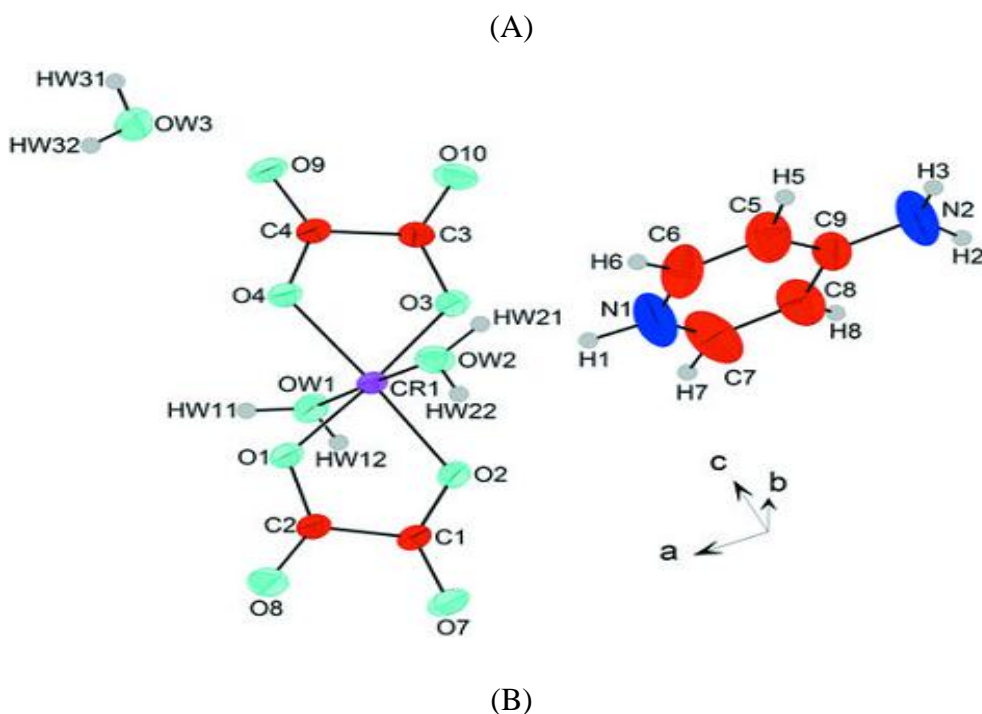
**Figure 8:** Structure schématique (A) et image ORTEP (B)  $(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

Ce matériau est constitué d'un cation organique : ion 2-aminopyridinium et d'une entité anionique complexe inorganique : diaquabis(oxalato)chromate(III). Ce sel ne possède pas de molécule eau de cristallisation.

#### 1 - 4 - 2 - 2 - 4 – Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) monohydrate $(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$

La figure 9 présente la structure schématique (A) et image ORTEP (B) de 4-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) (Ichraf et al. 2011).



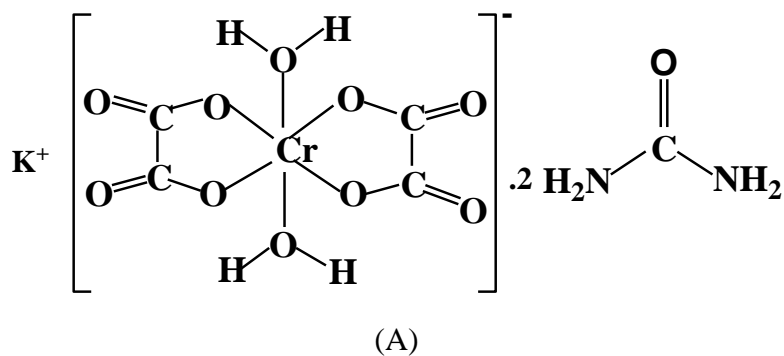


**Figure 9: Structure schématique (A) et image ORTEP (B)**  
 $(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$

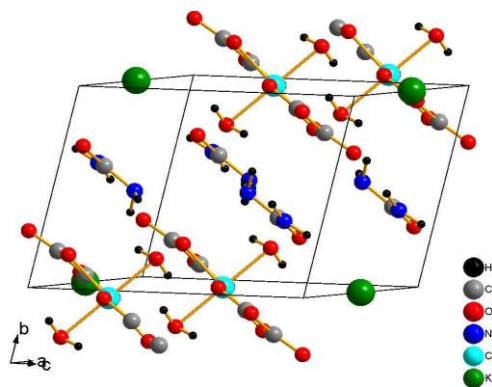
Ce matériau est constitué d'un cation organique et d'un anion inorganique, il cristallise avec une molécule d'eau et génère ainsi un sel hybride organique inorganique.

**1 - 4 - 2 - 3 – Potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée**  
 $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2OC(NH_2)_2$

La figure 10 présente la structure schématique (A) et la maille élémentaire projetée dans le réseau tridimensionnel (B) du Potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée.







(B)

**Figure 10 :** Structure schématique (A) et maille élémentaire projetée dans l'espace (B)  
 $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$

Ce complexe a été synthétisé et publié par Gouet Bebga et collaborateurs en 2013 (Gouet et al. 2013). Le sel à anion complexe hétéroleptique le potassium bis(oxalato)chromate(III) diurée, se présente sous forme de cristaux allongés de coloration bleu-violacé. Ce matériau a une géométrie octaédrique et se cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de la maille  $a = 5,101 \text{ \AA}$  ;  $b = 7,0290 \text{ \AA}$  ;  $c = 10,554 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 76,73$  ;  $\beta = 77,46$  ;  $\gamma = 81,32$  et a pour motif  $Z = 1$ .

### 1 - 5 – PROBLÉMATIQUE DU SUJET

Vu des propriétés physico-chimiques (interaction magnétique, activité optique...) produites par les complexes à base du ligand oxalato, les travaux antérieurs effectués au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I ont donné lieu à la synthèse des sels complexes et à la recherche des nouvelles méthodes de synthèse des matériaux existants.

À l'état actuel de nos recherches, la littérature mentionne l'existence des composés de formules :  $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$  et  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  qui jusqu'alors n'ont jamais connu aucune étude quelconque comparée, d'où la question de recherche

#### 1 - 5 - 1 - Question de recherche

Les études spectroscopiques et conductimétriques comparées pourraient-elles assurer une différenciation possible des matériaux de noms de code « **Kcroxu** » et « **NH<sub>4</sub>crox** »?

### 1 - 5 - 2 - Hypothèse de recherche

Les matériaux « **Kcroxu** » et « **NH<sub>4</sub>crox** » peuvent être différenciés à partir des techniques spectroscopiques et conductimétriques.

### 1 - 5 - 3 – Objectif principal

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser et de caractériser par étude comparée spectroscopique et conductimétrique les matériaux « **Kcroxu** » et « **NH<sub>4</sub>crox** ».

### 1-5-4 – Objectifs spécifiques

Le présent travail vise plusieurs objectifs spécifiques parmi lesquels nous pouvons citer :

- la maîtrise des méthodes de synthèse décrites dans la littérature des deux sels cibles ;
- la Culture des monocristaux ;
- l'identification des matériaux par des tests caractéristiques appropriés ;
- l'interprétation des résultats d'analyse spectroscopiques ;
- l'étude du caractère ionique des composés cibles synthétisés.

## **CHAPÎTRE 2: MÉTHODE EXPÉRIMENTALE**

## CHAPÎTRE 2: MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente les différents réactifs et solvant, les modes opératoires de synthèse et les différentes techniques d'analyse utilisés pour l'identification des matériaux cibles.

### 2 - 1 – SYNTHÈSE DE « Kcroxu » ET « NH<sub>4</sub>crox »

La synthèse de ces matériaux a été effectuée par réaction directe en solution aqueuse entre plusieurs réactifs. Ces synthèses se sont déroulées à l'air libre à une température située entre 70°C et sous agitation magnétique.

#### 2 - 1 - 1 – Réactifs et solvant utilisés

Les différents réactifs et solvant nécessaires ici ont été d'origines commerciales et ont été utilisés sans aucune purification préalable. Les noms, formules, aspect physique, pureté et firmes de ces réactifs sont mentionnés dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Réactifs et solvant utilisés

Réactifs et solvant	Formule chimique	Aspect physique	Pureté	Firme
Dipotassium dichromate	$K_2Cr_2O_7$	Cristaux orangés	99,5 %	Riedel de Haën
Acide oxalique cristallisé	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Cristaux blancs	99 %	Riedel de Haën
Dipotassium oxalate monohydrate	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	Cristaux blancs	99 %	Riedel de Haën
Urée	$OC(NH_2)_2$	Cristaux blancs	100 %	Labosi
Diammonium oxalate monohydrate	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	Cristaux blancs	99,5 %	Riedel de Haën
Chrome(III)trichlorure hexahydrate	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Cristaux verts	99,5 %	Riedel de Haën
Eau distillée	$H_2O$	Liquide incolore		
Disodium Peroxodisulfate	$Na_2S_2O_8$	Cristaux blancs	98%	Prolabo
Soude	$NaOH$	Cristaux blancs	99,5%	Prolabo

### 2 - 1 - 2 – Matériel

Pour réaliser les synthèses, le matériel adéquat utilisé est :

- Plaque chauffante munie d'agitateur magnétique ;
- Erlenmeyer de 100 mL ;
- Bêchers de 200, 400, et 500 mL ;
- Barreaux aimantés ;
- Balance électronique de marque **KERN PLS** de précision 1/1000 ;
- Pissette de 500 mL ;
- Papiers filtres ;
- Spatule en acier ;
- Support et pinces ;
- Cristalliseur de 500 mL ;
- Bec de Bunsen ;
- Creuset en porcelaine.

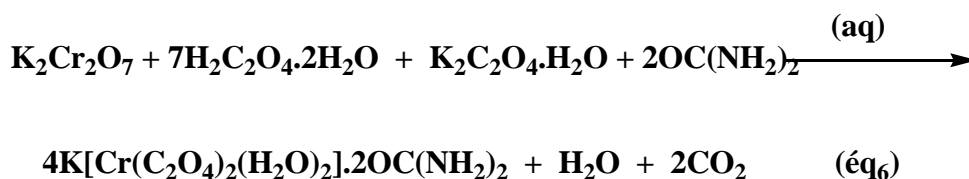
### 2 - 1 - 3 – Synthèse du potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée « **Kcroxu** »

#### ❖ Bilan réactionnel

Le bilan réactionnel de la synthèse du matériau cible « **Kcroxu** » résumé par le schéma de l'équation (éq<sub>6</sub>) prend en compte deux types de réactions.

- ❖ Une réaction d'oxydoréduction entre le chrome(VI) provenant de  $K_2Cr_2O_7$  et les ions  $C_2O_4^{2-}$  issus de  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  mettant en exergue les couples respectifs  $Cr^{6+}/Cr^{3+}$  et  $CO_2/C_2O_4^{2-}$  dans le milieu de synthèse.
- ❖ Une réaction de complexation entre  $Cr^{3+}$  apporté en solution et les ligands  $C_2O_4^{2-}$  provenant de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  déprotoné en solution.

Au cours de ces deux réactions il y a réduction de Cr(VI) en Cr(III) et oxydation de  $C_2O_4^{2-}$  en  $CO_2$  (éq<sub>6</sub>).



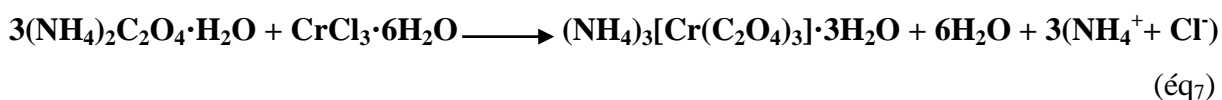
❖ **Mode opératoire**

Dans un bécher contenant 50 mL d'eau distillée préalablement chauffée à une température d'environ 70 °C sous agitation magnétique, sont introduits en petites portions et successivement 18,910 g (15 mmol) de cristaux blancs d'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 36,800 g (20 mmol) de cristaux blancs de dipotassium oxalate monohydraté ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et 12,00 g (20 mmol) de cristaux blancs d'urée ( $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ ). La solution reste incolore et on ajoute par petites fractions 11,90 g (5 mmol) de cristaux orangés du dipotassium dichromate ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ce qui entraîne une effervescence due au dégagement du dioxyde de carbone. Le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation magnétique pendant environ 90 minutes ou la solution prend une coloration bleu-violacé. Cette dernière est refroidie à l'air pendant quelques minutes puis filtrée. Le filtrat recueilli dans un cristallisateur est laissé à évaporation lente pendant 72 heures sous la hotte. Une masse de 14,03 g de cristaux de couleur bleu- violacé formés sont recueillis et lavés à l'eau distillée puis séchés à l'air libre à la température ambiante, ce qui a conduit à un rendement de 78,16 % par rapport au sel métallique  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**2 - 1 - 4 – Synthèse du triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate,**  
**«NH<sub>4</sub>crox»**

❖ – **Bilan réactionnel**

L'équation (éq<sub>7</sub>) illustre le schéma de la synthèse du matériau cible de nom de code « **NH<sub>4</sub>crox** » :



❖ **Mode opératoire**

Dans un bécher contenant 400 mL d'eau distillée préalablement chauffée à une température d'environ 70 °C sous agitation magnétique, on dissout 10,660 g (40 mmol) de cristaux verts de chrome(III) trichlorure hexahydraté ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). À cette solution verte obtenue, on ajoute par petites portions 17,200 g (120 mmol) de cristaux blancs de diammonium oxalate monohydraté [ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] ce qui entraîne une apparition d'épaisses fumées blanches d'ammonium chlorure. Le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation magnétique pendant environ 90 minutes ou la solution prend une coloration bleu-violacé. Cette solution est filtrée à chaud, le filtrat est recueilli dans un cristallisateur et

laissé à évaporation lente sous la hotte pendant environ six jours. Une masse de 9,663 g de cristaux de couleur bleu-violacé sont recueillis et lavés à l'eau distillée puis séchés à la température ambiante. Le rendement de cette synthèse est de 56,97 % par rapport au sel métallique  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

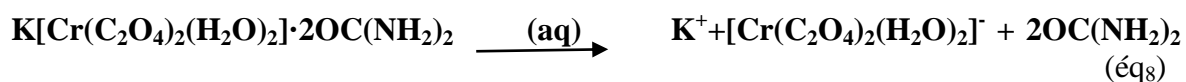
## 2 - 2 – TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Les matériaux synthétisés dans ce travail ont été caractérisés dans différents Laboratoires de l'Université de Yaoundé I à savoir : Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure, dans les unités de recherches de Chimie Analytique et de Chimie Minérale de la Faculté de Science, cette partie met en exergue les différentes méthodes expérimentales d'analyse tant qualitative que quantitative des matériaux synthétisés dans le présent travail.

### 2 - 2 - 1 – Analyse qualitative

Cette analyse permet l'identification de quelques éléments contenus dans le matériau « **Kcroxu** » d'une part et « **NH<sub>4</sub>crox** » d'autre part.

Les matériaux synthétisés sont des sels faiblement solubles dans l'eau distillée à la température ambiante. Ils donnent pour « **Kcroxu** » des ions potassium et briques anioniques  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  alors que pour « **NH<sub>4</sub>crox** » des ions ammonium et briques anioniques  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  respectivement résumés par les équations (éq<sub>8</sub>) et (éq<sub>9</sub>)



#### 2 - 2 - 1 - 1 – Test à la flamme

Ce test permet de mettre en évidence la présence des ions  $\text{K}^+$  dans un échantillon quelconque.

En plongeant une baguette en verre dans la solution de matériau et en l'approchant d'une flamme bleue d'un Bec Bunsen, on devrait observer une flamme de coloration violette caractéristique des ions  $\text{K}^+$  dans le matériau analysé.

### 2 - 2 - 1 - 2 – Test au disodium peroxodisulfate : Identification des ions $\text{Cr}^{3+}$

À chaque fraction de matériaux cibles synthétisés d'environ 10 mL portés à ébullition dans un tube à essai, on ajoute quelques cristaux de pastilles de soude et une pincée de persulfate de sodium, on devrait observer un précipité jaune ocre de chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  mettant en évidence la présence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans chaque échantillon de matériaux cibles.

### 2 - 2- 1 - 3 – Test d'identification de l'ion ammonium $\text{NH}_4^+$

Dans un tube à essais, versons une fraction de 10 mL de solution «  $\text{NH}_4\text{crox}$  », ajoutons quelques gouttes de soude. En faisant tiédir légèrement le tube à essais sur la flamme d'un Bec Bunsen, on devrait observer un gaz suffocant qui traduirait la présence des ions  $\text{NH}_4^+$  ( ce test doit se faire sous la hotte).

### 2 - 2 - 2 – Analyse quantitative : la conductimétrie

La technique utilisée est la conductivité électrique qui permet de calculer la conductivité molaire. Cette dernière permettrait de mettre en exergue le caractère ionique ou moléculaire du complexe. Elle montre le nombre d'ions présents en solution aqueuse pour une solution ionique.

Les mesures de la conductimétrie ont été réalisées pour une solution de «  $\text{Kcroxu}$  » de concentration  $5,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une solution de «  $\text{NH}_4\text{crox}$  » de concentration  $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette mesure a été réalisée au sein de l'unité de recherche Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un appareil de marque *HANNA H.I. 9811-5 multifonction*.

### 2 - 2 - 3 – Spectroscopie d'absorption ultraviolet –visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion métallique central avec le ligand. Les spectres ultraviolet-visibles des composés synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre *HACH* de la marque *DR 3900* dans une région allant de 300 à 900 nm, cela s'est fait dans le Laboratoire de Biotechnologie et Environnement de l'Université de Yaoundé I. Elle permet d'expliquer la couleur des complexes en montrant les transitions qui y sont contenues.

#### Principe

Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation



électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieure.

En effet, les échantillons sont pour la plupart de temps les solutions qu'on place dans une cellule de forme parallélépipédique de trajet optique d'environ 1cm (correspondant à la longueur  $\ell$  dans la loi de Beer-Lambert). La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution en utilisant la loi de Beer-Lambert résumé par la formule (**F<sub>2</sub>**).

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C \quad (\mathbf{F}_2)$$

**I / I<sub>0</sub>** : la transmittance de la solution,

**A<sub>λ</sub>** : l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$ ,

**ε<sub>λ</sub>** : le coefficient d'extinction molaire exprimé en L cm /mol,

**ℓ** : la longueur de la cellule exprimée en cm,

**C** : la concentration molaire de la solution en mol/L.

#### **2 - 2 – 4- Spectroscopie infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupements fonctionnels) présentes dans une molécule. Elle permet aussi de savoir s'il y'a eu réaction de complexation entre le métal et le ligand. Les spectres infrarouges des composés synthétisés ont été enregistrés par un spectrophotomètre de marque **BRUKER ALPHA-P** de l'unité de recherche Chimie Analytique de la Faculté de Sciences de l'Université de Yaoundé I. L'enregistrement du spectre s'est réalisé par balayage sur quelques milligrammes et le domaine de balayage en nombre d'onde s'étend de 3500 à 500 cm<sup>-1</sup>.

#### **Principe**

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil qui contient une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données. Le tracé du graphe des radiations transmises est réalisé en fonction des nombres d'ondes dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes dans le spectre.

## **CHAPÎTRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie nous présentons et interprétons des différents résultats expérimentaux obtenus.

### 3 - 1 – DESCRIPTION DES MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS

#### 3 - 1 - 1 – Le potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée : «Kcroxu »

La figure 11 présente une photographie en couleur du matériau cible « **Kcroxu** ».

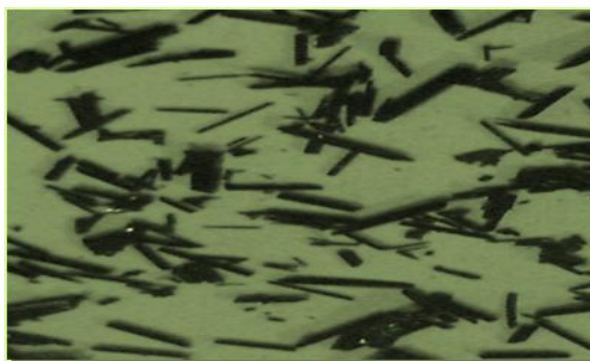


**Figure 11** : Photographie en couleur des cristaux de « Kcroxu »

Le matériau solide dénommé « **Kcroxu** » se présente sous forme de gros monocristaux allongés de couleur bleu-violacé. Cette coloration suggère que ce sel absorbe des radiations dans le domaine du visible. Le « **Kcroxu** » est peu soluble dans l'eau à la température ambiante ceci est dû aux forces électrostatiques et à la fixation du contre anion  $K^+$  à l'unité anionique  $[Cr(ox)_2(H_2O)_2]^-$  par le biais des liaisons de coordination.

#### 3 - 1 - 2 – Le triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate : « NH<sub>4</sub>crox »

La figure 12 présente une photographie en couleur du matériau cible « **NH<sub>4</sub>crox** ».



**Figure 12 :** Photographie en couleur des cristaux du matériau « NH<sub>4</sub>crox »

Le matériau solide cible « **NH<sub>4</sub>crox** » se présente sous forme de mince cristaux allongés de couleur bleu-violacé. Cette coloration suggère que ce sel absorbe des radiations dans le domaine du visible. Le « **NH<sub>4</sub>crox** » est soluble dans l'eau à la température ambiante.

### **Conclusion**

Malgré les couleurs identiques des matériaux cibles « **Kcroxu** » et « **NH<sub>4</sub>crox** » les deux peuvent être différenciés du point de vue taille ; car la taille des monocristaux du matériau « **NH<sub>4</sub>crox** » reste comme le présente la figure 12 après plusieurs jours de formation sans aucun changement. Alors la taille du « **Kcroxu** » augmente avec le temps dans le milieu de culture des mono cristaux.

## **3 - 2 – ANALYSE QUALITATIVE DES MATÉRIAUX : « Kcroxu » ET « NH<sub>4</sub>crox »**

### **3 - 2 - 1– Test à la flamme**

Par approche d'une baguette imbibée d'une solution de « **Kcroxu** » de la flamme du Bec Bunsen, on observe une variation de la flamme du bleu au violet. Ce changement de coloration est la preuve que le matériau « **Kcroxu** » contient les ions K<sup>+</sup>.

Cette analyse permet de confirmer qu'on a un matériau riche en ion potassium ce qui assure une différence fondamentale avec le matériau « **NH<sub>4</sub>crox** ».

### **3- 2 - 2 – Test d'identification de l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

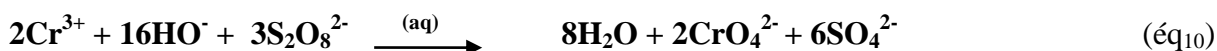
Par ajout de quelques pastilles de soude dans un bécher contenant une solution de «**NH<sub>4</sub>crox**» portée à ébullition, on observe un dégagement gazeux qui colore en bleu un papier-filtre imbibé de sulfate de cuivre(II). Ceci traduit l'existence des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans le matériau «**NH<sub>4</sub>crox** ». La réaction chimique qui a lieu en solution se traduit par l'équation (éq<sub>11</sub>) :



Ce test qui serait négatif avec le matériau cible «**Kcroxu** » pourra ainsi permettre de différencier les deux composés et confirmer qu'il est riche en ion ammonium.

### 3 - 2 - 3 – Test au persulfate

Par ajout d'une pincée de persulfate de sodium et quelques pastilles de soude dans deux béchers différents contenant l'un la solution de «**Kcroxu**» et l'autre la solution de «**NH<sub>4</sub>crox** », portés à ébullition, il se forme un précipité jaune ocre dans les deux béchers. Cette coloration est caractéristique des ions chromate CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ceci indique la présence des ions Cr<sup>3+</sup> dans chacun des matériaux. La réaction chimique qui a lieu en solution se traduit par l'équation (éq<sub>10</sub>) :



Ce test ne permet nul doute de dire que l'on a affaire aux composés disposant l'ion métallique.

### 3 - 2 - 4 – Spectroscopie IR des matériaux synthésés

Les spectres IR des matériaux «**Kcroxu** » et «**NH<sub>4</sub>crox** » illustrés respectivement aux figures 13 et 14 nous présentent plusieurs bandes d'absorption.

#### 3 - 2 - 4 - 1 – Spectre IR du «**Kcroxu** »

Du spectre IR enregistré sur un échantillon de matériau synthésés «**Kcroxu** », il ressort :

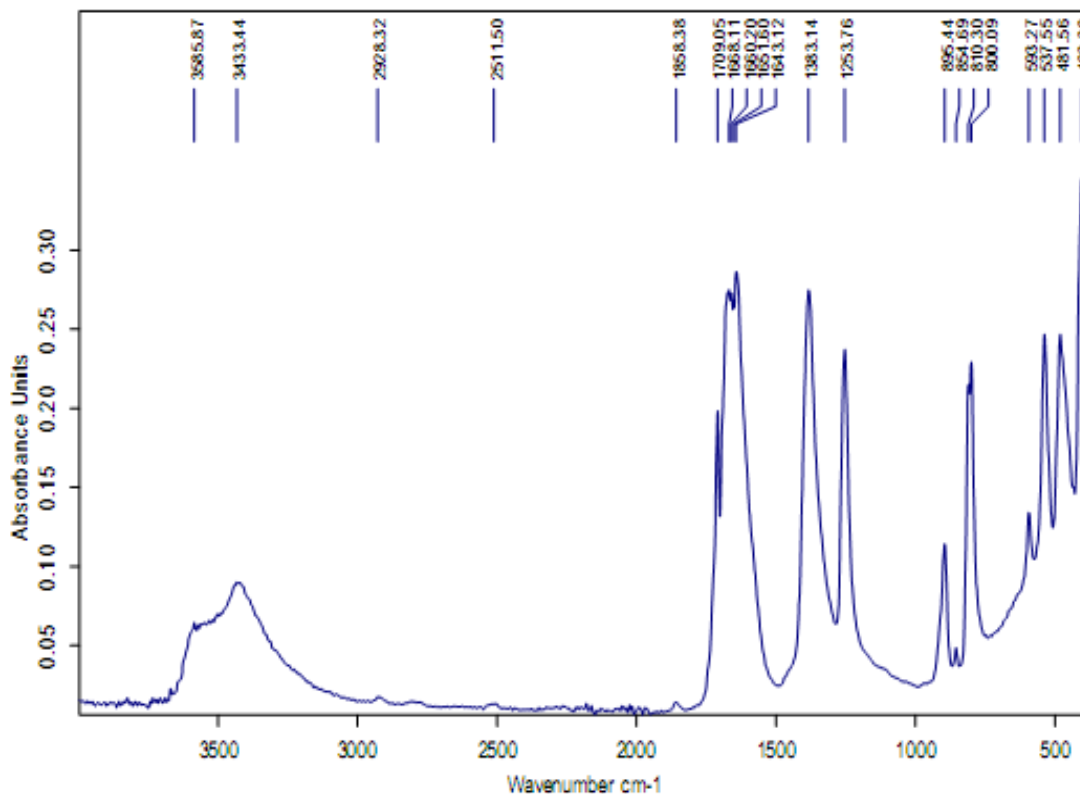


Figure 13: Spectre IR de « Kcroxu »

- Une bande large d'absorption de valeur moyenne de  $3535\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la fréquence de vibration de valence  $\nu_{\text{N-H}}$  des liaisons N-H attribuables à la fonction amide de la molécule d'urée de cristallisation.
- Une bande d'absorption de  $1740\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la fréquence de vibration  $\nu_{\text{C=O}}$  de la liaison C=O attribuable aux carbonyles des molécules d'urée.
- Un signal de  $896\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à la vibration de déformation  $\delta_{\text{C-N}}$  de la liaison C-N attribuable de la molécule d'urée.
- Ces trois bandes mettent en évidence l'existence de la molécule d'urée dans le matériau cible « **Kcroxu** ».
  - Un pic à  $1709\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à la fréquence vibration de valence  $\nu_{\text{C=O}}$  de la liaison C=O des oxalato ;
  - Une bande d'absorption autour de  $1253\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à des vibrations de valences  $\nu_{\text{C-O}}$  des liaisons C-O des éthers oxalates (Sherman R et al. 2001) ;
  - Autour de  $1333\text{ cm}^{-1}$  on a une caractéristique des vibrations de valences  $\nu_{\text{C-C}}$  des liaisons C-C attribuables aux molécules de ligands oxalato.

Ces trois bandes mettent en évidence l'existence du ligand oxalato dans le composé cible « **Kcroxu** ».

- Une large bande d'absorption autour de  $3433\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à des vibrations de valences  $\nu_{\text{O-H}}$  des liaisons O-H attribuables aux molécules d'eau de complexation dans « **Kcroxu** » (Onggo et al.1995)
- Les signaux  $403$ ;  $481$  et  $537\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer aux fréquences de vibration de valence des liaisons Cr-O présents dans le matériau cible. (Onggo et al. 1995, Signé et al. 2015)

Cette étude spectroscopique vibration IR confirme la présence dans le composé « **Kcroxu** » les ligands oxalato et aqua y compris des molécules d'urée de cristallisation.

### 3 - 2 - 4 - 2 – Spectre IR du «**NH<sub>4</sub>crox**»

Le spectre IR enregistré sur un échantillon de « **NH<sub>4</sub>crox** » est représenté par la figure 14:

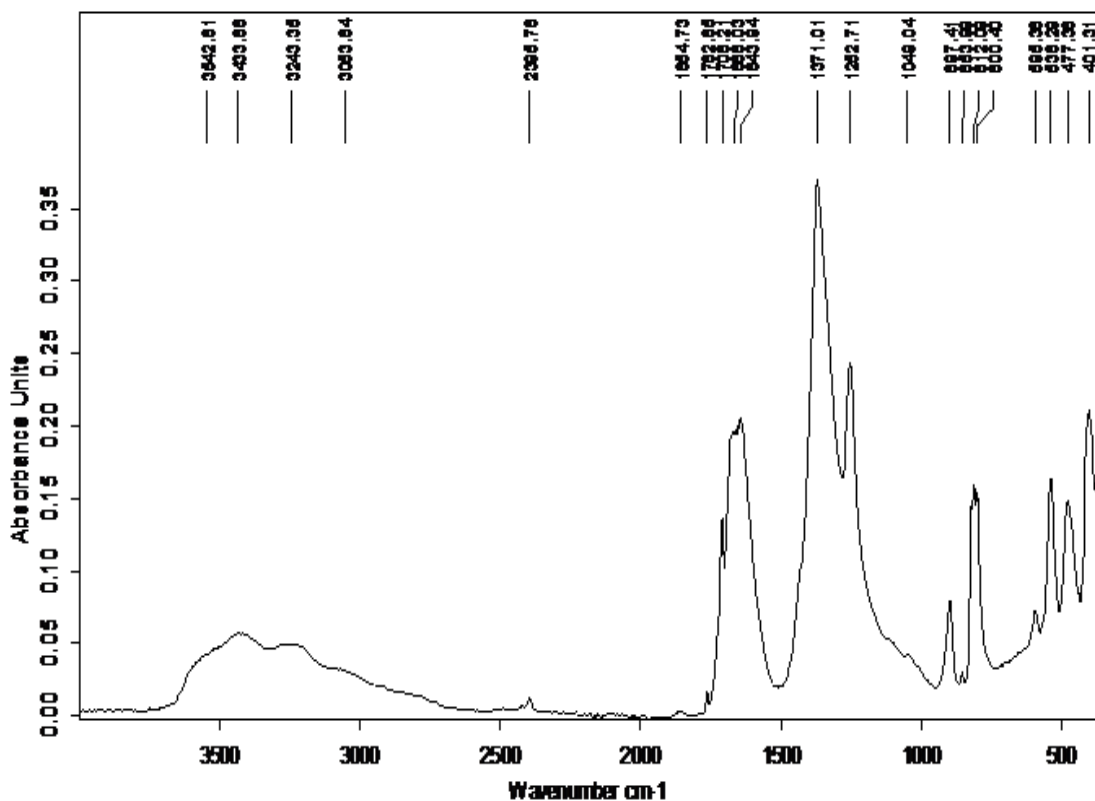


Figure 14: Spectre IR du « **NH<sub>4</sub>crox** »

Il ressort de ce spectre :

- Une bande d'absorption à  $1708\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la fréquence vibration de valence du groupement carbonyle C=O des ligands oxalato ;
- Un signal d'absorption autour  $1252\text{ cm}^{-1}$  peut correspondre à la vibration de valence de la liaison C-O des éthers oxalates (Sherman et al. 2001) ;
- $1371\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à la fréquence de vibration des liaisons C-C attribuables aux molécules d'oxalate.

Ces trois bandes mettent en évidence l'existence du ligand oxalato dans le «**NH<sub>4</sub>crox**» :

- Une large bande d'absorption entre  $3433$  et  $3542\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à des vibrations de valences des liaisons N-H attribuables à la fonction amine de la molécule ammonium ;
- Entre  $3083$  et  $3243\text{ cm}^{-1}$  on a un large signal de faible intensité que l'on peut attribuer à des liaisons O-H attribuable aux molécules d'eau de cristallisation de «**NH<sub>4</sub>crox**» (Onggo et al. 1995)
- les signaux  $401$ ;  $477$  ;  $538$  et  $588, \text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre aux fréquences de vibration de valence de la liaison Cr-O (Onggo et al. 1995).

Cette étude spectroscopique IR confirme la présence dans le composé « **NH<sub>4</sub>crox** » du ligand oxalato, des molécules d'eau de cristallisation.

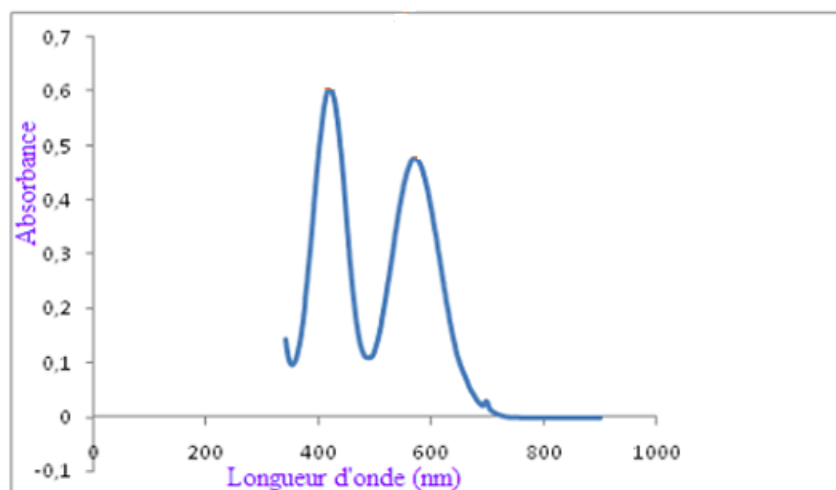
### 3 - 2 - 5 – Spectroscopies ultraviolet visible des matériaux synthétisés

Les spectres d'absorption des complexes présentent des bandes très intenses dans l'UV. Dans la région du visible les spectres électroniques des complexes de chrome(III) sont caractérisés par des bandes d'absorption assignées aux transitions d-d, ces transitions sont caractéristiques d'une géométrie octaédrique des complexes de chrome (III).

#### 3 - 2 - 5 - 1 – Spectre UV-Vis du « **Kcroxu** »

Le spectre ultraviolet visible, enregistré sur l'échantillon du matériau « **Kcroxu** » en solution aqueuse est représenté à la figure15.



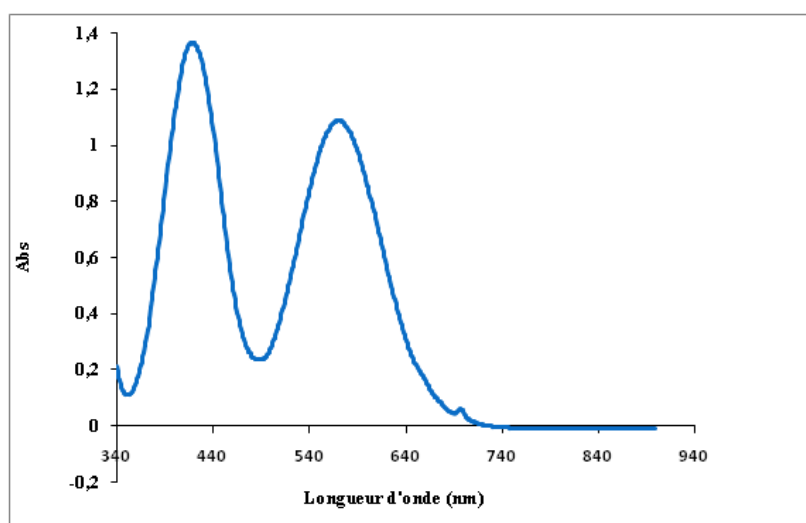


**Figure 15:** Spectre UV-Vis de «Kcroxu»

Ce spectre présente deux bandes d'absorption dans le domaine du visible, à des longueurs d'onde 421 et 583 nm respectivement. Ces bandes sont attribuables aux transitions électroniques au sein de l'ion métallique  $\text{Cr}^{3+}$  de configuration électronique  $3d^3s^0$ . Les différentes absorptions observées sont dues aux trois électrons célibataires responsables des transitions **d-d** du métal central chrome(III) dans  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (Pascal .1959). Les valeurs des longueurs d'onde sont en accord avec la coloration bleu-violeté de ce matériau (Masters et al. 1997).

### 3 - 2 - 5 - 2 – Spectre UV-Vis du « NH<sub>4</sub>crox »

Le spectre ultraviolet visible, enregistré sur l'échantillon du matériau «**NH<sub>4</sub>crox**» en solution aqueuse est représenté à la figure 16.



**Figure 16:** Spectre UV-Vis du matériau synthétisé « NH<sub>4</sub>crox »

Ce spectre présente deux bandes d'absorption dans le domaine du visible, à des longueurs d'onde 425 et 580 nm respectivement. Ces bandes sont attribuables aux transitions électroniques d-d dues au métal central chrome(III) dans  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (Pascal, 1959). Ce qui est en accord avec la coloration bleu-violacé de ce matériau (Masters et al. 1997)

### Conclusion

Les études spectroscopiques ultraviolettes réalisées sur les matériaux « **Kcroxu** » et « **NH<sub>4</sub>croxu** » sont en accord avec les colorations observées, les résultats en harmonie avec les précisions théoriques attendues car tous ces complexes sont hexacoordinés à base de ligand O-donneurs.

### 3 - 3 – ANALYSE QUANTITATIVE : ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE

La valeur de la conductance molaire  $\Lambda_m$  pour des solutions de « **Kcroxu** » et de « **NH<sub>4</sub>croxu** » est déterminée à partir de la formule (F<sub>1</sub>), sachant que  $K \times L$  a été mesuré en  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et représente la conductivité électrique d'un échantillon de « **Kcroxu** » de concentration molaire  $5,86 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et d'un échantillon de « **NH<sub>4</sub>croxu** » de concentration molaire  $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times K \times L}{M} \quad (\text{F}_1)$$

M : la molarité de la solution en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

K : la constante de la cellule en  $\text{cm}^{-1}$

L : la conductance mesurée en S ou  $\text{ohm}^{-1}$

$\Lambda_m$  : la conductance molaire en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Le tableau 2 donne les valeurs théoriques de la conductance molaire  $\Lambda_m$  en relation avec le nombre d'ions dans une solution aqueuse (Lee et al. 1991) et le tableau 3 présente les résultats de la mesure conductimétrique de « **Kcroxu** » et de « **NH<sub>4</sub>croxu** », le nombre d'ions correspondant est donné par comparaison au tableau 2.

**Tableau 2:** Relation entre conductance molaire et le nombre d'ions probables en solution aqueuse

Conductance molaire ( $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Nombre d'ions
118-131	2
235-273	3
408-435	4
$\approx 560$	$\leq 5$

**Tableau 3:** Résultats de la mesure conductimétrique de « Kcroxu » et de « NH<sub>4</sub>crox »

Composé	Conductivité électrique (μS.cm <sup>-1</sup> )	Conductance molaire (S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Nombre d'ions probables
« Kcroxu »	7130	121,51	2
« NH <sub>4</sub> crox »	6440	427,27	4

De ce tableau 3, il ressort par comparaison aux valeurs théoriques de la conductance molaire et du nombre d'ions correspondant données au tableau 2 que :

- la valeur de la conductance molaire de 121,51 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> (Tableau 3) pour le matériau cible « **Kcroxu** » est située entre 118-131 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. Ce qui montre que ce matériau est ionique en solution aqueuse et contiendrait un nombre égal à deux ions, soit probablement un ion potassium (1K<sup>+</sup>) et un ion complexe anionique (1[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>).
- la valeur de la conductance molaire de 427,76 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> (Tableau 3) pour le matériau cible « **NH<sub>4</sub>crox** » est situé entre 408-435 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. Ce qui montre que ce matériau est ionique en solution aqueuse et contiendrait un nombre égal à quatre ions, soit manifestement trois ions ammonium (3NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et un anion complexe anionique (1[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>).

### Conclusion

Il ressort de ces deux mesures que les deux composés synthétisés sont ioniques en solution aqueuse et sont vraiment différents car l'un présente quatre ions par unité formulaire (3(NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> + 1[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> et l'autre deux (K<sup>+</sup> + [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). Ceci étant bien en accord avec les données de la littérature prouve que les deux matériaux peuvent être distingués par la mesure de la conductance molaire.

## **INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES**

## INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES

La préparation d'un mémoire est un travail d'initiation à la recherche qui requiert des exigences auxquelles on ne saurait se soustraire sous aucun prétexte. Elle ne devra donc pas se limiter à la seule rédaction de son contenu.

Pour chacun des exercices effectués à la réalisation de ce mémoire, les futurs enseignants que nous sommes avons acquis un certain nombre de savoirs, de savoir-faire théoriques, de savoir-faire expérimentaux et même de savoir être d'où l'intérêt pédagogique de ce travail.

L'élaboration de ce travail nous a permis de :

- Familiariser avec le matériel de laboratoire, ce qui nous permettra de faire des séances de travaux pratiques dans les lycées et collèges ;
- Pouvoir consulter et restituer les informations dans nos propres termes sans modifier le contenu de l'information ;
- Pouvoir être en contact avec certaines substances, les manipulées en évitant des risques afin d'obtenir des produits ;
- Mener différentes opérations chimiques telles que la filtration, le dosage et appréhender autres techniques de laboratoires ;
- Identifier des parties constituantes d'un document, l'explicitier et le comprendre ;
- Rechercher de l'information utile pour la préparation de cours
- Développer l'esprit critique et sens de discernement
- Maitriser l'outil informatique avec des logiciels tels que Word, Paint, Chemdraw qui nous permettrons de monter des épreuves, de faire des schémas, de tracer les courbes et de dessiner des molécules ;
- S'imprégner à la recherche afin de mieux guider les élèves dans la compréhension des concepts.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les études menées dans ce travail avaient pour but la synthèse et la caractérisation spectroscopique par étude comparée de deux sels à anions complexes : le potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée codé par « **Kcroxu** » composé de coordination hétéroleptique et le triammonium tris(oxalato)chromate(III) trihydrate de nom de code « **NH<sub>4</sub>crox** ». Ces synthèses ont été faites par réaction directe entre le potassium dichromate ( $K_2Cr_2O_7$ ), l'acide oxalique dihydrate ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ), le dipotassium oxalate monohydrate ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) et l'urée ( $OC(NH_2)_2$ ) dans les proportions stœchiométriques pour le « **Kcroxu** » d'une part et entre l'ammonium oxalate monohydrate ( $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) et le chrome(III) trichlorure hexahydrate ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ) pour le « **NH<sub>4</sub>crox** » d'autre part. Les sels synthétisés selon la méthode de la littérature en solution aqueuse ont été effectués à des températures situées entre 70°C. Des cristaux de coloration bleu-violacé ont été obtenus par évaporation lente du solvant à la température ambiante.

Le matériau « **Kcroxu** » est peu soluble dans l'eau que « **NH<sub>4</sub>crox** » à la même température. Ce constat trouve son explication dans la mesure où « **Kcroxu** » est un sel à caractère ionique peu soluble car le cation compense non seulement la charge négative de l'anion complexe mais il est impliqué dans les liaisons de coordination. Alors que « **NH<sub>4</sub>crox** » est un sel à caractère ionique soluble, le cation  $NH_4^+$  compense seulement la charge de l'anion complexe.

Les sels complexes ont été analysés par diverses techniques de caractérisation. Les spectroscopiques vibrationnelles infrarouges ont permis de relever les différentes fonctions chimiques présentes dans les matériaux synthétisés, de mettre en exergue les liaisons métal-ligand, des fonctions amines dans les matériaux, les molécules d'eau de cristallisation dans « **NH<sub>4</sub>crox** » et de coordination dans « **Kcroxu** ».

Les spectres électroniques ultra-violet visible ont montré que ces systèmes salins à anions complexes présentent respectivement deux bandes d'absorption dans le domaine du visible attribuables aux transitions d-d. Ces bandes d'absorption confirment l'environnement octaédrique autour du métal central chrome, son degré d'oxydation +III ainsi que la couleur des matériaux.

Les études conductimétriques ont prouvé que ces deux complexes sont ioniques en solution aqueuse et disposent pour « **NH<sub>4</sub>crox** » quatre ions : trois cations NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et un anion complexe [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> alors que « **Kcroxu** » n'en dispose que deux ions, en l'occurrence un ion K<sup>+</sup> et un [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Enfin cette étude a permis par conductimétrie et spectroscopie principalement infrarouge de distinguer les deux matériaux de formules K[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2OC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O. Les résultats obtenus entrent en droite ligne avec l'objectif principal fixé dans ce travail.

Pour la suite des travaux, nous nous proposons de :

- Faire l'analyse thermogravimétrique (ATG) de ces matériaux pour cerner les différentes étapes de décomposition de ces composés ;
- Utiliser ces composés comme précurseur dans la synthèse des complexes à anions et à cations achiraux qui pourraient trouver des applications intéressantes dans le développement des technologies nouvelles. ;
- Concevoir et synthétiser de nouveaux matériaux semblables à « **NH<sub>4</sub>crox** » et « **Kcroxu** » mais à base d'autres métaux centraux tels que Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Rh<sup>+</sup>.



## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Agwara M., Foba-Tendo J., Amah C., Yufanyi D., Ndosiri N.,**(2012) “Thermogravimetric and Antimicrobial Properties of Some Divalent Metal Complexes of Hexamethylenetetramine”, Anion complexe chiral : le potassium diargent [tris(oxalato(2-)- $\kappa^2$  O, O Transition Met. Chem., 3(3), 95.)

**Baghni I., Lyon S.,** (2005), the inhibition of mild steel in an artificial acid rain solution: Behavior of Chromium in Soils Trivial Forms 1, British Corrosion Journal 5: 379-383.

**Bein Tand Stucky .G.D.** (1996) (Eds. ), "Nanostructured Materials". Chemistry of Materials, 8, 1569-1570.

**Bélombé M. M., Nenwa J., MbianguéY. A., EvinaNnanga G., I-Mbomekallé .M,Hey-Hawkins .E. Lônnecke .P et Majoumo F,**(2003)Crystal structure of tris[4-(dimethylamino)pyridinium]tris(oxalato- $\kappa^2$ O,O')chromate(III) tetrahydrate. Acta crystallogr E crystallogrcommun Nov 1,71:1408-1410

**Beyinda. M. R** (2009) « Réactivité du sel tripotassiumtris(oxalato)chromate(III)nhydrate,  $K_3[Cr(C_2O_4)_3].3H_2O$ , avec les ions argent ( $Ag^+$ ) en solution aqueuse». Mémoire de DIPES II, Ecole Normale Supérieure, Université

**Brissard .M, R. Andrés, Gruselle. M, Train. C, Vaissermann. J, Malézieux.B, J. Jamet .P and Verdaguer. M.** (2001), Metal-organic. Inorg. Chem 40, 4633. chromate(III)nhydrate,  $KAg_2[Cr(C_2O_4)_3].nH_2O$ ». Mémoire de DIPES II, Chrome archive, (2009) dans la base de données de produits chimiques. Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail),

**Coronado E., Galan-Mascaros J., Giménez-Saiz C., Gomez-Garcia J., Martinez-Agudo M., Martinez-Ferrero E.,** (2003) Magnetic properties of hybrid molecular materials based on oxalato complexes, Polyhedron 22, 2381-2386.

**David R.,** Handbook of chemistry and physics, **CRC,**(2008), 89<sup>e</sup> éd., Parlement Européen et du conseil du 22 septembre 2003 relatif aux additifs destinés à l'alimentation des animaux de Yaoundé I, Cameroun, 2736 p.p. 10-205 ent (ce) 1831/2003

**Descurtins.S, Schmale.H.W, Pellaux. R, Fisher. P and Hauser. A.** (1997), Program for crystal structure analysis Molecular Crystals and Liquid Crystals. 305, 227.

**Descurtins S., Schmalle H., Pellaux R., Schneuwly P., Hauser,** (1996), Three-Dimensional supramolecular compounds : Homo and Bimetallic oxalate and 1,2-Dithiooxalate Bridged Networks. A structural and photophysical study *Inorganic Chemistry*, 35 ; 1451-1460.

**Dinnebier R., Vensky S., Panthofer M., Jansen M.,** (2003), Crystal and molecular structures of alkali oxalate : first proof of staggered oxalate anion in the solid state *Mar 10 ; 42*, 1499-507.

**Elhamzaoui H., Jousseume B., Riague H., Toupane T., Dieudonné P., Zukari C., Mauge M., Allouchi H.,** (2004), Self-Assembled Tin-Based Bridged hybrid Materials, *J. Am. Soc 126*, 8130-8131

**Ema Ottou. B. L**(2009) « Contribution à la synthèse et caractérisation d'un Sel à la Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Cameroun

**Garcia-Rio L., Hervés P., Mejuto J., Pérez-Juste J., Rodriguez-Dafonte P.,** (2003) *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, (22), 5450-5456

**Gouet Bebga ; Signé .M., Nemwa J., Mbarki M., Fokwa Boniface,** (2013) «pyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) urea monosolvate». *Acta Cryst ; E* 64, ml208-ml209.

**Gur I., Fromer N., Geier M., Alivisatos A.,**(2005), Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells pressed from solution, *science*, 310, 462465.

**Ichraf C., Jawher A., Mohamed F., Ahmed D.,** (2012) «2-Amino-5-chloropyridinium *cis*-diaquadioxalatochromate(III) sesquihydrate». *Acta Cryst ; E* 68, m824-m825.

**Ichraf.C, Jawher A., Faouzi Z., Driss A.,** (2011). 4-Aminopyridinium *trans*diaquabis(oxalato)chromate(III) monohydrate *Acta Crystallogr E* 67 m1648-m1649

**Janiak C.,** (2003), Engineering coordination polymers towards application, *Dalton Trans* 278-280.

**Kain .W and Chwederski.B**(1980), Essential elements of S-block. *Bio\_inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> de, John Wiley and Sons, New-York, pp. 592-610. Kindness A., Marcias A., Glasser P., (1994), Immobilization of chromium in cement matrices. *Waste management* 14.

**Lacroix. P. G, Malfant.I, Bernard. S, Yu. P, E. Rivière and Nakatani.K,** (2001) ,The valence shell in d-block. (LCC-6177) organic nonlinear optical chromophores *Chemistry material*. 13, 441.

**Lahiry S., KaKar R.,** (1982), *Chem. Phys. Lett* 88, 499.

**Lee.J.D** (1991), *Concise Inorganic Chemistry*, Chapman and Hall, London, 4<sup>th</sup> Edition,

**Li-Zhen C., Guo-Cong G., Ming-Lai F., Ming-Sheng W., Wen-tong C., JinShunH., (2006)**, Structure diversity and optical properties in the M-X-isonicotinic (M=Zn, Cd, X=Cl,Br,I) system: New zero, one, two, and three-dimensional inorganic-organic hybrids, *Inorg. Chem. Acta* 359, 4483-4492.

**Merrachi H., Chassagneux F., Mentzen B., (1987)** Powder Diffraction. 2, (02). P. 104-105.

**Mesplede. J and Queyre.J.L.(1990)**,Précis de Chimie. Solutions aqueuses, Metals handbook, (1986) : Materials characterization, ASTM International 10,1310 p., p.344.

**More (2008)** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry at science

**Morozumi M., Hossain R., Yamakawa I., Hokama S., Nishijima S., Oshiro Y., Uchida A., Sugaya K., Ogaya Y., (2003)** Gastrointestinal oxalic acid absorption in calcium-treated rats. 34 (3): 168.

**Marinescu G., Andruhb M., Lloret F., Julvec M.,2011**Bis(oxalate)chromium(III) complexes: Versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds,a Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy.

**Nefzaoui .A etHichem .B. S(2002)**, Cacti, Biology and Uses, Sous la direction de Park S. Nobel, University of California Press, P. 202.

**Nenwa. J (2004)** « synthèse et caractérisation d'un sel complexe à cation et anionchiraux : le tris(oxamidedioxime)cobalt(III)tris(oxalato)chromate(III)

**Nierkerk J., Schoening F., (1952)**, Magnetic properties of coordination and organometallic transition metal compounds. Volume 8 of the series Landolt-Bornstern-group II molecules and RadicalsActaCryst.5, 475.

**Onggo D., Jahro I., Fahimah M., 2009** Ismunandar Synthesis of Fe-Li-Cr Multinuclear Complexes as Molecular Magnet Materials P. 509

**Pascal. P (1959)** Nouveau traité de Chimie Minérale, tome XIV, Masson et Cie, pentahydrate [Co(H<sub>2</sub>oxado)<sub>3</sub>] [Cr (ox)<sub>3</sub>].5H<sub>2</sub>O», Thèse de Doctorat d'état.pp.359-360.

**Quener C., (2005)**, synthèse et caractérisation des matériaux hybrids organo-inorgano à base d'architectures  $\pi$ -conjuguées et de nano-cristaux de sémi-conducteurs II-VI, Thèse Doctorat Université de Joseph, France.

**Signé M., Gouet B., Ndassa M.I ., Nenwa J and Mohamadou S. (2015)** Structure, electronic and magnetic properties of trans-diaquabis(oxalate)chromate(III) complex anion with potassium,Journal of Advanced in Chemistry, 11 (10), 3853 - 3862.

- Sherman**, (2001) R. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. John Wiley & Sons
- Thomas R. Dulski**. (1996), A manual for the chemical analysis of metals, ASTM International 25,251 p., p.71
- V. Masters, L. R. Gahan and C. H. L. Kennard (1997)**,Crystal Impact Gbr, Bonn Acta Crystallogr Sect. C, 53, 1576.
- Vaidhyanathan.R, NatarajanS., and RaoC. N. R.** (2001), Transition metal chemistry Materials.13, 185.
- Wilhelm R., Minoru T.**, (2002). Oxalic Acid, in ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Yan-Fen L., Dalton G., Russell G., Hou-Yin Z., Wei-Ping P., Bangbo Y**, (2010) ; synthesis and characterization of two novel organic-inorganic hybrid solids from Keggin ions and metal coordination complexes, Polyhedron 29, 3324 - 3328.