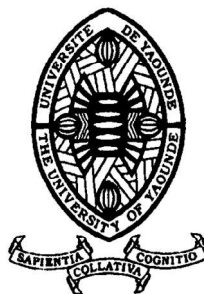


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE Chimie



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE
DEPARTMENT OF Chemistry

**Synthes et caracterisation d'un sel a anion complexe
heteroleptique de cuivre(II) a base des lig and oxalato
(C₂O₄)₂ et tartrato(C₄H₄O₆)₂-**

Mémoire presente en vue de l'obtention du D.I.P.E.S II en Chimie

Par :

DAWA KENGNE Nadine
Licenciee en Chimie

Sous la direction
GOUET BEBGA
Maitre de conferences



Année Académique
2015-2016



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

CERTIFICATION

Je soussigné, **Pr. GOUET BEBGA**, certifie que ce travail intitulé :

« **SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN SEL À ANION COMPLEXE HÉTÉROLEPTIQUE DE CUIVRE(II) À BASE DE LIGANDS OXALATO (C₂O₄)²⁻ ET TARTRATO (C₄H₄O₆)²⁻**. » est le travail original et authentique de l'étudiante **DAWA KENGNE NADINE LAURE**, matricule **04R129**, effectué dans le Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé, sous ma supervision.

Yaoundé, le.....

Le Directeur de mémoire

DÉDICACE

- À Mes chers parents M. Kengni Maurice et Mme Kengni Suzanne.

- À mes grands-mères Nganné Elisabeth et feu Koudjou Christine.

- Et à ma fille Koudjou Takou Gabrielle Lucesse.

REMERCIEMENTS

Toute ma profonde reconnaissance va à l'endroit de toutes les personnes et structures qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense particulièrement :

- Au professeur Gouet Bebga, mon directeur de mémoire qui m'a proposé ce sujet et a suivi sa progression. Ses conseils, l'esprit critique et surtout la rigueur dans le travail m'ont aidé pour une bonne initiation à la recherche.
- À tous les enseignants de l'École Normale Supérieure de Yaoundé et particulièrement ceux du département de Chimie pour leurs enseignements.
- À monsieur Signé Martin pour son soutien, sa disponibilité, ses critiques constructives et ses multiples conseils.
- À ma grande sœur Madame Takou Béatrice pour son soutien incommensurable qu'elle ne cesse de me porter et grâce à qui ce travail n'aurait eu lieu.
- À mon oncle Ngankeu Apollinaire qui a su me rehausser le moral et susciter en moi l'engouement au travail, pour son soutien financier et même académique dont il ne cesse de m'entourer.
- À mes frères et sœurs NIDJEU Franck, KANGMO Larissa, NGACHI Cyrille, TECHI Kevin, FOFEUT Harold, NGANNE Emmanuella pour leurs aides.
- À mes neveux et nièces KANMO Letizia, NIZEYI Angela, TAKOU Mario, FOFÉ Tiziano et autres pour leur amour sincère.
- Aux grandes familles Woumbakwe, Fofeut et Mene Mefokoua pour leur encouragements.
- À mes camarades de promotion et particulièrement ceux avec qui j'ai partagé le laboratoire Hamadou, Njanko, Emcheu, Maredamoun, Ngouenang pour leurs suggestions apportées à l'élaboration de ce travail.
- À mes amis Delboise, Jean, Gabriel, Martial, Pascal, Hamza, Christelle, Vanessa, Astrid, Madelaine et les autres pour leurs encouragements.
- À M. Nkongo S. et Mbenne Kenneth pour leurs connaissances transmises et leurs encouragements.
- À tous ceux qui de près ou de loin ont apporté d'une manière quelconque leur aide précieuse à l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| CERTIFICATION | ii |
| DÉDICACE | iii |
| REMERCIEMENTS | iv |
| TABLE DES MATIÈRES | v |
| RÉSUMÉ | vii |
| ABSTRACT | viii |
| LISTE DES ABREVIATIONS | ix |
| LISTE DES FIGURES | x |
| LISTE DES TABLEAUX | xi |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 1 |
| CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE | 3 |
| 1.1- La chimie du cuivre. | 3 |
| 1.1.1- Généralités sur le cuivre. | 3 |
| 1.1.2 Rôle biologique du cuivre. | 4 |
| 1.1.3- État d'oxydation et chimie de coordination du Cuivre..... | 4 |
| 1.2- L'acide oxalique et le ligand oxalato. | 6 |
| 1.2.1- Généralités sur l'acide oxalique. | 6 |
| 1.2.2- Le ligand oxalato (2-) et modes de coordination..... | 8 |
| 1.2.3- Exemple de complexes de cuivre(II) avec le ligand oxalato..... | 9 |
| 1.3- L'acide tartrique. | 11 |
| 1.3. 1- Généralité sur l'acide tartrique. | 11 |
| 1.3.2- Domaine d'application de l'acide tartrique..... | 12 |
| 1.3.3- La chimie de coordination du ligand tartrato : | 12 |
| 1.4- Quelques complexes comportant le ligand tartrato. | 13 |
| 1.4.1- Matériau $\{[Mn_2(C_4H_2O_6)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O\}_n$ | 13 |
| 1.4.3- Matériau $[Cu_2(tart)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ | 15 |
| CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE | 17 |
| 2.1- Synthèse de « Kcuoxtart » | 17 |
| 2.1.1 Réactifs et solvants utilisés. | 17 |

| | |
|---|----|
| 2.1.2 Matériel utilisé. | 18 |
| 2.1.3- Équation de synthèse et mode opératoire. | 18 |
| 2.2- Caractérisation expérimentale. | 19 |
| 2.2.1- Test de solubilité..... | 19 |
| 2.2.2- Analyse qualitative. | 19 |
| 2.2.3-Spectroscopies. | 20 |
| 2.2.4- Analyse quantitative. | 21 |
| CHAPÎTRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION | 23 |
| 3.1- Description du matériau synthétisé. | 23 |
| 3.2- Analyse du matériau« Kcuoxtart ». | 23 |
| 3.2.1- Résultat du test de solubilité..... | 23 |
| 3.2.2- Résultats de l'étude qualitative du « Kcuoxtart »..... | 24 |
| 3.2.3- Résultat des études spectroscopiques. | 25 |
| 3.2.4- Analyse quantitative du « Kcuoxtart »..... | 28 |
| 3.3- Structure schématique proposée au matériau cible «Kcuoxtart». | 30 |
| INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE | 31 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 31 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 31 |

RÉSUMÉ

Dans le cadre de ce travail, le sel à anion complexe hétéroleptique de cuivre(II) à base de ligands oxalato et tartrato hexahydrate de formule $K_6[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)] \cdot 6H_2O$ codé « Kcuoxtart » a été synthétisé. La synthèse s'est faite par réaction entre le cuivre(II) dichlorure dihydrate ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), le dipotassium oxalate monohydrate ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) et le dipotassium tartrate tétrahydrate ($K_2C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) dans le ratio molaire 2 :4 :1, en milieu aqueux à une température d'environ 70 °C. Les monocristaux de coloration bleue ont été obtenus, avec un rendement de 67,6 %, par évaporation lente du solvant à température ambiante sous la hotte pendant 2 semaines. Le matériau ainsi obtenu a été soumis à différentes techniques de caractérisation.

Les tests de solubilité ont montré que « Kcuoxtart » est insoluble dans le méthanol pur, soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'éthanol, et le mélange de ces solvants.

Les tests analytiques ont montré la présence des ions K^+ et Cu^{2+} dans le matériau cible. Le spectre IR a montré la présence des ligands oxalato ($C_2O_4^{2-}$), tartrato ($C_4H_4O_6^{2-}$), ainsi que les molécules d'eau de cristallisation. La présence des liaisons de coordination Cu-O et K-O respectivement à 538 et 470 cm^{-1} révèle que le matériau cible est un complexe de coordination. Le spectre UV-visible quant à lui présente un pic autour de 700 nm caractéristique de la transition d-d de l'ion Cu^{2+} et justifie ainsi la couleur bleue du matériau « Kcuoxtart ».

L'étude de la conductance molaire montre le caractère ionique du « Kcuoxtart » qui contiendrait au moins 5 ions en solution aqueuse, soit un total de sept (07) ions 6 ions K^+ et 1 ion $[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)]^{6-}$. L'étude de la valeur en eau de cristallisation du matériau cible « Kcuoxtart » a montré que ce composé contient six (06) molécules d'eau de cristallisation

Soit la formule $K_6[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)] \cdot 6H_2O$ sous réserve de la détermination de la structure par diffraction des rayons-X sur monocristal.

MOTS CLÉS : *Complexe d'oxalatotartratocuprate, Spectroscopies, Conductance molaire, Transition d-d, Diffraction des rayons-X.*

ABSTRACT

In this work, the heteroleptic complex of tartrato oxalato copper(II)hexahydrate $K_6[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)] \cdot 6H_2O$ coded « Kcuoxtart » was synthesised at a temperatures of about at 70 °C, by the reaction between hydrated copper(II) dichloride ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), monohydratedipotassiumoxalate ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$), and tetrahydrate dipotassiumtartrate ($K_2C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) in the ratio 2 :4 :1. The monocristal with a blue color was obtained with a yield of 67.6 % after slow evaporation of the solvent at room temperature in fumecupboard for a period of 2 weeks. It was then subjected to different technical characteristic.

Solubility tests has show that « Kcuoxtart » was not soluble in pure methanol, partially soluble in ethanol, water and in mixture of these solvents. And it was soluble in water. Analytic test proved the presence of K^+ and Cu^{2+} ions in this material.

Infrared spectroscopic studies show different signals indicating the presence of an oxalato ($C_2O_4^{2-}$) and tartrato ($C_4H_4O_6^{2-}$) ligands, with existence of a water of crystallization molecule (H_2O) and the presence of the coordination bonds Cu-O and K-O respectively at 538 and 470 cm^{-1} , hence evidence show that a coordination complex was obtain. Meanwhile ultra-violet studies showed a transition in the visible zone around 700 nm which is characteristics of ad-d transition of Cu^{2+} ion, confirming the colours of the singles crystals of « Kcuoxtart ».

Molar conductance studies indicated an ionic character of « Kcuoxtart » and showed that contained more than 5 ions in solution equivalent to a total of seven (07) ions 6 K^+ and 1 $[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)]^{6-}$. Evaluation of the number of molecules of water of cristallization in this material « Kcuoxtart » proved that this compound contains six (06) molecules of water of cristallization. Hence the formular $K_6[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)] \cdot 6H_2O$, and the crystal structure should be determined by X-ray diffraction on singles crystals for a clear confirmation :

KEY WORDS: *Oxalatotartratocuprate complex, Spectroscopies, Molar conductance, d-d transition, X-ray diffraction.*

LISTE DES ABREVIATIONS

- ATG : Analyse thermogravimétrique
- DRX : Diffraction des rayons-X
- Kcuoxtart : Hexapotassium tétrakisoxalato(2-)tartrato(2-)biscuprate(II) hexahydrate.
- ORTEP : Oack Ridge Thermal Ellipsoïd Plot Program
- Ox : Dianion oxalate
- Tart : Dianion tartrate
- H₂tart : Acide tartrique

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Image en couleur du cuivre natif..... | 3 |
| Figure 2 : Éclatement des orbitales 3d du complexe de cuivre (II) octaédrique à plan-carré..... | 6 |
| Figure 3 : Structure schématique de l'ion oxalate(2-) $C_2O_4^{2-}$ | 8 |
| Figure 4 : Différents modes les plus rencontrés de coordination du ligand oxalato. | 9 |
| Figure 5 : Structure schématique des centres métalliques Cu(II) dans $[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2]$ | 10 |
| Figure 6 : Image ORTEP de $[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2]$ | 10 |
| Figure 7 : Structure schématique des isomères des sels tartriques. | 11 |
| Figure 8 : Formule développée des énantiomères de l'acide tartrique. | 12 |
| Figure 9 : Image ORTEP de $[Mn_2\{(R,R)C_4H_2O_6\}2H_2O]$ | 13 |
| Figure 10: Image ORTEP de $[Co(H_2O)(C_4H_4O_6)]_2$ | 14 |
| Figure 11: Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du $[Cu_2(tart)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ | 15 |
| Figure 12: Projection de la maille élémentaire de $\{[Cu_2(tart)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$. mettant en exergue les liaisons hydrogènes (en pointillés). | 16 |
| Figure 13: Aspect physique du « Kcuoxtart ». | 23 |
| Figure 14: Spectre IR du « Kcuoxtart ». | 25 |
| Figure 15: Spectre UV-Vis du « Kcuoxtart ». | 27 |
| Figure 16: Couleurs complémentaires | 28 |
| Figure 17: Structure schématique proposée au « Kcuoxtart ». | 36 |

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Réactifs et solvants utilisés. 17

Tableau 2 : Résultats du test de solubilité..... 23

Tableau 3 : Résultats de la mesure conductimétrique du « Kcuoxtart ». 29

Tableau 4 : Valeurs théoriques de la conductance molaire et du nombre d'ions en solution. 29

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La décennie actuelle est marquée par la conception et la fabrication de nouveaux édifices solides polyatomiques, matériaux inorganiques appelés à jouer un rôle central dans le domaine des nanosciences et nanotechnologiques qui contribuent au développement scientifique et technologique (Elhamwaoui *et al.*, 2004 ; Rashidipour *et al.*, 2014 ;). Ces domaines suscitent de plus en plus d'intérêt tant sur le plan de la recherche qu'au niveau des applications (Dazzazi, **2013**). Ils sont considérés par certains comme étant au cœur de la prochaine révolution industrielle (Agwara *et al.*, 2012). C'est ainsi que depuis quelques années, la chimie des matériaux solides et plus particulièrement celle des complexes des métaux de transition suscite l'investigation des systèmes salins qui est un domaine beaucoup convoité par les chercheurs de tout horizon, pour la production des matériaux de taille et de forme contrôlable à l'échelle nanométrique (Gur 2005, Lin 2009). Ces matériaux sont dits « multifonctionnels » car ils ont l'avantage de cumuler en leur sein une gamme de propriétés physico-chimiques importantes telles que : la conductivité électrique, la conduction protonique dans les solides nanocanalés (Gouet 2008, Gouet *et al.*, 2013), l'activité optique (Hua *et al.* 2001, Nenwa 2004), la porosité réticulaire (Andrés *et al.* 2001), l'interaction magnétique (Dujardin *et al.* 1998, Martin *et al.* 2007). Ce qui leur confère différents domaines d'application entre autre l'électronique, l'informatique, les biotechnologies, la médecine, la pharmacie.

L'une des thématiques du laboratoire de chimie inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé est la synthèse des complexes à ligands tartrato et oxalato. Ce dernier a non seulement une grande flexibilité lui permettant de se lier aisément à des centres métalliques avec des modes divers de coordination, mais aussi a la capacité de faire des ponts susceptibles de favoriser la transmission des interactions magnétiques (Gouet *et al.*, 2013, Signé *et al.*, 2015). Le ligand tartrato en plus de ces propriétés, est un meilleur ligand permettant la construction des polymères de coordination chiraux par leur structure et leur potentielle utilité en catalyse asymétrique et séparation chirale (Rashidipour *et al.*, 2014).

Nous avons entrepris dans le cadre de l'initiation à la recherche, la synthèse et la caractérisation d'un sel hétéroleptique cuprate à base de ligand oxalato et tartrato de

formule chimique $\text{K}_6[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que nous désignerons sous le nom de code « Kcuoxtart ».

De nos jours la miniaturisation des appareils électroniques impose aux chimistes de synthétiser de nouveaux matériaux aux propriétés physico-chimiques importantes répondant aux exigences actuelles. Bien que les complexes de Cu(II) à base de ligands oxalato et tartrato restent très peu connus et même rares dans la littérature, il est question pour nous d'en synthétiser un nouveau membre, pour élargir cette famille de matériau.

Dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ décrit dans la littérature, peut-on remplacer l'un des ligands tartrato et les deux ligands aqua par quatre (04) ligands oxalato et obtenir un complexe de cuivre (II) hexacoordiné stable ?

La réaction entre un sel de cuivre(II), d'oxalate et de tartrate en solution aqueuse conduirait à l'obtention d'un sel très stable à anion complexe de cuivre(II) à base de ligands oxalato et tartrato à géométrie octaédrique.

Dans ce travail il est question pour nous de synthétiser et de caractériser un sel complexe de cuivre hétéroleptique et nouveau.

Les objectifs spécifiques visés par ce travail sont nombreux, on peut citer : La synthèse du matériau cible ; La culture des monocristaux à partir de la liqueur primitive ; La caractérisation du matériau synthétisé ; La formulation chimique du matériau ainsi synthétisé.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres : Le premier chapitre est une revue de la littérature sur le cuivre, les ligands oxalato et le tartrato, ainsi que sur quelques travaux antérieurs sur les complexes avec ces ligands. Le second chapitre présente les différents réactifs et matériels utilisés, la méthode de synthèse du matériau cible et les techniques utilisées pour la caractérisation dudit matériau. Dans le troisième chapitre, sont présentés et discutés les principaux résultats expérimentaux obtenus, et l'intérêt pédagogique de ce travail. Enfin une conclusion générale et les perspectives de recherches qui s'ouvrent à l'issue de ce travail.

CHAPÎTRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette partie est consacrée aux travaux antérieurs sur le cuivre, les ligands oxalato et tartrato. Et quelques complexes à base de ces ligands sont également présentés.

1.1- LA CHIMIE DU CUIVRE.

1.1.1- Généralités sur le cuivre.

Le cuivre est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif. La figure 1 est une image qui illustre ce métal. Ce fait explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes (Mokhtari, 2012).

Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, les océans, les lacs et les rivières sous différentes formes. Cependant, il est majoritairement présent sous la forme de minerais. C'est le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité après l'argent (Bernard M. 1994, INERIS 2014). Le cuivre se prête particulièrement au recyclage, et peut être recyclé jusqu'à l'infini sans altération ni perte de performances contrairement à de nombreuses autres matières premières.

La production de radioisotopes de cuivre a été un domaine de recherche intense, car ils offrent une variété de demi-vie et des énergies de désintégration appropriées à l'imagerie médicale pour le diagnostic de pathologies et à la radiothérapie. (Nicolas, 2011).



Figure 1 : Image en couleur du cuivre natif.

On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfures : chalcopirite (Cu_2S , Fe_2S_3), bornite ($3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3), covelline (CuS) et chalcocite (Cu_2S) ; sous forme d'oxydes : mélancolite ou ténorite (CuO), cuprite (Cu_2O) ; ou de carbonates : azurite (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et malachite (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) (Oumar, 2007).

Le cuivre de même que ses alliages ont plusieurs applications dans le domaine industriel. En effet, on rencontre des produits à base de cuivre: Les tôles, les câbles et fils à usage électrique, les cathodes de Cu à 99,999 %, les coussinets et bagues, les échangeurs thermiques, les toiles métalliques et les tubes. Le secteur électrique est le secteur industriel où l'on identifie la principale utilisation du cuivre pur. Il joue également un rôle important dans les technologies de communication. (INERIS, 2014)

1.1.2 Rôle biologique du cuivre.

Le cuivre est un élément essentiel pour la plupart des formes de vie. Il existe aussi bien chez les animaux que chez les plantes et joue un rôle important dans le métabolisme humain. (Phipps 1976, Walker 1980). Depuis l'antiquité, il est utilisé par l'homme pour ses vertus sanitaires, notamment pour soigner les infections et prévenir les maladies. Le cuivre est régulé chez l'homme et les mammifères par le foie. Il intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydatif. Il est stocké et excrété via la bile ou distribué vers les organes. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez certaines espèces (*arthropode*) (Oumar 2007). Il agit activement comme stimulant de la chaleur grâce à ses propriétés enveloppantes et stimule ainsi les fonctions structurales (Lundsgaar *et al.*, 2004), et est impliqué dans le mécanisme de dioxygène : transport, stockage et activation. Il se trouve relativement à des concentrations élevées dans le cerveau sous forme labile, le foie et les reins. Il est généralement complexé par les acides aminés ou les peptides. Le cuivre à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (*vert-de-gris*, *oxyde cuivreux*) constitue un puissant poison pour l'homme (Oumar 2007).

1.1.3- État d'oxydation et chimie de coordination du Cuivre.

Le cuivre (Cu) est un élément chimique de transition (*groupe 12*) du tableau de classification périodique des éléments chimiques de numéro atomique 29. Il fait partie de la première série des métaux de transition. Sa structure électronique est $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

Ses composés sont caractérisés par la présence des niveaux électroniques 3d incomplets. Ce métal présente quatre états d'oxydation possibles : Cu(0), Cu(I), Cu(II), Cu(III). En solution, le Cu se retrouve généralement aux états d'oxydation +I et +II (Mokhtari, 2012), l'état d'oxydation +II confère une couleur bleue ou verte due aux minéraux qu'il constitue.

L'étude de la chimie de coordination du cuivre est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique des électrons des orbitales « d ». Celle du cuivre(II) montre qu'il est paramagnétique (Walker 1980). Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique (Marjani *et al.*, 2006), le cuivre(II) quant à lui adopte typiquement une géométrie de coordination plan-carré, parfois pyramidale à base triangulaire (Dong et al. 2011, Meng et al. 2011) avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). Cependant, il a été démontré théoriquement que la géométrie octaédrique n'est pas la plus stable pour le cuivre(II) et que la distorsion de cet octaèdre conduit à un gain d'énergie considérable. Cette distorsion (effet Jahn Teller) se traduit par une levée de dégénérescence : le cuivre(II) a neuf électrons dans sa couche 3d et la structure électronique qu'il forme est $(t_{2g})^6(e_g)^3$; si l'octaèdre était régulier, les orbitales e_g seraient dégénérés c'est-à-dire que leur peuplement électronique serait identique. Comme ce n'est pas le cas ici, le complexe est instable et l'octaèdre va se déformer avec un éclatement de niveau e_g en deux sous niveaux, entraînant ainsi la formation d'une configuration plus stable. On observe de ce fait l'allongement de la liaison Cu-L et le gain d'énergie est obtenu par abaissement de la symétrie : on passe d'une symétrie octaédrique à une symétrie plan-carré (Mokhtari 2012) comme l'illustre la Figure 2.

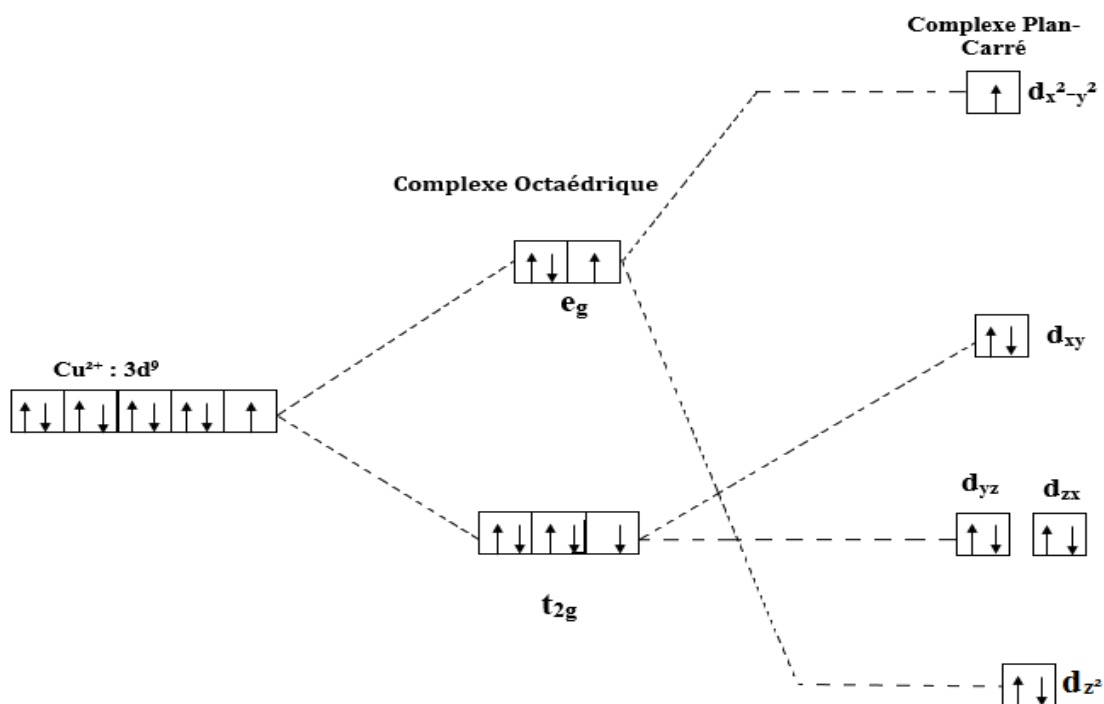


Figure 2: Eclatement des orbitales 3d du complexe de cuivre (II) octaédrique à plan-carré.

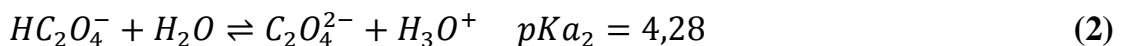
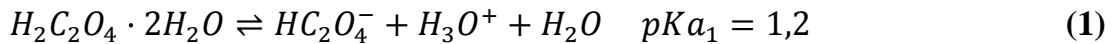
La stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant. (Mokhtari 2012).

1.2 L'ACIDE OXALIQUE ET LE LIGAND OXALATO.

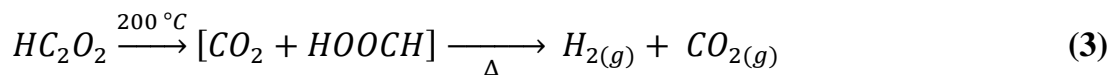
1.2.1- Généralités sur l'acide oxalique.

L'acide oxalique de formule HOOC-COOH , encore appelé acide éthanedioïque est le plus simple des acides dicarboxyliques aliphatiques. Il a été découvert en 1776 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele dans l'oxydation du sucre (Wilhelm & Minoru 2002). Les anions de l'acide oxalique ainsi que ses sels connus sous le nom d'oxalates sont présents dans l'urine animale et humaine. Cet acide présent aussi dans les plantes peut être extrait de ces dernières par un phénomène d'infusion. Il est rencontré dans les feuilles de thé et dans les fruits de *carambola*. Il peut aussi être obtenu par métabolisme

de l'éthylène glycol, de l'acide glyoxylique ou acide ascorbique (vitamine C). L'acide oxalique est un solide cristallin blanc et inodore. Le produit commercial est un dihydrate (HOOC-COOH·2H₂O), présentant une faible solubilité dans les solvants organiques. Il est soluble dans l'eau à température ambiante suivant les équations (Eq.1) et (Eq.2), il a des pKa qui montrent qu'il est l'un des acides carboniques les plus forts. (Dinnebier *et al.*, 2003)



L'acide oxalique est très sensible à la chaleur. À 200°C, il commence à se décomposer selon le bilan réactionnel représenté par l'équation (Eq.3) (Brown 1988).



Sur le plan biologique :

L'acide oxalique provoque des irritations locales importantes : l'absorption aisée par des muqueuses et la peau provoque des troubles de circulation sanguine et des dommages rénaux. Cet acide peut irriter la voie œsophagienne ou gastrique lors de son ingestion et provoquer des dommages rénaux. Il est mortel à forte dose. Chez les humains, la dose orale est de 600 mg/Kg. Les individus en bonne santé peuvent sans problème manger des aliments contenant de l'acide oxalique ou des oxalates, mais il faut éviter leur consommation pour des personnes atteintes de certains types de calculs rénaux ou de gouttes (Kingsbury 1964).

Usage :

L'acide oxalique est un produit industriel utilisé comme agent de blanchissement des textiles, du cuir et du bois, mais aussi comme agent mordant pour les teintures. Il est également très efficace pour enlever les traces de rouille sur le linge et même sur le carrelage. Toutefois, il n'en demeure pas moins que l'acide oxalique présente une toxicité due au dianion oxalate C₂O₄²⁻.

1.2.2- Le ligand oxalato (2-) et modes de coordination.

Le dianion oxalate se comporte comme un ligand. De formule $C_2O_4^{2-}$, le ligand oxalato, ou ion éthanedioate a pour formule développée présentée à la Figure 3.

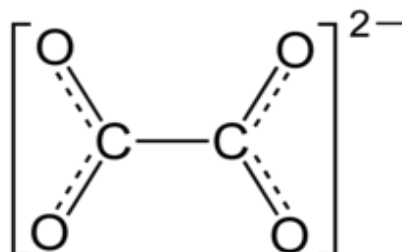


Figure 3 : Structure schématique de l'ion oxalate(2-), $C_2O_4^{2-}$

L'existence de quatre atomes d'oxygène et des liaisons π carbonylées lui donne le caractère d'un ligand polydenté et la capacité de former les complexes chélatés ou polynucléaires à ponts d'oxalato ou les polymères de coordination selon les conditions réactionnelles appropriées. (Andrés *et al.*, 1999)

L'analyse aux rayons-X du ligand oxalato a permis de montrer que ses quatre atomes d'oxygène sont identiques et qu'il existe une symétrie dans cette entité chimique. Il possède également une conformation plane qui est fonction de ses deux liaisons carbonylées π associées. Sa grande particularité réside dans le fait qu'il forme des complexes thermodynamiquement stables avec les métaux de transitions donnant ainsi lieu aux cycles à cinq chaînons d'où son caractère chélatant. Du fait de ses multiples modes de coordination et de sa grande capacité à servir de ponts ou médiateurs magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques, le dianion oxalate est l'un des ligands les plus utilisés pour la synthèse de nouvelles architectures structurales (Kahn *et al.*, 1988). L'oxalate a la particularité d'avoir deux groupements carboxyles qui peuvent être coplanaires ou pas et ce qui implique différents types de coordination. (Qamar-Kane 1997). Cette coordination se fait à travers les doublets libres sur chaque atome d'oxygène. La Figure 4 présente les différents modes de coordination généralement rencontrés dans ce ligand.

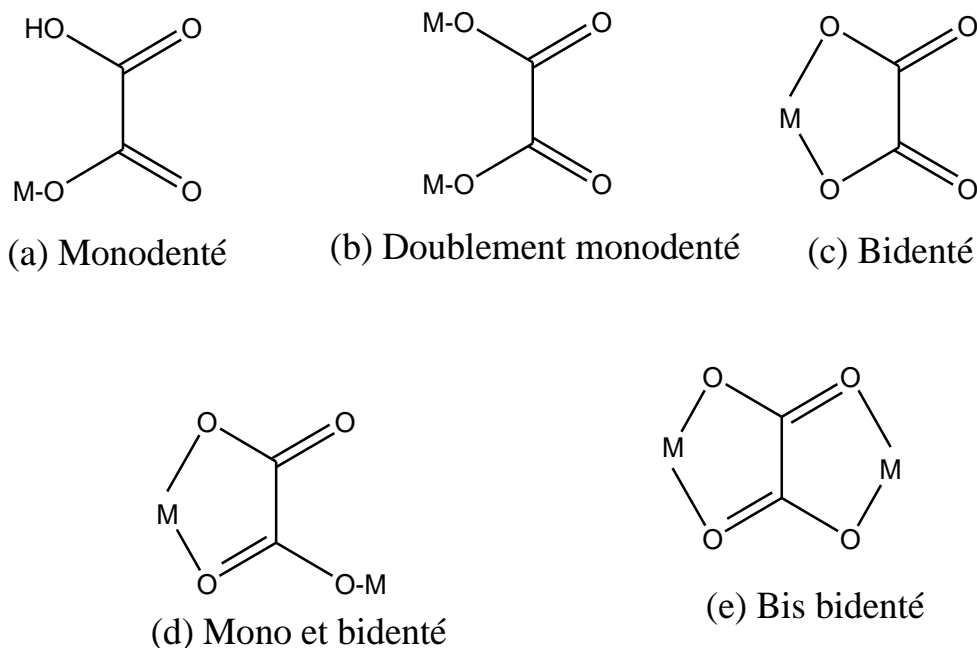


Figure 4: Différents modes les plus rencontrés de coordination du ligand oxalato.

1.2.3- Exemple de complexes de cuivre(II) avec le ligand oxalato.

Le ligand oxalato qui est un ligand O-donneur se lie par ses atomes d'oxygène aux différents métaux. Le complexe de cuivre $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ décrit dans la littérature est un complexe contenant des chaînes anioniques Cu(II) à pont oxalato où des charges négatives sont compensées par des cations tétraméthylammonium tous cristallisant avec des molécules d'eau. Chaque ion Cu(II) est entouré par trois groupes oxalato dont l'un est bidenté et les deux autres bis(bidentés). La figure 5 montre la structure schématique des centres métalliques Cu(II) dans $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, et la figure 6 présente l'image ORTEP de ce matériau (Vielela R. 2012). Il faut noter qu'avec le ligand oxalato l'ion cuivre(II) forme des complexes à géométrie octaédrique stable.

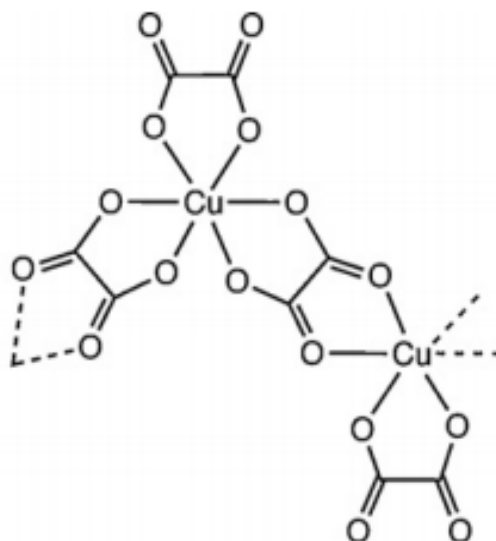


Figure 5: Structure schématique des centres métalliques Cu(II) dans $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

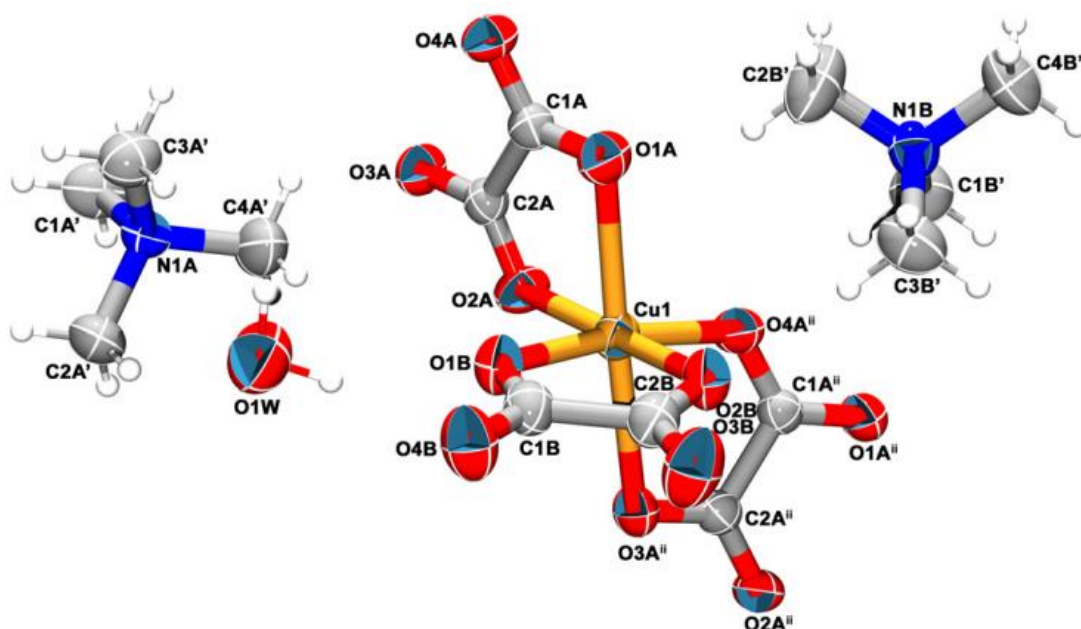


Figure 6: Image ORTEP de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

1.3- L'ACIDE TARTRIQUE.

1.3. 1- Généralité sur l'acide tartrique.

L'acide tartrique (tartH_2) de formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ est un acide organique diprotoné blanc, présent naturellement chez beaucoup de plantes plus particulièrement dans le raisin, la banane, et le tamarin (Rashidipour *et al.*, 2014). Cet acide est une puissante toxine qui produit par inhibition de l'acide maléique et à forte dose peut causer la paralysie et même la mort. (Khiati Z. *et al.*, 2012). Les bases conjuguées de l'acide tartrique sont : l'ion tartrate, $^-\text{OOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$ et l'ion bitartrate ou hydrogéntartrate, $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$. Ainsi l'un de ses sels les plus communs est le (2*R*,3*R*)-bitartrate de potassium, un énantiomère présent dans le raisin et le vin. (Flack H. 2009).

À partir des années 1840, Pasteur étudie les produits formés lors des fermentations. Il attache une attention particulière aux sels qu'il nomme « paratartrates » et qui sont des sels de l'acide tartrique dont il existe plusieurs variétés, comme résumé à la figure 7. Le premier couple de tartrates, noté (+) : dextrogyre et (-) : lévogyre est composé par deux énantiomères (image l'un de l'autre). Le troisième composé, appelé « méso », qui comporte un plan de symétrie est inactif vis-à-vis de la lumière polarisée (Sevin 2012). La figure 8 présente la formule développée de cet acide dans ses formes énantiomériques.

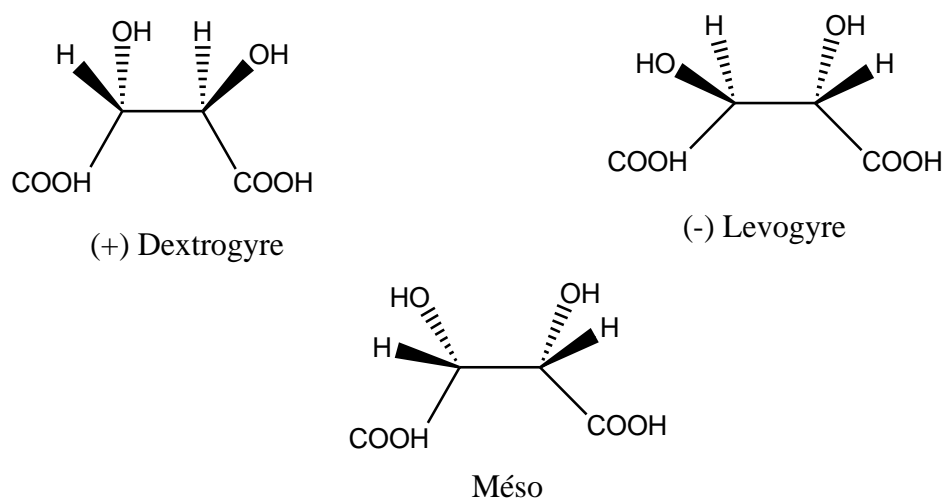
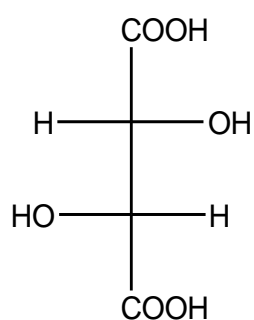
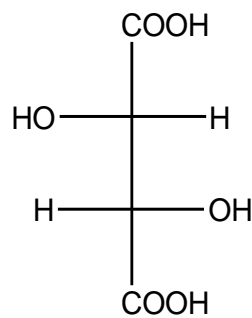


Figure 7 : Structure schématique des isomères d'acide tartrique.



Acide L(+)-tartrique



Acide D(-)-tartrique

Figure 8: Formule développée des énantiomères de l'acide tartrique.**1.3.2- Domaine d'application de l'acide tartrique.**

L'acide tartrique a de nombreux domaines d'application : En industrie vinicole comme acidifiants des moûts de vin ; en industrie pharmaceutique comme excipient, source d'acidité pour les comprimés effervescents ; dans le secteur alimentaire comme acidifiant, antioxydant, émulsifiant. Dans l'industrie du ciment et du plâtre pour le polissage et nettoyage des métaux (Tounsi *et al.*, (2006). Il intervient aussi dans la fabrication des miroirs argentés et possède des activités optiques (Rashidipour *et al.*, 2014). Notons également qu'en analyse gravimétrique, on utilise une solution d'acide tartrique pour précipiter le calcium, le potassium, le magnésium, le scandium, le strontium et le tantale. (Dean & Lange 1998)

1.3.3- La chimie de coordination du ligand tartrato :

Le ligand tartrato reçoit une grande attention en chimie de coordination. Il est classé comme ligand O-donneur et forme généralement des ponts en chelatant deux métaux centraux. Il a été utilisé comme brique de construction des matériaux mono, bi et tridimensionnels grâce à la diversité des modes de liaison des groupes carboxyles et hydroxyles de l'acide tartrique (Rashidipour *et al.*, 2014). Les dérivés de l'acide tartrique tels que les esters, les hydrazides, le 1,3,4-oxadiazole-2-thiones et 1,2,4-triazole thiols, sont des ligands idéaux pour la fabrication des complexes organométalliques. L'acide tartrique peut également être utilisé comme matière première pour la synthèse des nucléosides lesquels ont une activité antimicrobienne intéressante (Khiati Z. *et al.*, 2012).

1.4- QUELQUES COMPLEXES COMPORTANT LE LIGAND TARTRATO.

1.4.1- Matériau $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

Le composé décrit dans la littérature (Ruiz-pérez C. *et al.*, 1996), de formule $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ est issu du dimère $[\text{Mn}_2\{(\text{R,R})\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2\text{H}_2\text{O}]$ et cristallise avec trois molécules d'eau. La figure 9 présente l'image ORTEP de ce composé.

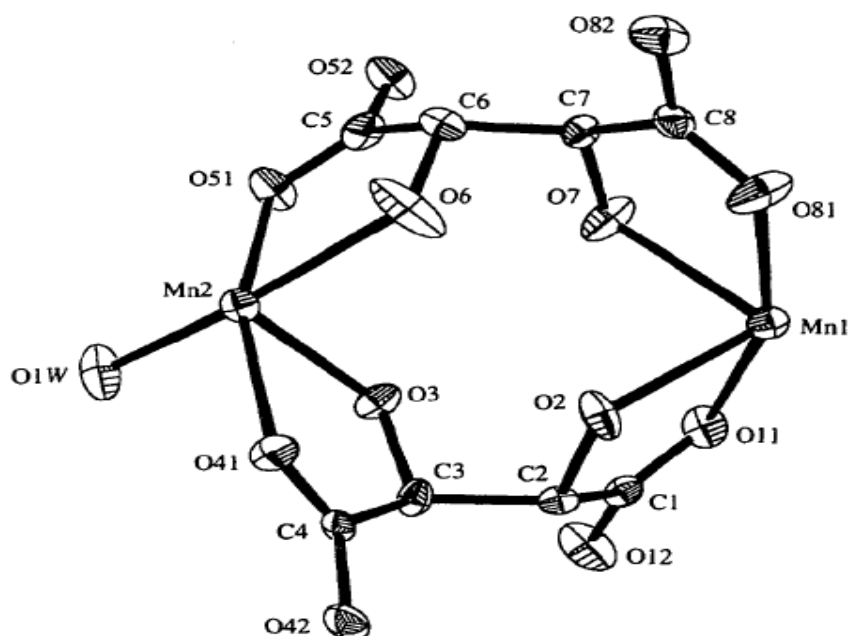


Figure 9: Image ORTEP de $[\text{Mn}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2\text{H}_2\text{O}]$.

Cette image présente un complexe à pont tartrato où chaque ion métallique central Mn^{2+} est bischelaté par deux moitiés de 2 ligands tartrato différents. La géométrie octaédrique autour de Mn2 est complétée par une molécule d'eau (O1W) et le carboxylate non chélaté (atome O82) du tartrate d'un autre dimère. Celle autour de Mn1 est complétée par 2 carboxylates non chélatés (atomes O42 et O52) des tartrates de 2 autres dimères.

La chélation de deux sites métalliques différents par un ligand tartrato confère à ce matériau un pouvoir de complexe de coordination polymétallique riche en électron ; car le manganèse dans son état d'oxydation (+II) est fortement riche en électron par conséquent, le complexe aussi qui en lui est un polymère de coordination.

1.4.2- Matériau $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La structure cristalline de Catena-bis[aqua- μ -(2S,3S)-tartratocobalt(III)] Trihydrate : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, décrit par Bélombé Michel et ses collaborateurs est représentée par la figure 10. (Bélombé *et al.*, 2009).

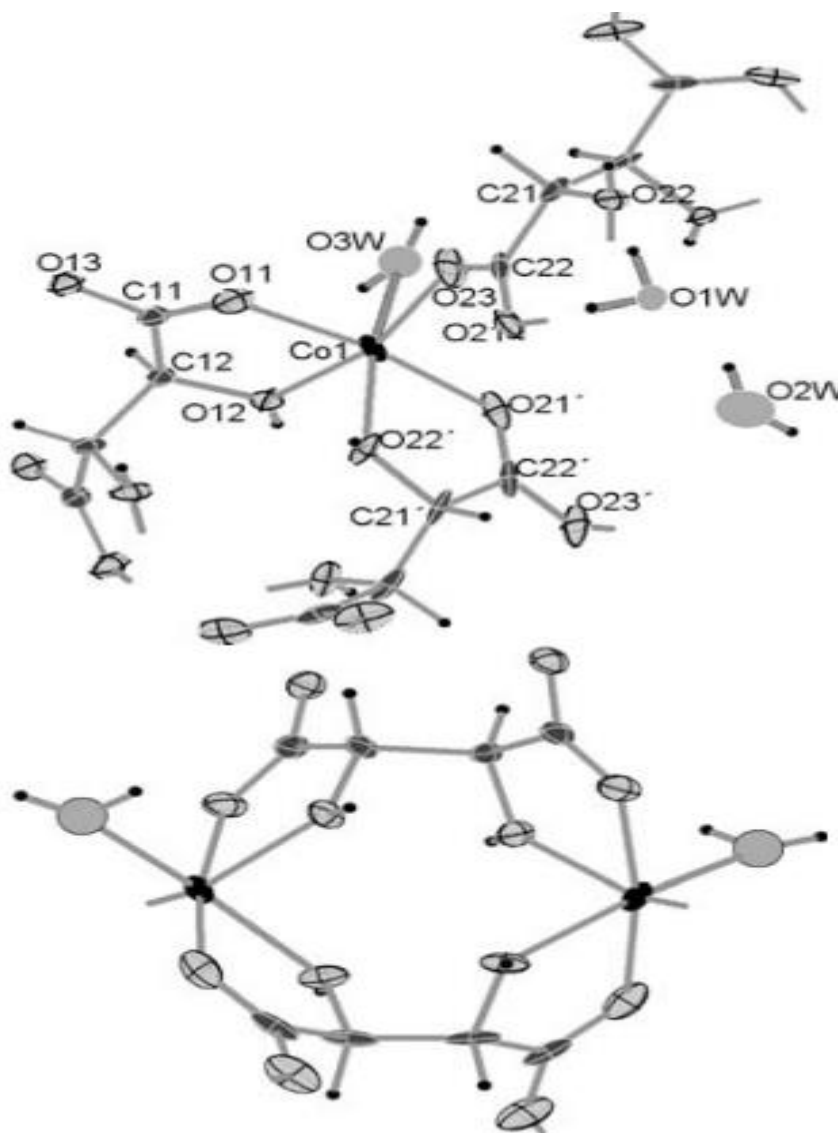


Figure 10: Image ORTEP de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_2$

Le métal central cobalt Co se trouve bischélaté par deux moitiés de 2 ligands tartrato et doublement monocoordiné par deux ligands dont un aqua et un tartrato. On a ainsi la coordination avec 6 atomes d'oxygènes dont 4 des deux tartrates, 1 du ligand aqua et 1 dernier par un tartrate d'une autre unité. D'où ce métal se trouve dans un environnement hexacoordiné générant une géométrie octaédrique autour du cobalt(II).

1.4.3- Matériau $[\text{Cu}_2(\text{tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Le polymère de coordination chiral bidimensionnel $\{[\text{Cu}_2(\text{tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ est synthétisé par réaction entre de l'acide tartrique (tartH_2), l'acridine (acr) et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La figure 11 donne l'équation de synthèse (Eq.4) de ce matériau et son image ORTEP, la figure 12 présente la maille élémentaire qui montre la stabilité des différentes unités par des ponts hydrogènes de ce matériau. (Rashidipour *et al.*, 2014).

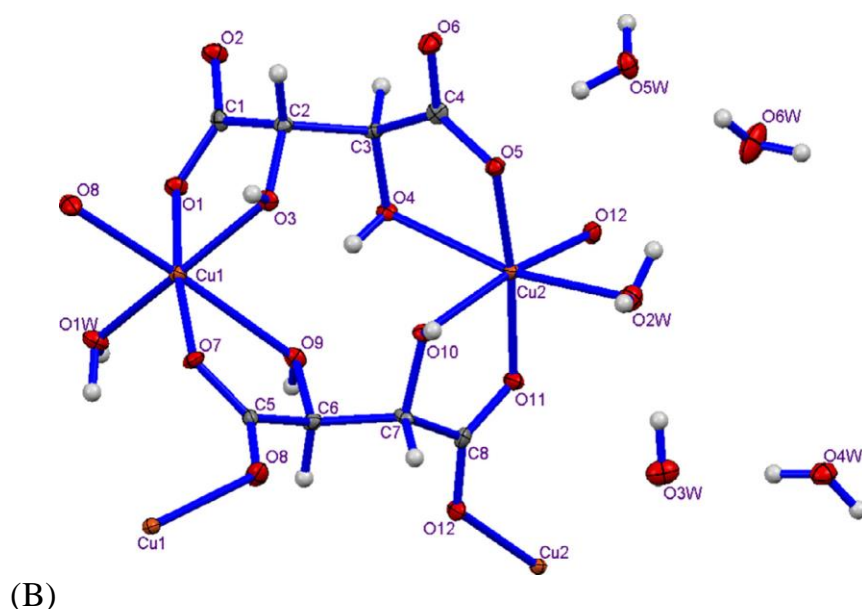
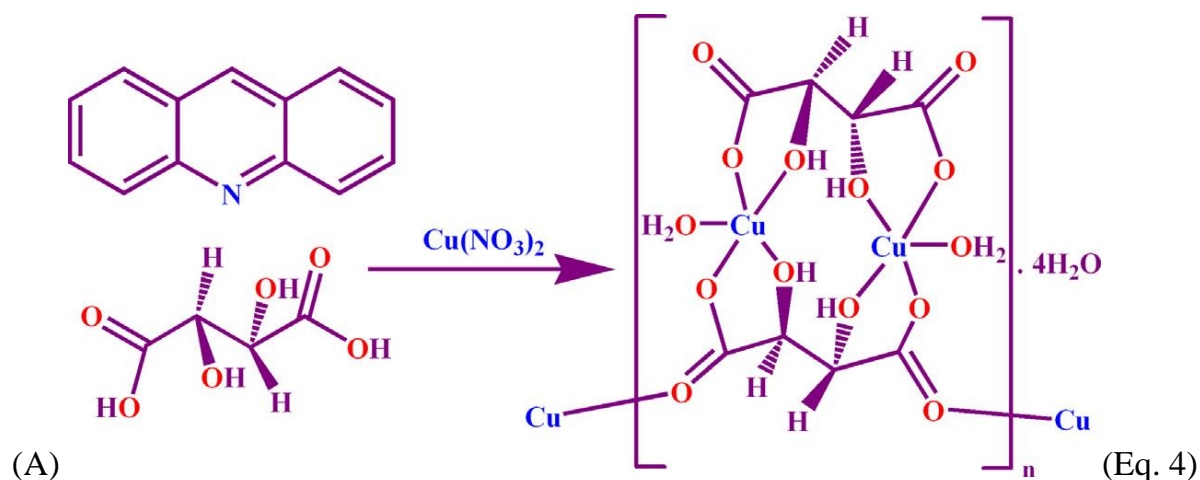


Figure 11: Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du $[\text{Cu}_2(\text{tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

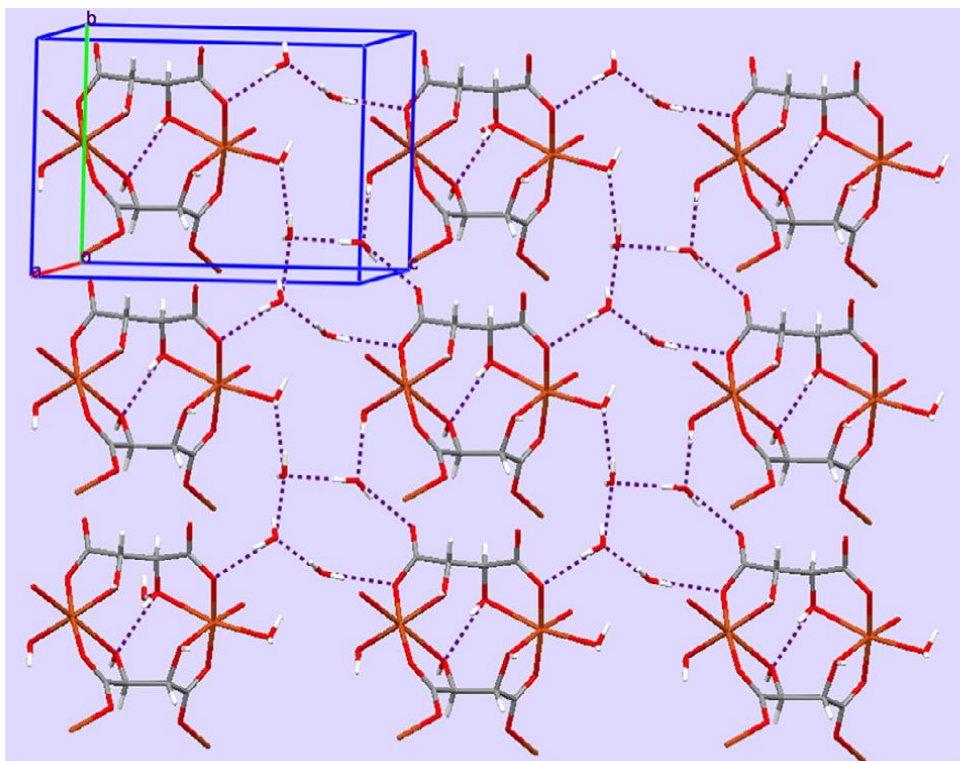


Figure 12: Projection de la maille élémentaire de $\{[Cu_2(tart)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, mettant en exergue les liaisons hydrogènes (en pointillés).

Dans ce polymère, le ligand tartrato chélate deux atomes de Cu(II) en côté opposé utilisant un atome d'oxygène du carboxylate et un atome d'oxygène du groupement hydroxyle. Les centres Cu1 et Cu2 sont coordonnés par 6 atomes d'oxygènes dont 5 venant de trois ligands tartrato et 1 atome d'oxygène du ligand aqua. Ainsi, les deux centres ioniques Cu(II) adoptent indépendamment une géométrie octaédrique où chaque ion métallique central Cu^{2+} se trouve bischélaté par deux moitiés de 2 ligands tartrato et doublement monocoordiné par un oxygène O8 (figure 11) d'un ligand tartrato et par un ligand aqua.

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, sont présentés les réactifs et les solvants utilisés, la méthode expérimentale ainsi que les différentes techniques de caractérisation du matériau.

2.1- SYNTHÈSE DE « Kcuoxtart »

La synthèse du matériau cible « Kcuoxtart » a été réalisée à l'air libre à une température d'environ 70 °C et sous forte agitation magnétique.

2.1.1 Réactifs et solvants utilisés.

Les réactifs utilisés pour cette synthèse sont tous d'origine commerciale et n'ont subi aucun traitement préalable. Le tableau 1 résume les noms, formules, aspect physique, degré de pureté et firme de ces réactifs ainsi que les solvants utilisés.

Tableau 1 : Réactifs et solvants utilisés.

| Réactifs et solvants | Formule chimique | Aspect physique | Pureté (%) et Firme |
|---|--|-------------------------|---|
| Cuivre(II)dichlorure dihydrate | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Cristaux verts | 99,5; Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover |
| Dipotassiumoxalate monohydrate | $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Cristaux blancs | 99,5; Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover |
| Dipotassiumtartrate tétrahydrate | $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Cristaux blancs | 99; Prolabo |
| Pastille de soude | NaOH | Solide (pastille) blanc | 98,5 ; Prolabo |
| Eau distillée | H_2O | Liquide incolore | / |
| Éthanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Liquide incolore | 95 |
| Méthanol | CH_3OH | Liquide incolore | 100 |

2.1.2 Matériel utilisé.

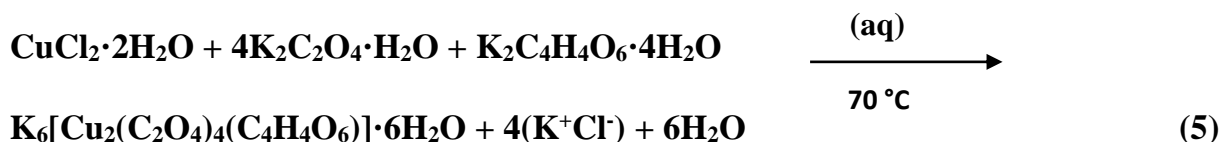
Ce travail a pris en compte plusieurs matériels dont on peut citer :

- Balance électronique de marque **KERN PLS** de précision 1/1000 ;
- Barreaux aimantés ;
- Bêchers de 50 mL, 200 mL ;
- Cristallisateur de 500 mL ;
- Entonnoir en verre ;
- Éprouvette de 50 mL ;
- Etuve de marque **memmert**
- Papier filtre ;
- Pissette de 500 mL ;
- Plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique ;
- Spatule ;
- Tube à essai en verre.

2.1.3- Equation de synthèse et mode opératoire.

2.1.3.1- Equation de synthèse.

Le matériau « Kcuoxart » est synthétisé selon l'équation bilan ci-après (Eq.5) :



2.1.3.2 – Mode opératoire.

Dans un bécher de 50 mL, contenant environ 10 mL d'eau distillée, est introduit 1,705 g (10 mmol) de cuivre(II)dichlorure dihydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ il est obtenu une solution verte S_1 . Dans un autre bécher de 200 mL contenant 50 mL d'eau distillée à environ 70 °C, il est dissout successivement sous agitation magnétique, 3,685 g (20 mmol) de dipotassium oxalate monohydrate $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 1,492 g (5 mmol) de dipotassium tartrate tétrahydrate $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; la solution obtenue reste incolore : S_2 . À cette solution S_2 , est ajoutée goutte à goutte la solution S_1 , le mélange ainsi obtenu

devient de plus en plus bleu au fur et à mesure qu'on ajoute S_1 dans S_2 . Il est laissé sous agitation magnétique pendant environ 2 heures puis filtré directement à chaud. Les cristaux bleus recueillis sur le papier filtre sont séchés à température ambiante et pesés. Il est obtenu une première moisson de masse 2,582 g. Le filtrat recueilli dans le cristalliseur est laissé à évaporation lente sous la hotte pendant environ deux semaines. Après évaporation du solvant, une deuxième moisson de cristaux de masse de 0,848 g est recueillie et séchée entre papier filtre. Au total, il est obtenu une masse de cristaux de 3,430 g soit un rendement de 67,6 % par rapport au sel métallique de cuivre(II) de départ. Ce matériau ainsi synthétisé, est désigné sous le nom de code « Kcuoxtart ».

2.2- CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE.

Le matériau « Kcuoxtart » synthétisé a été caractérisé dans le Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé et dans les Laboratoires de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

2.2.1- Test de solubilité

Le test de solubilité a pour objectif de déterminer dans quel solvant le complexe synthétisé est soluble. Ce test a été effectué au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé. Le complexe est testé dans les solvants comme eau, méthanol, éthanol et dans les mélanges méthanol-éthanol, eau-méthanol et eau-éthanol et l'état de solubilité est apprécié.

2.2.2- Analyse qualitative.

Cette analyse permet d'identifier les différents éléments contenus dans le matériau cible synthétisé « Kcuoxtart ».

2.2.2.1- Identification de l'ion Cu^{2+}

Dans un tube à essai contenant environ 100 mL de solution de « Kcuoxtart », ajoutons de quelques grains de pastille de soude (NaOH). Il se formerait un précipité bleu de Cuivre(II) hydroxyde, $Cu(OH)_2$ ce qui indiquerait la présence des ions $Cu(II)$ dans le matériau analysé.

L'équation relative à cette réaction est la suivante :



2.2.2.2- Identification des ions potassium K^+ .

Dans une solution contenant le matériau « Kcuoxtart », plongeons une baguette en verre. Au contact de celle-ci avec la flamme d'un Bec de Bunsen, on devrait observer une flamme de coloration violette, caractéristique des ions K^+ dans l'échantillon analysé.

2.2.3-Spectroscopies.

2.2.3.1-Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques. Elle renseigne sur les différents groupements fonctionnels présents dans le composé analysé.

Le spectre du matériau synthétisé a été enregistré par un spectrophotomètre de type BRUKER, model *Alpha-P* de l'unité de recherche de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I. Le domaine de balayage en nombre d'onde s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

➤ Principe :

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiation infrarouge. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquence donnée ; puis trace un graphique de radiations transmises en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous forme de bandes dans un spectre.

2.2.3.2-Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Vis est une technique de caractérisation qui fournit des informations sur les transitions électroniques au sein du matériau. Le spectre UV-Vis du matériau synthétisé « Kcuoxtart », a été enregistré par l'unité de recherche de

Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I à l'aide du spectrophotomètre de marque Lovibond.

➤ **Principe**

Cette technique spectroscopique 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 (énergie supérieure ou égale au seuil) 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 des solutions qu'on place dans une cellule de forme parallélépipédique de trajet optique d'environ 1cm qui correspond à la longueur ℓ dans la loi de Beer-Lambert. Cette loi est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative. Elle est résumée par la formule suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda \ell C \quad (\text{F.1})$$

où I/I_0 est la transmittance de la solution, A l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ , ϵ_λ le coefficient d'extinction molaire (en L cm/mol). Il est fonction de la longueur de la fonction chimique de l'entité et de la température, ℓ représente la longueur de la cellule exprimée en cm. C est la concentration molaire de la solution en mol/L.

2.2.4- Analyse quantitative.

2.2.4.1- La conductimétrie.

La conductimétrie est une technique de caractérisation permettant de déterminer le caractère ionique ou moléculaire d'un composé à partir du calcul de la conductance molaire.

Elle permet de nous renseigner sur le nombre d'ions présents dans l'unité formulaire d'un matériau et de prédire son caractère conducteur de courant. Le tableau 4 donne les valeurs théoriques de la conductance molaire Λ_m en relation avec le nombre

d'ions dans une solution aqueuse. (Lee D. 1991)

La mesure de la conductance molaire d'une solution aqueuse du matériau « Kcuoxart » pour un échantillon de 0,100 g contenue dans 50 mL d'eau distillée, soit une concentration de $2,026 \times 10^{-3}$ M. Cette analyse a été faite au sein de l'unité de recherche de Chimie Minérale de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA.

2.2.4.2- Étude de la teneur en eau de cristallisation.

Cette technique permet de déterminer le nombre de molécules d'eau (H_2O) de cristallisation d'un matériau. On a utilisé ici une étuve de marque MEMMERT à une température de 110 °C pour permettre aux molécules d'eau de cristallisation de s'évaporer. Une masse m du matériau « Kcuoxart » est mesurée et placée à l'étuve pendant six (06) heures de temps. Ensuite, le produit est retiré et placé dans un dessiccateur pour le laisser refroidir. Le matériau est ensuite pesé à nouveau et la perte de masse constatée correspond à la masse d'eau de cristallisation présente dans le matériau et la teneur en eau est déterminée.

CHAPÎTRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, sont décrits le matériau synthétisé, l'interprétation et la discussion des différentes analyses effectuées.

3.1- DESCRIPTION DU MATÉRIAU SYNTHÉTISÉ.

Le matériau synthétisé nommé « Kcuoxtart » obtenu dans le cadre de ce travail, se présente sous forme de petits cristaux ou monocristaux brillants de couleur bleue. La figure 12 présente la photographie en couleur de ce matériau.



Figure 13: Aspect physique du « Kcuoxtart ».

3.2- ANALYSE DU MATÉRIAU « Kcuoxtart ».

3.2.1- Résultat du test de solubilité.

Les résultats du test de solubilité sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résultats du test de solubilité.

| Solvants | Méthanol pur | Éthanol 95%, | Eau-éthanol | Eau-méthanol | Méthanol-éthanol | Eau distillée |
|------------|--------------|--------------|-------------|--------------|------------------|------------------------|
| Solubilité | Non soluble | Peu soluble | Peu soluble | Peu soluble | Peu soluble | Soluble sous agitation |

Plusieurs tests ont été effectués à température ambiante et d'après les observations de ce tableau, nous constatons que le complexe « Kcuoxtart » est insoluble dans le méthanol pur et peu soluble dans l'éthanol à 95 %. Dans les mélanges eau-méthanol, eau-éthanol et méthanol-éthanol, ce matériau est peu soluble. Cependant, il est soluble dans l'eau distillée sous forte agitation magnétique.

3.2.2- Résultats de l'étude qualitative du « Kcuoxtart ».

3.2.2.1- Identification de l'ion Cu^{2+} (test au sodium hydroxyde)

Le test au sodium hydroxyde s'est révélé positif, ce qui confirme la présence des ions Cu^{2+} dans le matériau cible synthétisé.

3.2.2.2- Identification des ions potassium K^+ (Test à la flamme)

La flamme obtenue lors de ce test est violette, preuve que le matériau contient les ions K^+

Conclusion :

À la suite de toute cette étude de test ionique, nous pouvons dire sans aucun doute que le matériau cible contient bel et bien les ions Cu^{2+} et K^+ .

3.2.3- Résultat des études spectroscopiques.

3.2.3.1- Spectre infrarouge (IR) du « Kcuoxtart ».

Le spectre IR enregistré sur un échantillon du matériau « Kcuoxtart » est résumé à la figure 13. Il présente plusieurs bandes d'absorption.

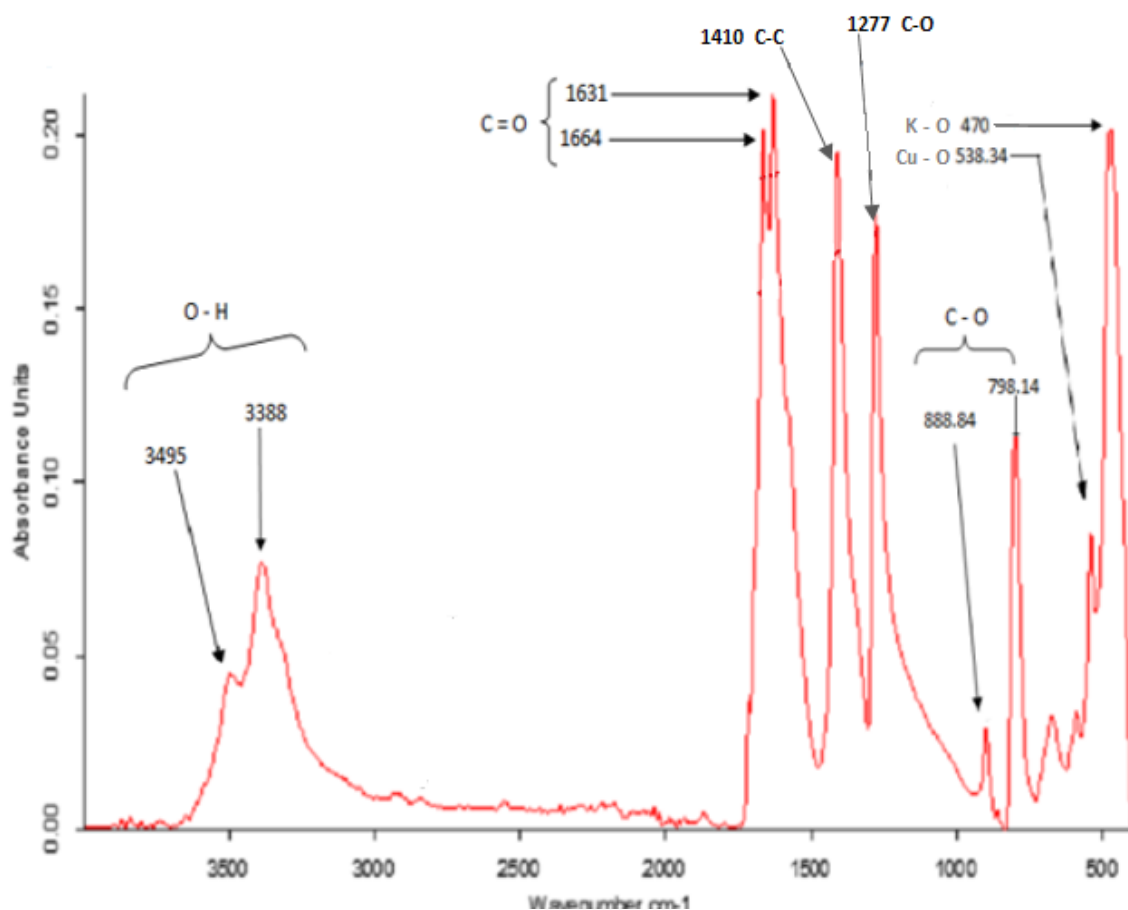


Figure 14: Spectre IR du « Kcuoxtart ».

Cette figure présente :

❖ Les larges bandes d'adsorption de fréquences moyennes situées à 3495 et 3388 cm^{-1} qui correspondent respectivement à la vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ des liaisons O-H du groupe hydroxyle du ligand tartrato et de la liaison O-H des molécules d'eau de cristallisation dans « Kcuoxtart ».

❖ Les bandes d'absorptions intenses à 1664 et 1631 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ de la liaison C=O des carbonyles conjugués correspondant aux ligands tartrato et oxalato (Nakatamo, 1997 ; Gouet *et al.*, 2012 ; Signé *et al.*, 2015).

❖ Le pic intense à 1410 cm^{-1} caractérise la vibration de valence $\nu_{\text{C-C}}$ des liaisons C-C des ligands oxalato. (Nakatamo, 1997).

❖ Le signal à 1277 cm^{-1} est attribué à la fréquence de vibration de valence $\nu_{\text{C-O}}$ des liaisons C-O des éthers.

❖ Les bandes d'absorption moins intenses autour de 888 et 798 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation $\delta_{\text{C-O}}$ de la liaison C-O des carboxylates $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ des ligands axalato et tartrato.

❖ Les bandes d'absorption à 538 et 470 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations de valence des liaisons métal-oxygène : Cu-O et K-O respectivement (Jarks *et al.*, 2006 ; Signé *et al.*, 2015)

Ce spectre IR permet de ressortir les liaisons C=O ; C-C ; et C-O des ligands oxalato et tartrato dans le matériau cible et les liaisons Cu-O et K-O de coordination entre le métal et les atomes donneurs O, qui font preuve de la formation d'un complexe de coordination.

3.2.3.2- Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) du « Kcuoxtart ».

Le spectre UV-Vis enregistré sur l'échantillon de « Kcuoxtart », est représenté par la figure 15.

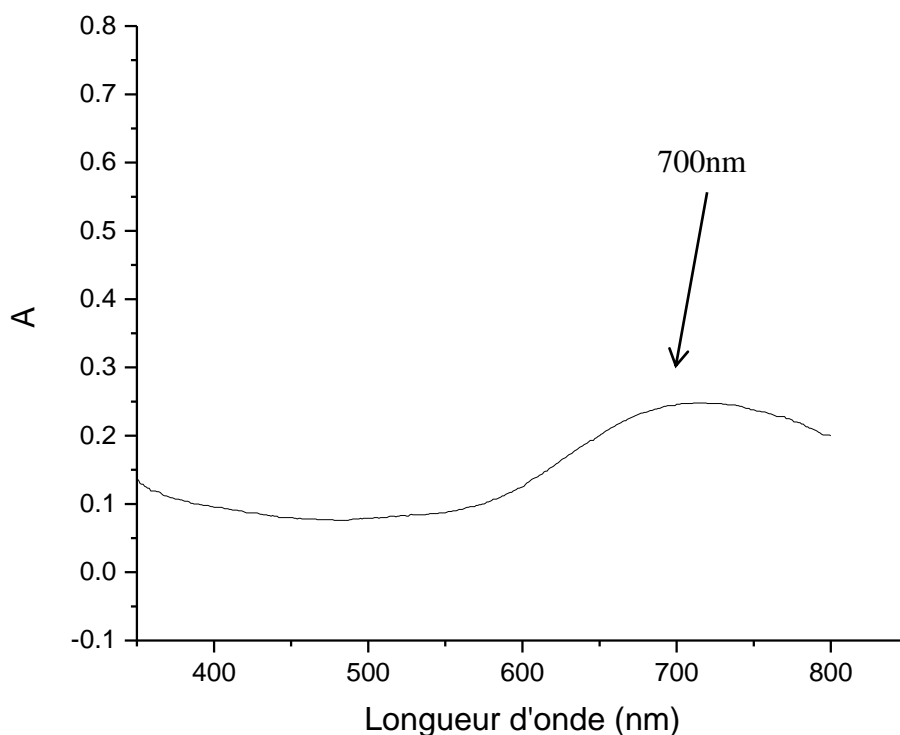


Figure 15 : Spectre UV-Vis du « Kcuoxtart ».

Ce spectre présente une bande d'absorption dans le domaine du visible à une longueur d'onde autour de **700 nm** attribuable à l'absorption de la couleur orange qui se situe entre 620 et 800 nm d'où l'observation de la couleur complémentaire correspondante bleue.

En effet, ce pic d'absorption unique est dû à la transition d-d des électrons de l'ion métallique cuivre(II). En symétrie plan carré, pour un ligand à champ faible, l'ion cuivre(II) a pour configuration électronique $(dz^2)^2(dxz)^2(dyz)^2(dxy)^2(dx^2-y^2)^1$. D'où la possibilité de transition permise d'un électron de l'orbital dxy ou dyz ou dxz à l'orbital dx^2-y^2 correspondant à l'unique bande d'absorption observée dans le domaine du visible. Cette spectroscopie confirme bien la présence des ions Cu^{2+} dans le matériau « Kcuoxtart », ce qui justifie sa coloration bleue comme l'indique la figure 16.

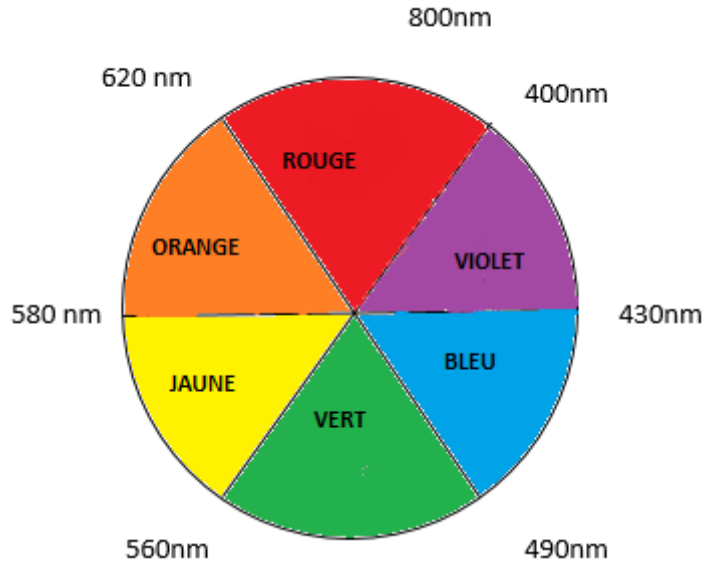


Figure 16 : Couleurs complémentaires

3.2.4- Analyse quantitative du « Kcuoxtart ».

3.2.4.1- La conductivité électrique.

Le calcul de la conductance molaire Λ_m de la solution de « Kcuoxtart » a été fait à partir de la formule (F.2) suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times K \times L}{M} \quad (\text{F.2})$$

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

L : conductance (S ou Ω^{-1})

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

Λ_m : conductance molaire ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$)

Avec $K \times L$ la conductivité électrique de l'échantillon « Kcuoxtart » de concentration $2,06.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est mesurée en $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

Les résultats obtenus de la mesure conductimétrique sont représentés dans le Tableau 3. Le nombre d'ions contenu dans le matériau en solution aqueuse est déterminé par comparaison des résultats expérimentaux aux données théoriques de la littérature (tableau 4).

Tableau 3: Résultats de la mesure conductimétrique du « Kcuoxtart ».

| Composé | Conductivité électrique ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | Conductance molaire ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) | Nombre d'ions probables Λ_m |
|----------------|--|--|-------------------------------------|
| « Kcuoxtart ». | 1150 | 558,25 | ≥ 5 |

Tableau 4 : Valeurs théoriques de la conductance molaire et du nombre d'ions en solution.

| Conductance molaire ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) | Nombre d'ions probable en solution |
|--|------------------------------------|
| 118 | 2 |
| 235-273 | 3 |
| 408-435 | 4 |
| ~560 | ≥ 5 |

Cette analyse quantitative nous permet de déduire que le matériau cible codé « Kcuoxtart » est ionique en solution aqueuse et contient plus de 5 ions soit 6 K^+ et un anion complexe $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{6-}$.

3.2.4.2- Étude de la teneur en eau de cristallisation dans « Kcuoxtart ».

En mesurant une masse $m = 0,200$ g de « Kcuoxtart » et en l'introduisant dans l'étuve à 110°C pendant 6 heures, on obtient après une masse $m' = 0,177$ g. La formule F3 représente un rapport constant de masse qui nous permet de déterminer le nombre de molécule d'eau de cristallisation **n**.

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{\text{complexe}}} = \frac{nM_{H_2O}}{M_{\text{complexe}}} \quad (\text{F3})$$

Avec

- M_{complexe} : masse molaire du complexe = $M_{K_6[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)]} + nM_{H_2O}$
= 861 + 18n.
- m' : masse du complexe après séchage
- m : masse du complexe avant le séchage.
- $m_{H_2O} = m - m'$: différence de masse en eau dans le complexe.

En se basant sur les résultats obtenus après séchage, on a :

$$\frac{0,023}{0,200} = \frac{18n}{861 + 18n}$$

La teneur en eau se déduit par la formule F4

$$T = \frac{m_{H_2O}}{m_{\text{complexe}}} \times 100 \quad (\text{F4})$$

$$\text{Soit } T = \frac{0,023}{0,2} \times 100 = 11,5$$

Ces calculs conduisent à une valeur de $n = 6$ d'où la formulation chimique $K_6[Cu_2(C_2O_4)_4(C_4H_4O_6)] \cdot 6H_2O$ avec une teneur en eau de 11,50 %.

3.3- STRUCTURE SCHÉMATIQUE PROPOSÉE AU MATÉRIAU CIBLE

«Kcuoxtart».

Selon les données de la littérature sur les différents modes de ligation des ligands oxalato et tartrato, il est proposé au matériau «Kcuoxtart», sous réserve de la détermination de la structure par diffraction des rayons-X sur monocristal la structure schématique résumé à la figure 17.

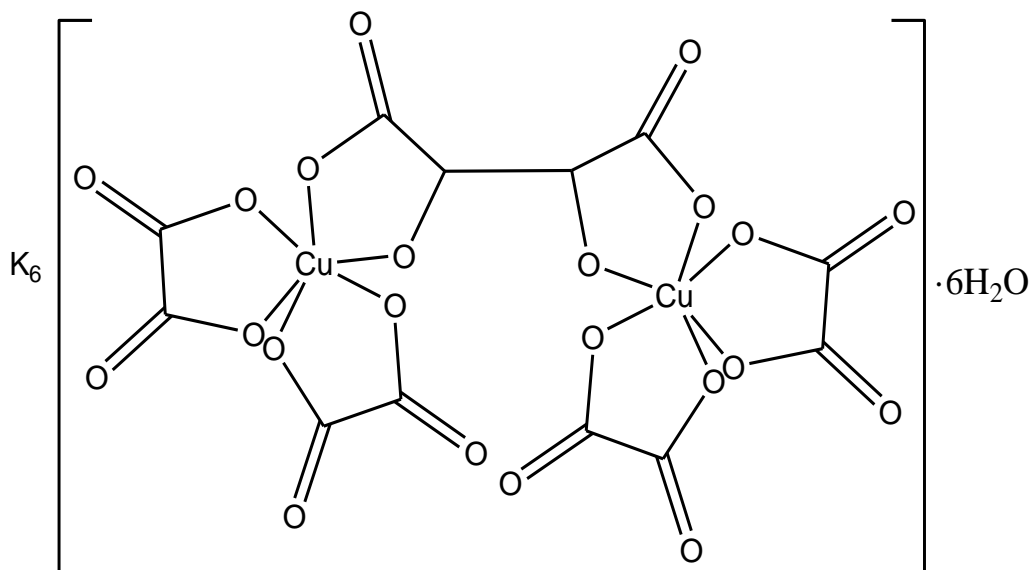


Figure 17: Structure schématique proposée au « Kcuoxtart ».

Il ressort de cette structure schématique proposée au matériau «Kcuoxtart» que les ligands oxalato seraient disposés en position *cis* autour du métal central. Chaque ion métallique Cu^{2+} se trouve dans un environnement octaédrique trischelaté par deux ligands oxalato et une moitié du ligand tartrato dans des cycles à cinq chaînes constituant un véritable pont intermétallique. Il s'agit d'un sel complexe inorganique-inorganique polyhomométallique de cuivre(II). La charge de l'anion complexe hétéroleptique $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{6-}$ se trouve compensée par celle des ions K^+ . L'ensemble de cette architecture ionique cristallisent avec six molécules d'eau.

INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE

Le présent travail d'initiation à la recherche nous a permis d'acquérir un certains nombres de savoirs, savoir-faire théorique et expérimental et même de savoir être. Ceci lui revêt un intérêt pédagogique dans l'enseignement des sciences physiques au secondaire. Il nous permet donc en tant que futur enseignante :

- ✓ de nous familiariser avec le matériel de laboratoire, ce qui nous permettra une meilleure animation des séances de travaux pratiques dans les lycées et collèges.

- ✓ de maîtriser certaines techniques de laboratoire telles que : pesées, préparation de solution, filtration, méthodes de caractérisation qui nous permettront de mieux expliquer aux élèves les modes opératoires et les aider à mieux aborder les exercices à caractère expérimental. (cas de l'identification d'ions)

- ✓ de développer un esprit critique, d'analyse de jugement et de synthèse dans l'exploitation et l'interprétation des données, des documents et de reformuler les informations reçues en d'autres termes car la préparation pédagogique d'une leçon nécessite une documentation variée d'où nous ne devons tirer que l'essentiel.

- ✓ d'expliquer aux élèves l'origine des éléments qui entrent dans la fabrication des objets électroniques tels : ordinateurs, calculatrices, montres que nous utilisons chaque jour car les composés de coordination sont utiliser comme précurseurs pour la synthèse des matériaux semi-conducteurs dotés de propriétés électroniques.

- ✓ de maîtriser les logiciels informatiques tels que word, chemdraw, paint, powerpoint qui constituera un grand atout dans la conception et saisie des épreuves, fiches de travaux dirigés, planches afin que les leçons que nous aurons à dispenser soient préparées selon les règles de l'art.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le présent travail, les études menées avaient pour objectif la synthèse et la caractérisation d'un sel à anion complexe hétéroleptique de cuivre(II) à base de ligands oxalato et tartrato : l' hexapotassium tétrakis[oxalato(2-)]- μ -tartratobis[cuprate(II)] hexahydrate codé par «Kcuoxtart ».

Cette synthèse a été faite par réaction directe en solution aqueuse entre le Cuivre(II)dichlorure dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le dipotassiumoxalate monohydrate ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le dipotassiumtartrate tétrahydrate ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) à une température d'environ 70 °C. Les cristaux de couleur bleue ont été recueillis à la première moisson par filtration directe après la synthèse et la seconde par la culture des monocristaux par évaporation lente du filtrat sous la hotte à température ambiante. La culture des monocristaux a permis l'obtention des cristaux de taille plus importante et toujours de couleur bleue, avec un rendement de 67,6 %.

La caractérisation du sel inorganique-inorganique synthétisé a été faite par des analyses chimiques qualitative et quantitative. Les tests de solubilité ont montré que le matériau est peu soluble dans les solvants organiques et mélange de solvant mais soluble l'eau distillée sous agitation. Le caractère ionique a été mis en évidence par l'étude de la conductivité électrique, qui a montré que ce composé contient plus de 5 ions en solution aqueuse soit 6 K^+ et 1 $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{6-}$. De même les tests d'identification ont confirmé la présence des ions K^+ et Cu^{2+} dans le « Kcuoxtart ». L'interprétation du spectre infrarouge a ressorti les différentes fonctions principales C-O; C=O; C-H et O-H marquant la présence des ligands oxalato et tartrato et même l'eau de cristallisation dans le complexe. La vibration correspondante à celle de la liaison métal-ligand confirme bien qu'il y a eu complexation. Celle du spectre ultraviolet-visible montre les transitions d-d à 700 nm qui confirme la texture et la couleur de «Kcuoxtart ».

Ces différents résultats expérimentaux ont permis d'attribuer de manière concordante au matériau cible synthétisé «Kcuoxtart » sous réserve de la détermination de sa structure cristalline par diffraction des rayons-X sur monocristal la formule chimique $\text{K}_6 [\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: hexapotassium tétrakisoxalatotartratobiscuprate(II) hexahydrate.

Ce travail ouvre de nouvelles voies dans nos investigations futures qui consisteront à :

- Élucider la structure cristalline du « Kcuoxtart » par diffraction des rayons-X (DRX) sur monocristal ;
- Étudier sa stabilité thermique ;
- Faire une analyse micro-élémentaire des éléments C, H et O.
- L'utiliser comme précurseur pourvoyeur des anions $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{6-}$ pour réaliser la synthèse de nouveaux sels cristallisés multifonctionnels ;
- Évaluer l'activité antimicrobienne de « Kcuoxtart » ;
- Inclure dans l'éventail des matériaux cibles, les métaux tels que : Co(II), Mn(II), Ni(II), Fe(II), etc.

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", *Trans. Met. Chem.* 3(3): 95.
- Andrés R., Gruselle M., Malézieux B., Verdaguer M., Vaisserman J.** (1999). Enantioselective synthesis of optically Active Polymeric Homo and Bimetallic Oxalate-Bridged Networks $[M_2(ox)_3]_n$, *Inorg. Chem.* 38, 4637-4646.
- Andrés R., Brisard M., Gruselle M., Train C., Vaisserman J., Malézieux B., Jamet J. P., Verdaguer M.** (2001) Rational design of Three-Dimensional (3D) Optically Active Molecule-Based Magnets: Synthesis, Structure, Optical and Magnetic properties of $\{[Ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$ and $\{[Ru(bpy)_2ppy]^+, [M^{II}Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$, with $M^{II} = Mn^{II}, Ni^{II}$. X-ray Structure of $\{[\Delta Ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [\Delta Mn^{II}\Delta Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$ and $\{[\Lambda Ru(bpy)_2ppy]^+, [\Lambda Mn^{II}\Delta Cr^{III}(ox)_3]^{-}\}_n$. *Inorg. Chem.*, 40, 4633-4640.
- Bélombé M., Nenwa J., Fokwa B. Dronskowski R.** (2009) Crystal structure of Catena-bis[aqua- μ -(2S,3S)-tartratocobalt(III)]Trihydrate $[Co(H_2O)(C_4H_4O_6)]_2 \cdot 3H_2O$, a new polymorph. *Z. Kristallogr NCS* 224. 241-242. Doi 10.1524/ncrs.0107.
- Bernard M.**, (1994) Cours de Chimie minérale, 2^{ième} Edition, Dundo, Paris.
- Brown G. I.**, (1988) A New Introduction to Organic Chemistry. 7th edition, Longman Group Ltd. p. 378.
- Cotton F. A., Wilkinson G.** (1988). Advanced Inorganic Chemistry, fifth edition, J. Wiley and sons, pp. 97.
- Dazzazi A.** (2013) « Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique vers des applications biomédicales », *thèse de doctorat*, université de Toulouse III, France.
- Dinnebier R., Vensky S. Panthöfer M. Jansen M.** (2003) Cristal and molecular structures of alkali oxalates: first proof of staggered oxalate anion in the solid state. *Ing. Chem.* 42, 1204-1210.
- Dong W., Wang T., Wu J.C. Zhang S. T.** (2011). Bis $\{(E)-2-[(2-chloro-3-pyridyl)iminomethyl]-6-methoxyphenolato-K^2N, O^1\}$ -copper(II). *Acta Cryst.* E67, m91-m92.
- Dujardin E. Ferlay S., Baudalet F., Saintavit P., Cartier C., Verdaguer M.** (1998) Synthesis and Magnetization of New Room-Temperature Molecule-Based Magnets : Effect of Stoichiometry on Local Magnetic Structure by X-ray Magnetic Circular Dichroism. *J. Am Chem. Soc.*, 120, 11347-11352.
- Elhamzaoui H., Jousseau B., Riague H., Toupance T., Dieudonné P., Zukari C., Mauge M., Allouchi H.** (2004), Self-Assembled Tin-Based Bridged hybrid Materials, *J. Am. Soc* 126, 8130-8131.
- Flack H. D.** (2009). Louis Pasteur's discovery of molecular chirality and spontaneous resolution in 1848, together with a complete review of his crystallographic and chemical work. *Acta Cryst.* A.65, 371-389.

- Gouet B., Signé M., Nenwa J., Bélombé M., Mbarki M., Fokoua T.** (2013) Synthesis crystal structure and spectroscopic characterization of an oxalate bridged silver deficient chromium(III) salt with water filled nanochannels. *Res J. Chem Environ*, 17,10 57-63.
- Gouet Bebga** (2008) Coordination versatile du cobalt avec le ligand organique oxamide dioxime (H₂oxado). Synthèse et caractérisation des sels à cations complexes chiraux : [Co(Hoxado)(H₂oxado)₂]C₂O₄H₂oxado·4H₂O; [Co(Hoxado)(H₂oxado)₂]S₂O₄·H₂O; [Co(H₂oxado)₃]C₂O₄(S₂O₄)₂·12H₂O. Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des sciences, Université de Yaoundé I, Cameroun.
- Gur I., Fromer N., Geier M., Alivisatos A.** (2005), Air-stable all-inorganic nanocrystalline solar cells pressed from solution, *science*, 310, 462465.
- Horvath O.** (1994). Photochemical of copper(I) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 135, 303-324.
- Hua X., Larson K., Neal T. J., Wyllie G.R.A., Shang M., Lapin A. G.** (2001) Structure and magnetic properties of [Cr(en)₂(ox)][Cr(en)(ox)₂]·2H₂O, Δ-[Cr(en)₃]Δ-[Cr(ox)₃] and Δ-[Co(en)₃]Δ-[Cr(ox)₃]. *Inorg. Chem. Comm.* 4, 635-639.
- INERIS,(2014)**« Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : cuivre, composés et alliages », DRC-14-136881-02236A.
- Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J., Sletten J.** (1988) Magnetic ordering of manganese (II)copper(II)bimetallic chains design of a molecular based ferromagnet, *Inorg chem. Soc.* V(110) : 782-789.
- Khiati Z. Cherchar A. Otham A.** (2012) Synthesis, metal ions coordination, Antimicrobial Activity of some L-Tartaric acid Derivatives.
- Kingsbury K. M.** (1964) Poisonous plants of USA and CANADA, Prentice-Hall Inc., 700.
- Lin W., Rieter W., Taylor K.** (2009) Molecular synthesis of Functional Nanoscale coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed* 48, 650-658.
- Lundsgaar K., Prochazka V., Fuchs N.** (2004). Le cuivre est plus simple métal lourd, l'utilisation du cuivre comme produit phytosanitaire en viticulture biologique », étude bibliographique *Lebendige erde* 3, 39-40.
- Marjani K., Davies S. C., Durrant M. C., Hughes D. L. Khodamorad N.** (2006) Di-μ-pyridine-2-thiolato-bis[chloro(triphenyl-phosphine)copper(I)], *Acta cryst.*,
- Martin L., Day P., Clegg W., Harrington R. W., Peter N., Bingham A., Hursthouse M. B., McMillan P., Firth S.** (2007) Multi-layered molecular charge-transfer salts containing alkali metal ions. *J. Mater. Chem.* 17, 3324-3329.
- Meng Q., Chen Y., Li B., Chen S., Gao S.** (2011). Chloridobis(1,10-phenanthroline-K²N,N')copper(I)dichloridocopper(II). *Acta Cryst.* E67, m226-m227.
- Mokhtari Roza.** (2012) Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et de

- bases azotées. Mémoire de Magister. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Algérie.
- Nenwa J. (2004)** Synthèse et caractérisation d'un sel complexe à cation et anion chiraux : le tris(oxamidedioxime)cobalt(III)tris(oxalato)chromate(III)pentahydrate $[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Cameroun.
- Nicolas Rollet. (2011)** Étude des propriétés de coordination de nouveaux ligands macrocycliques vis-à-vis des cations métalliques en vue de l'utilisation de leurs complexes pour l'imagerie médicale nucléaire. Autre. Université de Bourgogne, France. NNT : 2011 DIJOS09.
- Oumar Moudam. (2007).** Élaboration de nouveaux complexes de cuivre(I) à propriétés électroniques originales. Thèse Ph.D, Université de Paul Sabatier-Toulouse III, France.
- Phipps D.A., (1976)** Metals and metabolism, Oxford, Oxford University Press. 80.
- Qamar-Kane H. (1997).** Contribution à l'étude de la nature coordinante de l'ion oxalate. Thèse de doctorat 3^e cycle. Université de Cheikh Anta Diop.
- Rashidipour M., Derikvand Z., Shokrollati A., Mohammadpour Z., Azadbakht A. (2014).** A 2D metal-organic coordination polymer of Cu(II) based on tartrate ligands; synthesis, characterization, spectroscopic, crystal structure, solution studies and electrochemical behavior. Arabian journal of chemistry. 10.016.
- Ruiz-Pérez C. Hernandez-Molino M., Gonzalez-Silgo C., Lopez T., Yanes C., Solans X. (1996)** Polymeric (Aqua-1-KO)bis[(R,R)-tartrato-1K²O¹O² :2K²O³O⁴] dimanganèse (II) Trihydrate. Acta cryst. C52 2474-2475.
- Sevin A. (2012)** Pasteur et la chiralité moléculaire. Bibnum.
- Signé M., Gouet Bebga, Ndassa I. M., Nenwa J. and Mohamado S. (2015).** Structure, electronic and magnetic properties of trans-diaquabisoxalato(2-)-K²O,O'chromate(III) complex anion with potassium. J. adv. Chem. 11(10) 3853-3862.
- Sykora J. (1997).** Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects. Coord. Chem. Rev. 139, 95-108.
- Tounsi N., Dupont L., Mohamadou A., Massicot F., Poetella C. (2006)** Etude de la complexation du Cuivre(II) et du nickel(II) avec un ligand dérivé de l'acide L-Tartrique. L'actualité chimique N° 293.
- Vielela R., Oliveira T., Martins F., Ellena J., Lloret F., Julve M., Cangussu D. (2012)** Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the helical oxalate-bridged copper(II) chain $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ C. R. Chimie.
- Walker W.R. (1980)** CSIRO Symposium on the Importance of copper in Biology and medicine, CSIRO National Measurement Laboratory. Sydney, Australie.
- Wilhelm R. Minoru T. (2002).** Oxalic Acid, in Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry.