

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

**Synthese et caracterisation d'un sel hybridee
organique- inorganique: le diphenylammonium
diacquabis (oxalato) chromate (III) trihydrate,
[H₂N(C₆H₅)₂] [Cr(C₂O₄)₂ (H₂O)_{0.3}H₂O**

Mémoire presente et soutenu en exigence des conditions requises pour
l'obtention du D.I.P.E.S II en Chimie

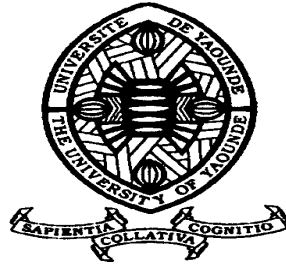
Par :

MAREDAMOUN NJAPNDOUNKE Binta
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 le mémoire intitulé :

«Synthèse et caractérisation d'un sel hybride organique–inorganique : le diphénylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate, $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » est le travail original et authentique de l'étudiante MAREDAMOUN NJAPNDOUNKE Binta, matricule 09T0116, effectué sous ma direction dans le laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé.

Fait à Yaoundé, le.....

Le DIRECTEUR

DÉDICACE

Je dédie très affectueusement ce travail à :

- Mon père NCHANKOU Moussa ;
- Ma mère NZINA N. Pasma ;
- Mes frères NJIKAM Aziz, NDAM Ahmed et MOHAMED Mounir ;
- Mes sœurs MACHOUOTOUM Rafiatou, MEFIRE Ramatou et ARETOUYAP Amamatou ;
- Mes neveux et nièces ABDEL Magid, ALAMINE Raihane, MANJIA Amida et AMINA Najma.

REMERCIÉMENTS

Mes sincères remerciements vont en l'endroit :

- ❖ du Professeur GOUET BEBGA qui, malgré ces multiples occupations, m'a proposé ce sujet, l'a suivi de bout en bout, et dont ces conseils et les critiques ont été d'un apport inestimable. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude ;
- ❖ des enseignants de l'École Normale Supérieure de Yaoundé, plus précisément à ceux du département de chimie pour leur dévouement pour notre formation ;
- ❖ des différents membres du jury pour le temps accordé à la lecture de ce travail ;
- ❖ de Monsieur SIGNÉ Martin, pour ses multiples remarques, sa disponibilité, sa rigueur ainsi que son dévouement au travail ;
- ❖ des chefs des unités de recherches de Chimie Minérale et Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour les caractérisations expérimentales du matériau ;
- ❖ de tous mes camarades de promotion pour l'entraide, l'harmonie et l'ambiance qui a toujours régné entre nous ;
- ❖ de mes camarades de laboratoire en particulier NJANKO Georges, HAMADOU B. Beidi, EMCHEU M. Legrand, NGOUENAM Fernand, Dawa Nadine, pour la franche collaboration que nous avons eu au cours des manipulations ;
- ❖ de ma tante NZIÉ Ousséna pour son soutien moral et la convivialité qui a toujours régné entre nous ;
- ❖ de tous ceux qui, par leur amitié, leurs conseils, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	ii
REMERCIÉMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
RÉSUMÉ.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	ix
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX	xi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
1.1 LA CHIMIE DU CHROME.....	3
1.1.1 Caractéristiques du chrome.....	3
1.1.2 État d'oxydation et géométrie des complexes du chrome	3
1.2 LIGAND OXALATO, $C_2O_4^{2-}$	4
1.3 LA DIPHÉNYLAMINE ET L'ION DIPHÉNYLAMMONIUM	6
1.3.1 Description et propriété physico-chimique de la diphenylamine	6
1.3.2 Synthèse de la diphenylamine.....	6
1.3.3 Utilité de la diphenylamine et de l'ion diphenylammonium	7
1.4- QUELQUES SELS HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES DE LA FAMILLE DES DIAQUABIS(OXALATO) METALATES(III), $A_m[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$	8
1.4.1- Le 3-Aminopyridinium <i>trans</i> -diaquabis(oxalato)chromate(III) $(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	8
1.4.2 - Le 2-Amino-5-chloropyridinium <i>cis</i> -diaquabis(oxalato)chromate(III) sesquihydrate, $(C_5H_6ClN_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 1,5H_2O$	10

1.4.3- Le 4-Aminopyridinium <i>trans</i> -diaquabis(oxalato)chromate(III) monohydrate, (C ₆ H ₇ N ₂)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	11
1.4.4- Le potassium <i>trans</i> -diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée, K[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·2OC(NH ₂) ₂	12
1.4.5- Le pyridinium <i>trans</i> -diaquabis(oxalato)chromate(III) monourée, (C ₄ H ₆ N)[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·OC(NH ₂)	13
1.4.6- Le 2-Aminopyridinium <i>trans</i> -diaquabis(oxalato)chromate(III), (C ₅ H ₇ N ₂)[Cr(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂].....	15
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	16
2-1 RÉACTIFS ET SOLVANTS UTILISÉS	16
2-2 MATÉRIELS UTILISÉS	16
2-3 SYNTHÈSE DU MATÉRIAU CIBLE	17
2-3-1 Équation de synthèse	17
2-3-2 Mode opératoire	17
2-4 TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION	17
2-4-1 Analyse qualitative.....	18
2-4-2 Spectroscopies.....	18
2-4-3 Analyse quantitative.....	19
CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	20
3-1 DESCRIPTION DU MATÉRIAU CIBLE « Diphécrox ».....	20
3-2 RÉSULTATS DES ÉTUDES D'ANALYSES QUALITATIVES DU MATÉRIAU CIBLE : LE TEST AU PERSULFATE DE SODIUM	21
3-3 RÉSULTATS DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES	21
3-3-1 Étude spectroscopique ultraviolette-visible de « Diphécrox ».....	21
3-3-2 Étude spectroscopique infrarouge de « Diphécrox »	22
3-4 RÉSULTATS DES ÉTUDES D'ANALYSES QUANTITATIVE DU MATÉRIAU CIBLE.....	24
3-4-1 Teneur en eau de cristallisation dans le matériau « Diphécrox ».....	24

3-4-2 Étude du caractère ionique du matériau « Diphécrox »	25
3-4-3 Conclusion.....	26
INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE	28
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	28
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	28

RÉSUMÉ

Dans ce travail, un nouveau sel hybride organique-inorganique à anion complexe hétéroleptique a été synthétisé et caractérisé : le Diphénylammonium diaquabis(oxalato) chromate(III) trihydrate, $[(C_6H_5)_2NH_2][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ que nous désignons sous le nom de code «Diphécrox ». Ce matériau a été obtenu par réaction directe en milieu éthanol/eau à une température d'environ 70 °C entre la diphénylamine $HN(C_6H_5)_2$, l'acide oxalique $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ et le chrome(III) trichlorure hexahydrate $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

Les monocristaux rouge-violet peu solubles dans l'eau à la température ambiante ont été obtenus avec un rendement de 89 % par évaporation lente du solvant sous la hotte à la température ambiante pendant environ un mois.

Soumis à diverses techniques de caractérisation expérimentales, le matériau « Diphécrox » à travers les études spectroscopiques infrarouge ont présentés des vibrations des liaisons C=O, C=C, C-N, C-C et C-O caractéristiques de l'existence des ligands oxalato et aqua et du diphénylammonium. De plus la présence des signaux à 480 et 538 cm^{-1} font preuves d'une effectivité de la réaction de complexation.

L'analyse spectroscopique ultra-violette du matériau cible a présenté dans le domaine du visible deux bandes d'absorption à 420 et 560 nm qui respectent bien évidemment la coloration présentée par l'aspect des monocristaux de ce composé.

Les études conductimétriques ont montré que le matériau cible nouveau « Diphécrox » synthétisé disposerait des propriétés de conduction ionique car en milieu aqueux, il est ionique et possède un total de deux ions : 1 cation organique $[H_2N(C_6H_5)_2]^+$ et 1 anion complexe $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$.

Les études de la teneur en eau de cristallisation dans le matériau « Diphécrox » ont montré que ce dernier en dispose de trois (03) molécules d'eau de cristallisation. Soit la formule $[H_2N(C_6H_5)_2][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$: Diphénylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate attribuée au matériau cible où l'anion complexe peut rester dans la configuration *cis*- ou *trans*- selon l'état de stabilité du composé. Cette formule est donnée suivant les différentes caractérisations réalisées sous réserve de la diffraction des rayons-X sur monocristal.

Mots clés : *oxalato metalate, ion diphénylammonium, sel hybride organique-inorganique, spectroscopies, conductance molaire.*

ABSTRACT

In this work, a new hybrid organic-inorganic salt with a complex heteroleptic anion was synthesized and characterized: Diphenylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate, $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ coded name «Diphéncrox ». This material was obtained by direct reaction in the ethanol/water medium at a temperature of about 70°C between diphenylamine $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and chromium(III) trichloride hexahydrate $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

The purple red single crystals slightly soluble in water at room temperature were obtained with a yield of 89 % by slow evaporation of the solvent under a hood at room temperature for about one month.

Subjected to various experimental characterization techniques, infrared spectroscopic studies of the material «Diphéncrox » featured vibrations of C=O, C=N, C=C, C-O characteristic of the existence of the oxalato and aqua ligand and the diphenylammonium. The presence of signals at 480 and 438 cm^{-1} are evidence of the effectiveness of the complexation reaction.

The ultra violet spectroscopic analysis of the targeted material presented two absorption bands in the visible region at 420 and 560 nm which obviously explain the coloured appearance of the single crystals of this compound.

Conductimetric studies have shown that the new targeted synthesized material, «Diphéncrox » has ionic conduction properties in an aqueous medium because it has a total of two ions: an organic cation $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ and a complex anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

The studies of the water of crystallization content in the «Diphéncrox » material showed that the latter has three (03). With formula $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Diphenylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate of the targeted material wherein the complex anion can stay in the *cis*- or *trans*- configuration according to the stability condition. This formula is given following to the different characterizations made pending X-ray diffraction on single crystal.

Keywords: *oxalato metalate, Diphenylammonium ion, hybrids organics-inorganique salt, spectroscopies, molar conductance.*

LISTE DES ABRÉVIATIONS

$[M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$:	Anion diaquabis(oxalato)metalate(III)
(Aq)	:	Aqueux
Diphécrox	:	$[H_2N(C_6H_5)_2][Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$
DPA	:	Diphénylamine
IR	:	Infrarouge
ORTEP	:	Oak Ridge Thermal Elipsoid Plot Program
UV-Vis	:	Ultraviolet-visible
(éq)	:	Équation
(R)	:	Relation

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme d'éclatement des orbitales d du Cr^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique.....	4
Figure 2 : Structure schématique développée du dianion oxalate	5
Figure 3 : Différents modes de coordination du ligand oxalato les plus rencontrés.	5
Figure 4 : Structure schématique de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	8
Figure 5 : Image ORTEP du $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	9
Figure 6 : Structure schématique de $(\text{C}_2\text{H}_6\text{ClN}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	10
Figure 7 : Image ORTEP du $(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClN}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	10
Figure 8 : Structure schématique de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	11
Figure 9: Image ORTEP du $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	11
Figure 10 : Structure schématique de $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	12
Figure 11 : Image ORTEP du $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	13
Figure 12 : Structure schématique de $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$	14
Figure 13 : Image ORTEP du $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$	14
Figure 14 : Structure schématique de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	15
Figure 15 : Image ORTEP de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	15
Figure 16 : Photographie en couleur du matériau cible « Diphéncrox ».....	20
Figure 17 : Spectre UV-Vis du « Diphéncrox ».....	21
Figure 18 : Spectre infrarouge du « Diphéncrox ».....	22
Figure 19 : Structures schématiques proposées au complexe « Diphéncrox » <i>trans</i> - (A) et <i>cis</i> - (B).....	27

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés physico-chimique du chrome	3
Tableau 2 : Propriétés physico-chimique de la diphénylamine.....	6
Tableau 3 : Réactifs et solvants utilisés	16
Tableau 4 : Détermination de la teneur en eau de cristallisation n dans le composé	25
Tableau 5 : Résultats de la mesure conductimétrique de « Diphécrox »	26
Tableau 6 : Valeur théorique de la conductance molaire	26

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le domaine des nanosciences et des nanotechnologies s'est vivement répandu comme un champ de recherche fascinant et multidisciplinaire (Sir II 2005). Ainsi, les chercheurs de tout bord et particulièrement les chimistes se sont lancés à la conception et à la fabrication de nouveau matériau solide pouvant cumuler en leur sein une multitude de propriétés physico-chimiques exploitables dans les technologies émergentes (Tamaki *et al* 1992, Lacroix *et al* 2001). Ces matériaux offrent des potentialités nouvelles dans ce sens où l'on pourrait combiner au sein d'un seul et même système matériel un certain nombre de propriétés physiques, chimiques, et biologiques nouvelles ou extrêmement améliorées (kurmoo *et al* 1995, Ronchon *et al* 1996).

Dans ce contexte, les matériaux hybrides organiques-inorganiques appelés à jouer un rôle essentiel aussi bien dans les études scientifiques fondamentales que dans les applications technologiques de pointe, occupent une place de première ligne dans cette conquête (Verdaguer 1996, Decurtins *et al* 1998). Ceci du fait des propriétés polyvalentes que présentent ces matériaux. Dès lors nous avons : la conductivité électrique, l'activité optique, le magnétisme, l'électronique (Gouet, Ndassa *et al* 2013, Signé *et al* 2015), pour ne citer que cela.

À l'Université de Yaoundé I, l'une des voies de recherche dans le Laboratoire de Chimie Inorganique, option coordination de l'École Normale Supérieure, est la synthèse, caractérisation et étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux matériaux sels hybrides organiques-inorganiques de formule générale $A_m[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nB$ où A est un cation monovalent, $m = 1$ ou 2 , M = métal(II) ou métal(III), $n \geq 0$ et B = H_2O ou $OC(NH_2)_2$. (Nenwa, Gouet *et al* 2012 ; Gouet, Signé *et al* 2013).

Dans la littérature, beaucoup de travaux ont été concentrés sur les divers modes de coordination du ligand oxalato qui offre un grand nombre de complexes homo et hétéropolynucleaires avec diverses dimensionnalités et architectures complexes (Marinescu *et al* 2011, Martak *et al* 2009, Hernandez *et al* 2001). Cette polyvalence exceptionnelle du ligand oxalato offre des possibilités d'amélioration des propriétés des matériaux et donc les rendent très utiles pour des applications potentielles dans les technologies nouvelles (Chem *et al* 2005, Marinescu *et al* 2011).

Au regard des nombreuses propriétés physico-chimiques générées par les complexes hybrides à base de ligand oxalato, il est nécessaire aux chimistes de concevoir et de synthétiser de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques, d'étudier leurs propriétés afin de savoir dans quel secteur ils pourront être exploités.

Les matériaux dits hybrides organiques-inorganiques ont été jusqu'ici synthétisés à base des cations dérivés pyridimiques associés à un anion complexe quelconque ou hétéroleptique. Nous envisageons dans ce travail de synthétiser un nouveau sel complexe homologue à ceux retrouvés dans la littérature et à base d'anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ en utilisant cette fois une amine secondaire où les hydrogènes sont substitués par les fonctions aryles.

C'est dans le cadre de mon initiation à la recherche devant conduire à l'obtention du Diplôme de Professeur d'Enseignement Secondaire de Deuxième grade (D.I.P.E.S.II), que nous nous proposons de synthétiser et caractériser un nouveau sel hybride organique-inorganique : le diphénylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate que nous désignons sous le nom de code « Diphécrox ».

Le présent travail vise plusieurs objectifs spécifiques à savoir :

- Pouvoir identifier les produits chimiques et leur mode de conservation ;
- Utiliser le matériel de laboratoires de Chimie ;
- Synthétiser le matériau cible ;
- Cultiver les mono cristaux ;
- Entreprendre les analyses conductimétriques et spectroscopiques;
- Analyser les spectres IR et UV-Vis du matériau obtenu.

Ce travail s'articulera autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une brève revue de la littérature sur le chrome, le ligand oxalato, la Diphénylamine et les complexes à anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$;
- Le deuxième chapitre décrit la synthèse effectuée et les techniques de caractérisation expérimentales ;
- Le troisième chapitre présente et discute les différents résultats obtenus.

En conclusion nous rappelons l'objectif du travail, les résultats obtenus et les perspectives liées à la suite de ce travail.

**CHAPITRE I : REVUE DE LA
LITTÉRATURE**

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre est consacré à la chimie du chrome, le ligand oxalato, la diphénylamine. Les sels complexes hybrides organiques-inorganiques seront présentés en général et ceux à base d'anion diaquabis(oxalato)chromate(III) en particulier.

1.1 LA CHIMIE DU CHROME

1.1.1 Caractéristiques du chrome

De symbole Cr et de numéro atomique 24, le chrome a été découvert en 1797 par le français LOUIS NICOLAS VAUQUELIN (cordero *et al.* 2008). Il appartient aux éléments métalliques de transition d, il est dur, brillant et inoxydable. Les composés de chrome sont diversement colorés d'où leur nom étymologique de chroma signifiant couleur.

Le chrome entre dans la composition d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliage car il améliore la dureté et leur résistance à la corrosion. Le chrome est un pigment vert utilisé en peinture (Carmen *et al.* 1998), alors que les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures.

Les composés trivalent du chrome à l'exception des acétates, des chlorures et des sels de nitrates sont généralement insolubles dans l'eau, par contre certains composés hexavalents ont une solubilité dans l'eau assez importante, c'est le cas par exemple du disodium chromate.

Les paramètres physico-chimiques du chrome sont résumés dans le **tableau 1** :

Tableau 1 : Propriétés physico-chimique du chrome

Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Etat physique
1910	2585	1,15	solide

1.1.2 État d'oxydation et géométrie des complexes du chrome

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation : +II, +III, +IV, +V et +VI, mais les degrés d'oxydation +III et +VI, caractérisés respectivement par les configurations $3d^34s^0$

et $3d^04s^0$ sont les plus stables de cet élément. Le chrome est un réducteur, l'état chromeux (Cr^{II}) est instable et passe directement à l'état chromique (Cr^{III}).

L'instabilité des composés chromeux limite leur utilisation tandis que les composés chromiques sont très stables et, entrent dans de nombreuses applications en industrie. Les composés de chrome d'état d'oxydation +VI comme le pyridinium chlorochromate, le potassium dichromate sont des oxydants les plus puissants.

Dans son degré d'oxydation +III, le chrome est le plus répandu et forme des complexes octaédriques (Morrison & Boyd 1973). C'est l'exemple du complexe $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bailar & Jones 1939), on peut également 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 & Wilkinson 1972). La **figure 1** représente le diagramme d'éclatement des orbitales d du chrome(III) dans un environnement octaédrique.

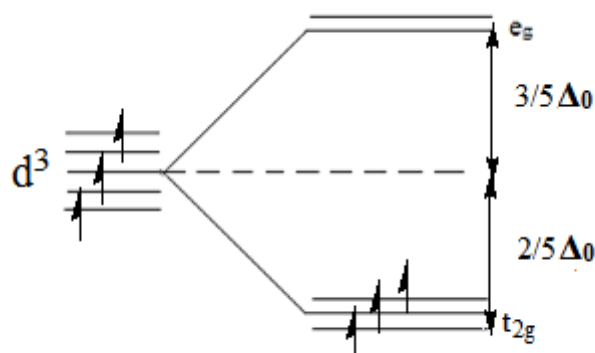


Figure 1: Diagramme d'éclatement des orbitales d du Cr^{3+} dans un champ ligandaire octaédrique

1.2 LIGAND OXALATO, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Le ligand oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, est un dianion qui provient de l'ionisation de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ encore appelé acide éthanedioïque. Ce diacide carboxylique est l'un des acides organiques les plus forts avec ces deux valeurs de $\text{pka}_1 = 1,27$ et $\text{pka}_2 = 4,27$ (Mesplede *et al.* 1991).

Il est l'un des ligands les plus utilisés dans les recherches contemporaines pour la synthèse des précurseurs des aimants moléculaires. Son intérêt est lié à son aptitude à servir de donneur de doublet dans la synthèse des complexes, et aussi à sa grande capacité à servir de pont et de médiateur d'interaction magnétiques forte entre les centres métalliques

paramagnétiques, quand même ceux-ci seraient séparés par des distances allant jusqu'à 5,5 Å (Carmen *et al.* 1998). La **figure 2** représente la structure schématique développée de ce ligand.

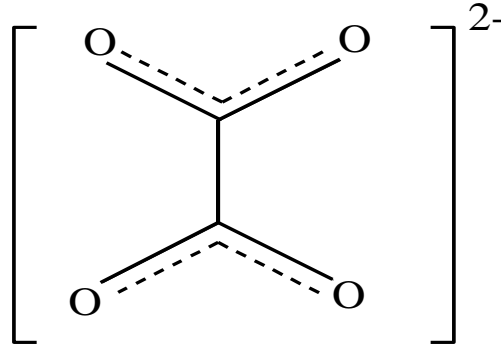
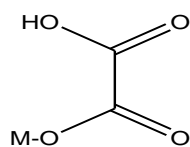
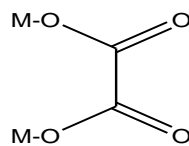


Figure 2 : Structure schématique développée du dianion oxalate

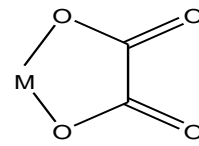
Le ligand oxalato possède quatre sites de fixation possibles de coordination représentés par ces quatre atomes d'oxygène comme résumé à la **figure 3**. Il a été montré que la réaction de ce ligand avec les métaux de transition peut conduire à une diversité des matériaux dans des réseaux mono, bi et tridimensionnelles (Earnshaw 1968). En présence des cations métalliques, cet anion forme des chélates, des composés polynucléaires à pont d'oxalate ou des polymères de coordination (Pointillar *et al.* 2004, Kaim & Chwederski *et al.* 1980) selon les conditions thermodynamiques qui régissent la réaction.



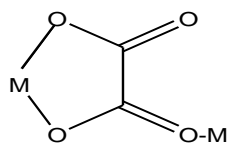
A) Monodenté



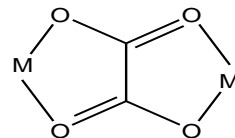
B) Doublement monodenté



C) Bidenté



D) Mono et bidenté



E) Bis (bidenté)

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

1.3 LA DIPHÉNYLAMINE ET L'ION DIPHÉNYLAMMONIUM

1.3.1 Description et propriété physico-chimique de la diphenylamine

La diphenylamine en abrégé DPA est un composé organique de formule $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Dérivé de l'aniline, c'est une amine secondaire où l'azote est lié à deux groupements phényles. Solide cristallin rose, la diphenylamine est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que : l'acétonitrile, le méthanol, l'octanol, l'hexane (Schetter *et al.* 1993) mais reste peu soluble dans l'eau à la température ambiante. La réactivité de la DPA est concentrée sur l'atome d'azote et son doublet. Elle est très utilisée en chimie comme réactifs de synthèse pour de nombreux produits. Les propriétés physico-chimiques de la DPA sont résumées dans le **tableau 2**.

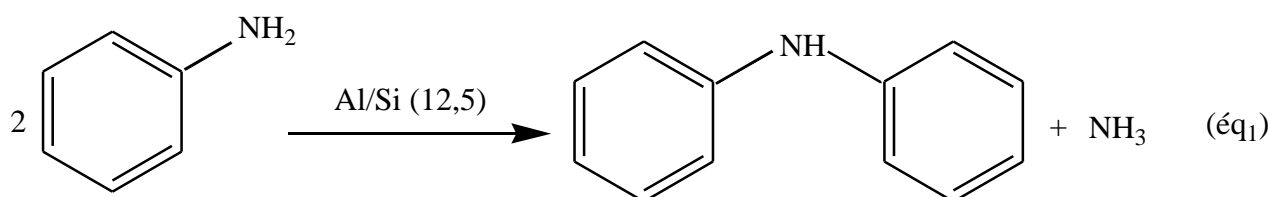
Tableau 2: Propriétés physico-chimique de la diphenylamine

Aspect physique	Apparence	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité (kg/m ³)
Solide	Cristaux roses	50-53	302	610

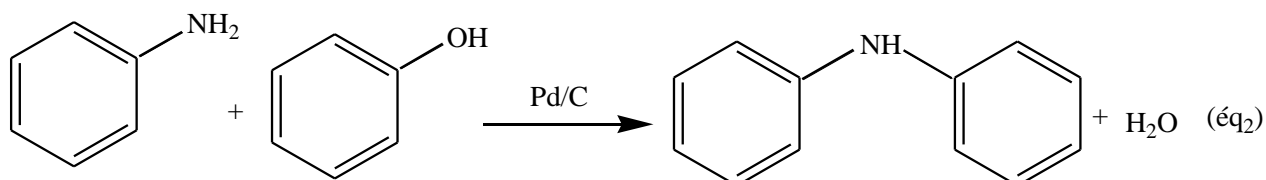
1.3.2 Synthèse de la diphenylamine

La diphenylamine est un intermédiaire utilisé dans plusieurs domaines. Il est produit par condensation de deux molécules d'aniline en présence d'un catalyseur acide tel que la zéolite, avec libération d'une molécule d'ammoniac comme coproduit de la réaction.

La réaction se fait dans un rapport atomique Al/Si = 12,5 pour une réactivité de 34 % d'aniline à une sélectivité de 98 % de diphenylamine (Milan *et al.* 2003). Cette réaction se résume par l'équation (éq₁)



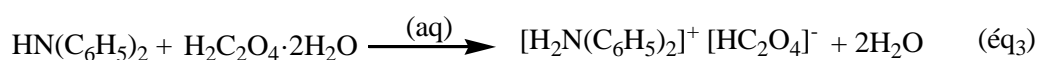
La diphénylamine peut aussi être synthétisée par une condensation suivie d'une déshydratation entre une molécule de phénol et une molécule d'aniline en présence du palladium activé. L'équation traduisant cette réaction est résumé par le schéma réactionnel (éq₂).



1.3.3 Utilité de la diphénylamine et de l'ion diphénylammonium

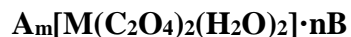
La DPA est une amine aromatique utilisée pour la fabrication des colorants, comme stabilisant dans les propergols et pour des explosifs contenant de la nitro-cellulose ou du celluloid (Drzyzga 2003). Ce composé est principalement utilisé pour ces propriétés antioxydants. En chimie analytique, on l'utilise pour la détection des nitrates, des chlorates, et d'autres substances oxydantes avec lesquelles elle donne une coloration bleue en présence d'acide sulfurique (Scoott *et al.* 2008). Elle est également utilisée pour l'entreposage des pommes et de poires ou on fait appel à ses propriétés fongicides.

En outre la DPA joue un rôle irréfutable en chimie de coordination, car il est utilisé comme réactif de synthèse. Ainsi, avec sa forte réactivité liée à l'azote suite à son doublet, elle se comporte comme une base faible avec une valeur de $K_b = 10^{-14}$. La DPA en présence de l'acide oxalique conduit à un sel d'ammonium quaternaire suivant l'équation (éq₃).



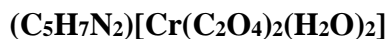
L'atome d'azote de la molécule de diphénylamine a donc été protoné pour former un cation aromatique appelé ion diphénylammonium de formule brute $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ où la charge positive est compensée par l'ion hydrogénooxalate. Comme le pyridinium et ses dérivés dans la synthèse de nombreux complexe de coordination salins (Nenwa, Gouet *et al.* 2012, Gouet, Signé *et al.* 2013), l'ion diphénylammonium jouera le rôle d'entité cationique compensateur de la charge négative pour la formation du sel complexe hybride cible.

1.4- QUELQUES SELS HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES DE LA FAMILLE DES DIAQUABIS(OXALATO) METALATES(III),



Dans cette formule A est un cation monovalent, $m = 1$ ou 2 , M = métal (II) ou métal(III), $n \geq 0$ et B = H_2O ou $OC(NH_2)_2$.

1.4.1- Le 3-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III)



Les **figures 4** et **5** représentent respectivement la structure schématique et l'image ORTEP de ce matériau (Ichraf *et al.* 2012).

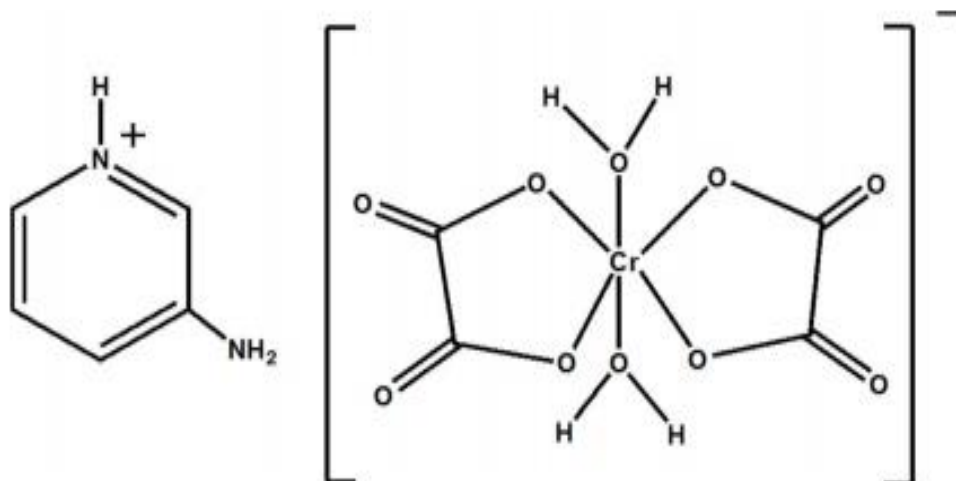


Figure 4 : Structure schématique de $(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

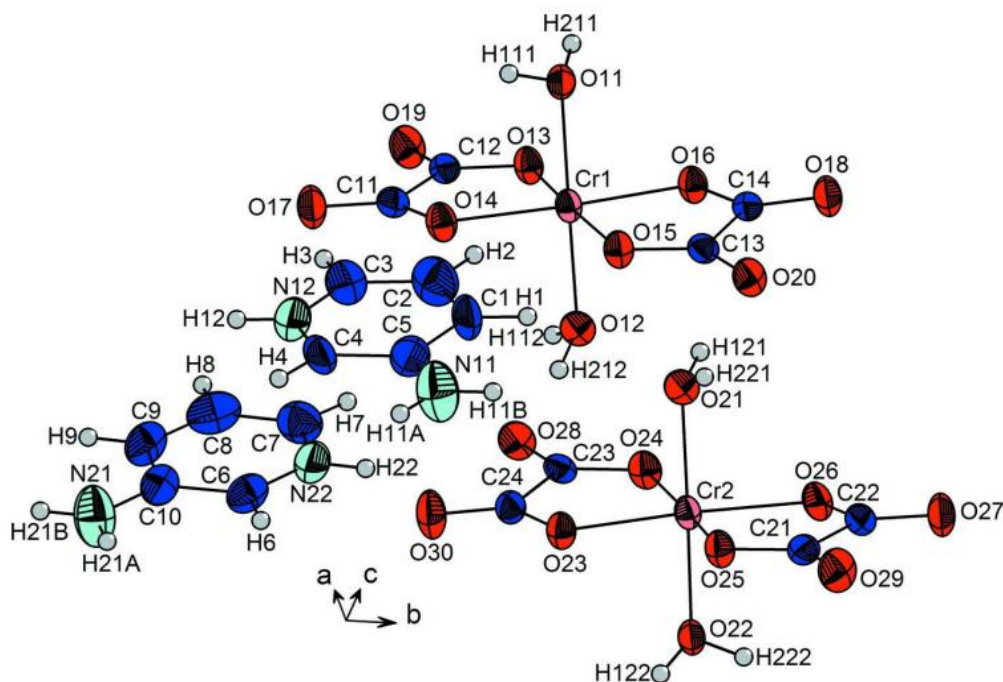


Figure 5 : Image ORTEP du $(C_5H_7N_2)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

Dans ce complexe, le chrome(III) est logé dans un environnement octaédrique occupé par quatre atomes d'oxygènes du ligand oxalato dans le plan équatorial et deux atomes d'oxygènes du ligand aqua en position *trans*-axiale. Le 3-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) est constitué d'une entité organique cationique, l'ion 3-aminopyridinium, et d'une entité inorganique complexe, l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III).

1.4.2 - Le 2-Amino-5-chloropyridinium *cis*-diaquabis(oxalato)chromate(III) sesquihydrate, (C₅H₆ClN₂)[Cr(C₂O₂)₂(H₂O)₂].1,5H₂O

Aux **figures 6 et 7** sont représentées la structure schématique et l'image ORTEP de ce complexe (Ichraf *et al.* 2012).

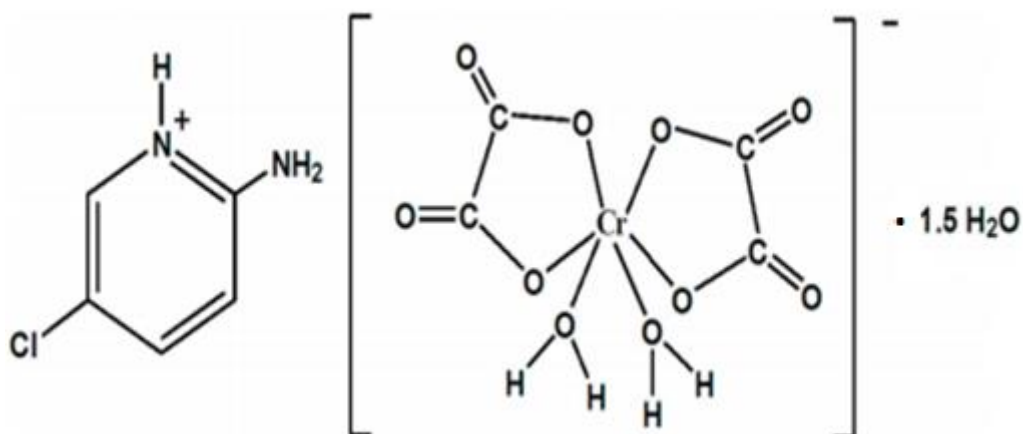


Figure 6 : Structure schématique de (C₂H₆ClN₂)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂].1,5H₂O

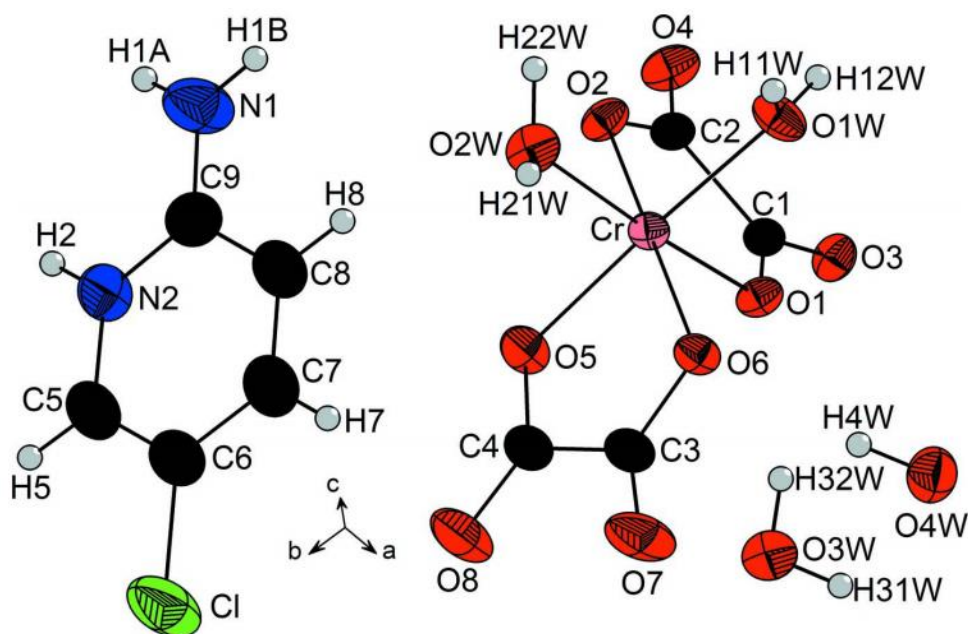


Figure 7 : Image ORTEP du (C₅H₆ClN₂)[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂].1,5H₂O

Dans ce système salin, le Cr^{III} est dans un environnement octaédrique fixé par deux atomes d'oxygènes des deux ligands aqua en position *cis*- et par quatre atomes d'oxygènes du

ligand oxalato dans le plan équatorial. Le 2-Amino-5-chloropyridinium *cis*-diaquabis(oxalato)chromate(III) sesquihydrate est composé : d'un cation organique l'ion 2-amino-5-chloropyridinium, d'un anion inorganique l'ion *cis*-diaquabis(oxalato)chromate(III) et d'une demi molécule d'eau de cristallisation.

1.4.3- Le 4-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) monohydrate,



Les figures 8 et 9 représentent respectivement la structure schématique et l'image ORTEP de ce matériau. (Ichraf *et al* 2011).

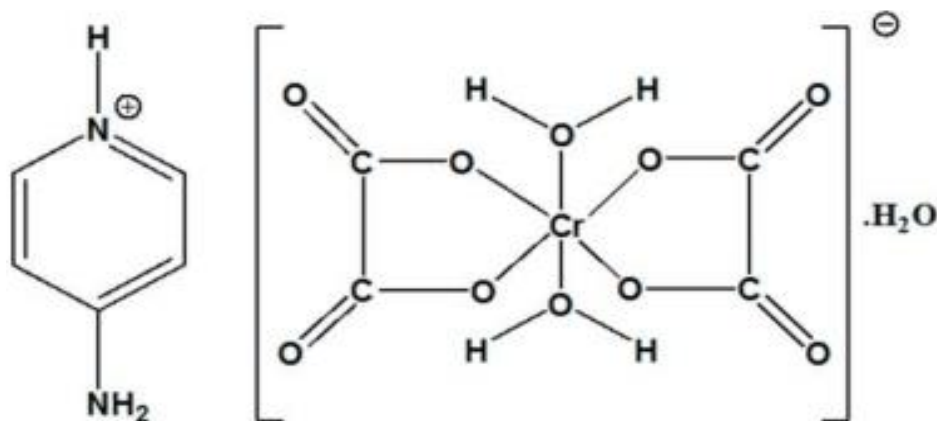


Figure 8 : Structure schématique de $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

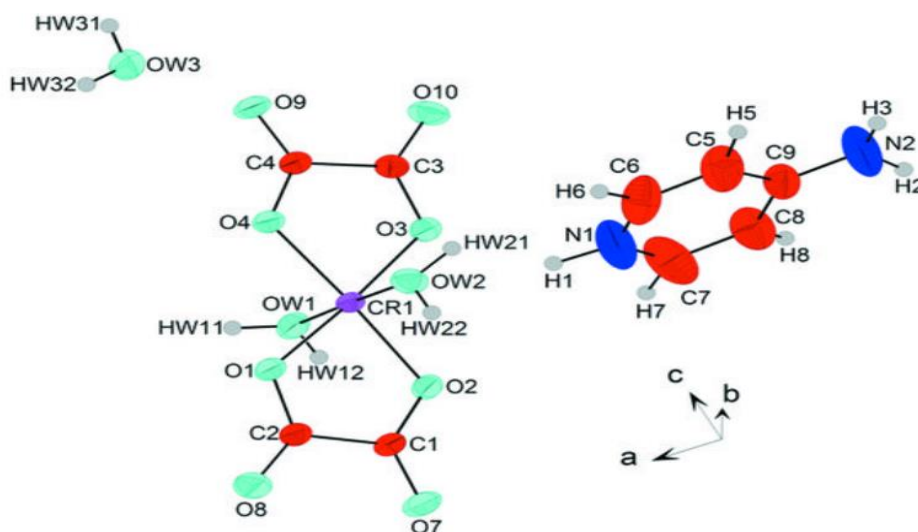
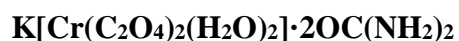


Figure 9: Image ORTEP du $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Dans ce matériau, le Cr^{III} est hexacoordonné par deux ligands oxalato chélatant en cycle de cinq dans le plan équatorial et deux atomes d'oxygène du ligand aqua en position axiale. Le 4-Aminopyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) monohydrate est constitué d'une entité organique cationique, l'ion 4-aminopyridinium, d'une entité inorganique complexe l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) et d'une molécule d'eau de cristallisation.

1.4.4- Le potassium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) diurée,



Les figures 10 et 11 représentent respectivement la structure schématique et l'image ORTEP du matériau $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ (Gouet, Ndassa *et al.* 2013).

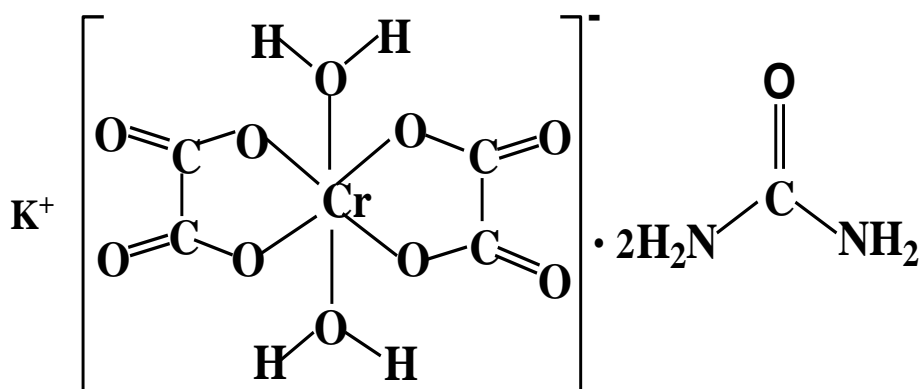


Figure 10 : Structure schématique de $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$

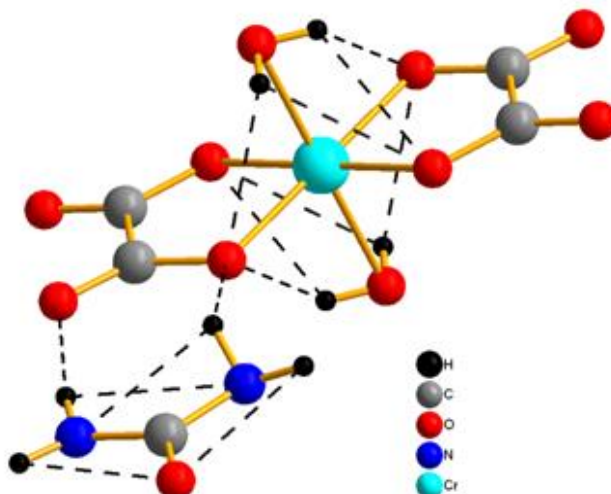


Figure 11: Image ORTEP du $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$

Dans la structure cristalline de ce sel hybride, l'ion métallique central est dans un environnement octaédrique fixé par quatre ligands dans le ratio 2:2. Ce matériau comporte un ion potassium, un anion *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) et deux molécules d'urée de cristallisation. La valeur des distances K-O dans le composé varie de 2,7037(17) à 2,948(2) Å. De plus, la structure est stabilisée par les liaisons hydrogènes intermoléculaires N—H···O et O—H···O.

1.4.5- Le Pyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) monourée, $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)$

Les **figures 12** et **13** représentent respectivement la structure schématique et l'image ORTEP du matériau (Gouet, Signé *et al.* 2013).

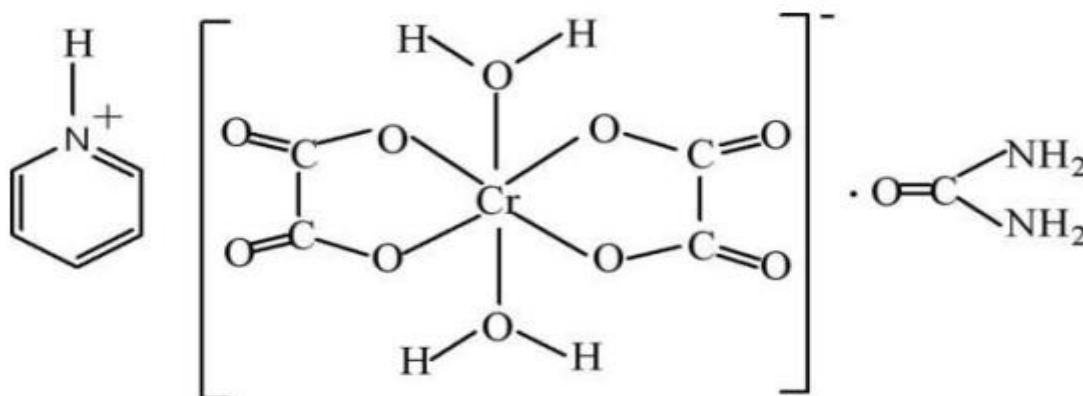


Figure 12: Structure schématique de $(C_4H_6N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot OC(NH_2)_2$

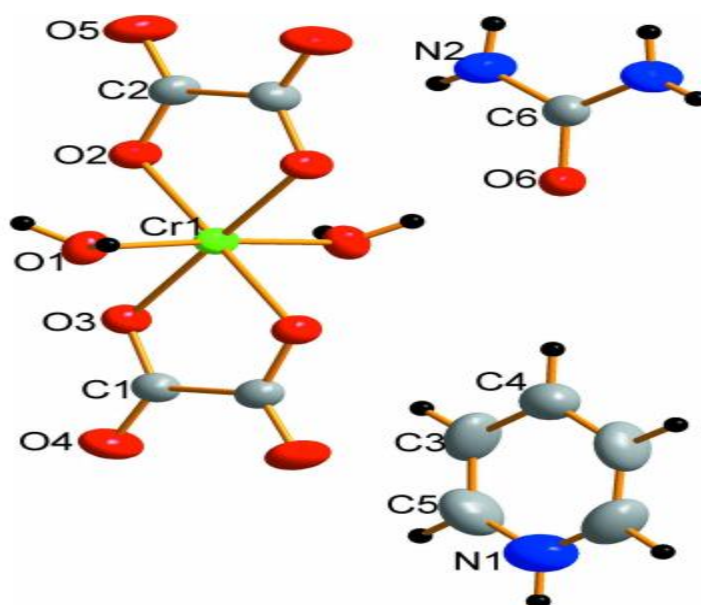


Figure 13 : Image ORTEP du $(C_4H_6N)[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot OC(NH_2)_2$

Cette unité asymétrique est formé d'un cation pyridinium $(C_5H_6N)^+$, d'un anion complexe $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ et d'une molécule d'urée de cristallisation. Dans ce complexe, le Chrome(III) est logé dans un environnement octaédrique défini par quatre atomes d'oxygènes du ligand oxalato dans le plan équatorial et deux atomes d'oxygènes du ligand aqua en coordination *trans*-. Les longueurs des liaisons Cr-O_{aqua} de valeur 2,0185Å sont plus longues que celle des liaisons Cr-O_{ox} qui sont situés entre 1,9300 Å et 1,9686 Å. Les ponts hydrogènes O—H...O et N—H...O présents dans ce matériau renforcent la stabilité de la structure.

**1.4.6- Le 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III),
(C₅H₇N₂)[Cr(H₂O)₂(C₂O₄)₂]**

Les **figures 14** et **15** sont représentées respectivement les structures schématiques et l'image ORTEP de ce matériau (Nenwa, Gouet *et al.* 2012).

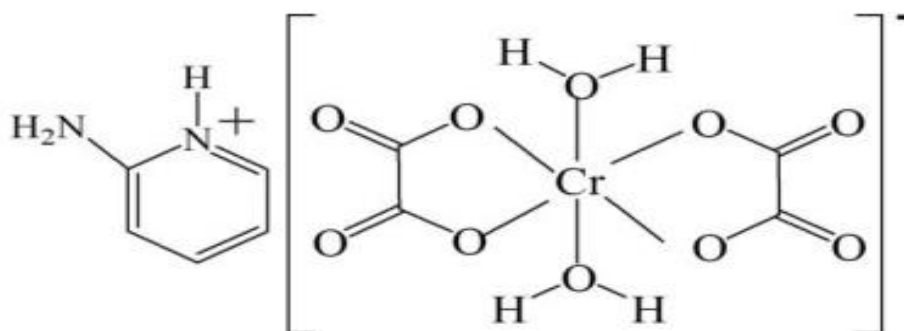


Figure 14 :Structure schématique de (C₅H₇N₂)[Cr (C₂O₄)₂(H₂O)₂]

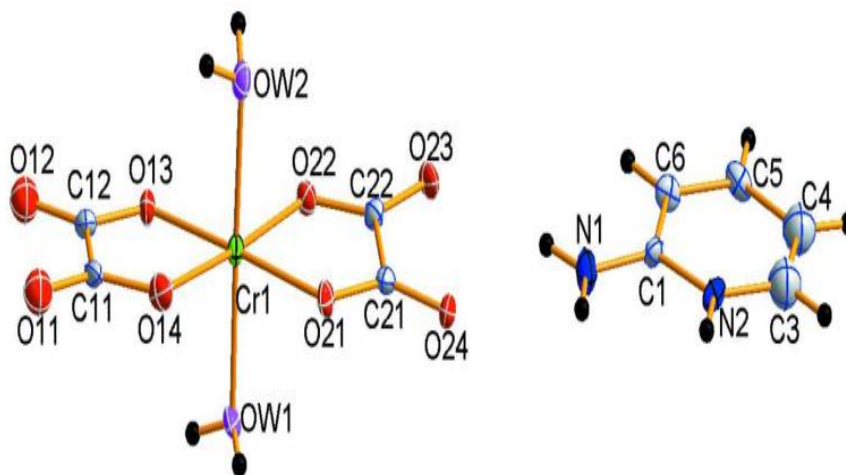


Figure 15: Image ORTEP de (C₅H₇N₂)[Cr (C₂O₄)₂(H₂O)₂]

Dans ce sel hybride, le Chrome(III) se trouve dans un environnement octaédrique défini par quatre atomes d'oxygènes du ligand oxalato dans un plan équatorial et par deux atomes d'oxygènes de la molécule d'eau ligandaire dans le plan axial. Le 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) est composé d'une entité organique cationique, l'ion 2-aminopyridinium, et d'une entité inorganique complexe l'anion *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III).

**CHAPITRE 2 : PARTIE
EXPÉRIMENTALE**

CHAPITRE 2: PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans cette partie sont présentés les réactifs, les solvants utilisés, le matériel, la méthode de synthèse ainsi que les différentes techniques expérimentales de caractérisation exploitées pour l'identification du matériau.

2-1 RÉACTIFS ET SOLVANTS UTILISÉS

Les réactifs et solvants utilisés dans ce travail sont d'ordre commercial et n'ont subi aucun traitement préalable. Le nom des réactifs, formules, pureté et origine sont clairement détaillés dans le **tableau 3**.

Tableau 3: Réactifs et solvants utilisés

Réactifs et solvant	Formule chimique	Pureté (%)	Firme
Chrome(III) trichlorure hexahydrate	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5	Riedel-de Haën
Acide oxalique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,5	Riedel-de Haën
Diphénylamine	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	99	Labo Kem Light
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95	
Eau distillée	H_2O		
Persulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	98	Prolabo
Soude	NaOH	99	Prolabo

2-2 MATÉRIEL UTILISÉ

Ce travail prend en compte le matériel suivant :

- Une balance de marque KERN PLS, de précision 0,001 g ;
- Des barreaux aimantés ;
- Des béchers : de 250, 50 et 40 mL ;
- Des entonnoirs en verre ;
- Des papiers filtres ;
- Une pissette de 500 mL ;
- L'éprouvette en verre graduée ;
- Une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique ;

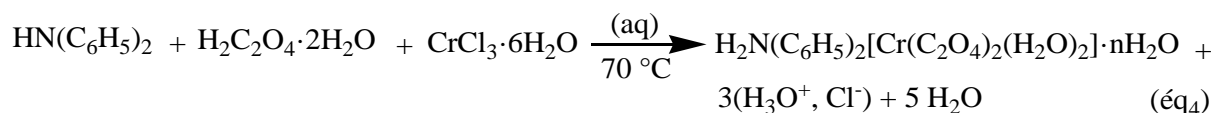
- Une spatule en acier.

2-3 SYNTHÈSE DU MATÉRIAU CIBLE

La synthèse du matériau a été effectuée en milieu éthanol/eau, à l'air libre et à une température d'environ 70 °C au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé.

2-3-1 Équation de synthèse

Il s'agit d'une réaction directe entre la diphenylamine, l'acide oxalique et le chrome(III) trichlorure hexahydrate en milieu aqueux à 70 °C environ. L'équation bilan de la synthèse du matériau se traduit par l'équation (éq₄).



2-3-2 Mode opératoire

Dans un bêcher de 250 mL contenant un volume égale de 40 mL de mélange éthanol/eau sont dissout sous agitation magnétique 1,700 g (20 mmol) du diphenylamine $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; la solution reste incolore. À cette dernière, on verse par petites portions 2,600 g (20 mmol) de cristaux blancs d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la solution passe de l'incolore au rose. À ce mélange rose obtenu, sont ajoutés 2,700 g (10 mmol) de chrome(III) trichlorure hexahydrate $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ le mélange réactionnel vire au vert.

Le mélange résultant est laissé à une température d'environ 70 °C, sous forte agitation magnétique pendant deux heures, puis filtrer à chaud. Le filtrat de couleur violette est laissé à l'évaporation lente sous la hotte à la température ambiante. Un mois plus tard, de larges cristaux sont récoltés puis séchés entre papier filtre et pesés. Une masse de 2,665 g de matériaux a été obtenue, soit un rendement de 89 % par rapport au chrome(III) trichlorure hexahydrate. Ce matériau est désigné sous le nom de « Diphécrox ».

2-4 TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

Le matériau « Diphécrox » a été caractérisé dans divers Laboratoire de l'Université de Yaoundé I, particulièrement au Département de Chimie Inorganique de la Faculté des

Sciences et Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé. Les différentes techniques expérimentales utilisées sont d'ordre qualitatif et quantitatif.

2-4-1 Analyse qualitative

Elle consiste à identifier les différents éléments présents dans le matériau. Ainsi le test au persulfate de sodium a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de l'université de Yaoundé.

Il a pour but de vérifier la présence des ions Cr^{3+} dans le matériau « Diphencrox ». À cet effet, dans un bêcher contenant une solution de « Diphécrox » porté à ébullition, en ajoutant quelques grains de pastilles de soude et une pincée de persulfate de sodium, on observerait un précipité jaune ocre de chromate marquant ainsi la présence des ions chrome(III) dans le matériau.

2-4-2 Spectroscopies

2-4-2-1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR de « Diphécrox » a été réalisée à l'unité de recherche de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un appareil de marque ALPHA – P (BRUKER). Le balayage en nombre d'onde va de 3800 à 400 cm^{-1} . Ce spectre permet d'identifier les types de liaisons présents dans un matériau. Dans ce travail, il permettra aussi de savoir s'il y'a eu coordination ou non du composé cible.

✓ Principe de l'IR :

Une petite quantité d'échantillon du composé est placée dans un spectrophotomètre. Cet appareil, muni d'une source de radiation infrarouge, émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences donnée. Le tracé du graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'ondes dans lesquels les radiations sont absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bande dans le spectre dit infrarouge.

2-4-2-2 Spectroscopie ultra-violet visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Vis de « Diphécrox » a été enregistrée à l'unité de recherche de Chimie Minérale de l'Université de Yaoundé I, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque HACHDR 3900. Le balayage de longueur d'onde couvre le domaine allant de 300 à 800 nm .

Cette méthode donne des renseignements sur le degré d'oxydation du métal à travers les absorptions présentées dans le visible.

✓ **Principe de l'UV-Vis**

Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} , en nanomètre (ou en nombre d'onde, en cm^{-1}) et par son intensité relié par le coefficient d'extension molaire. La position au maximum d'adsorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Ainsi, connaissant la position de la longueur d'onde maximale, il est aisé d'expliquer la couleur des complexes de coordination.

2-4-3 Analyse quantitative

2-4-3-1 Teneur en eau de cristallisation dans le matériau « Diphéncrox »

L'analyse thermique de l'échantillon a été réalisée au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé à l'aide d'une étuve de marque MEMMERT. Elle consiste à sécher une masse du matériau, contenu dans un creuset en porcelaine, dans l'étuve où la température est fixée à 120 °C pendant environ 48 heures. Les pesées effectuées avant et après séchage permettent de déterminer la perte de masse en eau de cristallisation dans l'échantillon à étudier.

2-4-3-2 Études du caractère ionique du matériau « Diphéncrox »

Cette méthode permet la mise en évidence du caractère ionique ou moléculaire d'un matériau. Dans la mesure où le composé est ionique, elle renseigne sur le nombre d'ion présent dans la formule unitaire du sel.

La mesure de la conductivité électrique du matériau a été réalisée au sein de l'unité de recherche de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un appareil de marque HANNA H.I9811-5 à partir d'un échantillon de 0,028 g de « Diphéncrox » dissout dans 50 mL d'eau.

CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

3-1 DESCRIPTION DU MATÉRIAU CIBLE « Diphéncrox »

La **figure 16** présente une photographie en couleur des cristaux de ce matériau.

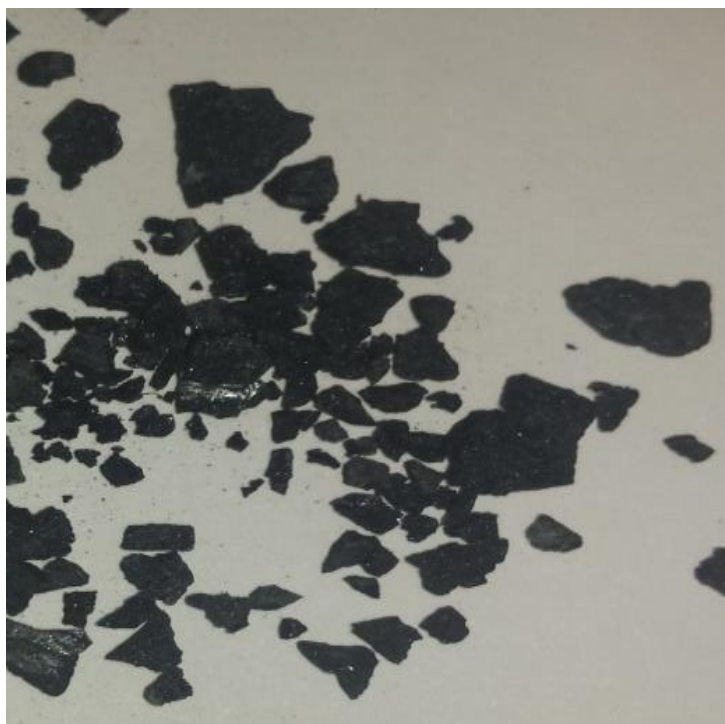
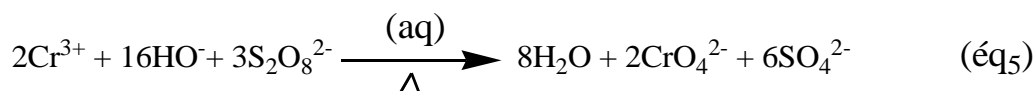


Figure 16: Photographie en couleur du matériau cible « Diphéncrox »

Le matériau cible synthétisé codé « Diphéncrox » se présente sous forme de larges cristaux de couleur rouge-violet. Cette coloration suggère que le matériau « Diphéncrox » absorbe dans le domaine du visible. Ce matériau est peu soluble dans l'eau à la température ambiante sauf sous forte agitation magnétique aux environs de 70 °C.

3-2 RÉSULTATS DES ÉTUDES D'ANALYSES QUALITATIVES DU MATÉRIAU CIBLE : LE TEST AU PERSULFATE DE SODIUM

Ce test s'est révélé positif. En effet, après ajout de quelques grains de pastilles de soude et d'une pincée de disodium persulfate dans une solution de « Diphéncrox », celle-ci qui était de couleur violette devient jaune ocre avec formation d'un précipité de chromate. Ce qui confirme bel et bien la présence des ions Cr^{3+} dans le matériau cible synthétisé. L'équation chimique qui traduit le phénomène qui a lieu est résumée par le schéma réactionnel (éq5).



3-3 RÉSULTATS DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

3-3-1 Étude spectroscopique ultraviolette-visible de « Diphéncrox »

Le spectre UV-Vis de l'échantillon « Diphéncrox en solution aqueuse est présenté à la figure 17.

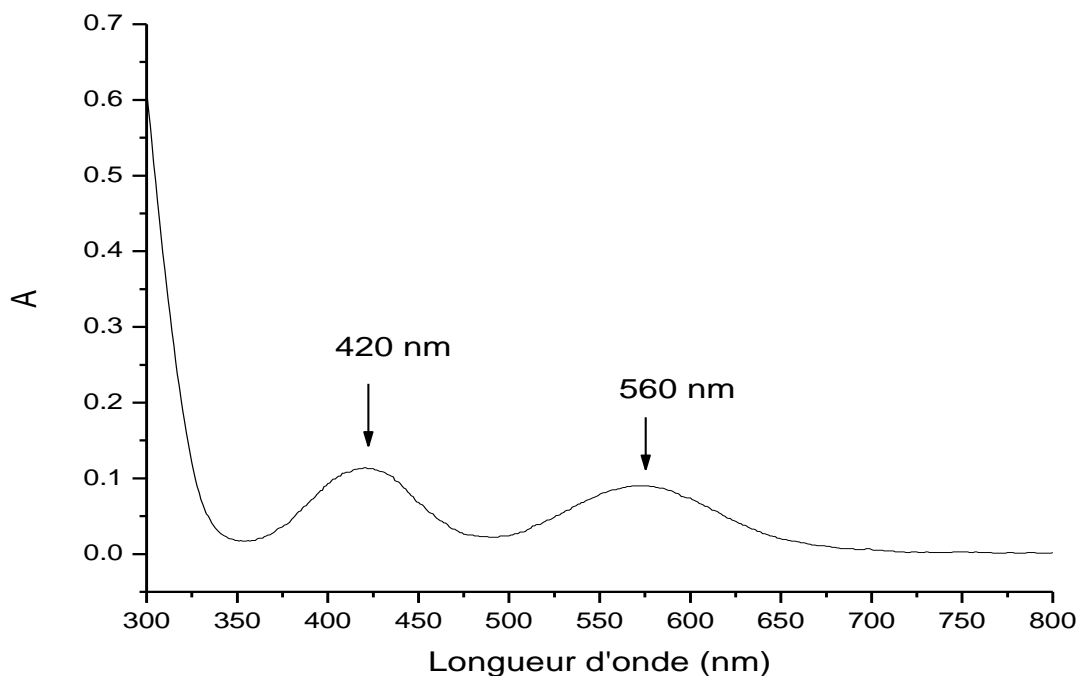


Figure 17 : Spectre UV-Vis du « Diphéncrox »

On distingue deux bandes d'absorption, l'une autour de 420 nm et l'autre à 560 nm environ. Ces absorptions sont attribuables aux transitions d-d de l'ion Cr^{3+} . En effet cet ion de configuration électronique $3d^34s^0$, possède trois (03) électrons célibataires dans la sous couche d, dont deux sont responsables des deux transitions permises d-d observées dans le visible. La bande observée à 560 nm est située à la limite du jaune et du vert ce qui a pour complémentaire du rouge-violet résultat en accord avec la coloration présentée par les monocristaux du matériau cible. Ce spectre confirme donc la présence de l'ion métallique Cr^{3+} dans « Diphéncrox » et reste en accord avec les couleurs des matériaux à anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ retrouvé dans la littérature (Gouet, Signé *et al.* 2013).

3-3-2 Étude spectroscopique infrarouge de « Diphéncrox »

Le spectre IR de la **figure 18** est celui du matériau « Diphéncrox ».

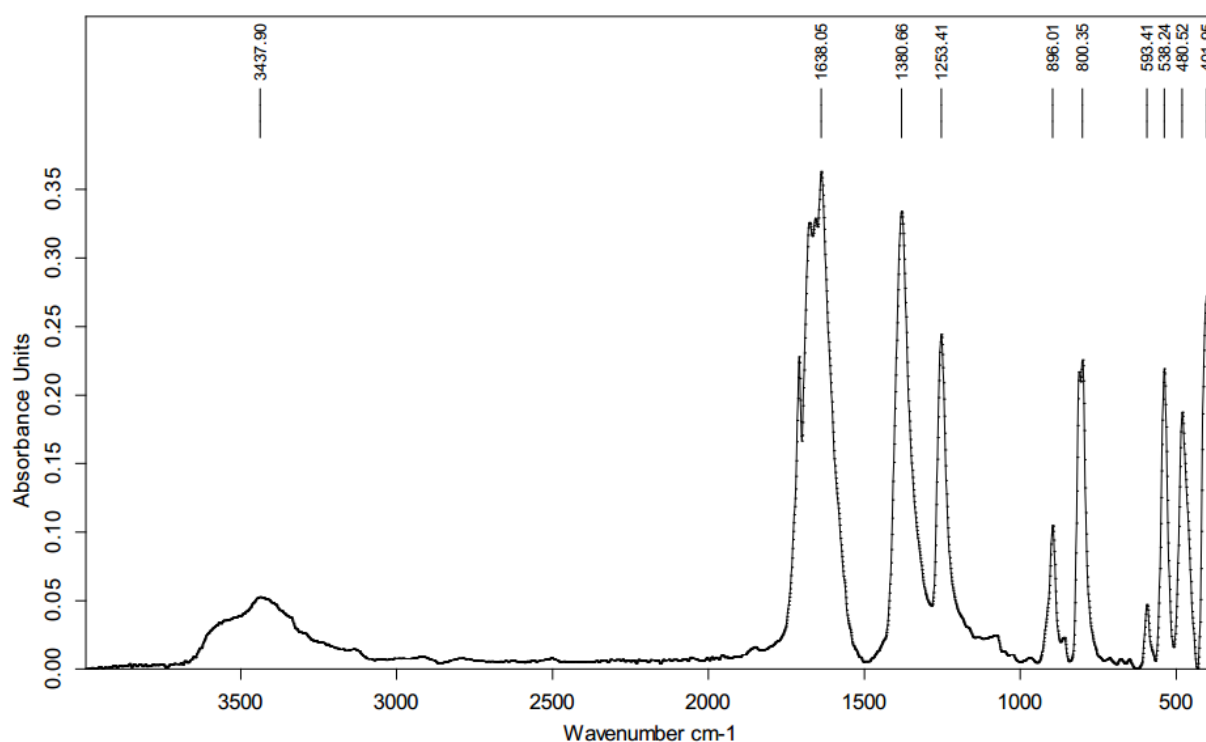


Figure 18 : Spectre infrarouge du « Diphéncrox »

Ce spectre présente plusieurs bandes de vibrations dont on note :

- ❖ Entre 3640 et 3500 cm^{-1} il apparait une large bande de vibration de valence $\nu_{\text{N-H}}$ des liaisons N-H contenu dans la fonction amine du cation diphénylammonium ;
- ❖ Entre 3500 et 3300 cm^{-1} une large bande qui correspond au mode de vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ du groupement hydroxyle des molécules d'eau (Chang *et al.* 2006) ;
- ❖ De 3300 à 3000 cm^{-1} , on observe une bande de vibration de valence des liaisons C-H des noyaux benzénique ;
- ❖ À 1638 cm^{-1} on note un signal qui correspond au mode de vibration $\nu_{\text{C=O}}$ des liaisons C=O des groupements carbonyles conjugués attribuables aux ligands oxalato (Taylor 1978, Nakamoto 1997) ;
- ❖ Le signal à 1380 cm^{-1} correspond au mode de vibration $\nu_{\text{C=C}}$ de la liaison C=C du noyau aromatique du cation diphénylammonium ;
- ❖ 1253 cm^{-1} serait attribuable à la fréquence de vibration de valence $\nu_{\text{C-O}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ des liaisons simples C-O, C-C et C-N contenues dans le ligand oxalato et cation organique ;
- ❖ Le signal à 896 cm^{-1} correspond au mode de déformation $\delta_{\text{C-O}}$ des liaisons C-O des carboxylate existant dans le ligand oxalato ;
- ❖ 800 cm^{-1} correspond au signal de déformation $\delta_{\text{C-H}}$ du noyau aromatique du cation diphénylammonium ;
- ❖ 538, 480 et 401 cm^{-1} correspondent aux fréquences de vibration de valence $\nu_{\text{Cr-O}}$ des liaisons Metal-O (Cr-O) ce qui prouve qu'il y a eu bel et bien coordination du matériau cible (Signé *et al.* 2015).

En conclusion, cette spectroscopie nous a permis de mettre en évidence dans le matériau «Diphécrox », la présence des entités $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, et les molécules d'eau ligandaire ou de cristallisation. Ce qui nous montre que nous avons à faire à un complexe de coordination *via* la présence des liaisons Cr-O.

3-4 RÉSULTATS DES ÉTUDES D'ANALYSES QUANTITATIVE DU MATÉRIAU CIBLE

3-4-1 Teneur en eau de cristallisation dans le matériau « Diphéncrox »

Après 48 heures de chauffage à 120 °C d'une masse de 0,270 mg du matériau cible « Diphéncrox », l'échantillon est retiré de l'étuve et laissé refroidir à la température ambiante puis pesé. On obtient une perte de masse de 0,030 mg. Le pourcentage massique en H₂O de cristallisation dans l'échantillon est :

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{0,03}{0,27} \times 100 = 11,11\% \quad (\text{R}_1)$$

La formule du pourcentage en eau de cristallisation dans le composé cible est donnée par la relation (R₂).

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{cplx}}} \times 100 \quad (\text{R}_2)$$

M_{eau} = masse molaire de l'eau de cristallisation dans le « Diphéncrox »: 18n

M_{cplx} = masse molaire du complexe « Diphéncrox » : 434 + 18n

Connaissant la valeur en eau de cristallisation dans le composé cible H₂N(C₆H₅)₂[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·nH₂O qui est de 11,11 % voir relation (R₁) et partant de la relation (R₂) le nombre de molécule d'eau n de cristallisation dans la formule brute du matériau cible est donné par la relation (R₃)

$$(\text{R}_1) \text{ et } (\text{R}_2) \implies 11,11 = \frac{18n}{434 + 18n} \implies n = 3 \quad (\text{R}_3)$$

Tous ces résultats sont résumés dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Détermination de la teneur en eau de cristallisation n dans le composé

Formule chimique du composé	$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Pourcentage massique en eau de cristallisation dans l'échantillon (%)	11,11
Masse molaire de l'eau de cristallisation dans le composé « Diphéncrox » (g/mol)	18n
Masse molaire du composé « Diphéncrox » (g/mol)	434 + 18n
Valeur de n	3
Formule finale retenue	$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Des calculs réalisés et du tableau 4, il ressort une valeur de $n = 3$. Ce qui permet de dire sans doute que le composé contient trois (03) molécules d'eau de cristallisation. Ce résultat permet de confirmer que le matériau cible « Diphéncrox » synthétisé pourrait avoir la formulation $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3-4-2 Étude du caractère ionique du matériau « Diphéncrox »

Le calcul de la conductance molaire Λ_m pour une solution de « Diphéncrox » se fait à partir de la relation (R₄).

$$\Lambda_m = 1000 \frac{K \times L}{M} \quad \text{avec : } \begin{cases} K : \text{constante de la cellule (cm}^{-1}\text{)} \\ L : \text{conductance mesurée (S ou } \Omega^{-1}\text{)} \\ M : \text{molarité de la solution (mol.L}^{-1}\text{)} \end{cases} \quad (\text{R}_4)$$

Sachant que $K \times L$ de valeur 144 $\mu\text{S/cm}$ a été mesurée et représente la conductivité électrique de l'échantillon « Diphéncrox » pour une solution de concentration $1,14 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La conductance molaire a été calculée à partir de la relation (R₄) et le résultat est résumé dans le tableau 5. Dans le tableau 6, sont donnés les valeurs et le nombre d'ions probables à rencontrer dans une solution quelconque de matériau ionique (Lee 1991).

Tableau 5: Résultats de la mesure conductimétrique de « Diphéncrox »

Composé	Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Conductance molaire ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	Nombre d'ion probable
Diphéncrox	144	126,31	2

Tableau 6: Valeur théorique de la conductance molaire

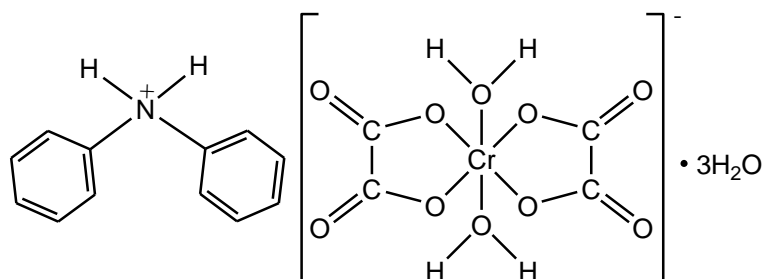
Conductance molaire ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	Nombre d'ions
118-131	2
235-275	3
408-435	4
≈ 560	≥ 5

Du tableau 5, il ressort que la conductance molaire du « Diphéncrox » est de l'ordre de $126 \text{ S cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce résultat nous permet de dire que le composé « Diphéncrox » est ionique et contient en solution aqueuse deux (02) ions d'après les données de la littérature (tableau 6) soit un cation $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ et un anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Ce qui est en accord une fois de plus avec la formulation chimique $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ attribuée à notre matériau.

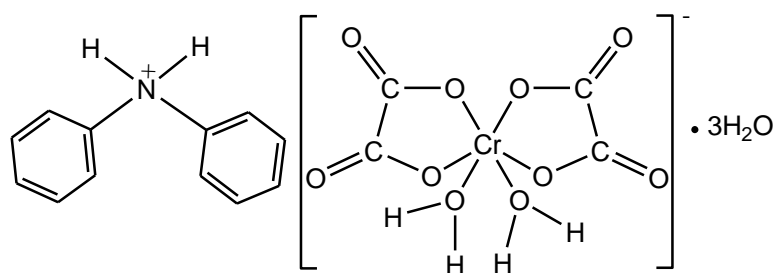
3-4-3 Conclusion

Les résultats des différentes analyses effectuées nous ont permis de mettre en évidence que, le matériau cible « Diphéncrox » synthétisé est un sel complexe hybride organique-inorganique comportant en solution aqueuse deux ions: l'anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et le cation $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$. Il cristallise avec trois molécules d'eau. Sa formulation chimique est $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: diphénylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate qui est en fait un homologue des sels hybrides organiques-inorganiques de la famille des diaquabis(oxalato)métalates(III), $A_m[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{B}$ où $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 3$, $m = 1$ et $\text{A} = [\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$.

Dans ce complexe à travers son anion complexe, il peut se retrouver en position *trans*- ou *cis*- bien que la forme *trans*- soit celle théoriquement la plus attendue d'où les structures schématiques de ce composé proposé à la **figure 19**.



(A) diphenylammonium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III)trihydrate



(B) diphenylammonium *cis*-diaquabis(oxalato)chromate(III)trihydrate

Figure 19 : Structures schématiques proposées au complexe « Diphéncrox » *trans* - (A) et *cis* - (B)

INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE

INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE

La préparation d'un mémoire est un travail permettant de s'initier à la recherche. Donc il ne suffit pas seulement de se limiter à la seule formulation de son contenu car la recherche nécessite des exigences auxquelles on ne saurait se soustraire sous aucun prétexte.

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

La rédaction de ce travail nous a permis de :

- Maîtriser les techniques de laboratoire tels que la filtration, la séparation etc... qui seront utilisées lors des séances de travaux pratiques dans les lycées et collèges ;
- S'adapter avec le matériel de laboratoire dans le but d'illustrer les cours théoriques par des expériences pratiques afin de vérifier les hypothèses ;
- Utiliser l'outil informatique avec des logiciels tels que word, paint Net, excel, chemdraw ..., qui nous permettrons de tracer des courbes, dessiner les molécules, faire des schémas, réaliser des tableaux, saisir des textes pour la préparation des épreuves ;
- Améliorer la recherche dans le but d'enrichir notre documentation ce qui nous permettra de compléter nos connaissances sur certaines notions des cours tels que la préparation des solutions, le test d'identification d'ions, la règle de l'octet en classe de 2nd C afin de mieux expliquer les concepts aux élèves ;
- Se familiariser avec les techniques volumétriques qui nous seront d'une grande utilité lors de l'enseignement de la notion de dosages dans les classes de 1^{ères} C et D.

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était la synthèse et la caractérisation d'un sel hybride organique-inorganique, le diphénylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate. Cette synthèse s'est faite par réaction directe entre la diphénylamine, l'acide oxalique et le chrome(III) trichlorure hexahydrate en milieu éthanol/eau et à l'air libre à une température d'environ 70 °C. Le matériau obtenu se présente sous forme de cristaux brillant de couleur rouge-violet de nom de code « Diphécrox ».

Les différents résultats expérimentaux à savoir : La spectroscopie infrarouge a permis de ressortir les différentes fonctions chimiques se trouvant dans le matériau et de mettre aussi en évidence l'existence des liaisons de coordination Metal-ligand (Cr-O), confirmant ainsi qu'il y a eu complexation.

La spectroscopie UV-Vis, à travers les différentes transitions a confirmé la coloration rouge-violet du composé et confirmée la présence de l'ion métallique central Cr^{3+} dans le matériau cible.

la conductivité électrique quant à elle a montré à travers la valeur de la conductance molaire que le matériau est ionique et présente en solution aqueuse deux ions : un cation organique $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ et un anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Les études thermiques ont montré que ce matériau dispose de trois (03) molécules d'eau de cristallisation.

Tous ces résultats ont permis de suggérer que le matériau « Diphécrox » aurait pour formule chimique $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: le diphénylammonium diaquabis(oxalato)chromate(III) trihydrate sous réserve de la confirmation par la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons-X sur monocristal.

De toute évidence, ce travail contribue ainsi à l'élaboration de nouvelles voies pour la fabrication de nouvelles architectures structurales.

Dans les travaux futurs, nous envisageons de :

- Déterminer la structure cristalline par diffraction des rayons-X sur monocristal du matériau nouveau « Diphécrox » synthétisé;
- Faire une analyse thermogravimétrique (ATG) dans le but d'étudier le comportement

thermique de ce matériau ;

- Synthétiser ce matériau par voie métathétique en utilisant comme précurseur le potassium diaquabis(oxalato)chromate(III) diuréé afin d'évaluer laquelle des deux méthodes disposent d'un meilleur rendement car ces matériaux pourraient trouver des applications dans des technologies nouvelles ;
- Ouvrir le chemin à la synthèse d'autres matériaux hybrides organiques-inorganiques en utilisant des métaux centraux autre que le chrome tels que Al(III), Co(III), Rh(III), etc... en combinaison avec le diphénylammonium et ses dérivés compensateurs de la charge négative de l'anion complexe $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Baillar J. C. and Jones E. M. (1939) tris(oxalato) salts. *Inorganic Synthesis*, 1, 35-38.
- Carmen M. M., Julve M., Lloret F., Faus J and Andruh M. (1998) Influence of the counterion on the coordinatiny properties of (2,2-bipyridyl)bis(oxalato) chromate(III) anion: crystal structure and magnetic properties of $Asph_4 [Cr(bipy)(ox)_2] \cdot H_2O$ and $[NaCr[Cr(bipy)(ox)_2] \cdot 2H_2O]$. *Journal of Chemical Society. Dalton Transaction*, 3125-3132.
- Chang-Z Z., Hong-Y M., Yan-L W., Hong-Y Z and Jing-C T. (2006) synthesis of two new hybrid metal- organic polymers using flexible aliphatic dicarboxylates and pyrazine: crystal structures and magnetic studies. *Journal of physics and chemistry of solid*, 68, 236-242.
- Chen X. F., Liu L., Ma J. G., Yi L., Cheng P., Liao D. Z., Yan S. P. and Jiang Z. H. (2005) Synthésis and structure of nobel copper (II) thiocynate complex with 4-(Dimethylamino)pyridine and N,N Dimethylformamide. *Journal of Molar Structure*, 750, 94–100.
- Cordero B., Gomez V., Platero-prats A. E., Revés M., Echeverria J., Cremades E., Barrangan F et Alvarez S. (2008) Covalent radii revisited. *Dalton Transaction*.
- Cotton F.A., Wilkinson G. (1972) *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed, John Wiley and Sons, New York, p.503.
- Decurtins S., Grosss M., Schmalle H. W., and Ferlay S. (1998) Molecular chromium(III)-Lanthanide(III) compounds (Ln = La, Ce, Pr and Na) with polymeric , Ladder-type Architecture. Astructuraland magnetic study. *Inorganic Chemistry*, 37, 2443-2449.
- Drzyzga O. (2003) Diphenylamine and derivative in the environment. *Chemosphere* 53: 809-818.
- Earnshaw A. (1968) *Introduction to Magnetochemistry*. Academic press: London and New York.

- Gouet B., Ndassa M. I., Ndong P. R., Misse R. N. P., and Fonkwa B. P. T. (2013) Crystal structure of potassium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) ureadisolvate, $K[Cr(C_2O_2)_2(H_2O)_2] \cdot 2CO(NH_2)_2$. Z. Krista. NCS 228, 175-176.
- Gouet B., Signé M., Nemwa J., Mbarki M., Fonkwa B.P. (2013) Pyridinium *trans*-diaquabis(oxalato)chromate(III) urea monosolvate. Acta crystallographica, E69, m567
- Hambrick A. A. (1993) Diphenylamine-dissociation constant. Document 4293-92-0270-AS-001. Ricerca, Inc., USA. Unpublished
- Hernandez-M M., Lorenzo-L P. A. and Ruiz-P C. (2001) A new coordination mode in oxalate-bridged polymers: molecular and crystal structure of $[Cu_3(C_2O_4)_2(C_2H_8N_2)_4(ClO_4)_2]_n \cdot 2H_2O$. Crystal Engineering Communication, 3(16):60-63.
- Ichraf C., Jawher A., Mohamed F. Z. and Ahmed D., (2011) 2-amino pyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III) monohydrate. Acta crystallographica, E67, m1648-m1649.
- Ichraf C., Jawher A., Mohamed F. Z. and Ahmed D. (2012) 2-amino-5 chloropyridinium *cis*-diaquadioxalatochromate(III) sexquihydrate. Acta crystallographica, E68, m824-m825.
- Ichraf C., Mohamed .F. Z., Malika-E. C., and Daniel A. (2012) 3-aminopyridinium *trans*-diaquadioxalatochromate(III). Acta crystallographica, E68, m900-m901.
- Kaim. W and Chwederski. B (1980) Essential elements of S-block. Bio-inorganic Chemistry, 4th ed, John Wiley and Sons, New York, 592-610.
- Kurmoo M., Graham A. W., Day P., Coles S. J., Hursthouse M. B., Caulfield J. L., Singleton J., Guionneau P. (1995) Superconducting and semiconducting magnetic charge transfer salts. Journal of American Chemical Society, 117.
- Lacroix P.G., Malfant T., Bénard S., Yu P., Riviere E. and Nakatani K. (2001) Hybrid molecular-based magnets containing organic NLO chromophores: A search toward and interplay between magnetic and NLO behavior. Chemistry Material, 13, 441-449.
- Lee J. D. (1991) Conc. Inorganic Chemistry, Chapman and Hall, London, 4th edition, 359-360.

- Marinescu G., Andruh M., Lloret F., and Julve M. (2011) Bis(oxalato)chromium(III) complexes Versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds, a institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy Coordination Chemistry Review, 255, 161–185.
- Martak F., Onggo D., Ismunandar I., Nugroho A. A., Mufti N. and Yamin B. M. (2009) Synthesis and characterization of a Bimetallic Oxalate-Based Magnet: $[(C_4H_9)_4P][M(II)Cr(ox)_3]$ M(II) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu » Current Research in Chemistry, 1, 1–7.
- Mesplede J, and Queyrel J. L. (1990) Précis de chimie des solutions aqueuses. Edition Bréal, 9, 98.
- Millan H., Zuzuna C and Jiri C. (2003) Synthesis of diphenylamine catalyzed by zeolites. Applied Catalysis A: General 255 197–202.
- Morrison R. and Boyd R., 1973. Org. Chem., Allyn and Bacon, 3th edition, Inc, Boston.
- Nakamoto K. (1997) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B, 5th ed., Willey, New-York.
- Nenwa J., Gouet B., Signé M., Belombé M. M., Mohammed M. and FONKWA B. P. T. (2012) 2-Aminopyridinium *trans*-diaquabis(oxalato- κ^2 O,O)chromate(III). Acta Crystallographica, E68, m1325–m1326.
- Nenwa J., Befolo O., Gouet B., Mohamed M and Boniface P.T.F. (2012) Pyridinium *cis*-diaquabis(oxalato- κ^2 O,O)chromate(III). Acta Crystallographica, E68, m1434.
- Pointillar F., Train C., Gruselle M., Villain F., Schmalle H.W., Talbot D., Gredin P., Decurtin S., Verdaguer M. (2004) Chiral Templating Activity of Tris(bipyridine)ruthenium(II) Cation in the Design of Three-Dimensional (3D) Optically Active Oxalate-Bridged $\{[Ru(bpy)_3][Cu_2xNi_{2(1-x)}(C_2O_4)_3]\}_n$ ($0 \leq x \leq 1$; bpy = 2,2'-bipyridine): Structural, Optical, and Magnetic Studies. Chemistry Material, 16, 832.
- Ronchon F. D., Melason R. and Andruh M., (1996) $[Cr(bipy)(C_2O_4)_2]$: A Versatile Building Block for the Design of Heteropolymetallic Systems. Crystal structures of $[BaCr_2(bipy)_2(C_2O_4)_4(H_2O)]_n \cdot nH_2O$, $[MnCr_2(bipy)(\mu-C_2O_4)_4]_n$, and $[CoCr_2(bipy)_2(\mu-$

$C_2O_4)_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, Inorganic Chemistry, 35, 6086-6092.

- Schetter J.E. (1993) Diphenylamine-solubility. Document 4293-92-0275-AS-001. Ricerca, Inc. USA. Unpublished.
- Scoott W. (2008) Stock solution for preparation of diphenylamine reagent for cellulose nitrate identification.
- Signé M., Gouet B., Ndassa I M., Nenwa J and Mahamadou S. (2015) Structure electronic and magnetic properties of *trans*-diaquabis[oxalato]chromate(III) complex anion with potassium. Advanced Journal of Chemtry, 3853-3862.
- Tamaki H., Zhong Z. J., Mastumoto N., Kida S., Koikawa M., Achira N., Yashimoto Y., and Okawa H. (1992) Design of metal-complex magnets. Synthesis and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{NBu_4[MCr(ox)_3]\}$, (NBu_4^{4+} = tetra(nbutyl)ammonium ion; ox^{2-} = oxate ion; $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$). Journal of American Chemical Society, 114, 6974-6979.
- Taylor D. (1978) The crystal structure of the hexakis(pyridine 1-oxide) complex of copper(II) and iron(II) perchlorates. Australian Journal of Chemistry.
- Verdaguer M. (1996) Molecular electronics emerges in molecular magnetism. Sciences 272: 698-699.