

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Kasdi Merbah –Ouargla
Faculté des Mathématiques et des
Sciences de la Matière
Département de Chimie
Réf :.....



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

**Synthèse, structure cristalline et réactivité de
nouveaux matériaux inorganiques poreux**

Présentée par **Louiza ZENKHRI**

Soutenue publiquement le 01/03/2018

Devant le jury composé de :

SAIDI Mokhtar	Professeur	Président	Université d'Ouargla
BOUTARFAIA Ahmed	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
AUDEBRAND Nathalie	Professeur	Examineur	Université de Rennes 1
GHRIANI Rachid	Professeur	Examineur	Université d'Ouargla
KAHOUL fares	Docteur	Examineur	Université de Msila

Dédicace

A la mémoire de mon défunt père,

A ma chère mère,

A mon cher époux,

A mes frères et sœurs,

A toute la famille ZENHRI.

Remerciements

C'est pour moi un devoir d'exprimer ma profonde gratitude aux personnes qui ont de près ou de loin, contribué à l'élaboration de ce travail.

Ma reconnaissance va tout d'abord à Monsieur Ahmed BOUTARFAIA pour avoir accepté l'encadrement de ma thèse de doctorat en tant que directeur de ce travail et professeur enseignant et responsable de notre formation dès le magistère (Chimie des matériaux promo 2008). Le Professeur Ahmed BOUTARFAIA, a su, par sa modestie, ses conseils, son humanisme, la clarté de ses idées m'aider à venir à bout de ce travail. Il est de mon devoir de lui témoigner ma reconnaissance.

Cette production scientifique, fruit de plusieurs années de dur labeur ne serait probablement jamais allée à son terme sans la contribution des cadres de l'équipe Chimie de Solides et Matériaux (CSM) : du laboratoire de l'Institut des Sciences Chimiques (ISCR) de Rennes France, grâce à une bourse PROFAS B+ Algero-Française de docteur offert par le ministère de l'enseignement supérieure et de la recherche scientifique Algérien (MESRS).

J'ai eu la chance de découvrir plusieurs domaine, ceci m'aurait été possible sans la bienveillance du professeur Nathalie AUDEBRAND, et du professeur, chargé de recherche Thierry BATAILLE avec qui j'ai appris beaucoup de connaissance. Ils m'ont pédagogiquement accompagné au cours de mes stages recherche par leurs connaissances et conseils. Mercie pour la confiance dans le laboratoire, et pour les compétences qu'ils m'ont transmises dans le domaine de diffraction des rayons X sur la poudre, monocristal et thermodiffractométrie, et pour leur encouragement dans mon travail.

Mes hommages et mes respectueux remerciements iront également au président et aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner et d'apporter leur jugement à mes travaux de thèse et pour leurs précieuses recommandations.

Une pensée particulière à Christophe DEROUET avec qui j'ai particulièrement appris les premières mesures pour faire face au diffractomètre des rayons X sur la poudre (2010), Mathieu PASTUREL pour les formations et conseil d'utilisation du diffractomètre D8 Advence poudre et le programme Fullprof, Thiéri ROISEL, responsable du Pôle Ressources Administratives Techniques et Scientifiques (PRATS) et Vincent DORCE du CDIFX pour l'acquisition des données de diffraction sur les monocristaux.

J'associe à ces remerciements Monsieur AMIROUCHE Saifi chercheur au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques Expertise, du CRAPC (MESRS) de Bou-Ismaïl pour m'avoir accueilli au sein de son établissement et pour m'avoir transmis ses connaissances dans le domaine d'identification des phases cristallisées. Je tiens à remercier aussi mes dames ZEMMACHE Safia et DJEMA Souhila techniciens de laboratoire au CRAPC pour m'avoir présenté de l'aide dans le domaine de la diffraction des rayons X sur la poudre.

Un grand merci à Mme Isabelle Péron, Loïc JOANNY et Françoise GOUTTEFANGEAS du centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) pour les analyses de spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB).

Je suis extrêmement reconnaissante à Serge PAOFAI, technicien à l'ISCR pour ces nombreux conseils de sécurité lors des travaux au laboratoire et aussi pour les analyses thermogravimétriques TG.

Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants, stagiaires, et post-doctorant que j'ai croisés au cours de cette thèse.

Une autre fois, je remercie ma famille ainsi que mes amis pour leur soutien précieux au cours de ces années.

RÉSUMÉ :

Quatre nouveaux composés $[Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O]$, $[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8.16(H_2O)]$, $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2.2H_2O$ et $(In_2(C_4O_4)_3.8H_2O)$ ainsi que $([M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O)$ ($M = Al, Ga$) isotype de $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$ (J.T. Wroblewski et D.B. Brown, 1978), $Y_2(C_2O_4)_3.2H_2O$ (D. Louer, 1990), $Y_2(C_4O_4)_3.8H_2O$ (E. Huskwska, 1992), $[In_2(C_2O_4)_3(H_2O)_3].7H_2O$ (N. Audebrand, 2002) et $[In(C_4H_{12}N_2)(C_2O_4).xH_2O]$ (N. Audebrand), ont été préparés par voie chimie douce en utilisant des unités de construction organique et inorganique. Les structures cristallines de ces composés ont été étudiées à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre et par le monocristal. La microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie a été utilisée pour la recherche qualitative des éléments chimiques dans les échantillons. Les réactions dans les milieux acide et/ou différent température dans certain cas, entraîne la décomposition des réactifs donnant lieu à la formation de l'anion oxalate. La dégradation thermique de $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2.2H_2O$ a été étudié par TG et a conduit à la formation du fer pur sous sa forme bainite.

La modélisation de la molécule $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ a été réalisé par le logiciel HyperChem 08 et avait servit pour la comparaison de la structure de ce complexe avec le composé de formule $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$.

Les résultats de cette étude ont été comparés à ceux rapportés dans les publications pour les composés $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ et $[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8.16(H_2O)]$ de la même famille.

MOTS-CLÉS : Diffraction des rayons X, Squarate, Structure cristalline, Comportement thermique, Métaux de transitions.

ABSTRACT:

Four new compounds $[Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot H_2O]$, $[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)]$, $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$ and $(In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O)$ as well as $([M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O)$ ($M = Al, Ga$) isotype de $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ (J.T. Wroblewski et D.B. Brown, 1978), $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ (D. Louer, 1990), $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ (E. Huskwska, 1992), $[In_2(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ (N. Audebrand, 2002) and $[In(C_4H_{12}N_2)(C_2O_4) \cdot xH_2O]$ (N. Audebrand), were prepared by soft chemistry in using organic and inorganic construction units. The crystalline structures of these compounds were investigated from X-ray diffraction data by powder and single crystal. Microanalysis by energy dispersive spectroscopy was used for research qualitative chemical elements in the samples.

Reactions in acidic media and/or different temperature in some cases lead to the decomposition of the reagents giving rise to the formation of the oxalate anion. Thermal degradation of $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$ was studied by TG and led to the formation of pure iron in its bainite form.

The modelization of the molecule $[Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot H_2O]$ was carried out by the software HyperChem 08 and served to compare the structure of this complex with the compound of formula $[Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot H_2O]$.

The results of this study were compared with those reported in the literature for compounds $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot H_2O$ and $[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)]$ of the same family.

KEY WORDS : X-ray diffraction, Squarate, Crystal structure, Thermal behavior, Transition metals.

Sommaire

Remerciements	
Introduction générale	1
PREMIÈRE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
<u>Premier chapitre :</u>	
Contexte scientifique de l'étude et généralités	
I.1 Contexte scientifique de l'étude	5
I.1.1 Matériaux poreux hybrides à base de squarate	10
I.1.1.1 Les squarates des métaux trivalents	10
I.1.1.2 Les squarates des métaux trivalents et des amines	14
I.1.1.3 Les oxalates des métaux trivalents et des amines	16
I.2 Généralités sur les matériaux poreux hybrides à base du ligand squarate	19
I.2.1 Unité de construction inorganique SBU	19
I.2.2 L'acide squarique	19
I.2.2.1 Mode d'assemblage des anions squarates	20
I.2.2.2 Mode de coordination des ions squarates	20
I.2.3 L'anion oxalate	22
I.2.3.1 Mode d'assemblage des anions oxalates	22
I.2.3.2 Mode de coordination des ions oxalates	23
Référence bibliographiques	24
<u>Deuxième chapitre :</u>	
Ligand squarate réactivité	
II-1 Réactivité de l'acide squarique	31
II-1-1 Oxydation squarate / oxalate	31
II-1-2 Décomposition de l'acide squarique	32
II-1-3 Hydrolyse de l'anion squarate	33
II-2 les amines	33
Référence bibliographiques	35
<u>troisième chapitre :</u>	
Matériels et méthodes	
Introduction	38
III.1 Réactifs	38
III.1.1 Cations métalliques trivalents	38
III.1.2 Le ligand	39
III.1.3 Template (Les amines)	39
III.2 Méthodes de synthèse	40
III.2.1 Synthèse à température ambiante en bécher	41
III.2.2 Synthèse hydro-solvothermale	41
III.3 Outil de laboratoire	41
III.4 Techniques d'analyse	42
III.4.1 Observation des échantillons à la binoculaire	42
III.4.2 Microanalyse à sonde électronique	42
III.4.3 Diffraction des rayons X	43

III.4.3.1	Diffraction des rayons X par la poudre	44
III.4.3.2	Diffraction en dispersion d'énergie	44
III.4.3.3	Diffraction des rayons X par un monocristal	45
III.4.3.3	Analyse thermogravimétrique (ATG).	48
	Référence bibliographique	49

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

quatrième chapitre :

statistique des résultats des synthèses

IV.1	Influences des paramètres intervenants lors des synthèses	53
IV.1.1	Effet de la nature des cations métalliques et leurs sources	54
IV.1.2	Dépendance des résultats sur la température	55
IV-I-3	Effet d'autres paramètres de réaction	55
IV-I-4	Facteur influant sur les synthèses des matériaux à base des cations ferrique.	58
	Références bibliographiques	62

Cinquième chapitre :

Matériaux à base d'yttrium

V.1	$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	64
V.1.1	Synthèse de $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	64
V-1-2	Identification d' $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	64
V-1-2-1	Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	65
V-1-2-2	Analyse par diffraction des rayons X par la poudre.	66
	Conclusion	67
V.2	$Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$	67
V-2-1	Synthèse d' $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 2H_2O$	67
V-2-1-1	Identification du produit	68
V-2-1-2	Structure d' $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 2H_2O$	68
V-2-3	Conclusion	69
V-3	$Y(H_2O)_2(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot (H_2O)$	69
V-4-1	Synthèse d' $Y(H_2O)_2(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot (H_2O)$	69
V.4.2	Identification d' $Y(H_2O)_2(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot (H_2O)$	69
V-4-3	Modélisation de la molécule $Y(H_2O)_2(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot (H_2O)$	71
V-4-4	Propriété structural d' $Y(H_2O)_2(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot (H_2O)$	72
	Conclusion	73
V-4	$Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	74
V-4-1	Synthèse de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	74
V-4-2	Caractérisation de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	74
V-4-2-1	Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	75
V-4-2-2	La diffraction des rayons X par la poudre	76
V-4-2-3	La diffraction des rayons X par le monocristal	76
V-4-2-3-1	Détermination de la structure	76
V-4-2-3-2	Résolution et affinement de la structure	76
V-4-3	Description de la structure cristalline	78
V-4-3-1	Unité asymétrique $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	78

V- 4-3-2	Polyèdre de coordination	78
V- 4-3-3	Analogies structurales	82
V-4-4	Oxydation du ligand	86
	Conclusion	87
	Référence bibliographiques	88

Sixième chapitre :

Matériaux à base d'indium

VI.1	$\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90
	Introduction	90
	VI.1.1 Synthèse de $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	91
	VI.1.2 Identification de $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	91
	VI.1.2.1 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	91
	VI.1.2.2 La diffraction des rayons X par la poudre	91
	VI.1.3 Description de la structure cristalline	91
	Conclusion	92
VI.2	$[\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	93
	VI.2.2 Synthèse de $[\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	93
	VI.2.3 Identification de $[\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	93
	Conclusion	93
VI-3	$\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	94
	VI.3.1 Synthèse de $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	94
	VI.3-2 Caractérisation de $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	94
	VI.3.2.1 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	94
	VI.3.3.2 La diffraction des rayons X par la poudre	95
	VI.3.2.3 La diffraction des rayons X par le monocristal	96
	VI.3.2.3.1 Détermination de la structure	96
	VI.3.2.3.2 Résolution et affinement de la structure	96
	VI.3.3 Description de la structure cristalline	97
	VI.3.3.1 Unité asymétrique	97
	VI.3.3.2 L'unité de construction secondaire inorganique	98
	Eléments de symétrie	102
	Conclusion	103
	Référence bibliographiques	104

Septième chapitre :

Les matériaux à base du fer

	Introduction	106
VII.1	Les Sels De La Dabco Et De La Pipérazine	107
	VII.1.1 $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$	109
	VII.1.2 $[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$	110
VII.2	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Catena(Diaqua-(μ2-oxalato)-iron(II)	115
VII.3	$\text{C}_2\text{Fe} + 2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Umboldtine)	115
VII.4	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	116
VII.5	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	117

VII.6 $\{((\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2))_2[(\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)].2\text{H}_2\text{O}\}_n$	118
VII.7 $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2.2\text{H}_2\text{O}$	121
VII.7.1 Introduction	121
VII.7.2 Synthèse de complexe $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2.2\text{H}_2\text{O}$	121
VII.7.3 Caractérisation de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2.2\text{H}_2\text{O}$	121
VII.7.3.1 Observation MEB et analyse EDS	121
VII.7.3.2 Diffraction des rayons X sur la poudre	122
VII.7.3.3 Diffraction des rayons X sur le monocristal	123
VII.7.3.3.1 Acquisition des données	124
VII.7.3.3.2 Résolution et affinement de la structure	124
VII.7.3.3.3 Description de la structure	126
VII.7.4 Liaison Hydrogène	131
VII.7.5 Eléments de symétries	132
VII.7.6 Propriété structural issue de la structure cristalline	133
VII.7.7 Analogies structurales	134
VII.7.8 Etude de la réactivité du complexe	135
VII.7.8.1 Auto réactivité à air ambiant	135
VII.7.8.2 décomposition thermique	136
Conclusion	139
Référence bibliographiques	141
Conclusion générale	143
Annexe	146

Liste des tableaux

Tableau I-1	Polyèdres de coordination usuels des cations trivalents utilisés	18
Tableau I-2	Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans la structure de l'acide squarique.	19
Tableau I-3	Mode de coordination des ions squarates	20
Tableau I-4	Distances interatomiques (Å) dans la structure de l'acide oxalique	22
Tableau I-5	mode de coordination des anions oxalates dans les complexes.	23
Tableau II-1	Des exemples de la littérature sur oxydation de l'anion squarate	31
Tableau III-1	Liste des réactifs (source de cations métalliques).	37
Tableau III-2	Liste des amines utilisées dans les synthèses	38
Tableau III-3	Distance N1..N2 dans les diamines utilisées	39
Tableau III-4	Liste des solvants utilisés	39
Tableau IV-1	Tableau recapulative du recensement des produits à base d'yttrium	56
Tableau IV-2	Tableau recapulative du recensement des produits à base d'indium	57
Tableau IV-3	Tableau recapulative du recensement des produits à base du fer	58
Tableau V-1	Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans le produit	61
Tableau V-2	Paramètres de maille de $M(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4 \cdot H_2O)$ ou $M = Eu, Y$	71
Tableau V-3	distances interatomique dans les polyèdres de coordination pour les deux isotype	73
Tableau V-4	distance interatomique dans les monohydrogénosquarate pour les deux isotype.	73
Tableau V-5	Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	78
Tableau V-6	Données cristallographique de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	68
Tableau V-7	Paramètre de maille de $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4]$	84
Tableau V-8	Distance interatomique (Å) dans la structure de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	85
Tableau VI-1	Composition chimique de produit	93
Tableau VI-2	Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$	96
Tableau VI-3	Données cristallographiques sur la maille d' $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$.	98
Tableau VI-4	Maille élémentaire	101

Tableau VI-5	Présentation des éléments de symétrie	102
Tableau VII-1	les donnée de teste de monocristal	109
Tableau VII-2	Concentration massique et atomiques des phases présentes	110
Tableau VII-3	les donnée de teste de monocristal	111
Tableau VII-4	les donnée de teste de monocristal	112
Tableau VII-5	les donnée de teste de monocristal	113
Tableau VII-6	les donnée de teste de monocristal	115
Tableau VII-7	données de teste élémentaires	117
Tableau VII-8	les donnée de teste de monocristal	121
Tableau V-9	Résultats des analyses EDS sur les échantillons de la figure, les valeurs expérimentales et calculées.	123
Tableau :V-10	Données cristallographiques sur la maille de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126
Tableau V-11	Distances interatomiques(Å) et angles avec leur déviation standard dans le polyèdre de coordination du composé : $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	132
Tableau V-12	Les liaisons hydrogènes dans $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ générer par Mercury 3.8.	118

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Pages
I-1	Exemple de zéolites TON, BOG et MFS.	5
I-2	MIL-53, illustration des principales caractéristiques des MOFs.	8
I-3	Illustration du phénomène respiratoire dans le composé MIL-53 (Cr) à différente pression de CO ₂ .	8
I-4	Un matériau microporeux caractérisé par la sélectivité d'adsorption des gaz.	9
I-5	Un matériau microporeux caractérisé par le stockage de la chaleur	9
I-11	Structure de [Fe(OH)(C ₄ O ₄).(H ₂ O) ₂] ₂ .2(H ₂ O)(figure reproduite	12
I-12	Différente structures des matériaux de la famille (R ₂ M) ₂ (C ₄ O ₄): M = Al, Ga, In	12
I-12	Structure de Eu ₂ (C ₄ O ₄) ₃ (H ₂ O) ₈ .	13
I-15	{[(C ₂ H ₁₀ N ₂) _{1.5} [Y(C ₄ O ₄) ₃ (H ₂ O) ₄]} _n , avec des performance d'encapsule des cations d'éthylenediamine dans des tunnels [42].	14
I-16	Structure de (C ₂ H ₁₀ N ₂) _{2.5} Sc(H ₂ O)(C ₄ O ₄) ₂ 1.5H ₂ O.	15
I-17	Vue de la structure de {(C ₂ H ₁₀ N ₂) _{0.5} [In(C ₂ O ₄) ₂].2(H ₂ O)} _n 18H ₂ O le long de l'axe c, l'éthylenediamine et les molécule de l'eau réside dans les pores .	15
I-18	Structure de [Co(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₃][Fe(C ₂ O ₄) ₃]H ₂	18
I-7	Structure de l'acide squarique.	19
I-8	Mode d'assemblage de l'anion HSQ ⁻	20
I-9	Structure de l'acide oxalique	22
I-10	Assemblage des anions oxalate type tête-à-pied	22
I-11	Assemblage des anions oxalate d'après R. Vaidhyanathan et ses collaborateurs	22
II-1	Mécanisme d'oxydation de la dabco	33
III-1	Comparaissant des longueurs entre les deux éléments oxalate et squarate	39
III-2	illustration la loi de Bragg.	45
V-1	schéma des réactions à base d'yttrium	60
V-2	diagramme de différente phase formée avec l'yttrium.	62
V-3	Partis du diffractogramme experimental en noir superposé à celui simulé avec le logiciel mercury 3.8	63
V-4	Structure de Eu ₂ (C ₄ O ₄) ₃ .8H ₂ O comme resolu par E. Huskwska et ses collaborateurs : (a) Unite asymétrique et (b) Progection de la structure le long de l'axe b. d'apres cif N° 1198865, vusialisé avec Mercury.	64
V-10	Diffractoagramme en rouge enregistré pour Y(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O et noir simulé pour Eu(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O et un affinement de type Rietveld du diffractogramme observé (rouge)et calculé (noir) pour Eu(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ Oles positions des raies de diffraction (vert) et la différence entre les deux diffractogramme expérimental et calculé en bleu.	72
V-11	L'unité moléculaire de la structure de Y(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O, molécule présenté d'après le cif de Eu(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O N° 1194867, (b) molécule modelé à l'aide du logiciel HyperChem	73
V-12	Une parcelle de protection de la structure de Eu(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O le long de l'axe c montrant le schéma de liaison hydrogène intermoléculaire et les tunnels encapsule les molécules d'eau	74
V-13	Analyse TG sous air dynamique de Y(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O.	75

V-14	Cartographie du produit $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ présentant la morphologie des cristaux	77
V-15	Diffractogrammes des rayons X par la poudre font apparaitre les deux phases	78
V-16:	Unité moléculaire de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	81
V-17	Unité asymétrique de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$	81
V-18	présentation de la molécule	81
V-19	Sous unité inorganique de Polyèdres de coordination des atomes	82
V-20.	Projection de la structure de $Y_4(H_3O^+)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ le long de l'axe a	83
V-21	Projection de la structure de $Y_4(H_3O^+)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ le long de l'axe b	83
V-22	Projection de la structure de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ le long de l'axe c	83
V-23	comparaison avec HighScore plus	
IV-1	diagramme de differentes phase formé avec l'yttrium	93
IV-1	diffractogramme en noir de la phase préparé $In_2(C_2O_4)_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O$ et en rouge, le diagramme simulé à partir de la structure résolue référence	94
IV-2	Présentation de la molécule, d'après Cif N° 196877	94
IV-3	Progection de la structure cristalline de $In_2(C_2O_4)_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O$ le long de l'axe a.	80
IV-4	Superposition du diagramme du produit In_Pip_Ox_Hyd préparé à celui de la fiche N° 00-056-1702 de la base de données PDF-2 ICDD à 67 % de ressemblance.	95
IV-5	cartographie présentant tant le produit $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$	96
IV-7	diffractogramme de la phase préparé de $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ et une Parti de son digramme observé (rouge) et calculé en (noir) à l'issue d'un affinement en Pattern Matching avec la position des raies de diffraction (vert) et la difference entre profils observé et calculé (bleu).	97
IV-8	Asymmetric unit of $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$	100
IV-9	maille élémentaire	101
IV-10	Les types de chaines composé le complexe $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$	
IV-11	résultats de l'empilement de cette structure	102
IV-12	Présentation des éléments de symetrie	102
VI-1	différentes type d'échantillon	108
VII-2	Superposition de diagramme de diffraction des rayons X pour le complexe $[DabcoH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$ en rouge enregistré et noir calculé avec le logiciel mercury	94
VII-3	Les différentes massiques et atomiques des phases présentes dans $[pipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$	110
VII-4	Superposition de diagramme de diffraction des rayons X pour le complexe $[pipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$ en rouge enregistré et noir calculé avec le logiciel Mercury 3.8.	110
VII-5	Présentation de la molécule du complexe $[pipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$	111
VII-6	Présentation de la molécule du complexe $Fe(Ox) \cdot 2H_2O$	112
VII-7	PDF N° 00-022-0355	113
V-9	Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans le produit final	115

V-10	une partie de la chaîne de la structure	116
V-11	Présentation de la molécule du complexe $\{((\text{DABCO_H}_2)^{2+})_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	117
VII-1	Suivie du dégradation thermique du produit $\{((\text{DABCO_H}_2)^{2+})_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ à température	118
VII-7	Présentation de la molécule du complexe $\{((\text{DABCO_H}_2)^{2+})_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	121
VII-18	observation au meb des cristaux du composé $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	123
VII-10	diffraction des rayons X du composé $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enregistré (noir) comparer à celui calculé (rouge).	124
V-11	Comparaison des diffractogrammes DRX de la phase $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ expérimental (rouge), calculé (noir), les positions des raies de diffraction (vert) et la différence entre les deux diffractogramme expérimental et calculé en bleu	124
VII-12	Représentation de la molécule Avec le programme ORTEP.	125
VII-13	L'unité asymétrique de la structure $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	128
VII-14	Représentation de la maille élémentaire sur les différents plans	128
VII-21	Projection de la structure de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a	130
VII-15	Projection de la structure de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe b.	131
VII-16	Projection de la structure de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe c.	131
VII-17:	liaisons hydrogène dans le composé	134
VII-18	représentation des éléments de symétrie	136
VII-22	diffraction des rayons X, en rouge le produit $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ juste après filtration, en noir le produit après une semaine et bleu le diffractogramme de l'oxalate de fer. L'eau, l'alcool et l'acétone.	122
VII-23	<i>Analyse TG sous air dynamique de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$</i>	141
VII-24	résidu finale issus de la décomposition thermique de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	141

Liste des abréviations

D	atome donneur;
A	atome accepteur
ATG	Analyse thermogravimétrique
Babco	1.2-diazabicyclo (2.2.2) cyclobutane
CSD	Cambridge Structural Databank
Cif	Fichier de données cristallographique
DMF	N, N-diméthylformamide
DRX	Diffraction des rayons X
Ed	Ethylenediamine
GoF	(Goodness-of-fit)
H ₃ TTCA	l'acide triphénylène-2,6,10-tricarboxylique
MEB	Microscope électronique à balayage
MIL	Matériau de l'Institut Lavoisier
MOF	Metal Organic Framework
Pip	Piperazine
SBU	Unité de construction inorganique
TTCA	triphénylène-2,6,10-tricarboxylate et DMF = N, N-diméthylformamide)
Ox	Oxalate
ICSD	Inorganic Crystal Structure Data

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le domaine de la science des matériaux connaît actuellement des avancées spectaculaires. Il constitue un axe d'innovation majeur par la mise au point de nouveaux procédés répondant aux défis énergétiques et environnementaux. Les matériaux poreux hybrides synthétisés à base de métaux trivalents, ligands dérivés de l'acide squarique et des templates (contre anions), présentent des édifices cristallins nanométriques avec des propriétés qui dépendent de leurs natures et structures chimiques. Ces matériaux sont sujets de plusieurs études récentes [1].

Ces matériaux se présentent sous forme de réseau formé d'unités moléculaires (unités monomère, dimère, ...) liées par des liaisons hydrogénées ou des polymères organique-inorganique nommé MOF (Metal Organoc Framework). Les pores ou les tunnels formés dans les édifices structuraux leur confèrent des propriétés spécifiques. Leurs modulations provoquent les modifications des propriétés de ces matériaux, c'est l'un des aspects les plus importants dans ce domaine [2]. Leurs synthèses sont devenues une des préoccupations majeures des chercheurs [3][4][5][6].

Le but visé dans ce travail de thèse concerne la synthèse par voie de chimie douce, l'étude cristallographique et la réactivité de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de l'acide squarique et quelques amines. Au-delà de ce limité à des mélanges de trois composants chimiques, s'envisage l'oxydation de l'un des composants. De cette manière, apparaît de matériaux avec de différentes topologies ayant des propriétés proches à celle des zéolithes. L'obtention de différentes phases nous a permis d'atteindre nos objectifs pour la caractérisation structurale. La reproduction de quelques phases caractérisées s'est avérée bien plus limitée et les études des réactivités n'ont pas toujours pu être menées à terme. Les études de caractérisation physico-chimique des structures apportent une grande contribution dans la constitution du thème de ce travail.

Ce manuscrit qui débute par cette introduction est organisé en deux parties, dans la première partie sont présentés trois chapitres : le premier concerne l'étude bibliographique, des généralités sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques avec quelques exemples, suivie d'une exposition d'un système modèle des matériaux appartenant à des familles différentes de squarate et de l'oxalate. On montre, sur quelques exemples, l'apport du modèle en termes d'interprétation et de compréhension des propriétés imposées par les charpentes. Le deuxième chapitre porte sur la réactivité du ligand utilisé et ses conséquences. Le troisième

chapitre est dédié à la description de différentes méthodes de synthèse et la présentation des techniques de caractérisation des matériaux préparé ainsi que les instruments utilisés.

Dans la deuxième partie est développé une série de synthèse et de caractérisation accompagné de la discussion des résultats en quatre chapitres. Le quatrième chapitre recense statiquement les résultats des synthèses. Le cinquième chapitre concerne les matériaux à base d'yttrium, un nouveau isotype à base de squarate et un nouveau oxalate d'yttrium ont été obtenus : $[Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O]$ et $[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8.16(H_2O)]$. Le sixième chapitre concerne les matériaux à base d'indium. Avec l'indium, bien que la majorité des produits résultant ont déjà été rapporté dans la littérature $(In_2(C_2O_4)_3(H_2O)_3) \cdot 7H_2O$ [7], $([In_3(H_2O)_6(C_2O_4)].4H_2O)$ [8], $(In(C_4H_{12}N_2)(C_2O_4).xH_2O)$ [9], nous avons quand même pu optimiser les conditions favorisant l'obtention d'un squarate d'indium $(In_2(C_4O_4)_3.8H_2O)$. Le septième chapitre présent les résultats obtenus au cours de dernière année de thèse, lors d'essais par voie hydrothermale avec modification dans la nature du solvant. Quatre nouveaux composés à base du fer ont été obtenus : parmi ceux, la structure cristalline de $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2.2H_2O$ a été déterminé. Enfin, on terminer avec une conclusion générale

Référence bibliographique

- [1] R. Xu, Y. Xu, "Modern Inorganic Synthetic Chemistry"; 1st Edition, Hardcover. **ISBN:** 9780444535993, Chapter 16, 340, **2010**.
- [2] J. Scott, D. Guang, K. Naeramitmarnsuk, M. Thabuot, R. Amal., "Zéolite synthesis from coalfly ash for the removal of lead ions from aqueous solution". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *77*, 63–69. **2001**.
- [3] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, K. Dutta., "Handbook of Zéolite Science and Technology". CRC Press, 1-18. **2003**.
- [4] G. L. Price, TULSA University., "Zéolite", Page, <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/index.html>., consulted 20/03/**2016**.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro., "Functional porous coordination polymers", *J. Gesel. Deut. Chem.*, *43*(18):2334-75.**2004**.
- [6] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. U. Romo, H. Furukaa, J. R. Long, O. M., Yaghi, "Metal Insertion in a Microporous Metal–Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine"., *J. Am. Chem. Soc.*, *132*, 14382. **2010**.
- [7] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, "Metal organic framework materials as catalysts"., *J. T.Chem. Soc. Rev.*, *38*, 1450. **2009**.
- [8] (a) B. Lebea., "généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et applications", <https://fr.scribd.com/document/82879890/2-G-n-ralit-s-B-LEBEAU>.
(b) Zéolithe., <https://fr.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A9olithe> accessed 29/05/2016
- [9] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, T. Loiseau, A. Percheron., "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53"., *Chem. Comm.*, 2976-2977. **2003**.

Première partie

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Premier chapitre:

CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE

ET

GENERALITE

I-1 Contexte scientifique de l'étude

La nature : source importante d'inspiration

La nature offre aux chercheurs l'inspiration à de grande variété de sujets de recherche. En particulier, pour concevoir de nouvelles molécules avec des propriétés répondant aux demandes de la révolution technologique actuelle. Une immense énergie est décernée pour le chimiste, afin qu'il puisse convertir cette diversité naturelle vers une diversité chimique plus riche et plus importante. Parmi les observations dans la nature, la population scientifique a été fascinée par le phénomène des pierres bouillantes. Ce sont « les zéolites » décrites à partir de la stibillite, comme les a appelées Axel Frederik Cronstedt (1756) [1], à cause de leurs caractères intumescents lors de leurs chauffages.

Les zéolithes sont des échangeurs de cations et des minéraux microporeux. Naturellement, se sont formées à partir de la cristallisation dans les milieux alcalins des cendres volcaniques déposées dans les lacs salés. Elles sont caractérisées par des structures tridimensionnelles formées d'un arrangement de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$, liés par des atomes d'oxygènes pontants [2]. La caractéristique principale de ces solides réside dans la présence de pores de taille régulière dans le domaine microporeux. Les espaces vides sont initialement occupés par des molécules d'eau adsorbées et des cations compensateurs. La mobilité des molécules d'eau permet d'une part des échanges ioniques, d'autre part une déshydratation partielle réversible, et la possibilité de remplacer l'eau par une autre phase adsorbée. Les cations compensateurs ont pour origine la présence de charges électriques dans le réseau cristallin. Ces charges proviennent de la substitution d'une partie du silicium Si(IV) par de l'aluminium Al(III). Ces porosités peuvent autoriser ou non le passage de molécules [3]. Une vue de charpente des quelques zéolithes est présentée sur la figure I-1. Leurs réseaux cristallins sont parcourus par des anneaux et des cages.

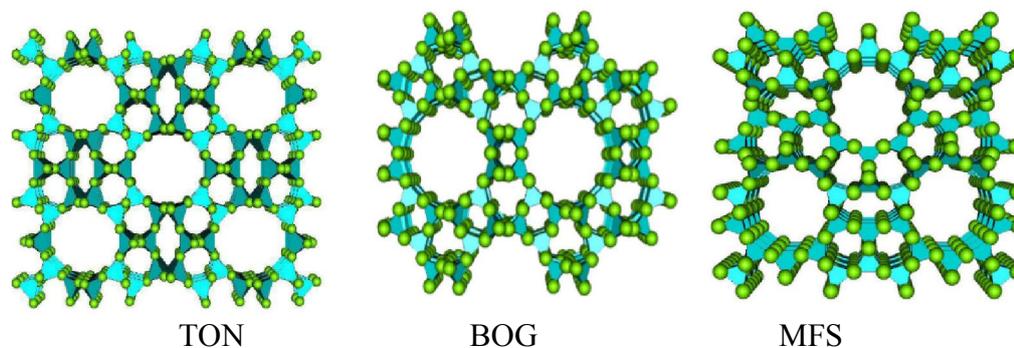


Figure I-1 : Exemple de zéolithes TON, BOG et MFS d'après Réf [4]

Cet ensemble de Propriétés cède à ces matériaux une grande importance et une multitude d'applications dans plusieurs Domaines. Alors, il est devenu possible d'exploiter leurs propriétés pour remplir les exigences de la vie actuelles, dans divers domaines.

Les chimistes parviennent à concevoir des zéolites synthétiques et des solides hybrides poreux (MOFs). Ils améliorent leurs propriétés, en faisant apparaître des édifices moléculaires inspirés des zéolithes naturelles. L'expression « Metal Organic frameworks » (MOFs) ou Polymères de Coordination Poreux (PCPs) désigne des matériaux cristallins dont leurs structures sont définies par des ions métalliques ou des clusters (nœud) et des espaceurs organique bi- ou multipodale rigides [5][6][7].

Des zéolithes synthétiques servant à la déshydratation des gaz réfrigérants et gaz naturel ont été commercialisées en 1954, pour la première fois par l'Union Carbide. Cinq ans plus tard, elle commercialise un procédé de séparation des isoparaffines utilisant des zéolithes à caractéristiques du type « tamis moléculaire », puis commercialise une zéolithe de type Y comme catalyseur pour les réactions d'isomérisation. C'est la première mise en valeur industrielle, d'utilisation des propriétés catalytiques des zéolithes [8].

En 1962, Mobil Oil introduit des zéolithes synthétiques de type X pour catalyser le craquage de molécules. Vers la fin des années soixante, Mobil Oil synthétise des zéolithes à haute teneur en silice et d'autre de type ZSM-5. Dès lors l'industrie utilise largement les zéolithes : 22000 tonnes de zéolithe Y sont utilisées pour le craquage catalytique [8].

Convaincu de l'importance de ces matériaux, leur production continuait à se développer. Les chercheurs de BASF ont été les premiers à développer des procédés industriels pour ce type de matériaux, après Les premiers travaux effectués sur les (Al-MOFs) [9]. Ces premiers succès ont stimulé davantage la recherche sur ces matériaux à l'échelle internationale, à la fois dans l'industrie et les universités. Alors, Ils ont mis au point de nouveau procédé industriel pour la fabrication en milieu aqueux d'aluminium fumarate MOF (Basolite A520) à l'échelle de tonne [10].

*«Aujourd'hui, les premières générations de matériaux et micro-électronique, hybrides trouvent déjà des applications dans les domaines associés à l'automobile, la construction et l'isolation, la micro-optique, le biomédical et la cosmétique. L'un des domaines très promoteurs associés aux matériaux hybrides et qui nécessite un fort investissement fondamental concerne l'imagerie biomédicale et les vecteurs thérapeutiques intelligents» [11] .**Clément SANCHEZ***

En 1987, B. Marler, prépare de nouvelles structures zéolithiques en utilisant des molécules organiques comme agents structurants pour la première fois et puis, plusieurs type de molécules organiques ont été employées dans ce domaine. Par exemple, l'ED a été utilisé dans la préparation de la zéolithe caractérisé par le type structural ZSM-48 et la dabco dans la préparation des zéolithes ZSM-39 (MTN) et ZSM-4(MAZ)[12].

Actuellement, les zéolithes et les solides hybrides poreux ou (MOFs) qui présente un nouveau type de zéolite [13] sont utilisé dans une variété d'applications innovant les technologies, d'où l'intérêt apporté à la conception d'avantage de nouvelle variété avec modération de propriété, grâce à leur nature poreuse et leurs surfaces élevées [14].

Des structures étendues et stables avec des porosités bien importante ont étaient conçu en utilisant des ligands organiques carboxyliques et des ions métalliques [15], [16] incluant de forte liaison métal oxygéné, donnant une rigidité remarquable à ce réseau [17], avec une faible densité et une surface spécifique très élevée. La modulation de la taille des pores est possible, ce qui inclut l'introduction des propriétés physiques dans le squelette pour en faire des matériaux multi fonctionnaires.

Dans la suite de ce chapitre, nous proposons de dresser quelques exemples de matériaux rapportés dans la littérature et compris leurs propriétés, depuis les travaux de Gérard Férey, l'origine de la recherche dans ce domaine, Pour s'intéresse aux propriétés nouvelles que peuvent développer de tels complexes.

Phénomène de respiration MIL-53 (M)

À l'Institut Lavoisier de Versailles, le groupe de Gérard Férey a apporté des travaux concernant la préparation des polycarboxylates aromatiques avec le vanadium, chrome, fer, aluminium, galium, et indium. Ces composés, nommés «MIL», sont obtenus par des synthèses hydrothermales à partir des mélanges de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau. La figure I-2 présente une vue du matériau MIL-53 (Al) (2004) et de ces principaux caractéristique. MIL-53 est décrit par des chaînes, infinies des octaèdres métalliques $AlO_4(OH)_2(SBU)$ qui se lient les unes aux autres par des ligands carboxyliques[18].

Les résultats de l'étude de la stabilité structurale de MIL-53 (Al) à des pH différents dans des solutions aqueuses, de la température ambiante à 100 °C démontrent qu'il est fortement résistant à l'hydrolyse, en particulier dans les milieux neutres et acides. La

charpente conserve sa cristallinité et sa porosité permanente sans collapsus structurel. Cependant, le MIL-53 (Al) subit de transformation de structure en solution aqueuse basique.

Ces tests ont servie dans la prévision d'étendre leurs applications potentielles dans des environnements aqueux [19].

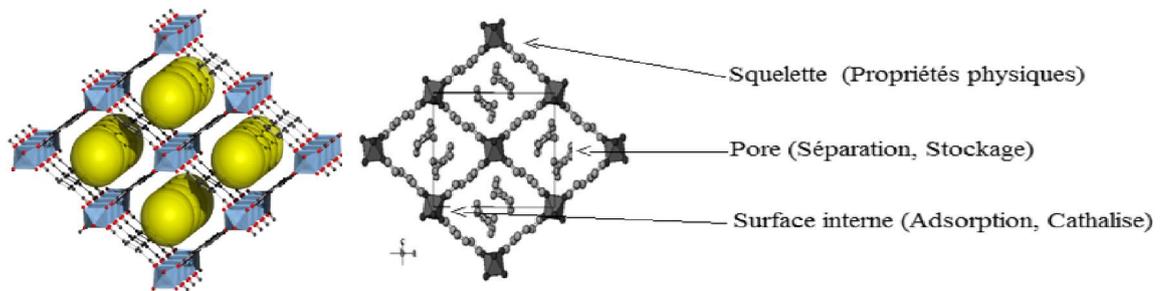
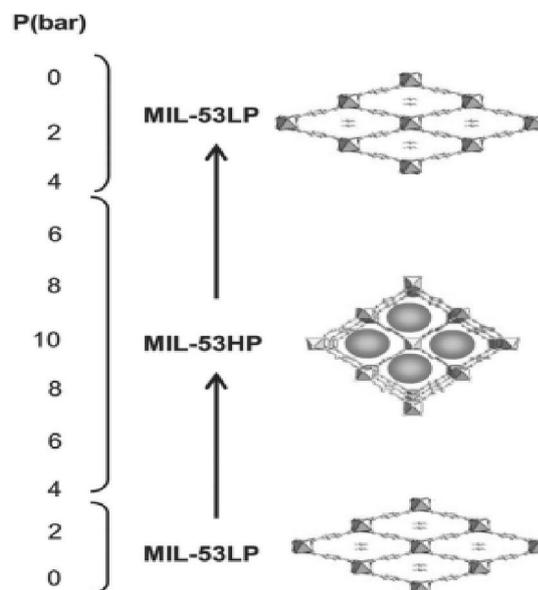


Figure I-2 : MIL-53, illustration des principales caractéristiques des MOFs d'après T. Loiseau et ses collaborateurs [20].

La série MIL-53 (M) appartient à la famille MOF. Il présente un comportement respiratoire et adoptent des structures aux pores larges ou étroites en fonction de l'absorption particulières de gaz [21]. En 2006, L. lewellyn et ses collaborateurs, ont rapporté une étude par diffraction des rayons X sur l'introduction de gaz CO_2 dans le cadre de MIL-53 (Cr) et de MIL-53 (Al). Le cadre adopte sa forme suivant le taux d'addition du CO_2 .



LP = faible pression, HP = haute pression

Figure I-3 : Illustration du phénomène respiratoire dans le composé MIL-53 (Cr) à différente pression de CO_2 . D'après [22]

Sur des charges plus élevées de gaz (au-dessus de 5 bar), le cadre se développe pour donner la forme haute pression (grand pore). En retirant lentement la pression de CO₂, la forme se convertit à ds pores étroites. Il a également montré un effet cyclable réversible lors de l'élimination et la réduction du CO₂, ce qui pourrait être important pour les futures applications de stockage/séparation du gaz [22].

Un matériau microporeux caractérisé par une adsorption de CO₂ hautement sélectif par rapport CH₄ et N₂ des gaz.

En 2014, Gong Y.N, Huang YL, Jiang L, Lu TB ont réussi à préparer un MOF microporeux luminescent à base du ligand triphénylène-2,6,10-tricarboxylate, de formule chimique (Me₂NH₂)₆[In₁₀(TTCA)₁₂].24DMF.15H₂O. Ce produit est riche en électrons π et d'ions In⁽³⁺⁾, il est formé d'unité de construction (SBU) In₃(CO₂)₈. Ce composé a été obtenu par une réaction solvothermale, à partir de l'acide triphénylène-2,6,10-tricarboxylique (H₃TTCA), In(NO₃)₃.H₂O, l'acide chlorhydrique dans le DMF et le 1,4-dioxane à 170 ° C pendant 72 h. Ce composé présente une adsorption de CO₂ hautement sélectif par rapport aux gaz CH₄ et N₂ à 273 et 298 K [23].

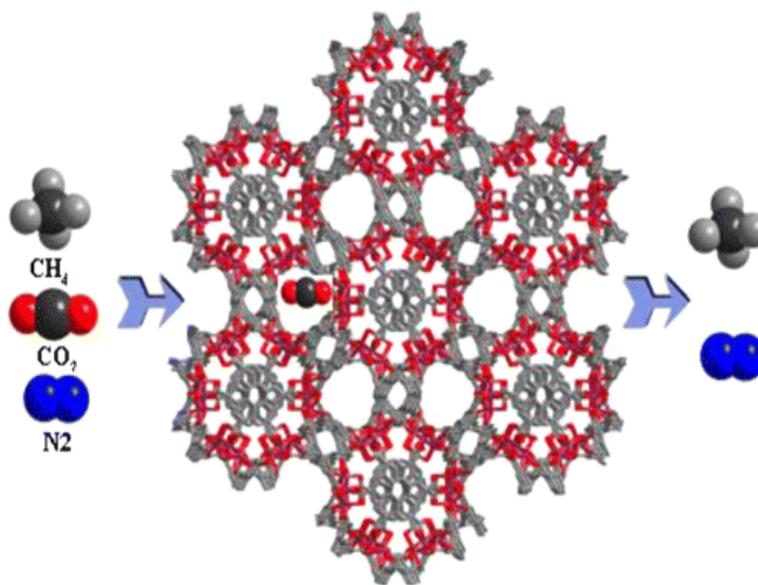


Figure I-4: Unmatériau microporeux caractérisé par la sélectivité d'adsorption des gaz, D'après Y.N.Gong et ses collaborateurs [23].

Un solide poreux avec des performances de stockage de chaleur élevé.

En 2015, Amadine Cadiou et ces collègues préparent le matériau cristallin poreux hybride, noté MIL-160. Les unités de construction AlO₆ forment des octaèdres de centre métallique Al³⁺ entourés par des atomes O provenant des ligands et des groupes d'hydroxyle. Les ligands sont liés à quatre octaèdres. Ceci conduit à un réseau de 3D [24].

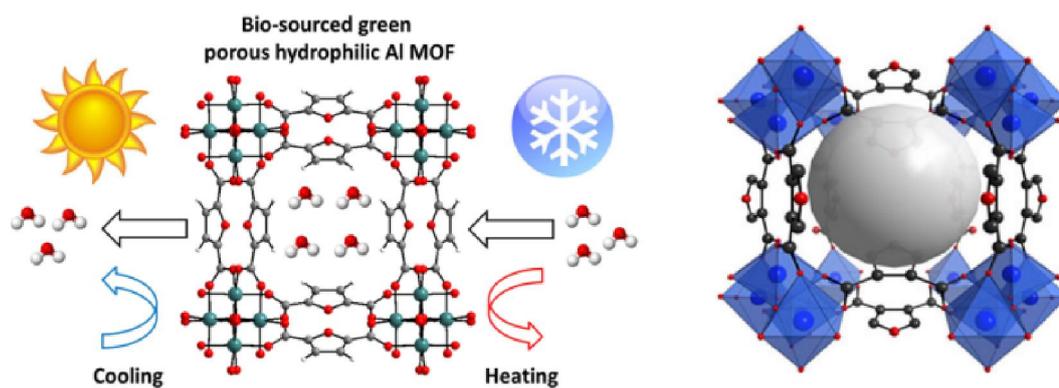


Figure I-5 : Un matériau microporeux caractérisé par le stockage de la chaleur.
D'après A. Cadiou et ses collaborateurs. [24].

Passant sur quelques exemples des matériaux poreux hybrides à base de l'acide squarique sujet de cette thèse.

Bien que les squarates/squarates-amines des métaux divalents soient bien répandus, nous avons constaté une difficulté dans la conception de nouveaux squarates-amines de métaux trivalents, malgré les tests répétés pour cet effet. Nous avons réalisées une étude bibliographique pour répertoriées les composés de ses familles de matériaux à valoir optimisation de mode opératoire. Nous allons citer quelques exemples de chaque type de ces familles avec une brève description de structure. L'étude de ces exemples fournies plusieurs données à prendre en considération pour pouvoir tracer la stratégie la plus efficace à réaliser notre but. Nous allons citer aussi quelque exemple sur les oxalates de métaux trivalents puisque dans la majorité des résultats des synthèses figurent l'anion oxalate suite à l'oxydation/décomposition de l'anion squarate.

I-1-1 Matériaux poreux hybride à base de squarate

I-1-1-1 Les squarates des métaux trivalent

Les squarates des métaux sont bien connus par la diversité de leurs propriétés physiques, chimiques, ainsi que des propriétés zéolitiques. Depuis le travail de West et Niu (1963) en ce qui concerne le cation ferrique, [25], il y avait eu de nombreuses études sur la conception et l'étude des complexes métalliques formés à partir de l'anion squarate tant avec les lanthanides que les métaux de transitions et plus précisément avec le fer. La formation de divers complexes métalliques en solution aqueuse a été aussi étudiée par Walton et ses collaborateurs (1967)[26] et S.M. Condren (1971) [27]. La littérature est riche en des complexes métalliques avec les métaux divalents [28][29][30][31] et autre. Notre occupation

est la préparation des anions de squarate métallique avec les cations de métaux trivalent pouvant formés des solutions solide en se réactant avec des agents structurant cationique.

Dans nos travaux, nous avons suivi la stratégie d'acidifier le milieu avec de l'acide nitrique, en conséquence notre ligand s'oxyde. Les nombreux tests que nous avons effectués avec d'une par une variété de métaux trivalents {Fe(III), Cr(III), Y(III), Al(III), Ga(III), In(III)} et d'autre part des agents structurant $\{(C_2H_8N_2^{2+}), (C_2H_{10}N_2^{2+}), (C_2H_{14}N_2^{2+})\}$ ou des contre cations de métaux divalent tels que $\{Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}\}$ mettent en évidence plusieurs facteur à l'explication de la cause de cette oxydation. Ce cas particulier (oxydation de l'anion squarate) nous avaient orienté à faire une recherche sur les oxalates des métaux et de rapporté leurs structures et propriétés.

✦ **[Fe(OH)(C₄O₄).(H₂O)₂]₂.2(H₂O)**

Le complexe [Fe(OH)(C₄O₄).(H₂O)₂]₂.2(H₂O), se cristallise sous forme d'un dimère. Il a été synthétisé pour la première fois par West et Niu (1963) ou ils ont proposé la structure à partir de la diffraction des rayons X sur la poudre et l'analyse par spectroscopie InraRouge, les paramètres de maille n'ont pas été déterminé à cette époque [25], et dès lors plusieurs article sur ce composé ont été publié, puisque ce type de complexe résulte fortement au premier contact entre l'acide squarique et les sels de fer.

En 1978 J.T.Wroblewski et D.B.Brown preparent ce composé par l'ajout d'une solution éthanolique de chlorure de fer à l'acide squarique dissous dans de l'eau distillée chaud. L'enregistrement par diffraction des rayon X par la poudre indique qu'il est identique à celui rapporté par West et Niu. Dans le cadre de leur études, ils ont discuté les propriétés électroniques et structurales et la susceptibilité magnetique, le comportement thermique et ils ont rapporté la preuve qui soutient une structure dimérique à ce composé. J.T.Wroblewski et D.B.Brown reussissent dans la préparation du systeme fer(III), aniom squarate et et contre cation mais, à partir du complexe [Fe(OH)(C₄O₄).(H₂O)₂]₂.2(H₂O), d'ou la serie des composés de formule [Fe(OH)(C₄O₄).(H₂O)₂(L)₂]₂.2(H₂O) : L = pyridine, 4-methylpyridine et 3-methylpyridine partant de ces complexes. Ils constatent que ces matériaux sont instables par rapport à la perte de l'agent structurant. Cette perte de ligand est supprimée en stockant ces matériaux dans un dessiccateur contenant une petite quantité de Ligand [32].

En 1980, Jhon et P.Chesick etudierent la structure d'un de ces composés suite à une évaporisation lente durant deux mois d'une solution aqueuse qui contient le nitrate de chrome

et l'acide squarique. Ils ont préparé le $[\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$ et décrivaient ainsi les propriétés électroniques et structurales [33].

Carranza, J. et ses collaborateurs (2011) ont préparé ce complexe avec le fer et le chrome et ils ont déterminé les paramètres de la maille avec la diffraction des rayons X sur le monocristal décrivent sa structure avec les paramètres de maille $a = 7.4712(8)$, $b = 7.5465(8)$, $c = 8.2048(8)$, $\alpha = 106.662(2)$, $\beta = 95.045(2)$, $\gamma = 113.408(2)$ $V = 395.84 \text{ \AA}^3$ [34].

Dans les travaux de L. Zhenkhi et ses collaborateurs, cette famille de composé a été enrichie par un nouveau membre avec le gallium [35]. Ce composé a également été rapporté à plusieurs reprises avec de l'aluminium, chrome et gallium (2014). S. Halis et ses collaborateurs, ont publié une synthèse hydrothermale et l'étude de la réactivité thermique de ce complexe avec le gallium et l'aluminium (2016) [36]. J. Shi et ses collaborateurs, ont également publié la synthèse et le magnétisme de ce composé avec le Chrome [37].

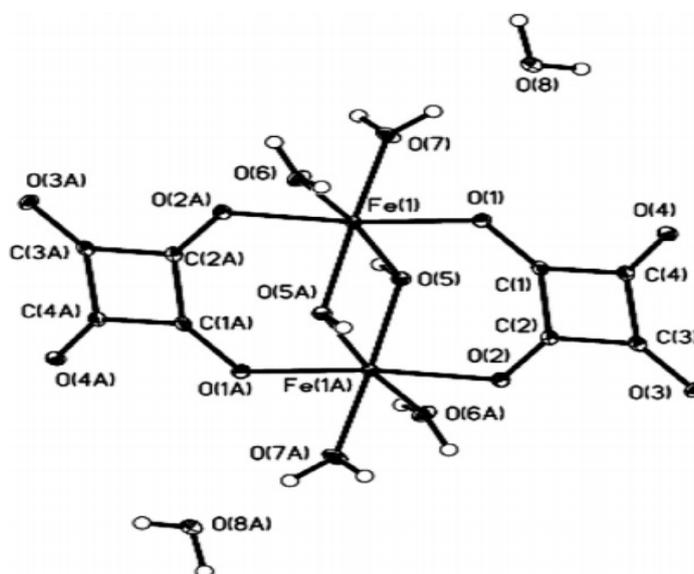


Figure I-6 : Structure de $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4).(\text{H}_2\text{O})_2]_2.2(\text{H}_2\text{O})$ (figure reproduite

⊕ $(\text{R}_2\text{M})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$

Des études plus détaillées sur des complexes de squarate avec de l'aluminium, gallium, et indium ont été rapportées par H.-U. Schwefung, (1974). Il décrit la synthèse des bis (dialkylmétal) squarate suivant la réaction $2\text{R}_3\text{M} + \text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \rightarrow (\text{R}_2\text{M})_2(\text{C}_4\text{O}_4) + 2\text{RH}$, où $\{\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{M} = \text{Al}, \text{Ga} \text{ et } \text{In}\}$ [38]. La structure de ses matériaux est présentée dans la figure I-7.

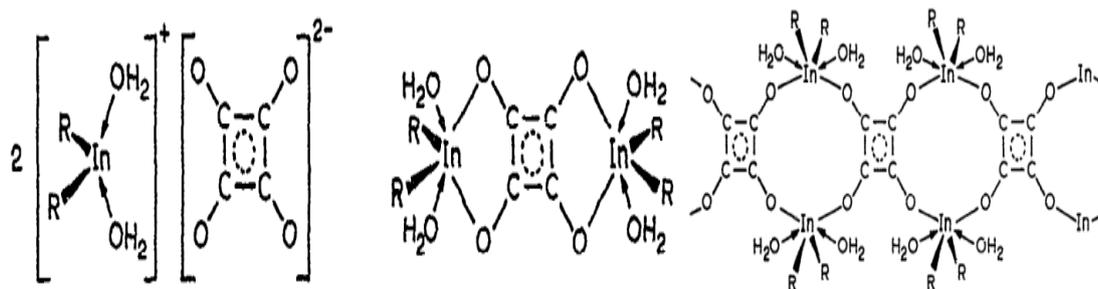


Figure I-7 : Différente structures des matériaux de la famille $(R_2M)_2(C_4O_4)$: $M = Al, Ga, In$.
D'après H.-U. Schwefung.

Stewart Michael Condren dans ces travaux de thèse avait rapporté sur la synthèse et caractérisation de l'Indium(III) hydroxysquarate dihydrate $In(III)(OH)(C_4O_4) \cdot 2H_2O$ (1971) [27].

⊕ $Y_2(C_4O_4)_3(H_2O)_8$ [39]

Le composé $Y_2(C_4O_4)_3(H_2O)_8$ isostructural avec $Eu_2(C_4O_4)_3(H_2O)_8$ [40] préparé par Huskowska, T et ses collaborateurs (1992). La figure I-8 présente la structure cristalline de ce composé, il se cristallise dans le groupe d'espace Pa avec les paramètres de maille : $a = 10.127(3)$, $b = 8.222(2)$, $c = 11.958(3)$, $\beta = 96.03(3)$

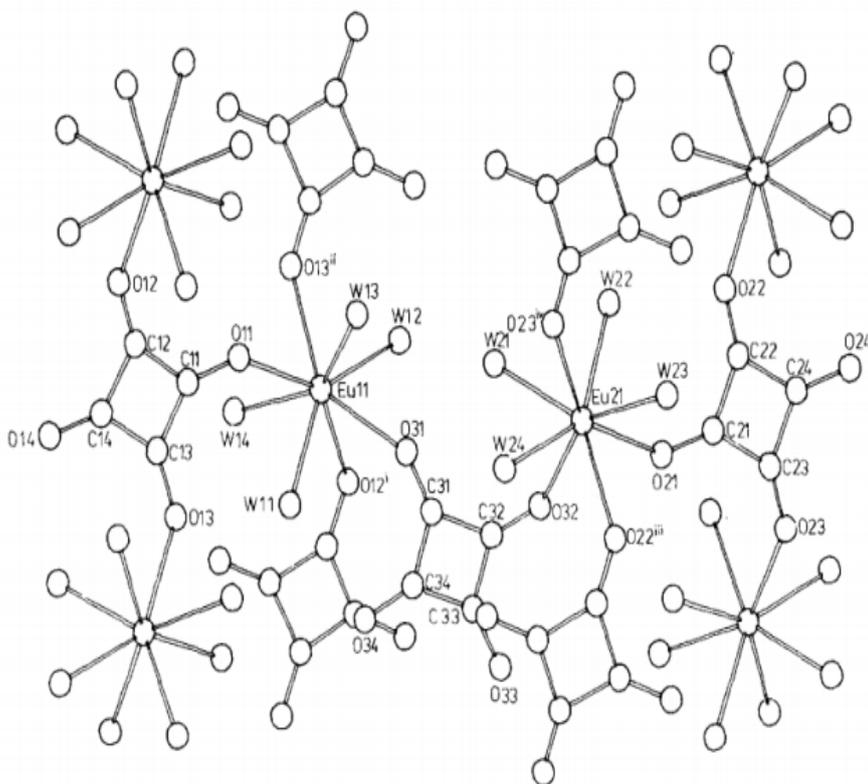


Figure I-8: Structure d' $Eu_2(C_4O_4)_3(H_2O)_8$. D'après T. Huskowska et ses collaborateurs [40].

✚ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$

T. Suchiya et ses collaborateurs, (1974) ont réussi à préparer le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ à partir d'une réaction entre $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ et $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ils ont décrit une conversion thermique inhabituelle à l'état solide de l' $\text{Al}[\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)]$ [41].

I-1-1-2 Les squarates des métaux trivalent et des amines

Par comparaison avec les squarates des métaux divalents et des amines, la préparation des squarates des métaux trivalents et des amines n'est pas toujours facile et l'optimisation des réactions modèle s'avère être parfois impossible. L'encrage de l'amine dans le réseau cristallin s'effectue de deux façons différentes : soit par formation de liaisons covalentes métal-azote donnant lieu à des polymères de coordination ou par des liaisons hydrogène formant ainsi des entités isolées, donc des réseaux à zéro dimension.

Nous allons citer quelque exemple collecté de la littérature. L'yttrium est connu par son comportement proche à celui des lanthanides, alors que d'après la recherche bibliographique que nous avons réalisée très rare sont les composés combinant des ligands organiques et le cation Y(III) et Sc(III). Ces deux complexes ont été préparés à l'institut des sciences chimiques de Rennes, avec l'équipe CSM.

✚ $\{[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}[\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]]\}_n$

Les composés squarate d'yttrium sont moyennement répandus. Alors que peu de composés à base d'yttrium, squarate, et d'amine sont reportés dans la littérature. En 2011 nous avons étudié la synthèse et la description d'un yttrium squarate éthylènediamine, {catena-poly [sesqui (éthylène-diammonium) [[tetraaquabis(squarato-κO) yttrium (III)] -μ-squaratoκ²:OO']] } [42], de formule générale $\{[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}[\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]]\}_n$ (Figure I-9 (a) et (b)). Cette conception a été réalisée dans des conditions douces.

Ce complexe bidimensionnel engendre un réseau tridimensionnel par un ensemble de liaisons hydrogène, résultant entre les cations d'amine diprotonés et les feuillets du squarate d'yttrium.

Ces arrangements de couches laissent apparaître des canaux qui se développent parallèlement à l'axe c et encapsulent des cations d'éthylènediamine. L'étude de la structure de ce composé a prouvé l'existence d'une porosité au sein de ce matériau, présentée sous forme de tunnels.

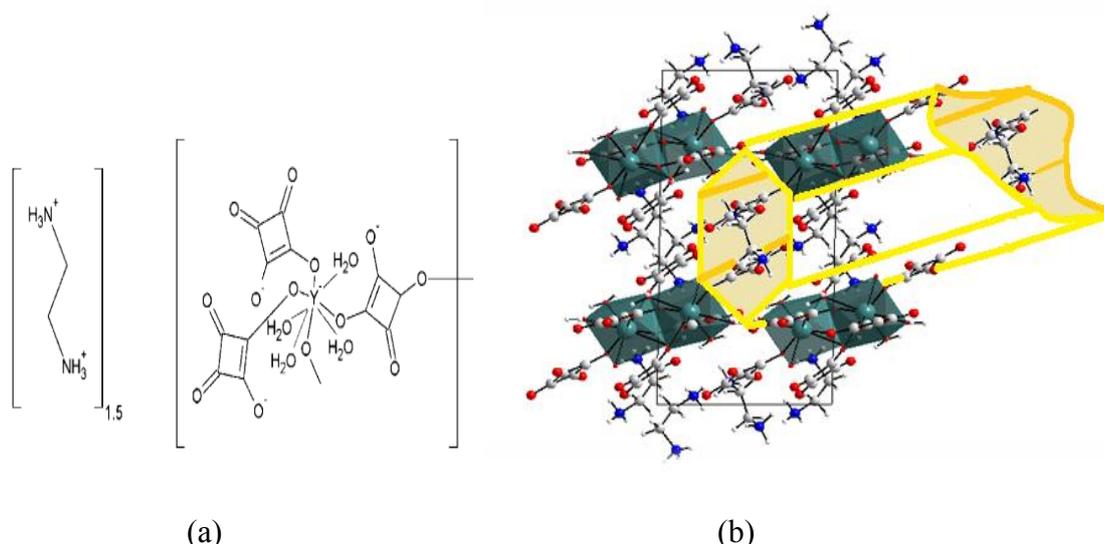


Figure I-9 : $\{[(C_2H_{10}N_2)_{1.5} [Y(C_4O_4)_3(H_2O)_4]]\}_n$, avec des performances d'encapsulation des cations d'éthylènediamine dans des tunnels [42].

⊕ $(C_2H_{10}N_2)_{2.5}Sc(H_2O)(C_4O_4)_2 \cdot 1.5H_2O$

Deux matériaux hybrides isostructuraux, $(C_2H_{10}N_2)_{2.5}Sc(H_2O)(C_4O_4)_2 \cdot 1.5H_2O$, $(C_4H_{12}N_2)_{2.5}Sc(H_2O)(C_4O_4)_2 \cdot 1.5H_2O$, ont été préparés sous forme d'échantillons en poudre par précipitation lente à température ambiante [43]. Leurs structures cristallines ont été déterminées à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille $a = 12.1080(6) \text{ \AA}$, $b = 8.2806(3) \text{ \AA}$, $c = 6.9139(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.419(3)^\circ$, $\beta = 90.814(3)^\circ$, $\gamma = 95.489(3)^\circ$, $V = 689,72(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. La structure cristalline des deux hybrides est constituée de couches anioniques de squarates de scandium entre lesquelles les amines protonées et les molécules d'eau sont intercalées figure I-10.

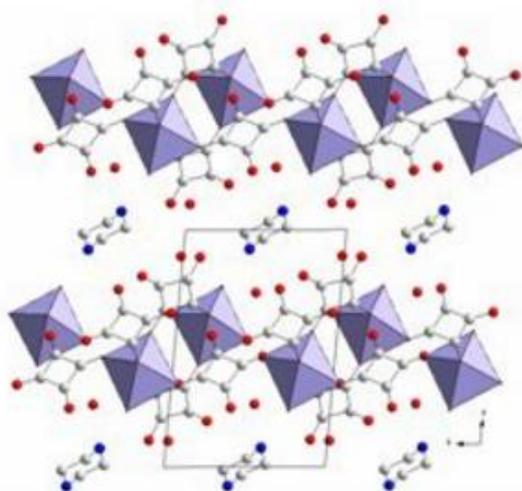


Figure I-10 : Structure de $(C_2H_{10}N_2)_{2.5}Sc(H_2O)(C_4O_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ [43].

I-1-1-3 Les oxalates de métaux trivalents et des amines

Une recherche bibliographique a été effectuée sur les structures des composés comportant l'indium et l'anion squarate et/ou oxalate et nous a révélé son association avec différents contre cation à savoir le Rb^+ et H_3O^+ dans $(\text{InRb}_{0.77}(\text{H}_3\text{O})_{0.23}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O}))$ [44], NH_4^+ et Na^+ dans $(\text{InNH}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{Na}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [45]. Ces oxalate mixte d'indium sont caractérisé par la mobilité des contre cations localisé dans les pores/tunnels [46], comme $(\text{C}_2\text{H}_02\text{N}_2)^{2+}$ dans $\{(\text{C}_2\text{H}_02\text{N}_2)_{0.5}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, (figure I-11). Des oxalates simple d'indium : $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [47], $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [48], $\text{In}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [49].

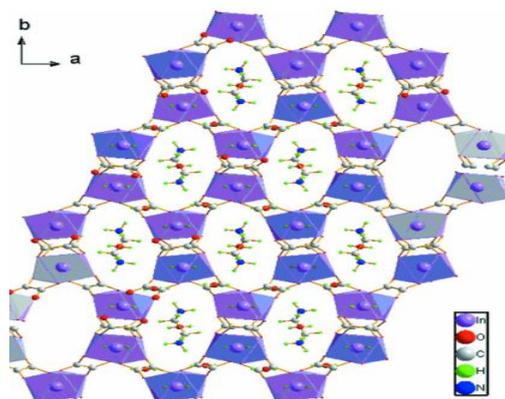


Figure I-11 : Vue de la structure de $\{(\text{C}_2\text{H}_02\text{N}_2)_{0.5}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe c , l'éthylènediamine et les molécule de l'eau réside dans les pores référence [46].

Dans l'étude bibliographique sur les oxalates de fer trivalents, on trouve le composé $[\text{Co}(\text{III})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [50].

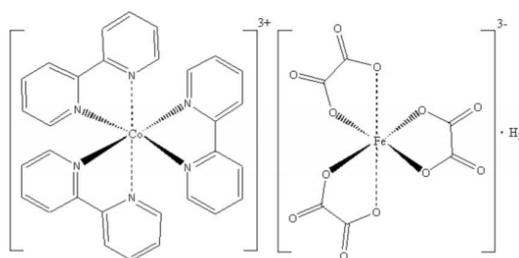


Figure I-12 : Structure de $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2$ [50].

$[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, consiste en deux type de polyèdre de coordination $(\text{Co}(\text{III})\text{N}_6)$ et $(\text{Fe}(\text{III})\text{O}_6)$. Les cations et les anions sont disposés alternativement, formant des chaînes arrangées de manière hexagonale. Les molécules d'eau occupent des vides entre les chaînes. Ce composé a été préparé à partir d'un mélange de la poudre de cobalt, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le dichlorhydrate d'éthylènediamine, la 2,2-bipyridine et l'acétonitrile chauffés à 333 K et agités magnétiquement pendant 6 h le résultat est un

précipité rose pâle. Après filtration, le précipité a été recristallisé dans de l'eau chaude. Le composé est stable dans l'air, il est peu soluble dans l'eau, le méthanol et le diméthylsulfoxyde.

L'objectif de cette thèse s'inscrit dans le contexte décrit ci-dessus. Il consiste en la conception de matériaux hybrides organiques-inorganique obtenue par procédé de chimie douce, en se basant sur les unités de constructions (SBU) organiques et inorganiques. Notre choix est tombé sur les éléments (Fer, Chrome, Yttrium, Aluminium, Gallium et indium) en tant que source de cations métallique. Nous partons dans le sens des matériaux de l'institut de l'avoisiner avec ajout d'agent structurant.

L'acide squarique en tant que complexant versatile [51] est aussi choisi pour sa taille petite pouvant rassembler le plus possible de cation métallique d'où la diversité dans les propriétés des matériaux résultants.

Le choix d'une série d'amines ce différenciant dans la longueur des chaînes carbonées servira dans la modulation des pores ou des tunnels susceptible de se former au sein du réseau cristallin.

La pertinence de l'approche se reflète en un manque remarquable des polymères de coordination rassemblant à la fois un cation métallique trivalent (métaux de transition ou pauvre), un anion squarate et un contre cation. Ce type de matériaux est bien répandu avec les métaux divalents. Le but de ce travail est donc, de mieux comprendre la relation entre l'élaboration, la structure, les propriétés et la mise en valeur de ces matériaux.

La préparation de tels matériaux fait appel à un certain nombre de réflexions stratégiques. Tout d'abord, selon nos expériences dès le début de cette thèse l'encrage de l'amine dans l'édifice chimique n'est pas toujours aisé avec les cations trivalents, bien que ça marche mieux avec les cations métalliques divalents.

Dans notre équipe de travail, de tels matériaux ont bien été préparés [$\{[(C_2H_{10}N_2)_{1.5}[Y(C_4O_4)_3(H_2O)_4]\}_n]$ [42], mais leur reproduction n'est pas toujours donnée. Cela pose le problème d'impossibilité d'effectuer des études sur leur propriété ou réactivité, bien que leur synthèse est décrite dans la littérature pour de nombreux exemples avec des cations divalents. Nous nous tiendrons à synthétiser des composés présentant une grande diversité structurale, dans le but d'étudier leurs topologies, propriétés, réactivités...

Il est aussi surprenant de constater que peu de choses ont été rapportées sur les propriétés à l'état solide des complexes du squarate de fer depuis les premiers travaux de West et Niu, qui proposaient des structures polymériques pour ces complexes. En plus, dans nos investigations les comportements des réactions ayant comme précurseur le cation ferrique

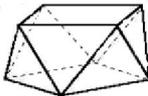
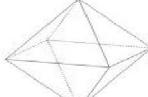
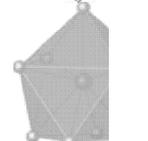
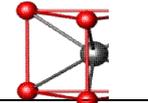
montre une tendance à la décomposition du ligand. À l'issue de cet état, nous étudierons brièvement ce phénomène.

I-2 Généralités sur les matériaux hybrides à base du ligand squarate

I-2-1 Unité de construction inorganique SBU

Les unités de construction inorganiques (SBU) se présentent sous forme de divers polyèdres de coordination. Parmi les composés décrits dans cette thèse, on trouve des polyèdres du type MO_n avec $n = 6, 8$ et 9 , où M désigne les atomes de métaux de transition ou métaux pauvre. Les liaisons multidentées permettent la formation de structure plus rigide grâce à leur capacité d'agréger des ions en métal dans des groupes M-O-C. Dans le tableau [I-1] sont listés les exemples rencontrés.

Tableau I-1. Polyèdres de coordination usuels des cations trivalents utilisés.

Polyèdre	Schéma
Antiprisme à base carré	
Octaèdre	
Antiprisme à base carré coiffées	
prisme trigonal	

I-2-2 L'acide squarique

Parmi la série d'oxocarbons cycliques de formule $H_2C_nO_n$ ($n = 3, 4, 5, 6$), l'acide squarique (3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione), la molécule organique simple a capturé l'imagination des chimistes depuis sa préparation pour la première fois en 1959 [52].

L'acide squarique se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche [53]. Il se cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/m$, avec une symétrie pseudotetragonal et les paramètres de la maille : $a = 6.129(3)$, $b = 5.273(2)$, $c = 6.140(3)$ Å et $\beta = 90.00$ [54]. La structure de l'acide squarique est présentée dans la figure I-7 et les distance interatomique ainsi que les angles des liaisons sont listé dans le tableau I-2. La forte acidité avec $pK_a = 0,5$

pour le premier proton et du $pK_a = 3,5$ pour le deuxième est attribuable à la stabilisation par résonance de l'anion [54].

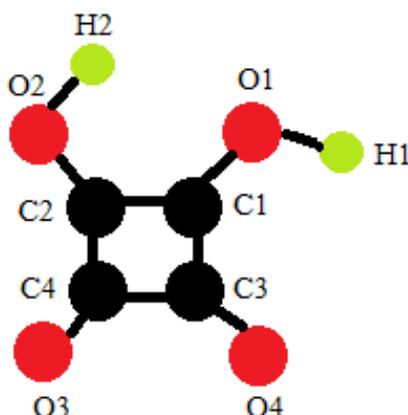


Figure I-13 : Structure de l'acide squarique.

Tableau I-2 : Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$) dans la structure de l'acide squarique.[54].

C1-C2	1.409	C1-O1	1.290
C2-C3	1.457	C2-O2	1.292
C3-C4	1.501	C3-O3	1.229
C4-C1	1.458	C4-O4	1.228
C1-H1	1.040	C2-H2	1.108
<hr/>			
C1-C2-C3	91.8(.07)	O1-C1-C4	136.1(.08)
C2-C3-C4	88.2(.07)	O2-C2-C3	131.1(.08)
C3-C4-C1	88.2(.07)	O2-C2-C1	137.1(.08)
C4-C1-C2	91.8(.07)	O3-C3-C4	135.1(.08)
O1-C1-C2	132(.08)	O3-C3-C2	136.3(.08)

Des études ont démontré ses nombreuses propriétés, il peut être exploité dans différents domaines, à partir de la pharmacologie, en tant qu'agents antiulcéraux [55]. Des analgésiques pour le traitement de la douleur et des antagonistes de la prostaglandine E, relaxants musculaires, fluorescents des composés colorants utilisés pour déterminer les acides nucléiques, cellules microbiennes, cellules cancéreuses, en tant que photosensibilisateurs dans les matériaux photographiques les procédés de polymérisation [56]. Alors une attention croissante a été consacrée à l'étude de la chimie de coordination du ligand squarate et ses dérivés

I-2-2-1 Mode d'assemblage des anions squarate

Dans la chimie supramoléculaire de l'acide squarique sont rapporté de différents modes d'assemblage de cet anion. La figure I-14 présente l'alignement des anions HSQ⁻ en chaînes linéaire (a) et leur arrangement en forme dimère (b) et tétramère (c) et (d) dans des molécules rassemblant cet anion à des amines différentes rapporté dans les travaux de S. Mathew et ses collaborateurs , [57], et F. Gilli et ses collaborateurs , [58]. Dans le cas des composés organométallique, cet anion sera coordonné par ces atomes d'oxygènes aux cations métalliques suivant les modes établies dans le tableau I-3.

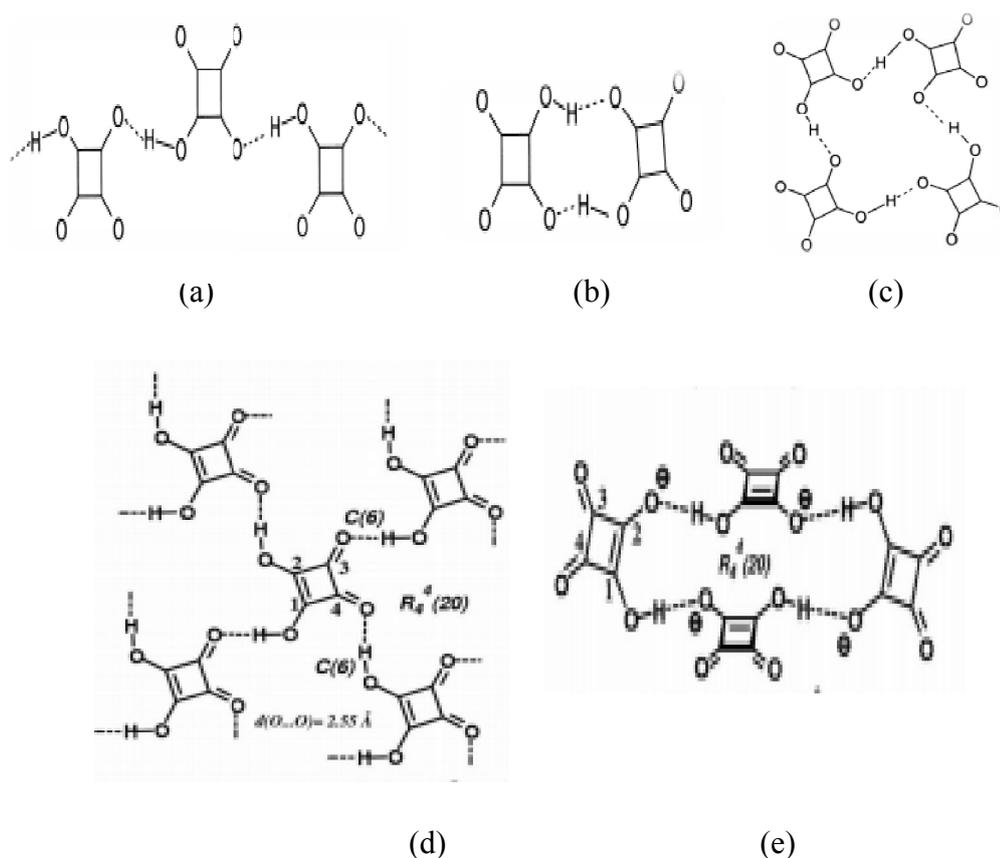
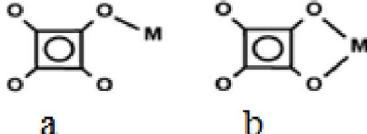
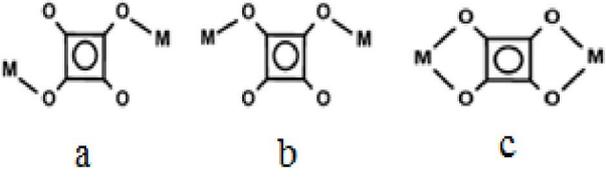
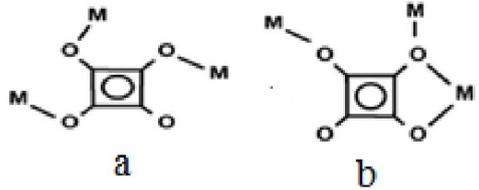
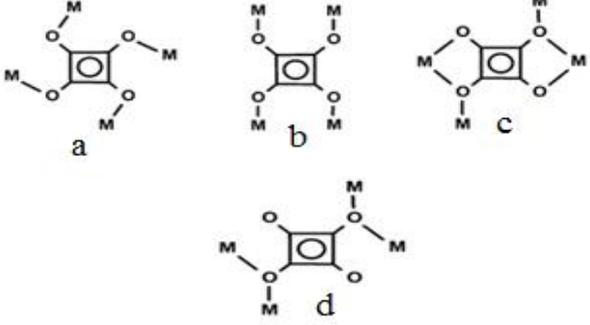
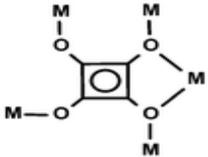
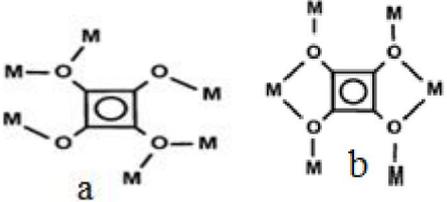
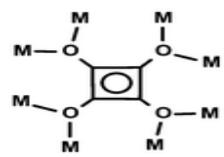


Figure I-14 : Mode d'assemblage de l'anion HSQ Image (a), (b), (c) produite d'après la référence [57] et (d) et (e) d'après la référence [58].

I-2-2-2 Mode de coordination des ions squarates

Dans sa chimie de coordination, l'anion squarate est caractérisé par la diversité de modes de coordination qu'il peut former avec les ions métalliques (mono, polydenté), et la formation de pont entre deux ou plusieurs cations métalliques, d'où la génération d'une variété d'ensembles structuraux à l'état solide par liaison hydrogène [59]. Le tableau I-3 rassemble un nombre de modes de coordination de cet anion généré d'après des articles bibliographiques noté dans les références

Tableau I-3 : Mode de coordination des ions squarates d'après [60][61][62]

Nom	Mode de coordination
a. μ -1 unimonodetate b. bidentate	
a. μ -2 trans bimonodetate b. μ -2 sys bimonodetate c. μ -2 bis-bidentate	
a. μ -3 trimonodetate b. μ -3 bi-mono et bidentate	
a- μ -4 tetramonodetate b- μ -4 tetramonodetate c- μ -4 bimono et bis bidentate d- μ -4 bidentate	
μ -5 tri-monodetate et bidente	
a. μ -6 bidentate bichelate bis monodetate b. μ -6 tetramo	
μ -8 octamonodetate	

I-2-3 L'anion oxalate

L'anion oxalate est dérivé du diacide carboxylique (l'acide oxalique dihydraté de formule chimique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il est caractérisé par $\text{pK}_{\text{a}1}$ (25°C) = 1.23, $\text{pK}_{\text{a}2}$ (25°C) = 4.19). Sa structure a été résolue par Semmingsen en 1977 (Figure I-15) [54]. Le tableau I-4 rassemble les distances interatomiques et les valeurs des angles issus de la résolution de la structure de cette molécule.

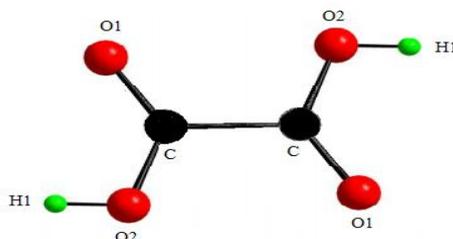


Figure I-15 : Structure de l'acide oxalique

Tableau I-4 : Distances interatomiques (Å) dans la structure de l'acide oxalique [54]

C-O1	1.286
C-O2	1.188
C-C	1.528
O2-H1	0.756

I-2-3-1 Mode d'assemblage des anions oxalates

Les anions oxalates s'assemblent de façon simple, elles peuvent s'aligner tête-à-pied pour donner des chaînes linéaires [63][64] comme elles peuvent former des réseaux étendus plan par des liaisons hydrogéné.

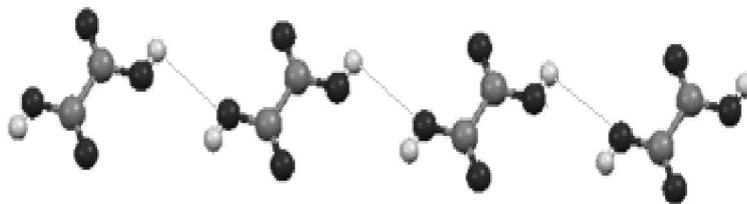


Figure I-16 : Assemblage des anions oxalate type tête-à-pied

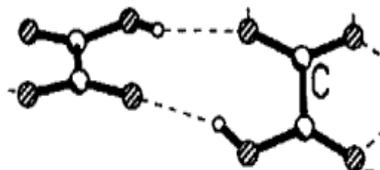
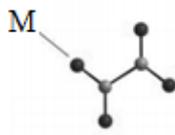
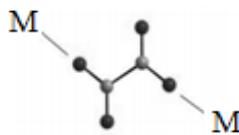
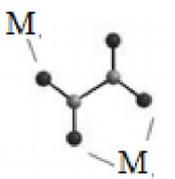
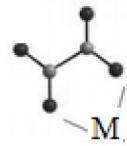
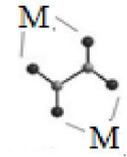
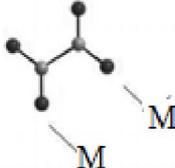


Figure I-17 : Assemblage des anions oxalate d'après R. Vaidhyanathan et ses collaborateurs [64]

I-2-3-2 Mode de coordination

L'ion oxalate possède différents modes de coordination qui peut se comporte comme monodentate, bis-monodentate, bidentate, bis-bidentate, mono-bidentate ou μ -bidentate tableau I-5.

Tableau I-5 : mode de coordination des anions oxalates dans les complexes. [65]

Nom	Mode de coordination
Monodentate	
Bis-monodentate	
Mono-bidentate	
Bidentate	
Bis-bidentate	
μ -bidentate	

Références bibliographiques

- [1] R. Xu, Y. Xu, "Modern Inorganic Synthetic Chemistry"; 1st Edition, Hardcover. **ISBN:** 9780444535993, Chapter 16, 340, **2010**.
- [2] J. Scott, D. Guang, K. Naeramitnarnsuk, M. Thabuot, R. Amal., "Zéolite synthesis from coalfly ash for the removal of lead ions from aqueous solution". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *77*, 63–69. **2001**.
- [3] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, K. Dutta., "Handbook of Zéolite Science and Technology". CRC Press, 1-18. **2003**.
- [4] G. L. Price, TULSA University., "Zéolite", Page, <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/index.html>., consulted 20/03/**2016**.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro., "Functional porous coordination polymers", *J. Gesel. Deut. Chem.*, *43*(18):2334-75. **2004**.
- [6] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. U. Romo, H. Furukaa, J. R. Long, O. M., Yaghi, "Metal Insertion in a Microporous Metal–Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine"., *J. Am. Chem. Soc.*, *132*, 14382. **2010**.
- [7] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, "Metal organic framework materials as catalysts"., *J. T.Chem. Soc. Rev.*, *38*, 1450. **2009**.
- [8] (a) B. Lebea., "généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et applications", <https://fr.scribd.com/document/82879890/2-G-n-ralit-s-B-LEBEAU>.
(b) Zéolithe., <https://fr.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A9olithe> accessed 29/05/2016
- [9] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, T. Loiseau, A. Percheron., "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53"., *Chem. Comm.*, 2976-2977. **2003**.
- [10] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller., "The progression of Al-based metalorganic frameworks From academic research to industrial production and applications"., *Micropor. Mesopor. ater.* *157*, 131-136. **2012**
- [11] C. SANCHEZ., "Chimie des matériaux hybrides. L'annuaire du collège de France"., 177-209, **2012**. D'après le site : <https://annuaire-cdf.revues.org/1299>
- [12] B. Marler., "Silica-ZSM-22: synthesis and single crystal structure refinement"., 7,393-397. **1987**.
- [13] T. Bataille, F. Costantino, P. L. Luis, S. Midollini, A. Orlandini., "A new copper(II) tubelike metal–organic framework constructed from P,P'-diphenylmethylenediphosphinic acid and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure, and thermal behavior"., *Inorg. Chi., Acta* *361*, 9. **2008**.
- [14] G. Férey., "Hybrid porous solids: past, present, future"., *Chem. Soc. Rev.* *37*, 191-241. **2008**.
- [15] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework". *Nature*, *402*, 276-279. **1999**.

- [16] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim., "Reticular synthesis and the design of new materials". *Nature*, *423*, 705-714, **2003**.
- [17] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’keeffe, and O. M.Yaghi, "Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks". *Acc.Chem. Res.*, *34*, 319-330. **2001**.
- [18] T. Loiseau, G. Férey, "Crystalline oxyfluorinated open-framework compounds: Silicates, metal phosphates, metal fluorides and metal-organic frameworks (MOF)", *J. Fluo. Chem.**128*, 413-422. **2007**.
- [19] X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu, Y. Huang., "Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions., international journal of hydrogen energy".,*38*, 16710 -16715. **2013**.
- [20] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille et G. Férey., "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration"., *Chem. Eur. J.*, *10*, 1374. **2004**.
- [21] R. Giovine, C. Volkringer, J. Trébosc, J.-P. Amoureux, T. Loiseau, O. Lafon and F. Pourpoint., "NMR crystallography to probe the breathing effect of the MIL-53(Al) metal-organic framework using solid-state NMR measurements of ^{13}C - ^{27}Al distances"., *Acta Cryst. C**73*. 176-183.**2017**.
- [22] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey., "How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53"., *45*, 7751-7754. **2006**.
- [23] Y.N. Gong, Y.L. Huang, L. Jiang, T.B. Lu., "A luminescent microporous metal-organic framework with highly selective CO₂ adsorption and sensing of nitro explosives." *Inorg. Chem.*, *18*, 9457-9459.**2014**.
- [24] A. Cadiou, J. S. Lee, D. D. Borges, P. fabry, T. Devic, M. T.Wharmby, C. Martineau, d. Foucher, F. Taulelle, C.H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F.De Lange, F. Kaptejin, j. Gascon, G. Maurinn, J.-S. Chang, C. Serre., "Design of hydrophilic metal organic framework water adsorbents for heat reallocation"; *adv. mater.* *27*, 4775-4780. **2015**.
- [25] R. West and H. Y. Niu, *J. Am. Chem. SOC.* *5*, 2589. **1963**.
- [26] P. H. Tedesco and H.F. Walton., "Metal complexes of quaricacid (Diketocyclo-butenediol) and its metalcomplexes"., *Inorg. Chem*, *8*, 832. **1969**.
- [27] S. M. Condren, "Some metal complexes of dihydroxycyclobutenedione" **1971**. Doctoral Dissertations. 2053. http://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/2053
- [28] E. Gavilan and N. Audebrand., "A monoclinic pseudopolymorph of manganese squarate dihydrate, Mn(μ -C₄O₄)(H₂O)₂, built from cubic units"., *Acta Cryst. C**65*, m156-159. **2009**.
- [29] I. Uçar, O. Z. Yesilel, A. Bulut, H. İçbudak, H. Ölmez et C. Kazak., "A capped trigonal prismatic cadmium complex with tetra- and tridentate ligands: bis(triethanolamine)- $\kappa^3\text{N},\text{O},\text{O}$;

- κ - $^4N,O,O',O''$ -cadmium(II) squarate monohydrate"., *Acta Cryst. C60*, m392-394. **2004**.
- [30] I. Uçar, A. Bulut and O. Büyükgüngör., "Bis (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline- κ^2N,N')copper (I) hydrogen squarate hemihydrate.", *Acta Cryst. (2005)*. **C61**, m266-m268
- [31] C. Näther, J. Greve et I. Jeß., Poly[μ_4 -squatato- O,O',O'',O''']iron(II)].", *Acta Cryst. (2002)*. **E58**, m507-m509.
- [32] J. T. Wroblewski and D. B. Brown., "Physical and Chemical Properties of Squarate Complexes., "Miissbauer Spectroscopy and Magnetic Susceptibility Studies of Several Dimeric and Trimeric Iron(III) Complexes Containing the Squarate Dianion"., *Inorganica Chimica Acta*, 35 (**1979**) 109-118.
- [33] J. P. Chesick et F. Doany., "Chromium Squarate: $Cr(C_4O_4)(OH).3(H_2O)$ and $Cr(C_4O_4)_{3/2}.7(H_2O)$ "., *Acta Cryst. (1981)*. **B37**, 1076-1079.
- [34] J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve., "Iron (III), chromium (III) and cobalt(II) complexes with squarate: Synthesis, crystal structure and magnetic properties"., *Inorg. Chim. Acta*. 371, 13-19. **2011**
- [35] L. Zenkhri, A. Boutarfaia, T. Bataille et N. Audebrand., "The synthesis and thermal behavior of di[μ -hydroxo-diaquo (squatato) of métaIs trivalents (Fe, Al and Ga)"., *annal des sciences et thechnologie*, 6, N 2 AST **2014**.
- [36] S. Halis, H. Reinsch, and N. Stock., "Synthesis and Characterization $[M_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (M = Al or Ga)"., *Z. Anorg. Allg. Chem. (2016)*.
- [37] J. Shi, J. Xu., G. Yang, T. Wang and Q. Huang., "Hydrothermal synthesis and magnetism of a chromium (III) squarate complex"., *Transition Met. Chem.*, 22, 418±419. **1997**.
- [38] H.-U.Schwering, H. Olapinski, E. Jungk, J. Weidlein., "Bis(dialkylmetall)quadratate der elemente aluminium, gallium und indium"., *J. Organ. Chem.* 76. 315-324. **1974**.
- [39] Denis Dorso. Mémoire magister, Université de Rennes1, France, **2007**.
- [40] Huskowska, T. Gtowiak and J. Legendziewicz., "Luminescence and crystal structure of neodymium and europium squarate hydrates"., *J. All. Comp. G. Oremek.*, 179, 13-25. **1992**.
- [41] R. Tsuchiya, A. Uehara, M. Sakui, E. Kyuno "preparation of squarato-complexes and the thermal se reaction thereof in solid-phase"., 3, 1511-1514. **1974**.
- [42] L. Zenkhri, N. Audebrand, et T. Bataille., "Yttrium ethylenediammonium squarate tetrahydrate"., *Acta Cryst.*, 67, m529–m530. **2011**.
- [43] N. Audebrand, T. Bataille, L. Le Pollès, E. Kotulanova, D. Dorso., "Determination of crystal structures of two new scandium squarates hybrids with powder X-ray diffraction and solid state NMR"., 11th European Powder Diffraction Conference, **2008**. <http://science24.com/paper/16321>.
- [44] N. Mahé, N. Audebrand., "Structure and thermal behaviour of $ScK(C_2O_4)_2(H_2O)_2$ and $InRb_x(H_3O)_x(C_2O_4)_2(H_2O)_2 \cdot 0.5(H_2O)$: Two members of a family of open-framework oxalates

- with isotypic helical structures and zeolite-like properties"., *Sol. Sta. Sci.* 8, 988–999. **2006.**
- [45] N. Bulc, L. Golic, J. Siftar., "Structure of Ammonium and Sodium Bis(oxalato) indate(III) Dihydrate, $\text{NH}_4[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "., *Acta Cryst. C* 39, 176. **1983.**
- [46] Q. Sun, Y. Liu, H. Li and Z. Luo., "Poly[hemi(ethylenediammonium) [di-loxalato-indium (III)]dihydrate]"., *Acta Cryst. E* 65, m394–m395. **2009.**
- [47] N. Audebrand, S. Raite, D. Louër., "The layer crystal structure of $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and microstructure of nanocrystalline In_2O_3 obtained from thermal decomposition"., *Solid State Sciences* 5, 783–794. **2003.**
- [48] N. Bulc and L. Golic., "Structure of Polymeric μ -(Oxalato- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^1, \text{O}^2$)-bis[diaqua(oxalato- O^1, O^2)indium] Dihydrate, $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "., *Acta Cryst. C* 39, 174-176. **1983.**
- [49] Sihai Yang, Guobao Li, Shujian Tian, Fuhui Liao, Jianhua Lin., "An open-framework three-dimensional indium oxalate: $[\text{In}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "., *J. Sol. Sta. Chem.* 178, 3703–3707. **2005.**
- [50] E. N. Chygorin, S. R. Petrusenko, V. N. Kokozay, I. V. Omelchenko and O. V. Shishkin., "Tris(2,2'-bipyridine- κ^2 N,N')cobalt(III) tris(oxalato- $\kappa^2 \text{O}^1, \text{O}^2$)ferrate(III) monohydrate"., *Acta Cryst. E* 68, m233–m234. **2012.**
- [51] M. D. Šerb., "Squaric acid as a versatile compound in the design of molecular solids"., Thèse, Université technique de Rhénanie, **2008**
- [52] S. Cohen and S. G. Cohen, "Preparation and reactions of derivatives of squaric acid. alkoxy-, hydroxy-, and aminocyclobutenediones"., *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1533-1536. **1966.**
- [53] K.-S. Lee, J. J. Kweon, I.-H. Oh, C. E. Lee., "Polymorphic phase transition and thermal stability in squaric acid ". *J. Phys. Chem. Solids* 73, 890–895. **2012.**
- [54] (a) D. Semmingsen, F. J. Hollander, T. F. Koetzle., "A neutron diffraction study of squaric acid (3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione)" *J. Chem. Phys.*, 66, 4405. **1977.**
 (b) D. Semmingsen., "The crystal structure of squaric acid"., *Acta Chem. Scand.* 27, No. 10. **1973.**
- [55] Y. Naito, T. Yoshikawa, K. Matsuyama, N. Yagi. M. Arai. Y. Nakamura, T. Kaneko, N. Yoshida, M. Kondo, "Effect of a novel histamine H2 receptor antagonist, IT-066, on acute gastric injury induced by ischemia-reperfusion in rats, and its antioxidative properties"., *Eur. J. Pharmacol.* 294, 47. **1995.**
- [56] H. Rostkowska, M. J. Nowak, L. Lapinski, D. Smith, L. Adamowicz, "Molecular structure and infrared spectra of 3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione ; experimental matrix isolation and theoretical Hartree-Fock and post Hartree-Fock study" ; *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopie.*, 53, 959-968. **1997.**
- [57] S.Mathew., G.Paul., K.Shivasankar., A.Choudhury., C.N.R. Rao., "Supramolecular hydrogen-bonded structures in organic amine Squarates"., *J Mol. Stru.* 641, 263-279. **2002**

- [58] G. Gilli, V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, "associations of squaric acid and its anions as multiform building blocks of hydrogen squarates by hydrogen bonding-bonded molecular crystals", *Acta Crystallogr.*, *B57*, 860. **2001**.
- [59] I. L. Karle, D. Ranganathan, V. Haridas., "A Persistent Preference for Layer Motifs in Self-Assemblies of Squarates and Hydrogen Squarates by Hydrogen Bonding [X-H,,,O; X) N, O, or C]: A Crystallographic Study of Five Organic Salts"., *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, 7128-7133. **1996**.
- [60] A. K. Ghosh, D. G., E. Zangrando, J. Ribas and N. R. Chaudhuri., "Structural diversity in manganese squarate frameworks using N,N-donor chelating/bridging ligands: syntheses, crystal structures and magnetic properties" , *Dalton Trans.*, 1554-1563. **2006**.
- [61] C. C. Wang, W. C. Chung, H. W. Lin, S. C. Dai, J. S. Shiu, G. H. Lee, H. S. Sheu and W. Lee," Assembly of two Zinc(II)-squarate coordination polymers with noncovalent and covalent bonds derived from flexible ligands, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (dpe)" , *Cryst Eng Comm*, *13*, 2130-2136. **2011**.
- [62] S. S. Massoud, F. R. Louka and F. A. Mautner., " Polynuclear and polymeric squarato-bridged coordination compounds", *Cryst. Eng. Comm*, *17*, 7604-7617. **2015**.
- [63] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao., "Hydrogen bonded structures in organic amine oxalates"., *J. Mol. Struct.* *608*, 123-133. **2002**.
- [64] G. Arkhipov, B. A. Zakharov and E. V. Boldyreva, "DL-Alaninium semi-oxalate monohydrate"., *Acta Cryst A*. *A69*, s491. **2013**.
- [65] L. Duvieubourg-Garela., "Synthèse et structure de nouveaux oxalates ou squarates d'uranium (VI), d'uranium (IV) et de lanthanide" (III)., Thèse, université de Lilli, France, **2007**.

Deuxième chapitre
LIGAND SQUARE, REACTIVE

II-1 Réactivité de l'acide squarique

L'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ est facilement oxydé dans certain condition, ceci est attesté par l'obtention de complexes avec l'anion oxalate ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$). Dans ce travail, les précurseurs organiques utilisées sont susceptibles d'être oxydé. Les produits résultants ont été identifiés par la diffraction des rayons X. Les conditions expérimentales requises par cette oxydation sont spécifiées pour les oxocarbons, ce sont la présence d'agents oxydants, tel que dioxygène, de la lumière [1], cation métalliques, eau oxygéné [2], quelque cas sont rencontré suite à des synthèses hydrothermale [3], [4]. D'après les résultats recueillis des expériences reportées dans notre démarche on a constaté que le comportement ligational de ce dianion est aussi influencé par le type de l'ion métallique et de son contre-anion.

Le dianion squarate, $\text{C}_4\text{O}_2^{-4}$ peut subir aussi une décomposition ou transition de phase [5] [6] [7] suivant les conditions des milieux où il est mis en réaction.

II-1-1 Oxydation squarate/oxalate

L'acide squarique peut subir une oxydation complète ou incomplète et forme des complexes d'oxalate et des complexes mixte squarate/oxalate. Ce phénomène a fréquemment eu lieu au cours nos travaux. Une étude bibliographique a été effectuée afin de déterminer les conditions dans lesquelles figurait l'oxalate, dans les produits des synthèses. Il est donc important de citer la synthèse et les produits résultants pour chaque cas :

J. C. Trombe et J. F. Petit (1991) étudièrent le comportement de l'anion squarate dans diverses conditions oxydantes, à l'aide de deux types d'agent oxydant, (le cérium tétravalent) et (l'eau oxygénée) en milieu acide. Ils conclurent que l'acide squarique est oxydé en oxalate par du cérium, la source unique de l'anion oxalate était l'acide squarique. Ils considèrent le Ce(IV) avec [Ce(IV)/Ce(III) (1,4430 V)] comme agent oxydant. Le même complexe a été préparé par en introduisant le cérium trivalent, mais le solvant été l'eau oxygéné H_2O_2 [$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,776 V)] [2].

Dans le cas de l'euporium [Eu(III)/Eu(II) (-0,43V)], résultait le complexe mixte $\text{Eu(III)}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ suite à un traitement hygrothermique du précurseur. D'autre part, la réaction entre le chlorure d'euporium trivalent et l'acide squarique dans de l'eau oxygéné donne le même produit. Dans le premier cas l'agent oxydant était Eu(III), alors que dans le deuxième cas c'était l'eau oxygéné. La présence de trace d'Eu(II) est identifiée dans le spectre d'émission, confirme la réduction d'Eu(III), sachant que l'activité de l'euporium bivalent dépend principalement de la température et de la pression.

Des expériences similaires à celles avec le gadolinium ne donnent pas le même résultat. Le processus redox implique le couple Eu(III)/Eu(II). Cela révèle que les espèces squarate montrent une tendance à réduire l'europlum trivalent [2].

Ainsi un sel de cobalt oxalato-squarate contenant une amine de formule $[\text{Co}_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]$, a été synthétisé par voie hydrothermale, avec une structure en couches. Les auteurs n'ont pas rapporté une justification sur l'oxydation de l'anion squarate, la réaction a été effectuée dans un milieu basique à 150 °C, ici on peut accepter l'hypothèse que l'agent décomposant l'anion squarate est relié à la température [3].

Un exemple similaire, le complexe $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8] a été obtenu suite au traitement hydrothermique de à 150 °C des précurseurs.

Dans ces exemples, sont notés un ensemble de potentiels d'oxydation de quelque couple redox impliquant l'oxydation du squarate, mais l'obtention de la valeur du potentiel d'oxydation relative au couple squarate oxalate, n'est pas possible à présent. Plus de détails sont rapportés.

Dans les expériences menées en électrochimie, l'électroxydation de l'acide squarique sur des monocristaux basiques en platine, dans une solution aqueuse de 0.5 M de H_2SO_4 , fait apparaître un pic d'adsorption lié à l'oxydation à 0,8-0,9 V conjointement avec l'oxydation du squarate à des valeurs plus élevées possibles est observé dans tous les cas. Cela reflète l'existence de deux processus d'oxydation irréversibles pour le squarate. Le premier donne lieu à un pic d'oxydation d'environ 0,8 V, qui a été lié à l'oxydation des espèces fortement adsorbées produites lors de l'adsorption du squarate [8]. Ces espèces ont été isolées et leur comportement électrochimique révèle être similaire à celle du CO adsorbé. En revanche, les courants d'oxydation supérieurs à 1,0 V correspondent à l'oxydation du squarate en solution. Le potentiel d'oxydation du couple $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ n'a pas été rapporté dans la littérature à nos connaissances [9][10].

II-1-2 Décomposition de l'acide squarique

La décomposition thermique de l'acide squarique par l'analyse thermique, réalisée de la température ambiante à 400 °C sous azote, donne lieu au gaz CO, CO₂ et H₂O. Le résidu solide de la décomposition de l'acide squarique dans N₂ est du carbone [11]. La réaction chimique possible et proposée est :



L'apparition de la décomposition thermique dépend des différentes conditions thermodynamiques telles que des vitesses de chauffage. Il subit une transition de phase structurale à 101 °C à pression ambiante. En dessous de cette température de transition, il a un système monoclinique avec un groupe spatial $P2_1/m$, au-dessus de 101 °C, il s'agit d'un système tétragonal avec un groupe d'espace $I4/m$ [12][13][14].

II-1-3 Hydrolyse de l'anion squarate

L'hydrolyse de l'acide squarique est aussi un phénomène fréquent, rencontré au cours des manipulations avec ce produit. Que ce soit hydrolyse oxydation ou décomposition c'est des phénomènes qui se passent à l'échelle microscopique, seul les observations et les facteurs agissant sur les réactions chimiques sont responsables dans l'interprétation de vraie opération qui se déroule au cours de formation des produits préparé [4][15].

II-2 Les amines

La dabco subit une oxydation dans des milieux acide à des températures élevées (méthode hydro/solvothermique), notamment en présence de l'acide nitrique.

Karah E. Knope et Christopher L. Cahill ont proposé le mécanisme de la figure II-1 pour l'oxydation de cette molécule organique lors de la réaction entre Uranium oxynitrate hexahydrate, tetraethylammonium hydroxide, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, HNO_3 et de l'eau distillé dans un téflon, pour la formation du composé $(\text{UO}_2)_4(\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2[(\text{C}_8\text{H}_2\text{O})\text{N}]$ [16]. La pipérazine produit intermédiaire de cette opération, lui aussi est concerné de cette oxydation.

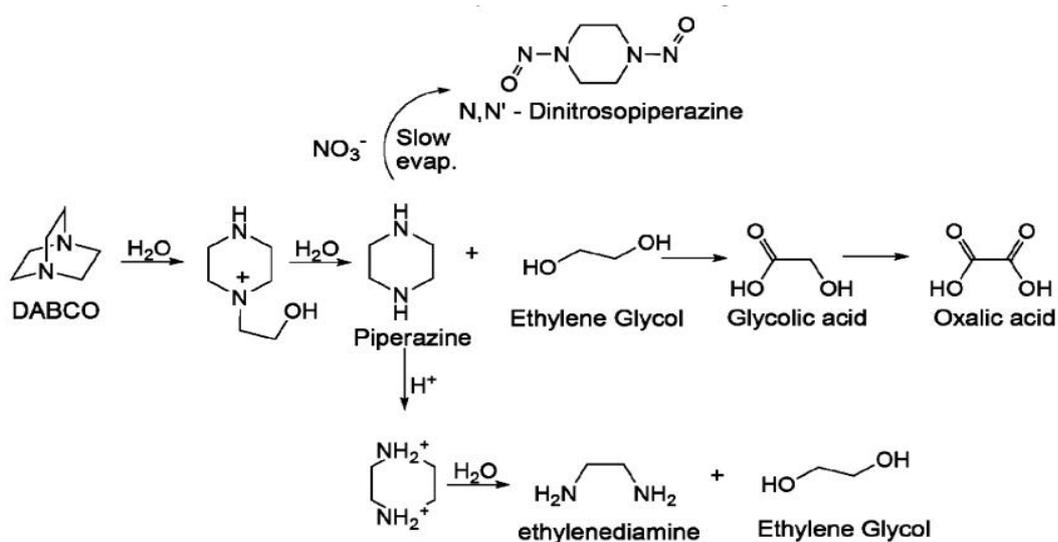


Figure II-1 : mécanisme de l'oxydation de la dabco [16]

Des composés organiques peuvent être à l'origine d'apparition des anions oxalates dans les produits résultant lors des réactions chimiques, La formation in situ d'oxalate résulte suite à des réactions de décomposition et d'oxydation ou décarboxylation des molécules organiques. Citons à titre d'exemple, le complexe $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les travaux de Kate L. Ziegelgruber et ses collègues qui résulte suite à une décarboxylation de l'acide 2,3-pyrazinedicarboxylique ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$) [17]. C. Ünaleroğlu avec son équipe de travail ont noté la formation de l'oxalate du cobalt et du gadolinium, $(\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'origine de l'oxalate dans les produits finaux était la décomposition de l'acide L-ascorbique lors de sa réaction dans des solutions aqueuses de Co^{2+} et de Gd^{3+} [18].

Référence bibliographique

- [1] P. L. Fabre, P. Castan, D. Deguenonand, N. Paillous, "A photo-oxidation of croconic acid into oxalic acid", *Rev. can. Chim.*, **73**, 1298-1304. **1995**.
- [2] J. C. Trompe, J. F. Petit A. Gleizes; "Lanthanide oxalato-squarates: preparation and cristal structures of $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ", *J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 670. **1991**.
- [3] M. Dan, C.N.R. Rao, "An open-framework cobalt oxalato-squarate containing a ligated amine". *Sol. Sta. Sci.* **5**, 615–620. **2003**.
- [4] C. E. Rowland and C. L. Cahill, "Hydrothermal Synthesis of Uranyl Squarates and Squarate-Oxalates:Hydrolysis Trends and in Situ Oxalate Formation", *Inorg. Chem.*, **49**, 6716–6724. **2010**.
- [5] K.S. Lee, J. J. Kweon, I. H. Oh, C. E. Lee., Polymorphic phase transition and thermal stability in squaric acid ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$)., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73** (**2012**) 891.
- [6] S. Cohen, S. G. Cohen., "Preparation and Reactions of Derivatives of Squaric Acid. Alkoxy-, Hydroxy-, and Aminocyclobutenediones"., *J. Am. Chem. Soc.* **7**, 1533–1536. **1966**.
- [7] D. Semmingsen, "A structural phase transition in squaric acid" *J. Feder, Solid State Commun.* **15**, 1369. **1974**.
- [8] R. Parsons and T. Vander Noot , The oxidation of small organic molecules A survey of recent fuel cell related resOearch, *J. Electroanal. Chem.*, **257** (**1988**) 9-4
- [9] A. Rodes, J. M. Orts, J.M. Feliu, A. Aldaz., On the electrochemical behaviour of squaric acid on Pt(hkl) electrodes in acid solutions: a voltammetric and in situ FTIRS study., *J. Electro. Chem* **412**, 195-204. **1997**.
- [10] R. Albalat and J. Claret., Electrochemical behaviour of squaric acid on single-crystal platinum electrodes with basal orientations in aqueous sulphuric acid medium., *J. Electroanal. Chem.*, **334**, 291-307. **1992**.
- [11] L. M. Schwartz, L. O. Howard., "Conductance study of squaric acid aqueous dissociation" *J. Phys. Chem.*, **75**, 1798-1803. **1971**.
- [12] E. J. Samuelsen and D. Semmingsen., "Squaric acid, a two-dimensional hydrogen-bonded material with a phase transition Author links open overlay panel"., *Sol. Sta. Com.* **17**, 217-219. **1975**
- [13] M. Mehring and D. Suwelack., " NMR Observation of Static Low-Temperature Clusters above the Phase Transition in the H-Bonded Antiferroelectric Squaric Acid ($\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$)"., *Phys. Rev. Lett.* **42**, 317. **1979**.
- [14] L. M. Schwartz, L. O. Howard., "Conductance study of squaric acid aqueous dissociation"., *J. Phys. Chem.*, **75**, 1798–1803. **1971**.
- [15] E. J. Samuelsen and D. Semmingsen., "Squaric acid, a two-dimensional hydrogen-bonded

- material with a phase transition"., *I7*, 217-219. **1975**.
- [16] K. E. Knope et C. L. Cahill, "Hydrothermal Synthesis of a Novel Uranium Oxalate/Glycolate via In-Situ Ligand Formation"., *Inorg. Chem.* **46**, 6607–6612. **2007**.
- [17] K. L. Ziegelgruber, K. E. Knope, M. Frisch, C. L. Cahill ., "Hydrothermal chemistry of Th(IV) with aromatic dicarboxylates: New framework compounds and in situ ligand syntheses"., *J. So. Sta. Chem.* **181**, 373–381. **2008**.
- [18] C. Ünaleroglu, B. Zümreoglu-Karan, Y. Zencir and T. Hökelek., "pH-Independent decomposition reactions of L-ascorbic acid in aqueous metal solutions I. Formation and structures of Co^{II} and Gd^{III} oxalates"., *Polyhedron* **16**, 2155-2161, **1997**.

Troisième chapitre
MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction

Dans ce troisième chapitre sont abordées les méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail : Voies de synthèse, techniques de caractérisation des structures cristallines, telles que la diffraction des rayons X sur la poudre et le monocristal, la microscopie électronique à balayage, la thermogravimétrie, ... Nous commençant par lister les réactifs utilisés pendant notre recherche.

III-1 Réactifs

Nous avons utilisé trois types de réactifs :

- Sels des cations métalliques.
- Ligand.
- Template (agent structurant).

III-1-1 Cations métalliques trivalents

Des cations trivalents des métaux de transition et des métaux pauvre ont été utilisé provenant des sels métalliques sous forme de nitrate et chlorure les détails sont listé dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Liste des réactifs (source de cations métalliques).

Cation métallique	Formule de la Source	Masse molaire	Pureté	Fournisseur
Fe(III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	194.2	98%	NORMAPUR
Fe(III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	165.3	98%	PROLABO
Ga(III)	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	273.74	98%	ACROS ORGANIC
Cr(III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15	99%	PROLABO
AL(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	275	98%	PROLABO
Y(III)	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	383.01	98%	ACROS ORG
Y(III)	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	383.01	98%	ACROS ORG
In (III)	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	300.83	98%	SIGMA-ALDRECH
Ni(II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.81 g/mol	98%	Alpha Aesar
Zn(II)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47	98%	Alpha Aesar
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60	98%	Alpha Aesar

III-1-2 Le ligand

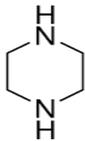
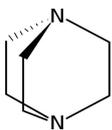
Le ligand utilisé est l'acide squarique de formule chimique $H_2C_4O_4$ fournie par ACROS ORGANIC de 99 % de pureté.

III-1-3 Template (Amine)

L'éthylènediamine, la pipérazine et la dabco, sont les trois amines utilisées dans les synthèses. Des renseignements généraux sur ces amines sont consignés dans le tableau III-2. Ce sont des bases fortes. Elles peuvent subir une décomposition dans certain condition tels qu'une acidité abusée ou une réaction à une température remarquablement élevé. Dans ce travail, ce phénomène est fréquemment rencontré dans les réactions chimique réalisées avec de la dabco dans les milieux acide.

Des essais ont également été réalisé à l'aide des cations métallique divalent «Ni(II), Zn(II), Cu(II)» comme contre cation.

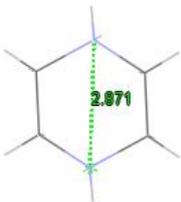
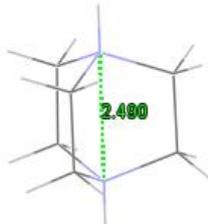
Tableau III-2 : Liste des amines utilisées dans les synthèses

Amine	Ethylènediamine	Pipérazine	Dabco
Formule	$C_2H_8N_2 \cdot 6H_2O$	$C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_{12}N_2$
M (g/mol)	144	194.2	112.17
Pureté	99 %	99 %	97 %
Fournisseur	ACROS ORGANIC	SIGMA	ACROS ORGANIC
Formule développé		 • 6H ₂ O	

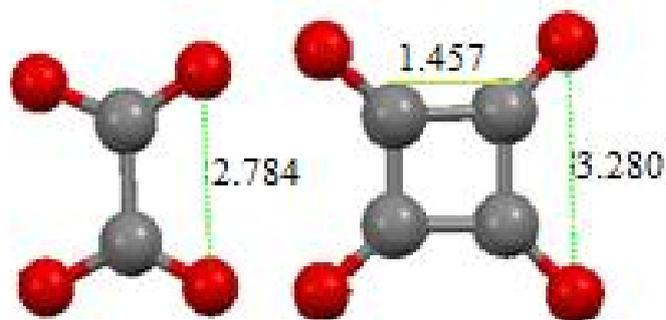
L'approche dans le choix de ces trois diamines est la possibilité de modifier la longueur de l'un des paramètres de dimension de la maille cristalline dans une famille de matériaux. Le but est de pouvoir estimer des diamètres des pores ou des tunnels formé dans les nouveaux matériaux que nous allons préparer.

Le tableau III-3 rassemble quelque exemple de la littérature sur l'ordre de longueur de ces éléments dans des composés chimiques. Une fois l'approche réalisé, on pensera à l'introduction d'agent structurant ayant des longueurs plus importante tel que (propane-1,3-diamine), butane-1,4-diamine et pentane-1,5-diamine, hexane-1,6-diamine).

Tableau III-3 : Distance N1...N2 dans les diamines utilisées

L'ethylenediamine	La pipérazine	La dabco
		
3.789 Å	2.87 Å	2.48 Å
$\{[(EnH_2)_{1.5}[Y(C_4O_4)_3(H_2O)_4]\}_n$ L.zenkheri et ses collaborateurs . 2011	$[PipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$	$[DabcoH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$
[1]	[2]	[2], [3]

Le même concept est observé dans le cadre de la chimie d'échelle entre les deux dianion oxalate et squarate. Les longueurs moyennes observées dans la littérature pour ces deux éléments apparaissent dans la figure III-1 avec une différence de $\Delta\chi = 0.836$ Å de longueur et de 1.457 Å de largeur.

**Figure III-1** : Comparaisant des longueurs entre les deux espèces oxalate et squarate.

III-2 Méthode de synthèses

La transformation des solutions organométalliques en des matériaux solide que nous avons réalisé afin d'obtenir de nouveaux matériaux hybrides à base de l'acide squarique et des métaux de transition en présence des amines, ont été réalisées par la méthode d'élaboration appelé chimie douce. Cette chimie a débuté dans les années 1970 lors de la recherche des méthodes permettant d'obtenir des oxydes dans une gamme de température allant

généralement de la température ambiante à 100 °C. Ces conditions permettent donc de marier des architectures supramoléculaires organiques et les composantes à base d'oxydes formant de nombreux solides minéraux. Nous avons utilisé les deux méthodes de synthèse suivantes [4].

III-2-1 Synthèse à température ambiante en bécher

Cette méthode de synthèse consiste de former des matériaux à température ambiante. Les produits de départ sont dissous séparément dans l'eau distillée. Le mélange réactionnel sont rendu homogène, si trouble par ajout de quelques gouttes d'acide nitrique, et enfin est ajouté l'acide squarique. Ces synthèses peuvent formés des précipités immédiatement, et d'autre subissent une évaporation lente pour produire des produits mélange ou purs (poudres et cristaux).

III-2-2 Synthèse hydro-solvothermale

Dans cette méthode les réactifs sont chauffés en présence du solvant dans des autoclaves. Les autoclaves sont placés dans des étuves à des températures entre 80 °C à 140°C. La pression augmente et le solvant reste liquide au-dessus de son point d'ébullition normal. La réaction se fait par transport chimique dans des autoclaves composé d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales. Dans cette méthode les réactions sont plus rapides, les produits plus purs et la chance de produire des monocristaux sont plus favorisé [5], [6].

La production répétée de produits connus nous a exigé la modification d'un ou plusieurs paramètres de réaction. Elle a aussi prouvé l'existence de certaines relations entre ces paramètres permettant la production des produits spécifiques.

III-3 Outil de laboratoire

Les synthèses à température ambiante ont été réalisées dans l'air ambiant du laboratoire, entre 18°C et 25 °C, dans des béchers (Figure III-2). Cette atmosphère a favorisé la production d'un ensemble de matériaux ayant les caractéristiques différents.

Les synthèses réalisées à des conditions de température moins douce (80 °C, 90 °C, 120 °C, 140 °C), ont eu lieu en utilisant des étuves, dans des enceintes portant les mélanges réactionnelles soit des fioles en PFA de 2 ml de contenance ou des téflons de 8 ml ou 30 ml (Figure III-3), ce sont des matériaux incassables, inertes qui permettent la préparation d'échantillons en milieu acide concentré sans risque pour la fiole et l'échantillon. Elles sont caractérisées par un fond plat et une résistance élevée à la température résistant à utilisation

directe en bloc chauffant. Il est possible de récupérer l'intégralité de l'échantillon dans ces matériaux. Les tubes moulés en PFA sont recommandés pour la préparation et le stockage d'échantillons lors d'analyses sensibles.

Les bombes PARR ont été utilisées dans le but d'application d'une pression dans le milieu réactionnel. Le mélange réactionnel est placé dans un corps de téflon, ce dernier sera introduit dans un autre corps en acier. Elle se constitue de double corps, la partie interne en téflon et la partie externe en acier.

Les pH sont contrôlés en utilisant le papier rouleau de pH et les échantillons récoltés sont stockés dans des boîtes pétries en vert.

III-4 Techniques d'analyse

III-4-1 Observation des échantillons à la binoculaire

Une fois les produits synthétisés, lavés et séchés, seront systématiquement observés à l'aide d'un microscope optique qui permet une détermination préliminaire sur la nature poly-phasique ou homogène des échantillons et la présence ou non de monocristaux qui peuvent être caractérisés par l'utilisation de la méthode de diffraction des rayons X par le monocristal. L'observation des échantillons à la binoculaire donne une première impression sur la nature et la qualité des produits.

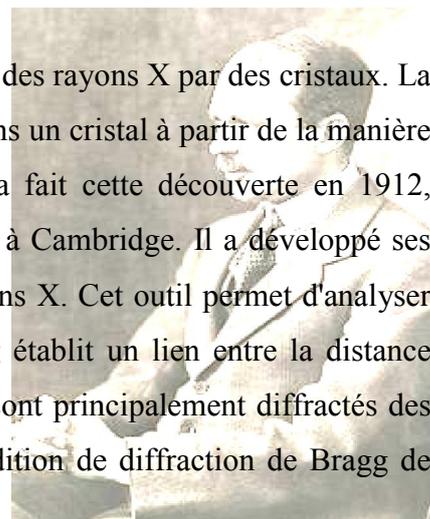
III-4-2 Microanalyse à sonde électronique

La microanalyse à sonde électronique est une technique basée sur la spectrométrie des rayons X générée dans l'échantillon par le faisceau incident d'électrons, elle est capable de produire des images haute résolution, elle a été utilisée dans le but d'obtenir la composition chimique des matériaux.

Des analyses par microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM6400 équipé d'un spectromètre Oxford Link Isis avec le logiciel VARIAN SpectrAA 10 plus, au Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microanalyse (CMEBA) de l'Université de Rennes1. Les échantillons, sous forme de poudre, ont été montés sur des plots en cuivre, puis métallisés par pulvérisation cathodique d'or, afin d'éviter l'accumulation de charges, formant ainsi une couche conductrice, puis bien séché avant d'être introduit dans la chambre à objet

III-4-3 Diffraction des rayons X

Bragg est le plus célèbre pour sa loi sur la diffraction des rayons X par des cristaux. La loi de Bragg permet de déterminer la position des atomes dans un cristal à partir de la manière dont un rayon X est diffracté par le réseau cristallin. Il a fait cette découverte en 1912, pendant sa première année en tant qu'étudiant de recherche à Cambridge. Il a développé ses idées avec son père, qui a développé le spectromètre à rayons X. Cet outil permet d'analyser de nombreux types de cristaux [7] [8] [9]. La loi de Bragg établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal et cette loi est appelé condition de diffraction de Bragg de formule :



$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad \text{Avec :}$$

- d: distance inter-réticulaire,
- θ : demi-angle de déviation
- n : ordre de diffraction (nombre entier) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

La figure III-5 présente les distances entre les plans cristallographiques et illustre la loi de Bragg.

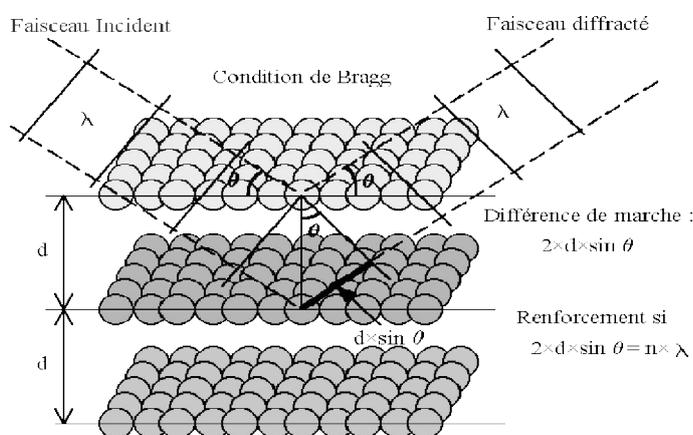


Figure III-2 : Illustration de la loi de Bragg.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent le rayonnement X pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ces rayons sont à la base de différentes techniques d'analyse (la radiographie en médecine, la spectroscopie et la diffractométrie). Ils ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) convenant avec les dimensions dans l'atome.

II-4-3-1 Diffraction des rayons X sur la poudre (DRX)

La diffraction des rayons X sur la poudre est une méthode d'analyse puissante, non destructive. Elle permet la détermination qualitative et quantitative des phases et de leurs polymorphes et cristallinité [10], résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre [11], suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps en fonction de la température [12] afin de déduire le comportement des matériaux l'hors de l'usage industrielle.

Au cours de ce travail, l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre des matériaux étudiés a été mesuré avec le diffractomètre D8 bruker advance de l'Université de Rennes1, sous la direction de Dr Mathiew Pasterel. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) et d'un goniomètre θ - 2θ , il fonctionne en mode réflexion où l'échantillon est en mouvement rotatoire, et le détecteur et la source en mouvement. La collimation du faisceau incident est en mode fixe. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X' celerator.

Des diffractogrammes de routine ont été enregistrés généralement dans le domaine angulaire $2\theta = 5\text{-}40^\circ$, avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 300 secondes équivalent par pas à température ambiante. Ces données sont traité à l'aide du programme Diffrac EVA ou HighScore Plus, par lesquels sont consultée les bases de données, et ont servi pour l'identification des pics, sélection des composé iso-structuraux et notification des nouvelles phases, afin d'éviter de nouvelle détermination de structure connue. Les échantillons non identifié par l'approche de routine avec (PDF-2, ICSD, CDD, COD...) sont considéré des nouveaux matériaux à caractérisé par la méthode de poudre ou monocristal celons la nature de l'échantillon.

Les diffractogrammes théorique sont calculé à l'aide du programme Mercury 3.8 [13]. Enfin, il est à noter que lors des analyses des portes échantillons classiques en PPMA ont été utilisés pour l'analyse des poudres, tandis que les portes échantillons en silicium ont été utilisés pour des petites quantités du produit .

II-4-3-2 Diffraction en dispersion d'énergie

Des enregistrement des rayons X sur la poudre en dispersion d'énergie ont été programmé en raison de réalisé de diffractogrammes de rayons X avec un fond plus réduit que possible pour pouvoir détecter les bonne raies du produit. Dans le cas des produits avec le fer, Les diffractogrammes comprennent des spectres de fluorescence émis par les échantillons,

cette fluorescence est identifiée soit par l'énergie des photons X, soit par comparaison de deux diffractogrammes obtenus à deux angles différents. Cela se passe en effectuant des modifications dans le réglage de l'appareil.

II-4-3-3 Diffraction des rayons X par un monocristal

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans un réseau à trois dimensions, qui peut diffracter les rayons X. L'étude d'une structure cristalline suit les étapes suivantes :

- **Enregistrement des données :**

Tout d'abord, choisir le bon cristal. D'habitude cette opération est dédiée aux ingénieurs de laboratoire : Dr Thierry Roisnel et Vincent Dorcet au «Centre de Diffractométrie X» (CDIFX) de l'université de Rennes1. Il trie les cristaux à l'aide d'un microscope optique. Le bon cristal sera placé, à l'aide d'une graisse (Paratone), au centre d'une boucle en nylon fixée à une tige en laiton. Cette dernière est ensuite placée dans un support située sur le goniomètre. Il faut ensuite régler la position du support afin que le cristal soit placé au centre du faisceau de rayons X afin d'éviter qu'il ne sorte du faisceau X lorsque le goniomètre sera en rotation. Une fois le cristal correctement positionné, une première mesure rapide (teste de maille) de 10 à 20 minutes est effectuée visant à obtenir les paramètres de maille et à apprécier la qualité du cristal.

Cette étape nous permet l'obtention des paramètres de maille pour accéder à une recherche sur l'originalité de la phase, le réseau cristallin et estimation des conditions optimales de mesures. Lorsque le réseau de Bravais a été judicieusement sélectionné et que la stratégie de collecte a été déterminée, l'enregistrement des données est alors effectué par les programmes Bruker APEX 2 [14] et Bruker APEX 3 [15] sur les diffractomètres APEXII AXS-Bruker et D8 Venture AXS-Bruker, nous avons respectivement :

APEXII, Bruker-AXS'

L'enregistrement de données de diffraction par monocristal pour les composés $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ et $\{[2(FeCl_2(\mu-C_2O_4)_3)]^{2-} \cdot 2(C_6H_{14}N_2)^{2+} \cdot 2(H_2O)\}_n$ (chapitres V et VII) a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker Apex II (Figure III-8) Cette appareil est équipé de :

- Un cryostat azote Cryostream 700 Oxford Cryosystems
- Détecteur CCD à deux dimensions fonctionnant à la température de $-60^\circ C$.

- Microscope vidéo CCD pour visualisation directe du monocristal et obtention des paramètres nécessaires aux corrections d'absorption.
- Ordinateur pour la gestion des travaux.
- Logiciel incluant les programmes de contrôle et d'acquisition des images APEX II par interface utilisateur graphique, stratégies de mesure, algorithmes 3D d'intégration des données générant les images et les jeux de données pour la résolution des structures cristallographiques et leurs affinements.

D8 VENTURE Bruker AXS :

D8 VENTURE Bruker AXS est un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel PHOTON100 et double micro-sources (Mo, Cu) D8 (Venture Bruker AXS) est équipée d'un cryostat azote Cryostream 800+ Oxford Cryosystems (80 - 500 K).

L'enregistrement final génère un fichier nommé import.cif servant au stockage et l'échange d'information électronique cristallographique, et destiné à la résolution de la structure et la publication du composé.

- **Réduction des données**

Lorsque la collecte est terminée, les données sont intégrées dans le groupe de Laue déterminé de façon implicite par le choix du réseau de Bravais lors de la première étape, une mise à l'échelle des intensités intégrées ainsi qu'un affinement des paramètres de maille sont alors effectués par le programme SAINT [16]. Le programme SADABS [17] est ensuite utilisé pour faire les corrections d'absorption de type multi-scan.

- **Résolution structurale**

Les structures cristallographiques des composés synthétisés ont été résolues par le professeur N. Audebrand de l'université Rennes1, France, à l'aide du programme SHELXT [18] qui emploie une combinaison des méthodes directes et de Patterson [19]. En effet, SHELXT utilise un nouvel algorithme double espace pour résoudre le problème de phase pour les données de réflexion monocristallines étendues au groupe spatial P1. Les données manquantes sont prises en compte et la résolution est étendue si nécessaire. Tous les groupes d'espace dans le groupe de Laue spécifié sont testés pour trouver ceux qui sont compatibles avec les phases P1. Après avoir appliqué les changements d'origine et la symétrie du groupe spatial résultant, les solutions sont soumises à un nouvel algorithme à double espace, suivi d'une recherche et d'une sommation maximale de la densité électronique autour de chaque pic.

Les éléments sont assignés pour donner le meilleur ajustement aux densités de crête intégrées et, si nécessaire, des éléments supplémentaires sont pris en considération. Un ré-affinement isotrope est suivi pour les groupes spatiaux non centrosymétriques par le calcul d'un paramètre de Flack et, le cas échéant, il y a inversion de la structure. La structure est assemblée pour maximiser sa connectivité et centrée de manière optimale dans la maille.

SHELXT peut proposer une ou plusieurs solutions. Celle présentant une combinaison des meilleurs facteurs de réhabilité, de composition chimique pertinente et d'arrangement structural attendu (présence du cluster octaédrique ou non par exemple) est alors sélectionnée.

Les modèles structuraux sélectionnés ont ensuite été affinés par la méthode des moindres carrées sur les F^2 à l'aide du programme SHELXL-2014 [20] et de la plateforme WINGX [21]. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés à l'aide de la commande HFIX de shelex. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes MERCURY [22] et DIAMOND [23]. Les ellipsoïdes de déplacements atomiques anisotropes seront représentés avec une probabilité de présence de 50%.

Les modèles structuraux retenus sont validés suivant les deux principaux facteurs de réhabilité et le facteur de la qualité R_1 et wR_2 de l'affinement S , dont leur relation mathématique se donne comme suit :

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{obs}| + |F_{calc}|}{\sum |F_{calc}|} \quad wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$Goof = S = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Où

$$w = 1/\{\sigma^2(F_0^2) + ap^2 + (bp)^2\}$$

$$p = \{Max(F_0'^2, 0) + 2F_c^2 | 3\}$$

n : Le nombre de réflexion, p : Le nombre de paramètres affinés, w : facteur de pondération, σ : la déviation standard de F_{obs} basé sur la statique du comptage.

II-4-3-4 Analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique basée sur la mesure des pertes de masse en relation du changement de la température et de gaz appliqués comme l'azote, l'oxygène, l'air ou l'hydrogène. C'est une analyse fiable et rapide avec possibilité de couplage à d'autres méthodes. Il fournit une mesure quantitative des changements de masse associé aux transitions matérielles et à la dégradation thermique et peuvent ainsi être utilisés dans la détermination de la stabilité thermique et des produits de décomposition d'un matériau. Cette méthode permet également d'observer les effets d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, et d'absorption.

La mesure TG est réalisée avec un thermogravimètre «NETZSCH TG-TDA/DSC STA 449 F3 Jupiter » de l'Université de rennes 1. Cet appareil peut opérer jusqu'à 1650°C pour des échantillons de 30 à 100 mg. Le logiciel pilotant l'appareil est celui fourni par NETZSCH : Proteus Software.

Référence bibliographique

- [1] L. Zenkhri, N. Audebrand, and T. Bataille., "Yttrium ethylenediammonium squarate tetrahydrate"., *Acta. Cryst.* *67*, m529–m530. **2011**
- [2] B. D. James, B. W. Skelton, A. H. White., "Themer-Triaquatrichloroiron (III) Molecule in Triethylenediammonium and Piperazinium Chloride Matrices", *Z. Anorg. Allg. Chem.* *634*, 262-266. **2008**.
- [3] S. I. Troyanov, M. Feist et E. Kemnitz., "Halogeno Metallates of Transition Elements with Cations of Nitrogen-containing Heterocyclic Bases. VIII Syntheses and Crystal Structures of Novel Bromoferrates(III), Chloro-, and Aquachloroferrates(III) with Tetrahedral and Octahedral Iron Coordination, among them two Neutral Complexes of Iron(II) and (III)"., *Z. Anorg. Allg. Chem.* *625*, 808. **1999**.
- [4] P. Claude, F. Mohammed, M. Laurence, T. Karine, J. P. Satre., "Synthèse par chimie douce et caractérisation d'oxynitrate de hafnium $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ "., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, *26*, 71-78. **2001**.
- [5] A. M. Österlund, L. Ljungström, S. Palmqvist, Anders. "Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO_2 by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol". *J. Phys. Chem.* *106*, 10674–10679. **2002**.
- [6] X. R. C. Shang, J. Ku. "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide" *J. Mat. Sci.* *42*, 6583–6589. **2007**.
- [7] W. H. Bragg., "X-rays and Crystals". In *Nature*, *90*, 219. **1912**.
- [8] W. L. Bragg., "The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays"., *ibid.*, *89*, 248–277. **1913**.
- [9] T. Bataille, J. P. Auffrédic, and D. Louer., Ab initio structure determination and dehydration and dynamics of $\text{YK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ studied by X-ray powder diffraction., *Chem. Mater.*, *11*, 1559-1567. **1999**.
- [10] F. P. Glasser., "The burning of Portland cement. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*". (Ed : P.C. Hewlett) Arnold, London UK, *196*. **1998**.
- [11] D. Louer., "La diffraction des rayons X par les poudres cent ans après Röntgen"., *J. Phys. IV Col*, *06*, C4-57-C4-69. **1996**.
- [12] H. Erer, O. Z. Y. ilel, O. Büyükgüngör., "One-dimensional coordination polymers of Co(II) and Cd(II)-squarate with 2-methylimidazole and 4(5)-methylimidazole ligands"., *Pol.* *29*, 1163–1167. **2010**.

- [13] CCDC. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England. **2002.**
- [14] APEX2 program suite.11-0, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA. **V2014.**
- [15] APEX3 program suite.1-0, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA. **V2016.**
- [16] G.M. Sheldrick, SAINT Version 8.37A, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA. **2013.**
- [17] G.M. Sheldrick, SADABS version, SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2014/5.**
- [18] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, *A71*, 3-8. **2015.**
- [19] A.L. Patterson, *Phys. Rev.*, *46*, 372-376. **1934.**
- [20] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, *C71*, 3-8. **2015.**
- [21] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, *45*, 849. **2012.**
- [22] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, *41*, 466-470. **2008.**
- [23] K. Brandenburg, H. Putz, 1999, *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

Deuxième partie
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Quatrième chapitre

*STATISTIQUE DES RESULTATS DES
SYNTHÈSES*

IV-1 Influence des paramètres intervenant lors des synthèses

Au cours de nos travaux d'élaboration des matériaux, nous avons observé l'influence des paramètres thermodynamiques et physico-chimiques sur les résultats. La température et pression, interviennent dans ce type des synthèses, la modification de ces deux paramètres entraîne la modification de la nature du produit résultant. La nature des réactifs (le type de l'agent structurant) et la composition du mélange cause une influence remarquable sur la nature des produits.

Dans un premier temps, la démarche générale de préparation consiste à faire réagir une solution source de métal de transition trivalent 3d (Y, Cr, Fe) ou métal pauvre 3p, 4p, 5p (Al, Ga, In) (nitrate ou chlorure), avec une solution d'amine (En, Pip, Dabco). Les mélange trouble seront homogénéisés par de l'acide nitrique ou acide chloridrique. Enfin sera ajouté de l'acide squarique, le tout sous agitateur pour quelque minute à des températures inférieure à 60 °C. Par la suite la source du métal est tout d'abord réagit avec l'acide squarique et puis avec l'amine.

Après un certain temps d'évaporation, on sépare des poudres cristallisés ou des cristaux, de couleur différent, selon la présence ou l'absence du cation métallique, à l'exception des cas où les cations ne se sont pas réagi. Dans tous les cas, les produits seront bien lavés et séchés.

Notre intérêt a été porté à la synthèse par méthode de chimie douce de squarate de différents métaux trivalent et d'amines, à des conditions purement ambiantes. La nature des produits obtenue nous a exigé à passer vers des synthèses solvo et hydrothermal. Nous visons à intercaler des cations organique ou alcalin dans le réseau cristallin des matériaux, cela favorisera la modulation de l'espace vide dans ces réseaux amenant la variation des propriétés physique et chimiques de ces matériaux.

Quatre ensembles de conditions expérimentales ont été à la base de cette recherche et testés plusieurs fois.

- a) Mélange de solutions diluées en considérant les rapports molaires (M/Am/Ac) suivant : (1/5/2), (1/3/2), (1/1/1), (1/2/2), (2/2/1), (2/1/2), la quantité de la matière de la contribution métallique ($5 \cdot 10^{-4}$ mol), le volume de l'eau distillé (20ml) et les pH imposés sont acceptés, généralement supérieur à 4, à température ambiante.

- b) Les mêmes conditions (a) avec ajustement du pH à des valeurs inférieure à 2 à température ambiante.
- c) Les mêmes conditions (a) en utilisant des solutions concentré, ($5 \cdot 10^{-4}$ mol, 5 ml), des pH acide et basique sont testé.
- d) Les mêmes conditions (c) en faisant varié le solvant, de l'éthanol au lieu du l'eau distillé.

IV-1-1 Effet de la nature des cations métalliques et leurs sources

Dans le cas où le contacte en premier lieu est entre le sel métallique et l'acide squarique nous avons remarques des comportements qui diffères celons l'anion métallique présent dans la solution où deux type de complexe se forme sans faire intervenir l'amine dans sa composition. Ont distinguaient deux cas :

1- Dans le cas de (Fe^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Ga^{+3})

Une solution de sels de fer se transforme de la couleur jaune en violer foncé dès son contact avec la première goutte de la solution de l'acide squarique, puis sera suivie de la formation d'un poudre violet foncer qui précipite quand on verse la totalité de la solution à des pH basique, c'est le complexe $(\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ [1]. Lorsqu'on ajuste le pH à des valeurs inférieure à 2.5 par ajout de l'acide nitrique, le précipité se décompose et la solution reprend sa couleur jaune, une recompilation après ajout de l'amine est très longue, est des fois est impossible.

Ce composé est également formé avec les nitrates des cations métalliques (Cr^{+3} , Al^{+3} , Ga^{+3}) sous forme de poudre ou cristaux vert dans le cas du Chrome et blanche dans le cas du Gallium et de l'Aluminium. Par contre ce forme des composés secondaire reliant l'anion squarate et l'amine sous sa forme protoné (selon la nature de l'amine), tels que $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)2(\text{HC}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], [3] $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4], $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ L. Zenkhri [5], $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)2(\text{HC}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6].

Il a été observé que les synthèses avec les cations métalliques Cr(III), Al(III) et Ga(III) n'avaient pas données d'autres variétés de produits que $(\text{M}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, (M = Cr, Al, Ga) dans les conditions expérimentales rapporté si dessus.

2- Dans le cas d' Y^{+3} et In^{+3}

Une variété connu et nouvelle de composé a été produite avec les deux cations métalliques Y(III) et In(III), depuis le début de nos investigation dans ce domaines. La

reproduction des variétés nouvelle s'est avérée difficile avec ses deux cations, pour pouvoir apporter des études sur leurs propriétés et réactivité.

IV-1-2 Dépendance des résultats sur la température

Des réactions effectuées à des températures ambiantes, en résulte une variété de complexes, notamment avec l'yttrium et l'indium (Schéma IV-1 et IV-2). A des températures plus élevée (80-90 °C) sont favorisé des produits amorphes avec le chrome et aucune cristallisation avec l'aluminium. Les nouveaux matériaux avec le fer sont obtenus à des températures (80 – 120 °C), mais conditionné par la nature du solvant. Plus de détails sur les résultats des produits obtenus sont données dans les Schémas IV-1, IV-2, IV-3, IV-4.

IV-1-3 L'effet d'autres paramètres de réaction

L'agitation joue le rôle d'homogénéisation du mélange réactionnel et facilite la formation de cristaux sans entrave. Elle parait avoir également une influence sur le nombre de phase synthétisée. Cette remarque a été observée dans le cas des synthèses avec le cation ferrique.

La durée de synthèse peut influencer la morphologie et la pureté des cristaux obtenue. En effet, pour une durée de synthèse courte on observe la transformation du gel en $\{[2(\text{FeCl}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3).2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2).2(\text{H}_2\text{O})]_n\}$, par contre une durée de synthèse longue fait apparaître des phases non désirées .

a. Les composés à base d'yttrium

Le tableau IV-1 mis en évidence les phases majoritaire et minoritaire en fonction du pH et de la température dans le cas du cation yttrium, pour une collecte d'expériences au nombre de 10 manipulation. Le résultat présente la répétition de l'apparition de la phase.

Tableau IV-1 : Tableau recapulitative des produits obtenu à base d'yttrium

Le produit	pH=1, T=Amb	pH=5, T=Amb	pH=1, 95°C	pH=1, 120°C
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4).3\text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0
$\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3.8\text{H}_2\text{O}$	3	10	0	0
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1,5}(\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O})$	1	0	0	0
$\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6.(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4).\text{H}_2\text{O}$	5	2	0	0
$\text{Y}(\text{H}_3\text{O})_4.(\text{C}_2\text{O}_4)_8.16\text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{C}_4\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}$	6	3	0	0

$(C_2H_{10}N_2)_2(HC_4O_4).H_2O$	5	5	0	0
----------------------------------	---	---	---	---

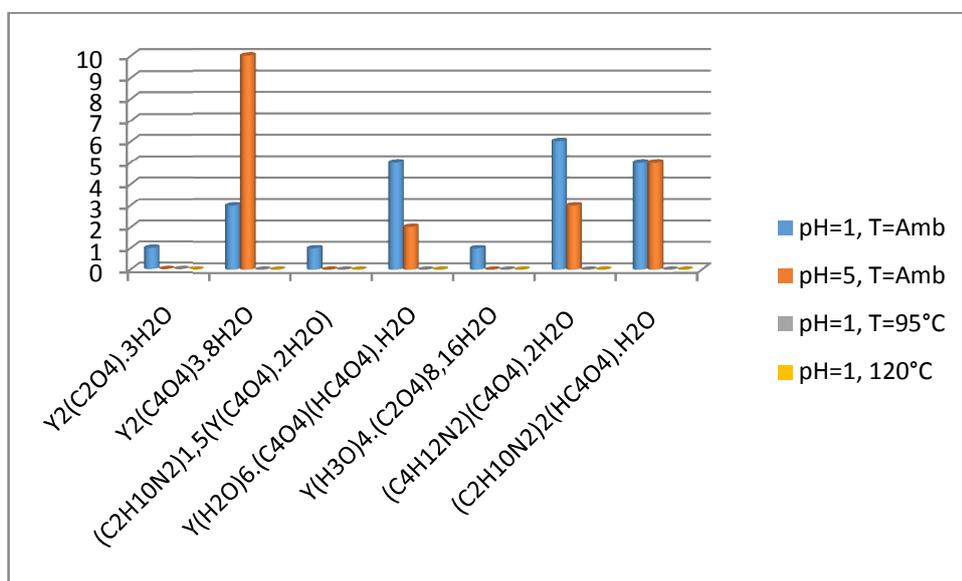


Figure IV-1 : Histogramme des résultats avec le cation Y(III)

Le schéma IV-1 présente les différentes conditions expérimentales et leurs résultats lors de la préparation des matériaux à base de l'Y(III).

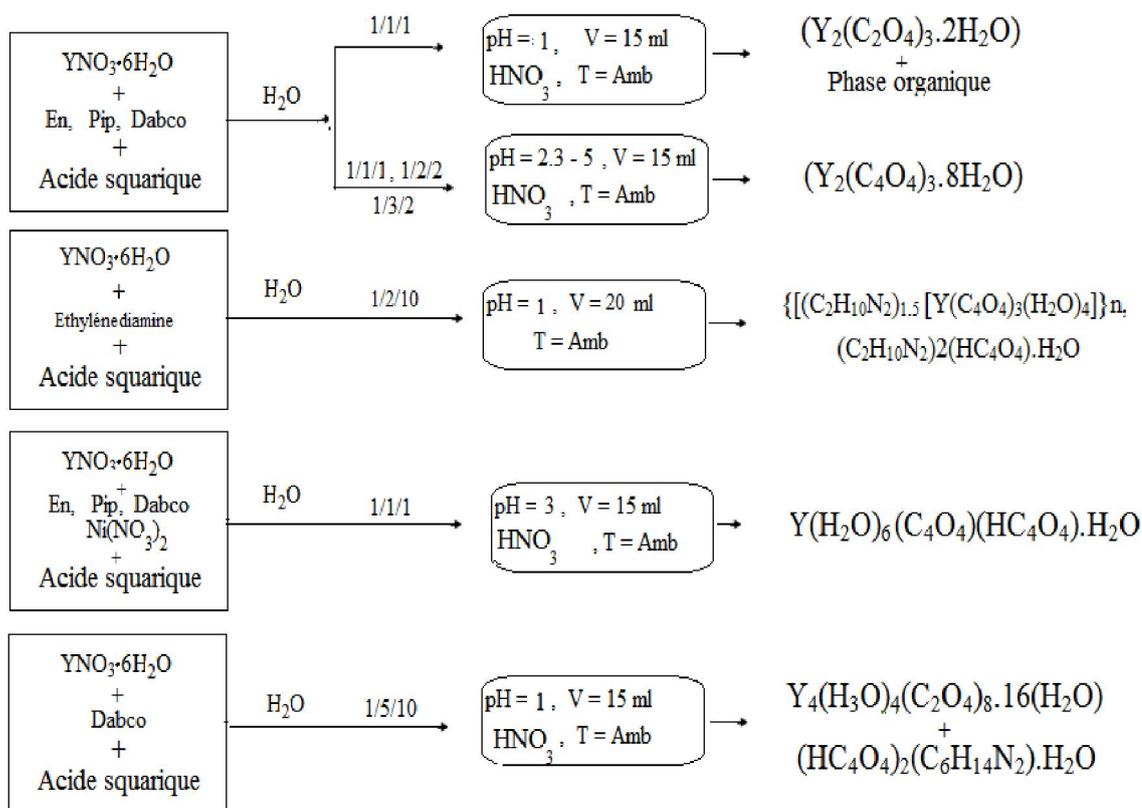


Schéma IV-1 : Schéma des réactions à base d'yttrium

Ces résultats mettent évidence la complexité de prévoir un résultat et même la difficulté d'optimisé de condition réactionnel menant à concevoir un nouveau matériau. Ce qui nous a incités à pence à la modification du solvant de l'éthanol au lieu de l'eau distillé, alors on obtenait des résultats exclusivement avec le fer et de la dabco.

b. Les composés à base d'indium

Le tableau IV-2 mis en évidence les phases majoritaire et minoritaire en fonction des paramètres de réaction dans le cas du cation indium, pour une collecte d'expériences au nombre de 10 manipulation. Le résultat présente la répétition de l'apparition de la phase.

Tableau IV-2 : Tableau recapulative du recensement des produits à base d'indium

Le produit	pH=1,T= Am	pH=5, T=Am	pH=1, T=95°C	pH=5,T= 95°C
$\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3,7\text{H}_2\text{O}$	4	0	0	0
$\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2).18(\text{H}_2\text{O})$	1	0	0	0
$\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3.8\text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0

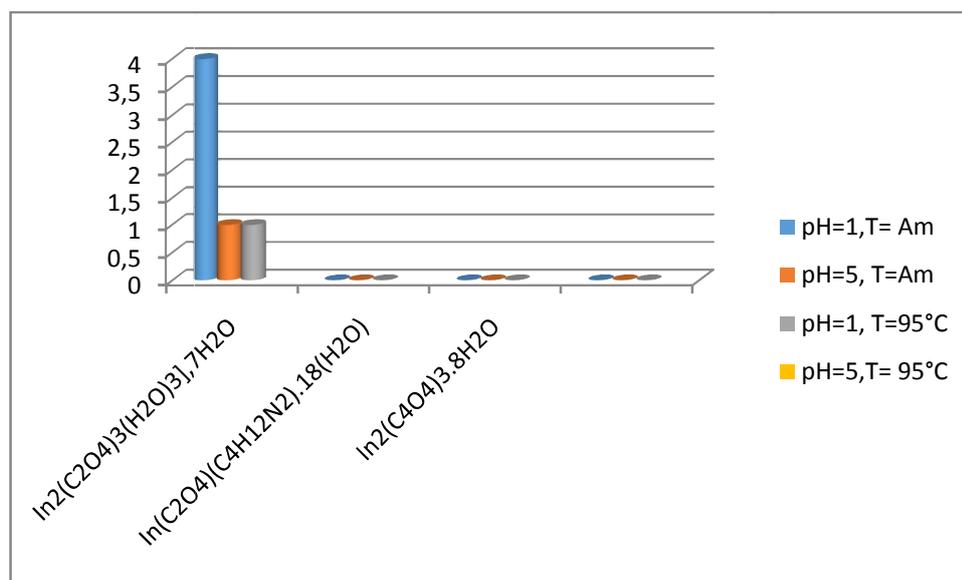


Figure IV-2 :Histogramme des résultats avec le cation In(III)

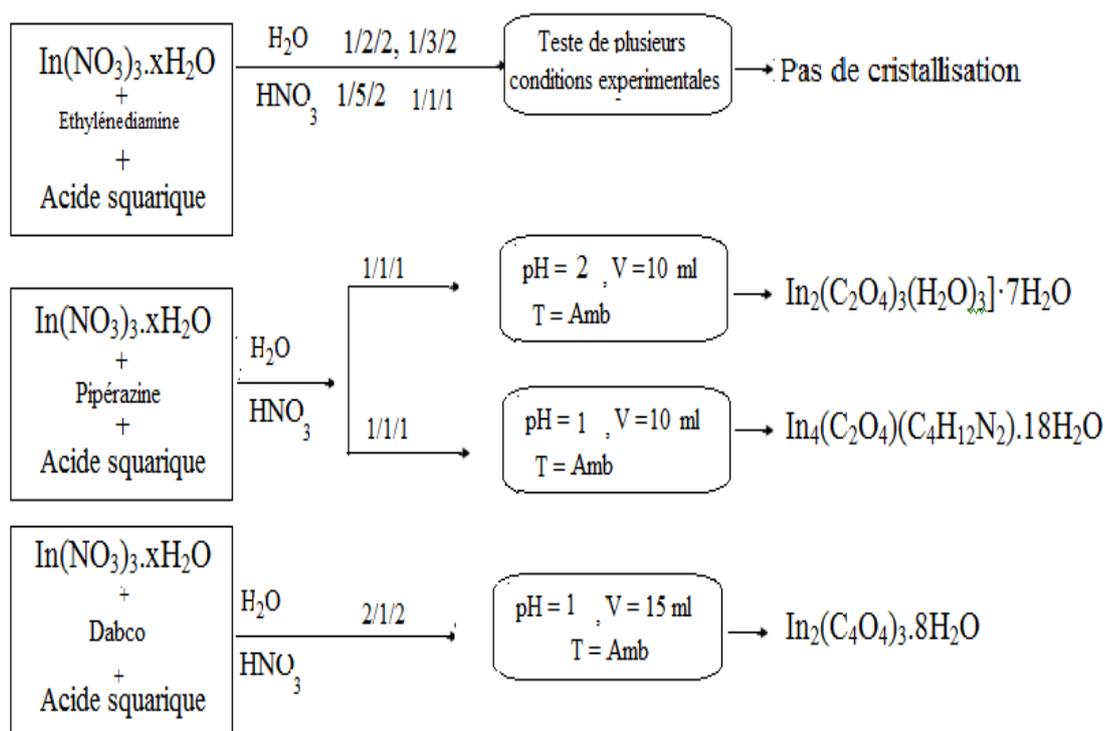


Schéma IV-2 : Schéma des réactions à base d'indium

c. Les composés à base du fer

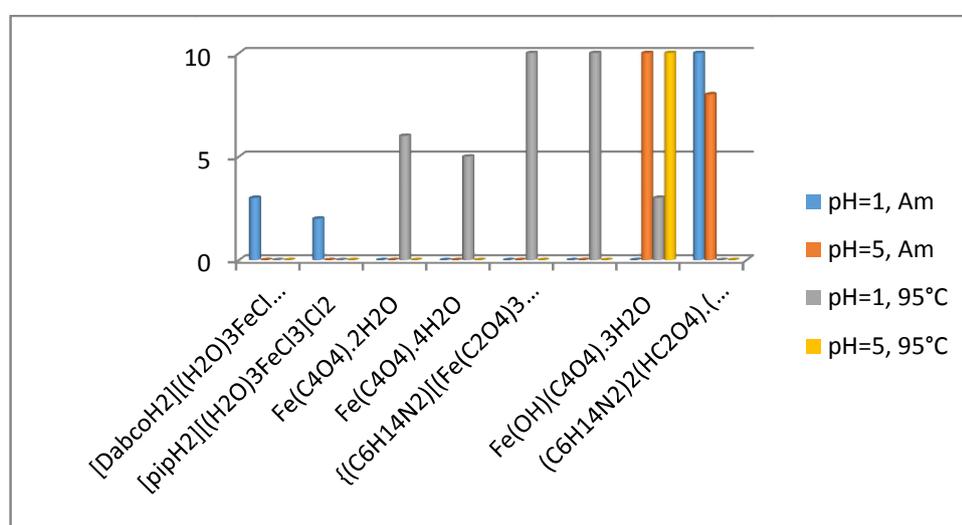
Nous avons réussi dans la production d'une série de nouveau matériaux avec le Fe(III), les conditions expérimentales seront décrites dans septième chapitre. Plus de détails sur les résultats des produits obtenus sont données dans les tableaux IV-3. Ce tableau mis en évidence les phases majoritaire et minoritaire en fonction des paramètres de réaction pour le cas du cation fer pour une collecte d'expériences.

Facteurs influant sur les synthèses des matériaux à base du cation ferrique

- 1- Le type de source du cation ferrique est important dans la synthèse des matériaux. Ainsi, les résultats des synthèses menées avec le nitrate du fer diffère de leurs analogues avec le chlorure du fer.
- 2- Le rapport M/Am/Ac du mélange réactionnel utilisé conditionne le type des matériaux résultant.
- 3- La nature de l'agent structurant, lui aussi apporte sa contribution sur les résultats des synthèses. Ce facteur conditionne le type, l'homogénéité et le rendement du matériau résultant. La Dabco s'encrage dans les matériaux et occupe les vide résultants dans les structure. La pipérazine provoque le dégagement intense une fois le PFA introduit dans l'étuve. De l'En ne résulte aucune cristallisation

Tableau IV-3 : Tableau recapulative du recensement des produits à base du fer

le produit	pH=1, Am	pH=5, Am	pH=1, 95°C	pH=5, 95°C
[DabcoH ₂][(H ₂ O) ₃ FeCl ₃]Cl ₂	3	0	0	0
[pipH ₂][(H ₂ O) ₃ FeCl ₃]Cl ₂	2	0	0	0
Fe(C ₄ O ₄).2H ₂ O	0	0	6	0
Fe(C ₄ O ₄).4H ₂ O	0	0	5	0
{(C ₆ H ₁₄ N ₂)[(Fe(C ₂ O ₄) ₃]Cl ₂ (H ₂ O) ₂ }Cl	0	0	10	0
{(C ₆ H ₁₄ N ₂)[(2FeCl ₂ (μ-C ₂ O ₄) ₃] ₂ .2(H ₂ O)] _n	0	0	10	0
Fe(OH)(C ₄ O ₄).3H ₂ O	0	10	3	10
(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂ (HC ₂ O ₄). (H ₂ O)	10	8	0	0

**Figure IV-3 :Histogramme des résultats avec le cation Fe(III)**

D'après les résultats mentionné dans le tableau, les nouveaux composés sont généralement obtenues par le traitement solvo/hydrothermal de mélange réactionnel, à des pH acides (1-1.9) vers des températures comprises entre 20 et 150°C. Nous avons effectué des mélanges réactionnels qui contiennent chacune : une source de métal de transition [cation métallique (Cr⁺³, Fe⁺³, Al⁺³, In⁺³, Ga⁺³, Y⁺³)], une source organique [amines (éthylènediamine, pipérazine, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane)] et le ligand (anion de l'acide squarique).

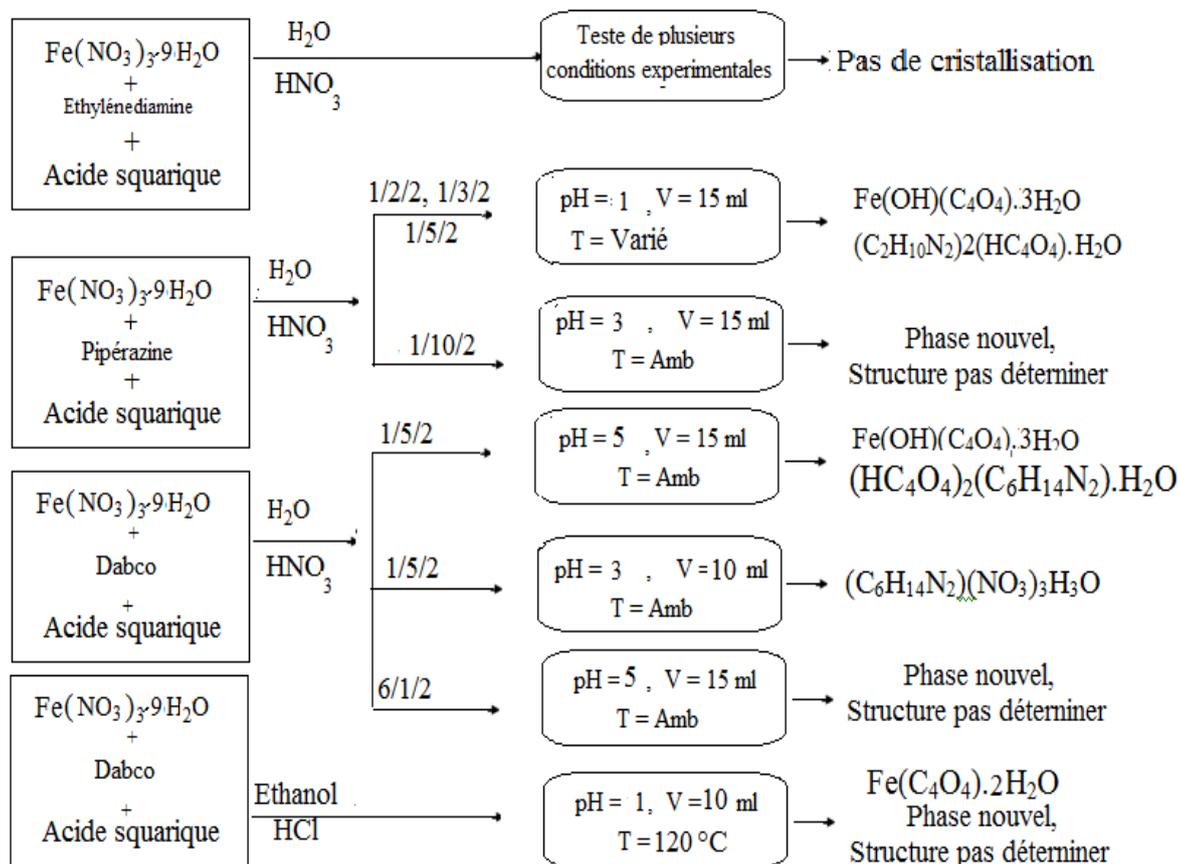
Dans les conditions où résultait des complexes déjà connu, malgré la modification des paramètres de réaction. Ces complexes sont soit des polymères de coordination ou des complexes formés à partir des entités isolées (monomère ou dimère). Les nouvelles phases ont été obtenue par substitution la nature du solvant eau distillée par l'éthanol, notamment avec le

cation Fe(III), ou apparu clairement l'influence de la nature du sel ferrique sur les résultats obtenue. Nous avons utilisé de différent mode opératoire, et nous avons remarques diversité des produits selon la démarche poursuite.

La même conclusion a été tirée dans une série de tests, dans lesquels le chlorure de fer et l'acide squarique sont mélangés à molarité totale constante, mais des rapports variables. Le composé précipite lentement, lorsque des solutions de sels ferriques sont mélangées avec un léger excès d'acide squarique et le pH aussi ajusté à une valeur comprise entre 1 et 3. Le composé est violet foncé, par l'analyse du solide noir violacé qui se sépare ; les dosages du fer, du carbone et de l'hydrogène est en accord avec la formule $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de West et Niu [1].

Nous avons également formé la famille $(\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ avec $\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III}), \text{Al}(\text{III}), \text{Ga}(\text{III})$. Il a été noté que les synthèses avec les cations métalliques Cr(III), Al(III) et Ga(III) n'avaient pas données d'autres variétés de produits que $(\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$, dans les conditions expérimentales rapporté dans ce manuscrit.

Pour surmonter de telles limitations, ces prédictions sont entièrement validées par des mesures expérimentales



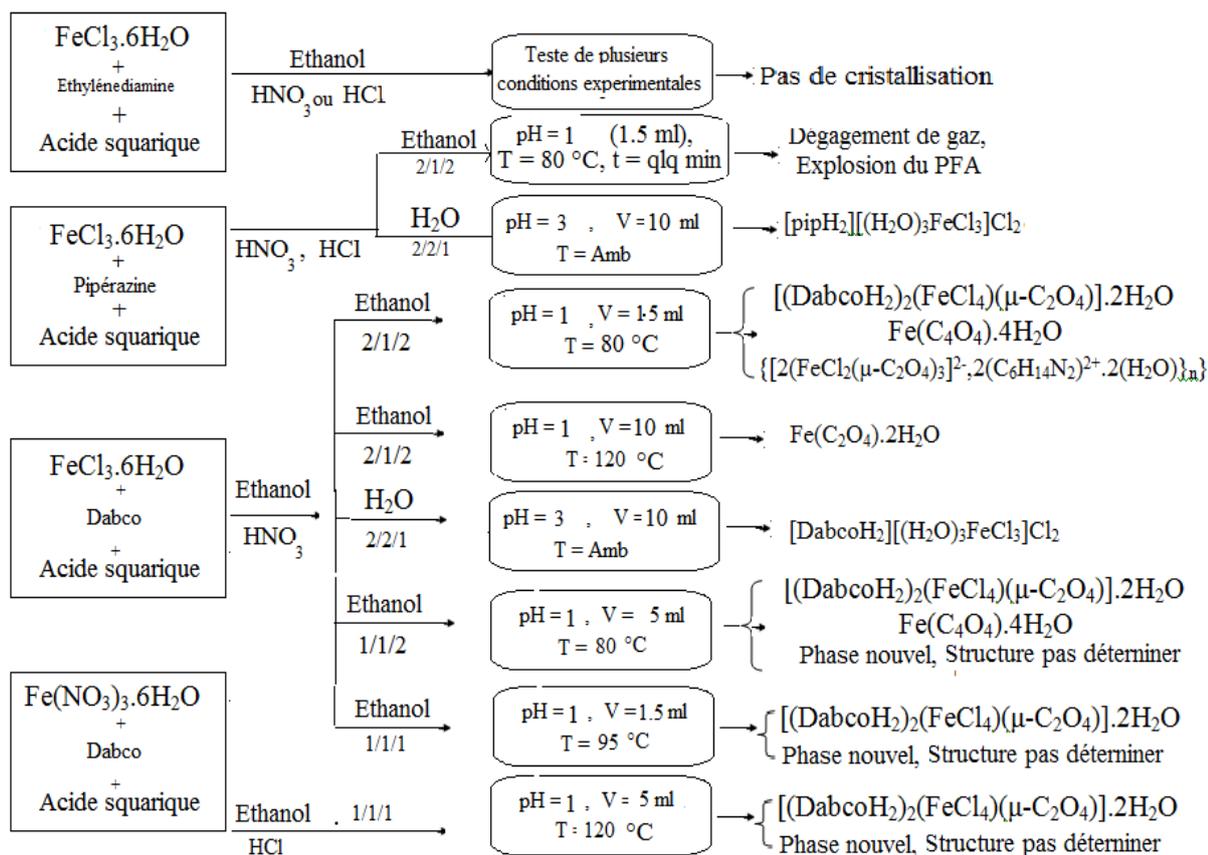


Schéma IV-3 : Schéma des réactions à base de fer.

Référence bibliographique

- [1] R. West and H. Y. Niu, *J. Am. Chem. SOC.* 5, 2589. **1963**.
- [2] S.Mathew., G.Paul., K.Shivasankar., A.Choudhury., C.N.R. Rao,. "Supramolecular hydrogen-bonded structures in organic amineSquarates"., *J Mol. Stru.* 641, 263-279. **2002**.
- [3] L. Zenkhri, T. Bataille, N. Audebrand., "A second monoclinic polymorph of ethylenediammonium bis-(hydrogen squarate) monohydrate"., *Acta Cryst. E67*, o1118. **2011**.
S.Mathew., G.Paul., K.Shivasankar., A.Choudhury., C.N.R. Rao, "Supramolecular hydrogen-bonded structures in organic amineSquarates"., *J Mol. Stru.* 641, 263-279. **2002**.
- [4] E. J. Maclean, P. S. Wheatley, G. Ferguson, C. Gudewell, A. Lough, "A three dimensional hydrogen-bonded framework in pipezine -3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione-water" (1:2:2)*Acta. Cryst. C55*.1896-1899. **1999**.
- [5] L. Zenkhri., "Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveau matériaux hybrides"., mémoire de magister., Université Kasdi Merbah Ouargla, **2010**.
- [6] P.Barczyński, Z. dega-Szafran, A.Katrusiak, M. Szafran, "The 1:2:1 adduct of dabco dication, hydrogen squarate and water molecules studied by X-ray diffraction and FTIR". *J. Mol. Struc.* 998, 240. **2011**.

Cinquième chapitre

LES MATÉRIAUX À BASE D'YTTRIUM.

Dans cette partie, le but était d'optimiser le plus possible des réactions chimiques permettant la réalisation de notre objectif du projet. Plusieurs tentatives avec différentes voies de synthèse ont été testées, par la suite nous aboutissant à des complexes déjà connus, tels que $(Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O)$ [1] et $(Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O)$ [2] l'isotype de $(Eu_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O)$ [3], ou de nouveaux complexes appartenant à des familles dont la plus part d'entre elles ont été publiés comme $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot H_2O$ l'isotype de $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4) \cdot H_2O$ [4].

Donc notre tentative dans ce domaine a donné lieu à la formation des composés à base d'yttrium et de squarate et dans le cas où le squarate subissait une oxydation, le composé résultant est un nouveau oxalate d'yttrium. L'encrage de l'amine n'a pas été possible.

V-1 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ [1]

En 1990 D. Louer, et ses collaborateurs, réalisèrent une décomposition thermique à l'yttrium oxalate decahydrate, avec une vitesse d'échauffement allant à $3^\circ/mn^{-1}$ jusqu'à $210^\circ C$. La poudre résultante de cette opération a été caractérisée par diffraction des rayons X sur la poudre. Le produit initial avait perdu huit molécules de l'eau pour former l'yttrium trioxalate dihydrate de formule chimique $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ [1].

V-1-1 Synthèse d' $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$

Dans notre investigation, nous avons remarqué lors des synthèses, la formation des phases intermédiaires avec une vitesse de réaction très rapide. Il s'agit des squarates des amines, leur formation immédiate entraîne l'obtention des mélanges de phases. En plus prive l'encrage de Template dans le contenu chimique. Nous avons procédé à détruire les phases intermédiaires par l'ajout de quelques gouttes d'acide nitrique. Cette procédure est connue par l'inconvénient de décomposer le ligand organique.

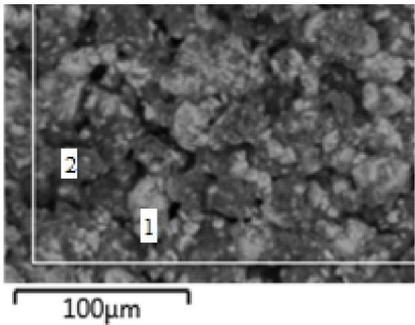
Yttrium trioxalate dihydrate a été préparé à partir d'un mélange contenant 0.19 g $YNO_3 \cdot 6H_2O$, 0.48 g de la pipérazine et 0.11 g l'acide squarique. Chacun séparément dissous dans 5 ml d'eau distillé. Le pH atteint 1 après l'ajout d'un excès de goutte d'acide nitrique, vu la formation de précipité blanc avant l'ajout de l'acide squarique. Malgré ça, le produit final était un mélange de deux phases.

V-1-2 Identification d' $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$

V-1-2-1 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

L'analyse élémentaire sur une partie de ce produit montre la formation de deux phases (1) et (2). Les résultats de cette analyse sont listés dans le tableau V-1 associé d'une cartographie illustrant la qualité du produit.

Tableau V-1 : Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans le produit.

	Element	% Masse	% atomique	Cartographie du produit
Phase 1	C	28.87	45.10	
	O	41.48	48.64	
	Y	29.65	6.26	
	Total:	100.00	100.00	
Phase 2	C	31.03	36.19	
	N	27.78	27.78	
	O	41.10	35.99	
	Total:	100.00	100.00	

V-1-2-2 Analyse par diffraction des rayons X sur la poudre

L'identification du complexe trioxalate d'yttrium dihydraté, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ [1], a été étudié par diffraction des rayons X sur poudre, ainsi les pics d'une deuxième phase (diagramme rouge figure V-1) sont mis en évidence. L'indexation du diffractogramme de la deuxième phase abouti à la maille. $a = 22.8259$, $b = 3.7384$, $c = 23.2452$, $\beta = 110.234$, $V = 1861.15$. La recherche dans les bases de données pour cette maille confirme l'originalité de cette phase qui est purement organique.

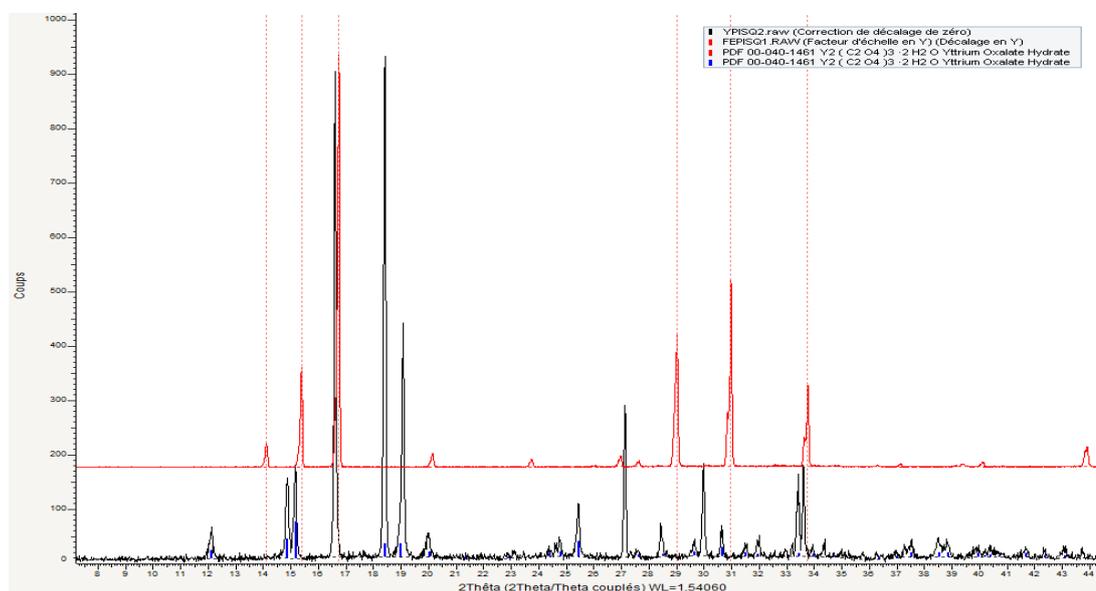
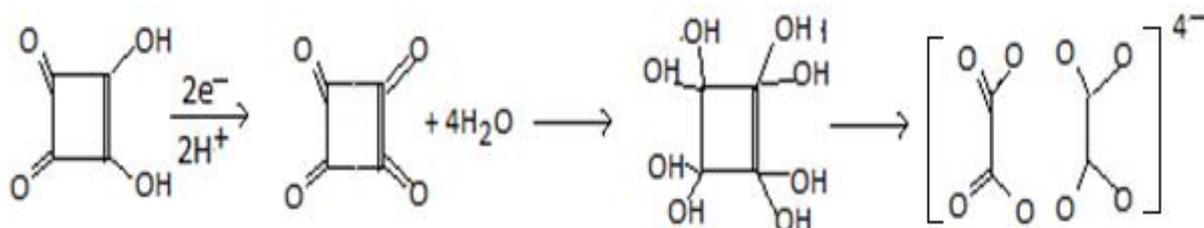
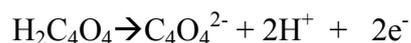
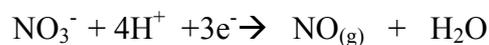


Figure V-1 : Diffractogramme expérimentale en noir du mélange des produits résultant, superposé au diffractogramme de la nouvelle phase en rouge.

Conclusion

La formation de ces deux phases indique une oxydation apparente du ligand. Cette oxydation est supposé causée par les cations NO_3^+ provenant de l'acide nitrique. Cette opération a probablement eu lieu suivant la réaction courante de réduction de l'anion nitrate selon le mécanisme suivant :



La détermination de la structure de la deuxième phase peut nous fournir plus d'information sur l'élément ayant subi l'oxydation.

V-2 $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ [2]

Catena-(tris(Squarato)-octa-aqua-di-europium(III)) de formule chimique, $Eu_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ est synthétisé pour la première fois par E. Huskwska et ses collègues en 1992 [3] L'isotype $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ a été préparé dans l'équipe CSM de l'université de Rennes1 par D. Dorso (2007) dans son rapport de stage de fin d'étude Master. Dans nos travaux ce produit résultait au cours des tentatives répété avec les même produit de départ mais en variant le paramètre de réaction, estimant l'encrage de la pipérazine dans le réseau cristallin de ce système.

V-2-1 Synthèse d' $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

Avec le même mode opératoire précédant mais procédant à des pH de 2.3 à 5, résulte le complexe $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ sous forme d'une poudre blanche cristallisé pur dans une solution mère homogène et transparente.

V-2-1-1 Identification d' $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

L'identification de ce composé a été réalisée par diffraction des rayons X sur la poudre. Le diffractogramme enregistré sur une partie du produit bien broyé (en bleu) figure V-2 est identique au diffractogramme simulé à partir des données de la résolution de la structure de son isotype $Eu_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ en rouge [3], visualisé avec le programme HighScore Plus, avec un décalage d'environ 0.081° impliquant la différence entre les deux rayons ionique des cations ${}_{36}Y^{3+}$ et ${}_{63}Eu^{3+}$, 90 pm et 95 pm respectivement.

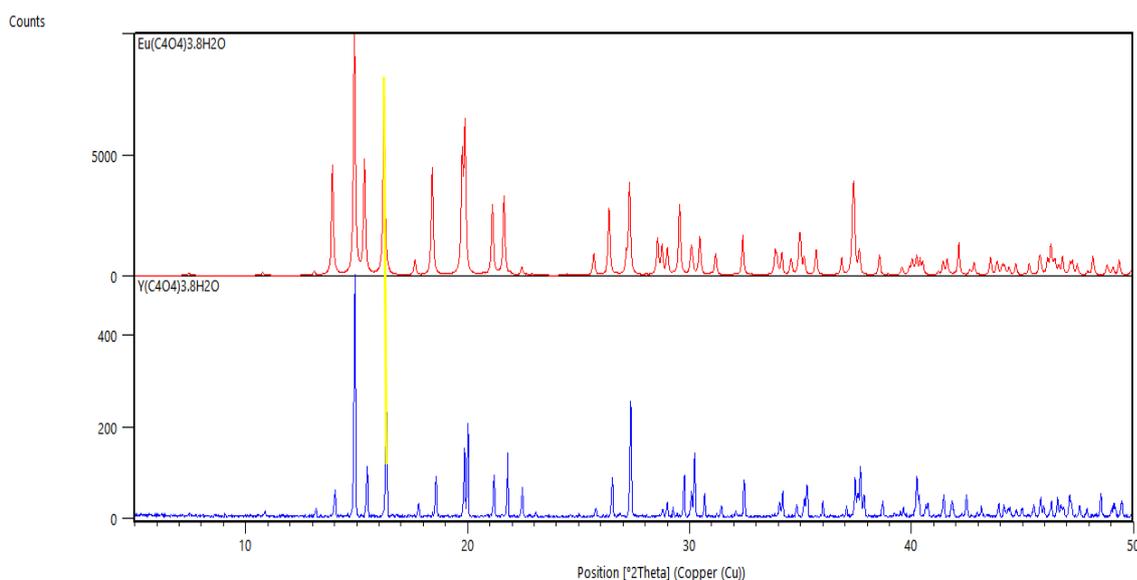


Figure V-2 : Diffractogramme des rayons X en bleu pour $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ et en rouge pour $Eu_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$.

V-2-1-2 Structure d' $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

La structure d' $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ comme décrite par E. Huskwska et ses collaborateurs pour d' $\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, en admettant la substitution de l'Eu par l'Y est cristallisé dans le système monoclinique avec les paramètres de maille. $a = 10.127(3)$, $b = 8.222(3)$, $c = 11.958(3)$, $\beta = 96.03(3)$. Elle consiste en Deux ions métallique cristallographiquement non équivalents coordonnés par quatre atomes d'oxygène des anions squarate et quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau, formant ainsi un polymère de coordination 1D, les chaînes linéaires se développent le long de l'axe b et forme un édifice tridimensionnelle liée par les liaisons hydrogène (figure V-3).

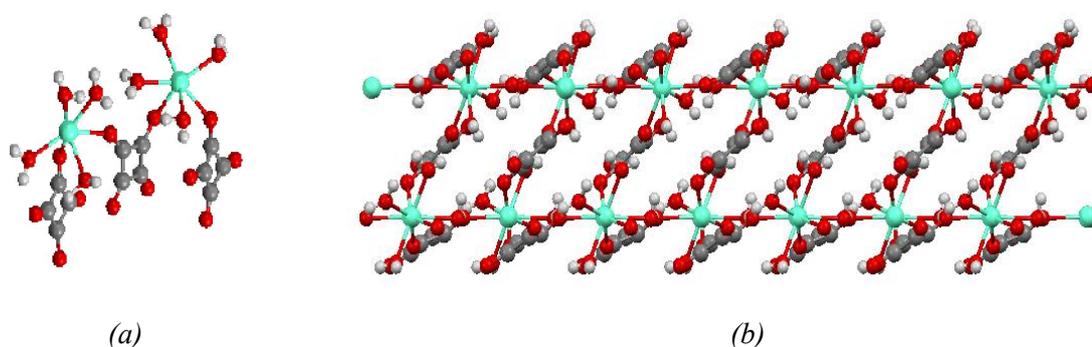


Figure V-3 : Structure d' $\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ comme résolu par E. Huskwska et ses collaborateurs: (a) Unité asymétrique et (b) Projection de la structure le long de l'axe b. d'après CIF N° 1198865, visualisé avec Mercury 3.8.

Conclusion

L'obtention de cette phase prouve qu'un excès en acide nitrique (NO_3^+ comme agent oxydant) est responsable de l'oxydation de l'anion squarate, puisque nous avons opéré cette fois avec la même procédure précédente mais dans un milieu à faible acidité. La solution mère homogène et transparente indique que dans de telles conditions expérimentales l'agent structurant pipérazine reste dilué en solution. Le composé ainsi obtenu est polymère de coordination formé par une chaîne le long d'une direction cristallographique. La tridimensionnalité du réseau est assurée par les liaisons hydrogène.

V-3 $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$

Dans cette partie, nous présentons la synthèse et la description de la structure d'un nouveau membre (composé), formant une famille de composés de formule chimique $M(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$: $M = Eu$ [4], Y .

L'euprium (Lanthanide) est un élément chimique, de nombre atomique 63, caractérisé par sa configuration électronique $[Xe] 4f^7 6s^2$. Son état d'oxydation +3 avec un rayon covalent de 1,98 Å. Sa réaction sous forme de sel (chlorure ou nitrate) avec l'acide squarique à température ambiante en résulte des cristaux transparents de $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ [4] après quelque jour. La préparation de $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ s'est effectué à température ambiante à de différentes conditions expérimentales.

V-3-1 Synthèse de l' $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$

Le complexe $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ a été préparé par voie de précipitation à température ambiante à partir d'un mélange de nitrate d'yttrium hexahydrate (0.19 g), nitrate de nickel et de l'acide squarique. Le mélange a été dissous dans 15 ml d'eau distillée sous agitation d'un rapport molaire 1/1/1 (pH = 1). Il est à noter que les synthèses effectuées en utilisant le nitrate du zinc, l'éthylènediamine, la pipérazine et la dabco ont donné le même produit, un amas de cristaux incolore transparent. La modification des rapports molaire 1/2/1 et 1/3/1 donne le même résultat.

V-3-2 Identification de l' $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$

Le produit a été identifié par diffraction des rayons X sur la poudre. Un diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré sur une partie du produit broyé. Ce dernier a été indexé à l'aide du programme DIVCOL 06 dans le système cristallin monoclinique avec les paramètres de maille apparus dans le tableau V-2. Les détails de cette indexation sont consignés dans l'annexe 1.

Tableau V-2 : Paramètres de maille de $M(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ ou $M = Eu, Y$

$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)		
$Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$	15.263(2)	14.898(1)	6.354(1)	90	92.24(1)	90	1444	
$Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$	15.1987	14.8094	6.3209	90	92.271	90	1421.60	

La recherche dans les bases de données indique l'isotopie de ce produit avec la phase $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$. Alors, un diffractogramme est simulé pour ce complexe (Figure V-4) à l'aide du logiciel Mercury 3.8 confirmant le résultat de la recherche. Les deux

diffractogrammes sont superposables avec un décalage impliquant la différence entre les rayons covalent de l'yttrium et de l'euporium. Ces décalages suivent l'évolution des distances M-O en coordinance, avec $Y-O < Eu-O$.

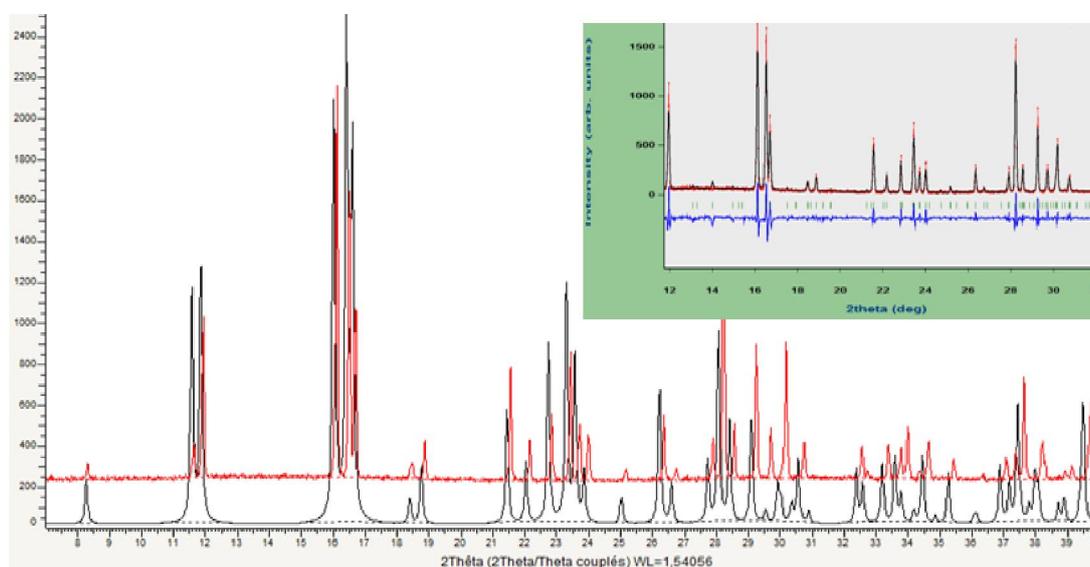


Figure V-4 : Diffractogramme en rouge enregistré pour $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ et noir simulé pour $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ et un affinement de type Rietveld du diffractogramme observé (rouge) et calculé (noir) pour $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$. Les positions des raies de diffraction (vert) et la différence entre les deux diffractogrammes expérimental et calculé en bleu.

La figure V-5, présente un affinement avec le logiciel Maud et une présentation graphique de la molécule simulée comparé à celle générée de la littérature dans la figure V-6.

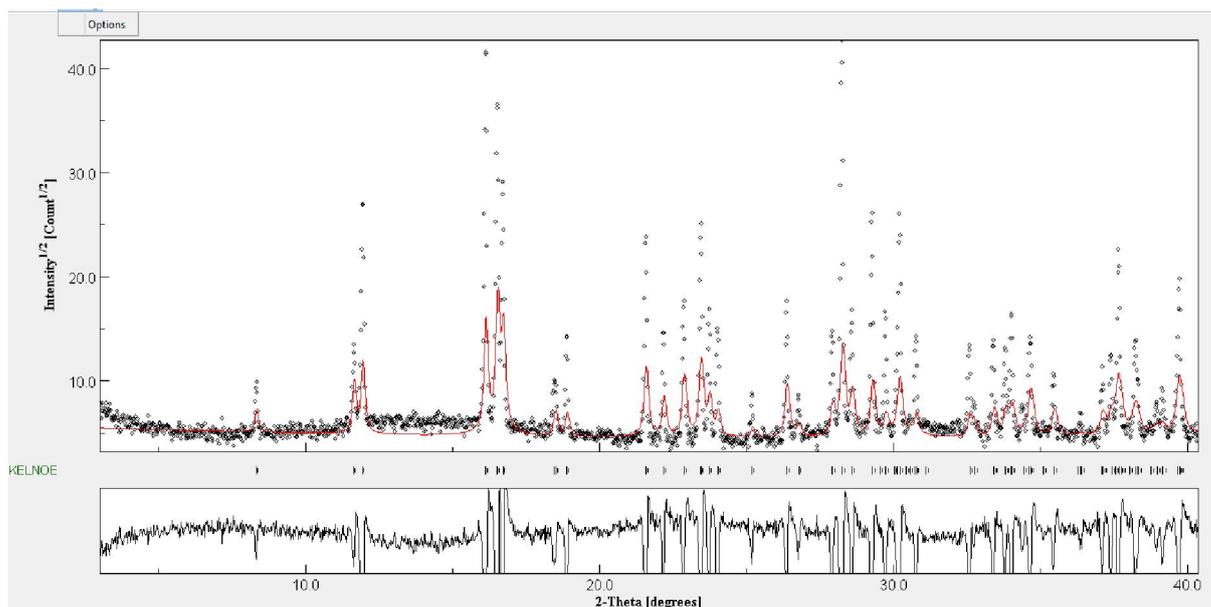


Figure V-5 : Affinement avec le logiciel Maud

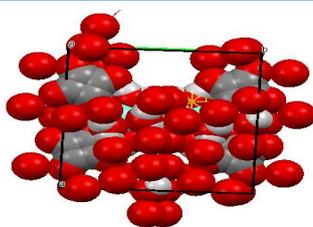


Figure V-6 : Simulation du motif du composé $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ après un affinement partiel.

V-3-3 Modélisation de la molécule $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$

La modélisation de la molécule de $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ a été effectuée à l'aide du logiciel HyperChem, en utilisant des calculs de la mécanique moléculaire. Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode (MM+), dans le champ des forces (Polak-Ribers). La figure V-7 présente l'unité moléculaire de la structure de $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$, (a) molécule présentée d'après le fichier des données cristallographiques de $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ N° 1194867, (b) molécule modélisée à l'aide du logiciel Hyper-Chem 08.

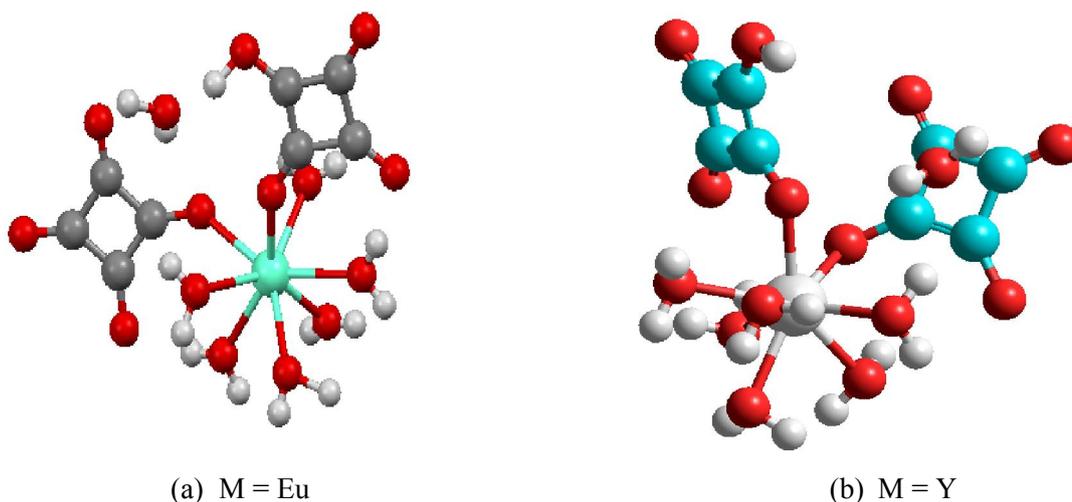


Figure V-7 : L'unité moléculaire de la structure de $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$, molécule présentée d'après le CIF de $Eu(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$ N° 1194867, (b) molécule modélisée à l'aide du logiciel HyperChem 08.

Cette étude théorique sur la conception de la molécule du complexe $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$, a servi dans l'étude comparative entre ces deux molécules ayant des paramètres de maille très proche (Tableau V-2). Les résultats listés dans le tableau V-3 indiquent des polyèdres de coordination distordus dans les deux cas, avec un volume moins petit pour le complexe $Y(H_2O)_6(C_4O_4)(HC_4O_4).H_2O$, ce qui explique le décalage observé entre les deux diffractogrammes de la figure V-4.

Tableau V-3 : distances interatomique dans les polyèdres de coordination pour les deux isotype.

Distance M-O	M = Eu	M = Y	Y(H ₂ O) ₆ (C ₄ O ₄)(HC ₄ O ₄).H ₂ O
M-O(11)	2.307(3)	2.2848	
M-O(12)	2.383(3)	2.2689	
M-Ow(1)	2.382(3)	2.2588	
M-Ow(2)	2.493(3)	2.3132	
M-Ow(3)	2.396(3)	2.2924	
M-Ow(4)	2.4727(3)	2.2784	
M-Ow(5)	2.425(3)	2.2925	
M-Ow(6)	2.431(3)	2.4672	

Tableau V-4 : distance interatomique dans les anions squarate pour les deux isotype.

Distance C-O	M = Eu	M = Y	Distance C-C	M = Eu	M = Y
C(11)-O(11)	1.248(4)	1.998	C(11)-C(21)	1.501(5)	1.5008
C(21)-O(21)	1.227(5)	1.3684	C(21)-C(31)	1.515(5)	1.4593
C(31)-O(31)	1.248(4)	1.2003	C(31)-C(41)	1.417(5)	1.3609
C(41)-O(41)	1.296(5)	1.205	C(41)-C(11)	1.438(5)	1.366

V-3-4 propriété structural de l'Y(H₂O)₆(C₄O₄)(HC₄O₄).H₂O

Petit J.F et ses collaborateurs ont décrit la structure de ce complexe. Ils se présentent sous forme d'unités isolées, donc zéro dimension, ils ont constaté la présence à la fois d'un anion squarate et d'un anion hydrogénosquarate comme ligands. Le cation métallique est lié à six molécules d'eau et deux ligands monodentate de squarate. Le polyèdre de coordination est proche d'un prisme trigonal. La molécule d'eau unique et non coordonnée relie les deux ligands du squarate à travers deux liaisons hydrogène.

Dans la description structural de l'Eu(H₂O)₆(C₄O₄)(HC₄O₄).H₂O par J.F. PETIT et ses collaborateurs, apparaissent l'importance de la fonction hydroxyle des hydrogénésquarates dans la cohésion du réseau cristallin, celui-ci est également caractérisé par la présence des tunnels de 6.15 Å de diamètre le long de l'axe c, encapsulant des molécules d'eau (propriété de zéolite). La figure V-8 est reproduite à partir du fichier de données cristallographiques de Complexe Eu(H₂O)₆(C₄O₄)(HC₄O₄).H₂O, ou apparait clairement des tunnels encapsulant des molécules d'eau.

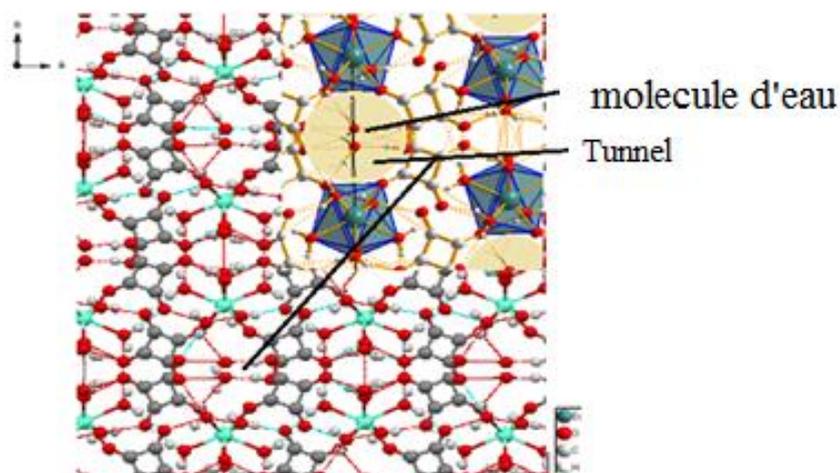


Figure V-8 : Une parcelle de protection de la structure de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe c montrant le schéma de liaison hydrogène intermoléculaire et les tunnels encapsule les molécules d'eau.

Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse à température ambiante d'un nouveau composé isotype de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'approche consistait à faire varier le contre cation, en choisissant des modèles avec des template cationique ou des amines de différentes chaînes de carbone dans leurs longueurs, afin de favoriser les modifications des propriétés du matériau.

La diffraction des rayons X sur la poudre de ce composé a permis de l'identifier. La modélisation de la molécule de $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ à l'aide du logiciel HyperChem 08 nous a permis de réaliser une comparaison géométrique entre les deux molécule.

V-4 $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

Les oxalates de métaux trivalents ont fait objet de plusieurs articles particulièrement dans les études mené par les équipes de recherche de l'institut de science chimique de Rennes depuis les années 1999. Au cours de nos tentatives pour la synthèse de réseaux étendue de squarate d'yttrium et de la dabco, on a obtenu le composé $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$, Le but était d'effectuer une substitution de l'éthylenediamine par de la dabco dans le composé $\{(C_2H_{10}N_2)_{1.5}[Y(C_4O_4)_3(H_2O)_4]\}_n$ [5], ce qui est un de notre préoccupation majeur. mais la vitesse de réaction de formation de la première phase $2(HC_4O_4)(C_6H_{14}N_2) \cdot H_2O$ [6] avec un rendement important, fait épuiser la totalité de la dabco empêchant l'encrege de l'amine entre les feuilletts.

La réaction de formation de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ eu lieu en deuxième temps après quelque jours. L'excès de charge sur la charpente a été récompensé par (H_3O^+) , la caractéristique importante dans l'étude de ce composé est l'in-conservation de la nature des entités chimique dans la réaction de formation du produit, ce qui nous mène à proposer des hypothèses sur la formation de l'anion oxalate.

Généralement dans leurs structures cristallines, les oxalates des métaux présentent des tunnels et des pores avec des topologies rencontrées également dans des silicates, dans la structure du petarasite. Cette structure cristalline explique l'origine des propriétés zéolitiques des molécules d'eau situées dans les canaux. $YK(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ [7], $Y(H_2O)Cs(C_2O_4)_2$, $Y(H_2O)NH_4(C_2O_4)_2$ [8]. Ce qui leur confère des caractéristiques proche à celle des zéolithes.

V-4-1 Synthèse de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

Les cristaux du composé $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ ont été obtenus avec une synthèse par voie de chimie douce simultanément, avec une deuxième phase identifier $[(HC_4O_4)_2(C_6H_{14}N_2) \cdot H_2O]$ [6]. Un mélange contenant deux solutions : 5 ml de (dabco, 0.28 g - $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) et 5 ml de (nitrate d'yttrium hexahydrate, 0.191 g - $5 \cdot 10^{-4}$ mol) forme immédiatement un précipité blanc. 3 gouttes d' HNO_3 (67%) sont ajouté pour la dissolvaient de ce précipité. Par la suite est ajouté une solution de l'acide squarique (7 ml, 0.35 g - $3 \cdot 10^{-3}$ mol) goutte à goutte. Le mélange est porté dans un bécher à température ambiante. Après cinq jours se forme de deux phases de cristaux, des bâtonnets incolores transparents et des cristaux de forme de prisme incolore transparente.

V-4-2 Caractérisation de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

Le cristal sélectionné et monté sur un diffractomètre à quatre cercle Nonuis Kappa CCD piloté par des programmes qui permettent de recueillir les intensités, indexer les réflexions,

corriger l'absorption et de déterminer les paramètres de la maille élémentaire. Les fichiers des informations cristallographiques ont été générés.

V-4-2-1 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

au microscope électronique à balayage l'échantillon de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ est un produit hétérogène composé de la phase $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ avec une morphologie spécial ou apparaissent des prismes, et des bâtonnets présentant le composé $(HC_4O_4)_2(C_6H_{14}N_2) \cdot H_2O$ [6] identifier par diffraction des rayons X par la poudre figure V-9. Les cristaux de $(HC_4O_4)_2(C_6H_{14}N_2) \cdot H_2O$ se forme immédiatement sous des conditions étant favoriser dans le milieu réactionnel épuise la totalité de la Dabco, cet étape se suit de la formation de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ en deuxième lieu par une réaction plus lente. Les pourcentages des compositions massiques et atomiques de ce nouveau produit sont présentés dans le tableau V-5. Cette composition ainsi que l'ordre d'apparition des produits parvient à expliquer l'origine de l'oxalate dans la composition de la première phase.

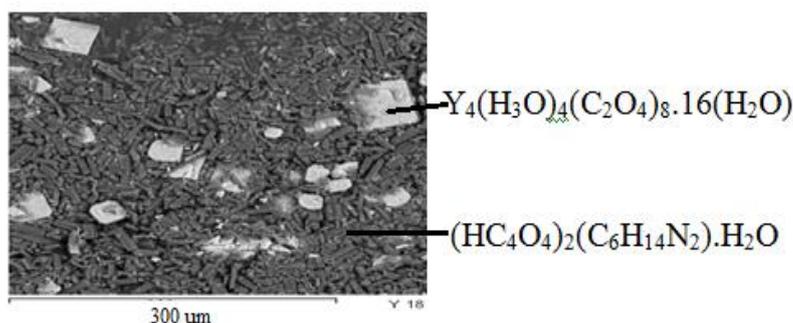


Figure V-9: Cartographie du produit $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ présentant la morphologie des cristaux

Le cliché du MEB du complexe $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ montre une le mélange des deux phase : $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ des cristaux incolore transparent forme de prisme, claire par la présence du cation métallique et $(HC_4O_4)_2(C_6H_{14}N_2) \cdot H_2O$, des cristaux incolore transparent sous forme de petit bâtonnet.

Tableau V-5: Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

Elément	%Masse	%Atomique
C K	39.12	54.55
O K	39.58	41.43
Y L	21.30	4.01
Totaux	100.00	

V-2-2-2 La diffraction des rayons X par la poudre

Le diffractogramme de la figure V-10 présente la superposition du diagramme expérimental enregistré pour le mélange résultant de la synthèse en noire et le diagramme simulé de $(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ en bleu. La soustraction des deux diffractogrammes résulte celui du nouveau composé.

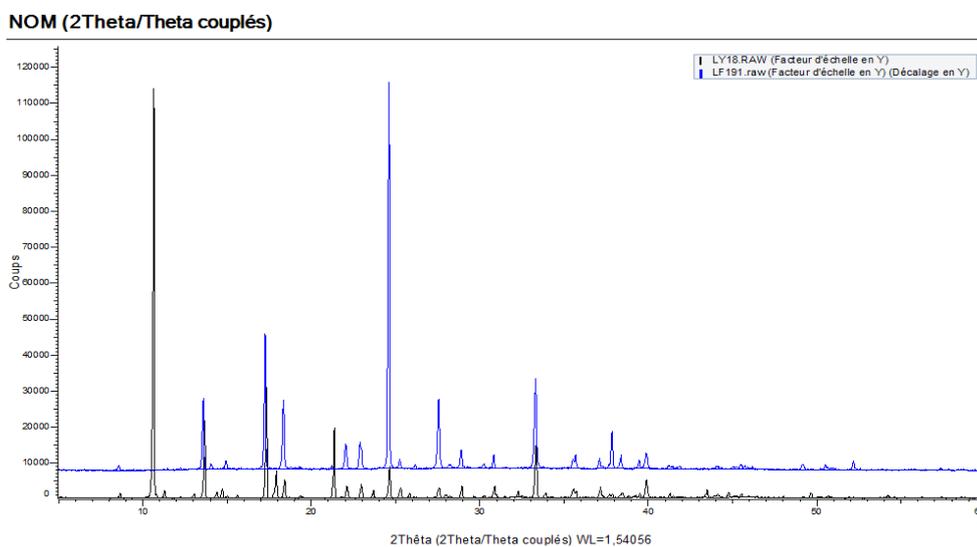


Figure V-10 : diffractogrammes des rayons X par la poudre font apparaitre les deux phases.

V-4-2-3 Diffraction des rayons X par le monocristal

Le cristal sélectionné pour la mesure est un prisme incolore $0.09 \times 0.05 \times 0.04 \text{ mm}^3$. La collection des intensités a été réalisée sur un diffractomètre de marque APEXII, Bruker-AXS, muni d'un monochromateur de graphite, en utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène avec ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont consignées dans le tableau V-6.

V-4-2-3-1 Détermination de la structure

La structure cristalline est de type bi-dimensionnelle, résolue dans le système tétragonale avec le groupe d'espace $P 4/ncc$ ($N^\circ 130$). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-6.

V-4-2-3-2 Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline a été résolue à l'aide d'un ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinG. Le programme Sir92 a été utilisé pour la détermination du modèle structural. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences. L'affinement final du modèle structural a été effectué par la méthode des

moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97, en considérant les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes d'hydrogène. Contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs d'accord $R = 0.006$ et $R_w = 0.002$ avec une estimée de la variance de 1.057. Les coordonnées atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes, Paramètres de déplacements atomiques anisotropes et les angles de liaisons pour le composé $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ sont présentés dans l'annexe 2. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep, Diamond et Mercury

Tableau V-6 : Données cristallographique de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

Les données cristallographiques	
Information chimique	
Formule empirique	4(C4 O13 Y)
Formule chimique	$Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$
Masse molaire	344.95
Le cristal	
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Incolore
Taille du cristal (mm)	0.09 x 0.05 x 0.04
La maille	
Système cristallin	Tetragonale
Groupe d'espace	P 4/n c c
a(Å)	8.6665(4)
b(Å)	8.6665
c(Å)	16.5330(7)
α (°)	90.0000
β (°)	90.0000
γ (°)	90.0000
V(Å ³)	1241.773(157)
Z	4
Acquisition des données et Affinement structural	
Acquisition des données	APEXII, Bruker-AXS
Correction d'absorption	multi-scan
Domaine angulaire d'indexation (θ°)	[3.32, 23.82]
Température de mesure de la maille (K)	150(2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Minimum transmission	0.6391
Maximum transmission	0.7456
Réflexion enregistrées	$-7 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 20$ $-10 \leq l \leq 21$
Méthode de mesure	CCD rotation image, thin slices

Code de symétrie

(i) x, y, z ; $-x+1/2, -y+1/2, z$; (iii) $-y+1/2, x, z$; (iv) $y, -x+1/2, z$; (v) $x, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $x+1/2, -y, -z+1/2$; (vii) $y+1/2, x+1/2, -z+1/2$; (viii) $-y, -x, -z+1/2$; (ix) $-x, -y, -z$; (x) $x-1/2, y-1/2, -z$; (xi) $y-1/2, -x, -z'$; (xii) $-y, x-1/2, -z$; (xiii) $x, -y-1/2, z-1/2$; (xiv) $-x-1/2, y, z-1/2$; (xv) $-y-1/2, -x-1/2, z-1/2$; (xvi) $y, x, z-1/2'$

V-4-3 Description de la structure cristalline

V-4-3-1 Unité asymétrique $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

Le résultat obtenu montre la formation d'un nouveau composé hybride d'oxalate d'yttrium de formule $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$. L'unité asymétrique (figure V-11) est constitué d'un yttrium, un carbone, quatre oxygènes et cinq hydrogènes, soit un et demi anion oxalate, d'un atome d'yttrium, un cation hydronium et une molécule d'eau. La figure V-1 2 montre le système d'interconnexion de ces entités pour former les unités moléculaires.

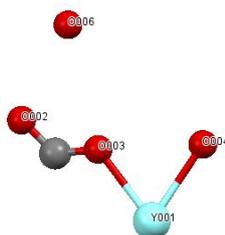


Figure V-11 : Unité asymétrique de la structure $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$.

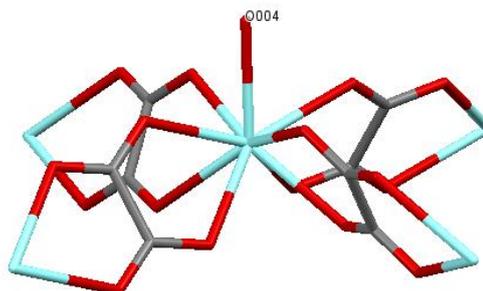


Figure V-12 : Unité moléculaire de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$

V-4-3-1 polyèdre de coordination

L'atome d'yttrium est lié à quatre oxygène des groupements d'oxalates bis-bidentés et un ions hydronium O3. L'yttrium est en environnement de 9 atomes d'oxygène. Ainsi un antiprisme à base carrée YO_9 coiffée par le cation hydronium, qui vient jouer le rôle de contre

cation (Figure V-13), cela forme une chélation par les atomes O002 et O006 donnant lieu à deux type de modes de coordination des ligands, bidentée chélate et tetramonedentatée. La géométrie du polyèdre YO9 est idéale. Les distances Y-O sont comprise entre 2.376(6) Å - 2.437(6) Å. Ces distances sont supérieures à celle trouvée pour le composé $Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$, et qui est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale (tableau V-9). Cela résulte de la présence d'un seul site cristallographique pour le premier cas et deux sites pour le deuxième cas.

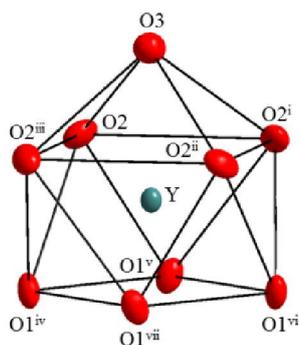


Figure V-13 : présentation du polyèdre de coordination de $Y_4(H_2O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$.

La structure est constituée à partir de polyèdre YO9 qui forme des unités inorganiques. Ces unités sont connectées par les ions oxalates et forme un réseau bidimensionnel hybride organique-inorganique.

Ce montage fait apparaître des feuillets infinis dans le plan (ab) (figure V-14) distante de 8.26 Å. Les molécules de l'eau sont localisées entre les plans et relient chaque plan de feuillets par les liaisons O-H...O assurant la cohésion de la structure et forment ainsi un réseau tridimensionnel comme le montre la figure V-15.

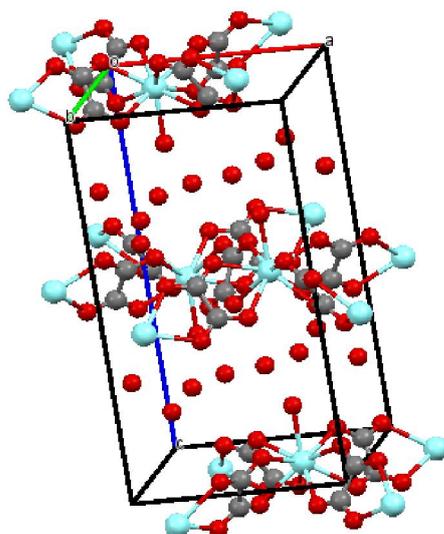


Figure V-14 : Sous unité inorganique de Polyèdres de coordination des atomes

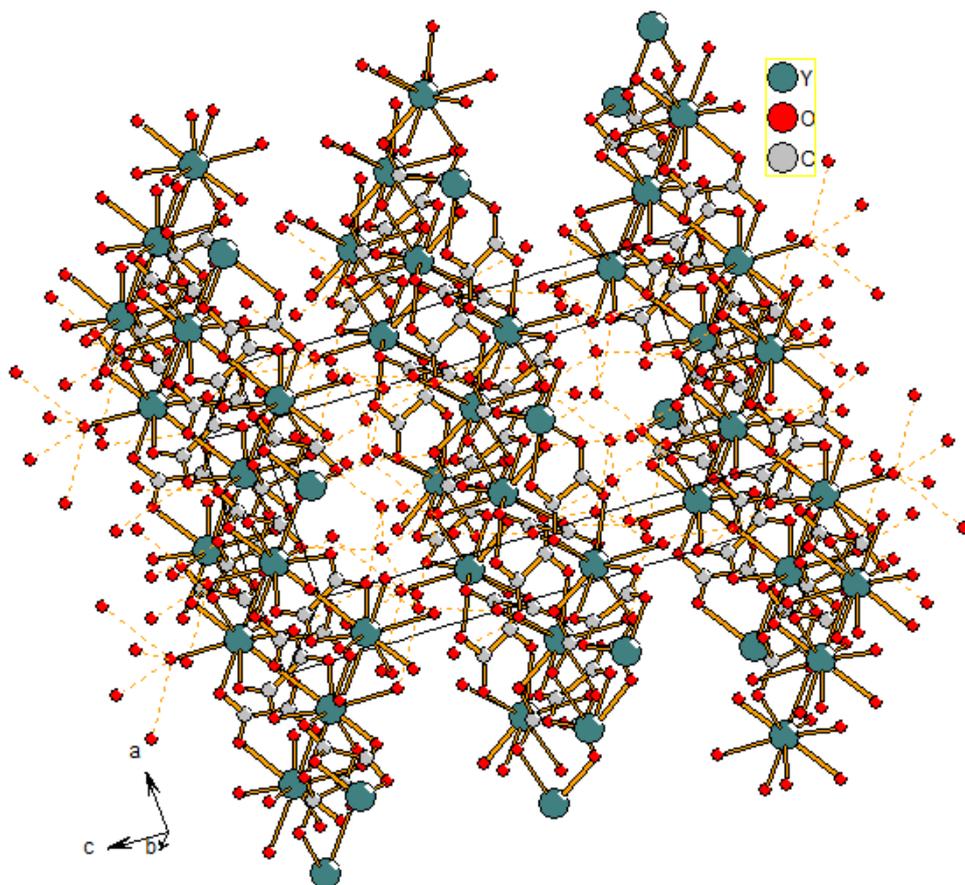


Figure V-15 : Empilement des couches de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$.

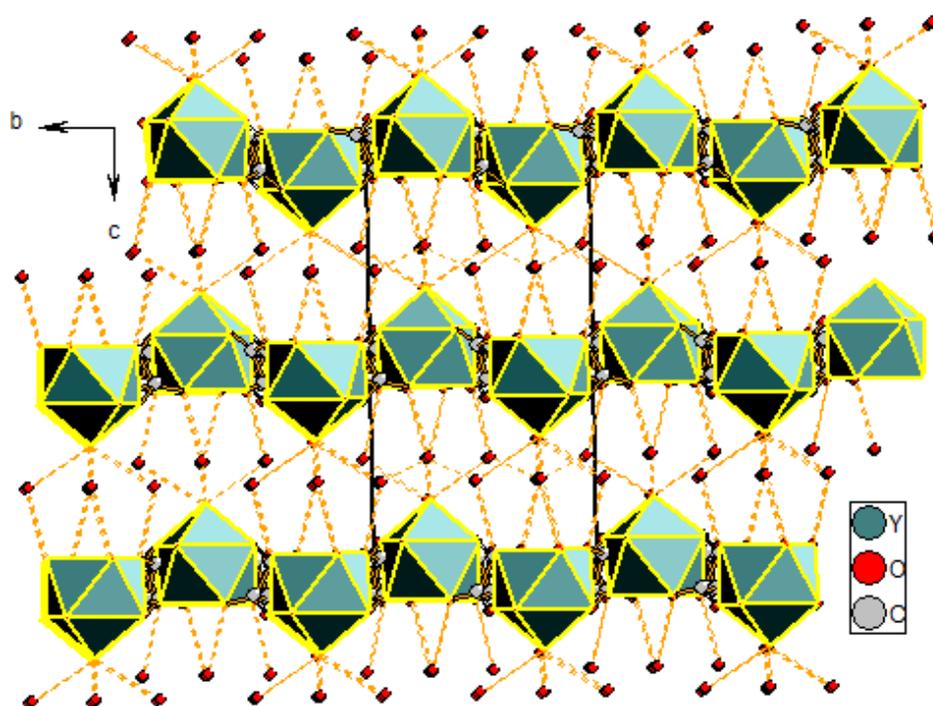


Figure V-16. Projection de la structure de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ le long de l'axe a

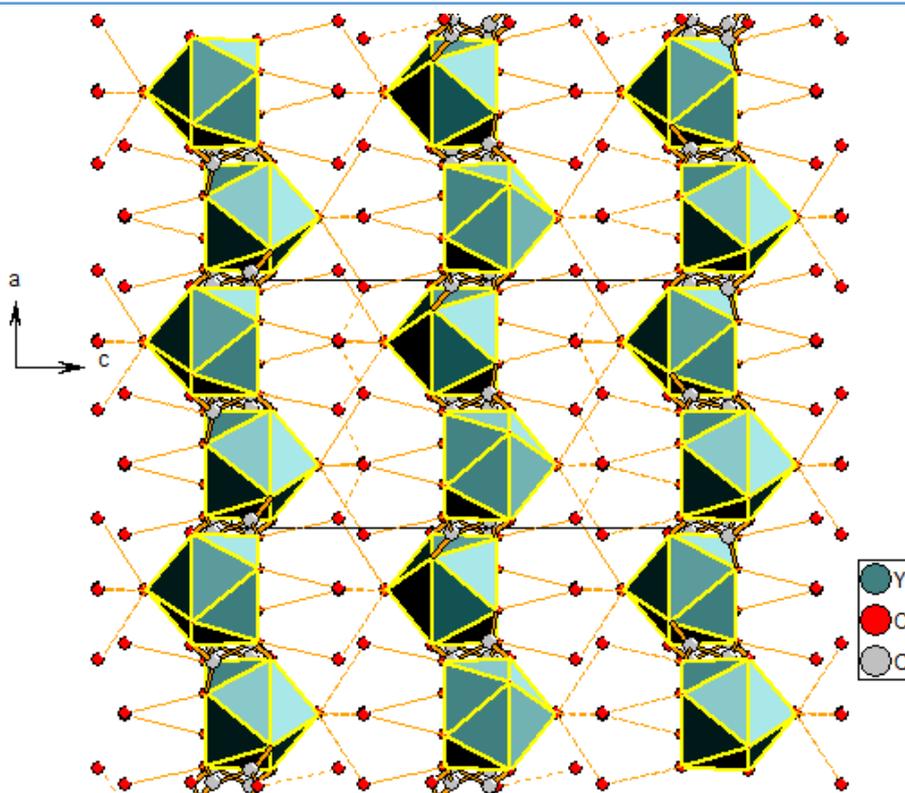


Figure V-17. Projection de la structure de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ le long de l'axe b

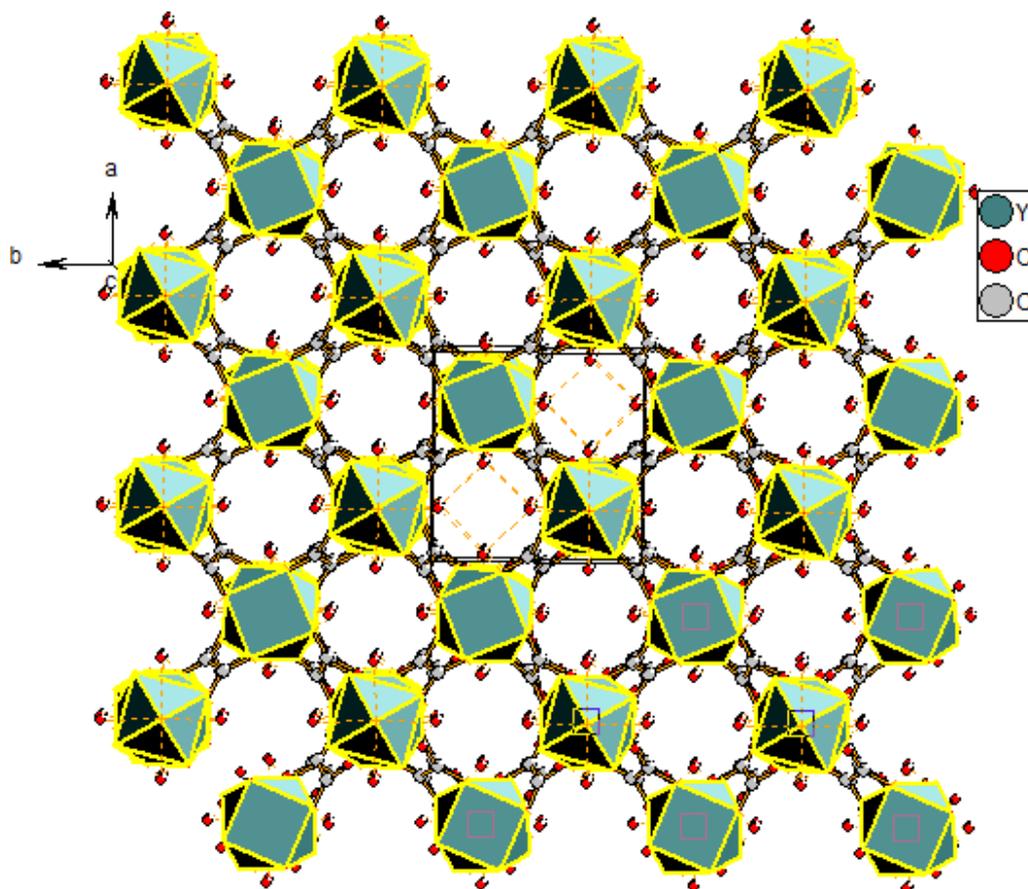


Figure V-18 : Projection de la structure de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ le long de l'axe c

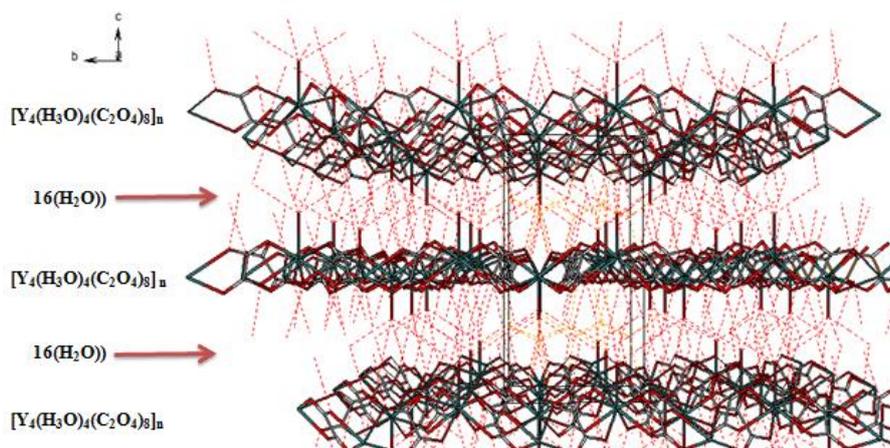


Figure V-19 : Topologie du réseau cristallin.

V-4-3-2 Analogie structural

Dans sa structure cristalline, le nouveau composé $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ (a) est isostructurale des complexes $\{[(CH_3)_2NH][U(C_2O_4)_2(H_2O)]$ (b), $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ce(C_2O_4)_2(H_2O)]$ (c) et $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Nd(C_2O_4)_2(H_2O)]$ (d) [10], [11] } de L. Duviembourg Garela et de fortes analogies structurales avec le composé $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ [9] (e) de T. Bataille et ses collaborateurs, (1999). Le tableau V-7 présente les paramètres de maille de ces composés.

Tableau V-7 : Paramètres de maille des composés (a), (b), (c), (d) et (e)

Complexes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V(Å ³)
$[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)]$	8.666(4)	8.666	16.533(7)	90.00	90.00	90.00	1241.7
$[(CH_3)_2NH][U(C_2O_4)_2(H_2O)]$	8.7803(2)	8.7803(2)	15.5826(7)	90	90	90	1201.32
$[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ce(C_2O_4)_2(H_2O)]$	8.9807(4)	8.9807(4)	15.6289(10)	90	90	90	1260.52
$[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Nd(C_2O_4)_2(H_2O)]$	8.858(2)	8.858(2)	15.666(6)	90	90	90	1229.1
$[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$	8.623(2)	8.631(8)	14.896(3)	90.00	102.8	90.00	1080.9

Le composé titre de l'étude et les composés de L. Duviembourg-Garela et ses collaborateurs, diffère du celui de T. Bataille et ses collaborateurs, dans la nature des liaisons chimiques inter feuillet. Cette variation cause la différence entre leurs unités asymétriques et moléculaires, la variation du système cristallin et le groupe d'espace. Dans les complexes (a), (b), (c), (d) les espèces chimiques occupant les espaces interfeuillets sont liées aux feuillets par des liaisons hydrogène, alors que dans (e) ils sont liés par des liaisons covalentes. Cette particularité implique la différence entre les propriétés de ces deux groupes de matériaux.

Tableau V-8 : Analogie structurale entre les composés

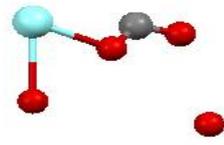
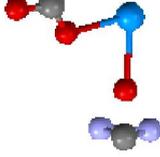
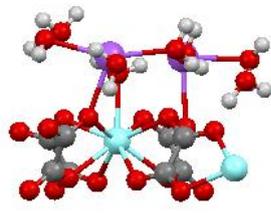
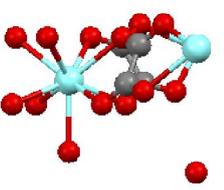
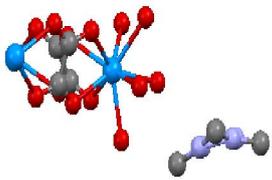
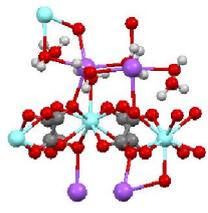
	$[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)]$	$[(CH_3)_2NH][U(C_2O_4)_2(H_2O)]$	$[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$
système cristallin	Tetragonale	Tetragonale	Monoclinique
groupe d'espace	P 4/n c c	P 4/n c c	Pc
Unité asymétrique			
Unité moléculaire			

Tableau V-9 : Distance interatomique (Å) dans le polyèdre de coordination pour $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$ et $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$.

$Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$		$[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$	
Y001-O003	2.376(6)	Y1-O72	2.344 (4)
Y001-O003	2.376(6)	Y1-O11	2.358 (4)
Y001-O003	2.376(6)	Y1-O51	2.374 (4)
Y001-O003	2.376(6)	Y1-O21	2.383 (5)
Y001-O002	2.437(6)	Y1-O82	2.404 (5)
Y001-O002	2.437(6)	Y1-O32	2.411 (4)
Y001-O004	2.432(12)	Y1-O42	2.425 (4)
Y001-O002	2.437(6)	Y1-O61	2.470 (4)
Y001-O002	2.437(6)	Y1-O _{W2}	2.470 (4)
		Y2-O41	2.341 (4)
		Y2-O22	2.365 (4)
		Y2-O52	2.366 (5)
		Y2-O62	2.373 (4)
		Y2-O81	2.393 (4)
		Y2-O12	2.413 (4)
		Y2-O71	2.423 (4)
		Y2-O31	2.447 (4)
		Y2-O _{W1}	2.481 (6)

Dans les détails d'une comparaison entre ces deux composés visiblement isostructuraux, les polyèdres de coordination dans $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ [9] (deux atomes d'yttrium non équivalente) sont coiffés par des molécules d'eau, ces polyèdres sont distordus suite à l'inégalité des longueurs des liaisons Y-O. Les cations Na^+ se positionnent entre les feuillets et forment des octaèdres, le tout est lié par des liaisons covalentes. Alors que dans le nouveau composé, le polyèdre de coordination est coiffé par un cation hydronium. Les molécules

de l'eau règnent entre les feuillets, le tout est lié par des liaisons hydrogènes. Cette permutation de positionnement de la molécule de l'eau dans les deux composé semble donné au nouveau composé la caractéristique d'encapsulé des molécules de l'eau dans des tunnels qui s'allonge le long de l'axe c et peut être responsable de l'insuporposition des deux diagramme de diffraction des rayons X simulé pour ces deux complexes (figure V-18), malgré les valeurs des paramètres de maille très proche.

Dans le polyèdre de coordination du nouveau composé les distances Y-O sont bien ordonné et valent 2.437(6) Å pour le pyramide inferieur de l'antiprisme et 2.376(6) Å pour le pyramide opposé, ces valeur sont dans le même ordre de grandeur pour le composé $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ [9], et concorde aussi avec un oxalate d'yttrium et de l'amine, ainsi que le composé (b), dans le cas des composes (c) et (d) ces distances sont dans le domaines [1.249 – 2.536 Å]. Les ligands oxalates se trouvent dans des plans incliné par rapport au plan (ab) avec les distances C-C et C-O qui valent 1.550(16) et 1.242(11) respectivement.

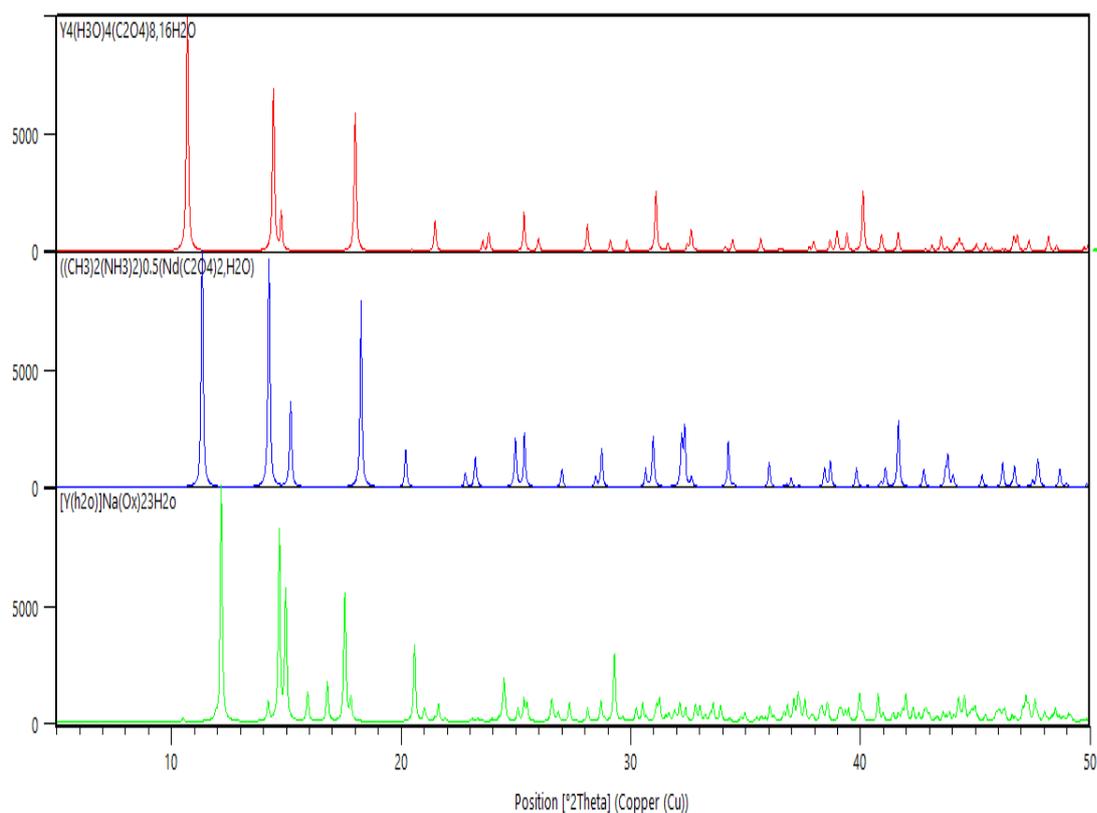
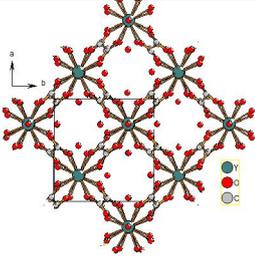
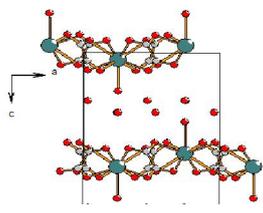
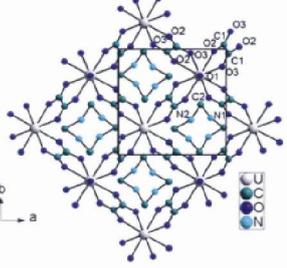
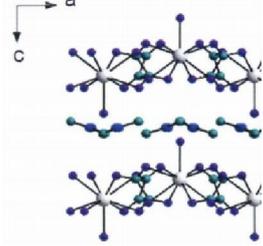
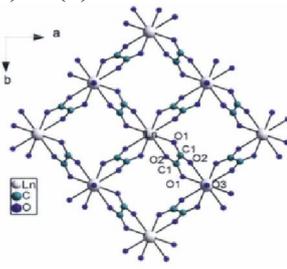
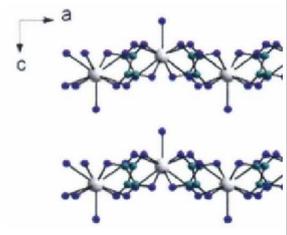
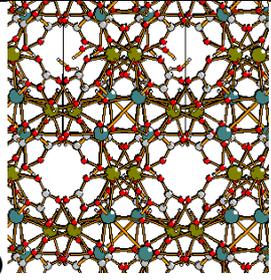
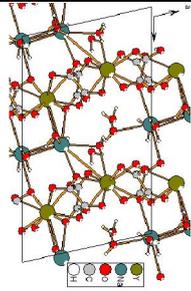


Figure V-20 : Comparaison avec HighScore Plus des trois diffractogrammes des rayons X $[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)]$ en rouge, $[(CH_3)_2NH][U(C_2O_4)_2(H_2O)]$ en bleu, $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ en vert.

Tableau V-10 : lustration du concept de chimie d'échelle dans la famille des composés à base des feuillettes $[MX(C_2O_4)_2]$; ($M = Y, U, Nd, Ce$), ($X = H_2O, H_3O^+$)

Projection des structures selon l'axe c	Projection des structures selon l'axe b	Comparaison
(a) 		<p>Le polyèdre de coordination est coifé par H_3O^+</p> <p>Les molécules de l'eau occupent l'espace interfeuillé</p> <p>La distance interfeuillé = 8.2665 Å distance intermédiaire entre les deux atomes de carbone des deux extrémités des polyèdres : 2.6628 Å</p>
(b) 		<p>Le polyèdre de coordination est coifé par H_2O</p> <p>Les molécules de diméthylamine occupent l'espace interfeuillé</p> <p>La distance interfeuillé = 7.791 Å distance intermédiaire entre les deux atomes de carbone des deux extrémités des polyèdres (2.6745 Å)</p>
<p>Dans le composé $[(CH_3)_2NH][U(C_2O_4)_2(H_2O)]$ l'amine joue le rôle de solvate puisqu'elle n'est pas protonée, elle désordonnée sur quatre positions équivalente. L'occupation par la diméthylamine des quatre positions différentes.</p>		
(c) et (d) 		<p>Le polyèdre de coordination est coifé par H_2O</p> <p>Les molécules de diéthylène diamine et d'eau n'ont pas été localisées</p> <p>La distance interfeuillé = 7.833 Å distance intermédiaire entre les deux plans carrés des polyèdres : 2.31 Å</p>
(e) 		<p>Le polyèdre de coordination est coifé par H_2O</p> <p>Les cations Na^+ occupent l'espace interfeuillé</p> <p>La distance interfeuillé = 7.44 Å distance intermédiaire entre les deux plans carrés des polyèdres : 2.689 Å</p>

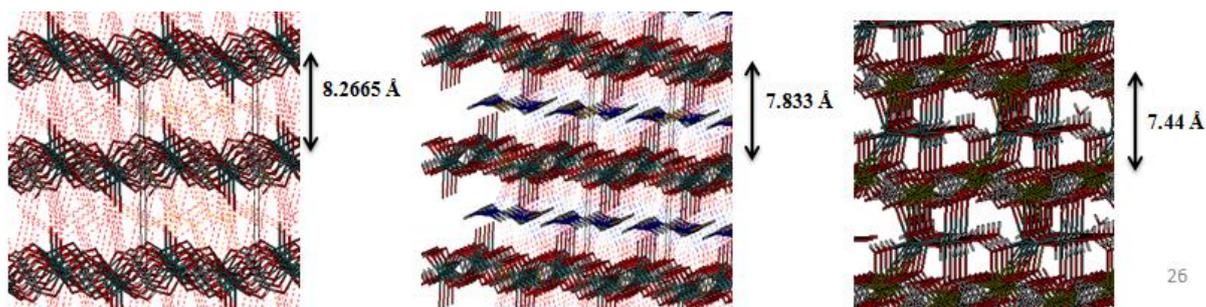


Figure V-21 : Illustration du phénomène de la chimie d'échelle observé dans les trois composés $X[Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8.16(H_2O)]$, $[(CH_3)_2NH][U(C_2O_4)_2(H_2O)]$, $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2.3H_2O$ respectivement.

Dans cet ensemble de complexe figure V-19, le concept de la chimie d'échelle est illustré par les liaisons hydrogène. Les distances intercouche varie d'un composé à l'autre (Tableau V-10) en fonction de l'espèce chimique occupant site interfeuillet. Cette distance vau 5.213 Å pour le complexe $[U(C_2O_4)_2(H_2O)]$ [10]

V-4-4 Oxydation du ligand

Les résultats indique une oxydation incomplète du squarate, d'où la production des deux composé $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8.16(H_2O)$ avec l'oxalate et $(HC_4O_4)_2(C_6H_{14}N_2).H_2O$ [6] avec le squarate. Ici est proposé un mécanisme par lequel l'anion squarate peut être oxydé, étant donné l'oxalate n'est pas présent en tant que réactif. Il est rapporté que le squarate a bien été oxydé par des métaux mais dans des conditions bien différencié. Du point de vue oxydoréduction par des agents métallique on note les potentiels Ox/Red de quelque couple participant dans l'oxydation du squarate. Le césium Ce(IV), $[Ce(IV)/ Ce(III), 1,4430]$, $[Eu(III)/Eu(II), -0.43]$ [12].

La valeur très basses du potentiel de l'oxydation pour l'euporium pose des ambigüités à le considéré comme agent oxydant, pourtant les conditions de synthèse ont été porté à 150 et à 170 °C, ce qui nous pousse à penser à une décomposition hydrothermal de l'anion squarate. Un tel phénomène a aussi été observé dans la formation du composé $[Co(II)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(C_3N_2H_4)_2]$ [13] où la seul origine de l'oxalate dans la formule est l'acide squarique et la réaction de formation s'est déroulé à 150°C, d'où la conclusion d'un rôle hydrothermal de décomposition de l'acide squarique étant donné pas d'interprétation de l'apparition de l'oxalate dans les travaux de Meenakshi. Clare E. Rowland et Christopher L.

Cahill rapporte l'hydrolyse in situ de l'acide squarique en acide oxalique pour la formation de $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{NH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [14].

J.C.Trompe, J. F.Petit A. Gleizes considèrent le césium comme un agent oxydant fort et concluent que l'oxydation du squarate implique des couple redox distinct tel que europium car des résultats similaires n'ont été obtenue avec par exemple le gadolinium.

Dans notre démarche nous portons au facteur fournissant l'agent oxydant une grande importance dans l'oxydation du squarate. Notons ici que l'yttrium n'a pas subi de réduction et il vient d'une source nitrate, en plus des ions nitrate provenant de l'acide nitrique. Le milieu riche en ions (NO_3^-) favorise l'oxydation du squarate par le nitrate, ce résonnement peut être accepté par comparaisons du potentiel $(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- : 0.835 \text{ V})$ ou $(\text{NO}_3^-/\text{NO} : 0.94 \text{ V})$ à ceux des cas précédant puisque nous ne disposant pas du potentiel redox de squarate.

Conclusion

Des cristaux d'un nouveau oxalate d'yttrium hydrate ont été synthétisée par voie de chimie douce. Le produit c'est cristallisé dans le système cristallin Tetragonale avec les paramètres de maille $a= 8.6665(4)$, $b=8.6665$, $c = 16.5330(7)$ et un volume de $1241.773(157)$. L'acide squarique l'un des réactifs entrant dans la formation de ce produit en plus de la dabco (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) et du nitrate d'yttrium subit une oxydation qui peut être provoqué par l'acide nitrique. Ce phénomène peut expliquer l'apparition de l'anion oxalate dans le produit. La dabco et aussi connu par la décomposition et la transformation en anion oxalate dans certain condition expérimental, mais cette probabilité est exclu dans notre cas, puisque une deuxième phase en dabco se forme en premier temps. Les cristaux obtenus ont été identifiés et caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X sur poudre et par le monocristal.

Référence bibliographique

- [1] D. Louër, F. Deneuve, and F. Ecochard., "Indexing of the Powder Diffraction Pattern of Yttrium Oxalate Dihydrate, *Powder Diffraction*", 5, 104–105, **1990**.
- [2] D. Dorso., Memoire Master., l'université de Rennes., **2007**.
- [3] E. Huskowska, T. Glowiak, J. Legendziewicz, G. Oremek., *J. Alloys & Compounds*, 179, 13-25 **1992**.
- [4] J-F Petit, A. Gleizes and J-C. Trombe., "Lanthanide(III) Squarates, Five Families of Compounds Obtained from Aqueous Solutions in an Open System. Crystal Structure and Thermal Behaviour", *Inorg. Chim. Acta*. 167, 51-68. **1990**.
- [5] L. Zenkhri, N. Audebrand and T. Bataille, "Yttrium ethylenediammonium squarate tetrahydrate", *Acta Cryst. E*67, m529-m530. **2011**.
- [6] P. Barczyński, Z. dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, "The 1:2:1 adduct of dabco dication, hydrogen squarate and water molecules studied by X-ray diffraction and FTIR". *J. Mol. Struct.* 998, 240. **2011**.
- [7] T. Bataille, J.P. Auffrédic, and D. Louër., "Ab initio structure determination and dehydration dynamics of $YK(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ studied by X-ray powder diffraction", *Chem. Mat.*, 11, 1559-1567. **1999**.
- [8] T. R. R. McDonald AND J. M. Spink., "The Crystal Structure of a Double Oxalate of Yttrium and Ammonium, $NH_4Y(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ", *Acta Cryst.* 23, 944. **1967**.
- [9] T. Bataille And D. Louer, "Yttrium sodium oxalate tetrahydrate, $[Y(H_2O)]Na(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ ", *Acta Cryst.* C55, 1760-1762. **1999**.
- [10] L. G. Duvieubourg, N. Vigier, F. Abraham, S. Grandjean., "Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network: From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates", *J. Sol. Stat. Chem.* 181, 1899– 1908. **2008**.
- L. G. Duvieubourg., "Synthèse et structure de nouveaux oxalates ou squarates d'uranium (VI), d'uranium (IV) et de lanthanide (III)", *Thèse, université de Lilli, France*, **2007**.
- [11] J.C.Trompe , J. F.Petit A. Gleizes., "Lanthanide oxalato-squarates : preparation and cristal structures of $[Ce(H_2O)_8(C_4O_4)_2(C_2O_4)] \cdot 3 H_2O$ and $Eu_2(H_2O)_4(C_4O_4)_2(C_2O_4)$ ", *J. Sol. Stat. Inorg. Chem.* 28, p. 670. **1991**.
- [12] M. Dan, C.N.R. Rao., "An open-framework cobalt oxalato-squarate containing a ligated amine", *Sol. Stat. Sci.*, 5, 615–620. **2003**.
- [13] E. R. Clar. and C. L. Cahill., "Hydrothermal Synthesis of Uranyl Squarates and Squarate-Oxalates: Hydrolysis Trends and in Situ Oxalate Formation", *Inorg. Chem.*, 49, 6716–6724. **2010**.

Sixième chapitre

MATERIAUX A BASE D'INDIUM

Introduction

Dans ce chapitre, sont décrites successivement des études structurales de quelque composé d'oxalates simple d'indium issues d'une décomposition de l'anion squarate en cours des réactions de formation de ces matériaux et l'étude structurale d'un nouveau squarate d'indium de formule générale $[\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$.

Bien que les oxalates d'indium que nous avons préparé sont déjà connu ($[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [2]), les réactions donnant lieu à ces complexes nous aide à proposer des hypothèses sur les facteurs favorisant l'obtention des complexes à base d'oxalate.

Le nouveau composé résultait suite aux tentatives répétées de la préparation d'un matériau hybride à base de l'acide squarique et de la pipérazine comme agent structurant. Le complexe $[\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ présente un polymorphe des composés de la famille $[\text{M}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, (M = Eu, Y) [3] rencontré dans le chapitre précédant avec une nouvelle topologie.

Donc ici l'objectif est tout d'abord de déterminer l'agent oxydant de l'anion squarate pour chaque cas, pour pouvoir optimiser des conditions à éliminer cette oxydation. En deuxième lieu réalisé une étude comparative entre les composés obtenus et cité leur propriétés.

VI-1 $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$

La structure cristalline de $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été résolue en 2002 [1] par N. Audebrand et ses collaborateurs. Ils ont obtenu ce composé à partir d'une réaction entre le chlorure d'indium et de l'acide oxalique dans de l'eau distillé à température ambiante.

VI -1-1 Synthèse de $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Dans ce travail ce composé a été obtenu par la réaction entre 0.285 g de l'acide squarique et 0.4855 g de la pipérazine dans de l'eau distillé. Le mélange est trouble et il est rendu limpide par ajout de quelques gouttes de l'acide nitrique jusqu'à disparition de précipité alors se dégage un gaz de couleur brun (étape suggérée d'oxydation d'un composant organique et de réduction de l'anion NO_3^-). A ce mélange est ajoutée une solution de 0.740 g du nitrate d'indium hydrate. Ce mélange est porté à une température ambiante dans un bécher avec pH égale à 2. Après quelque jour apparue un mélange de poudre blanche cristallisé

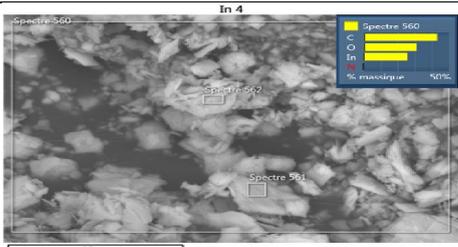
VI.1.2 Identification de $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

VI.1.2.1 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

L'analyse par spectroscopie par dispersion d'énergie a confirmé la présence des éléments In, C, O et l'absence de la pipérazine dans la composition chimique du produit résultant. Les pourcentages atomique et massique de cette composition apparue dans le tableau VI-1 ainsi que la cartographie présentant la qualité du produit.

Tableau VI-1 : composition chimique de produit

Element	Type de raie	% Masse	% atomique
C	Série K	43.24	62.41
N	Série K	0.00	0.00
O	Série K	31.11	33.71
In	Série L	25.65	3.87
Total:		100.00	100.00



VI.1.2.2 La diffraction des rayons X par la poudre

Le complexe $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été identifié par diffraction des rayons X par la poudre. Le diffractogramme de la figure VI-1 montre l'identification de cette phase après la consultation de la base de données PDF2 à l'aide du logiciel HighScore Plus.

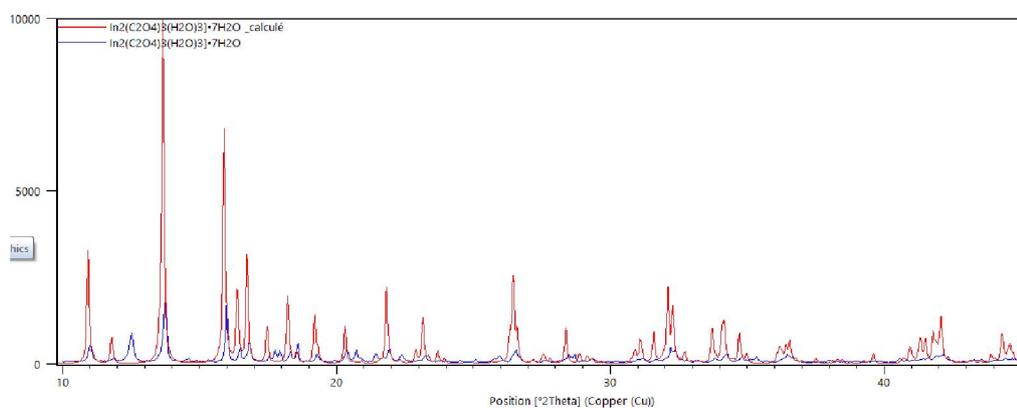


Figure VI-1 : diffractogramme en noir de la phase préparé $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et en rouge, le diagramme simulé à partir de la structure résolue référence [1]

VI-1-3 Description de la structure cristalline

$[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possède une structure en couches, avec de molécules d'eau situées entre les feuilles. Les liaisons hydrogène assure la cohésion du réseau. Deux types de polyèdre sont formés, un antiprisme In_1O_8 avec que des oxalates et des bipyramides $\text{In}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ avec une molécule d'eau supplémentaire. Parmi les propriétés de ce composé, il

peut être source importante de l'oxyde de l'indium In_2O_3 grâce à la décomposition thermique étudié pour ce composé [1].

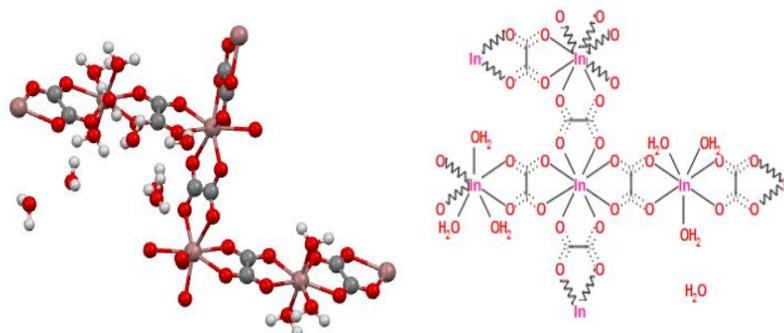


Figure VI-2 : Présentation de la molécule, d'après Cif N° 196877.

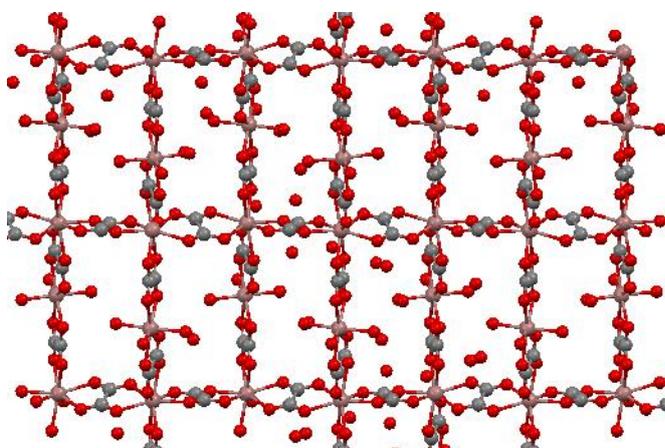


Figure VI-3 : Projection de la structure cristalline de $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a .

VI-1-5 Conclusion

L'obtention de la phase $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à partir du sel de l'indium, l'acide squarique et de la pipérazine selon le protocole décrit ci-dessus, indique que l'anion squarate a été oxydé suite à un excès de l'acide nitrique.

VI-2 $\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

VI-2-1 Synthèse d' $\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Ce composé a été obtenu par la réaction entre 0.3 g de chlorure d'indium, 0.028 g de la pipérazine et 0.0114 g de l'acide squarique dans 10 ml de l'eau distillé à un pH = 1 et à température ambiante. La solution résultante est chauffée à 70°C pendant 3 minutes. Le résultat était une poudre blanche homogène.

VI-2-1 Identification de $\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

$\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [2] a été identifié par diffraction des rayons X par la poudre. Le diffractogramme enregistré avait servi pour la consultation de base de données PDF2-ICSD. Ce diffractogramme coïncide avec l'empreinte numéroté N° 00-056-1702, l'oxalate d'indium et de la pipérazine octadecahydrate (figure VI-4). Ce composé est cristallisé dans le système cristallin orthorhombique avec les paramètres de maille $a = 11.148$, $b = 22.218$, $c = 18.492$.

Les données cristallographiques de ce composé sont déposées auprès de la base de données PDF-2ICSD 2013, d'où nous avons pu l'identifier.

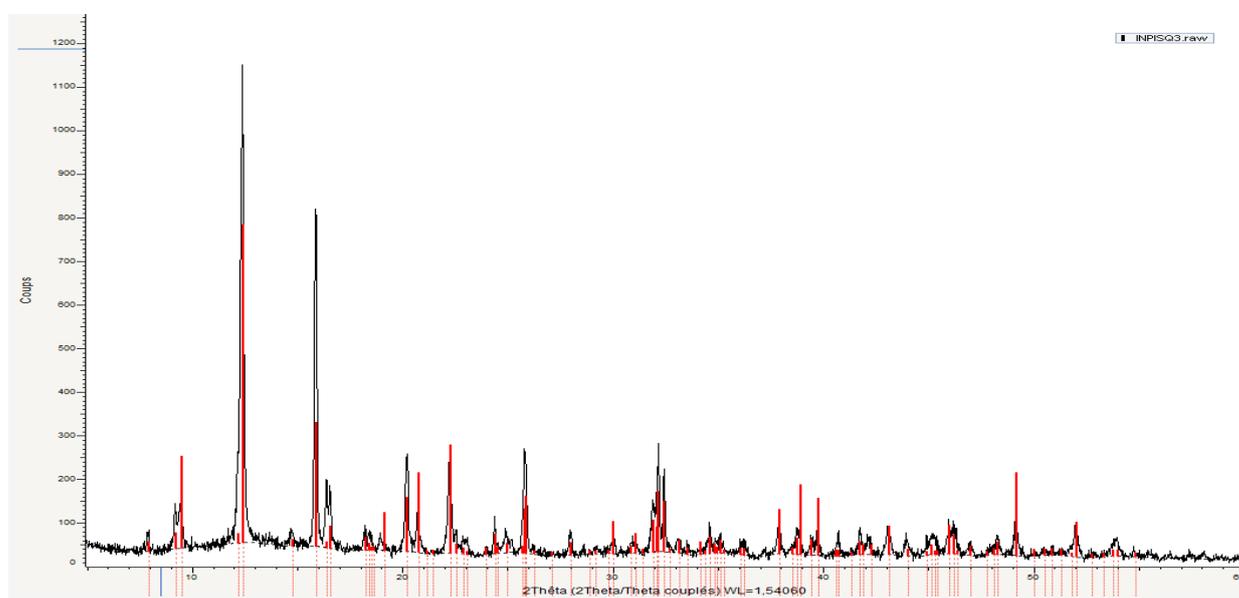


Figure VI-4 : Superposition du diagramme du produit $\text{In}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ préparé à celui de la fiche N° 00-056-1702 de la base de données PDF-2 ICDD à 67 % de ressemblance.

Conclusion

Les facteurs responsables de l'oxydation de l'anion squarate de ce cas semble être l'acidité du milieu donc (NO_3^-) comme agent oxydant et la température atteignant 70°C.

VI-3 $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Introduction

Le composé est un nouveau squarate d'indium octahydrate. L'anion squarate connue par la diversité de ses modes de coordination donne lieu à des composés avec des une variété de propriété dans des domaines différent. A nos connaissances peu de matériaux sont rapporté avec l'indium et l'anion squarate vers les années soixante-dix.

VI-3-1 Synthèse de l' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Les cristaux de la phase $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus par une réaction à température ambiante entre (0.15 g – $5 \cdot 10^{-4}$ mol) d' $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (0.021 g – $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol) de pipérazine. Le précipité formé à cet étape est détruit par ajout de 3 goutte de HNO_3 , 69% en ce moment on apporte la température de ce mélange à 40 °C avant d'y ajouté (0,057g - $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol) de l'acide squarique avec agitation jusqu'à dissolution. Le mélange est placé dans un bécher à température ambiante. Après trois jours apparaissent des plaquettes de cristaux de forme rectangulaire, transparente, incolore, tenu entre elle en amas, insoluble dans l'eau (Figure VI-5).

VI.3-2 caractérisation d' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

VI.3.2-1 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie a révélé la présence des éléments chimiques : carbone, oxygène et Indium dans la composition de l'échantillon. Dans le tableau VI-2 sont présentés les pourcentages massiques et atomiques de ces éléments.

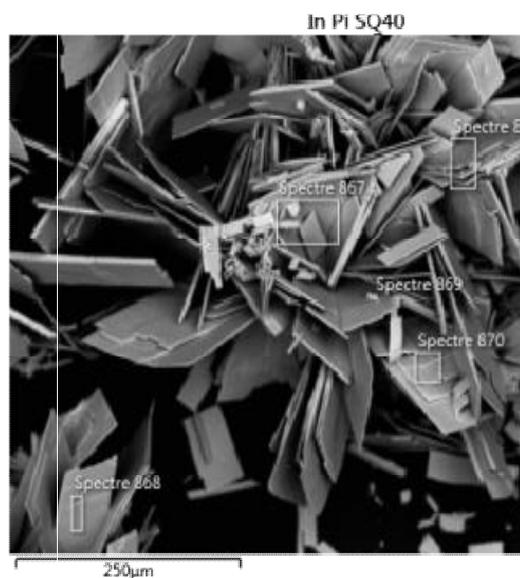


Figure VI-5 : Morphologie des cristaux d' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ synthétisé, observée sous MEB.

Tableau VI -2 : Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Élément	Type de raie	% Masse	% atomique
C	Série K	23.33	38.08
N	Série K	0.00	0.00
O	Série K	46.31	56.74
In	Série L	30.36	5.18
Total :		100.00	100.00

VI-3-2-2 Diffraction des rayons X sur la poudre

Le diffractogramme (figure VI-6) enregistré pour un échantillon d' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ montre une bonne cristallinité et pureté de ce produit. La recherche dans les bases de données PDF-2 ICSD et Cambridge confirme l'originalité de cette phase.

Indexation du diagramme

L'indexation des 20 premières raies de ce diagramme à l'aide du programme Dicol 06 inclus dans le logiciel FullProf [4] aboutie à la maille suivante : $a = 6.6048$ $b = 8.0874$ $c = 10.4188$ $\alpha = 84.269$ $\beta = 72.445$ $\gamma = 81.183$, $V = 523.49$ avec les facteurs de mérite figure de mérite $M(20) = 23.0$ et $F(20) = 46.5(0.0110, 39)$ cette solution a été utilisée pour de plus de raies et donna la maille $a = 6.6068$ $b = 8.0924$ $c = 10.4217$ $\alpha = 84.266$ $\beta = 72.443$ $\gamma = 81.207$ $V = 524.14$. Les données de cette indexation sont présentées dans le tableau 1 de l'annexe II, et sont en bon accord avec les données recueillies de la diffraction des rayons X par le monocristal pour ce même produit confirmant la qualité de sa pureté. La figure VI-6 représente les diffractogrammes observés et calculés pour $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les données de diffraction de $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ont été déposées auprès de la base de données [5].

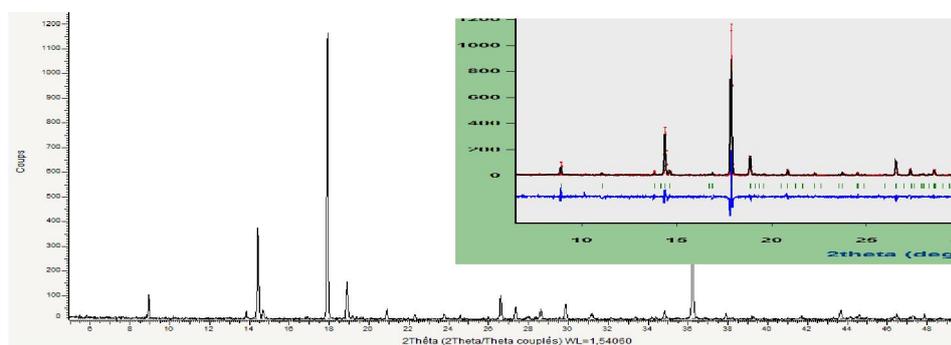


Figure VI -6 : diffractogramme de la phase préparée de $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et une partie de son diagramme observé (rouge) et calculé en (noir) à l'issue d'un affinement en Pattern Matching avec la position des raies de diffraction (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

VI-3-2-3 Diffraction des rayons X sur le monocristal

VI-3-2-3-1 détermination de la structure

Un cristal de forme prisme a été utilisé pour déterminer la structure cristalline de l' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La structure a été déterminée à l'aide des programmes de résolution de structure SHELXS (Sheldrick, 1990) et d'affinement (Sheldrick, 1997). Ce composé cristallise dans le système triclinique, avec le groupe d'espace P-1. La mesure a été effectuée à l'aide du diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS.

VI-3-2-3-2 Résolution et affinement de la structure

Toutes les positions des atomes d'hydrogène ont été trouvées suite à une série de Fourier Différence (SHELXL-97). Une correction de l'absorption avant l'affinement final est essentiel pour garder les paramètres d'agitation thermique le plus réaliste possible. Les conditions de la collecte des données ainsi que les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau VI-5. Les graphes moléculaires ont été tirés avec le logiciel DIAMOND3. L'affinement a été réalisé par moindres carrés à l'aide du programme SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014). Les valeurs des facteurs d'accord obtenus valent $R = 0.0601$ et $R_w = 0.1623$.

Les coordonnées atomiques finales de $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ainsi que les facteurs d'agitation thermiques équivalents (U_{eq}) et les paramètres thermiques anisotropes sont reportés dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe II.

Tableau VI-5 : Données cristallographiques de $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Les données cristallographiques	
Information chimique	
Formule empirique	$4(\text{C}_3 \text{In}_{0.50} \text{O}_5)$
Formule chimique	$\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	173.44
La maille	
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1 N°2
a(Å)	6.591(5)
b(Å)	8.010(5)
c(Å)	10.466(7)
α (°)	84.18(2)

$\beta(^{\circ})$	72.61(2)
$\gamma(^{\circ})$	81.17(2)
$V(\text{\AA}^3)$	520.1(6)
Z	4
Acquisition des données	
Acquisition des données	D8 VENTURE Bruker AXS
Correction d'absorption	multi-scan
Domaine angulaire d'indexation (θ°)	[3.194, 27.849]
Température de mesure de la maille (K)	396(2)
Longueur d'onde (\AA)	0.71073
Minimum transmission	0.6391
Maximum transmission	0.7456
Réflexion enregistrées	-7 $\leq h \leq$ 10 -11 $\leq k \leq$ 20 -10 $\leq l \leq$ 21
Méthode de mesure	CCD rotation image, thin slices
Le cristal	
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Incolore
Taille du cristal (mm)	0.09 x 0.05 x 0.04
Affinement structural	
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0601
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	/
$\omega R_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.1623
$\Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3}) / $\Delta\rho_{\max}$ (e \AA^{-3})	/
GoF	1.062
$w=1/[s^2(F_o^2)+(0.1145P)^2]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	

Code de symétrie : x, y, z , -x, -y, -z

VI-3-2-3-3 Description de la structure

a- Unité asymétrique

L'unité asymétrique d' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ contient deux cations d'indium (In01(III) et In02(III)) dans deux sites cristallographiques non équivalents, un et demi d'ions squarate et quatre molécules d'eau (Figure VI-7).

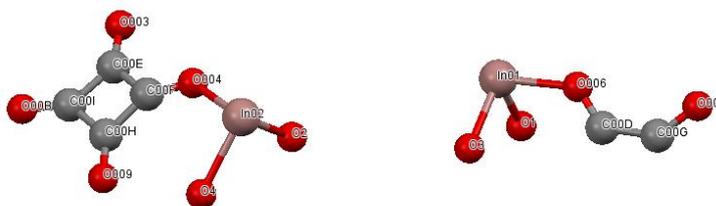


Figure VI-7 : Unité asymétrique de $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

b- L'unité de construction secondaire inorganique

Les atomes d'indium sont en environnement de 6 atomes d'oxygène. Ainsi des octaèdres InO_6 sont formés (Figure VI-8).

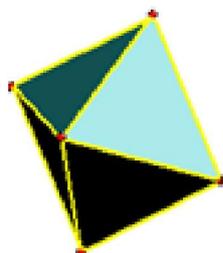
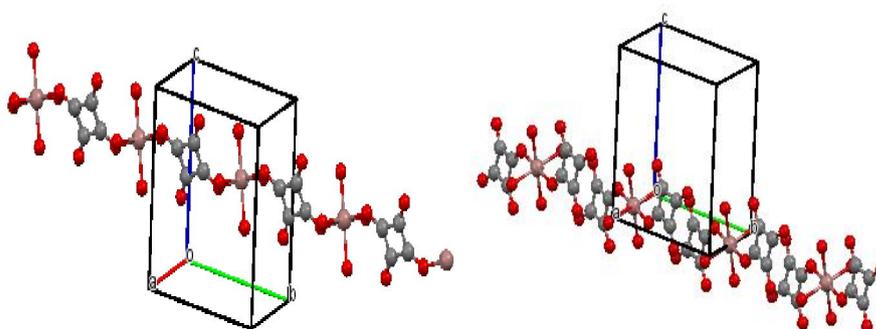


Figure VI-8 : polyèdre de coordination de $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

Ces SBU lié au ligand squarate forme une structure composé de deux types de chaînes. La première, formés par les polyèdres InO_6 connectés à travers des anions squarate trans-bidentés (μ -1,3), conduisant à des chaînes infinies, les ligands se trouvent à $c/2$ (Figure IV-9) (a). La seconde est formée par des entités isolées de polyèdres InO_6 mais reliées par des anions squarate monodentés lié par liaison hydrogène Fig. IV-9 (b).



(a) (b)

Figure VI -9 : Les types de chaînes dans le complexe $In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$.

Il en résulte un réseau 0D avec une topologie apparente dans la figure IV-10.

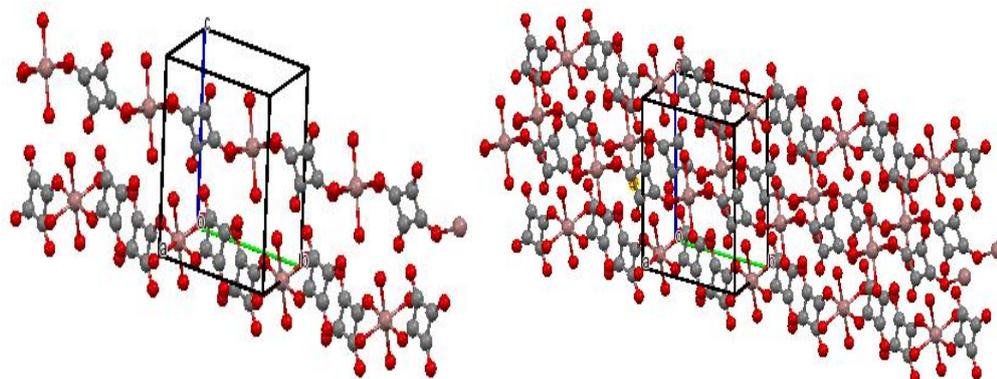


Figure VI-10 : résultats de l'empilement de cette structure.

Les entités isolées sont présentées dans la figure IV-11 qui montre leurs répartitions dans la maille élémentaire, avant de procéder à une représentation avec les liaisons hydrogènes dans la figure IV-12.

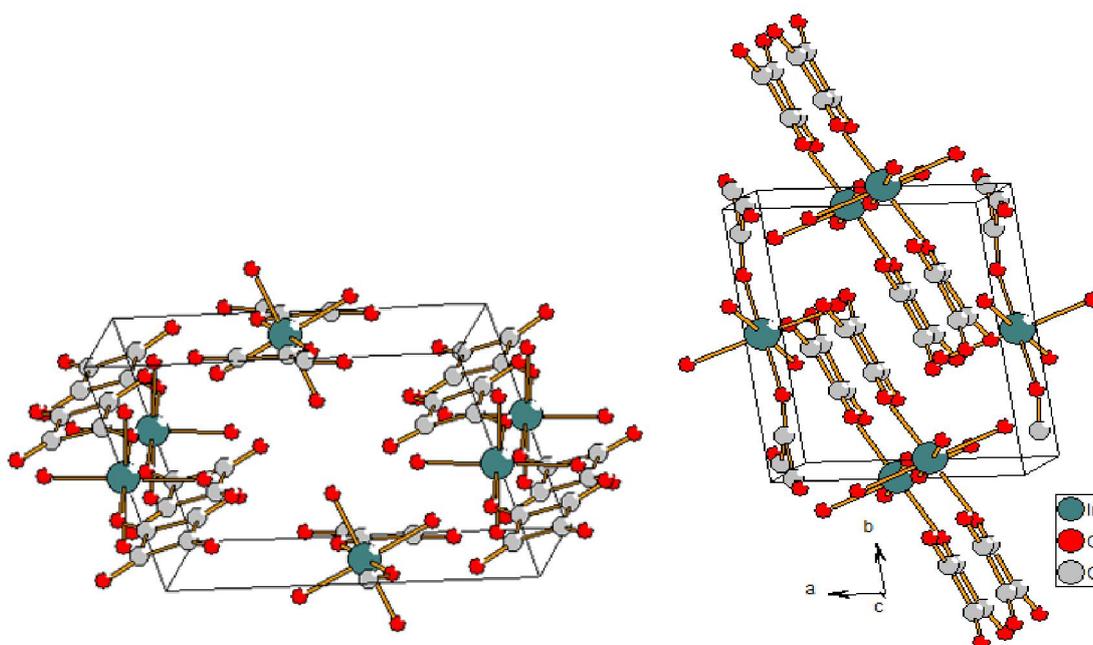


Figure VI-11 : Présentation de la maille élémentaire de l' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dans différentes orientations cristallographiques.

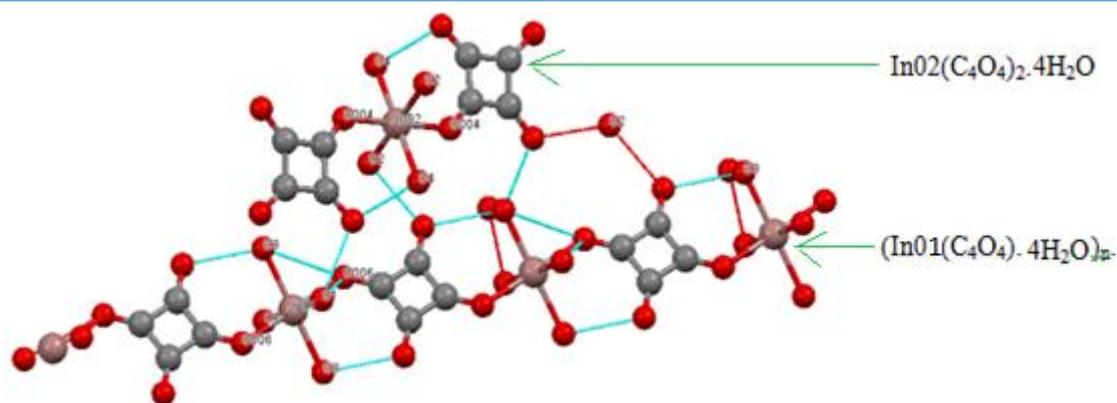


Figure VI-12 : Présentation de l'organisation des liaisons dans l' $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

L'atome In01 se localise au milieu du plan (ac). Elle est coordonnée avec deux anions squarate dans ce plan, (In01-O002 : 2.141 Å) et quatre molécules d'eau (In01-O : 2.143 – 2.131 Å). Les oxygènes provenant de l'eau se trouvent dans un même plan avec (O-In01-O : 90.38 – 89.62 °). L'octaèdre formé ainsi est régulier. L'atome In02 localisé sur le demi arrête a, est coordonné avec deux anions squarate sur le plan (ab), (In02-O004 : 2.084 Å) et quatre molécules d'eau (In02-O : 2.138 – 2.181 Å). Ces distances sont moins longues que celle observer dans les composés formé à partir des SBU (pyramide pentagonale) hybridé à des ions d'oxalates et de l'eau dans le cas de $[\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [6], (1D) et des ions d'oxalates et de l'eau et des groupement (OH) dans le cas de $[\text{In}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (3D). Les oxygènes provenant de l'eau se trouvent dans le même plan (O-In02-O : 90.68 – 89.32 °). L'octaèdre formé est régulier avec un volume légèrement inférieur à celui formé par In01. Plus de détails sur les distances interatomique et angles sont présenté dans le tableau VI-7.

Tableau VI-6 : Principales distances inter atomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans la structure $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Distances In01-O (Å)		Distances In02-O (Å)	
In01- O1	2.131(4)	In02 - O004	2.084(4)
In01- O1	2.131(4)	In02 - O004	2.084(4)
In01- O006	2.142(4)	In02 - O2	2.138(4)
In01- O006	2.142(4)	In02 - O2	2.138(4)
In01 - O3	2.142(4)	In02 - O4	2.181(4)
In01 - O3	2.142(4)	In02 - O4	2.181(4)
Distances C-O (Å)		Distances C-O (Å)	

O003 - C00E	1.274(6)	C00D - C00G	1.451(8)
O004 - C00F	1.262(6)	C00D - C00G	1.470(7)
O006 - C00D	1.238(6)	C00E - C00F	1.419(8)
O008 - C00G	1.261(7)	C00E - C00I	1.467(7)
O009 - C00H	1.262(6)	C00F - C00H	1.464(7)
O00B - C00I	1.241(7)	C00G - C00D	1.470(7)
C00H - C00I	1.462(8)		

Angle In01-O- In01 (°)		Angle In02-O- In02 (°)	
O006 In01 O3	87.01(15)	O2 In02 O4	89.30(16)
O1 In01 O006	90.18(17)	O004 In02 O4	92.99(15)
O1 In01 O006	89.82(17)	O004 In02 O4	87.01(15)
O1 In01 O006	89.82(17)	O2 In02 O4	89.30(16)
O1 In01 O006	90.18(17)	O2 In02 O4	90.70(16)
O1 In01 O3	89.62(16)	O004 In02 O2	96.07(16)
O1 In01 O3	89.62(16)	O006 In01 O3	92.99(15)
O1 In01 O3	90.38(16)	O004 In02 O2	96.07(16)

Dans ce composé Les molécules d'eau jouent un rôle de ligand pour les cations métalliques d'In01 et In02 et participent dans la cohésion du réseau structural par les liaisons hydrogènes. Ces liaisons lient d'une part les entités isolées $\text{In02}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entre elles et d'autre part, les lient aux entités de forme chaînes $(\text{In02}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O})_n$ (figure IV-12).

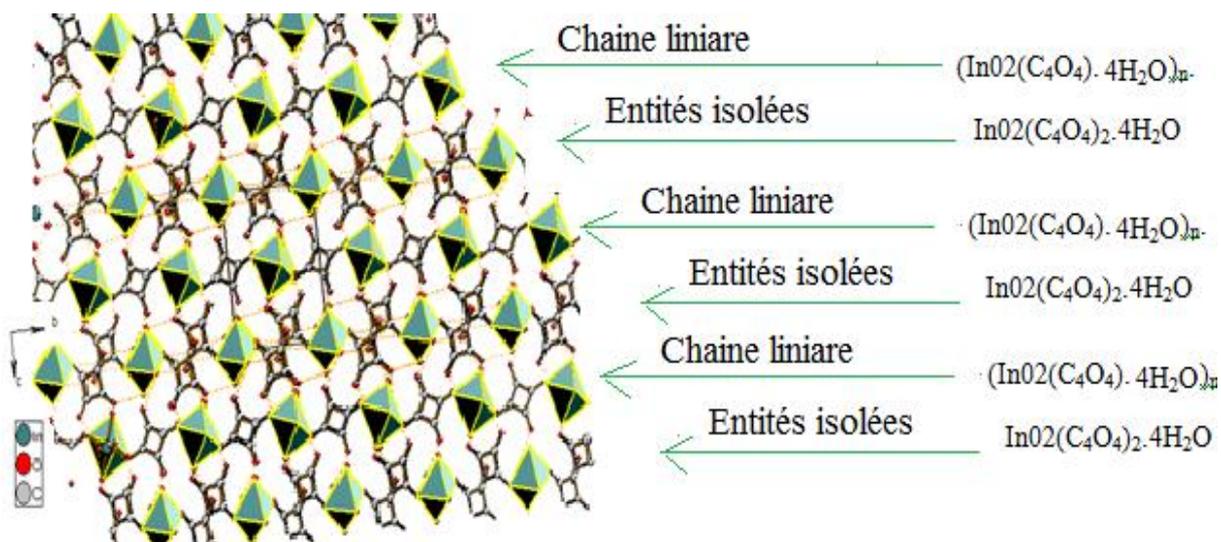


Figure V-13 : Projection de la structure d' $\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a.

Ce composé présente une structure avec une topologie typique, non observé dans les composés à base de squarate à notre connaissance. La projection de cette structure le long de l'axe a montré un empilement formé à partir d'une répartition successive des chaînes et des entités isolées (figure IV-13).

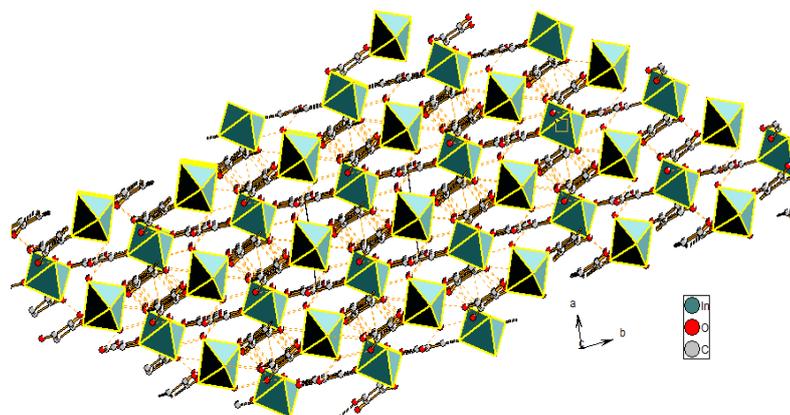


Figure V-14 : Projection de la structure d' $\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe c.

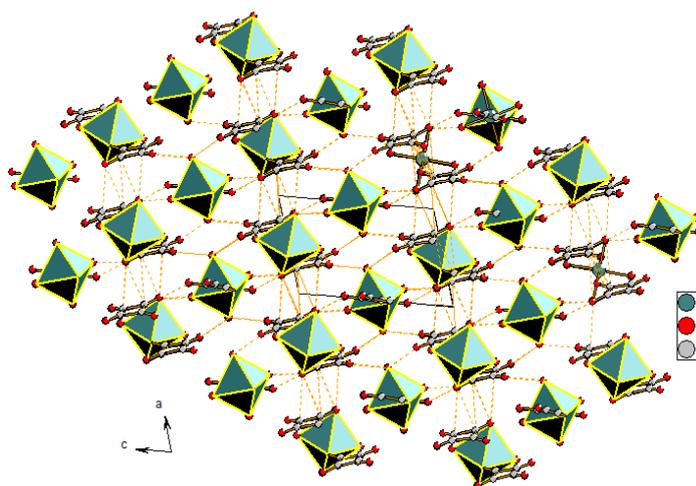


Figure V-15 : Projection de la structure d' $\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe b.

VI-3-3 Élément de symétrie

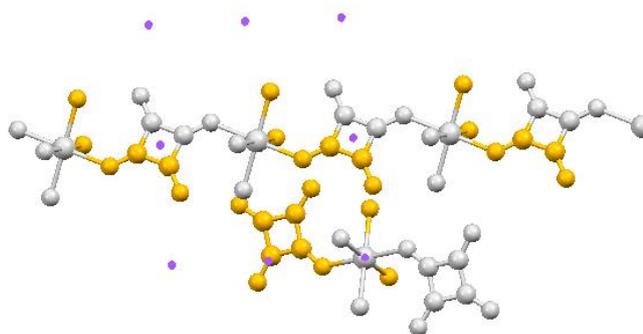


Figure VI-7 : Présentation des éléments de symétrie

Symm. Op.	Description	Ordre	Type
x,y,z	Identité	1	1
-x,-y,-z	centre d'inversion [0, 0, 0]	2	-1

Conclusion

La structure de poly[octaquaquadra-indium(III)]-trisquarato $\{\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}$ synthétisée par voie de chimie douce, consiste en un nouveau réseau, avec une topologie originale, regroupant à la fois des entités isolées et des chaînes décrites à partir des unités (SBU) octaédrique InO_6 et des groupements squarate et donc une structure 0D. La tridimensionnalité du réseau est vérifiée grâce aux liaisons hydrogène. Ce complexe est un polymorphe de la famille des composés $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de E. Huskwska [3] avec une topologie nouvelle. La limitation de la quantité de l'acide nitrique dans le milieu de réaction ainsi que la manipulation dans la température ambiante a bloqué l'oxydation de l'anion squarate.

Références bibliographique

- [1] Nathalie Audebrand, Stéphanie Raite, Daniel Louër ; The layer crystal structure of $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and microstructure of nanocrystalline In_2O_3 obtained from thermal decomposition., *Sol. Sta. Sci.* 5, 783–794. **2003**.
- [2] Nathalie Audebrand, fiche N° 00-056-1702 de la base de données PDF-2 ICDD
- [3] E. Huskowska, T. Glowiak, J. Legendziewicz, G. Oremek., *J. Alloys & Compounds*, 179, 13-25 **1992**.
- [4] J.Rodriguez- Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin CEA (CNRS), CEA Saclay, Gif sur Yvette, France, (2004).
- [5] International Centre for Diffraction Data (ICDD), NIST CDF database (1994) Newton Square, P.A. (USA).
- [6] N. Bluc and L. Golic., "Structure of polymérique μ -(oxalato- O^1 , O^2 : O^1 , O^2)-bis[diagua(oxalato- O^1 , O^2)indium $[\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
- [7] $[\text{In}(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$

Septième chapitre

LES MATÉRIAUX À BASE DU FER

Introduction

Les composés d'halometalates cristallisent à partir des halogénures des métaux dans des milieux acides. Dans le cas des substances des composés chloroferrates, le fer se trouve sous forme d'ions tel que : $[\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_2\text{Cl}_4]^-$ [1], $[\text{Fe(III)Cl}_4]^-$, $[\text{Fe(III)Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [2], $[\text{Fe(III)Cl}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(III)}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ [3]. Ces espèces sont stables dans les solutions acides. Leurs réactions avec les métaux alcalins, alkyl ammonium ou amines en présence des acides carboxyliques (acide squarique, acide oxalique) donnent lieu à des sels d'amines [2][4][5] [6][7] ou encore à des chloroferrates oxalate (alcalins ou alkyl ammonium ou amine) hydrate [3][8][9][10].

Ces complexes sont largement reportés dans la littérature. Ils ont été souvent présentés sous formes d'union forte des anions d'halometalates (grâce à la présence des liaisons M-X (X = halogène)), liés à des cations basiques par des liaisons d'hydrogène. Depuis longtemps, l'intérêt a été apporté sur l'étude de ces complexes par hypothèse que, « leur traitement thermique peut produire des phases présentant des activités catalytiques importante ». Ce phénomène a été observé dans les aluminophosphates zéolitique [11] formé par des précurseurs avec des cations analogues. L'origine de cette réactivité semble revenir à l'apparition des cavités ou des tunnels dans le résidu solide après une première décomposition du composant organique [3].

Dans une série d'expérience relative à nos recherches, lorsque nous cherchons à optimiser des réactions modèles pour la formation de nouveaux composés à base du cation métallique Fe(III), l'anion squarate et le cation basique hétérocyclique contenant de l'azote dérivé de la « 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane « (DABCO_ H₂)²⁺ ». Une série de composés des chloroferrates de la dabco à base d'oxalate sont apparues.

Les synthèses de ces phases d'oxalate de fer et de la dabco ont été étudiées en utilisant des procédés de synthèses hydrothermiques. L'étude a été entreprise en présence de l'acide squarique et en l'absence de l'acide oxalique dans les produits de départ. L'étude systématique des paramètres expérimentaux a révélé que le pH peut influencer la nature des produits formés, La morphologie des cristaux, l'état d'oxydation du fer et de la décomposition de l'acide squarique pour former l'anion oxalate.

L'oxalate apparu dans les résultats des synthèses suite à une décomposition de l'anion squarate, voire une l'oxydation. Cette oxydation est supposé favorisée par la présence des agents oxydant dans le milieu réactionnel. Les pH ont été ajustés par ajout de l'acide nitrique qui peut être considéré comme agent oxydant de l'acide squarique.

Nous avons tenté les réactions à différentes conditions de température (ambiante, 80, 90, 120, 140), acidité. Dans les conditions ambiantes, nous aboutissons aux sels de la dabco et de la pipérazine. Ils se précipitent dans des solutions d'acide chlorhydrique concentré, et se transforment facilement en ion chloroferrate dans un minimum d'eau. Les composés préparés représentent des analogies avec d'autres rapportés dans la littérature.

VII-1 Les sels de la dabco et de la pipérazine

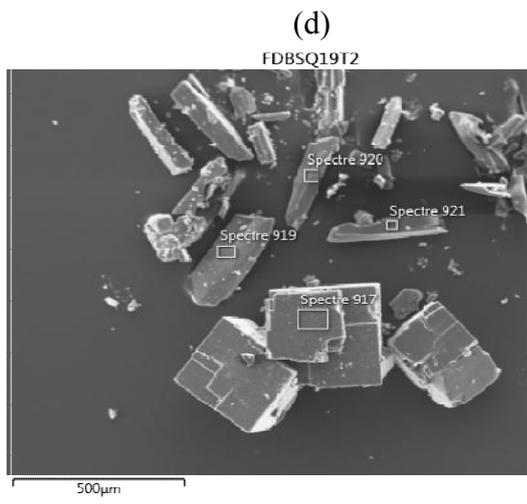
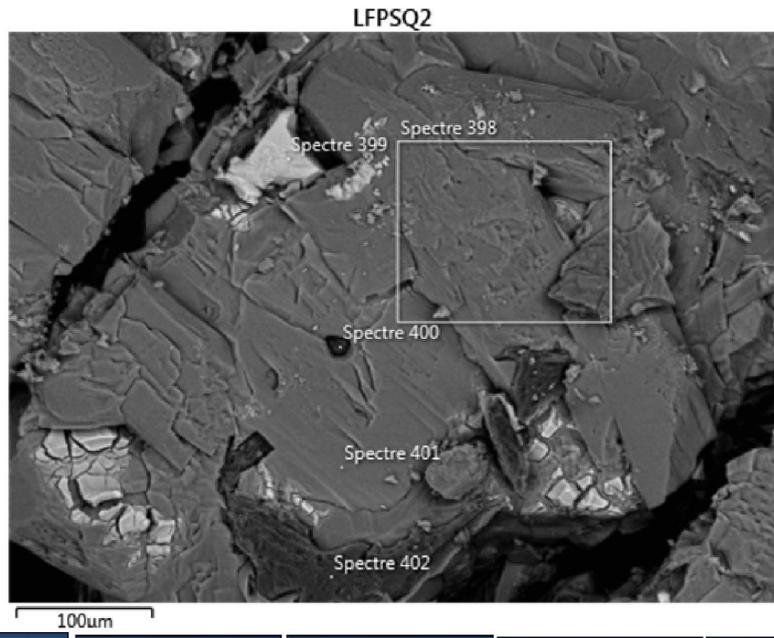
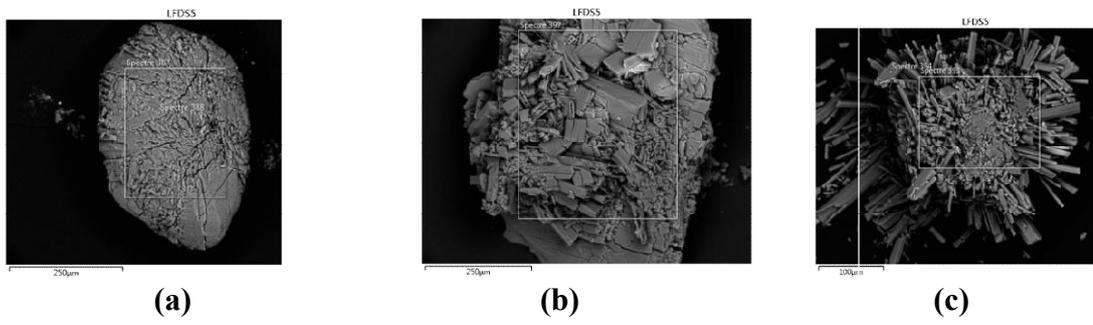
$[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ et $[\text{PipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ ont été obtenues à température ambiante, à partir des mélanges de chlorure de fer hexahydrate, la template, et de l'acide squarique, dans les rapports molaire 2/2/1 le tout dilué dans 10 ml d'eau distillée et apporté à un pH = 3 avec ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La formation de ces deux sels est plus favorisée dans la température ambiante, en utilisant l'eau distillée comme solvant, sous oxygène atmosphérique en milieu acide, et une durée qui dépasse les deux semaines. Ce résultat est en accord avec les travaux de (Segej I Troyanov 1999) [1].

L'identification de ces produits a été réalisée par indexation des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur la poudre et aboutie au paramètre de maille noté dans les tableaux VII-1 et VII-3 respectivement avec des critères de fiabilité remarquablement élevés ce qui révèle une bonne qualité des produits. Les détails de l'indexation des deux diffractogrammes sont présentés dans les deux tableaux 1 et 2 respectivement de l'annexe III.

La préparation de ces deux complexes, quoi qu'ils soient déjà connus et que le ligand n'est pas présent dans leur composition, présente un succès pour nos travaux, vu l'énergie matérielle et morale dépensée pour arriver à former des cristaux jaunes comportant du fer. Jusqu'ici les tentatives ont été effectuées par essai d'un maximum de modification dans les paramètres de réaction.

Dans le cas du fer, les conditions sont compliquées. On peut s'y attendre, l'état d'oxydation +2 et en présence d'atmosphère d'oxygène stable l'état d'oxydation +3 ou la présence commune des deux états d'oxydation, comme particulièrement dans le composé $(\text{dmpipzH}_2)_6[\text{Fe(II)Cl}_4]_2[\text{Fe(III)Cl}_4]_2.[\text{Fe(II)Cl}_5][\text{Fe(III)Cl}_6]$ [1].

Dans la majorité des cas, les mélanges ne se cristallisent pas. Les seules cas où nous avons filtrés des produits, leur qualité de cristallisation a été très mauvaise, car la composition chimique ne soit pas uniforme dans tous les points de l'échantillon ou du même cristal (Figure VII-1 (a), (b), (c), (d) et (e)).



(e)

Figure VII-1 : Différents types d'échantillon issus des modifications des conditions expérimentales.

VII-1-1 [DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂ [3][7]

[DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂ est un sel organique formé suite à l'oxydation de Fe (II) par l'oxygène atmosphérique. Il s'est cristallisé dans le système cristallin orthorhombique. Il a été défini dans sa première préparation par S. I. Troyanov et ces collègues 1999 [1], dans le Groupe d'espace P_{nma}. En 2008 Bruce D. James et ces collègues définissent ce sel dans le Groupe d'espace P2₁2₁2₁, [4] (projection de la maille dans une orientation différente à ce qui a été calculé par (S. I. Troyanov).

VII-1-1-1 L'identification par diffraction des rayons X

La structure cristalline de [DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂ est confirmée à partir de la méthode puissante de diffraction des rayons X à la fois sur la poudre et le monocristal. La figure VII-2 présente les diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre (enregistré et calculé) pour le complexe [DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂. Le tableau VII-1 regroupe les paramètres des mailles testé et récolté d'après la littérature.

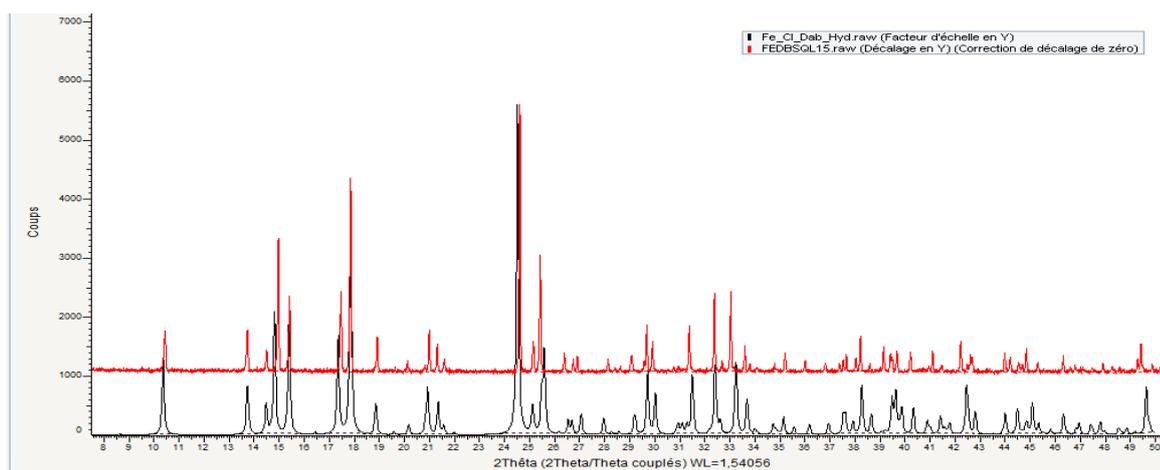


Figure VII-2 : Superposition de diagramme de diffraction des rayons X pour le complexe [DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂ en rouge enregistré et noir calculé avec le logiciel mercury.

Tableau VII-1 : les données de teste de monocristal de [DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂

Paramètre de maille	Testé	Ref [3]	Ref [7]
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace		P _{nma}	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ N° 19
a(Å)	17.16004	12.747(2)	6.9505(5)
b(Å)	12.73997	17.169(3)	12.7422(8)
c(Å)	7.03925	7.040(1)	17.013(1)
α(°)	90	90	90
β(°)	90	90	90
γ(°)	90	90	90
V(Å ³)	1538.91	1540,7 (4)	1507 (4)

VII-1-1-2 La structure de $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

La structure de ce sel renferme des cations de la dabco, des molécules neutre de $[\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ avec la configuration mer et des anions du chlorure, qui viennent récompenser l'excès de charge de l'unité $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]$ (figure VII-3). Cette ensemble forme des entités isolé lié par les liaisons hydrogène. Les résultats du tableau VII-1 (rassemblant les paramètres de mailles antérieurement connus ainsi que celles du système obtenu au cours de nos travaux), montrent que la structure du présent complexe sera modelée dans un groupe d'espace différent des deux précédents.

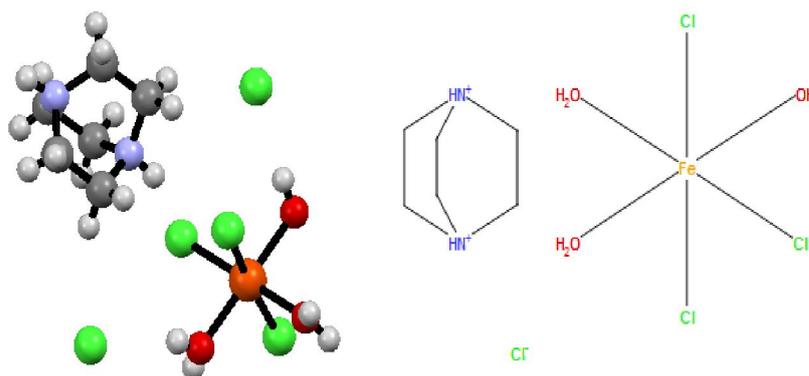


Figure VII-3 : Présentation de la molécule du complexe $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$, présenté avec le logiciel Mercury d'après le fichier CIF N° 631431

VII-1-2 $[\text{PipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

La structure cristalline de $[\text{PipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ a été déjà résolu par B. D. James. Ce produit se cristallise dans le système cristallin monoclinique. Il a été défini dans le groupe d'espace $P2_1/m$.

VII-1-2-1 L'identification du complexe $[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

VII-1-2-1-1 Analyse spectroscopique à dispersion d'énergie

La composition en éléments chimique est vérifiée par l'analyse spectroscopique à dispersion d'énergie. La composition chimique comme apparue dans le tableau VII-2 suggère la présence du ligand et de la template à la fois dans la structure chimique de ce complexe, alors que la diffraction des rayons X sur la poudre prouve le contraire.

VII-1-2-1-2 Diffraction des rayons X par la poudre

Des cristaux ont été broyés pour une analyse par diffraction des rayons X par la poudre, l'étape la plus importante dans l'identification des matériaux. Le diffractogramme (figure VII-4) ne figure pas dans la base de données PDF2-ICDD.

Tableau VII-2 : concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans
 $[\text{PipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

Élément	Type de raie	k ratio	% Masse	% atomique	Les critaux de $[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$
C	Série K	0.11788	37.55	56.17	
N	Série K	0.03986	13.32	17.08	
O	Série K	0.03202	6.44	7.23	
Cl	Série K	1.84817	31.25	15.84	
Fe	Série K	0.68635	11.45	3.68	
Total :			100.00	100.00	

L'enregistrement d'un cristal nous fournit les paramètres de la maille élémentaire pour cet échantillon (Tableau VII-3). Une recherche plus avancée avec les paramètres de cette maille dans la base de données CSD montre l'existence de la structure de ce composé. Le diffractogramme simulé pour cette phase est identique à celui que nous avons mesuré.

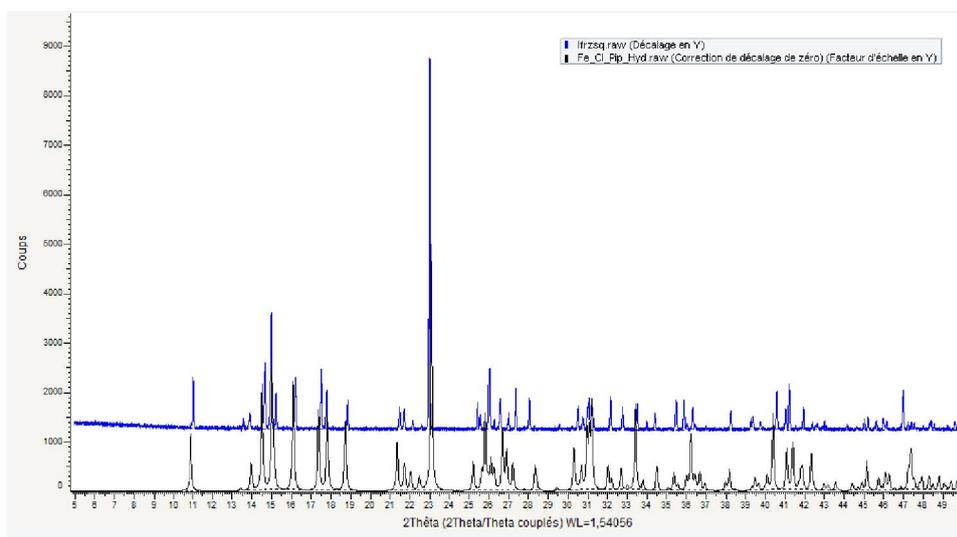


Figure VII-4 : Superposition de diagramme de diffraction des rayons X pour le complexe $[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ en rouge enregistré et noir calculé avec le logiciel Mercury3.8.

Tableau VII-3 : les données de teste de monocristal

Paramètre de Maille	Testé	Ref [7]
Système cristallin	Monoclinic	Monoclinic
Groupe d'espace		$P2_1/m$ No. 11
a(Å)	6.7727(26)	6.806
b(Å)	15.9985(61)	15.990
c(Å)	7.0230(30)	7.080
α (°)	90	90
β (°)	113.0149(122)	113.18
γ (°)	9090	90
V(Å ³)	700.398	708

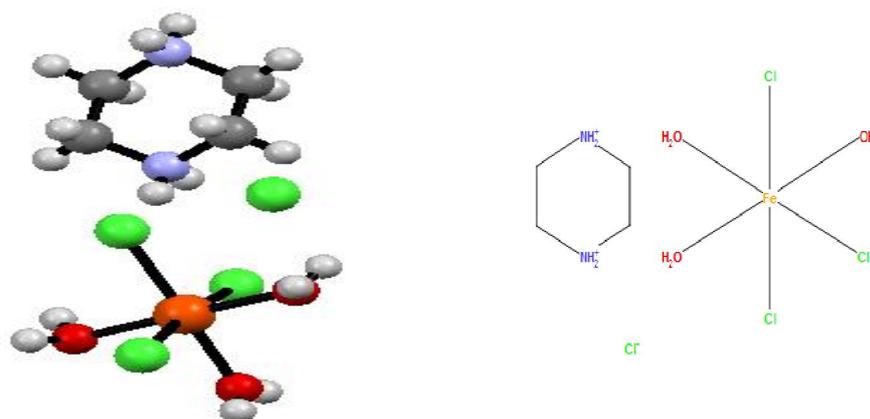


Figure VII-5 : Présentation de la molécule du complexe $[pipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$, d'après Cif N° 631432

La structure de ce sel renferme des cations de la pipérazine, des molécules de $[Fe(III)(H_2O)_3Cl_3]$ et des ions du chlorure. Cette ensemble forme des entités isolé lié par des liaisons hydrogène.

VII-1-3 Analogie structural entre les deux sels

Les deux sels organique $[DabcoH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$ et $[pipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$ se présentent sous forme de polymorphe si on admet la substitution des deux template la dabco et la pipérazine. Ils se cristallisent sous forme de cristaux jaune transparent, soluble dans de l'eau, mais dans deux systèmes cristallins différents (Tableau VII-4). Ce qui fait la différence observé dans la superposition de leur diffractogrammes des rayons X de la figure VII-6. Sur ces deux diagrammes se présente une certaine identité accompagnée d'un décalage remarquable et des raies en plus caractérisant chaque type de matériaux.

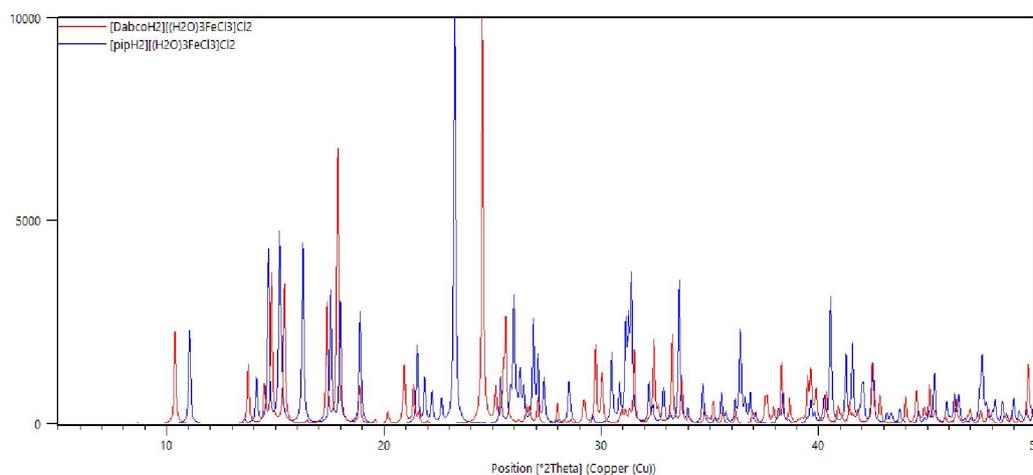
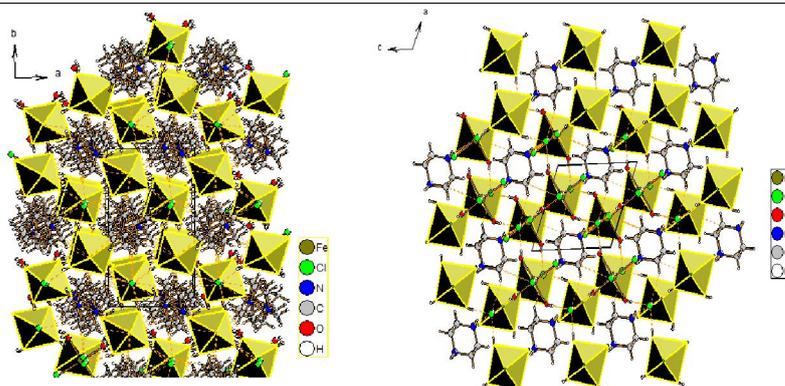


Figure VII-6 : Diffractogrammes des rayons X, en rouge $[DabcoH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$ et en bleu $[pipH_2][(H_2O)_3FeCl_3]Cl_2$.

Tableau VII-4 : Comparaison des détails structurale et de l'empilement des couches dans un plan cristallographique pour $[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ et $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

Paramètre De Maille	Ref [7]	Ref [7]
Formule	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2, \text{H}_6\text{Cl}_3\text{FeO}_3, 2(\text{Cl})$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2, \text{H}_6\text{Cl}_3\text{FeO}_3, 2(\text{Cl})$
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$ N° 19	$P2_1/m$ No. 11

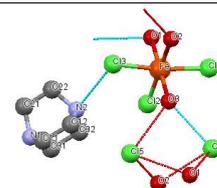
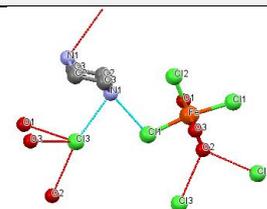
Projection de la structure suivant sur le plan (ab)



Comparaison de l'empilement des couches dans un plan cristallographique pour $[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ et $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

Tableau VII-5 : les distances interatomiques dans les polyèdres de coordination des deux matériaux.

Distance Espèce	Fe-O _w	Fe-Cl	Distorsion du polyèdre	[Ref]
$[\text{pipH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$	2.049-2.080	2.326-2.340	Distordu	[7]
	Chaque pair d'anion cristallographiquement équivalent (Cl3 ⁻) peut lier par des liaisons hydrogène à la fois trois polyèdres de coordination et un cation de pipérazine. L'atome (Cl1) terminal est aussi lié à la pipérazine par la liaison [N1H1...Cl1]			
$[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$	2.036-2.057	2,330	Distordu	[7]
	2.046-2.056	2.3353-2.3364		[3]
	Les anions (Cl4 ⁻ et Cl5 ⁻) cristallographiquement non équivalent (Cl3 ⁻) peuvent lier par des liaisons hydrogène les trois polyèdres de coordination L'atome (Cl3) terminal est lié à la dabco par la liaison [N2H2...Cl1]			



Dans les deux structures, l'atome de fer est lié à trois atomes de chlores terminaux dans presque le même ordre de longueur et trois molécules d'eau. Les longueurs de liaison Fe-O_w sont légèrement supérieures avec la pipérazine par rapport à la valeur moyenne avec de la dabco. Cette différence peut être justifiée par les liaisons hydrogène qui renforcent plus le cation pipérazine.

Conclusion

L'obtention de ses deux sels met en évidence la nécessité de modifier encore dans les paramètres pour introduire le ligand dans la composition. Cette fois nous allons modifier la nature du solvant. L'utilisation du solvant éthanol au lieu de l'eau distillée s'avère être fructueuse, on obtenait des mélanges de cristaux, nouveaux et connus. Nous allons rapporter les données des produits connus puis on apportera la caractérisation des nouveaux matériaux.

VII-2 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Catena(Diaqua-(μ 2-oxalato)-iron(II), s'est cristallisé sous forme d'un amas de cristaux homogène, pure, de couleur jaune transparent à partir du chlorure du fer (0.13 g), la dabco (0.055 g) et de l'acide squarique (0.057 g) dans l'éthanol (10 ml) à 120°, dans un milieu acide (pH = 1(par ajout de quelque goutte d'acide nitrique)). Le test de maille a donné le résultat du tableau VII-6 identique avec les paramètres de maille du produit $(\text{C}_2\text{H}_4\text{FeO}_6)_n$, mais modelé dans un système cristallin différent.

Tableau VII-6 : les donnée de teste de monocristal pour $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Paramètre De Maille	Testé	Ref [12]
Système cristallin		Orthorhombique
Groupe d'espace		Cccm N° 66
a(Å)	5.58	12,26
b(Å)	11.96	5,570
c(Å)	15.57	15,48
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
V(Å ³)	1400	1057,1
M (g/mol)		179,9

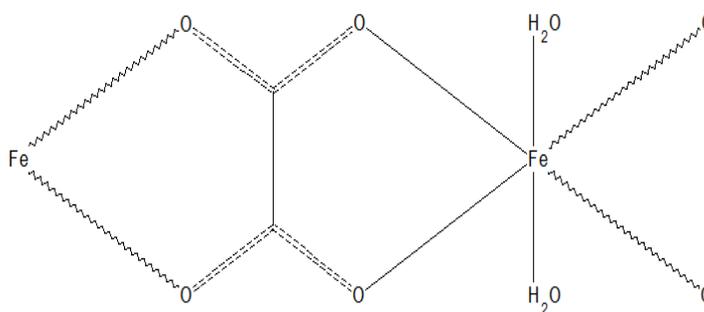


Figure VII-7 : Présentation de la molécule du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VII-3 $\text{C}_2\text{Fe} + 2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Umboldtine)

L'identification de ce produit (Fer oxalate hydrate ou Umboldtine) a été effectuée par diffraction des rayons X sur la poudre. Le diagramme obtenu et toute suite caractérisé par superposition de celui-ci avec le diagramme du composé Humboldtine $\text{C}_2\text{Fe} + 2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de la base de donnée PDF-2 comme le montre le la figure VI-8. Ce composé est un polymorphe de de celui décrit par R. Deyrieux et A. Peneloux.

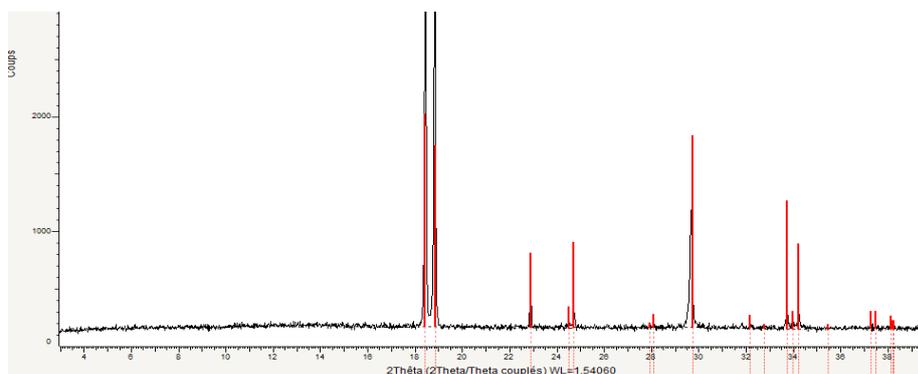


Figure VII-8 : Identification de la phase $\text{C}_2\text{Fe} + 2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par la fiche PDF
N° 00-022-0355

La formation de $\text{Fe(II)(C}_2\text{O}_4\text{)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ met en évidence l'oxydation de l'anion squarate et la réduction de Fe(III) en Fe(II) dans un milieu acide et à une température allant à 120°C .

VII-4 $\text{Fe(II)(C}_4\text{O}_4\text{)} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Ce produit est ultérieurement caractérisé par C. Näther et ses collaborateurs (2002). $\text{Fe(II)(C}_4\text{O}_4\text{)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ cristallise dans le système Cubic, $\text{Pn}3\bar{n}$, où $a = 16.3606(9)\text{ \AA}$, $V = 4379.2(4)\text{ \AA}^3$. Chaque atome de Fe est coordonné par quatre dianions squarate et deux molécules d'eau dans un octaèdre légèrement déformé (figure I-9). Les distances $\text{Fe}-\text{O}_w$ égale à $2.0819(17)\text{ \AA}$ et $\text{Fe}-\text{O}_{Sq}$ varie entre $2.1260(17)$ et $2.1414(17)\text{ \AA}$ [13].

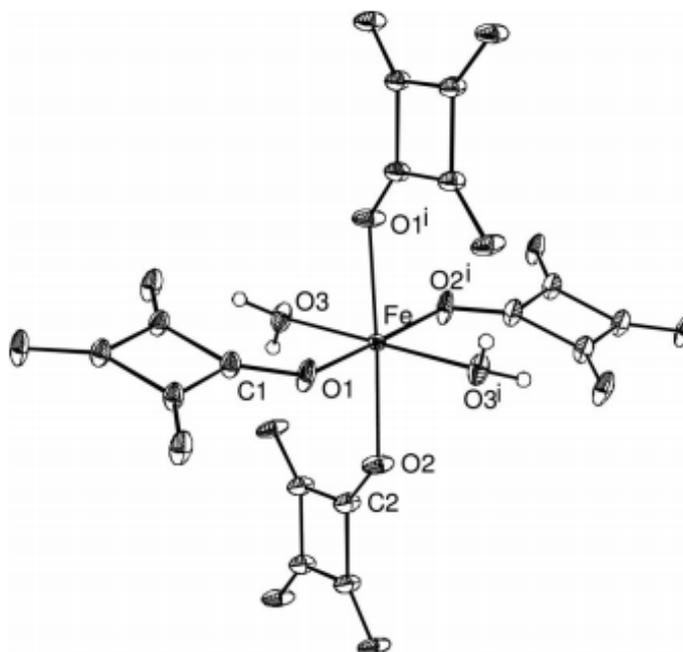


Figure VII-9 : Structure de $\text{FeC}_4\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, figure reproduite d'après référence [13].

Nous avons obtenu le squarate ferreux dihydrate comme deuxième phase au cours de la préparation du nouveau matériau hybride (C) signalé dans le schéma IV-3. La réaction été porté à 120 ° C dans un milieu acide. Ce produit est identifié par la spectroscopie MEB, pour la confirmation de composition chimique (Tableau VII-7), ainsi que la diffraction des rayons X par le monocristal (tableau VII-8).

Tableau VII-7 : Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans le produit final

Élément	Type de raie	k ratio	% Masse	% atomique
C	Série K	0.30481	38.51	50.27
O	Série K	0.28061	46.44	45.51
Fe	Série K	0.48225	15.05	4.22
Total:			100.00	100.00

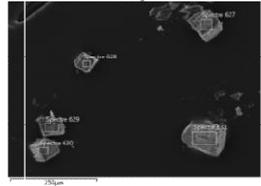


Tableau VII-8 : les donnée de teste de monocristal

Paramètre De Maille	Testé	Ref [13] , [14]
Système cristallin	Trigonale	Trigonale
Groupe d'espace		R-3
a(Å)	11,5881(26)	11,4395(19)
b(Å)	11,5881	11,4395(19)
c(Å)	14,0773(33)	14,504(3)
α(°)	90,000	90,000
β(°)	90,000	90,000
γ(°)	90,000	90,000
V(Å ³)	1637	1643.7(4)

VII-5 Fe(C₄O₄).4H₂O

Des cristaux jaune du complexe Fe(C₄O₄).4H₂O sont obtenu avec deux oxalates de fer et de la dabco ($\{((\text{DabcoH}_2)^{2+})_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ et $\{[(\text{Fe(III)Cl}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}, 2(\text{DabcoH}_2)^{2+}, 2(\text{H}_2\text{O})\}$) suite à la réaction noté dans la partie VII-7. Ce composé c'est cristallisé dans le groupe d'espace C2/c, avec les paramètres de maille a = 9.066(3), b = 13.417(2), c = 6.777(2), β = 98.77(2). Les distances interatomiques dans le polyèdre de coordination du fer sont de l'ordre Fe-O_{Sq} = 2.115(2) Å, Fe-O_w = 2.151(2)-2.106(2) Å, (figure I-11) G. M. Frankenbach et ses collaborateurs. [15][16][17]. L'identification de Fe(C₄O₄).4H₂O est effectué par la diffraction des rayons X sur la poudre (Figure VII-10)

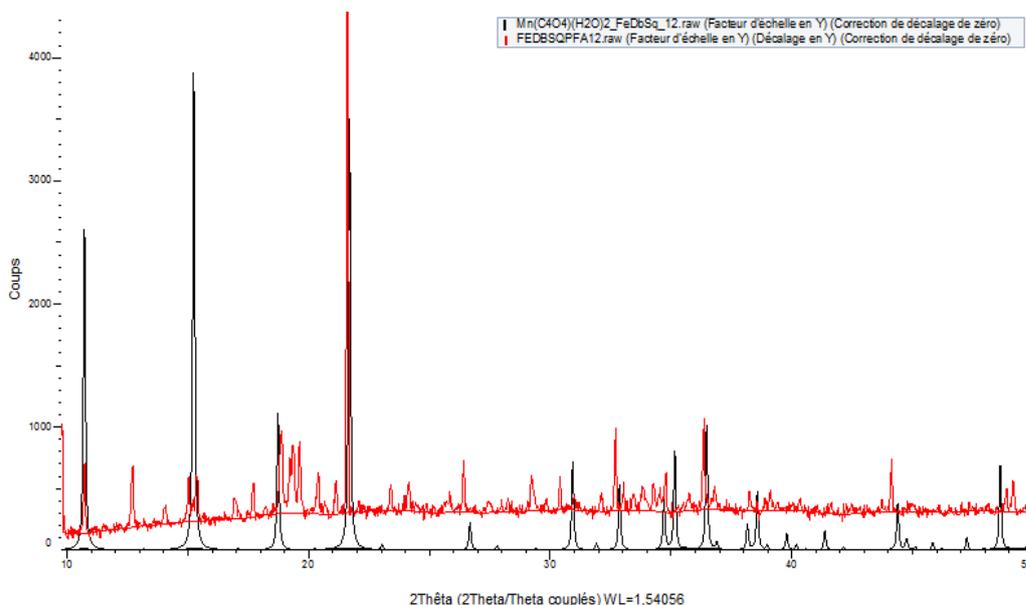


Figure VII-10 : Identification de $Fe(C_4O_4).4H_2O$ dans le diffractogramme du mélange résultant (en rouge) superposé au diffractogramme calculé pour cette phase (en noir).

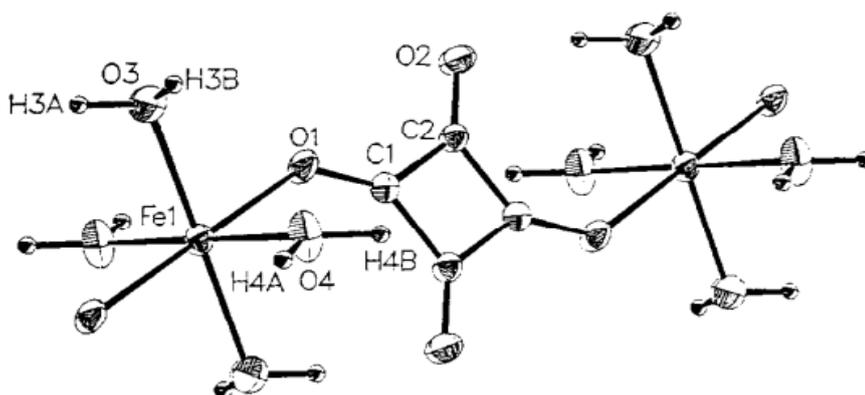


Figure VII-11 : une partie en chaîne de la structure de $Fe(C_4O_4).4H_2O$ [16].

VII-6 $\{((DabcoH_2))_2[(Fe(III)Cl_4)_2(\mu-C_2O_4)].2H_2O\}_n$

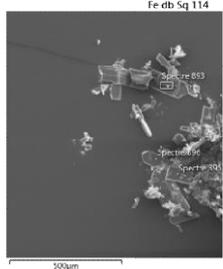
L'Octachloro(μ -oxalato)diferrate(III) de formule chimique $[(FeCl_4)_2(\mu-C_2O_4)]^{4-}$ est un anion binucléé. Il forme avec la dabco un complexe de formule chimique $\{((DabcoH_2))_2[(Fe(III)Cl_4)_2(\mu-C_2O_4)].2H_2O\}_n$. La structure de ce complexe a été résolue par Michael Feist et ses collaborateurs [3]. Partant de l'oxalate du fer divalent, ils ont montré que l'état d'oxydation +2 pour le fer devenait instable et subissait une oxydation de l'air pour former le fer (III) qui précipite sous forme de plaques doré. La structure de ce complexe est décrite dans le système triclinique dans le groupe d'espace P-1 et consiste en un réseau formé par des unités isolé, liées par les liaisons d'hydrogène. Les paramètres de la maille sont listés dans le tableau VI-10 identifié par diffraction des rayons X sur le monocristal. Le réseau de ce complexe est construit à partir d'octaèdres FeO_2Cl_4 , les ions dabco sont localisés dans des

pores avec les molécules de l'eau.

La caractérisation de cette phase menée avec l'analyse élémentaire de composition (Tableau VII-9), faisant apparaître les éléments chimiques (C, N, O, Fe, Cl).

Tableau VII-9 : les données de teste élémentaire

Élément	Type de raie	% Masse	% atomique
C	Série K	41.26	59.17
N	Série K	8.66	10.66
O	Série K	13.69	14.74
Cl	Série K	23.70	11.52
Fe	Série K	12.69	3.91
Total:		100.00	100.00



La méthode de diffraction des rayons X sur la poudre (Figure VII-12) avait servi à la collection des paramètres de la maille par l'indexation (tableau 3, annexe III) et la superposition des diagrammes avait confirmé la phase. La fiabilité de l'indexation reconnue par un bon facteur de mérite nous permet d'enrichir la base de données par les positions des pics de $\{((\text{DabcoH}_2)_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$

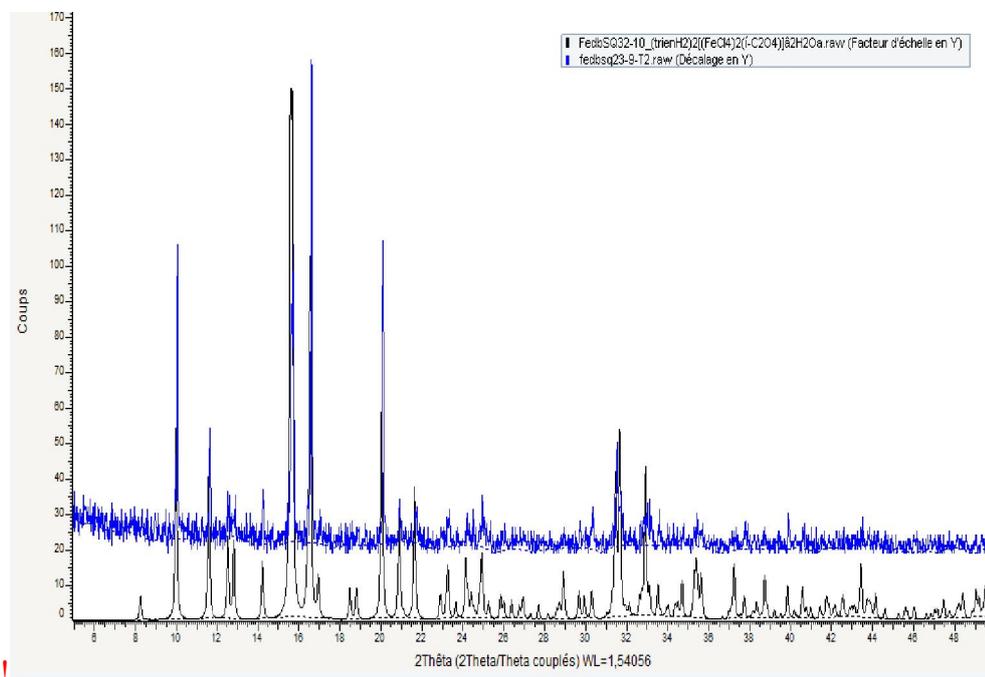


Figure VII-12 : Identification de $\{((\text{DabcoH}_2)_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$, le diffractogramme expérimental (en bleu) superposé au diffractogramme calculé pour cette phase (en noir).

Tableau VII-10 : Données de teste de maille du complexe $\{((\text{DABCO_H}_2)^{2+})_2[(\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)].2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Paramètre De Maille	Testé	[3]
Système cristallin		Triclinique
Groupe d'espace		P-1
a(Å)	7,4	7,36
b(Å)	9,07	9,038
c(Å)	11,47	11,408
α (°)	78,5	78,37
β (°)	72,9	73,04
γ (°)	89,16	89,24
V(Å ³)	769,84	710,5

Dans notre étude ce produit a été obtenu dans des mélanges de trois et plus de phase, comme décrit dans le schéma IV-3. Si dessous dans la figure VII-13 est présenté la molécule de ce complexe généré d'après du fichier CIF N° 1266957.

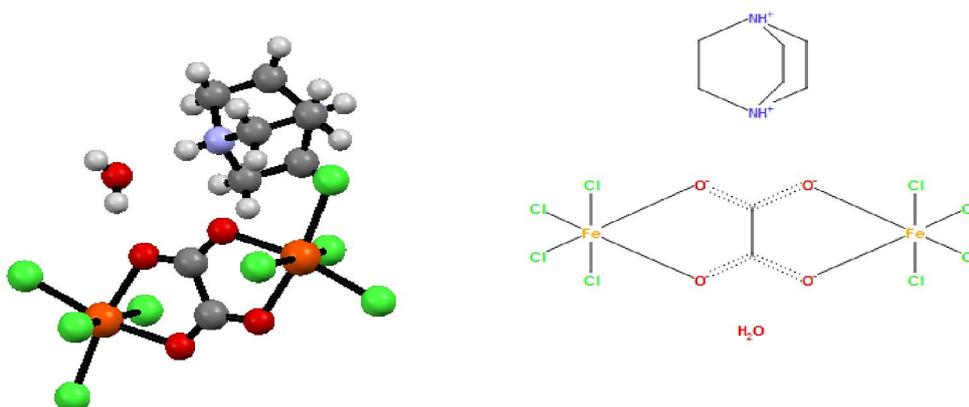


Figure VII-13 : Présentation de la molécule du complexe $\{((\text{DABCO_H}_2)^{2+})_2[(\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)].2\text{H}_2\text{O}\}_n$

VII-7 $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VII-7-1 Synthèse de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les cristaux de ce composé ont été obtenus à partir d'une solution contenant 0.135 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.028 g de Dabco, 0.057 g d'acide squarique dissous dans 1.5 ml d'éthanol. Le pH du mélange est ajusté à 1 par l'ajout de quelques gouttes d'acide nitrique 69%. Alors il y a dégagement de gaz, une fois l'opération de dégagement du gaz terminée (environ 2 à 3 minutes) le PFA de 2 ml de contenance, est placé dans une étuve portée à 80°C. Le résultat est la formation de trois types de cristaux : Des cubes vert foncé de $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18] et des plaquettes jaunes transparentes de $\{((\text{Dabco-H}_2)^{2+})_2[(\text{Fe(III)Cl}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [3] : ce sont les premières phases qui se forment, à fur et à mesure, ce forme un gel collant avec les deux premières phases. Le développement morphologique du gel conduit à des prismes verdâtres transparents du nouveau produit $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les majorités des faces de ces cristaux croissent avec entrave lors du processus de formation, puisque elles sont contrariées par la présence d'autres phases dans leurs environnements cristallites voisines.

VII-7-2 Caractérisation de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

À l'observation de l'échantillon sous la binoculaire, à l'aide de la lumière polarisée, on aperçoit des cristaux de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se révèlent être de très bonne qualité, avec des faciès bien développées. Ils sont sensibles à l'air ambiant, une fois retirés de la solution mère, et reprennent leur transparence si plongés dans la solution mère ou de l'éthanol.

VII-7-2-1 Observation MEB et analyse EDS

L'analyse sur un monocristal de la phase $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ confirme la présence des éléments Fe, Cl, C, O, N dans la composition de ce produit. Les pourcentages atomiques de cette composition sont reportés dans le tableau VII-12

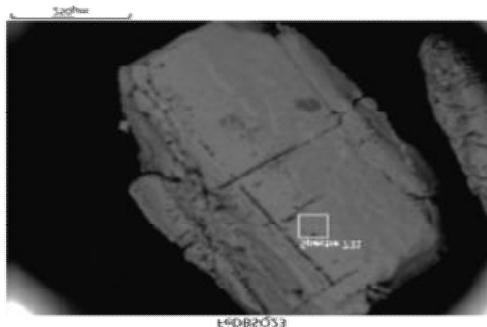


Figure VII-17 : Observation au MEB des cristaux du composé

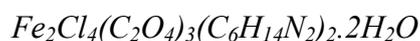


Tableau VII-12 : Résultats des analyses EDS sur les échantillons de la figure VII-17 les valeurs expérimentales et calculées.

Élément	Type de raie	% Masse	% atomique
C	Série K	44.12	60.16
N	Série K	10.82	12.65
O	Série K	14.01	14.34
Cl	Série K	22.22	10.26
Fe	Série K	8.83	2.59
Total:		100.00	100.00

VII-7-2-2 Diffraction des rayons X sur la poudre

Le diffractogramme des rayons X enregistré pour la phase $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$) $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pure est présenté dans la Figure VII-18 en noir. Les pics de diffraction étant fins suggèrent que le matériau est bien cristallisé. Ainsi, toutes les réflexions ont été indexées dans le système Monoclinique, avec les paramètres $a = 11.8051$ $b = 13.7503$ $c = 9.3185$ $\alpha = 90.000$ $\beta = 92.880$ $\gamma = 90.000$. Les facteurs de mérite sont de l'ordre $M_{\text{vv}} =$ et $F_{\text{nn}} =$. Ces paramètres sont en bon accord avec ceux résultant de la détermination de la structure par diffraction des rayons X par le monocristal.

Le diffractogramme en rouge est simulé à partir des données de diffraction des rayons X sur le monocristal pour la détermination de la structure l'identité de ces deux diffractogrammes mis en évidence la pureté de l'échantillon que nous avons pu séparer du mélange de produit finale. L'obtention de la phase si pure a nécessité le triage des cristaux manuellement sous binoculaire pour une durée allant trois à quatre jours. Leurs taille et couleur, facilite la tâche.

La mise en évidence de l'homogénéité de la phase, a permis de programmé l'étude de sa réactivité thermique.

Le diffractogramme expérimentale (noir) présente un fond continu élevé due au phénomène de fluorescence caractéristique de cet échantillon, due à la présence du fer, lors du test de routine à température ambiante. L'enregistrement d'un diffractogramme discriminé en énergie pour ce produit été nécessaire pour une meilleur indexation. Il servira aussi pour sa déposition dans les base de donnés usuels.

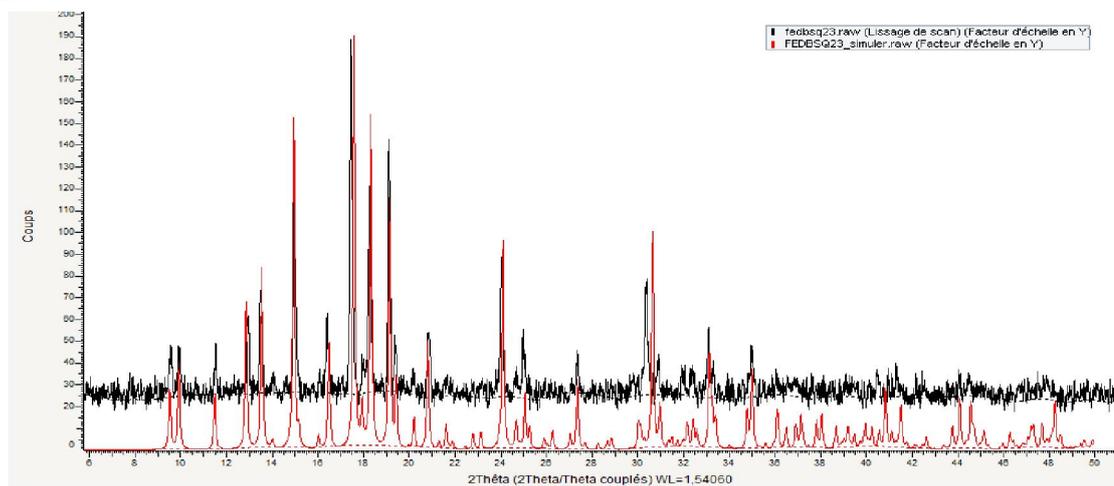


Figure VII-18 : diffractogramme des rayons X du composé $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$ enregistré (noir) comparé à celui calculé (rouge).

Nous avons aussi utilisé le logiciel Fullprof pour la présentation des diffractogrammes des rayons X observé et calculé à l'issue d'un affinement en mode Pattern Matching, figure VII -19.

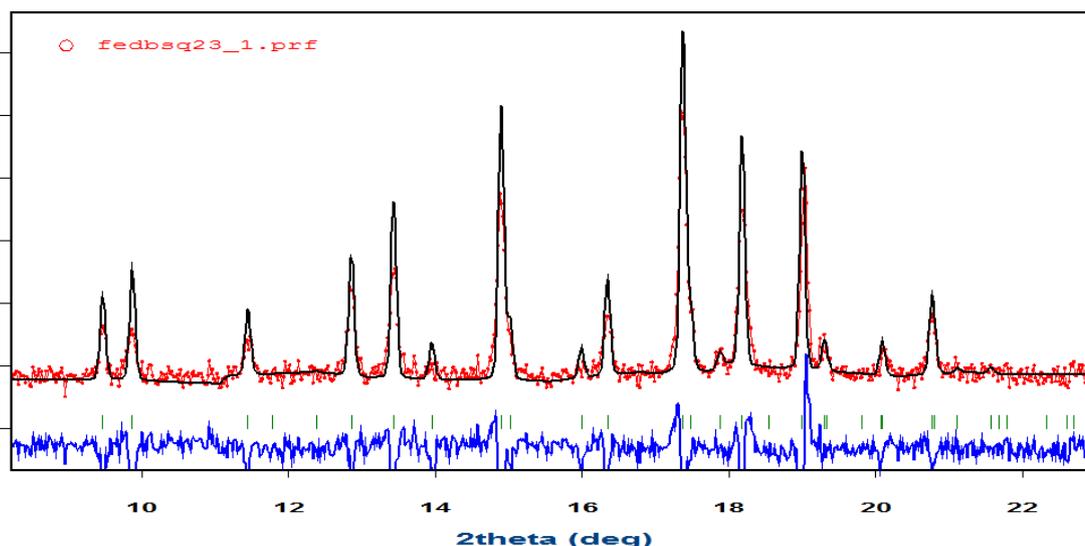


Figure VII -19 : Comparaison des diffractogrammes DRX de la phase $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$ expérimental (rouge), calculé (noir), les positions des raies de diffraction (vert) et la différence entre les deux diffractogramme expérimental et calculé en bleu.

VII-7-2-3 Diffraction des rayons X sur le monocristal

Cette phase a été caractérisée par diffraction des rayons X sur le monocristal. Le monocristal retenu pour l'étude se présente sous forme d'un prisme jaune verdâtre transparent de 580 μm de longueur, 380 μm de largeur 350 μm^3 d'épaisseur et de 1.7550 $g \cdot cm^{-3}$ de densité.

VII-7-2-3-1 Acquisition des données

Les données de la diffraction des rayons X par le monocristal du complexe $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été mesurées sur un diffractomètre Device type 'APEXII, Bruker-AXS' avec un anticathode en Molybdène et un rayonnement ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) par la méthode CCD rotation images, thin slices en utilisant un détecteur CCD plate à une température égale à 150 K, et en utilisant le programme 'Bruker APEX2 pour la collection, raffinement et réduction des données.

VII-7-2-3-2 Résolution et affinement de la structure

Après avoir établie la composition chimique par l'analyse spectroscopique à dispersion d'énergie, la structure a été résolue dans le groupe d'espace P21/c. Les paramètres de la maille sont consignés dans le tableau VII-13. Le modèle structural a été trouvé par la méthode directe en utilisant le logiciel SHELXT. La structure cristallographique de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenue est représentée dans la Figure VII-20 Avec le programme ORTEP.

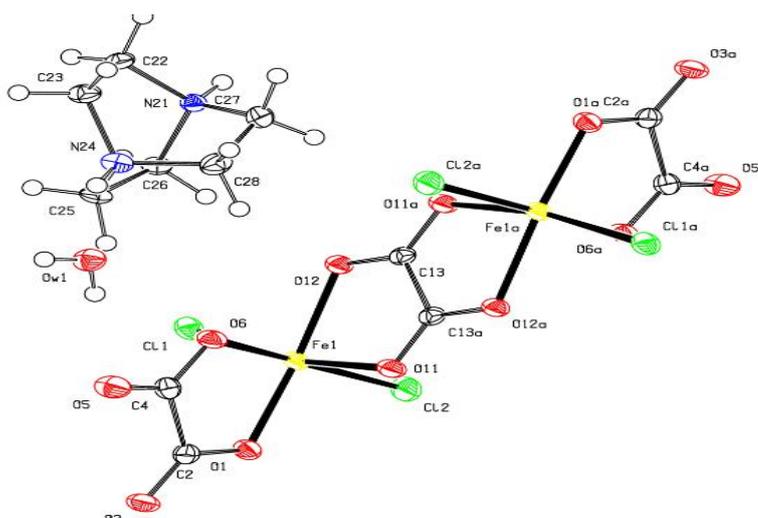


Figure VII -20 : Représentation de la molécule Avec le programme ORTEP.

Le modèle a été affiné avec des méthodes de moindre carré de matrice complète basées sur F^2 (SHELXL-2014) [20]. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinis à l'exception des atomes d'hydrogène liés à l'azote qui ont été introduits dans le modèle structural par l'analyse des cartes de différence de Fourier, les atomes H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées. Un raffinement final sur F^2 avec 3376 intensités uniques et 202 paramètres converge aux valeurs des facteurs de réhabilité : $\omega R (F^2) = 0,0804$ ($R (F) = 0,0341$) pour 2958 réflexions observées avec $I > 2\sigma (I)$ et GoF (Goodness-of-fit) = 1.176.

Plus de détails sur la résolution et l'affinement structural ainsi que les valeurs significatives des distances et angles de liaison sont regroupés dans le tableau IV-14. Enfin une correction d'absorption du type multi scan a été effectuée avec un coefficient $\mu = 1,409$ et $T_{\min} = 0.472$, $T_{\max} = 0.611$. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont listés dans le tableau 4 De l'annexe N° III. Les graphiques moléculaires ont été réalisés à l'aide des programmes de dessin (Ortep3 [21], Mercury [22] et Diamand [23]).

Tableau VII-13 : Données cristallographiques sur la maille de $C_6C_{14}Fe_2O_{12},2(C_6H_{14}N_2),2(H_2O)$

Les données cristallographiques	
Formule empirique	$C_6C_{14}Fe_2O_{12},2(C_6H_{14}N_2),2(H_2O)$
Formule Chimique	$C_{18}H_{32}Cl_4Fe_2N_4O_{14}$
Masse moléculaire	781.97 g.mol ⁻¹
La maille $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace H-M	P21/c
Groupe d'espace Hall	-P2ybc
Numéro du groupe	14
a(Å)	9.2690(5)
b(Å)	13.7360(8)
c(Å)	11.6667(7)
α (°)	90.0000
β (°)	92.567(3)
γ (°)	90.0000
V(Å ³)	1483.90(15)
Z	2
μ	1.409 mm ⁻¹
D	1.750 g.cm ⁻³
F(000)	800
Crystal size	0.580 x 0.380 x 0.350 mm
Crystal color	Yellow
Theta range for data collection	2.966 to 27.480 °
h_min, h_max	-12, 11
k_min, k_max	-17, 17
l_min, l_max	-15, 9

Reflections collected / unique	10777 / 3376 [R(int) ^a = 0.0215]
Reflections [I > 2σ]	2958
Completeness to theta_max	0.994
Absorption correction type	multi-scan
Max. and min. transmission	0.611 , 0.472
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3376 / 0 / 202
Goodness-of-fit	1.176
Final R indices [I > 2σ]	R1 ^c = 0.0341, wR2 ^d = 0.0804
R indices (all data)	R1 ^c = 0.0407, wR2 ^d = 0.0827
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.389 e ⁻ ·Å ⁻³
R _{int}	$\sum F_o^2 - \langle F_c^2 \rangle / \sum [F_o^2]$
S	$\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$
R1	$\sum F_o - F_c / \sum F_o $
wR2	$\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$
W	1 / [σ(F _o ²) + aP ² + bP] where P = [2F _c ² + MAX(F _o ² , 0)] / 3

VII-7-3 Description de la structure

L'unité asymétrique du complexe est présentée dans la figure VII-21 avec un système de numérotation atomique. Elle est constituée d'un cation de fer trivalent, coordonné de manière octaédrique à deux anions Cl⁻ et trois oxygènes provenant de l'anion oxalique, une molécule d'eau et un cation DABCO diprotoné. Soit un atome de fer, deux du chlore, neuf de carbone, sept d'oxygène seize d'hydrogène.

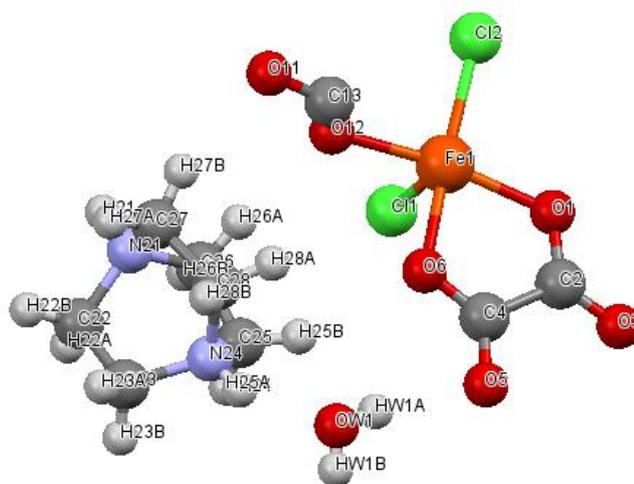


Figure VII-21 : L'unité asymétrique de $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$

Le composé est constitué de deux atomes de fer, trois ligands oxalates (deux sont cristallographiquement semblables), une molécule d'eau et cation de la dabco (figure VI-21)

La maille élémentaire du complexe $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est constituée des entités isolées de $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, la DABCO diprotoné et de H_2O . Elle contient quatre unités asymétriques. Les atomes de fer Fe1 et Fe2 se trouvent en coordination six liées aux atomes d'oxygène et du chlore avec une géométrie octaédrique (figures VII-22, VI-23). La fonction carboxylate forme une chélation par les atomes O1 et O6 donnant au ligand le mode de coordination bidentate chélate.

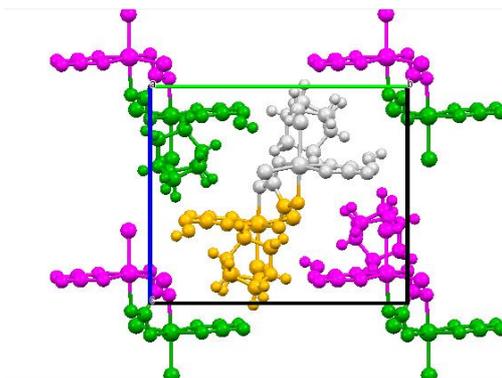


Figure VII-22 : La maille élémentaire de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, représentée par opérations de symétrie projetée le long de l'axe *a*.

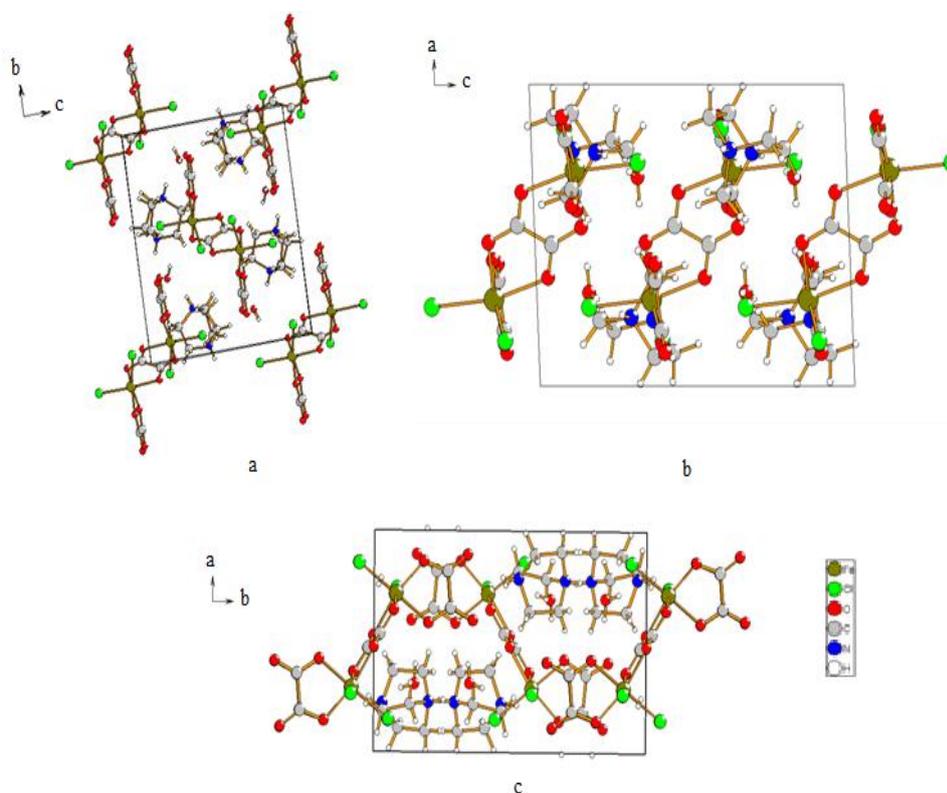


Figure VII -23 : La maille élémentaire de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, représentée par élément projeté sur les différents plans.

Le SBU inorganique se présente sous forme d'octaèdre. L'atome du fer est en coordination six. La sphère de coordination est composée de quatre atomes d'oxygène appartenant aux anions oxalates et deux chlores terminaux.

La structure étudiée contient donc, des entités de $[2(\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3)]^{2-}$. Ces derniers, occupent leurs sites cristallographiques et s'arrangent de manière à laisser libres des tunnels le long de l'axe c , dans lesquelles on trouve les molécules d'eau et des cations diprotonés de la dabco. La cohésion cristalline de la structure est assurée par un réseau de liaison hydrogène (figure VI-24).

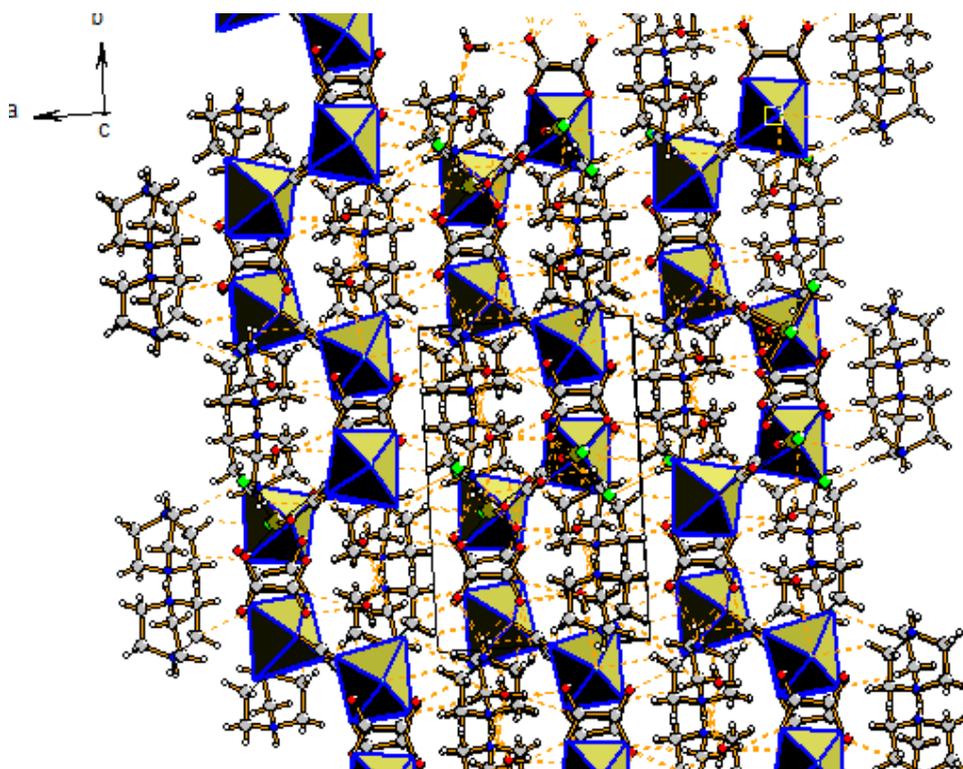


Figure VI-24 : Projection de la structure de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe c , le rôle des liaisons hydrogène dans la cohésion de la structure.

Les anions oxalate se présente par deux modes de coordination, bidenté coordonné avec l'ion métallique par les deux extrémités et tetramonodentaté formant un pont entre deux ions métalliques (Figure VI-12). Le tout forme une alternation (oxalate bidenté _ octaèdre de FeO_4Cl_2 _ oxalate tetramonodentaté _ octaèdre de FeO_4Cl_2 _ oxalate bidenté) (Figure VI-20), formant des entités isolées de $\{\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cl}_4\}^{2-}$, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)^{2+}$ et H_2O , pour donner lieu à une structure zéro dimension. Les cations de la DABCO diprotoné qui viennent récompenser la charge négative de la charpente.

Dans l'empilement moléculaire du complexe $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, chaque deux molécule sont interpénétrées et forment des chaînes qui s'enfilent via des liaisons

hydrogène en zigzag le long de l'axe b à $c = 0$ et $\frac{1}{2}$. Les figures (VII-25 et VII-26) montrent l'enchaînement des polyèdres FeO6 sur les différents plans.

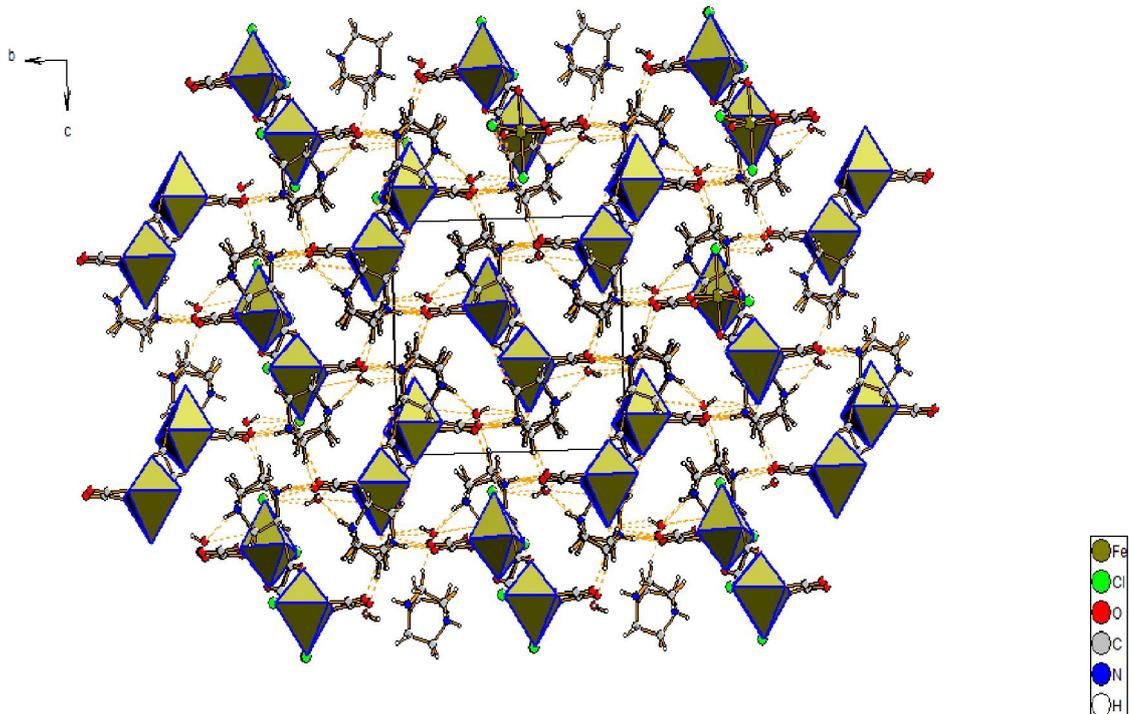


Figure VII -25 : Projection de la structure de $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$ le long de l'axe

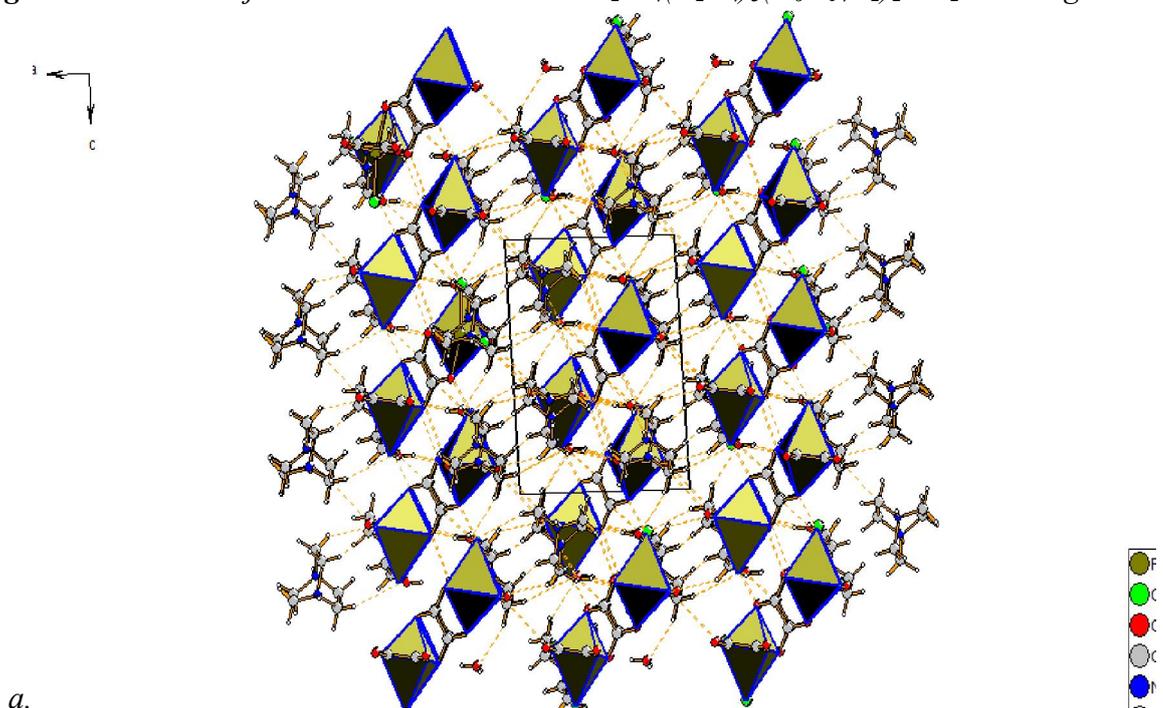


Figure VII-26 : Projection de la structure de $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$ le long de l'axe
a.

Les Tableaux VII-14, contient les distances de liaisons et angles importantes à la compréhension de la structure du matériau. Les positions atomiques sont rapportées en Annexe.

Les distances Fe-O, dans ces groupements sont comprises entre 1,9829 et 2,1068 Å, et les distances Fe-Cl entre 2,2906 et 2,3214 Å. Quant aux angles, ils varient entre 83.05° et 97.88° bien différent que l'angle droit 90°. La géométrie autour de l'ion métallique est donc faiblement distordue. Les longueurs ainsi que les angles de liaison dans l'anion $[2(\text{FeCl}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3)]^{2-}$ sont en bon accord avec ceux relevés de la littérature.

Tableau.VII-14: Distances interatomiques (Å) et angles avec leur déviation standard dans le polyèdre de coordination du composé: $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Distances dans le polyèdre de coordination (Fe—O) (Å)			
Fe1 — O1	1.9829(18)	Fe1 — O11	2.1068(18)
Fe1 — O6	2.0407(18)	Fe1 — Cl2	2.2906(7)
Fe1 — O12	2.0678(17)	Fe1 — Cl1	2.3214(7)
angle dans le polyèdre de coordination O—Fe—O / O—Fe—Cl/ Cl—Fe—Cl			
O1—Fe1—O 6	80.92(7)	O1—Fe1—Cl2	98.23(6)
O12—Fe1—O11	79.19(7)	O6—Fe1—Cl2	171.16(6)
O6—Fe1—O 12	86.49(7)	O12—Fe1—Cl2	93.30(6)
O1—Fe1—O 11	93.34(7)	O11—Fe1—Cl2	88.22(6)
O6—Fe1—O 11	83.05(7)	O1—Fe1—Cl1	96.72(6)
Cl2—Fe1—Cl1	97.88(3)	O6—Fe1—Cl1	90.96(6)
O12—Fe1—Cl1	89.36(5)	O11—Fe1—Cl1	167.34(5)

Les anions oxalates tetramonodentaté se situe dans des plans parallèles qui s'intersect à mi-côte de l'arrêté a et à environ ¼ du cote arrêté b. Les distances fer- chlore et Fer – oxygène.

Ces unités forme deux inclination comme apparue dans la figure (VI-23 a) ou les oxalates bidentés se trouve dans des plans parallèle entre elles et au plan (ab) distant d'environ et les ou les oxalates tetramonodentaté se trouve dans les plans coupant le plan (bc) et qui s'intersectionne entre elle les un à l'intérieur des mailles et les autres sur les arrêtes parallèle à l'axe a (Figure VI-23, a et b).

L'examen de longueur de liaison dans les anions oxalate a révélé un renforcement de la liaison fer-oxygène autour de l'atome de fer d'une moyenne de 2,0495 Å contre la liaison fer-chlore de moyenne 2,306Å dans ce complexe. Ce phénomène peut être relié à la nature de l'anion oxalate (Bidenté/Tetradenté).

Tableau.VII-15 : Distances interatomique dans les entités oxalates

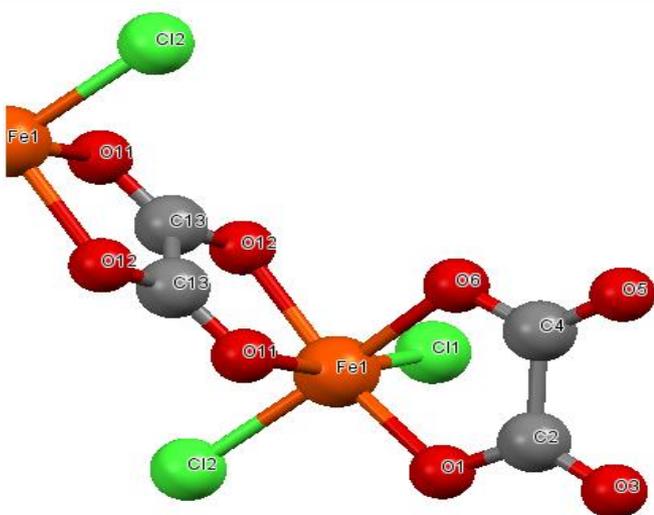
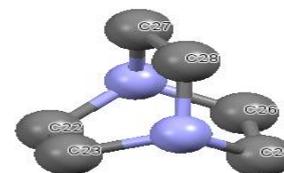
oxalates bidentés		
O1 - C2	1.285(3)	
C2 - O3	1.220(3)	
C2 - C4	1.557(3)	
C4 - O5	1.233(3)	
C4 - O6	1.271(3)	
oxalates tetramonodentaté		
O11 - C13	1.245(3)	
O12 - C13	1.256(3)	
C13 - O11	1.245(3)	
C13 - C13	1.535(5)	

Tableau.VII-16 : Distances interatomique dans les entités dabco et l'eau de cristallisation

N21 - C27	1.493(3)	N24 - C28	1.494(4)
N21 - C26	1.496(3)	N24 - C25	1.498(3)
N21 - C22	1.497(3)	C25 - C26	1.524(4)
C22 - C23	1.535(4)	C27 - C28	1.530(4)
C23 - N24	1.493(3)		



OW1 - HW1A = 0.80(4)

OW1 - HW1B = 0.75(4)

HW1A- OW1 - HW1B = 108.05 °

Les valeurs moyennes des distances C-C et C-N, sont égales respectivement à 1,5362 et 1,495 Å, sont conformes avec celles rencontrées dans la dabco et des composés similaires.

VII-7-4 Liaison Hydrogène

Les liaisons hydrogène dans le composé $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été calculée à l'aide du logiciel Mercury 3.8. Ce sont des liaisons intermoléculaires qui assemble les cations organiques avec les entités $[\text{2}(\text{FeCl}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ et les molécules de l'eau, assurent sa tridimensionnalité (Figure VII-27).

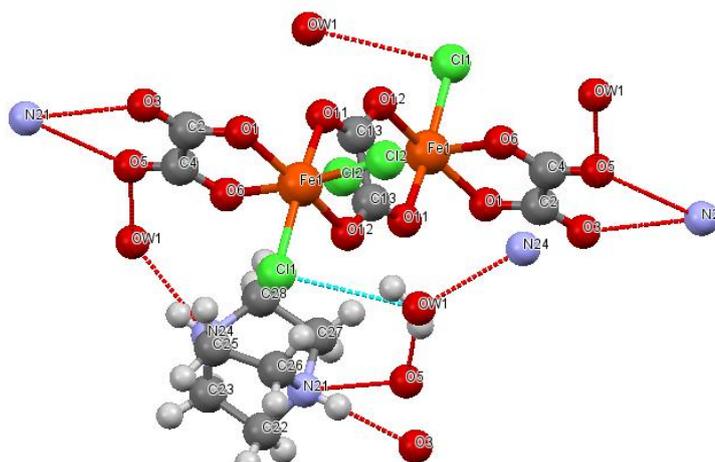


Figure VII-27 : liaisons hydrogène dans le composé

L'ensemble des liaisons hydrogènes observé dans ce complexe est résumé dans le Tableau VII-17.

Tableau VII -17 : Les liaisons hydrogènes dans $Fe_2Cl_4(C_2O_4)_3(C_6H_{14}N_2)_2 \cdot 2H_2O$
générer par Mercury 3.8.

D-H.....A	D-H	H...A	D...A	D-H....A
OW1-H...Cl1	0.738	2.580	3.242	150.29
OW1-H...O5	0.803	1.981	2.768	164.43
N21-H...O3	0.841	2.040	2.813	162.47
N21-H...O5	0.841	2.327	2.886	124.66
N21-H...OW1	0.806	1.914	2.672	156.28

D'après les résultats de ce tableau on peut considérer ces liaisons comme des liaisons hydrogène faible, puisque les distances D...A son supérieur à 2,330 Å d'après le critère de I. D. Brown portant sur les distances[24][25].

VII-7-5 Eléments de symétries :

Les éléments de symétrie présents dans le complexe étudié sont représentés dans les figures VII-28.

- Identité
- Centre d'inversion.
- Les plans de glissements types $a\bar{c}$ à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de b perpendiculairement à b
- Axe hélicoïdal 21 à $(0, 0, \frac{1}{4})$ $(0, 0, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$

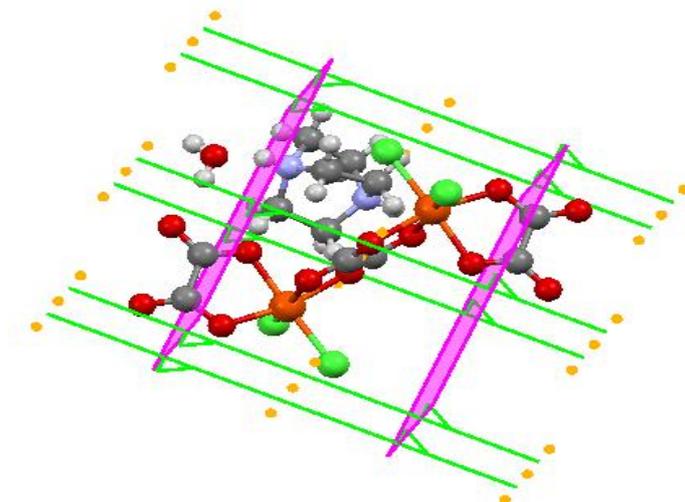


Figure VII -28 : Représentation des éléments de symétrie

VII-7-6 Propriété structural issue de la structure cristalline

La figure VII-29 montre l'une des plus importantes propriétés structurales de l'entité $\{[2(\text{FeCl}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}\}$ qui peut encapsulé les deux espèces chimique ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$) et (H_2O) dans des canaux.

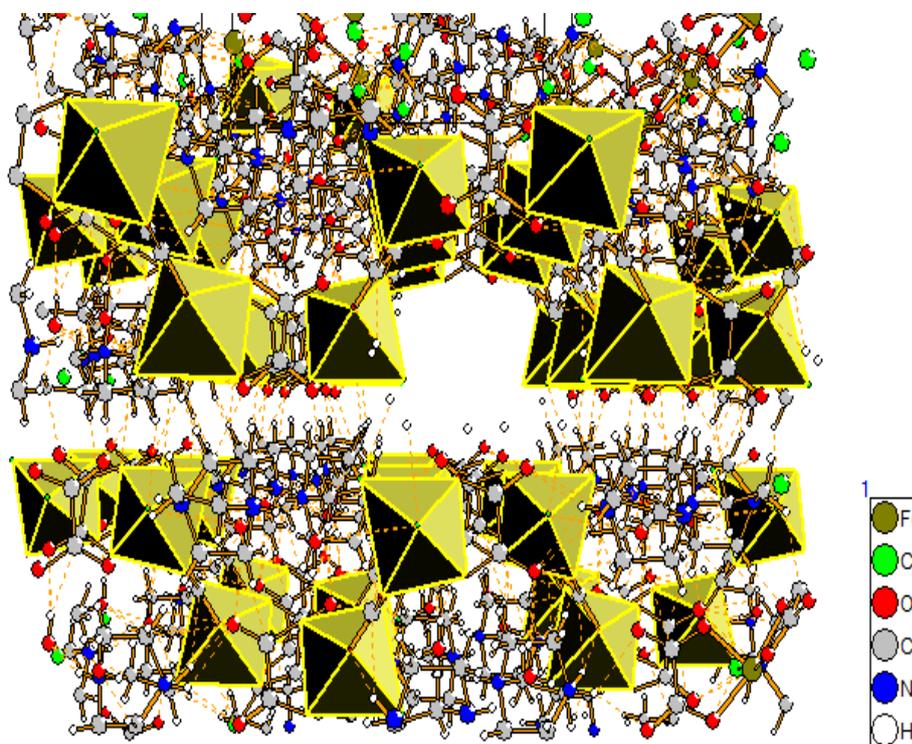


Figure VII-29 : Représentation de la structure de faissant apparaitre des canaux encapsulant les cation compensateur de charge des SBU inorganiques et des molécule de l'eau.

VII-7-7 Analogies structurales

Ce complexe présente des analogies structurales avec le complexe catena-Poly[[[(ethylenediamine- κ^2 N,N')-zinc(II)]- μ -Oxalato]dihydrate] de formule générale $\{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (Figure VII-30), de maille triclinique, de paramètres $a = 25,757(5)\text{\AA}$, $b = 9,053(3)\text{\AA}$, $c = 11,623(2)\text{\AA}$, $\beta = 93,05(3)$, $Z = 12$, de volume $2706,4(11)$, soit le double de la maille observé dans $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ figure VII-31. Ce composé a été obtenu à partir du ligand 2,2'-biimidazoline et l'ammonium thiocyanate, ce ligand s'hydrolyse in situ et forme la molécule d'éthylènediamine et l'anion oxalate, donnant un réseau polymérique unidimensionnel d'unités oxalate-Zn. Ce phénomène paraît vraisemblable à la formation de l'oxalate à partir du ligand squarate dans nos travaux. Une particularité ici, le cation métallique dans la sphère de coordination est liée directement à l'azote de l'amine dans $\{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, avec des liaisons covalente et le mode de coordination de l'anion oxalate et du mode bis bidentate.

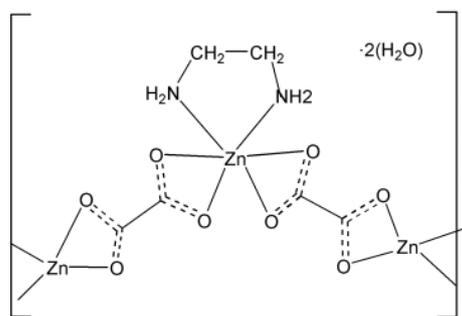


Figure VI-30 : Unité moléculaire de $\{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$

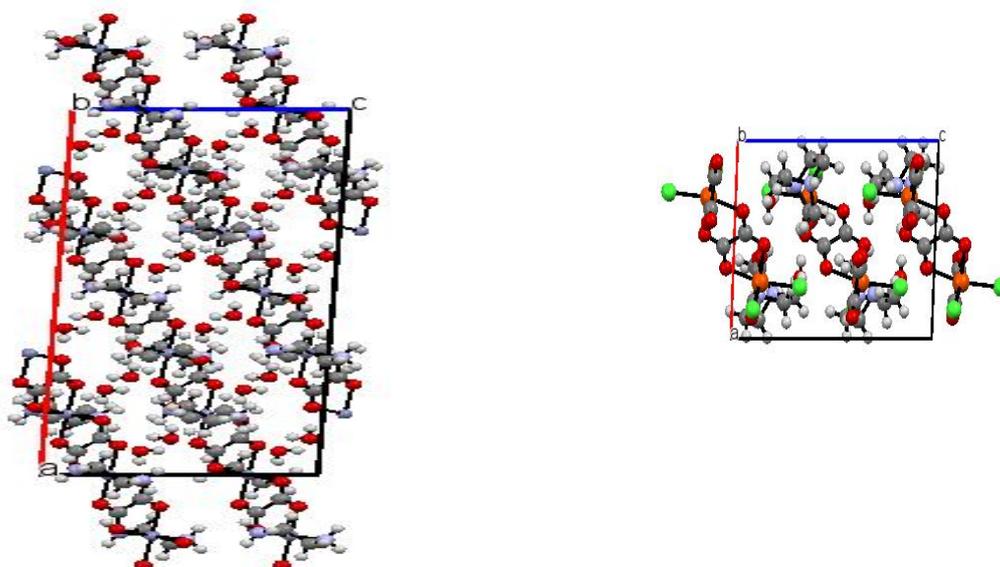
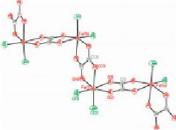
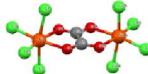


Figure VII-31 : Illustration de l'analogie structurale entre les deux complexes $\{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ et $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les longueurs de liaisons dans le polyèdre de coordination de $\{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ sont moi courte par rapport à leurs analogue dans $\{[2(\text{FeCl}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3)(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2]^{2+} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Zn-N (2.105 Å et 2.154 Å), Zn-O et 2.124 Å par comparaison avec celle du polyèdre de coordination dans $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.9829 Å - 2.1068 Å pour Fe-O et 2.906 Å - 2.3214 Å pour Fe-Cl (Cl terminal) et un mode de coordination du type bidentate pour les anion oxalates.

Tableau.VII-18 : Représentation de quelque fragment anionique chloroferate oxalate avec les longueurs de liaisons.

Distance Espèce	Fe-O _w	Fe-Cl	Fe-O _{Ox}	Fe...Fe	[Ref]	
		2.219-2.283	2.019-2.171	5.460- 5.482	[8]	
$2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2) [2(\text{FeCl}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$		2.290-2.321	2.040-2.106	5.445	L. Zenkhri	
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[(\text{FeCl}_4)(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$		2.295-2394	2.121-2.134	5.553	[3]	
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2) \cdot \text{Cl}]$	2.0443	2.2913	2.0526	/	[9]	

VII-7-8 Etude de la réactivité du complexe

VII-7-8-1 Auto réactivité à air ambiant

L'étude de la réactivité de ce complexe a permis d'identifier les composés formés au cours de la dégradation volontaire dans les conditions ambiantes. Les facteurs les plus influents ces réactivités sont la température et l'air. Le complexe subit une évolution structurale s'il est exposé à l'air ambiant. Les diffractogrammes de la figure VII-40 illustrent cette transformation, où apparaît la phase d'oxalate de fer (Humboldtine) [26] de formule générale $\text{C}_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace I2/c, les paramètres de maille $a = 9.92$, $b = 5.55$, $c = 9.70$, $\beta = 04.5$, $Z=4$, $V = 518.02$ fiche N° 00-023-0293 figure VII-40.

La durée de conservation : le produit garde une stabilité structurale pour une durée allant à quelques jours. Au-delà de cette durée, il devient sensible à l'air ambiant (formation d'une couche blanche) et reprend sa couleur initiale une fois remis dans la solution mère. L'analyse par diffraction des rayons X sur la poudre figure VII-40 met en évidence une

dégradation volontaire à température ambiante de ce produit résultant de ce faite l'oxalate de fer dihydrate. La structure du produit de dégradation est décrite dans la littérature.

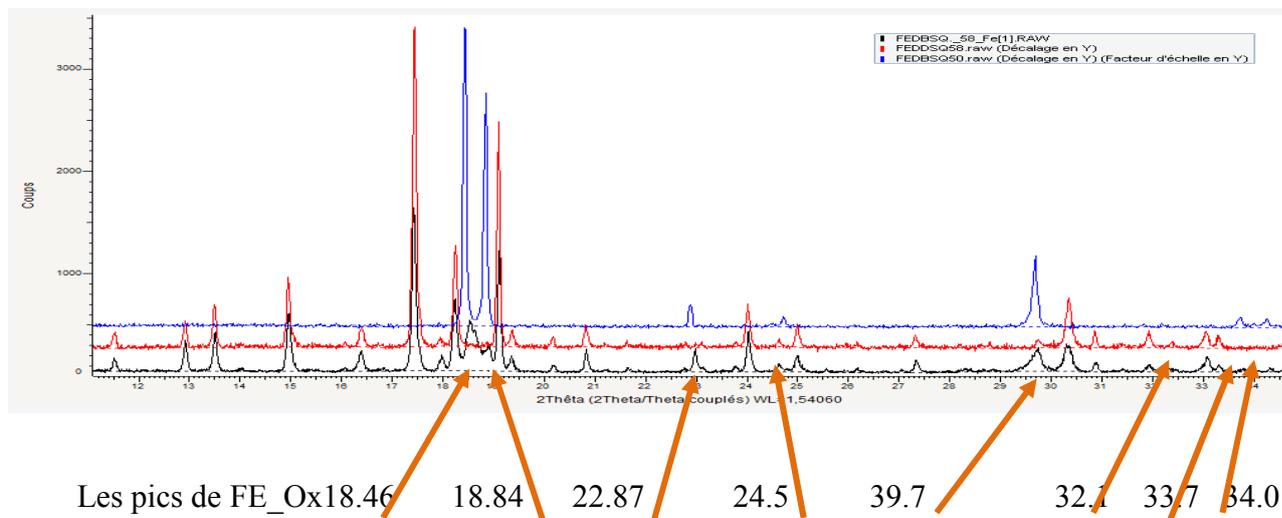


Figure VII-40 : Diffractogramme des rayons X, en rouge le produit $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ juste après filtration, en noir le produit après une semaine et bleu le diffractogramme de l'oxalate de fer.

VII-7-9-2 Décomposition thermique

La réactivité thermique des oxalates ferriques est un sujet d'importance en science des matériaux. Leurs réactions de décomposition thermique sont des voies pour obtenir des oxydes de structures diverses.

La courbe thermogravimétrique (Figure VII-41) obtenu au cours de la décomposition de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée au laboratoire de CMEBA de l'Université de Rennes1, effectuées dans une atmosphère d'azote (5% dans l'azote), entre la température ambiante et 900 °C. Ce complexe se décompose en neuf étapes. Les produits solides issus de chaque étape de décomposition thermique ont été identifiés par l'analyse de la courbe.

La première étape a été attribuée à la déshydratation du complexe entre la température ambiante et 220 °C, où la perte de masse est égale à 4.6 % et correspond au départ de deux molécules d'eau de cristallisation par unité de formule, (perte de masse théorique 4.6023 %). A cette étape la formule chimique du produit résultant sera : $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2$.

La deuxième perte de masse atteint 14.45 % à 230 °C. Cette décomposition est relative à la matière anhydre et correspond au départ d'une molécule de la dabco. Cette étape est suivi par une inflexion étroite sur la courbe TG où la perte de poids d'environ 14,5est en accord avec le départ de la deuxième molécule de la dabco.

A cette étape le produit de la décomposition porte la formule chimique $[2(\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3)]$. Ce composé va subir une série de deux inflexions rapides, caractérisées par absence de paliers stable entre 375 °C et 425°C, donc une continuité de la décomposition. Ces deux étapes semblent être relatives à la fusion du composé, accompagné de la sublimation du chlore et la perte d'un anion oxalate.

La sixième étape avec une perte de masse de 8 %, reflète le départ de CO_3 est suivi par une perte de 16 %. La dernière transformation observée sur la courbe TG correspond à la décomposition de $[2(\text{Fe}(\text{CO}_3)]$ à 675 °C (perte de masse observée, 12.86 % ; perte de masse calculée, 11.24 %).

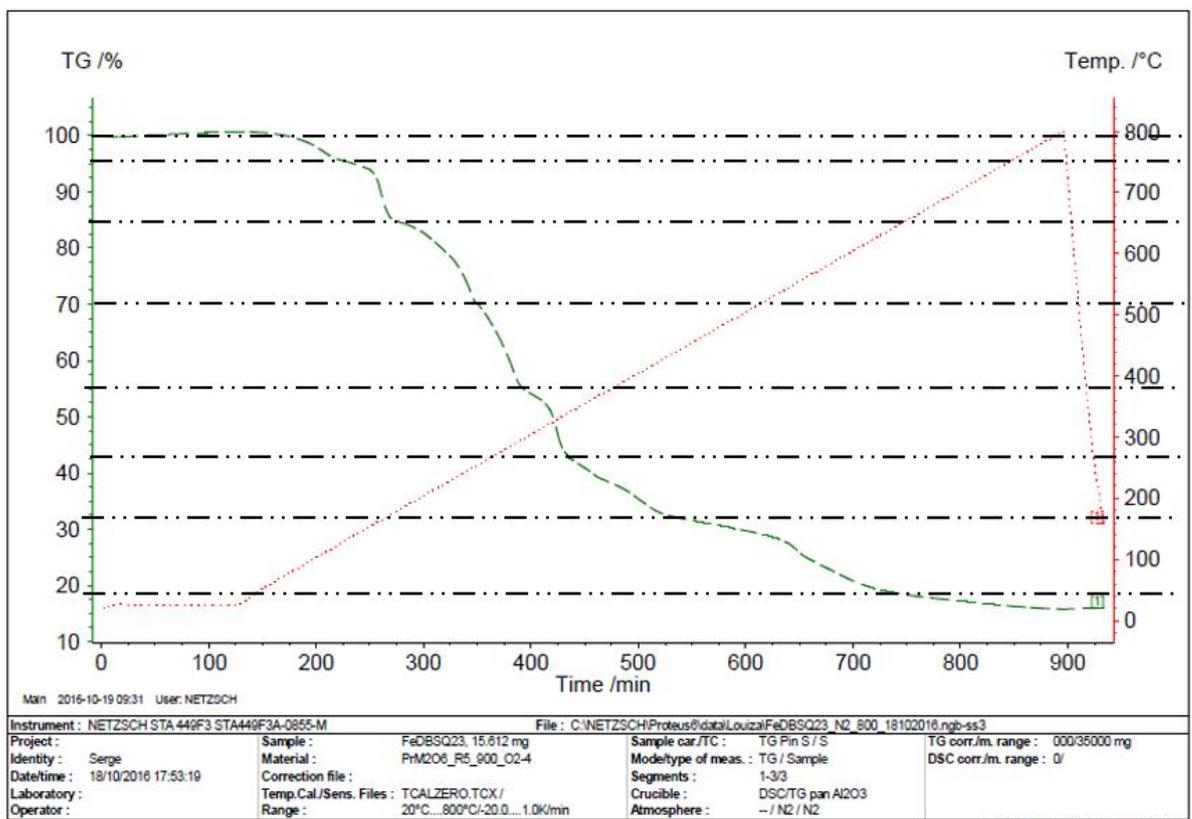
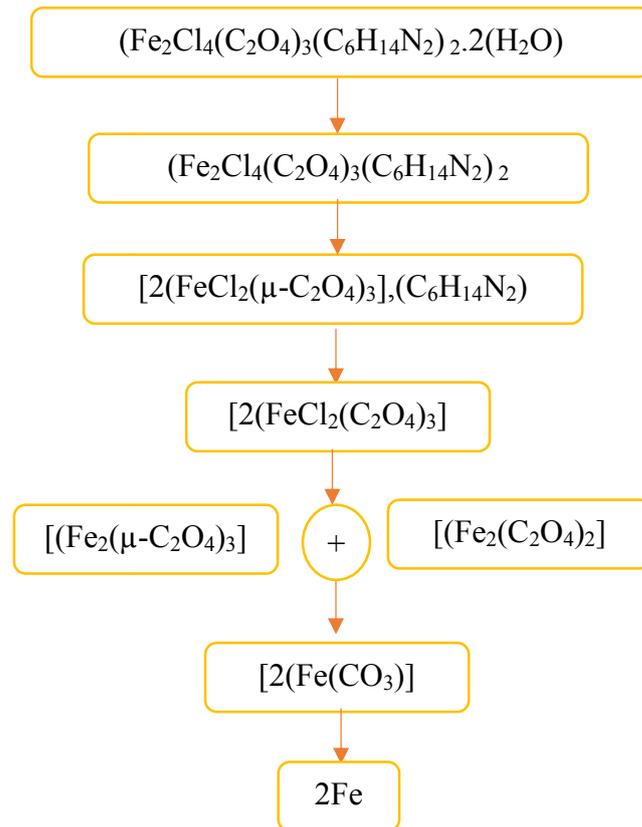


Figure VII-41 : Analyse TG sous air dynamique
 (vitesse de chauffage 5 °C. min⁻¹, masse de l'échantillon m = 38.215 mg).



A partir de 635 °C environ, le mélange final perd son poids lentement par un plateau stable au-dessus de 900°C. Cette perte de poids correspond à la formation du fer pur sous sa forme bainite ou encore nommé ferrite. Cette phase a été identifiée par diffraction des rayons X par la poudre. (Figure VII-43).

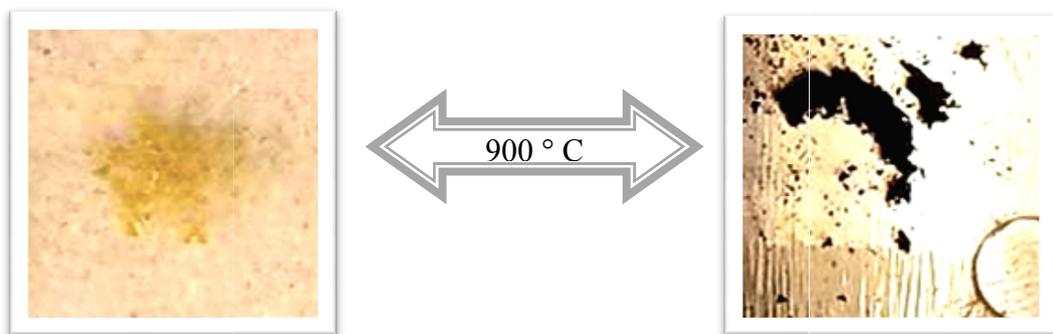


Figure VII-42 : Image graphique de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ferrite (Fe)

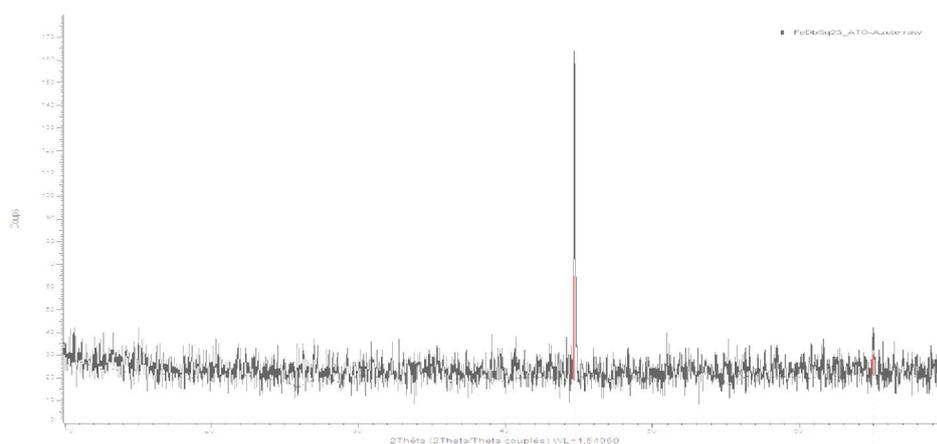


Figure VII-43 : résidu finale issus de la décomposition thermique de $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Le diagramme correspond deux pics le premier vers 2 théta 40.560 et le deuxième à 2 théta égale à 65.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats issus de la synthèse d'un nouveau complexe. La structure cristalline et le comportement thermique de ce complexe ont été décrits. En effet, la méthode de synthèse hydrothermale a permis l'obtention du composé de formule chimique $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont la structure consiste en un empilement de couches ondulées d'entité de polyèdres de Fe(III) liées les unes aux autres par les deux groupements oxalates OX1,OX2, via une coordinance (« μ -2 bis-bidentate et μ -4 tetradentate respectivement. Dans ce composé les liaisons H assurent la tridimensionnalité de la structure, ainsi que et les molécules d'eau libres.

La stabilité thermique du composé a été étudiée par les techniques TG et les résultats suggèrent que la nanopoudre de Fe ayant le nom ferrite, obtenue comme produit final par le procédé de décomposition.

Référence bibliographique

- [1] S. I. Troyanov, M. Freist, E. Kemnitz, "Halogeno Metallates of Transition Elements with Cations of Nitrogen-containing Heterocyclic Bases. VIII, Syntheses and Crystal Structures of Novel Bromoferrates(III), Chloro-, and Aquachloroferrates(III) with Tetrahedral and Octahedral Iron Coordination, among them two Neutral Complexes of Iron(II) and (III)" ., *Z. Anorg. Allg. Chem*, **625**, 808. **1999**.
- [2] B. D. James, M. Bakalova, J. Liesegang, W. M. Reiff, B. W. Skelton, A. H. White, "Isolation and Detailed Characterization of the trans-[(H₂O)₂FeCl₄]⁻ Anion: Stabilization of Novel Iron(III) Species by Large Organic Cations", *Z. Anorg. Allg. Chem* **200**, 4617
- [3] M. Feist, S. Troyanov, and E. Kemnitz, "A Binuclear Chloroferrate Anion with Octahedral Metal Coordination: Octachloro(μ-oxalato)diferrate(III), [(FeCl₄)₂(μ-C₂O₄)]⁴⁻", *Inorg. Chem.*, **35**, 3067. **1996**.
- [4] B. N. Figgis, C. L. Raston, R. P. Sharma, A. H. White. "" , *Aust. J. Chem.* 1978, 31, 2717
- [5] Segej I Troyanov, Michael Freist, Erhard Kemnitz, "" *Z. Anorg Allg Chem* 1999, 625, 808
- [6] B. D. James, J. Mrozinski, J. Klak , B. W. Skelton and A. H. White, "Diethylenetriammonium Aquapentachloroferrate(III) Chloride: Structure and Magnetic Properties", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**, 974. **2007**.
- [7] B. D. James, B. W. Skelton, A. H. White, "The mer-Triaquatrachloroiron(III) Molecule in Triethylenediammonium Piperazinium Chloride Matrices", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**, 262. **2008**.
- [8] Donatella Armenatano, Teresa F. Mastropieto giovanni De Munno, Patrizia Rossi, Francesc Lloret, Miguel Julve, "" *Inorg Chem*, Vol 47, N° 9, **2008**, page 3772.
- [9] Ying Cai, "" *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2009**, 65, m877
- [10] Hong_Bin Xu, Zhe-Ming Wang, Tao Liu, Song Gao, *Inorg Chem*, Vol 46, N° 8, **2007**, 3089.
- [11] Heyong, He; Alberti, K.; Barr, T. L.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97,13703.
- [12] R. Deyrieux et A. Peneloux *bull, soc, chem,Fr* , **1967**
- [13] C. Nather, J. Greve and I. Jeû., "Poly[di aqua(14-squarato-O,O',O'',O''')iron(II)]" ., *Acta Cryst.*, **E58**, m507±m509. **2002**.
- [14] C. R. LEE, C. C. WANE AND Y. WANG., ""Structural Relationship of Various Squarates" ., *Acta. Cryst.* **B52**, 966-975. **1996**.
- [15] A. Weiss, E. Riegler, I. A. It, H. Böhme, and C. Robl "Transition Metal Squarates I. Chain Structures M(C₄O₄)₄H₂O", *Z. Naturforsch.* **41b**, 18-24 **1986**.
- [16] G.M. Frankenbach, M.A. Beno, A.M. Kini, J.M. Williams, U. Welp, J.E. Thompson, M.-H. Whangbo., "Structural, electronic and magnetic properties of the metal squarate tetrahydrate

polymers $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ "., Volume 192, Issue 2, 15 February 1992, Pages 195–200

- [17] H.-A. Hosein, H. Jaggernauth, B. D. Alleyne, L. A. Hall, Andrew J. P. White, and D. J. Williams., "First Row Transition Metal Complexes of the 1-Methoxycyclobutenedionate, (-1) iron"., *Inorg. Chem.*, 1999, 38 (16), pp 3716–3720
- [18] C. R. Lee, C. C. Wang, Y. Wang., *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci.* 52, 966. **1996**.
- [19] Sheldrick G.M., *Acta Cryst.* C71 (2015) 3-8
- [20] SHELXL-2014)
- [21] Brandenburg, K. (2006). DIAMOND.Version 2.1C.Cry stal Impact GbR, Bonn,Germany .
- [23] CCDC (2002). Mercury . Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road,Cambridge,England.
- [24] D. Brown, *ActaCryst.*, 1976, A32, 24
- [25] R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, 1986, B42, 613
- [26] D.Pencloux. Nalt, Bur, Stand. (U.S.) Monorg 25. V10, p24 (1972)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Le but de ce travail était de préparer par voie de chimie douce des complexes poreux hybrides à base des métaux de trivalent, l'acide squarique et des amines qui diffèrent dans les longueurs des chaîne carboné pour résoudre leurs structure, étudier leurs propriétés et réactivité quand cela s'avérait possible. L'étude des complexes obtenue a été entreprise grâce à la caractérisation par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, observation MEB. Ces analyses on permit de suivre l'évolution physicochimique des propriétés de certain des composés obtenus.

Au cours des quatre premières années de la thèse, la stratégie suivie concernait la synthèse à température ambiante (évaporation lente des précurseurs) et par voie hydrothermal a des températures inférieure à 90°C. Avec ces conditions, nous n'avons pas pu optimiser de réactions favorisant l'encrage de l'amine dans la charpente des squarate des métaux résultant (atténuation du but visé), Catena-poly[sesqui(ethylenediammonium)[[tetraaquabis(squarato-κO)yttrium (III)]- μ-squarato-κ²O:O']}] publié (L. Zenkhri et ses collaborateurs). Ces condition n'étaient parfaitement pas suffisantes pour arriver a complété des familles de ce composé que ce soit du côté métal ou amine. Dailleur la reproduction de ce dernier n'a pas été possible, inconvénient pour pouvoir étudier sa réactivité. Par contre la continuité dans les mêmes conditions de synthèse aboutie à quatre nouveaux composés, deux originaux $\{(Y_4(H_3O^+)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O), In_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O)\}$ et deux isotype avec l'yttrium {l'isotype de $[Ga(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4]_n$ et l'isotype $Eu(H_2O)_6(C_4O_4) (HC_4O_4) \cdot H_2O$ } et un autre avec le gallium l'isotype $Fe(OH)(C_4O_4)(2H_2O) \cdot 2 H_2O$ (L. Zenkhri et ses collaborateurs).

Malgré la variation des paramètres de réaction à plusieurs essais. L'anion squarate se combine avec le cation métallique pour forme des squarate de métaux ($(Y_2(C_4O_4)_2 \cdot 8H_2O)$, $Fe(C_4O_4) \cdot 2H_2O$) ou se combine avec l'amine pour former des squarate d'amines ($((C_2H_{10}N_2)2(HC_4O_4) \cdot H_2O$ (L. Zenkhri et ses collaborateurs), $(C_4H_{12}N_2)(C_4O_4) \cdot 2H_2O$, $(C_6H_{14}N_2)2(HC_4O_4) \cdot H_2O$) et aussi un nouveau nitrate de DABCO de formule $(C_6H_{14}N_2)(NO_3) \cdot 3H_2O$ (L. Zenkhri et ses collaborateurs).

La réalisation de synthèses avec des condition hydrothermales en modifiant le solvant à des concentration bien élevé a permis d'isoler un nouveau oxalate de fer et de la dabco qui a été caractérisé par diffraction des rayons X par le monocristal $\{[2(FeCl_2(\mu-C_2O_4)_3]^{2-} 2(C_6H_{14}N_2)^{2+} \cdot 2(H_2O)]_n$. d'autres composé contenant l'ion oxalate ont été obtenus avec les nouvelles condition, mais leurs caractérisations n'ont pas été poursuivies.

Des tests pour les mêmes conditions avec d'autres éléments métalliques trivalents et d'autres amines n'ont pas donné les résultats prévus, en plus l'apparition de l'anion oxalate

comme ligand laisse orienter une partie de notre recherche à l'étude des paramètres favorisant l'oxydation de l'acide squarique.

Le thermogramme de la phase oxalate du fer obtenue les étapes de la décomposition de ce complexe et illustre la relation entre la nature du métal utilisé et les distance métal-oxygène.

L'ensemble des diffractogrammes des phases pure ont été parfaitement indexées et la caractérisation des restes n'ont pu être menées faute de temps. Pour le fer et la DABCO, la modification des conditions expérimentales a permet d'obtenir des oxalates de fer et de la DABCO hydrate variées. Par contre les mêmes conditions pour le fer avec la pipérazine ou ethylenediamine n'ont pas donné de résultats.

L'étude des méthodes de préparation de nouveaux matériaux poreux hybrides rencontrés dans nos travaux de thèse, spécifier par l'oxydation de l'acide squarique pour produire l'anion oxalate ouvre de nombreuses perspectives pour utiliser ces méthodes pour les autres métaux de transition.

Annexe

Tableau 1: Résultat de l'indexation du diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre du complexe Y(H₂O)₆(C₄O₄)(HC₄O₄).H₂O

MONOCLINIC SYSTEM									
STANDARD DEVIATIONS: .0024 .0018 .0008 .019									
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0029 deg. 2-theta									
REDUCED CELL : A= 6.3232 B=14.8151 C=15.1982 BETA= 92.280 VOLUME=1422.63									
H	K	L	D _{OBS}	D _{CAL}	D _{OBS} - D _{CAL}	2TH _{OBS}	2TH _{cal}	Dif.2TH	
1	1	0	10.60802	10.60099	0.00703	8.328	8.334	-0.006	
2	0	0	7.58917	7.59123	-0.00206	11.651	11.648	0.003	
0	2	0	7.40373	7.40578	-0.00204	11.944	11.941	0.003	
1	1	-1	5.49403	5.49445	-0.00042	16.120	16.118	0.001	
1	1	1	5.36174	5.36182	-0.00008	16.520	16.520	0.000	
2	2	0	5.30216	5.30141	0.00076	16.707	16.709	-0.002	
0	2	1	4.80030	4.80637	-0.00607	18.468	18.445	0.024	
3	1	0		4.78943	0.01087		18.511	-0.042	
1	3	0	4.69461	4.69559	-0.00098	18.888	18.884	0.004	
2	1	-1		4.69811	-0.00350		18.874	0.014	
2	2	-1	4.11793	4.11778	0.00015	21.563	21.563	-0.001	
2	2	1	4.00665	4.00662	0.00003	22.169	22.169	0.000	
0	3	1	3.88799	3.89040	-0.00241	22.854	22.840	0.014	
3	1	-1		3.88779	0.00019		22.856	-0.001	
1	3	-1	3.79127	3.79108	0.00019	23.446	23.447	-0.001	
4	0	0		3.79609	-0.00482		23.415	0.030	
1	3	1	3.74696	3.74668	0.00028	23.727	23.729	-0.002	
3	1	1		3.74933	-0.00238		23.712	0.015	
0	4	0	3.70234	3.70334	-0.00100	24.017	24.011	0.007	
3	2	-1	3.53467	3.53931	-0.00464	25.175	25.141	0.034	
3	3	0		3.53448	0.00019		25.176	-0.001	
4	2	0	3.37792	3.37828	-0.00036	26.363	26.361	0.003	
2	4	0	3.32935	3.32851	0.00083	26.755	26.762	-0.007	
0	4	1	3.19438	3.19492	-0.00054	27.908	27.903	0.005	
4	0	1		3.19821	-0.00383		27.874	0.034	
0	0	2	3.15883	3.15880	0.00004	28.228	28.229	0.000	
1	0	-2	3.12166	3.11743	0.00424	28.572	28.611	-0.040	
3	3	-1		3.12177	-0.00011		28.571	0.001	
4	1	1		3.12619	-0.00453		28.529	0.042	

* Number Of Lines

.- Lines Input = 20

.- Lines Indexed = 20

* Mean Absolute Discrepancies

<Q> =0.1799e-04

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 51.9

2.- F(20) = 100.6(0.0036, 55)

Tableau I-2- : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomiques isotropes

	x	Y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
Y001	0.2500	0.2500	0.53293(8)	0.0137(6)
O002	0.5415(7)	0.6654(7)	0.5555(4)	0.0224(13)
O003	0.3797(7)	0.4724(7)	0.5824(4)	0.0257(14)
O004	0.2500	0.2500	0.6800(7)	0.028(3)
C005	0.4766(10)	0.5401(11)	0.5401(5)	0.0207(18)
O006	0.466(2)	0.7475(15)	0.7226(6)	0.102(5)

Tableau I-3 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Y001	0.0120(6)	0.0120(6)	0.0172(8)	0.000	0.000	0.000
O002	0.016(3)	0.017(3)	0.034(3)	-0.005(3)	0.005(3)	-0.004(2)
O003	0.030(3)	0.023(3)	0.024(3)	-0.009(3)	0.004(3)	-0.008(3)
O004	0.028(4)	0.028(4)	0.026(6)	0.000	0.000	0.000
C005	0.012(4)	0.023(4)	0.027(4)	0.000(3)	0.000(3)	0.001(3)
O006	0.161(14)	0.089(9)	0.055(6)	0.001(6)	0.039(7)	0.022(9)

Tableau I-4 : angles de liaison (°) dans la structure de $Y_4(H_3O)_4(C_2O_4)_8 \cdot 16(H_2O)$.

Atomes	Angles		
		O002 C005 C005	116.6(10)
O003 Y001 O003	83.19(10)	O004 Y001 O002	126.86(14)
O003 Y001 O003	83.19(10)	O003 Y001 O002	75.4(2)
O003 Y001 O003	139.7(3)	O003 Y001 O002	67.17(19)
O003 Y001 O003	139.7(3)	O003 Y001 O002	143.3(2)
O003 Y001 O003	83.19(10)	O003 Y001 O002	131.7(2)
O003 Y001 O003	83.19(10)	O004 Y001 O002	126.86(14)
O003 Y001 O004	69.85(15)	O002 Y001 O002	68.91(15)
O003 Y001 O004	69.85(15)	O003 Y001 O002	143.3(2)
O003 Y001 O004	69.85(15)	O003 Y001 O002	75.4(2)
O003 Y001 O004	69.85(15)	O003 Y001 O002	131.7(2)
O003 Y001 O002	67.17(19)	O003 Y001 O002	75.4(2)
O003 Y001 O002	131.7(2)	O003 Y001 O002	67.17(19)
O003 Y001 O002	75.4(2)	O003 Y001 O002	67.17(19)
O003 Y001 O002	143.3(2)	O004 Y001 O002	126.86(14)
O003 C005 C005	116.5(10)	O004 Y001 O002	126.86(14)

ANNEXE I
 O002 Y001 O002 106.3(3)

O002 Y001 O002 68.91(15)
 O003 Y001 O002 131.7(2)
 O003 Y001 O002 143.3(2)
 O003 Y001 O002 67.17(19)
 O003 Y001 O002 75.4(2)

Y₄(H₃O)₄(C₂O₄)₈.16(H₂O)
 O002 Y001 O002 68.91(15)

O002 Y001 O002 106.3(3)
 O002 Y001 O002 68.91(15)
 C005 O002 Y001 118.2(5)
 C005 O003 Y001 120.6(5)
 O003 C005 O002 126.9(8)

Tableau 1 : Données d'indexation de diagramme RX pour $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

TRICLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS AND THEIR STANDARD DEVIATIONS:

A=12.5351 B= 8.0874 C= 6.6048 ALP= 98.817 BET= 98.731 GAM=124.207 VOL= 523.49

.0062 .0049 .0033 .053 .038 .041

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0410 deg. 2-theta

REDUCED CELL :

A= 6.6048 B= 8.0874 C=10.4188 ALP= 84.269 BET= 72.445 GAM= 81.183 VOL= 523.49

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	9.85880	9.87220	-0.01339	8.963	8.950	0.012
0	1	0	6.38710	6.37826	0.00885	13.854	13.873	-0.019
1	0	-1	6.13210	6.13577	-0.00368	14.433	14.424	0.009
2	-1	0	6.03033	6.03395	-0.00363	14.678	14.669	0.009
1	-1	1	5.24617	5.24716	-0.00098	16.887	16.883	0.003
2	0	0	4.94572	4.94750	-0.00178	17.921	17.914	0.006
1	0	1	4.69132	4.69239	-0.00107	18.901	18.897	0.004
1	-1	-1	4.62991	4.62410	0.00581	19.154	19.178	-0.024
2	0	-1	4.58289	4.57828	0.00461	19.353	19.372	-0.020
2	-1	-1	4.51737	4.51878	-0.00141	19.636	19.630	0.006
1	1	-1	4.24833	4.25081	-0.00249	20.893	20.881	0.012
2	-2	0	3.98331	3.98218	0.00113	22.300	22.307	-0.006
3	-1	-1	3.74121	3.73851	0.00270	23.764	23.781	-0.017
1	-2	1	3.62055	3.62278	-0.00223	24.568	24.553	0.015
3	-2	0	3.62437	3.62278	-0.00382	24.542	24.553	0.026
2	0	1	3.42023	3.42210	-0.00187	26.031	26.017	0.014
3	0	-1	3.34768	3.34808	-0.00040	26.606	26.603	0.003
0	2	-1	3.25742	3.25404	0.00338	27.357	27.386	-0.029
1	0	-2	3.25760	3.25404	-0.00018	27.356	27.386	0.002
0	1	-2	3.19397	3.19301	0.00096	27.912	27.920	-0.009
0	2	0	3.19393	3.19301	0.00005	27.912	27.920	0.000
3	-1	1	3.18383	3.18169	0.00214	28.002	28.021	-0.019
0	0	2	3.11576	3.11759	-0.00183	28.627	28.610	0.017
2	1	0	3.11310	3.11759	0.00266	28.652	28.610	-0.025
3	-2	-1	3.11840	3.11759	-0.00264	28.602	28.610	0.025

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 39

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.5736E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.1104E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 23.0

2.- F(20) = 46.5(0.0110, 39)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 30 LINES :

=====

DIRECT PARAMETERS AND THEIR STANDARD DEVIATIONS :

A=12.5399 B= 8.0924 C= 6.6068 ALP= 98.793 BET= 98.745 GAM=124.215 VOL= 524.14

.0041 .0028 .0031 .042 .029 .028

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0478 deg. 2-theta

REDUCED CELL :

A= 6.6068 B= 8.0924 C=10.4217 ALP= 84.266 BET= 72.443 GAM= 81.207 VOL= 524.14

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	9.85880	9.86724	-0.00843	8.963	8.955	0.008
0	1	0	6.38710	6.37902	0.00809	13.854	13.871	-0.018
1	0	-1	6.13210	6.13508	-0.00299	14.433	14.426	0.007
2	-1	0	6.03033	6.03376	-0.00343	14.678	14.669	0.008
1	-1	1	5.24617	5.24617	0.00000	16.887	16.887	0.000
2	0	0	4.94572	4.94692	-0.00119	17.921	17.916	0.004
1	0	1	4.69132	4.69212	-0.00080	18.901	18.898	0.003
1	-1	-1	4.62991	4.62559	0.00432	19.154	19.172	-0.018
2	0	-1	4.58289	4.57816	0.00473	19.353	19.373	-0.020
2	-1	-1	4.51737	4.52005	-0.00268	19.636	19.624	0.012
1	1	-1	4.24833	4.25077	-0.00245	20.893	20.881	0.012

ANNEXE II

 $\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

2	-2	0	3.98331	3.98368	-0.00038	22.300	22.298	0.002
3	-1	-1	3.74121	3.73928	0.00193	23.764	23.776	-0.012
1	-2	1	3.62055	3.62330	-0.00275	24.568	24.549	0.019
3	-2	0	3.62539	-0.00485		24.535	0.033	
2	0	1	3.42023	3.42217	-0.00193	26.031	26.016	0.015
3	0	-1	3.34768	3.34823	-0.00055	26.606	26.601	0.004
0	2	-1	3.25742	3.25465	0.00277	27.357	27.381	-0.024
1	0	-2	3.25798	-0.00056		27.352	0.005	
0	1	-2	3.19397	3.19299	0.00098	27.912	27.920	-0.009
0	2	0	3.19511	-0.00114		27.901	0.010	
3	-1	1	3.18383	3.18156	0.00228	28.002	28.023	-0.020
0	0	2	3.11576	3.11794	-0.00219	28.627	28.606	0.021
2	1	0	3.11355	0.00220		28.648	-0.021	
3	-2	-1	3.11989	-0.00413		28.588	0.039	
4	-1	0	2.98886	2.99051	-0.00165	29.870	29.853	0.017
2	-1	-2	2.86738	2.86585	0.00154	31.167	31.184	-0.017
1	-1	-2	2.78235	2.78461	-0.00226	32.145	32.118	0.027
1	2	-1	2.74235	2.74220	0.00015	32.627	32.629	-0.002
2	-1	2	2.68233	2.68580	-0.00347	33.378	33.333	0.044
2	1	-2	2.68267	-0.00034		33.373	0.004	
3	0	1	2.62111	2.61995	0.00116	34.181	34.197	-0.016
2	-3	0	2.60436	2.60454	-0.00019	34.408	34.405	0.003
4	0	-1	2.57336	2.57326	0.00010	34.835	34.837	-0.001
4	0	0	2.47707	2.47686	0.00021	36.236	36.239	-0.003
5	-2	0	2.47485	0.00222		36.269	-0.034	
5	0	-1	2.07087	2.07097	-0.00011	43.674	43.672	0.002

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 30

.- LINES INDEXED = 30

.- LINES CALCULATED = 122

* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0012

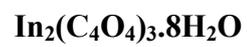
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.6377E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.1034E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

ANNEXE II

- 1.- $M(20) = 22.3$
- 2.- $F(20) = 47.0(0.0109, 39)$
- 3.- $F(30) = 23.8(0.0103, 122)$

Tableau 2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomiques isotropes (\AA^2)

Atome	x	y	z	U_{iso}
In01	0.0000	0.5000	0.5000	0.0220(2)
In02	0.5000	0.0000	0.0000	0.0245(2)
O003	0.1720(6)	-0.5654(4)	0.0842(3)	0.0283(8)
O004	0.3603(6)	-0.2225(5)	0.0296(3)	0.0297(9)
O3	0.1364(6)	0.5942(5)	0.2982(4)	0.0311(9)
O006	0.0233(7)	0.7275(5)	0.5830(4)	0.0360(10)
O2	0.1776(7)	0.1151(5)	0.0821(4)	0.0361(9)
O008	0.0072(7)	1.0776(5)	0.7038(4)	0.0369(10)
O009	0.4555(7)	-0.2416(5)	-0.2961(4)	0.0369(10)
O4	0.4699(7)	0.0505(5)	-0.2027(4)	0.0394(10)
O00B	0.3189(6)	-0.6212(5)	-0.2385(4)	0.0329(9)
O1	-0.3130(7)	0.6016(6)	0.4887(4)	0.0436(12)
C00D	0.0101(10)	0.8751(7)	0.5350(5)	0.0308(12)
C00E	0.2569(8)	-0.4817(6)	-0.0238(5)	0.0236(11)
C00F	0.3367(8)	-0.3232(7)	-0.0486(5)	0.0250(11)
C00G	0.0056(10)	1.0341(7)	0.5917(5)	0.0324(13)
C00H	0.3854(8)	-0.3364(7)	-0.1934(5)	0.0266(11)
C00I	0.3192(8)	-0.5056(7)	-0.1682(5)	0.0250(11)

Tableau 3 : Paramètres de déplacement atomiques (\AA^2)

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In01	0.0305(3)	0.0192(3)	0.0119(3)	-0.0034(2)	0.0020(2)	-0.0044(2)
In02	0.0330(4)	0.0204(4)	0.0165(3)	-0.0033(2)	0.0007(2)	-0.065(2)
O003	0.038(2)	0.022(2)	0.0177(17)	-0.0038(15)	0.0051(15)	-0.0063(16)
O004	0.041(2)	0.024(2)	0.0209(18)	-0.0060(15)	0.0011(16)	-0.0127(16)
O3	0.037(2)	0.035(2)	0.0160(17)	0.0001(15)	0.0051(15)	-0.0146(17)
O006	0.062(3)	0.019(2)	0.026(2)	-0.0028(16)	-0.009(2)	-0.0085(19)
O2	0.039(2)	0.029(2)	0.031(2)	-0.0076(18)	0.0019(18)	0.0002(17)
O008	0.058(3)	0.029(2)	0.023(2)	-0.0083(17)	-0.0067(19)	-0.007(2)
O009	0.054(3)	0.029(2)	0.0197(18)	-0.0016(16)	0.0027(18)	-0.0088(19)
O4	0.051(3)	0.041(3)	0.026(2)	-0.0026(18)	-0.0078(19)	-0.009(2)
O00B	0.051(3)	0.025(2)	0.0230(19)	-0.0082(16)	-0.0089(18)	-0.0056(18)
O1	0.037(2)	0.068(3)	0.0174(19)	-0.009(2)	-0.0002(17)	0.008(2)
C00D	0.036(3)	0.027(3)	0.023(3)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.008(2)
C00E	0.030(3)	0.020(3)	0.015(2)	-0.0041(19)	-0.001(2)	0.002(2)
C00F	0.023(3)	0.026(3)	0.020(2)	-0.003(2)	0.003(2)	0.000(2)
C00G	0.050(4)	0.020(3)	0.023(3)	-0.002(2)	-0.003(2)	-0.009(2)
C00H	0.025(3)	0.031(3)	0.017(2)	-0.007(2)	0.007(2)	-0.005(2)
C00I	0.024(3)	0.033(3)	0.015(2)	-0.004(2)	-0.001(2)	-0.002(2)

Tableau 4 : Angles des liaisons (°) des groupements squarate dans la structure

$\text{In}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			
C00F O004 In02	133.7(3)	C00E C00F C00H	90.7(4)
C00D O006 In01	129.1(4)	O008 C00G C00D	135.5(5)
O006 C00D C00G	131.2(5)	O008 C00G C00D	134.9(5)
O006 C00D C00G	138.4(5)	C00D C00G C00D	89.6(4)
C00G C00D C00G	90.4(4)	O009 C00H C00I	135.6(5)
O003 C00E C00F	132.3(5)	O009 C00H C00F	135.1(5)
O003 C00E C00I	136.8(5)	C00I C00H C00F	89.2(4)
C00F C00E C00I	90.8(4)	O00B C00I C00H	135.6(5)
O004 C00F C00E	131.6(5)	O00B C00I C00E	135.6(5)
O004 C00F C00H	137.6(5)	C00H C00I C00E	88.9(4)

Tableau 1:Données d'indexation de diagramme RX pour [DabcoH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂
 ORTHORHOMBIC SYSTEM
 DIRECT PARAMETERS : A= 17.16004 B= 12.73997 C= 7.03925 VOLUME= 1538.91
 STANDARD DEVIATIONS : .00069 .00041 .00021
 REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0047 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
2	0	0	8.58604	8.58394	0.00209	10.294	10.297	-0.003
1	0	1	6.51470	6.51485	-0.00015	13.581	13.581	0.000
0	1	1	6.16386	6.16332	0.00054	14.358	14.359	-0.001
1	2	0	5.97315	5.97370	-0.00055	14.819	14.818	0.001
1	1	1	5.80043	5.80063	-0.00020	15.263	15.262	0.001
2	2	0	5.11557	5.11592	-0.00034	17.321	17.320	0.001
2	1	1	5.00598	5.00594	0.00004	17.703	17.703	0.000
0	2	1	4.72412	4.72437	-0.00025	18.769	18.768	0.001
3	0	1	4.43975	4.44023	-0.00048	19.983	19.981	0.002
4	0	0	4.29098	4.29098	0.00000	20.683	20.683	0.000
3	2	0	4.25716	4.25691	0.00025	20.849	20.851	-0.001
3	1	1	4.19284	4.19292	-0.00008	21.173	21.172	0.000
2	2	1	4.13853	4.13858	-0.00005	21.454	21.454	0.000
0	3	1	3.63668	3.63689	-0.00021	24.457	24.456	0.001
3	2	1		3.64273	-0.00605	24.416	0.041	
1	3	1	3.55870	3.55788	0.00082	25.002	25.008	-0.006
4	2	0		3.55895	-0.00025	25.000	0.002	
0	0	2	3.52052	3.52027	0.00024	25.277	25.279	-0.002
4	1	1		3.52130	-0.00078	25.272	0.006	
0	1	2	3.39310	3.39314	-0.00005	26.243	26.243	0.000
2	3	1	3.34856	3.34854	0.00003	26.599	26.599	0.000
1	1	2	3.32887	3.32870	0.00017	26.759	26.760	-0.001
0	4	0	3.18561	3.18552	0.00010	27.986	27.987	-0.001

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 43

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.5059E-05

<DELTA(2-THETA)> =0.1013E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 226.5

2.- F(20) = 459.0(0.0010, 43)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 36 LINES :

=====

DIRECT PARAMETERS : A= 17.15977 B= 12.73803 C= 7.03865 VOLUME= 1538.52

STANDARD DEVIATIONS : .00156 .00073 .00040

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0062 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
2	0	0	8.58604	8.58504	0.00100	10.294	10.296	-0.001
1	0	1	6.51470	6.51506	-0.00036	13.581	13.580	0.001
0	1	1	6.16386	6.16332	0.00053	14.358	14.359	-0.001
1	2	0	5.97315	5.97348	-0.00033	14.819	14.818	0.001
1	1	1	5.80043	5.80066	-0.00023	15.263	15.262	0.001

ANNEXE III



2	2	0	5.11557	5.11582	-0.00025	17.321	17.320	0.001
2	1	1	5.00598	5.00599	-0.00001	17.703	17.703	0.000
0	2	1	4.72412	4.72416	-0.00004	18.769	18.769	0.000
3	0	1	4.43975	4.44036	-0.00061	19.983	19.980	0.003
4	0	0	4.29098	4.29122	-0.00023	20.683	20.682	0.001
3	2	0	4.25716	4.25689	0.00028	20.849	20.851	-0.001
3	1	1	4.19284	4.19298	-0.00014	21.173	21.172	0.001
2	2	1	4.13853	4.13846	0.00007	21.454	21.454	0.000
0	3	1	3.63668	3.63662	0.00006	24.457	24.458	0.000
3	2	1	3.64266	-0.00598		24.417	0.041	
1	3	1	3.55870	3.55762	0.00107	25.002	25.010	-0.008
4	2	0	3.55895	-0.00025		25.000	0.002	
0	0	2	3.52052	3.52017	0.00034	25.277	25.280	-0.003
4	1	1	3.52135	-0.00083		25.271	0.006	
0	1	2	3.39310	3.39302	0.00007	26.243	26.244	-0.001
2	3	1	3.34856	3.34833	0.00023	26.599	26.601	-0.002
1	1	2	3.32887	3.32859	0.00028	26.759	26.761	-0.002
0	4	0	3.18561	3.18520	0.00042	27.986	27.990	-0.004
1	4	0	3.13143	3.13171	-0.00028	28.481	28.478	0.003
0	2	2	3.08421	3.08098	0.00323	28.926	28.957	-0.031
5	0	1	3.08544	-0.00123		28.914	0.012	
1	2	2	3.03179	3.03250	-0.00071	29.437	29.430	0.007
4	3	0	3.02202	3.01841	0.00361	29.535	29.571	-0.036
5	2	0	3.02186	0.00016		29.536	-0.002	
3	0	2	2.99882	2.99802	0.00080	29.769	29.777	-0.008
5	1	1	2.99874	0.00007		29.769	-0.001	
3	1	2	2.91937	2.91829	0.00108	30.598	30.610	-0.012
0	4	1	2.90017	2.90194	-0.00177	30.806	30.787	0.019
2	2	2	2.89973	0.00045		30.811	-0.005	
1	4	1	2.86091	2.86132	-0.00042	31.239	31.235	0.005
6	0	0	2.86052	0.00039		31.244	-0.004	
4	3	1	2.77426	2.77413	0.00013	32.241	32.243	-0.002
5	2	1	2.77681	-0.00255		32.211	0.030	
2	4	1	2.74881	2.74899	-0.00018	32.548	32.546	0.002
4	0	2	2.72125	2.72139	-0.00014	32.887	32.885	0.002
1	3	2	2.67680	2.67690	-0.00010	33.449	33.448	0.001
4	1	2	2.66129	2.66134	-0.00005	33.650	33.649	0.001
4	4	0	2.55762	2.55744	0.00018	35.057	35.059	-0.002
4	2	2	2.50232	2.50255	-0.00022	35.857	35.854	0.003
3	3	2	2.44876	2.44912	-0.00037	36.669	36.664	0.006
6	2	1	2.44674	0.00201		36.701	-0.031	

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 36

.- LINES INDEXED = 36

.- LINES CALCULATED = 85

* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0001

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.1736E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.2466E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 164.2

2.- F(20) = 368.2(0.0013, 43)

3.- F(36) = 171.8(0.0025, 85)

Tableau 1:Données d'indexation de diagramme RX pour [PipH₂][(H₂O)₃FeCl₃]Cl₂

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 7.0625 B=16.0358 C= 6.8855 BETA=112.722 VOLUME= 719.28

STANDARD DEVIATIONS: .0015 .0031 .0014 .020

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0120 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 6.8855 B=16.0358 C= 7.0625 BETA=112.722 VOLUME= 719.28

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

0	2	0	8.00984	8.00922	0.00062	11.037	11.038	-0.001
0	0	1	6.34476	6.34564	-0.00088	13.947	13.945	0.002
1	1	0	6.02900	6.03045	-0.00145	14.681	14.677	0.004
0	1	1	5.90329	5.90013	0.00316	14.995	15.004	-0.008
1	0	-1	5.79801	5.79962	-0.00161	15.269	15.265	0.004
1	1	-1	5.44974	5.45365	-0.00391	16.251	16.240	0.012
1	2	0	5.05353	5.05251	0.00102	17.535	17.539	-0.004
0	2	1	4.97292	4.97513	-0.00221	17.822	17.814	0.008
1	2	-1	4.69932	4.69860	0.00072	18.869	18.872	-0.003
1	3	0	4.13212	4.12996	0.00216	21.488	21.499	-0.011
0	3	1	4.09226	4.08738	0.00488	21.699	21.726	-0.026
0	4	0	4.00513	4.00681	-0.00168	22.177	22.168	0.009
1	0	1	3.85944	3.86054	-0.00110	23.026	23.019	0.007
2	0	-1	3.49653	3.49683	-0.00029	25.454	25.452	0.002
1	0	-2	3.41589	3.42064	-0.00475	26.065	26.028	0.037
1	4	0		3.41269	0.00320		26.090	-0.025
2	1	-1		3.41651	-0.00062		26.060	0.005
1	1	-2	3.34548	3.34535	0.00013	26.624	26.625	-0.001
2	0	0	3.25636	3.25578	0.00059	27.366	27.371	-0.005
0	0	2	3.17416	3.17421	-0.00005	28.089	28.089	0.000
2	3	-1	2.92499	2.92610	-0.00111	30.538	30.526	0.012
2	0	-2	2.90246	2.90098	0.00149	30.781	30.797	-0.016
1	3	-2	2.88006	2.88103	-0.00098	31.026	31.016	0.011
1	5	0		2.87627	0.00378		31.068	-0.042
0	5	1	2.86077	2.86178	-0.00101	31.241	31.230	0.011
1	4	1	2.78153	2.78053	0.00100	32.155	32.166	-0.012
2	3	0		2.78045	0.00108		32.167	-0.013
0	3	2	2.72645	2.72913	-0.00268	32.822	32.789	0.033
2	2	-2		2.72786	-0.00141		32.805	0.017
0	6	0	2.67224	2.67171	0.00053	33.508	33.514	-0.007
2	0	1	2.52485	2.52783	-0.00298	35.527	35.484	0.043
2	4	0		2.52715	-0.00229		35.493	0.033
1	0	2	2.49764	2.49860	-0.00097	35.927	35.913	0.014
2	1	1		2.49699	0.00065		35.937	-0.010
1	1	2	2.46844	2.46881	-0.00036	36.367	36.361	0.006
1	5	1		2.46667	0.00178		36.394	-0.027

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 28

.- LINES INDEXED = 28

.- LINES CALCULATED = 59

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.5887E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.8812E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA)=0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(28) = 23.6

2.- F(28) = 53.9(0.0088, 59)

