

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail - Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ 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 DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE DE YAOUNDÉ

*INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY OF THE HIGHER TEACHER TRAINING
COLLEGE*

**Synthèse et Caractérisation du triéthylammonium
diaquabis[oxalato(2-)-κ²O,O']chromate(III)
tétrahydrate: $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

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

Par :

NGOUEMAM SHOUOP Fernand Médard

Matricule : 05V435

Licencié en chimie (UYI)

Sous la direction de :

Pr. GOUET BEBGA

Maître de Conférences

Département de Chimie

ENS de Yaoundé I

Université de Yaoundé I

Juin 2016

DÉDICACES

À

Mes parents,

et

Mon oncle SOUOP Victor.

CERTIFICATION

Je soussigné, **Pr GOUET BEBGA** certifie que le mémoire intitulé

**« SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU TRIÉTHYLAMMONIUM
DIAQUABIS[OXALATO(2-)-κ²O,O']CHROMATE(III)TÉTRAHYDRATE:**

HN(C₂H₅)₃[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·4H₂O » est le travail original et authentique de l'étudiant **NGOUEMAM SHOUOP Fernand Médard**, matricule **05V435**, effectué sous ma supervision au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé.

Yaoundé le

Le Directeur de mémoire

GOUET BEBGA

Maître de conférences

REMERCIEMENTS

J'adresse très chaleureusement toute ma sincère gratitude :

- Au Professeur GOUET BEBGA, pour m'avoir proposé ce sujet. Sa disponibilité, ses précieux conseils et sa rigueur dans le travail m'ont permis d'avoir une idée de la recherche. Qu'il veuille recevoir ici l'expression de ma profonde reconnaissance ;

- À tous les responsables des Laboratoires de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure et de Chimie Physique et Analytique, de Biotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I pour les caractérisations expérimentales du matériau synthétisé dans le cadre de ce travail ;

- À tous les enseignants de l'École Normale Supérieure de Yaoundé, et particulièrement à ceux du Département de Chimie, pour leur dévouement et leur rigueur scientifique pour une formation complète ;

- Aux différents membres du jury de ce mémoire pour le temps alloué à la lecture et leur forte contribution à son amélioration ;

- À Monsieur SIGNÉ Martin pour son soutien, sa disponibilité et son dévouement dans le travail ;

- À la famille SHOUOP Samuel et particulièrement à MEGNE Clarisse, MAFFOSSO Carine, FOTIÉ Téka et SIGNI Pierre pour leur soutien financier ;

- À mon oncle SINDZE Bruno pour ses conseils ;

- À tous mes camarades de promotion particulièrement : MANEGUIM Natacha,

BOUBA Idrissou , EMCHEU Marc Legrand, HAMADOU B.Beidi , MAREDAMOUN Binta DAWA Nadine et NJANKO Georges pour leur franche collaboration ;

- Au groupe PAROLE DE DIEU pour ses enseignements et ses précieux conseils;

- À tous ceux dont les noms ne figurent pas ici, et qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DE MATIÈRES

CERTIFICATION	ii
DÉDICACE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DE MATIÈRES	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
1.1 CHIMIE DU CHROME	5
1.1.1 Généralités sur le chrome	5
1.1.2 Principale source du chrome	5
1.1.3 Principe de production du chrome.....	6
1.1.4 Degrés d'oxydation et composés du chrome.....	6
1.1.5 Géométrie des complexes de chrome(III)	6
1.1.6 Importance du chrome et ses dérivés.....	7
1.2 LE LIGAND OXALATO (C₂O₄²⁻)	7
1.2.1- Généralités sur le ligand oxalato	7
1.2.2 Importance de l'ion oxalate	9
1.3 LA TRIETHYLAMINE	10
1.3.1 Propriétés physiques de la triéthylamine	10
1.3.2 Toxicité de la triéthylamine.....	10
1.3.3 Applications de la triéthylamine.....	10
1.4 EXEMPLES DE COMPLEXES À BASE D'ANION COMPLEXE [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻	11
1.4.1 Pyridinium cis-diaquabis[oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III): (C ₅ H ₆ N)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	11
1.4.2 2-Aminopyridinium trans-diaquabis[oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III): (C ₅ H ₇ N ₂)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	12
1.4.3 3-Aminopyridinium trans-diaquabis[oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III): (C ₅ H ₇ N ₂)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	13
1.4.4 4 -Aminopyridinium trans-diaquabis [oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III) monohydrate : (C ₅ H ₇ N ₂)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	14
CHAPITRE 2: PARTIE EXPÉRIMENTALE	15

2.1	SYNTHÈSE DU MATERIAU	16
2.1.1	Réactifs et solvants utilisés.....	16
2.1.2	Matériels utilisés.....	16
2.1.3	Synthèse du triéthylammonium diaquabis[oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III) tétrahydrate « Triécrox »	17
2.1.3.1	Équation de synthèse	17
2.1.3.2	Mode opératoire	17
2.2	CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE.....	17
2.2.1	Analyse qualitative	18
2.2.2	Spectroscopies	18
2.2.2.1	Spectroscopie infrarouge (IR)	18
2.2.2.2	Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	18
2.2.3	Analyse quantitative: conductivité électrique.....	19
CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....		20
3.1	DESCRIPTION DU MATÉRIAU SYNTHÉTISÉ	21
3.2	ANALYSE QUALITATIVE DU « Triécrox».....	22
3.3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) DU MATÉRIAU « Triécrox ».....	22
3.4	SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET-VISIBLE (UV-Vis) DU MATÉRIAU SYNTHÉTISÉ (« Triécrox »)	24
3.5	ANALYSE QUANTITATIVE DU MATÉRIAU « Triécrox » : CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	24
3.6	ÉVALUATION DE LA TENEUR EN EAU DE CRISTALLISATION	25
3.7	STRUCTURE SCHÉMATIQUE PROPOSÉE AU « Triécrox ».....	26
INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES		28
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....		30
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		33

RÉSUMÉ

Le composé $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ codé « Triécrox » a été obtenu par réaction directe entre l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la triéthylamine ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) et le chrome(III) trichlorure hexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en milieu aqueux à une température de 70 °C.

Le matériau solide ainsi obtenu avec un rendement de 68 % se présente sous forme de monocristaux. Ces derniers de couleur bleu-violacé ont été cultivés par évaporation lente du solvant sous hotte à température ambiante pendant trois semaines et ont été soumis à diverses techniques de caractérisation. Le test au peroxydisulfate a confirmé la présence des ions métalliques Cr^{III} au sein du matériau cible synthétisé.

La spectroscopie infrarouge a montré les différents signaux caractéristiques du cation triéthylammonium, des ligands oxalato et aqua, y compris les molécules d'eau de cristallisation. Elle a également mis en évidence des vibrations de type Cr-O entre 593cm^{-1} et 401cm^{-1} , confirmant la formation effective du complexe.

L'étude spectroscopique ultraviolette a montré dans ce matériau deux bandes d'absorption dans le domaine du visible dont l'une à 415 nm correspondrait au transfert de charge métal-ligand et l'autre à 575 nm assigné aux transitions d-d dues au métal central chrome(III).

De la mesure de la conductivité électrique, la conductance molaire de valeur $122,4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ a indiqué que ce matériau est ionique en solution aqueuse et contient un total de deux (2) ions : un cation organique (triéthylammonium, $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$) et un anion complexe hétéroleptique (diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$]chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$). L'évaluation de teneur en eau dans le matériau a permis de conclure qu'il contient quatre (04) molécules d'eau de cristallisation.

Les différentes techniques d'analyse ont permis de proposer au matériau « Triécrox » la formule $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: triéthylammonium diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$]chromate(III) tétrahydrate, sous réserve de la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal.

Mots clés : *Diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III), Transition d-d, Conductance molaire, Spectroscopie Infrarouge et Ultraviolet-visible.*

ABSTRACT

The compound $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ code-named « Triécrox » has been obtained by direct reaction between oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), triethylamine ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) and chrome(III) trichloritehexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), in aqueous medium at a temperature of about 70 °C.

The solid material obtained with a yield of 68 % consists of purplish-blue crystals grown by slow evaporation of solvent in a fume cup board at room temperature and it have been submitted to several characterization technics. The persulphate test was revealed the presence of chromium(III) within the targeted material.

The infrared spectroscopy has shown the differents characteristics signals of triethylammonium, oxalate and aqua ligands. It also showed the presence of molecules of watercrystallization. It also showed the vibrations of type Cr-O between 593 and 401 cm^{-1} which confirm the effective formation of the complex within the targeted material.

The ultraviolet spectroscopic studies have presented two (2) absorption bands in the visible range, 415 nm corresponding to charge transferbetween metal-ligand and 575 nm due to d-d transition within the central metal chromium(III).

From electric conductimetry measure, the molar conductance which value is 122,4 $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ has shown that this material is ionic in aqueous solution and contain a total of two (2) ions: one organic cation (triethylammonium, $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$) and one heteroleptic complex anion (diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$). The evaluation of water content this material has shown that it contain a total of four (4) molecules.

Several technics of analysis have permitted to give to “Triécrox” material the formula $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: triethylammoniumdiaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III)tetrahydrate, pending the determination of crystalline structure by X-Ray diffraction on single crystal.

Keywords: *Diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III)tetrahydrate, d-d transition, Molar conductance, Infrared spectroscopy, Ultraviolet-Visible spectroscopy.*

LISTE DES ABRÉVIATIONS

F	:	Formule
IR	:	Infrarouge
UV-Vis	:	Ultraviolet-visible
Triécrox	:	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ox	:	Dianion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
ORTEP	:	Oack Ridge Thermal Ellipsoid Plot Programm

LISTE DES FIGURES

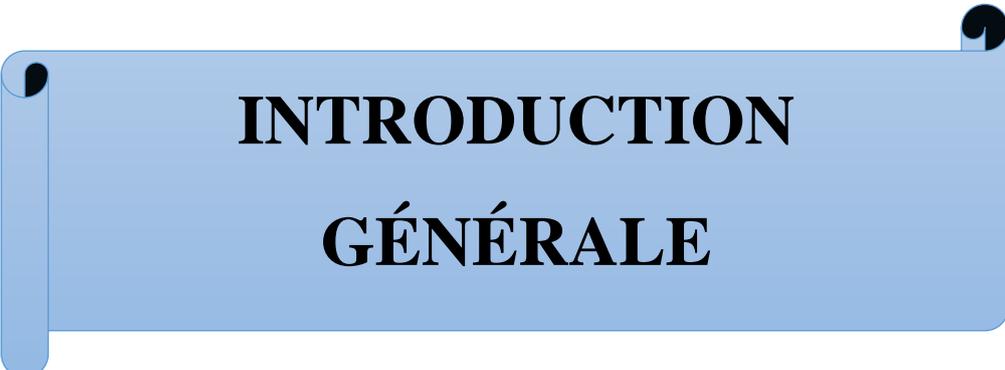
Figure 1. Diagramme d'éclatement des orbitales d du Cr ³⁺ dans un champ ligandaire octaédrique.....	7
Figure 2. Différents modes de coordination du ligand oxalato	9
Figure 3. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du Pyridinium cis-diaquabis[oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III)	11
Figure 4. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du 2-Aminopyridinium trans-diaquabis[oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III)	12
Figure 5. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du 3-Aminopyridinium trans-diaquabis[(oxalato)(2-)-κ ² O,O']chromate(III).....	13
Figure 6. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du 4 -Aminopyridinium trans-diaquabis [oxalato(2-)-κ ² O,O']chromate(III) monohydrate	14
Figure 7. Photographie en couleur des cristaux de « Triécrox ».....	21
Figure 8. Spectre IR du matériau « Triécrox ».....	22
Figure 9. Spectre UV-Vis du matériau « Triécrox ».....	24
Figure 10. Structures schématiques proposées au matériau « Triécrox ».....	27

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Propriétés physiques des réactifs utilisés. 16

Tableau 2: Valeurs théoriques de la conductance molaire et nombres d'ions correspondants
..... **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 3: Résultat de la mesure de la conductivité électrique du matériau « Triécrox »..... 25



**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

L'étude des systèmes salins complexes est depuis plusieurs années à la une des recherches scientifiques ouvrant ainsi un vaste champ exploratoire visant la détermination des structures, l'étude des propriétés physico-chimiques et les différents secteurs d'application de chaque matériau (Bein & Stucky, 1996). Dans ce contexte, les matériaux hybrides organiques-inorganiques appelés à jouer un rôle central aussi bien dans les études scientifiques fondamentales que dans les applications technologiques de pointe occupent une place de première ligne dans la recherche au cours de ces deux dernières décennies (Verdaguer, 1996 ; Decurtin *et al.*, 1998). L'intérêt sans cesse croissant porté sur cette classe de matériau tient au fait qu'ils peuvent cumuler en leur sein une gamme de propriétés physico-chimiques telles l'activité optique (Rikken & Raupach 2000, Kumagai & Inoue 1999, Baron 2000), la conductivité électrique (Coronado *et al.* 2000), le magnétisme (Hagerman *et al.* 1998) et l'activité catalytique (Katsoulis 1998, Moissette *et al.* 2001).

En effet, le laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé, où s'intègre le présent travail a entrepris des travaux de recherche sur les systèmes salins à anions complexes dans le but de contribuer au développement de cette partie de la chimie dite de coordination utilisant l'anion oxalate comme ligand pontant susceptible de transmettre les effets électroniques *via* les centres métalliques paramagnétiques.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes appesanti dans le présent travail à la synthèse et caractérisation d'un sel hybride à anion complexe hétéroleptique.

La problématique de ce travail est due au fait que dans la famille des systèmes salins hybrides organiques-inorganiques existants dans la littérature, les sels possédant l'anion complexe diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) ont été synthétisés uniquement avec les ions pyridinium et ses dérivés comme entité organique cationique. C'est fort de ce constat que nous avons entrepris dans le cadre de ce travail d'élargir cette famille de composés en synthétisant et en caractérisant le complexe triéthylammonium diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) tétrahydrate que nous désignons sous le nom de code « Triécrox ».

Question de recherche

Serait-il possible non seulement de synthétiser le matériau codé « Triécrox » mais aussi de cultiver les monocristaux et de réaliser des caractérisations spectroscopiques.

Objectif principal

Le but de ce travail est de synthétiser et de caractériser un nouveau sel hybride organique-inorganique.

Objectifs spécifiques

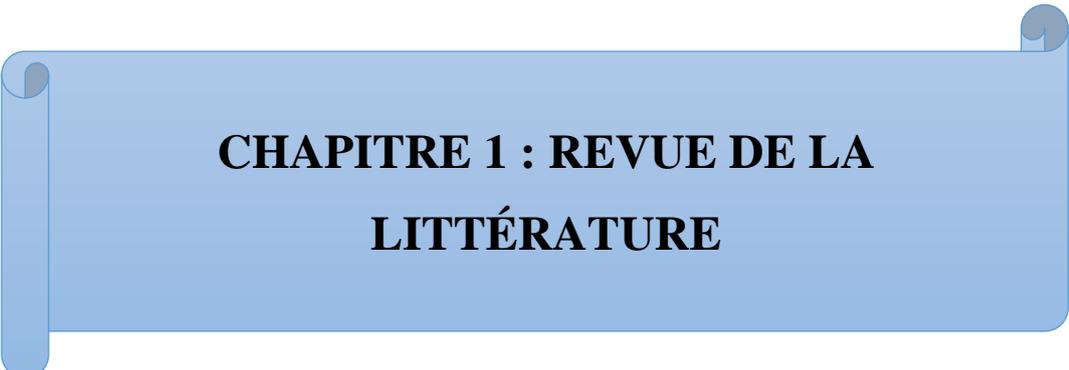
Plusieurs objectifs spécifiques sont visés dans le présent travail à savoir :

- Identifier les réactifs et matériels de synthèse ;
- Synthétiser le matériau cible ;
- Cultiver les monocristaux
- Identifier les ions contenus dans le matériau visé ;
- Mesurer la conductivité électrique du système salin obtenu;
- Réaliser les spectres IR et UV-Visible du matériau cible ;
- Étudier le caractère ionique du composé synthétisé ;
- Interpréter les résultats des caractérisations spectroscopiques.

Plan de travail

Le présent travail comporte trois chapitres :

- Le premier est une revue de la littérature sur le chrome, le ligand oxalato, la triéthylamine et les complexes à anion diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III), ;
- Le second chapitre décrit la synthèse effectuée et les méthodes expérimentales de caractérisation du matériau obtenu ;
- Le troisième chapitre présente et discute les différents résultats expérimentaux. L'intérêt pédagogique de ce travail est dégagé.
- En conclusion sont rappelés les principaux résultats obtenus et quelques perspectives de recherches qui s'ouvrent à la suite de ce travail.



**CHAPITRE 1 : REVUE DE LA
LITTÉRATURE**

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux antérieurs réalisés sur le métal chrome, le ligand oxalato, la triéthylammonium. Les sels hybrides organique-inorganiques seront présentés en général et ceux de l'anion diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) en particulier.

1.1 CHIMIE DU CHROME

1.1.1 Généralités sur le chrome

Le chrome est un élément chimique du tableau de classification périodique de symbole Cr et de numéro atomique ($Z= 24$) (Kindness *et al.* 1994). Il fait partie de la première série des métaux de transition d. Appartenant au groupe 6 et à la période 4 du tableau de classification périodique des éléments chimiques, il a pour configuration électronique $[\text{Ar}]3d^54s^1$. C'est un métal de couleur gris-argenté, de masse atomique égale à 51,996 g/mol et de rayon atomique 140pm (Dulski 1996). Sa température de fusion est voisine de 1907°C et sa densité est voisine de 7,19 à 20°C (ASM 1948, MetalasHandbook 1986). Il est doté d'une résistance à la corrosion et ternissement (Dulski 1996).

Son étymologie vient du mot grec « chroma » qui signifie « couleur », puisque les composés du chrome sont diversement colorés. Cette coloration est due à la levée de la dégénérescence des orbitales d qui explique le changement de couleurs (Baghni *et al.* 2005). Il fut identifié pour la première fois en 1797 par le français Nicolas VAUQUELIN sous forme de chromate de plomb (PbCrO_4) (ASM 1986).

1.1.2 Principale source du chrome

Le chrome est principalement concentré dans les roches. Seuls les composés trivalents (Cr(III)) et hexavalents (Cr(VI)) sont détectés dans l'environnement en quantité significatives.

Dans les sols, le chrome (VI) peut exister de manière naturelle et est pour la plupart de temps introduit dans l'environnement par les activités industrielles.

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou les composés du chrome (OMS IPCS 1988, CE 2000).

1.1.3 Principe de production du chrome

Le minerai le plus important du chrome est la chromite (FeCr_2O_4). Il est obtenu en trois étapes :

- ❖ Passage de chromite à un bichromate alcalin ;
- ❖ Réduction du bichromate alcalin en oxyde de chrome ;
- ❖ Réduction aluminothermique de l'oxyde de chrome.

Il peut également être obtenu par électrolyse d'une solution contenant des sels de chrome.

1.1.4 Degrés d'oxydation et composés du chrome

Le chrome existe à des degrés d'oxydation : 0, +II, +III, +IV, +V, +VI dont les plus rencontrés sont +II, +III, +VI retrouvés respectivement dans l'oxyde de chrome (CrO), l'oxyde chromique (Cr_2O_3) et l'anhydride chromique (CrO_3). Les composés du chrome(VI) sont des puissants oxydants, à l'opposé des composés du chrome(II) qui sont des réducteurs (INERIS 2010).

1.1.5 Géométrie des complexes de chrome(III)

L'état d'oxydation (+III) du chrome est le plus stable et le plus répandu. Le chrome (III) forme des complexes octaédriques à l'instar du complexe $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bailaret *al.* 1939, Morrison *et al.* 1973). On peut aussi citer quelques complexes cationiques et anioniques du chrome (III) à savoir : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (Cotton *et al.*, 1972). Certains peuvent être hétéroleptiques $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (Bélombéet *al.* 2009, Nenwaet *al.* 2010, Chérif *et al.* 2012, Gouet *et al.* 2013).

Cette géométrie préférentielle des ligands autour du chrome est due à la grande stabilité énergétique que le complexe acquiert puisque ses 3 électrons 3d se trouvent obligatoirement logés dans les trois orbitales dégénérées au niveau d'énergie t_{2g} du champ octaédrique comme le présente la figure 1.

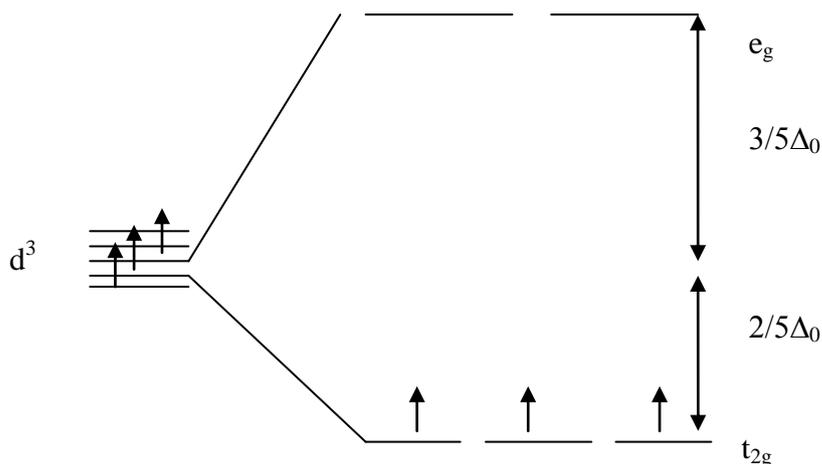


Figure 1. Diagramme d'éclatement des orbitales d du Cr^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique.

Dans cette figure, la répartition électronique est indépendante de la nature ou la force du ligand.

1.1.6 Importance du chrome et ses dérivés

Le chrome est d'une importance capitale, car on le trouve dans différents domaines de la vie, à -savoir :

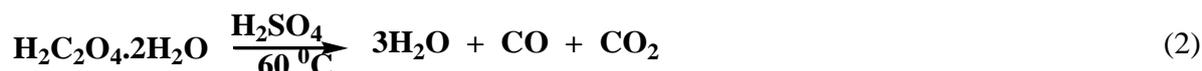
- En métallurgie, il permet d'améliorer la résistance des métaux à la corrosion. C'est l'un des constituants des alliages (Cottorell 2004).
- En chimie de synthèse, il est utilisé comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation et les oxydes issues de cette synthèse sont utilisés dans la synthèse des colorants et peinture comme le chromate de plomb (PbCrO_4) appelé chrome jaune (pigment jaune brillant) et le trioxyde de chrome (Cr_2O_3) appelé chrome vert (Dulski 1996).

1.2 LE LIGAND OXALATO ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

1.2.1- Généralités sur le ligand oxalato

Le ligand oxalato abrégé « ox » est un dianion qui émane de la double déprotonation de l'acide oxalique. En nomenclature systématique, cet acide est encore appelé acide éthanedioïque de formule semi-développée HOOC-COOH . Ce diacide carbonique est classé parmi les acides organiques les plus forts avec les valeurs de pK_a suivantes : $\text{pK}_{a1} = 1,27$ et $\text{pK}_a = 4,27$ (Mespledeet *al.* 1990). Découvert en 1776 par le chimiste Suédois Carl WILHEM

SCHEELE lors de l'oxydation du sucre (Nefzaouiet *al.* 2002), l'acide oxalique est un solide cristallin blanc, inodore et soluble dans l'eau à 12.5 % en masse à 25 °C. Il est moins soluble dans les solvants organiques alors que sa forme anhydre est très soluble dans l'alcool. Il est très peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène et le chloroforme. Soumis à l'action de la température à 60 °C dans l'acide sulfurique, il se décompose en eau (H₂O), monoxyde de carbone (CO) et en dioxyde de carbone (CO₂) selon le schéma réactionnel (2) :



L'ion éthanedioïque C₂O₄²⁻ est la dibase conjuguée du diacide HOOC-COOH. Les couples acide/base ainsi mis en jeu sont :

- L'acide oxalique et sa base conjuguée l'ion hydrogène-oxalate H₂C₂O₄/HC₂O₄⁻ donc l'équation de dissociation est donné par (3) :



- L'ion hydrogène-oxalate et sa base conjuguée (l'ion oxalate) : HC₂O₄⁻/C₂O₄²⁻ dont l'équation de dissociation est résumé par l'équation (4) :



Cet acide est présent dans des plantes et peut être extrait de ces dernières par un phénomène d'infusion. Il est rencontré généralement dans les feuilles de thé, dans les fruits de carambola, d'amaranth et de spinach (dinnebieret *al.* 2003). Il peut aussi être obtenu par le métabolisme de l'éthylène glycol, de l'acide glyoxylique ou acide ascorbique (vitamine C) (Dinnebieret *al.* 2003).

Le ligand oxalato est très utilisé grâce à sa grande capacité à servir comme pont et médiateur magnétique forte entre les centres métalliques paramagnétiques même de l'ordre de 5,5Å (Carmen *et al.* 1998).

L'existence de quatre atomes d'oxygène procure à ce ligand 4 sites possibles de coordination : c'est un ligand tétradenté. Ainsi, les composés formés à partir de celui-ci et des cations métalliques peuvent être des chélates, des composés polynucléaires à pont d'oxalate ou

des polymères de coordination selon les conditions expérimentales. Le figure 1 montre les différents modes de coordination les plus rencontrés du ligand oxalato à un ou à deux cations métalliques M^{n+} . (Kaim *et al*1980).

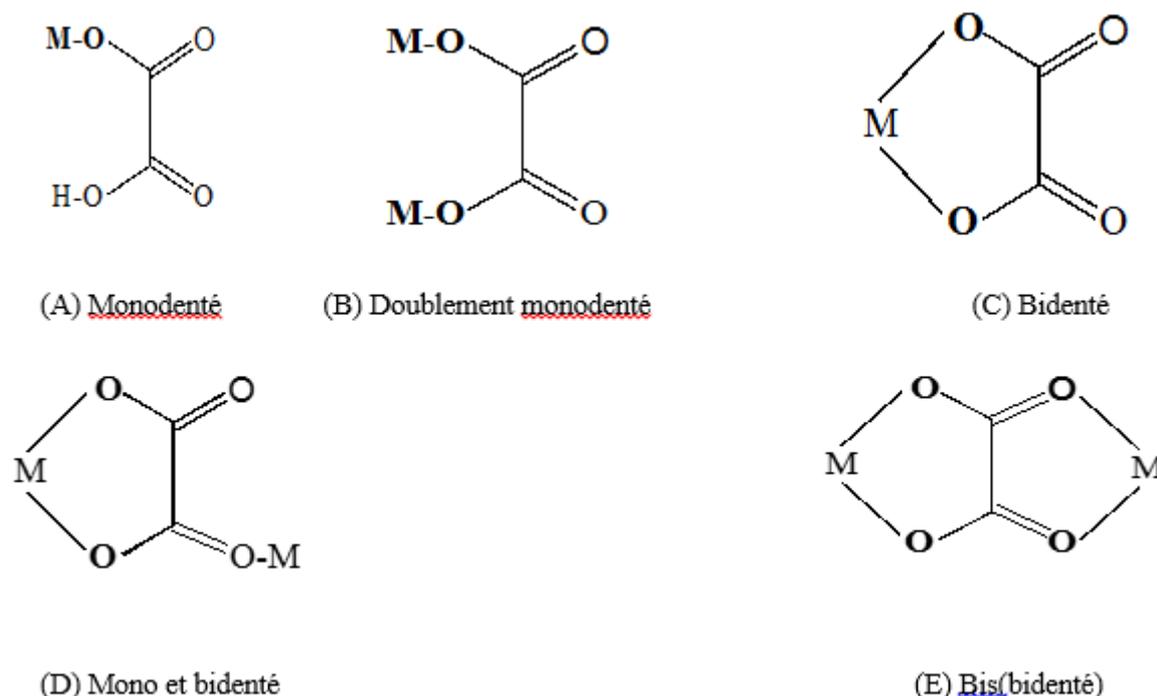


Figure 2. Différents modes de coordination du ligand oxalato

En dehors de ses propriétés réductrices, l'anion oxalato donne avec les métaux trivalents des complexes bischélatés $[M^{III}(ox)_2(H_2O)_2]^{2-}$ où M est le métal central. On peut citer l'anion diaquabis(oxalato)chromate(III) $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. Cette chélation du ligand oxalato a été longtemps étudiée et utilisée comme modèle en chimie de coordination, bref les molécules faites à base de ligands oxalato ont fait l'objet d'une étude depuis 1939 (Bailar et Jones 1939).

1.2.2 Importance de l'ion oxalate

En présence des métaux alcalin ou alcalino-terreux, l'ion oxalato donne des sels tels que : $Na_2C_2O_4$ et CaC_2O_4 . Par conséquent, il peut permettre de déterminer la dureté d'une eau. Lorsqu'il est mis ensemble avec les ions divalents dans l'organisme, il permet l'excrétion de ces derniers par les urines (Morozumi *et al.* 2006).

1.3 LA TRIÉTHYLAMINE

1.3.1 Propriétés physiques de la triéthylamine

La triéthylamine est un liquide incolore, soluble dans l'eau, l'éthanol, le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique et très soluble dans l'acétone, le benzène et le chloroforme. Elle a une pression vapeur de 54mmHg à 20⁰C et irrite les voies respiratoires avec une odeur forte d'ammoniac (Lewis et Hawley 2001). Des études montrent que la triéthylamine est facilement absorbée *via* la voie orale ou par inhalation et est rapidement rejeté, le plus souvent dans l'urine (Akesson *et al.* 1998). Son point d'ébullition est de 75⁰C à pression atmosphérique (Akesson *et al.* 1985).

1.3.2 Toxicité de la triéthylamine

La triéthylamine est partiellement métabolisée au niveau hépatique, la substance et son métabolite sont éliminés par voie urinaire. La toxico-cinétique et le métabolisme du produit ont été récemment étudiés chez l'homme dans le cas de l'inhalation et ont montré qu'en présence de nitrite ou d'un autre agent nitrosant, la triéthylamine peut donner naissance à la diéthylnitrosamine considérée comme cancérigène (Isakova *et al.*1971, Zeiger *et al.* 1987, Sora *et al.* 1988).

1.3.3 Applications de la triéthylamine

La triéthylamine est utilisée comme (Kuck 1978) :

- Base pour la préparation d'agents tensioactifs (sel d'ammonium quaternaire) ;
- Agent solubilisant pour résine (peinture hydrolysables), produits phytosanitaire et divers composés organiques à caractère acide ;
- Catalyseur de réticulation pour résine synthétique (polyuréthanes époxydiques, procédé de noyautage en boîte froide en fonderie)
- Stabilisant des hydrocarbures chlorés ou non, et des cétones non saturées ;
- Solvant extractif, notamment pour la purification d'antibiotique ;
- Intermédiaire ou catalyseur en synthèse organique.

1.4 Exemples de complexes à base d'anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

1.4.1 Pyridinium *cis*-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III):



La structure schématique (A) et l'image ORTEP (B) du pyridinium *cis*-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III) est donnée par la figure 3 (Nenwa *et al.* 2012) :

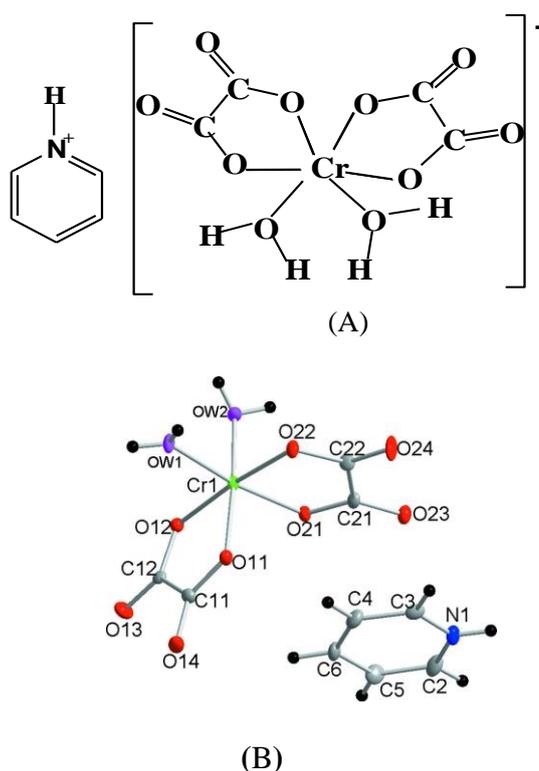


Figure 3. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du

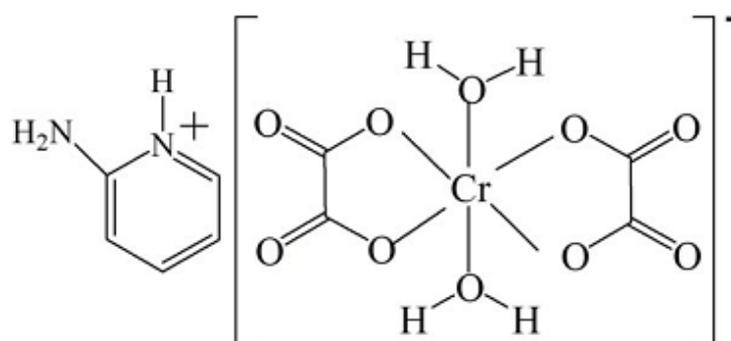
Pyridinium *cis*-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III)

Ce matériau au sein lequel le chrome se trouve dans la géométrie octaédrique possède deux ligands aqua en *cis*. Cette géométrie s'explique par la grande stabilisation des trois électrons 3d de l'ion chrome(III) dans les orbitales t_{2g} du champ ligandaire octaédrique. Il est constitué d'un cation organique (l'ion pyridinium) qui compense la charge négative de l'anion complexe inorganique (le diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III)). Les distances $\text{Cr}-\text{O}_{\text{ox}}$ de valeurs comprises entre 1,959 et 1,963 Å sont légèrement plus faibles que les distances $\text{Cr}-\text{O}_{\text{aqua}}$ situées entre 1,978 et 1,993 Å. En plus, les angles de liaison allant de 83,09 à 126,01 induisent la déformation totale de cette géométrie octaédrique.

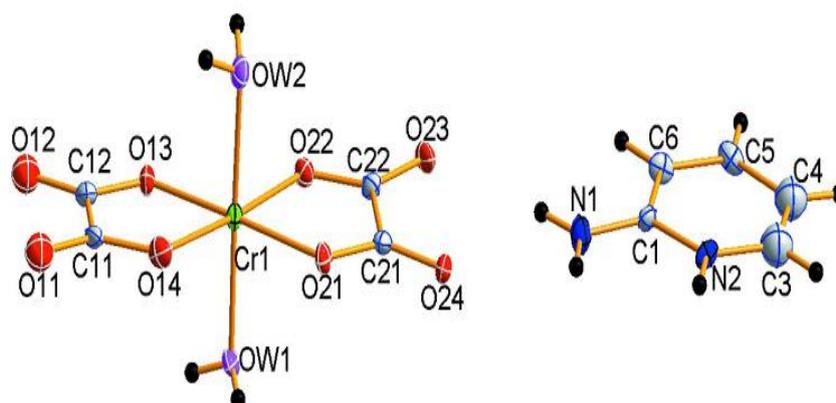
1.4.22-Aminopyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III):



La figure 4 présente la structure schématique (A) et l'image ORTEP (B) du 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) (Nenwa et al. 2012).



(A)



(B)

Figure 4. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III)

Les ligands aqua et oxalato forment autour du Cr^{III} , métal central une configuration octaédrique en position *trans* axiale pour les molécules d'eau alors que les ligands oxalato sont en position *trans* équatoriale.

1.4.3 3-Aminopyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III):



La structure schématique (A) et l'image ORTEP (B) du 3-aminopyridinium *trans*-diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) sont illustrés par la figure 5. (Chérif *et al.* 2011)

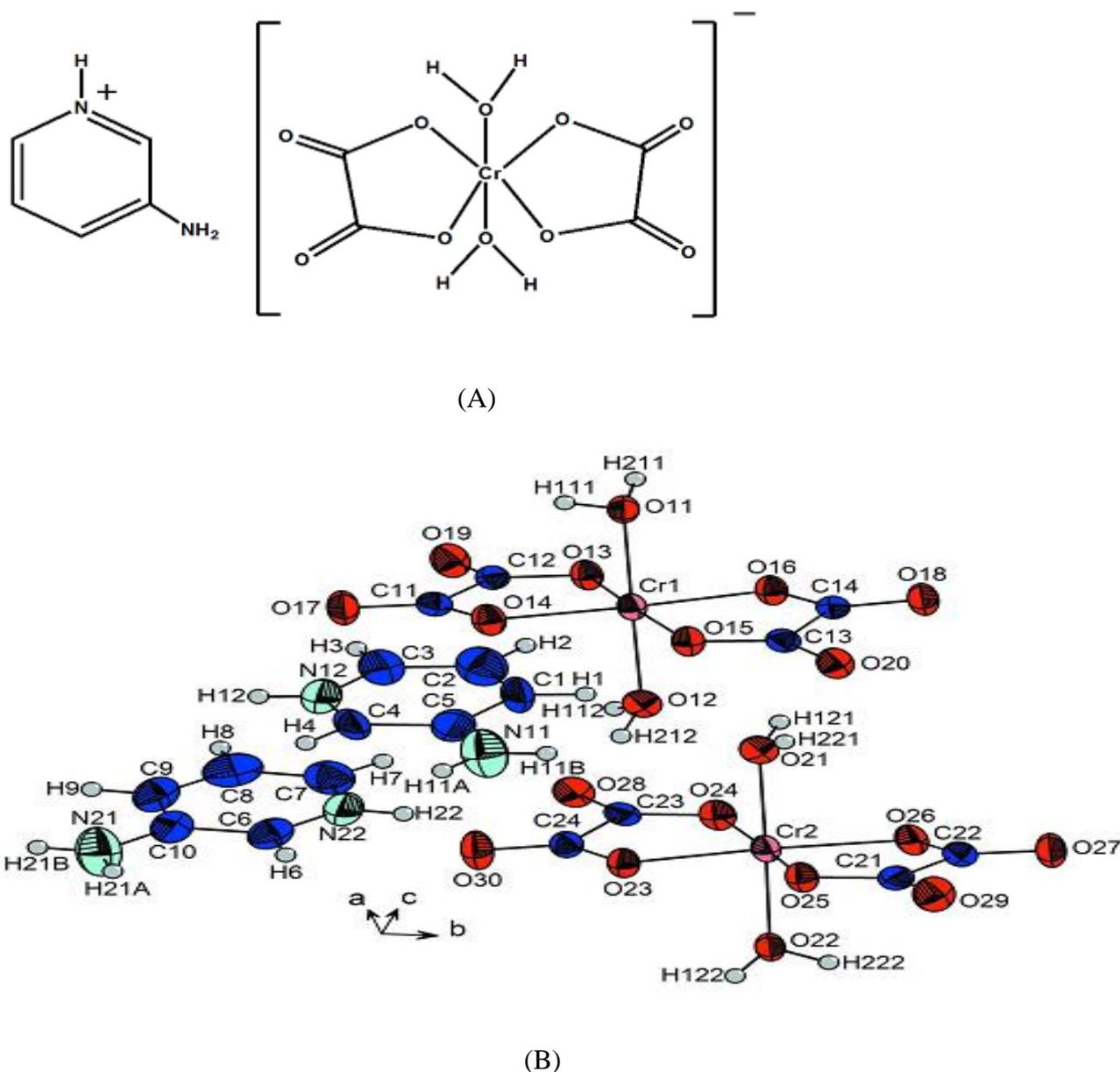


Figure 5. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du 3-Aminopyridinium *trans*-diaquabis[(oxalato)(2-)- κ^2 O,O']chromate(III)

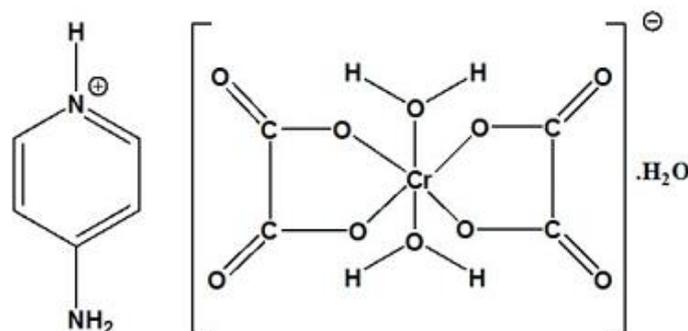
Ce matériau est constitué d'un cation organique (l'ion 3-aminopyridinium) et d'une entité anionique complexe inorganique (le diaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III)). Ce matériau ne dispose pas de molécules d'eau de cristallisation. L'unité formulaire complexe a l'atome

de Cr^{III} dans un environnement octaédrique : les deux ligands chélatant oxalato sont en position équatoriales et les deux molécules d'eau en position axiale. Il cristallise dans un système monoclinique de paramètre de maille : $a = 7,3901 \text{ \AA}$; $b = 17,586 \text{ \AA}$; $c = 20,995 \text{ \AA}$ et a pour motif $Z = 8$.

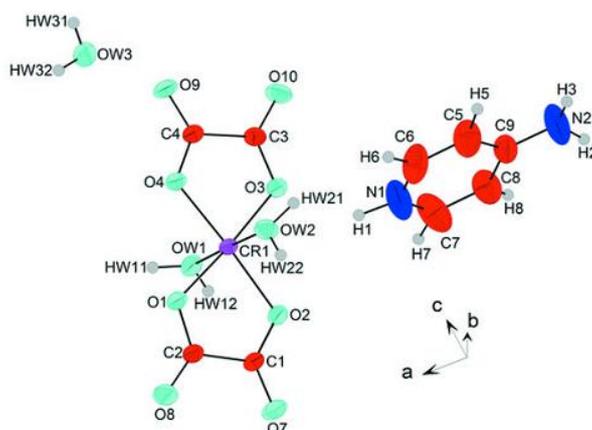
1.4.4 4-Aminopyridinium *trans*-diaquabis [oxalato(2-)-

$\kappa^2\text{O,O}'$]chromate(III)monohydrate : $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

La figure 6 donne la structure schématique (A) et l'image ORTEP correspondant de ce sel complexe. (Chérif *et al.* 2011)



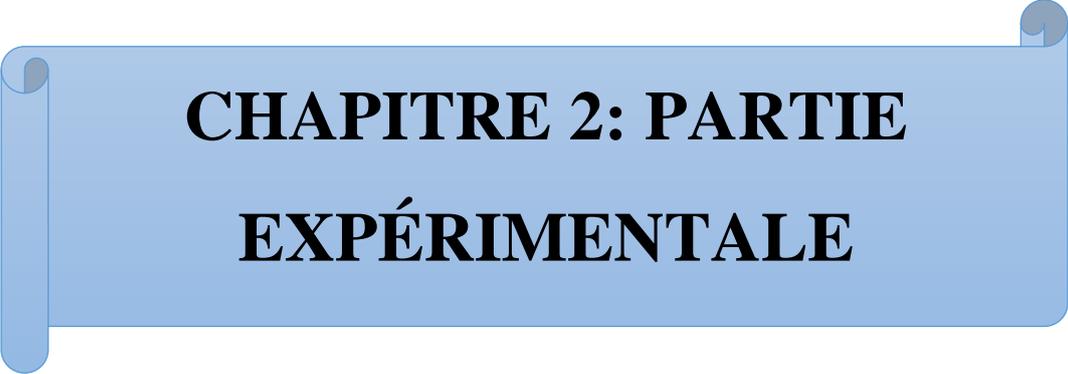
(A)



(B)

Figure 6. Structure schématique (A) et image ORTEP (B) du 4-Aminopyridinium *trans*-diaquabis [oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O,O}'$]chromate(III) monohydrate

Ce complexe est de géométrie octaédrique. Les deux ligands chélatant oxalato sont en position équatoriale et les deux molécules d'eau en position axiale. Le cation 4-aminopyridinium participe fortement à la stabilisation du sel complexe car il neutralise la charge de l'anion complexe grâce aux forces électrostatiques.



CHAPITRE 2: PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre nous présentons les différents réactifs, solvant et matériels utilisés. Nous décrivons la méthode de synthèse du matériau cible et les différentes techniques expérimentales utilisées pour sa caractérisation.

2.1 SYNTHÈSE DU MATERIAU

La dite synthèse a été effectuée au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I. Elle s'est faite en milieu aqueux, à l'air libre et à une température comprise entre 60 et 80°C.

2.1.1 Réactifs et solvants utilisés

Les réactifs et solvants utilisés pour cette synthèse sont d'origine commerciale et n'ont subi aucun traitement préalable. Les noms, formules chimiques, aspect physique, pureté et firme des différents réactifs sont consignés dans le tableau 1 :

Tableau1: Propriétés physiques des réactifs utilisés.

Noms des réactifs	Formules chimiques	Aspect physique	Pureté (%)	Firme
Acide oxalique	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Cristaux blancs	99	Riedel-DeHaën
Triéthylamine	$N(C_2H_5)_3$	Liquide incolore	98	Riedel-DeHaën
Chrome(III)trichlorure hexahydrate	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	cristaux vert	99	Riedel-De Haën
Ethanol	C_2H_5OH	Liquide incolore	95	Prolabo
Eau distillé	H_2O	Liquide incolore	-	-
Péroxodisulfate	$Na_2S_2O_8$	Cristaux blancs	98	Prolabo

2.1.2 Matériel utilisé

Le matériel utilisé dans ce travail est constitué :

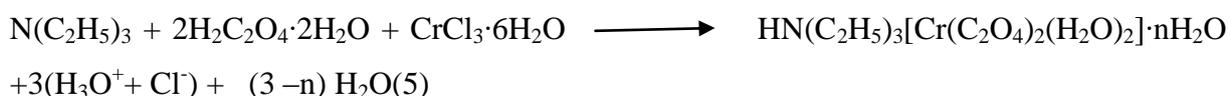
- D'une plaque chauffage munie d'un agitateur magnétique ;
- D'une balance de marque **KERN PLS** de précision 1/1000 ;
- Des béchers de 50 mL et de 250 mL ;
- Des barreaux aimantés ;
- D'une pissette de 500 mL ;

- Du papier filtre ;
- D'une spatule en acier ;
- D'un entonnoir en verre ;

2.1.3 Synthèse du triéthylammoniumdiaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III)tétrahydrate « Triécrox ».

2.1.3.1 Équation de synthèse

La méthode de synthèse du matériau cible « Triécrox » est basée sur le schéma réactionnel résumé par l'équation (5) :



2.1.3.2- Mode opératoire

Dans un bécher de 250 mL contenant le mélange eau-éthanol de volumes égaux (20 :20 mL), on introduit sous agitation magnétique successivement :

- 2,600 g (20 mmol) de cristaux blancs d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2,700 g (10 mmol) de cristaux verts de chrome(III)trichlorure hexahydrate.

À la solution verte précédemment obtenue, sont ajoutés 1,010 g (10mmol) de triéthylamine et le mélange réactionnel est laissé sous agitateur magnétique à la température d'environ 70 °C pendant 2 heures puis filtrée à chaud. Le filtrat recueilli dans le cristalliseur est laissé à évaporation lente sous la hotte pendant trois semaines. Les cristaux de couleur bleu-violacé formés sont recueillis et lavés à l'eau distillé puis séchés à température ambiante.

2.2 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE

Le matériau «Triécrox » a été caractérisé dans différents Laboratoires de l'Université de Yaoundé I à savoir : le laboratoire de chimie Inorganique de l'École Normale supérieure de Yaoundé, et dans les unités de recherches de Chimie Analytique et de Chimie Minérale du laboratoire de Chimie-physique et Analytique de la Faculté des Sciences.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser ce matériau sont décrites dans cette partie.

2.2.1 Analyse qualitative

Cette analyse a pour but d'identifier les ions chrome(III) présents dans le matériau cible « Triécrox ».

Test au persulfate

Lorsqu'on ajoute une pincée de persulfate de sodium et quelques pastilles de soude dans une solution de «Triécrox » portée à ébullition, il se formerait un précipité jaune de chromate, CrO_4^{2-} caractéristique de la présence des ions Cr^{3+} dans le matériau « Triécrox ».La réaction qui a lieu se résume par le schéma réactionnel(6) :



2.2.2 Spectroscopies

2.2.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge permettrait de donner des renseignements sur les différents groupements fonctionnels présents dans un composé. Le spectre infrarouge du matériau « Triécrox » a été enregistré au laboratoire de Chimie-physique et Analytique Appliquée, unité de recherche de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque ALPHA-P (BRUKER). Le balayage en nombre d'onde s'étend de 3500 à 300 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 fréquences données, puis trace un graphique de radiations transmises en fonction des nombres d'ondes dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous forme de bandes dans le spectre.

2.2.2.2 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

Cette spectroscopie permettrait d'obtenir des informations sur les transitions électroniques qui se font au sein d'un matériau dans le domaine du visible.

Le spectre UV-Visible de l'échantillon du matériau «Triécrox » a été enregistré au laboratoire de Biotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un multimètre de marque HANA HI9811-5 à partir d'un échantillon de 0,020 g de « Triécrox » dissous dans 50mL d'eau.

Principe :

Cette spectroscopie est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie de l'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement (énergie supérieure ou égale à l'énergie seuil) accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamentale à un niveau 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 ϵ 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 (7) :

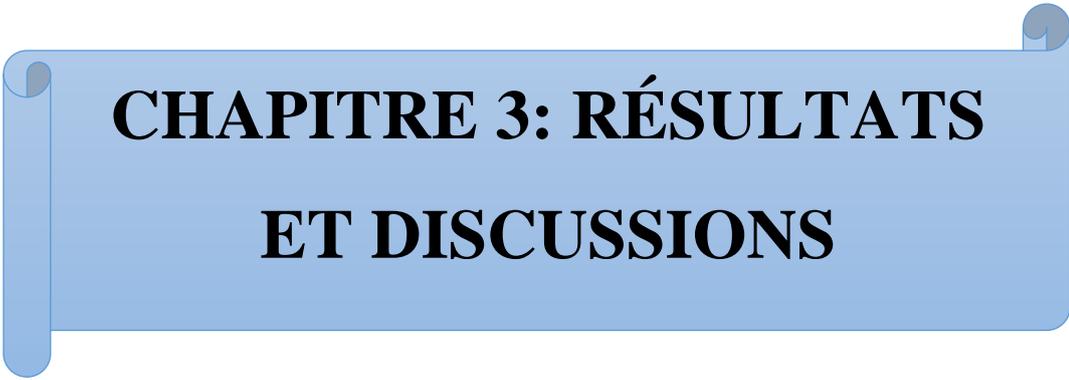
$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution, A_{λ} l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde λ , ϵ_{λ} le coefficient d'extinction molaire (exprimé en L.cm.mol⁻¹). 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⁻¹.

2.2.3Analyse quantitative: conductivité électrique

Elle permettrait de mettre en évidence le caractère ionique ou moléculaire d'un matériau. Elle assure du nombre d'ions en solution pour un matériau ionique.

La mesure de la conductivité électrique du matériau « Triécrox » a été réalisée au laboratoire de Biotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un multimètre de marque HANA HI9811-5 à partir d'une solution de « Triécrox » de concentration $2,45 \times 10^{-3} M$.



CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus suite à la discussion et à l'interprétation.

3.1 DESCRIPTION DU MATÉRIAU SYNTHÉTISÉ

La figure 7 présente une photographie en couleur du matériau cible.



Figure7. Photographie en couleur des cristaux de « Triécrox ».

Le matériau cible codé « Triécrox » se présente sous forme de monocristaux de couleur bleu-violacé. Il est peu soluble dans l'eau à température ambiante, mais soluble sous forte agitation magnétique à environ 70 °C.

Une masse de 3,024 g matériau cible est obtenue. Le rendement de la réaction de synthèse du complexe est calculé à partir de la relation (8) :

$$R = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse attendue}} \times 100 \quad (8)$$

Soit
$$R = \frac{3,024}{4,447} \times 100 = \mathbf{68\%} \quad (9)$$

3.2 ANALYSE QUALITATIVE DU « Triécrox »

A l'issue du test au persulfate réalisé sur le matériau « Triécrox », il se forme un précipité jaune ocre de chromate, ce qui met en évidence et confirme la présence des ions Cr^{3+} dans le matériau. L'équation de la réaction qui se produit dans le milieu réactionnel est résumé par le schéma (10) :



3.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) DU MATÉRIAU « Triécrox »

Le spectre IR du matériau « Triécrox » est illustré à la figure 8.

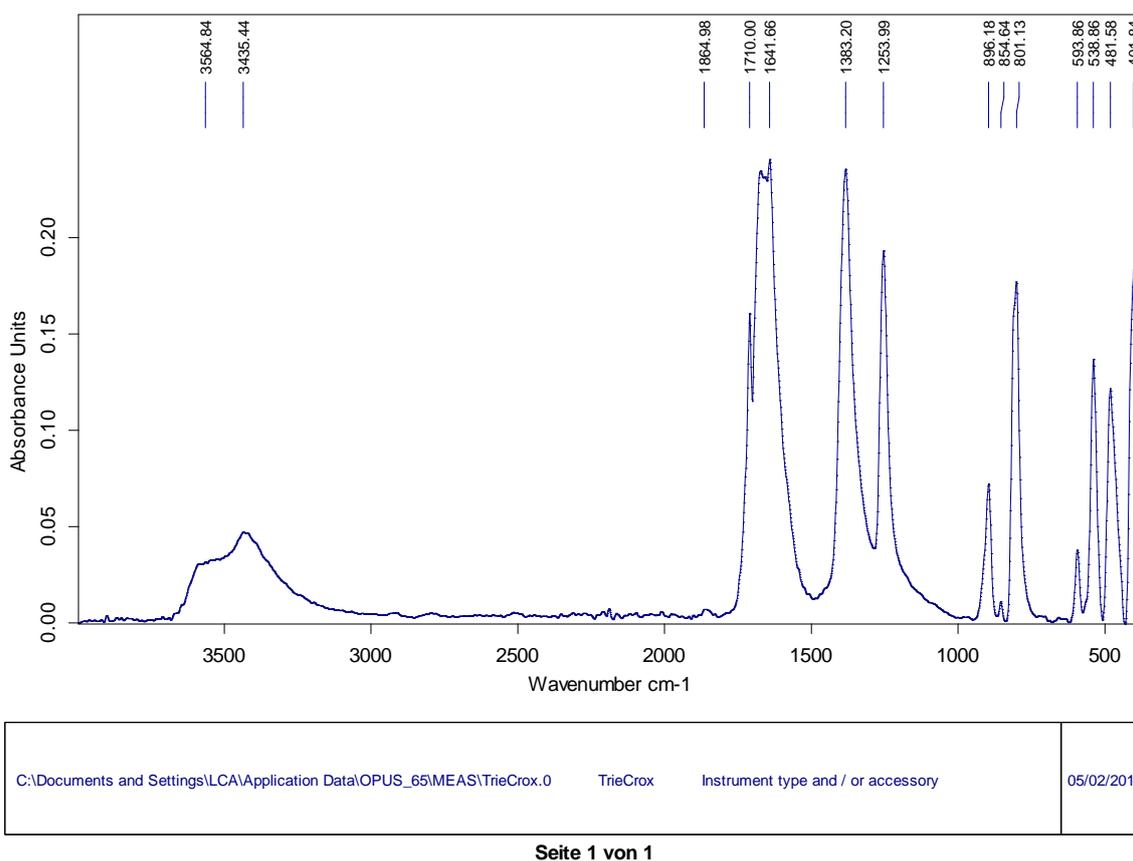


Figure 8. Spectre IR du matériau « Triécrox »

Le spectre IR du «Triécrox » présente :

- Une large bande d'absorption de valeur 3455 cm^{-1} correspondant à la fréquence de vibration des liaisons de valence O-H attribuables aux molécules d'eau du ligand aqua ou de cristallisation ;
- Le signal large de valeur 3564 cm^{-1} correspondrait à la fréquence de vibration de valence $\nu_{\text{N-H}}$ attribuable à la molécule de triéthylammonium ;
- Les pics d'absorption entre 1641 et 1710 cm^{-1} sont caractéristiques de la fréquence de vibration de la liaison C=O du groupement carbonyle attribuable au ligand oxalato ;
- Un pic d'absorption à 1383 cm^{-1} est caractéristique de la fréquence vibrationnelle de la liaison C-C du ligand oxalato ;
- Un signal d'absorption à 1253 cm^{-1} est attribuable aux modes de vibration $\delta_{\text{C-O}}$ et $\delta_{\text{C-N}}$ des liaisons C-O et C-N (Gouet *et al* 2012) ;

Ces bandes d'absorption permettent de reconstituer les liaisons C=O, C-C et C-O et C-N du ligand oxalato et de confirmer la présence de la fonction amine dans le matériau cible (Sherman 2001).

- Le triplet à 896 ; 854 et 801 cm^{-1} correspondrait aux fréquences de vibration de déformation des liaisons N-H et C-H de la molécule de triéthylammonium ;
- Les quatre signaux à 593 ; 538 ; 481 et 401 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de valence des liaisons Cr-O, ce qui est une preuve qu'il y a eu coordination dans le milieu réactionnel (Curreli *et al.* 2006)

Conclusion :

Cette spectroscopie vibrationnelle met en évidence la présence des molécules d'eau, l'existence des ions $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, des ligands oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans le matériau $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à travers l'identification des groupements C=O, C-O, C-C, O-H, O-C=O, O-Cr, N-H et C-H

3.4 SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET-VISIBLE (UV-Vis) DU MATÉRIAU SYNTHÉTISÉ (« Triétcrox »)

Le spectre UV-Vis enregistré sur un échantillon de «Triétcrox» est présenté à la figure (5)

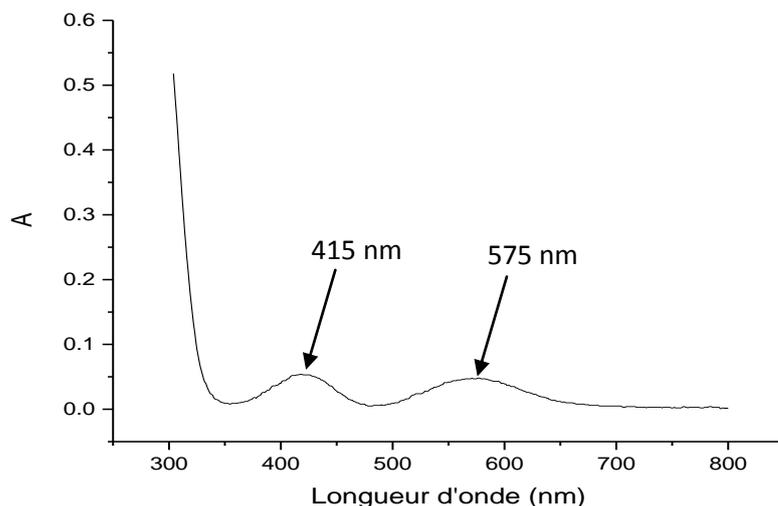


Figure 9. Spectre UV-Vis du matériau « Triétcrox »

Ce spectre présente deux bandes d'absorption dans le domaine du visible dont l'une à 415nm et l'autre à 575nm attribuables aux transitions électroniques d-d dues au métal central chrome(III) dans l'anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (Nakamoto, 1997). En effet, l'ion Cr^{3+} dont la configuration électronique de la couche de valence est $3d^34s^0$, possède trois électrons célibataires, ceux-ci sont responsables des deux transitions d-d permises observées dans le domaine du visible.

La longueur d'onde absorbée à 575nm se situant à la limite d'absorption des couleurs jaune et orange justifie bien la couleur complémentaire bleu-violacé du matériau «Triétcrox ».

3.5 ANALYSE QUANTITATIVE DU MATÉRIAU « Triétcrox » : CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

Le calcul de la conductance molaire Λ_m se fait à partir de la formule (11) :

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times k \times l}{M} \quad (11)$$

L est la conductance mesurée (Ω^{-1} ou S)

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

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

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

Sachant que $k \times l$ a été mesuré en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ et représente la conductivité électrique d'un échantillon de « Triécrox » de concentration molaire $2,45 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau2: Résultat de la mesure de la conductivité électrique du matériau « Triécrox »

Composé	Conductivité électrique ($\mu \text{ S. cm}^{-1}$)	Conductance molaire ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$)	Nombre d'ions probable
« Triécrox »	300	122,4	2

Il ressort du tableau 3 que la valeur de la conductance molaire du « Triécrox » est de $122,4 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est comprise entre $118 - 131 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ ce qui nous permet de conclure qu'en solution aqueuse, ce matériau est ionique et contient deux ions à savoir cation triéthylammonium $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ et un anion complexe diaquabis[oxalato(2-) $\kappa^2\text{O,O}'$]chromate(III) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (Lee *et al.* 1991).

Conclusion :

De cette analyse, on déduit que le matériau synthétisé « Triécrox » est ionique en solution aqueuse. L'unité formulaire $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, « Triécrox » contient deux charges, Une positive $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ et une négative $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Il constitue de par cette formule un sel hybride organique-inorganique.

3.6 ÉVALUATION DE LA TENEUR EN EAU DE CRISTALLISATION

Suite à la mesure d'une masse $m = 0,200 \text{ g}$ de matériau cible « Triécrox » et en plaçant à l'étuve pendant environ 24 heures à la température de $120 \text{ }^\circ\text{C}$, on obtient une masse $m' = 0,167 \text{ g}$.

À partir de la formule (12) du complexe $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, on a le rapport de masse correspondant au pourcentage en eau de cristallisation :

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\Delta m}{m} \times 100 \quad (12)$$

m est la masse du complexe avant séchage

m' la masse du complexe après séchage

Δm la différence de masse = $m - m' = 0,033$ g.

M_{H_2O} masse molaire d'eau de cristallisation

M_{cplx} masse molaire du complexe = $366 + 18n$

$$\% H_2O = \frac{0,033}{0,2} \times 100 = 16,5\%$$

Par ailleurs, on a :

$$\% H_2O = \frac{M}{M_{\text{cpH}_2\text{O}} \times 100} = \frac{18n}{366 + 18n} \quad (13)$$

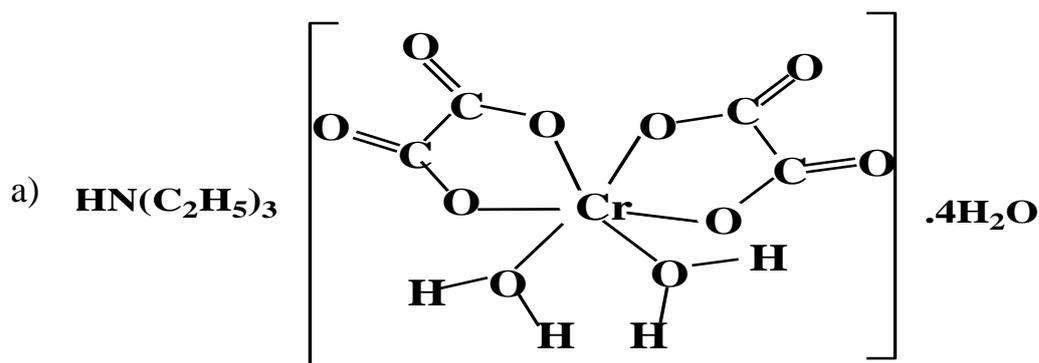
En égalant (12) et (13) on obtient :

$$\frac{18n}{366 + 18n} = \frac{0,033}{0,200} = 0,165 \quad (14)$$

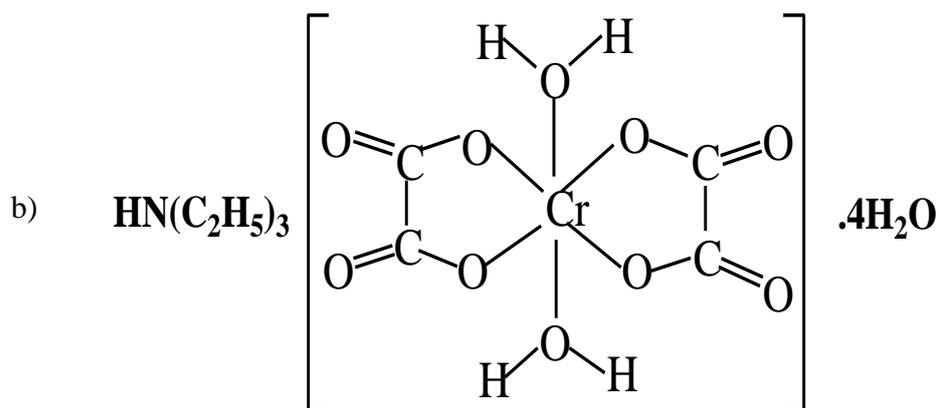
Cette dernière relation (F_4) résolue permet de déduire la valeur de $n = 4$ molécules d'eau de cristallisation soit la formule $HN(C_2H_5)_3[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$: triéthylammoniumdiaquabis[oxalato(2-)- κ^2O,O']chromate(III)tétrahydrate.

3.7 STRUCTURE SCHÉMATIQUE PROPOSÉE AU « Triécrox »

La figure 10 donne les structures schématiques proposées au matériau cible « Triécrox » en fonction de ses homologues retrouvés dans la littérature.



Triéthylammonium *cis*- diaquabis[oxalato(2-)- κ^2O,O']chromate(III) tétrahydrate.



Triéthylammonium *trans*- diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III) tétrahydrate.

Figure10. Structures schématiques *cis* (a) et *trans* (b) proposées au matériau cible.

De cette image, il ressort que le matériau « Triécrox », sel hybride organique-inorganique synthétisé peut se présenter sous la forme *trans* ou *cis* comme ses homologues retrouvés dans la littérature. Il cristallise avec quatre (4) molécules d'eau.

Ici, l'ion métallique centrale Cr^{III} est plongé dans un environnement octaédrique bischélatés par deux ligands oxalato et deux fois monocoordinnés par deux ligands aqua*cis*- ou *trans*-.

Toutefois, les études théoriques montrent que la forme *trans* en est la plus stable des deux configurations possibles.

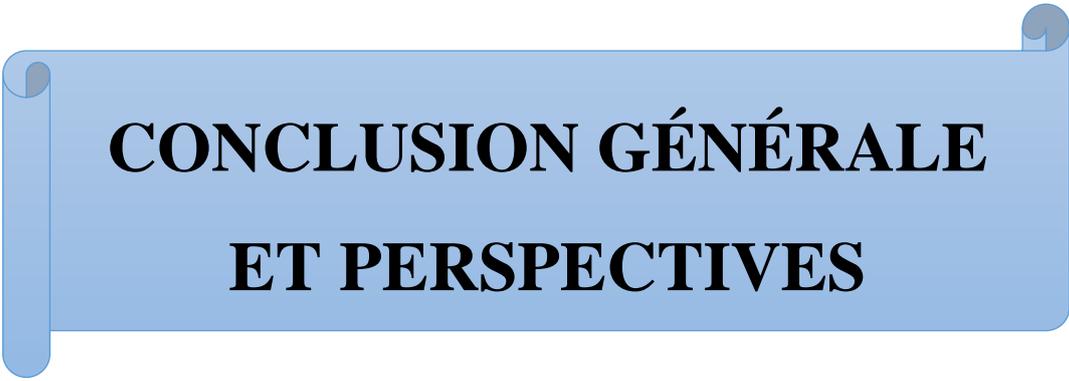
INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES

L'apprentissage est une activité qui consiste à modifier de façon durable les comportements d'un apprenant. Les futurs enseignants que nous sommes, sont au centre du processus enseignement-apprentissage. Ainsi, nous ressortons du laboratoire de recherche mieux outillés que par le passé car nous avons appris beaucoup de techniques et le travail soumis à notre étude ne saurait s'achever sans avoir dégagé l'apport pédagogique que souligne ce mémoire de D.I.P.E.S II pour la profession enseignante.

Pour chacun des exercices que nous avons effectués dans le cadre de ce mémoire, les pédagogues que nous sommes avons acquis des compétences qui nous aideront dans le processus de transmission des connaissances *via* les séances de travaux pratiques au secondaire, d'où l'intérêt pédagogique de ce travail.

La réalisation de ce travail nous a permis de :

- Nous familiariser avec le matériel de laboratoire qui nous prépare davantage à l'utilisation du kit de microchimie qui pourrait être mis à notre disposition pour les travaux pratiques.
- Maîtriser les techniques d'identification de quelques ions.
- Utiliser l'outil informatique avec les 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.
- Avoir l'esprit scientifique, les aptitudes scientifiques, les habiletés d'investigation scientifiques.
- Les documents que nous avons exploités renforceront aussi la manière de faire acquérir les connaissances par les apprenants notamment les enseignements des différentes fonctions chimiques.



**CONCLUSION GÉNÉRALE
ET PERSPECTIVES**

Les études menées dans ce travail ont eu pour but la synthèse et la caractérisation d'un sel hybride organique-inorganique : le triéthylammoniumdiaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) tétrahydrate, $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cette synthèse a été effectuée par réaction directe entre les différents réactifs appropriés, en solution aqueuse, à l'air libre et à une température d'environ 70°C et a permis d'obtenir le matériau cible avec un rendement de 68 %. Le matériau obtenu se présente sous forme de petits cristaux bleu-violacé peu soluble dans l'eau et à température ambiante.

Les résultats des caractérisations expérimentales à savoir la spectroscopie infrarouge (IR) ont mis en évidence dans ce matériau les vibrations de type C-O, C-C, C=O et O-H, marquant la présence des ligands oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et aqua (H_2O). Les signaux de type C-H, C-N et N-H ont permis de confirmer la présence du triéthylammonium dans le matériau cible. Notons que les liaisons de type Cr-O ont montré qu'on a affaire à un complexe de coordination.

La spectroscopie ultraviolette visible a permis de confirmer l'aspect physique du matériau « Triécrox » *via* les transitions observées dans le domaine du visible. La mesure de la conductivité électrique et le test au peroxydisulfate ont montré que ce matériau est ionique en solution et possède un total de deux ions $1[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ et $1[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

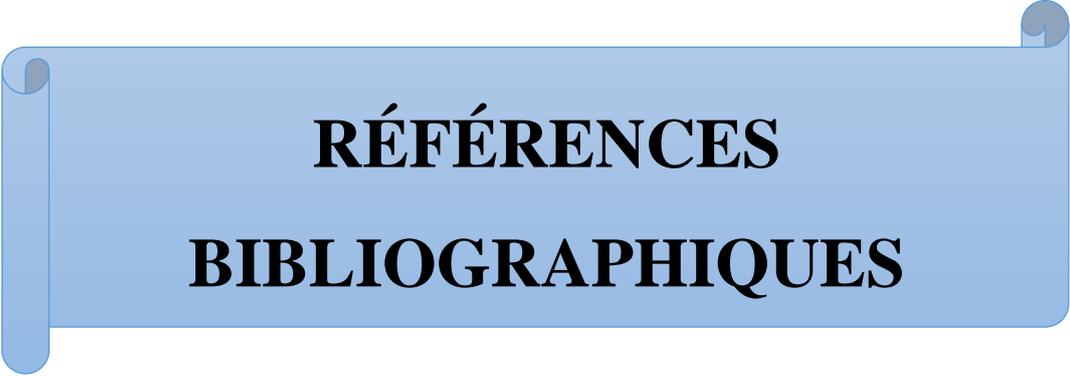
L'étude du nombre de molécules de cristallisation a assuré que ce composé comporte quatre (04) molécules d'eau de cristallisation

Les résultats des caractérisations expérimentales susmentionnées ont permis de proposer la formule du complexe $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui est un sel hybride organique-inorganique : le triéthylammoniumdiaquabis[oxalato(2-)- κ^2 O,O']chromate(III) tétrahydrate sous réserve de la détermination de la structure cristalline du « Triécrox » par diffraction des rayons X sur monocristal.

Le chemin tracé par le présent travail nous permettra d'envisager dans le futur :

- La réalisation de la diffraction des rayons X sur monocristal dans le but de déterminer sa structure cristalline
- La conception et la synthèse de nouveaux matériaux semblables au « Triécrox » mais à base d'autres métaux centraux (Al^{III} , Fe^{III} , Co^{III}) ;
- La réalisation de l'analyse thermogravimétrique de ce composé en vue d'apprécier les points caractéristiques de décomposition.

- L'utilisation de ces matériaux comme précurseur, pourvoyeur d'anions $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.
- L'amélioration du rendement de cette synthèse par utilisation d'autres voies de synthèse à l'instar de la voie métathétique.



**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- Akesson B., Floren I., Skerfving S. (1985) Visual disturbances after experimental human exposure to triethylamine. *Br J Ind Med* 42: 848-850.
- Akesson B., Skerfving S., Mattiasson L. (1988) Experimental Study on the metabolism of trimethylamine in man. *Br J Ind Med* 45: 262-268.
- Akesson B., Skerfving S., Stahlbom B., Lundh T. (1989) Metabolism of trimethylamine in polyurethane foam manufacturing workers. *Am j Ind Med* 16: 255- 265.
- Akesson B., Vinge E., Skerfving S. (1989) Pharmacokinetics of trimethylamine –N-Oxide in man. *ToxicolApplphamacol* 100: 529-538.
- Akesson B., Skerfving S., Mattiasson L. (1985) Experimental study on the metabolism of trimethylamine in man. *British Journal of Industrial Medicine* 45: 262-268.
- Amoore J., Houtala E. (1983) Odor thresholds Compared with threshold limit values and volatilities for 214 Industrial chemical in air and water dilution. *J ApplToxicol* 3: 272-290.
- Baghni I., Lyon S. (2005) The inhibition of mild steel in an artificial acid rain solution: Behavior of chromium in Soil Trivalent Forms 1. *British Corrosion Journal* 5: 379-383.
- Bailar J., Jones E. (1939) Enhance magnetic behavior in carbon encapsulated nickel. *Inorganic Synthesis* 1: 3.
- Barron. (2000) Chirality, Magnetism and light. *Nature* 405: 895-896.
- Bein T., Stucky G. D. (1996) (Eds). *Nanostructure Master*. *Chemical Mater* 8: 1569
- Belombé M. M., Nemwa j., Emmerling F. (2009) Crystal structure of quinolinium trans-diaquabis(oxalato)chromate(III), $(C_9H_8N)[Cr(C_2O_2)_2]$, Z. krista. *New crystal structure* 224(2): 239-240.
- Carmen M., Munôz M., Julve F., Lioret M., Andruh J. (1998), *Chemical Society: Dalton Transactions*, 3121.
- CE. (2000) Preliminary darfts- Ris assessment of chromium trioxide, sodium chromate, ammonium dichromate, Potassium dichromate. *European Union* 326-330.
- Chérif I., Abdelhak J., Zid M., Driss A. (2011) 4-Aminopyridinium trans-diaquabis[oxalate(2-)]chromate(III) monohydrate. *ActaCrystallographica* 67 : 1648-1649.

- Chérif I., Abdelhak J., Zid M., Driss A. (2012) 2-Amino-5-chloropyridinium cis-diaquadioxalatochromate (III) sesquihydrate . *Acta crystallographica* 68 (6):824-825.
- Chérif I., Zid M., EL-Ghozzi M., Avignant D. (2012) 3-Aminopyridinium trans-diaquabis[oxalato(2-)]chromate(III). *Acta Cristallographica*68 : 900-901.
- Coronado E., Galán-Mascarós C., Gómez-García V., Laukhin. (2000) Coexistence of Ferromagnetism and Metallic conductivity in a molecule-based layered compound. *Nature* 408: 447-449.
- Cotterell M. (2004) *The Terracotta warriors: The Secret Codes of the Emperor's Army.* Rochester: Bear and Company 102.
- Cotton F., Wilkinson G., Gaus P. (1995) *Basic Inorganic Chemistry* 3rd ed. New York, Wiley, 856.
- Curreli S., Deplano P., Faulmann C., Mercuri L., Pilia L., Serpe A., Coronado E., Gomez-Garcia C. (2006) *Inorganic chemical acta* (359) : 1177 – 1183.
- Decurtins S., Gross M., Schmalle H., Ferlay S. (1998) Conformation and Protonation of 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Bipyridine in Acidic Aqueous Media and Acidic ZSM-5 Zeolite: A Raman scattering study. *Inorganic Chemistry* 37: 2443.
- Dinnebier R., Vensky S., Panthöfer M., Jansen M. (2003) Crystal and Molecular structures of Alkali Oxalates: First Proof of a staggered Oxalate Anion in the Solid State. *Inorganic Chemistry* 42(5): 1499-1507.
- Dulski R. (1996) *A manual for the chemical analysis of metals.* New York, American Society for Testing and Materials, 251.
- Gouet B., Ndassa M. I., Ndong P.R., Misse R. N.P., Fokwa B.P.T. (2013) Crystal structure of potassium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III)ureadisolvate, $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2].2OC(NH_2)_2$. *Z. Krista. New Crystal Structure* 228: 175-176.
- Gouet B., Signé M., Nemwa., Bélombé M., Mbarki M., Fokwa T. (2012) 2-Aminopyridinium trans-diaquabis(oxalato(2-)- κ^2O,O')chromate(III). *Acta. Crystallographica*68 :1325-1326
- Gouet B., Signé M., Nenwa J., Fokwa T. (2013) Synthesis Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of an oxalate bridged silver deficient chromium(III) salt

- with water filled nanochannels. *Research Journal of Chemistry and Environment* 17(10): 57-63.
- Kaim W., Chwederski B. (1980) *Bio-inorganic Chemistry*, 4thed, New-York, wiley, 426.
- Katsoulis D. (1998) A surey of Applications of Polyoxometalates . *Chemical Reviews* 98(1): 359-388.
- Kindness A., Marcias A., Glasser P. (1994) Immobilization of chromium in cement matrices. *Wastemanagement* 14.
- Kuhn R., Birett K (1981) *Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe*. Lech verlag Modern Industrie, Blatt,16.
- Kuk-Othmer. (1978) *Encyclopedia of chemical technology*, 3rd ed. New York, Wiley, 405.
- Kumagai H., Inoue K. (1999). *A Journal of Gesellschaft Deutscher chemiker Chemie International Edition* 38: 1601-1603.
- Lewis R., Hawley. (2001) *Condensed Chemical Dictionary* 14th edition. New York, Wiley, 1125.
- MAK-Werten. (1983) *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründung*. VerlagChemie, Weinheim,5.
- Mesplede J., Queyre J. (1990) *Précis de Chimie en Solution aqueuse*. ÉditionBréal, 98.
- Morozumi M., Hossain R., Yamakawa K., Hokama S., Oshiro Y., Uchida A., Sugaya K., Ogawa Y. (2006) *Gastrointestinal oxalic acid absorption in calcium-treated rats*. 34(3):168.
- Nakamoto k. (1997) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds*, part B, 5th ed, New York, Wiley, 400.
- Nefzaoui A., Hichem B. (2002) *Cacti, Biology and Uses*. University of California press, ParkS and Nobel, 280.
- Nenwa J., Gouet B., Signé M., Bélombé M., Mohammed M., Fokwa B. (2012) *2-Aminopyridinium trans-diaquabis[oxalate(2-)]chromate(III)*. *ActaCrystallographica*68 : 1325-1326.

- Ohio. (1986) Metals characterization 9th Edition. Metal park, American Society for materials, 1310.
- OMS IPS. (1988) Environment Health Criteria : Chromium World Organization, International Program on Chemical safety. Geneva, organic chemistry, 61.
- Rikken G, Raupach R (2000). Enantioselectivemagnetochemical photochemistry. Nature 405 : 932-935.
- Ruth J. (1986) Odor threshold and irritation levels of several chemical substances: A review. IndHygAssoc J 47: 142-151.
- Sherman R. (2001). Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. John Wiley & Sons
- Taylor D. (1978) The crystal structure of the hexakis (pyridine 1-oxide) complexes of copper (II), cobalt (II), and iron (II) perchlorates. Australian Journal of chemistry 31(4): 713-721.
- Verdaguer M. (1996) Molecular electronics emerges in molecular magnetism. Sciences 272: 698-699.
- Weiss G. (1986) Hazardous chemicals data book, 2nd ed. Park Ridge, Noyes data corp, 988.