



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Kasdi Merbah –Ouargla

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Chimie

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Chimie Organique

*-THEME-*

*Evaluation des méthodes spectroscopiques en  
termes de détermination des structures  
moléculaires, application à la synthèse d'un  
matériau hybride*

Soutenue publiquement le 30/06/2019

Présenté par

SID Siham

Saidat Mostapha	Maître assistant(A)	Président
Bennouna Abdelaziz	Maître assistant (A)	Examineur
Ben Amor Loubna	Maître de conférences (A)	Co-Encadreur
Zenkhrilouiza	Maître de conférences (A)	Encadreur

Année 2018/2019

*Dédicace*

*Je dédie le présent mémoire à :*

*Ma mère, et mon père qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*Ainsi que :*

*à tous mes frères, mes sœurs et leurs enfants: Toufik,  
NourEddine , Aissa, Amer Hayet, Zoulikha*

*À toute la famille SID*

*A tous mes amie Radia Habbel , Nemer Chahrazad ,  
Maria Koraichi, Meriem Benidir, Djennati Maroua.*

*À Mostefa Drissi, qui m'a soutenu affectivement et moralement,  
que Dieu le garde pour moi.*

*A tous les étudiants de la chimie promo 2019.*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...*

*A eux, je dédie ce mémoire*

Sid Siham

# *Remerciements*

*Avant tout, je remercie Dieu* qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il apporte de contribution positive à la science.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mon profonde remercier et gratitude au* **Dr.LOUIZA ZENKHRI** de l'université d'Ouargla pour son encadrement, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour toute son aide et ses conseils, ce travail témoigne de sa confiance et de son soutien dans les moments les plus difficiles.

J'exprime également mes chaleureux remerciements aux membres de jury Mr.SAIDAT MOSTAPHA Maitre-assistant (A) à l'université d'Ouargla pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury et Mr Bennouna Abdelaziz Maitre-assistant(A) à l'université d'Ouargla d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également madame Ben Amor loubna pour ces conseil et d'avoir suivie notre travail.

Mes remerciement vont aussi à tous les enseignant et technicien des laboratoires qui nous ont aidé dans la réalisation des analyses physico-chimique et sont : BOUGHAABA Latifa pour les cartographies par binoculaire électronique, GHERIANI Rachid pour la mesure RDX par la poudre, MASROUK Houria pour la mesure des spectres IR, BOUJEMAA Souheilal'université de Tlemcen pour les mesure RDX poudre et les enregistrements des spectres IR.BENMABROUQUE Lazher pour les conversions des extensions des fichiers illisibles .SAIDAT Mostapha pour l'aide dans le dessin graphique des spectres IR

Un grand merci pour vous : Pr HADJ MAHAMMED MAHFOUD,de m'avoir suivi pendant le parcours académique et pour les conseils relatives à l'interprétation des données spectroscopique avec tout le respect et que dieu vous bénisse.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire, Mr .Ramdane, Mesdemoiselles Anissa et Hannane, ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail.

Sans oublier de remercier l'ensemble du personnel et des étudiants de la promo ChimieOrganique 2019.

**Sid Siham**

# Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1

## ***PREMIÈRE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

### ***Chapitre I : Généralités sur les matériaux hybrides***

Généralités sur les matériaux hybrides	5
I.1 Chimie douce	5
I.2 Matériaux hybrides	5
I.2.1 Définition des matériaux hybrides	5
I.2.2 Classement des matériaux hybrides	5
I.3 Préparation de matériau hybride de classe I	6
I.3.1 La première méthode	6
I.3.2 La deuxième méthode	6
I-4 Applications des matériaux hybrides	6

### ***Chapitre II : Matériaux hybrides organique/inorganique à base d'amine et de métaux transition***

II.1 Métaux transition	9
II.1.1 Fer	9
II.1.2. Cuivre	9
II.2 Propriétés chimiques des éléments de transition	9
II.3 Chimie des Oxalates	10
II.3.1 l'Acide oxalique	10
II.3.2 Les oxalates des métaux trivalents	10
II.4 Mode de coordination	11
II.5 Les Amines	11

### ***Chapitre III : Matériels et méthodes***

Introduction	14
III.1 Produit de départ	14
III.2 Outils et appareils utilise	15
III.3 Méthode de synthèses	16
III.3.1synthèse par précipitation à température ambiant	16
III.4 Technique d'analyse	17
III.4.1 Spectroscopie infrarouge (IR)	17
III 4.1.1 principe de la spectroscopie infrarouge	17
III.4.1.2 L'appareil de mesure	17
III.4.1.3 préparation d'échantillon	18
III.4.2 Diffraction des rayons X(DRX)	18

Introduction	18
III.4.2.1 Principe de la méthode	19
III.4.2.2 Diffraction des rayons X sur poudre	20
III.4.2.3 Préparation de l'échantillon de poudre	20
III.4.2.4 L'appareillage	20
III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	20
Introduction	20
III.4.3.1 L'appareil de mesure	20
III.4.3.2 principe de Microscopie électronique à balayage	21
III.4.4 microscope binoculaire	22
III.4.5 Ordinateur	22
III.5 Modélisation Moléculaire	23
III.6 Support informatique	23
III.6.1 Programmes utilisés en diffraction des rayons X	23
1 Programme Fullprof	23
2 WinPLOTR	24
3 Dicvol06	24
4 Programme Mercury	24
5 Notepad <sup>++</sup>	25
6 Programme HighScore Plus	25
7 Fichier de Données Cristallographique (CIF)	25
III.6.2 Programmes utilisés en modélisation moléculaire	26
1 Programme Hyperchem	26
III.7 La mécanique moléculaire	26
III.7.1 Méthode semi-empirique ZINDO	27
III.7.2 Méthode semi-empirique (PM3)	27
III.8 HOMO et LUMO	27

## ***Chapitre IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS***

Introduction	30
<b><i>Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).2 H<sub>2</sub>O</i></b>	31
IV.1 Synthèse de Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).2 H <sub>2</sub> O	32
IV.1.2 Identification de Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).2 H <sub>2</sub> O	33
IV.1.2.1 Observation du produit sous binoculaire	33
IV.1.2.2 Microanalyse à sonde électronique(MEB)	33
IV.1.2.2.1 Morphologie des cristaux	33
IV.1.2.3 Identification par spectroscopie IR de Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).2H <sub>2</sub> O	34
IV.1.2.3.1 Détermination des principaux groupes fonctionnels	34
IV.1.2.4 Diffraction des rayons X sur la poudre	36
IV.1.3 Détermination de la structure de Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).2H <sub>2</sub> O	37
IV.1.3.1 Indexation des données	37
IV.1.4 Description de la structure	39
IV.1.4.1 Unité asymétrique	39
IV.1.4.2 La molécule	40
IV.1.4.3 L'unité de construction secondaire inorganique(SBU)	40

IV.1.5 Etude théorique de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
IV.1.5.1 Calcul de mécanique moléculaire	43
IV.1.5.2 Calcul semi-empirique	43
IV.1.5.3 Optimisation semi-empirique de la géométrie sans l'effet du packing	44
IV.1.6 Conception la molécule	44
IV.1.7 Calculé les distances et les angles	46
IV.1.8 la géométrie	47
Conclusion	47
<b><math>[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]</math></b>	49
Introduction	50
IV.2. Synthèse de $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$	50
IV.2.1 Identification de $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$	51
IV.2.1.1 Observation du produit sous binoculaire	51
IV.2.1.2 Microanalyse à sonde électronique(MEB)	51
IV.2.1.3 Identification par spectroscopie IR $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$	52
IV.2.1.3.1 Détermination des principaux groupes fonctionnels	52
IV.2.2 Conception la molécule	53
IV.2.3 Diffraction des rayons X sur la poudre	54
IV.2.3.1 Indexation des données	54
IV.2.3.2 description de la structure de $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$	55
IV.2.3.3 Unité moléculaire	55
Conclusion	57
Conclusion générale	59
Références	
Annexe	

## *Liste des Tableaux*

<b>Tableau I.1</b>	Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques	5
<b>Tableau II.1</b>	Distances interatomiques ( $\text{\AA}^\circ$ ) dans la structure de l'acide oxalique	10
<b>Tableau II.2</b>	mode de coordination des anions oxalates dans les complexes	11
<b>Tableau III.1</b>	les réactifs utilisés dans la synthèse.	14
<b>Tableau III.2</b>	Les ligands utilisés dans les synthèses	14
<b>Tableau III.3</b>	Liste des amines utilisées dans les synthèses	15
<b>Tableau III.4</b>	les solvants utilisés dans les synthèses	15
<b>Tableau III.5</b>	Outils et appareils utilisé	15
<b>Tableau IV.1</b>	Tableau recapitulatif de l'ensemble de synthèses réalisé	30
<b>Tableau IV.2</b>	les donnée de teste élémentaire	34
<b>Tableau IV.3</b>	Nombres d'onde et les liaisons correspondantes de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
<b>Tableau IV.4</b>	Les données cristallographiques	37
<b>Tableau IV.5</b>	la Comparaison des résultats <i>donnés cristallographiques</i>	39
<b>Tableau IV.6</b>	<i>Les résultats de l'énergie la plus stable pour les quatre méthodes</i>	44
<b>Tableau IV.7</b>	Energie relative calculée selon les trois méthodes semi-empiriques	45
<b>Tableau IV.8</b>	Distances dans le polyèdre de coordination (Fe—O) ( $\text{\AA}$ )	46
<b>Tableau IV.9</b>	angle dans le polyèdre de coordination O—Fe—O	47
<b>Tableau IV.10</b>	<i>Nombres d'onde et les liaisons correspondantes de</i> [ $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ ]	52
<b>Tableau III.11</b>	Fréquences d'absorption infrarouge caractéristique des l'acétanilide et l'acide maléique (Annexe 6, 7)	53
<b>Tableau IV.12</b>	<i>Les données cristallographiques</i>	55
<b>Tableau IV.13</b>	Distances dans le polyèdre de coordination	56
<b>Tableau IV.14</b>	angle dans le polyèdre de coordination	56

## *Liste des Figures*

<b>Figure I.1</b>	Réseau inter	6
<b>Figure I.2</b>	Nano composite particulière	6
<b>Figure I.3</b>	quelque applications des matériaux hybrides et nano composites organique-inorganique	16
<b>Figure II.1</b>	Structure de l'acide oxalique	17
<b>Figure III.1</b>	Schéma d'élaboration des matériaux	18
<b>Figure III.2</b>	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	19
<b>Figure III.3</b>	Spectroscopie infrarouge IR	20
<b>Figure III.4</b>	Principe de la loi de Bragg	21
<b>Figure III.5</b>	diffraction des rayons X	
<b>Figure III.6</b>	Spectroscopie électronique à balayage	
<b>Figure III.7</b>	Montage de Microscopie électronique à balayage	
<b>Figure III.8</b>	Microscopie binoculaire	22
<b>Figure III.9</b>	PC. Portable Toshiba	23
<b>Figure IV-1</b>	Figure(a)l'échantillon après séchage, la Figure(b) l'échantillon sous le microscope binoculaire.	32
<b>Figure IV.2</b>	Morphologie des cristaux $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthétisé, observée sous MEB	33
<b>Figure IV.3</b>	Diffractogramme des rayons X	34
<b>Figure IV.4</b>	Spectre IR du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
<b>Figure IV.5</b>	Spectre IR du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'aide de programme HyperCham	35
<b>Figure IV.6</b>	Diffractogramme de rayon X sur poudr	36
<b>Figure IV.7</b>	diffractogramme (en rouge) enregistré pour la phase $\alpha\text{-Fe(II)-oxalate}$ dihydrate en noir d'après la référence [81.]	38
<b>Figure IV.8</b>	la conformation en 3D du composé $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HyperChem)	39
<b>Figure IV.9</b>	Unité asymétrique de la structure $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39
<b>Figure IV.10</b>	Unité moléculaire de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
<b>Figure IV.11</b>	polyèdre de coordination de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
<b>Figure IV.12</b>	Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a	41
<b>Figure IV.13</b>	Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe b	41
<b>Figure IV.14</b>	Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe c	41
<b>Figure IV.15</b>	Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe b. , avec de programme Diamant	42
<b>Figure IV.16</b>	Enchaînement des octaèdres $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivant un plan intermédiaire, les atomes d'hydrogènes ont été volontairement omis par soucis de clarté	42
<b>Figure IV.17</b>	Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a, avec de programme Diamant	42
<b>Figure IV.18</b>	Géométrie optimisée en méthode semi-empirique MM+ du composé, Configuration la plus stable du complexe $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44
<b>Figure IV.19</b>	Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO	46
<b>Figure IV.20</b>	Figure l'échantillon avant et après séchage	50
<b>Figure IV.21</b>	schéma de la réaction	51
<b>Figure IV.22</b>	l'échantillon sous le microscope binoculaire.	51
<b>Figure IV.23</b>	<i>Morphologie des cristaux d'Cu (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO) synthétisé, observée sous</i>	51
<b>Figure IV.24</b>	Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$	52
<b>Figure VI.25</b>	Présentation de la molécule du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$	53



<b>Figure IV.26</b>	Présenté avec le logiciel HyperChem Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$ à l'aide de programme HyperCham	54
<b>Figure VI.27</b>	Diffractogramme de rayon X sur poudre	54
<b>Figure VI.28</b>	Présentation de la molécule du complexe $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ , Présenté avec le logiciel ChemSketch	56

## *Liste des abréviations*

---

MOF	Metal Organic Framework
CIF	Fichier de données cristallographique
RDX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
H <sub>2</sub> BDC	acide benzène-1,4-dicarboxylique
FTIR	spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
MM	La Mécanique Moléculaire
LUMO	Orbitale Moléculaire plus bas Occupée.
HOMO	Orbitale Moléculaire plus Haut Occupée.
MP3	Paramétrique Méthode 3
3D	Trois dimensions
OM	Orbitales Moléculaires.

---

# *Introduction General*



## **Introduction Générale**

Depuis quelques années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel [1]. Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nano particulaires. Ces conditions de synthèse sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie organique organométallique, supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées [2][3].

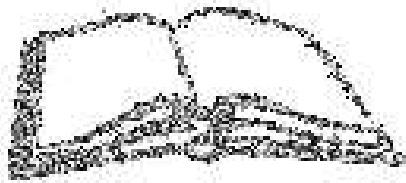
Il est donc possible par ce type de procédés (initialement développés par les chimistes du solide essentiellement pour l'élaboration de systèmes purement minéraux tels que les verres, les céramiques, les composites minéral-minéral, etc.), de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables hybrides. Combiner en un seul matériau les propriétés de certaines molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux est donc devenu un objectif réalisable [4][5]. D'autre part, les matériaux naturels peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles « stratégies bio-inspirées » dans l'ingénierie des matériaux hybrides [6][7][8].

Dans ce contexte, l'irruption du monde des hybrides dans les technologies avancées a déjà débuté. Son amplification paraît inéluctable, compte-tenu d'un certain nombre de facteurs aisément identifiables : les limitations techniques ou économiques auxquelles finissent toujours par se heurter les solutions existantes, le foisonnement, a contrario inépuisable des structures hybrides et de leurs propriétés. Foisonnement qui est apprivoisé et orienté par le développement d'une démarche prédictive d'ingénierie moléculaire et par l'établissement de plus en plus perceptible d'un profond courant de rapprochement sur ce thème entre physiciens et chimistes. Le but visé dans ce travail de mémoire concerne la synthèse par voie de chimie douce, et étude de matériaux hybrides et application des méthodes spectroscopiques en termes de détermination des structures moléculaires.

Ce manuscrit qui débute par cette introduction est organisé en deux parties, dans la première partie sont présentés deux chapitres : le premier concerne l'étude bibliographique, des généralités sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques avec quelque exemple, suivie d'une exposition. Le deuxième chapitre porte sur la réactivité du ligand utilisé et ses conséquences. La deuxième partie est composée de deux chapitres : Le troisième chapitre est dédié à la description de différentes méthodes de synthèse et la présentation des techniques de caractérisation des matériaux préparés ainsi que les instruments utilisés et des Programmes

utilisés dans l'identification de la structure cristalline. Et le quatrième chapitre développe une série de synthèses et de caractérisations accompagnées de discussions. Enfin, on termine avec une conclusion générale.

*Première partie*



*Etude Bibliographique*



*Premier chapitre*

*Généralités sur les matériaux hybrides*



## Introduction

Les nanoparticules sont aujourd'hui de plus en plus étudiées par des chercheurs travaillant dans différentes disciplines. Le terme nanoparticule peut représenter des objets de taille très variable [9]. Il a été choisi d'être l'utiliser pour désigner des particules élémentaires de taille inférieure à 10 nm. Les nano hybrides forment une classe de matériaux constitués d'une partie inorganique et d'une partie organique et dont la connexion entre les constituants se fait à l'échelle nanométrique [10][11].

### I.1 Chimie douce

Malgré origine très ancienne de la chimie douce, la science des matériaux est une discipline récente, dans laquelle chimie, en particulier les procédés de synthèse, joue un rôle important. Dans ce domaine, depuis plusieurs décennies, des méthodes d'élaboration à basse température ont fortement contribué à une meilleure compréhension de la réactivité des solides, et ont mis en évidence des phases métastables nouvelles et des solides nanométriques de morphologie contrôlée. Ces particularités, liées à la synthèse, produisent des propriétés originales et intéressantes, tant pour la recherche fondamentale qu'appliquée [12].

### I.2 Matériaux hybrides

#### I.2.1 Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [13][14].

#### I.2.2 Classement des matériaux hybrides

Les matériaux mélangés sont classés en fonction de la nature et de la force de l'interaction entre les phases organique et inorganique du matériau. Où ils ont été divisés en deux catégories comme indiqué dans le tableau(I.1) [15][16].

**Tableau (I.1) : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques**

Class	Interactions entre organique(O) et inorganique(I)	Structure
Class I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Class II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée: O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I



### I.3 Préparation de matériau hybride de classe I

Deux méthodes sont utilisées

**1.3.1 La première méthode** consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité [17]. Le résultat est un réseau interpénétré (figure I.1) sans avoir recours à de fortes interactions (liaisons covalentes) [18][5].

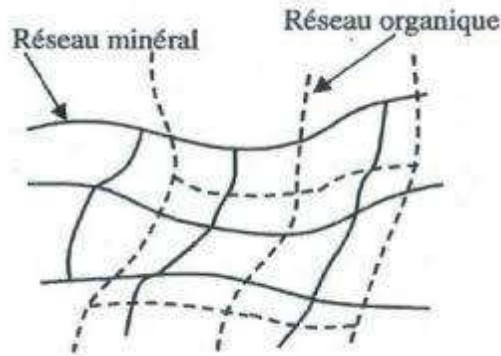


Figure I.1 : Réseau inter

**1.3.2 La deuxième méthode:** consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nano composite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la figure I-2. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

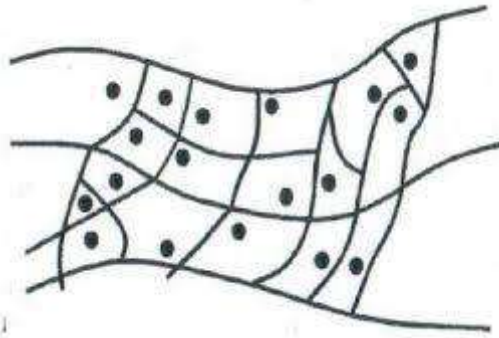


Figure I.2 : Nano composite particulaire

### I.4 Applications

Les matériaux hybrides organiques et inorganiques ont de nombreuses applications dans différents domaines, Certains matériaux sont au niveau du développement de prototypes, d'autres sont déjà commercialisés. Néanmoins, leur nombre ne cesse de croître et quelques exemples parmi les nombreuses utilisations seront alors cités ici :

- Dans le domaine de l'automobile, des nano composites hybrides (de types silicates par exemple) [19] sont incorporés dans les pneus verts (résistance au roulement réduite), dans les

systèmes de protection, les renforts et les structures allégées, ce qui permet d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation [20].

- Les matériaux hybrides sont déjà très utilisés dans l'élaboration de revêtements fonctionnels anticorrosion, antisalissure, antirayures, antireflets, autonettoyants, ou pour la décoration [21].

- Les hybrides inondent les domaines de la micro-optique, de la micro-électronique ainsi que celui de la photonique [20].

- Leur utilisation comme couches diélectriques, isolants, et formateurs de nanostructures a largement débuté. Circuits imprimés, microlentilles, guides d'onde, cristaux photoniques, miroirs pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation [20].

- Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines du textile, de l'emballage, de la construction et de l'isolation thermique et phonique.

- Certains hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous la forme de piles flexibles, de cellules photovoltaïques hybrides, et de membranes pour piles à combustibles [22].

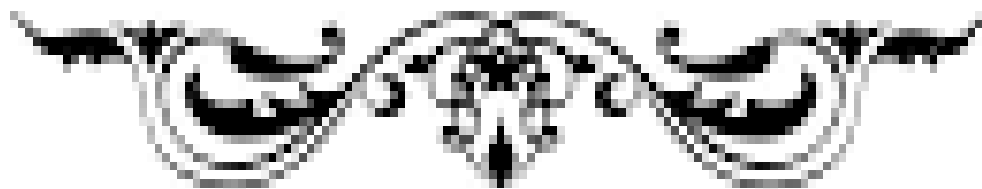
- Les sciences environnementales bénéficient de la mise au point de matériaux hybrides dans des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs, la catalyse et la biocatalyse, la séparation, et les membranes sélectives [23].

- Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés dans les implants et ciments dentaires, les soins et la protection du cheveu et de la peau, les prothèses, l'imagerie et les vecteurs thérapeutiques [24].



*Figure 1.3 : quelque applications des matériaux hybrides et nano composites organique-inorganique*

*Deuxième chapitre*  
*Matériaux hybrides organique/inorganique*  
*À base d'amine et de métaux transition*



## Introduction

La chimie de coordination a connu le jour grâce à un chimiste Alsacien, Alfred Werner (1866-1919). A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, on savait analyser les complexes de métaux de transitions mais on ne se posait guère de question sur leur structure, ce n'est qu'en 1893 qu'Alfred Werner introduit la notion de nombre de coordination pour les métaux de transitions et propose un arrangement géométrique autour des ligands [24].

### II.1 les métaux de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments [25].

Les métaux de transition comportent une sous-couche électronique d ou f partiellement remplie [26]. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund [27]. Les métaux utilisés dans ce travail sont les métaux de transition trivalents suivant : Fe, Cu.

#### 1.1 Le fer

Le fer est un élément chimique de symbole Fe. Son numéro atomique est égal à (26), Ils Situé dans au groupe 8 et au tour 4 du tableau périodique. Masse atomique: 55.845 Équivalent en fer compris entre (2<sup>+</sup>) et (6<sup>+</sup>), mais dans la plupart des cas, il est égal à (2<sup>+</sup>) ou (3<sup>+</sup>). Le point de fusion: 1538 ° C. Il a une propriété magnétique [28].

#### 1.2 Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. Son numéro atomique est égal à (29), Ils Situé dans au groupe 11 et au tour 4 du tableau périodique. Masse atomique:63,546 Équivalent en fer compris entre (+1) et (+2), mais dans la plupart des cas, il est égal à (+1) ou (+2). Le point de fusion: 1.084,62 °C [29].

### II.2 Propriétés chimiques des éléments de transition

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition – avec un maximum vers le milieu de la ligne. Ils sont de bon conducteur de chaleur et d'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel).

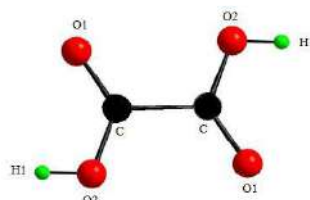
Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au)[30].

## II.3 Chimie Des Oxalates

### II.3.1 L'acide Oxalique :

L'acide oxalique, l'acide éthanedioïque, a la formule développée  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  est un l'acide dicarboxylique saturé le plus simple [31]. Il existe sous forme anhydre ou sous forme de dihydrate. L'acide anhydre ne se trouve pas dans la nature et doit être préparé à partir du dihydrate même fabriqué industriellement. L'acide oxalique est largement répandu dans le règne végétal et animal (presque toujours sous la forme de ses sels) [32].

L'acide oxalique est l'un des plus anciens acides connus et avait déjà été identifié dans le sel de potassium de l'oseille par Wiegleb en 1769. Ce composé a également une importance historique en chimie, car Woehler a préparé l'acide oxalique par hydrolyse du cyanogène depuis 1824, synthétisant ainsi le premier produit naturel, avant même sa célèbre synthèse d'urée en 1828. et il a diverses applications industrielles [33].



*Figure II.1: Structure de l'acide oxalique [34]*

*Tableau (II.1): Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) dans la structure de l'acide oxalique [35].*

<b>C-O1</b>	<b>1.286</b>
<b>C-O2</b>	<b>1.188</b>
<b>C-C</b>	<b>1.528</b>
<b>O2-H1</b>	<b>0.756</b>

### II.3.2 Les oxalates des métaux trivalents :

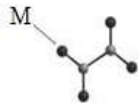
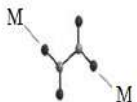

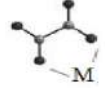
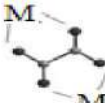
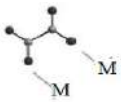
Les biominéraux offrent une grande richesse de nanostructures à l'état naturel et sont à l'origine de nouveaux concepts en sciences des matériaux, [36][37] Les oxalates métalliques constituent une famille importante des biominéraux et sont présents aussi bien sur les roches, dans le sol et dans les organismes vivants [38] Souvent qualifiés de « cristaux organiques », ils associent un groupement organique, l'oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) souvent présent sous forme d'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), à un cation métallique. Ces composés complexes sont principalement représentés par l'oxalate de calcium ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) qui est le plus abondant dans la nature et également le plus couramment étudié [19][39][40] Bien que moins abondants, les autres

oxalates de métaux trivalents présents à l'état cristallisé dans la nature ( $MC_2O_4$ , avec principalement  $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) suscitent un intérêt croissant dans un contexte où le biomimétisme s'impose peu à peu comme une nouvelle voie d'obtention de nanostructures complexes [19].

## II.4 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  $\mu$ -bidentate

*Tableau (II.2) : mode de coordination des anions oxalates dans les complexes.*

Nom	Mode de coordination
Monodentate	
Bis-monodentate	
Mono-bidentate	
Bidentate	
Bis-bidentate	
$\mu$ -bidentate	

## II.5 Les Acides Aminés

Les acides aminés sont considérés comme des principaux agents complexant dans les milieux tampons d'ions métalliques et sont utilisés comme agents chélateurs analytique [42] Parmi toutes les structures possibles d'acides aminés, les acides  $\alpha$ -aminés présentent un intérêt particulier : ils jouent un rôle fondamental dans la constitution des tissus et dans les processus chimiques du vivant [43].

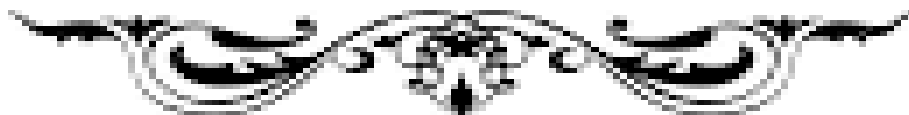
Les acides aminés, dérivés d'une hydrolyse de protéines présentent tous une structure similaire. Ils sont constitués d'une fonction acide carboxylique et d'une fonction amine reliées entre elles par un carbone, appelé carbone alpha qui est un carbone asymétrique (à l'exception de

la glycine). Les acides aminés sont donc des molécules chirales. Ce C $\alpha$  est substitué par un hydrogène et une chaîne que l'on appelle chaîne latérale qui donne son identité à chacun des acides aminés.

## Troisième chapitre



## *Matériels Et Méthodes*





## Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les produits chimiques avec lesquelles nous avons préparé ce travail, Et les outils utilisés lors des synthèses et les instruments par lesquels nous avons pu caractériser ces matériaux. Par la suite, de brèves descriptions de méthodes et techniques expérimentales (RDX, IR, MEB). Le but est l'estimation de déterminer les propriétés chimiques et physiques des matériaux hybride préparés.

### III.1 Produit de départ:

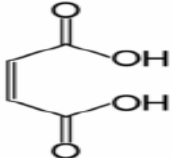
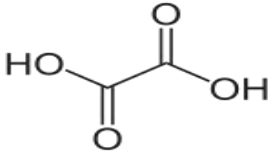
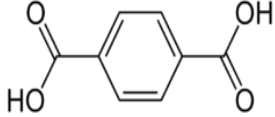
Les réactifs utilisés dans les synthèses que nous avons réalisées sont rassemblés dans le tableau III.1 :

*Tableau (III.1): les réactifs utilisés dans la synthèse.*

Formule chimique	Nom du produit	Masse molaire	Pureté	Fournisseur
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cuivre	241.60 g/mol	99 %	MERCK
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de fer 6-hydrate	165.3 g/mol	98 %	MERCK
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de Aluminium 9-hydrate	375.13 g/mol	97 %	PROLABO
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cadmiumnitrat-4-hydrat	308.47 g/mol	/	MERCK
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zinc Nitrate 6-hydrate	297.47 g/mol	/	MERCK

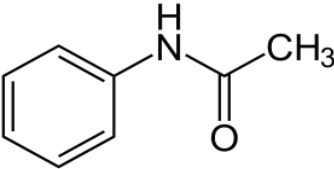
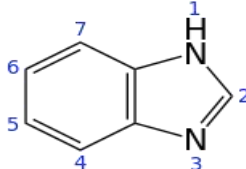
Les ligands utilisés dans les synthèses que nous avons réalisées sont rassemblés dans le Tableau III.2 :

*Tableau (III.2) : Les ligands utilisés dans les synthèses*

Acid	Acide maleique	Acide oxalique	AcideTéréphtalique
Formulechimique	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$
Pureté	99 %	99.5 %	98%
Fournisseur	Riedel-de Haen	PROLABO	MERCK
Formule Développé			

L'Acétanilide et Benzimidazol, sont les deux amines utilisées dans les Synthèses. Des renseignements généraux sur ces amines sont consignés dans le Tableau III.3

**Tableau (III.3) :** Liste des amines utilisées dans les synthèses

Amine	Acetanilide	Benzimidazole
Formule chimique	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Masse molaire	135.16 g/mol	118.13 g/mol
Pureté	99%	99%
Fournisseur	BIOCHEM	BIOCHEM
Formule Développé		

De plus, les solvants suivants, l'éthanol et l'eau, DMF ont été utilisés pour la préparation des composés. Leurs propriétés physiques et chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau (III.4) :** les solvants utilisés dans les synthèses

Solvant	Ethanol	l'eau	DMF
Dégré d'ébullition	78 °C	100°C	153°C
La densité	0.78	99	0.948
Masse moléculaire	46 g/mol	18 g/mol	73.095 g/mol
Formule chimique	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO

### III.2: Outils et appareils utilise :

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des outils et des équipements pour préparer les échantillons et identifier leur structure, tel que noté dans le tableau III.5

**Tableau (III.5) :** Outils et appareils utilisé

Des outils	l'appareil
<b>Béchers (40 ml, 50ml...)</b>	Microscopie Electronique à balayage
<b>Tube gradué (10 ml)</b>	PH-mètre
<b>Spatule</b>	Appareil de filtration sous vide
<b>Thermomètre</b>	
<b>Papier filtrer</b>	

### **III.3 Méthode de synthèses**

#### **III.3.1 Synthèse par précipitation à température ambiante :**

Cette méthode de synthèse consiste à former le matériau à température ambiante. Les produits de départ sont dissous séparément dans le solvant approprié (eau, éthanol, DMF). Le mélange réactionnel est rendu homogène, si trouble par ajout de quelques gouttes d'acide nitrique, et enfin est ajouté l'acide téréphtalique. Ces synthèses peuvent former des précipités immédiatement, et d'autres subissent une évaporation lente pour produire des produits mélangés ou purs (poudre et cristaux). Les matériaux hybrides sont préparés et décrits conformément aux procédures décrites dans le protocole suivant

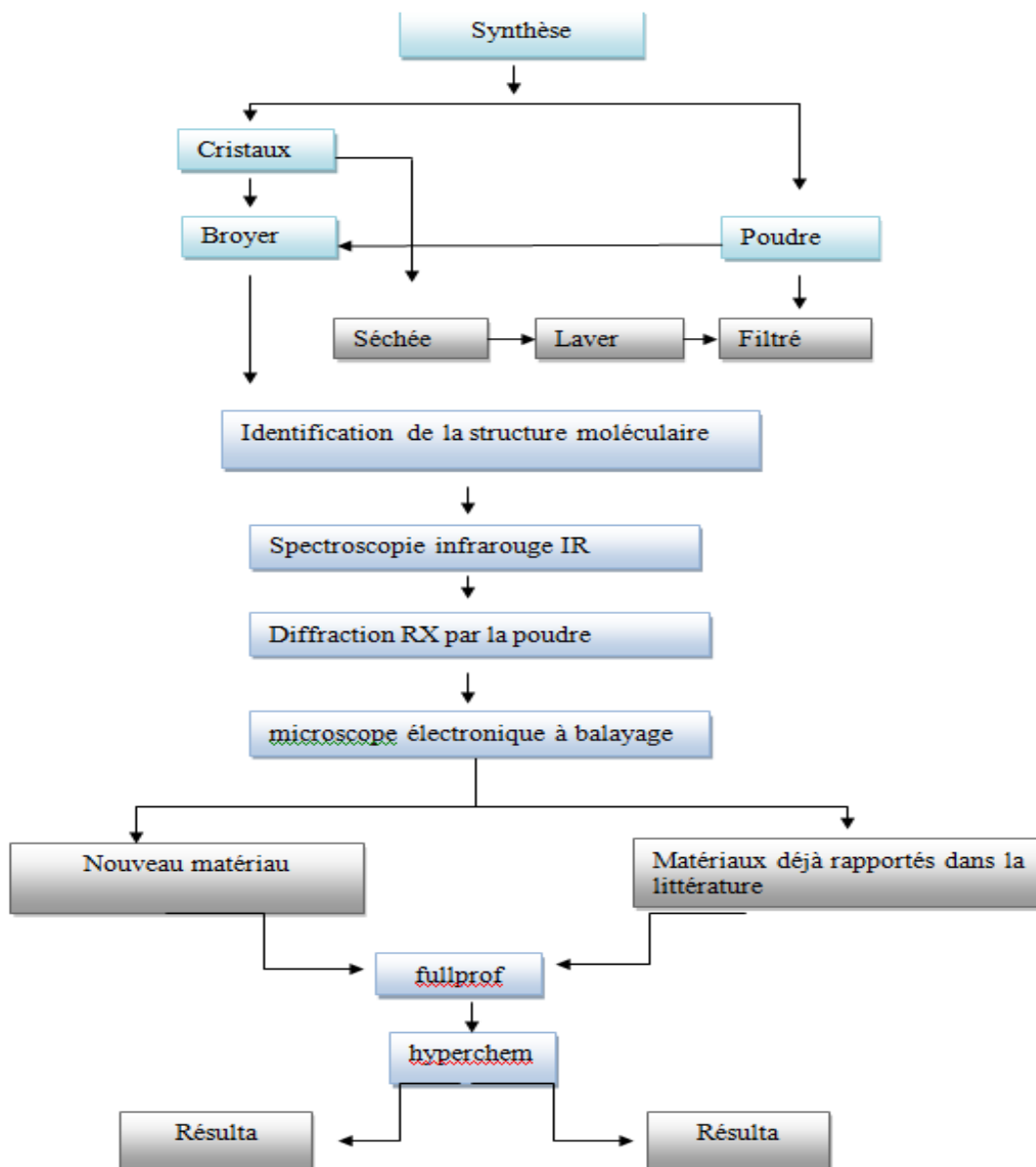


Figure III.1 : Schéma d'élaboration des matériaux

### III.4 Techniques d'analyse :

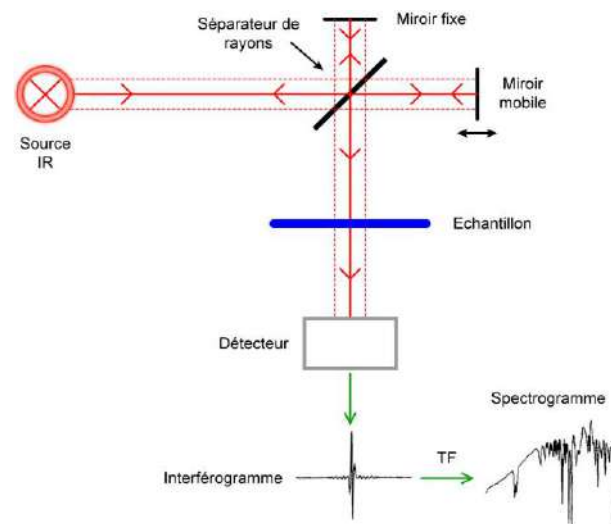
#### 4.1 Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer les groupes fonctionnels et la nature des liaisons chimiques présentes dans les structures moléculaires des substances organiques et inorganiques. C'est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [44]. Cela provient de l'absorption des photons dans la région infrarouge grâce aux transitions entre deux niveaux vibratoires de la molécule à l'état électronique fondamentale [30].

### 4.1.1 Principe :

Le principe dépend de l'interférence entre le spectre de ces rayons et les liaisons chimiques dans les matériaux. Quand l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du milieu infrarouge. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante.

La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  [44] Figure III.2.



*Figure III.2 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge*

### 4.1.2 L'appareil de mesure :

L'enregistrement des spectrogrammes a été effectué sur FTIR-8300 CH-HAMADZU Dans le laboratoire de l'Université de Kasdi Merbah Ouargla (Figure III.3).



**Figure III.3 :** Spectroscopie infrarouge IR [45]

### 4.1.3 Préparation d'échantillons

Bien que la spectroscopie FTIR soit utilisée depuis 1964[46] et que les spectrophotomètres soient devenus des instruments très performants, les méthodes de préparation d'échantillons posent encore certains problèmes.

La préparation d'échantillon implique de prendre en compte l'intervalle optique d'étude (en  $\text{cm}^{-1}$ ) [47]. Elle consiste à mélanger l'échantillon pulvérisé avec un excès de KBr Le mélange; et ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide. Le choix du bromure de potassium est lié à large intervalle de transmission ( $43500 \text{ cm}^{-1}$ - $400 \text{ cm}^{-1}$ ). Les pastilles sont stockées avant analyse dans un dessiccateur car elles sont fortement hygroscopiques [48].

## III.4.2 Diffraction des rayons X :

### Introduction

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science.

Peu de temps après, c'est la découverte de W.H. Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant.

Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X c'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour étudier la structure précise de la matière et sa structure cristalline [49], il faut une lumière à très courte longueur d'onde , Dans la plupart des cas, le matériau est un particule multi cristaux composé d'un grand nombre de monocristaux , C'est un empilement régulier d'atomes, qui peut être décrit par un ensemble de niveaux cristallins appelés distances de grilles  $d_{hkl}$  ces derniers sont

les indices de Miller, Cette distance est mesurée par diffraction des rayons X par la loi de Bragg [50] .

#### 4.2.1 Principe de diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi.

Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut [51]: relation de Bragg

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \text{ avec}$$

- d: distance inter-réticulaire,
- $\theta$  : demi-angle de déviation
- n : ordre de diffraction (nombre entier)
- $\lambda$ : longueur d'onde des rayons X.

Grâce à un détecteur de rayons X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon.

L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié.

En mesurant les angles correspondant aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg les distances inter réticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon.

De cette façon, on peut remonter jusqu'à la structure cristallographique des matériaux [52].

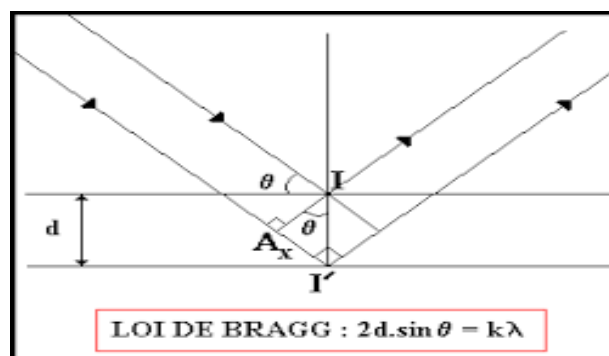


Figure III.4 : Principe de la loi de Bragg

#### 4.2.2 Diffraction X sur poudre :

La méthode de diffraction par poudre a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis. La technique c'est développée progressivement,

pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction.

La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode d'analyse puissante, non destructive [16]. Elle permet la détermination qualitative et quantitative des phases et de leurs polymorphes et cristallinité résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre, suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps en fonction de la température afin de déduire le comportement des matériaux l'hors de l'usage industrielle [34].

#### 4.2.3 Préparations de l'échantillon de poudre :

Les poudres ont été filtrées et séchées puis broyées légèrement afin de minimiser les effets d'orientations préférentielles des cristallites et par la suite posées sur des portes échantillons en aluminium. On peut les presser à l'aide d'une lame de verre, la surface doit être lisse pour éviter une erreur sur la position des raies de diffraction et par conséquent un décalage systématique du zéro [24].

#### 4.2.4 Appareil de mesure :

Au cours de ce travail, les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur une poudre par un appareil Seifert XRD 3003 PTS



Figure III.5 : diffraction des rayons X

#### III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la microstructure superficielle de micro-objets en étudiant leur "image électronique" réfléchie.



Les images obtenues au microscope électronique à balayage semblent tridimensionnelles et sont favorables à l'étude de la microstructure de surface. Elle permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energie Dispersive X-ray).

En effet, le faisceau d'électrons focalisé étant dirigé sur une zone précise de l'échantillon, l'échantillon émet alors des rayons X et des électrons secondaires et rétrodiffusés.

Les premiers sont utilisés pour l'analyse chimique, tandis que les électrons secondaires permettent de reconstituer l'image de surface de l'échantillon sur l'écran (contraste topographique) et les électrons rétrodiffusés la répartition des différents éléments (contraste chimique) [53].

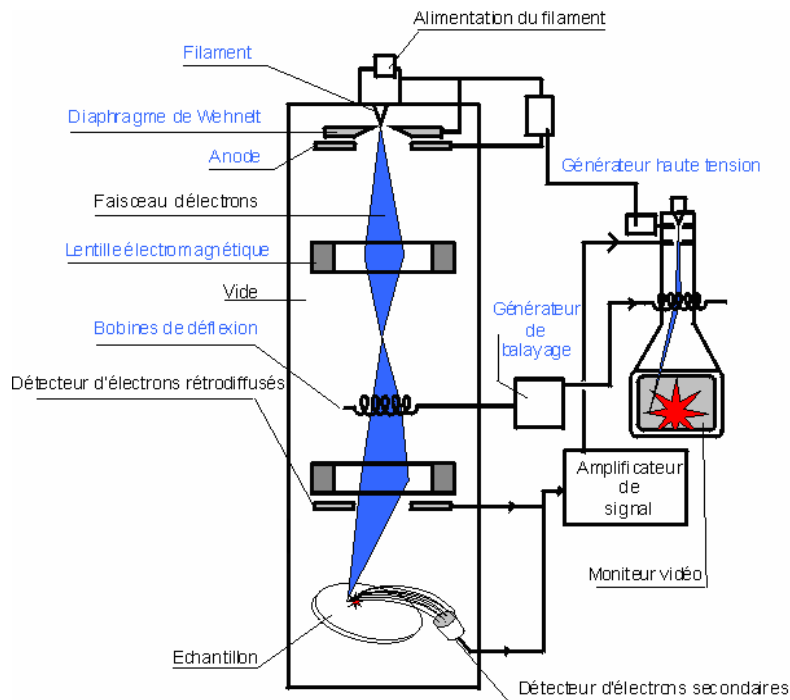
#### 4.3.1 Appareil de mesure :



**Figure III.6 :** Spectroscopie électronique à balayage

#### 4.3.2 Principe de Microscopie électronique à balayage:

Un microscope électronique à balayage (MEB), comme le montre la figure (III.7) (les éléments de MEB), fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié



**Figure III.7:** Montage de Microscopie électronique à balayage

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident [54].

### III.4.4 Microscopie binoculaire

La microscopie binoculaire est un type de microscopie qui utilise la lumière visible et un système de lentilles pour agrandir les images de petits échantillons. Et ce sont des microscopes binoculaires numériques qui utilisent une caméra CCD pour numériser l'échantillon et les images sont affichées directement sur l'écran de l'ordinateur sans nécessiter d'optique telle que la lentille de l'œil. Au cours de ce travail, l'échantillon a été vu au microscope binoculaire JEULIN



**Figure III.8:** Microscopie binoculaire

### III.4.5 Ordinateur

Les calculs théorique ont été effectués sur un PC portable ayant les caractéristiques suivantes; PC TOSHIBA, Core™ i3, RAM : 4Go, système d'exploitation 64bits.



*Figure III.9: PC. Portable Toshiba.*

### III.5 Modélisation moléculaire:

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un superordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation de quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables.

Différentes approches sont envisageables dans le cadre des outils de modélisation moléculaire. Si ceux de mécanique classique, économiques en termes de temps de calcul, permettent de traiter des systèmes moléculaires de grande taille, les méthodes quantiques (ab initio, semi-empiriques ou théorie de la fonctionnelle de la densité) sont, quant à elles, capables de calculer les propriétés électroniques des systèmes [55].

### III.6 Support informatique

#### 6.1 Programmes utilisés en diffraction des rayons X

##### 1- Programme Full prof :

Est un programme qui analyse les données de diffraction des rayons X sur les poudres et permet d'améliorer les données monocristallines ou les poudres. Cependant, le programme dispose de fonctionnalités de "détermination de la structure" utilisant la méthode de simulation pour améliorer les performances globales [56].

Le FullProf est constitué de programmes cristallographiques (WinPLOTTR, EdPCR, GFourier, etc ...) principalement développés pour l'analyse de Rietveld (affinement du profil de structure) de neutrons (longueur d'onde constante, temps de vol, diffusion nucléaire et magnétique) ou de rayons X données de diffraction sur poudre recueillies à pas constant ou variable selon l'angle de diffusion  $2\theta$ .

Les différents programmes peuvent être exécutés soit sous forme autonome (à partir d'une fenêtre de console ou en cliquant directement dans un raccourci), soit à partir des interfaces WinPLOTTR et / ou EdPCR [57] (Annexe 4).

**2-WinPLOTTR** est un programme graphique permettant de tracer et d'analyser les diagrammes de diffraction des poudres. Il peut être utilisé pour tracer des fichiers de données bruts ou normalisés provenant de diffractomètres à rayons X ainsi que des fichiers de Rietveld créés par plusieurs programmes de raffinement de type Rietveld (FullProf, Jana2000, Rietan2000, Debin).

WinPLOTTR a également été développé pour devenir une interface graphique préférentielle pour le programme FullProf de type Rietveld: édition du fichier d'entrée PCR, tracé des tracés de type Rietveld... peuvent être réalisés via l'interface WinPLOTTR.

WinPLOTTR peut également être utilisé comme interface utilisateur graphique pour les programmes utilisés fréquemment dans l'analyse de données de diffraction sur poudre (ex: DicVol, Treor, ITO ...) ou d'autres programmes externes définis par l'utilisateur [58].

**3-Dicvol 06** est un programme bien connu pour l'indexation des motifs de diffraction des poudres "Programme pour l'indexation automatique des motifs de diffraction des poudres par la méthode de la dichotomie successive [59], Son objectif principal est de récupérer les paramètres de la cellule élémentaire ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), en attribuant le triple indice de Miller approprié ( $hkl$  ou  $h$ ) à chaque espacement inter planaire observé ( $dh$ ). En effet, l'étape d'indexation permet de reconstruire la cellule élémentaire tridimensionnelle grâce aux informations sur les valeurs  $dh$  extraites du motif expérimental unidimensionnel [60].

#### **4-Mercury :**

Mercury est un programme permettant de visualiser les structures cristallines en trois dimensions. Il est capable de lire les structures cristallines dans différents formats et de faire pivoter et traduire l'affichage tridimensionnel de la structure cristalline.

- Il est également capable de mesurer et d'afficher les distances, les angles et les angles de torsion impliquant des atomes, des milieux et des plans.

- Possibilité d'afficher les concentrateurs de cellules, le contenu de n'importe quel nombre de cellules dans n'importe quelle direction ou la section d'un cristal dans n'importe quelle direction.
- Localisez et affichez les liaisons hydrogène entre molécules et / ou molécules, des contacts courts illimités et des types de communication définis par l'utilisateur (Annexe 3) [61].

### **5-Notepad ++:**

Est un éditeur de texte dédié à l'écriture de code source pour les logiciels et fonctionnant sur les systèmes Windows, dont le but est d'obtenir un éditeur de texte puissant, de ne pas consommer trop de ressources système et de permettre l'édition de textes de code source pour un grand nombre de langages de programmation. Notepad ++ est un éditeur de texte gratuit (non fourni avec Microsoft Windows) qui prend en charge le processus de modification (fenêtres tabulaires) permettant aux utilisateurs de modifier plusieurs fichiers à la fois [62].

### **6-HighScore Plus :**

HighScore Plus est un programme commercial d'analyse de poudre. Depuis 13 ans, elle se développe continuellement et est devenue un produit complet et mature. L'analyse XRD (diffraction des rayons X) est l'une des tâches principales de HighScore. L'utilisateur peut définir la définition en fonction des positions de crête (espacement  $d$  et intensité relative) et / ou en fonction du profil de réseau complet du modèle pilote. (Annexe 1)

L'analyse avancée du groupe HighScore ou la similarité est limitée à 50 analyses. L'option Plus gère les données et les phases de la structure cristalline. Il contient une analyse cristalline, des transitions, un tableau d'explorateur d'espace et une analyse illimitée de groupes. De plus, l'option Plus active les scripts pour Pascal. L'automatisation est possible dans les deux versions, soit via l'interface de ligne de commande, soit via les procédures d'adaptation RoboRiet [63].

### **7-Fichier de Données Cristallographique (Cif) :**

Étant donné que la cristallographie, et en particulier les technologies de l'information, évoluent rapidement, il est nécessaire de conserver les informations sous une forme lisible électroniquement et, pour ce faire, nous avons besoin d'une structure de fichiers. Si la structure du fichier est largement acceptée par la communauté, les informations décrivant le cristal peuvent être facilement transmises d'un programme à l'autre ou d'un laboratoire à l'autre. Pour faciliter ce processus. L'IUCr a établi le fichier d'information cristallographique (CIF) comme norme pour la transmission de données cristallographiques. Et permettre à l'auteur d'utiliser un CIF pour exprimer tout résultat cristallographique pertinent de la manière la plus appropriée.

Un CIF peut être comparé à un essai, les deux contiennent des informations exprimées dans un langage dans lequel des règles de syntaxe lient les mots lexicaux dont la signification est définie dans un dictionnaire. Les deux sont également capables de transmettre un large éventail d'informations. La différence entre eux réside dans le fait que les informations contenues dans un essai sont traitées par notre cerveau, alors que celles contenues dans un fichier CIF sont traitées par un ordinateur. Cette différence façonne les différences dans les langues [64][65].

Nous avons utilisé le **Cif** correspondant au composé que nous avons préparé et qui porte le numéro : 76659-ICSD

### III.6.2 Programmes utilisés en modélisation moléculaire

#### 1-Programme HyperChem :

HyperChem est un programme utilisé dans la modélisation moléculaire, un programme sophistiqué reconnu pour sa grande qualité et sa facilité d'utilisation, qui associe la visualisation et l'animation 3D à la chimie quantique, à la mécanique et à la dynamique moléculaire, ce qui rend les outils de modélisation moléculaire plus simples que tout autre programme Windows [66] (Annexe 1)

**III.7 La mécanique moléculaire** est une méthode appelée méthode de champ de force, ce dernier est un modèle mathématique basé sur les principes fondamentaux de la spectroscopie vibrationnelle, l'énergie potentielle y est qualifiée d'énergie stérique, pour une molécule donnée, sa valeur dépend du champ de force adopté.

Cette énergie est exprimée sous la forme d'une somme de contributions bidimensionnelles, associées aux écarts de la structure par rapport aux paramètres de références (longueur de liaison, angle de valence...) et d'une somme de contributions 3D caractéristiques d'une énergie stérique (énergie de Van derWaals, énergie coulombienne...) [67].

La mécanique quantique est une technique mathématique rigoureuse basée sur l'équation de Schrödinger. La solution de cette équation permet d'obtenir des informations précises sur les propriétés géométriques et électroniques de la molécule. Les calculs peuvent être de type ab initio ou semi-empirique (ex : ZINDOS, ZINDO1, PM3). En Ab initio on tient compte de tous les électrons de la molécule et on vise une solution rigoureuse de l'Hamiltonien.

Les calculs semi-empiriques traitent seulement les électrons de valence et utilisent un Hamiltonien plus simple ayant des facteurs de correction basés sur des données expérimentales. L'équation de Schrödinger d'un système moléculaire peut être résolue sans approximation (ab initio) ou en introduisant des approximations (semi-empirique) [68].

## 7.1 Méthode semi-empirique (PM3)

PM3 est une méthode semi-empirique (SCF) pour les calculs chimiques, il est une paramétrisation de la méthode AM1. PM3 et AM1 généralement sont les méthodes les plus rigoureuses dans le logiciel HyperChem (7.0), PM3 a été paramétré pour beaucoup des éléments principaux des groupes et quelques métaux de transition. PM3 est différent d'AM1 seulement dans les valeurs des paramètres [69].

## 7.2 Méthode semi-empirique ZINDO

La méthode ZINDO, qui permet de bien prédire les bandes UV-visible pour les molécules contenant de l'hydrogène et des éléments de première ou de seconde période. La paramétrisation ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Diatomic Overlap) plus récentes tentent de reproduire plus fidèlement les propriétés de composés organométalliques (orbitales d) et de s'adapter à des niveaux de calcul post Hartree-Fock. Elles sont cependant trop récentes pour pouvoir prouver leur bien fondé [69].

## III.8 HOMO et LUMO

Deux orbitales moléculaires, appelées orbitales frontières, jouent un rôle particulier :

- 1- HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.
- 2- LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [66].

*Deuxième partie*

*Résultats et discussion*





## Introduction

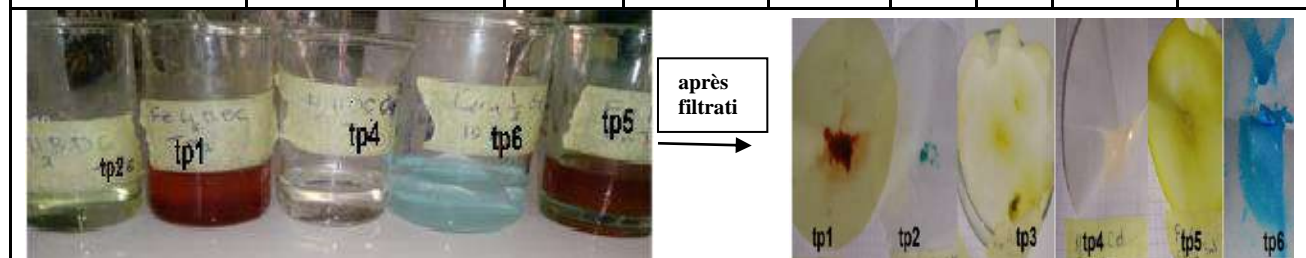
Au cours de notre stage de fin de formation pour obtention du diplôme master, effectué au laboratoire pédagogique de l'université Kasdi Merbah de Ouargla (laboratoire de l'analytique), nous avons réalisés en totalité plusieurs expériences pour obtenir des composés hybrides qui n'étaient espérant des matériaux originaux. Le tableau IV.1 présente certains des exemples les plus importants parmi la totalité des expériences réalisées.

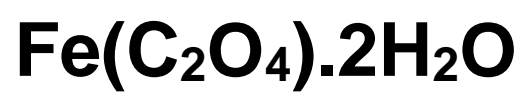
Les phases obtenues sont sous forme de cristaux et poudres et gel et avec des différentes couleurs dépendant de la nature du cation métallique central, dans le cas des complexes. Donc, dans ce dernier chapitre, nous allons présenter l'étude de ces préparations et l'identification de la structure cristalline de deux produits uniquement ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$ , faute de la courte durée destinée aux travaux de réalisation de ce mémoire. Nous espérons terminer ce travail dans les études ultérieures.

Nous avons choisi de travailler avec des métaux de transition divalent et trivalents, des acides (acide oxalique, acide maléique et acide téréphtalique) et amines (l'acetanilide et benzimidazole) en utilisant de différents rapports de métal, acide et amine et en modifiant plusieurs paramètres, pH, Concentration, température, nature de solvant et nature de la source métallique. Nous avons commencé par peser des masses de la source métallique, après leur dissolution dans de l'eau distillée, on lui ajoute la solution de l'acide goutte à goutte et par la suite viendra l'ajout de la solution de l'amine sous agitateur thermique jusqu'à l'homogénéisation tout en marquant les observations et résultats dans le cahier de laboratoire, le précipité formé soit filtré, lavé, séché. Les échantillons seront par la suite analysés au microscope électronique pour connaître le nombre de phases formées et puis analysés aux rayons X pour connaître la formule chimique à savoir la structure cristalline et l'analyse infrarouge pour connaître les groupes fonctionnels les plus importants dans la molécule. Parmi ces expériences nous avons choisies de détailler l'étude de l'expérience N°3 et N°6. Les deux composés  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , et  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$  ont été synthétisés à la température ambiante, par voie de chimie douce. Notre but était de préparer un matériau organométallique hybride combinant toutes les propriétés.

Tableau(IV.1) : Tableau recapulatif de l'ensemble de synthèses réalisé

N°	Produits de départ	n(mol)	V a=(H <sub>2</sub> O) b=(Eth) c= DMF ml	M(mg)	PH	c	T(min)	Produit obtenue	
<b>Les Matériaux A Base Du Fer</b>									
1	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a=15	0.270	1.31	T.A	9 jour	Cristaux jaune	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a=15	0.1267					
2	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a=10	0.2701	1.26	T.A	15 jour	Cristaux jaune	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a=10	0.1267					
3	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a=5	0.273	1.07	T.A	21 jour	Cristaux jaune	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a= 5	0.127					
<b>Les Matériaux A Base Du cuivre</b>									
4	Cu(NO <sub>3</sub> ).2.3H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	b=10	0.241	/	T.A	1 jour	Poudre bleu	
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup>	b=10	0.116					
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	10 <sup>-3</sup>	b=10	0.134					
5	Cu(NO <sub>3</sub> ).2.3H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	a=8	0.241	/	T.A	3 jour	Poudre bleu	
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup>	b=8	0.116					
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	10 <sup>-3</sup>	a=8	0.134					
6	Cu(NO <sub>3</sub> ).2.3H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	b=5	0.247	/	T.A	/	Poudre bleu	
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup>	b=5	0.116					
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	10 <sup>-3</sup>	b=5	0.067					
<b>Matériaux multiples</b>									
1, 2, 3 Ces expériences nous ont donné des matériaux métalliques	8	Cu(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	c=2	0.0129	/	T.A	/	Poudre blanc
		H <sub>2</sub> BDC	10 <sup>-3</sup>	c=5	0.0165				
			10 <sup>-3</sup>						
9	Ni(NO <sub>3</sub> ).2.6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	c=5	0.0290	/	T.A	/	Cristaux ver	
	H <sub>2</sub> BDC	10 <sup>-3</sup>	c=5	0.0173					
10	Zn(NO <sub>3</sub> ).2.6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	c=10	0.297	/	T.A	/	Poudre blanc	
	H <sub>2</sub> BDC	10 <sup>-3</sup>	c=10	0.166					
11	Cd(NO <sub>3</sub> ).2.4H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	c=10	0.0315	/	T.A	15jour	Cristaux blanc	
	H <sub>2</sub> BDC	10 <sup>-3</sup>	c=5	0.0171					
	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	c=5	0.0123					





## Introduction:

L'étude microscopique d'un composé solide et de ses propriétés physico-chimiques, est devenue possible grâce au RX. Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de donner une image plus précise de la structure de la matière et peut servir comme base pour plusieurs méthodes de détermination des structures moléculaires, nécessitant deux grandes étapes pour un matériau original: La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques. La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

Quand à un autre connue une simple identification par la méthode des poudre sera suffisante à déterminé la structure de l'échantillon.

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse, identification du composé avec la formule chimique:  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oxalate de fer dihydrate, les résultats des différentes méthodes d'analyse spectrale utilisées dans l'identification de cette structure, et l'indexation du diagramme et à partir des seules données de diffraction par la poudre d'oxalate mixte de fer ainsi que des calculs théorique sur sa structure.

Bien que l'oxalate de fer que nous avons préparé soit déjà connu, 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, d'où l'importance de cet étude.

### IV.1 Synthèse de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans bécher, a été dissout 0,271 g de  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 5 ml d'eau. Dans un autre bécher, nous dissolvant 0.063 g d'acide oxalate dans 5 ml d'eau. Sous agitateur magnétique, nous avons ajouté le métal à l'acide à la température ambiante sous agitation constante, PH=1,07. Le précipité jaune obtenu (figure IV.1 (a)) a été filtré, lavé à l'eau et séché à température ambiante, La masse de l'échantillon après séchage est 0.09g.



(a)



(b)

**Figure IV.1** : (a) l'échantillon après séchage, (b) l'échantillon sous le microscope binoculaire

## IV.1.2 Identification de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### IV.1.2.1 Observation du produit sous binoculaire

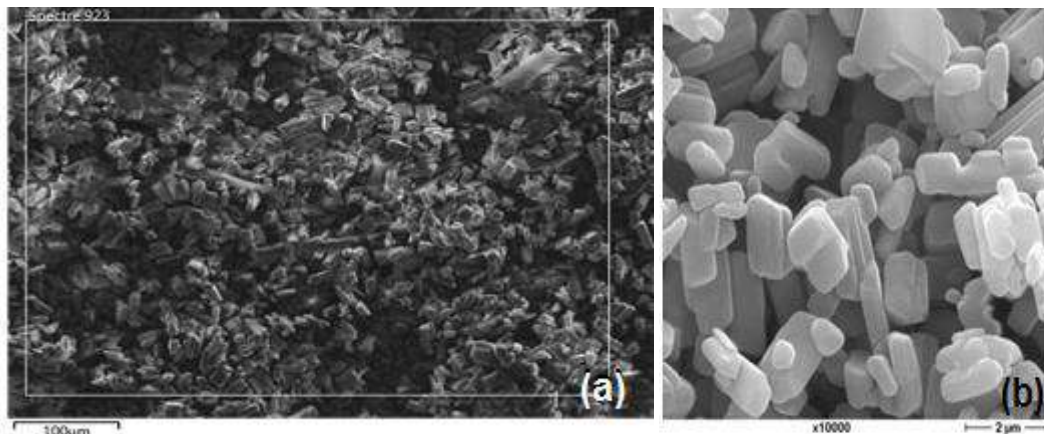
Une fois le produit synthétisé, lavés et séchés, il est systématiquement observé à l'aide d'un microscope optique qui permet une détermination préliminaire sur la nature polyphasique ou homogène des échantillons et la présence ou non de monocristaux qui peuvent être caractérisés par l'utilisation de la méthode de diffraction des rayons X par le monocristal. L'observation de l'échantillon au microscope après broyage, (figure IV.1 (b)) montre une phase bien homogène.

### IV.1.2.2 Microanalyse à sonde électronique (MEB)

D'après l'observation et l'analyse des échantillons par microscope électronique à balayage en MEB-EDS on constate qu'il est homogène et se présente sous forme de très petits cristaux jaune transparent figure IV.2.

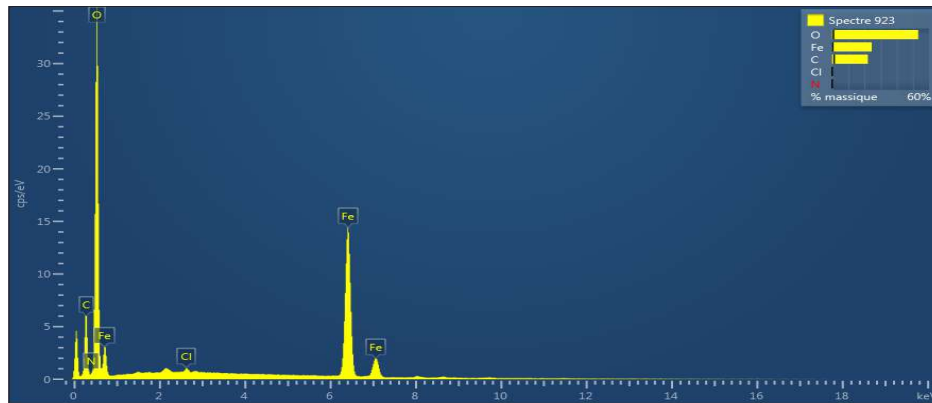
#### IV.1.2.2.1 Morphologie des cristaux

Les cristaux de ce produit de couleur jaune sont très petits transparent, prismatiques [001] ou lamellaires présentant les formes {100}, {001}, {110} et {101}.



**Figure IV.2 :** Morphologie des cristaux  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) synthétisé, observée sous MEB et (b) d'après la référence [81].

Le spectre de la figure IV.3 obtenu est une représentation graphique d'une série de raies qui sont caractéristiques des types des atomes constituant à l'échantillon



**Figure IV.3 :** Diffractogramme des rayons X

Cette analyse a confirmé la présence des éléments chimiques : Carbone, Oxygène, Fer, et l'absence de chlore dans la composition chimique du produit résultant. Les pourcentages atomique et massique de cette composition apparue dans le tableau IV.2

**Tableau IV.2 :** les donnée de teste élémentaire

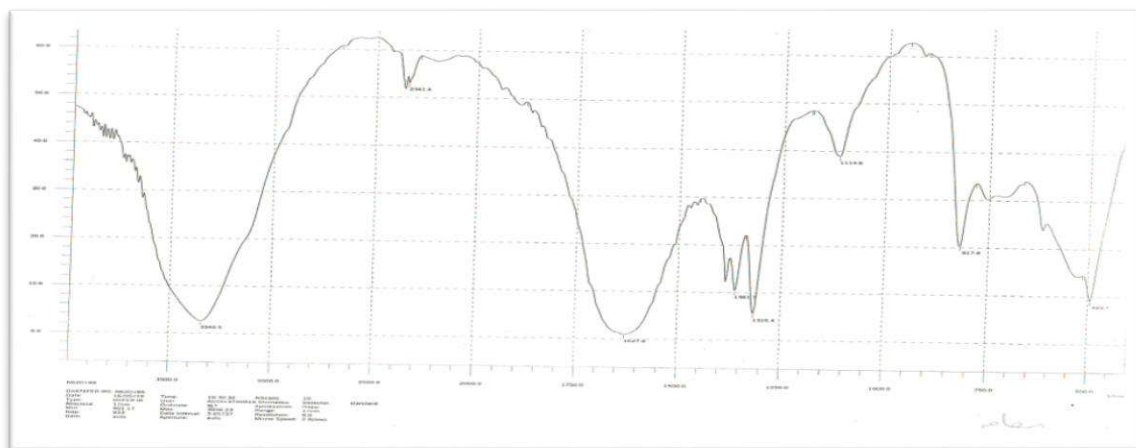
Élément	Type de raie	% Masse	% atomique
C	Série K	22.10	32.80
O	Série K	53.21	59.28
Cl	Série K	0.19	0.00
Fe	Série K	24.51	7.82
Total:		100.00	100.00

### IV.1.2.3 Identification par spectroscopie IR de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### IV.1.2.3.1 Détermination des principaux groupes fonctionnels

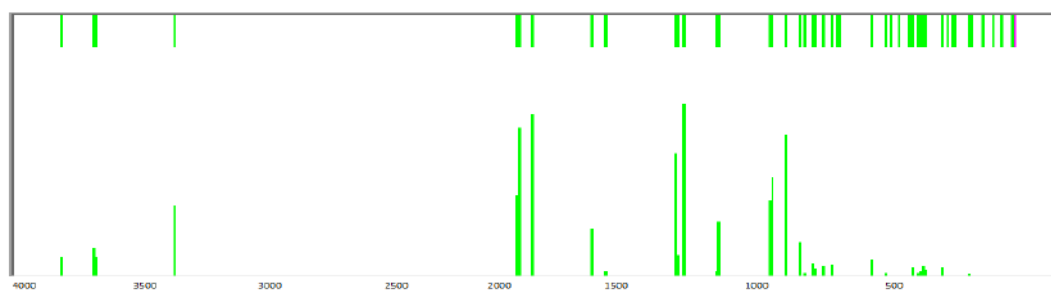
Chaque composé possède son propre spectre IR, c'est-à-dire un ensemble de fréquences où il absorbe. Pour déterminer le spectre IR d'une molécule, on l'irradie de rayons IR et on détermine à quelles fréquences la molécule absorbe la radiation et fait une transition vers l'état excité de l'un ou l'autre des modes de vibration.

Nous avons enregistré le spectre du  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  en le fixant sur une pastille de KBr figure IV.4.



**Figure IV.4:** Spectre IR du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nous avons également calculée à l'aide de programme HyperChem figure IV.5 un spectre théorique. Les bandes d'absorption obtenue sont assez près des valeurs théoriques. Ce calculé est fait pour confirmer les bandes de vibration observé expérimentalement.



**Figure IV.5:** Spectre IR du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'aide de programme HyperChem

**Tableau IV.3 :** Nombres d'onde et les liaisons correspondantes de  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Liaisons Correspondents	Numbers d'onde experimental( $\text{cm}^{-1}$ )	Numbers d'onde Théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Référence
$\nu\text{O-H (H}_2\text{O)}$	3340.5 <i>vs, br</i>	3424.93	[70]
$\nu\text{OH (H}_2\text{O)}$	2341.4	/	/
$\nu\text{(C-O)}$	1627.8 <i>vs</i>	1684.96	
$\nu\text{(C-C)}$	1392	1392.44	[72]
$\nu\text{(C-O)}$	1361.7 <i>s</i>	1372.62	/
$\nu\text{(O-C-O)}$	1315.4 <i>vs</i>	/	[82][71]
$\nu_{\text{as}}\text{(C-C)}$	1114.8	1026.48	[71]
$\delta\text{(C-C), } \delta\text{(O-C-O)}$	912	912.16	[71]
$\nu_{\text{s}}\text{(O-C)}$	888	888.78	[72]
$\delta\text{(O-C-O)}$	817.8	809.54	[82]
$\nu\text{(Fe-O)} + \nu\text{(C-C)}$	538 <i>m</i>	538.92	[72]

$\nu(\text{Fe-O OX})$	493.7 s	498.31	[82]
-----------------------	---------	--------	------

$\nu_s$ : vibration d'élongation symétrique,  $\nu_{as}$ : Vibration d'élongation asymétrique,  $\delta$ : Vibration de déformation.

Les spectres infrarouges montrent des bandes distinctes pour les oxalates de fer dihydrate. Le spectre montre que la plupart des bandes observées sont larges et denses, en particulier celle du groupe OH, suivi des bandes intermédiaires, faible, moins dense et représentant d'autres groupes fonctionnels dans l'échantillon. Dans le tableau (IV-2), les valeurs d'onde des groupes fonctionnels en  $\text{cm}^{-1}$  sont répertoriées en tant que type de vibration.

Le spectre IR de ce composé présente une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3340 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement O-H du  $\text{H}_2\text{O}$  coordonnée. Le spectre montre un pic faible moins intense à  $2341,4 \text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations de liaison dans l'acide oxalique O-C-O, tandis que la bande relativement large vers  $1627,8 \text{ cm}^{-1}$  revient à la vibration de C-O dans le même anion. La liaison fer-oxygène (Fe-O) exprimée au très bas pic à  $493,7 \text{ cm}^{-1}$  et la liaison Fe- $\text{H}_2\text{O}$  est représentée par le pic de  $538 \text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.1.2.4 Diffraction des rayons X sur la poudre

Pour déterminer la formule chimique du composé, nous avons utilisé une technique de diffraction des rayons X sur la poudre. La figure VI.6 montre la diffractogramme enregistrée par l'appareil Seifert XRD 3003 PTS. Les pics de diffraction étant fins suggèrent que le matériau est bien cristallisé.

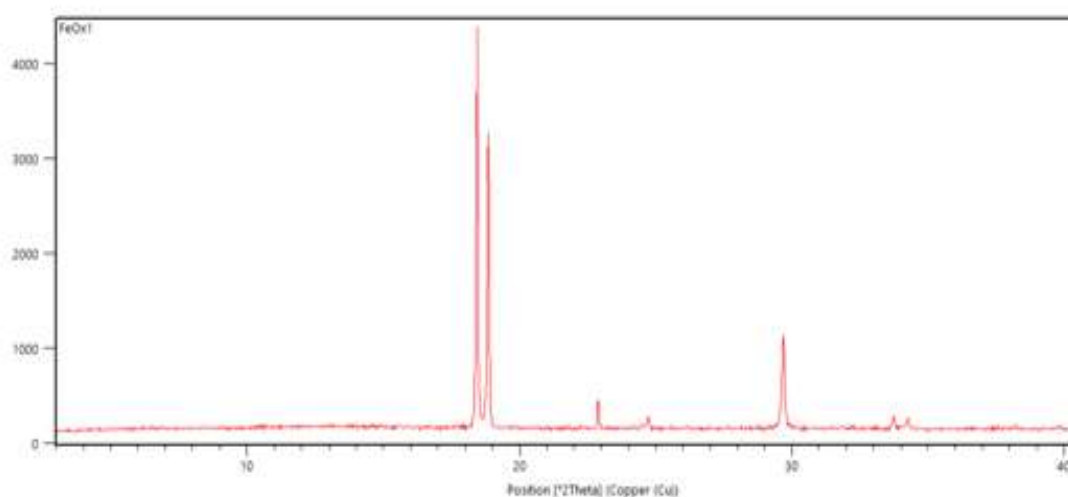


Figure IV.6: Diffractogramme de rayon X sur poudre



### IV.1.3 Détermination de la structure de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### IV.1.3.1 Indexation des données

Afin de déterminer la formule chimique du composé  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nous avons indexé le diffractogramme de routine des rayons X enregistré dans le domaine angulaire  $2\theta$  : 0 à 40 représentée sur la figure (IV.6), et obtenu les résultats présentés dans le tableau (IV.4).

**Tableau IV.4 : Les données cristallographiques**

SYSTEM				MONOCLINIC SYSTEM				
REDUCED CELL				A= 9.7062 B= 12.0685 C=6.0154 BETA=104.519 V= 398.18				
H	K	L	$D_{OBS}$	$D_{CAL}$	$D_{OBS} - D_{CAL}$	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH
3	0	0	4.81124	4.80611	0.00513	18.426	18.446	-0.020
0	0	2	4.70867	4.70942	-0.00075	18.831	18.828	0.003
3	0	1	3.90177	3.90131	0.00046	22.773	22.775	-0.003
3	0	-2	3.88530	3.88400	0.00130	22.870	22.878	-0.008
4	0	0	3.59929	3.60229	-0.00301	24.715	24.694	0.021
4	0	1	3.10896	3.11305	-0.00409	28.691	28.652	0.038
3	0	2	3.00843	3.00504	0.00339	29.671	29.706	-0.034
2	1	0	2.65599	2.65484	0.00115	33.719	33.734	-0.015
2	1	-1	2.61671	2.61907	-0.00236	34.240	34.209	0.032
1	1	2	2.35587	2.35661	-0.00074	38.170	38.158	0.012
3	0	-4		2.35838	-0.00251		38.128	0.042
0	0	4	2.35146	2.35175	-0.00029	38.244	38.239	0.005
4	1	-1	2.25755	2.25695	0.00061	39.901	39.912	-0.011
4	1	0	2.23813	2.23703	0.00110	40.262	40.283	-0.021

\* NOMBRE DE LIGNES

.- LIGNES ENTREE = 13

.- LIGNES INDEXÉES = 13

.- LIGNES CALCULÉES = 60

\* CHIFFRES DU MÉRITE

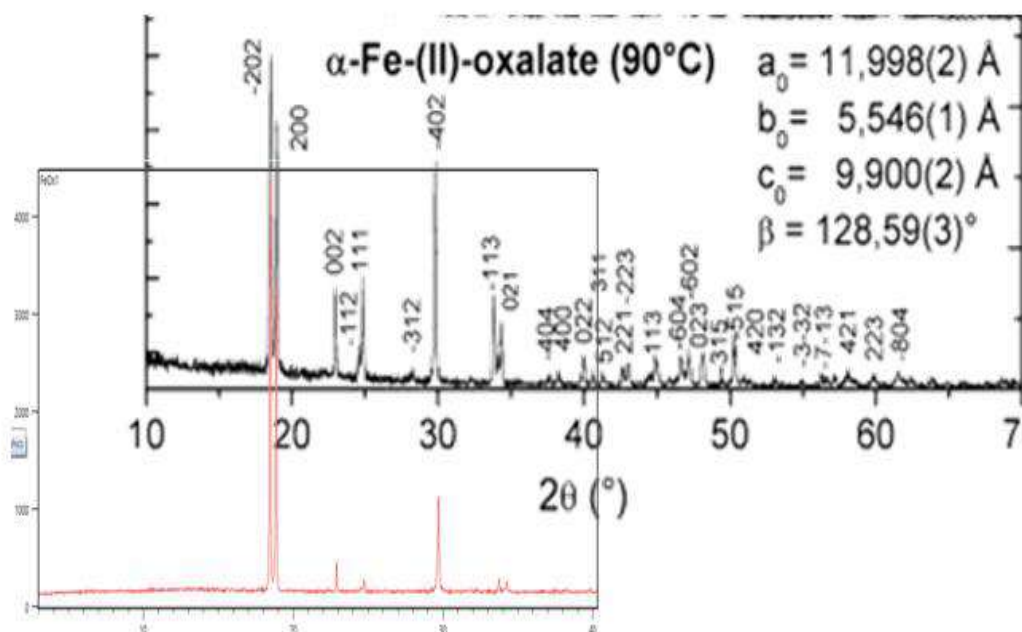
1.-  $M(13) = 21,0$

2.-  $F(13) = 16,6 (0,0172, 60)$

Ainsi, toutes les réflexions ont été indexées dans le système monoclinique, avec les paramètres:  $\alpha = 9,7062$ ,  $\beta = 12,0685$ ,  $c = 6,0154$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 104,519$ ,  $\gamma = 90$  V = 398,18. La valeur des paramètres des mailles vont nous aider à la réalisation de l'identification du produit synthétisé, car ils se considèrent comme empreinte de la phase. Mais on ne dispose pas de base de données piloté d'un logiciel tel que celle de Cambridge. Alors, nous avons réélises cette étape manuellement.

L'étude bibliographique nous a permis de détecter la phase d'après l'article scientifique dans lequel les deux auteurs (A. Angermann et J. Topfer 2008) ont obtenu une phase similaire à celle du composé que nous avons obtenu.

La figure IV-7 présente la superposition des deux diffractogrammes expérimental en rouge et celui de (A. Angermann et J. Topfer) en noir donc la même formule chimique. Ces deux auteurs ont caractérisé deux phases pour l'oxalate de fer une  $\alpha$  et l'autre  $\beta$  en fonction du changement de la température. La figure ci-dessous montre que le produit que nous avons synthétisé est bien la phase  $\alpha$ -Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O.



**Figure IV.7:** diffractogramme (en rouge) enregistré pour la phase  $\alpha$ -Fe(II)-oxalate dihydrate en noir d'après la référence [81]

Ce composé a été sujet de plusieurs publications. Sa structure cristalline a été étudiée par Mazzi en 1957 [73] et caré [74] en 1959. En Deyrieux et Peneloux ont décrit deux polymorphes de ce composé en 1969 [75], l' $\alpha$ -oxalate de fer ou encore (Humboltine) et l' $\beta$ -oxalate de fer. La décomposition thermique de l'oxalate ferreux a été étudiée par de nombreux auteurs [76][77][71][79][80][81]. En 1987 S.Simizu et al ont réalisé des études sur la structure magnétique de  $\alpha$ -Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O [80]. Des études spectroscopiques (2009) pour ce composé sont également marquées [81][82].

Notre contribution dans ce domaine, après tout d'abord la synthèse et l'identification et comme aucune des études précédentes n'a aboutie à la description de sa structure en détail.

Nous présentons sa description en utilisant des outils informatisés non existant à l'époque et on termine par présenter une étude de modélisation de cette molécule dans le cadre de la chimie computationnel suivie de quelque calcul important. En conséquence, nous avons chargé le fichier de données cristallographique afin de compléter la description de la structure cristalline de ce composé. Mais aucun de ces auteurs n'a rapporté sur les longueurs des liaisons. Donc nous avons récupéré les valeurs expérimentaux d'après les données du fichier CIF N 76659-ICSD pour les comparer avec les valeurs calculé.

**Tableau IV.5 :** la Comparaison des résultats *donnés cristallographiques*

	Notre etude	Reference [81]
System cristalline	<i>Monoclinique</i>	<i>Monoclinique</i>
a	9.7062	11.998
b	12.0685	5.54
c	6.0154	9.900
$\beta$	104.519	128.59
$\gamma$	90	90
V	398.18	/

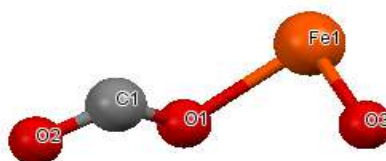
#### IV.1.4 Description de la structure



**Figure IV.8:** la conformation en 3D du composé  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HyperChem)

##### IV.1.4.1 Unité asymétrique

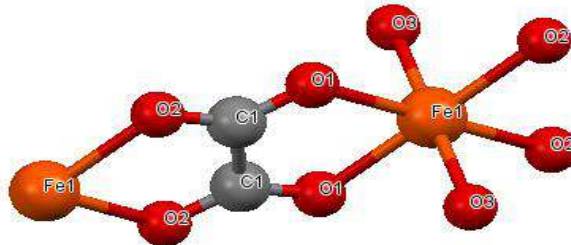
L'unité asymétrique est constituée d'un fer, un carbone, trois oxygènes, soit un demi-anion oxalate, un atome de fer, et une molécule d'eau. La figure IV.9 montre la formation d'un composé hybride d'oxalate de fer de formule  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Figure IV.9:** Unité asymétrique de la structure  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### IV.1.4.2 La molécule

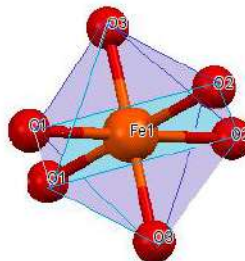
La figure IV.10 montre la formation d'un composé hybride d'oxalate de fer. Où l'atome de fer est lié à six oxygènes, quatre proviennent de l'ion oxalate lié d'une manière bidentate et de deux atomes oxygène de l'eau. Ce qui donne la géométrie octaédrique.



*Figure IV.10: Unité moléculaire de  $Fe(C_2O_4).2H_2O$*

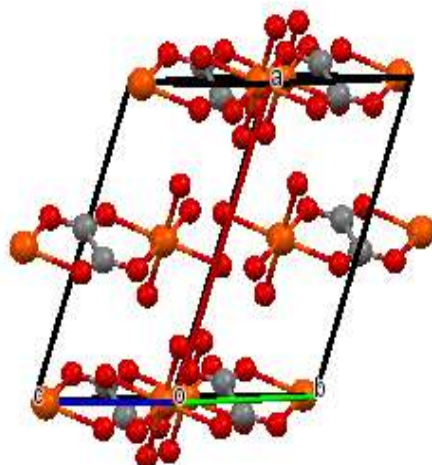
### IV.1.4.3 L'unité de construction secondaire inorganique (SBU)

Les atomes de fer sont en environnement de 6 atomes d'oxygène. Ainsi des octaèdres  $FeO_6$  sont formés (Figure IV.11).

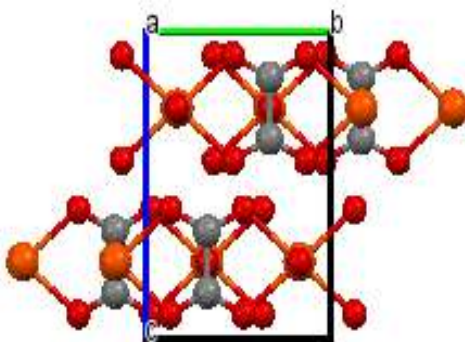


*Figure IV.11: polyèdre de coordination de  $Fe(C_2O_4).2H_2O$*

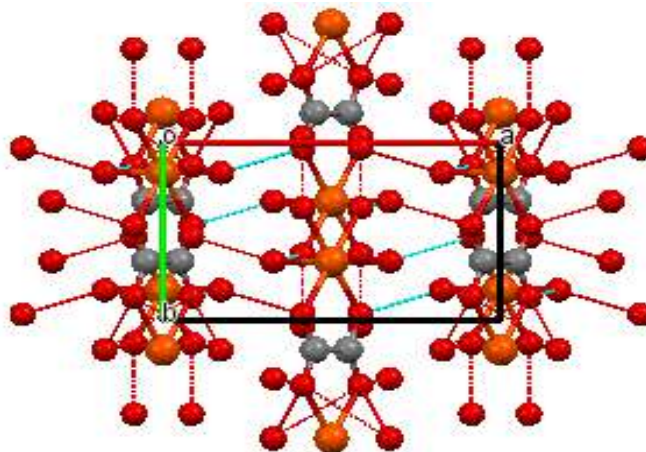
La structure de composée  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  est constituée à partir des unités inorganiques. Ces unités sont connectées par les ions oxalates et forme un réseau hybride organique-inorganique de 3D, mais avec des liaisons d'hydrogène. Les molécules de l'eau sont localisées de tel façon à coiffé les polyèdres de coordination. Chaque unité asymétrique est liée avec l'unité adjacente par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène de l'oxalate pour former une chaîne linéaire le long de l'axe b figures IV.12. Dans le plan (cb) sont formé des feuillets (2D), leurs cohésion est assuré par les liaisons hydrogène. Le long de l'axe a sont développé ces feuillets par les liaisons O-H...O, assurant la cohésion de la structure et forment ainsi un réseau tridimensionnel (3D) comme le montre figure IV.12



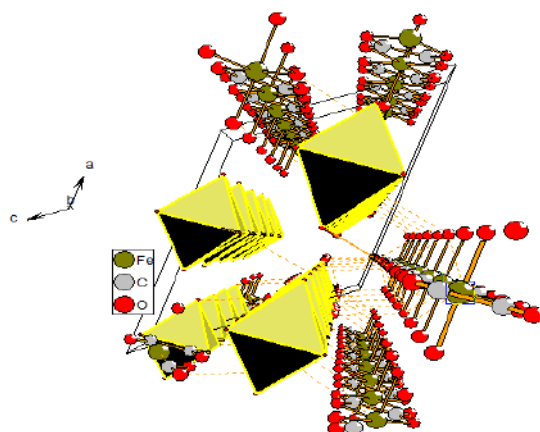
**Figure IV.12:** Projection de la structure de  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  le long de l'axe  $a$



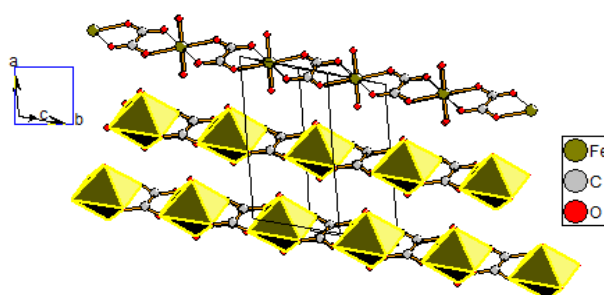
**Figure IV.13:** Projection de la structure de  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  le long de l'axe  $b$



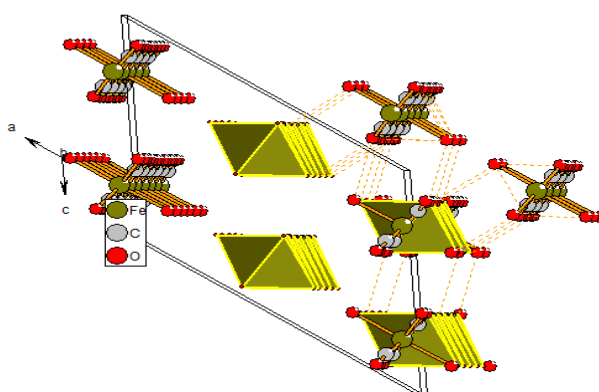
**Figure IV.14:** Projection de la structure de  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  le long de l'axe  $c$



**Figure IV.15 :** Projection de la structure de  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  le long de l'axe  $b$ , avec de programme Diment



**Figure IV.16 :** Enchaînement des octaèdres  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  suivant un plan intermédiaire, les atomes d'hydrogènes ont été volontairement omis par soucis de clarté.



**Figure IV.17 :** Projection de la structure de  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  le long de l'axe  $a$ , avec de programme Diamant

## IV.5 Etude théorique de $Fe(C_2O_4).2H_2O$

En absence d'une résolution structurale cristallographique précise ou de monocristal déterminé par diffraction RX, les méthodes théoriques de modélisation peuvent fournir des informations utiles et parfois précieuses à l'expérience [83].

Dans le cas de notre composé d'oxalate de fer la diffraction RX dans les travaux antérieur avait abouti à la structure cristalline, mais n'a permis pas d'accéder aux données structurales ou cristallographiques et géométriques. De plus, la littérature montre que la chimie des oxalates mixtes, est peu connue.

Pour calculer la géométrie de notre composé, analyser théoriquement sa structure électronique et moléculaire ainsi que sa stabilité thermodynamique, nous avons entrepris une étude quantique au moyen de l'approche de méthodes mécanique moléculaire MM+.

Cette dernière, s'est avérée une technique bien adaptée pour le calcul et la prédiction des structures moléculaire de composés organométallique. Elle permet également d'accéder aux modes de vibration dont les valeurs sont généralement très proches de celles fournies par les données expérimentales.

La comparaison des résultats issus l'approche aux données expérimentales, nous permettra de valider le modèle de la molécule  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  isolée utilisé.

### IV.5.1 Calcul de mécanique moléculaire:

La méthode de la mécanique moléculaire on utilisant le champ des forces MM+ avec l'algorithme Polak Ribiere sans l'effet du packin, on prenant comme condition finale 0,1kcal/(A°) mol et un maximum de 285 cycle donne la structure représentée sur la figure IV.18.

### IV.5.2 Calcul semi-empirique :

Le succès de la mécanique moléculaire dans le traitement des molécules organique a conduit le théoricien à transposer ce traitement à l'étude structurale de composés inorganiques. Parmi les chercheurs dans ce domaine, Andrews a développé des calculs pour déterminer les forces qui régissent les interactions entre les atomes constituant une molécule. L'énergie du système peut alors être calculée et minimisée, ce qui permet d'obtenir la conformation moléculaire la plus stable. Nous avons appliqué des calculs de mécanique moléculaire aux complexes afin d'optimiser sa géométrie et de minimiser son énergie. Ces calculs ont fourni la conformation la plus stable et la plus basse énergie. Cette conformation



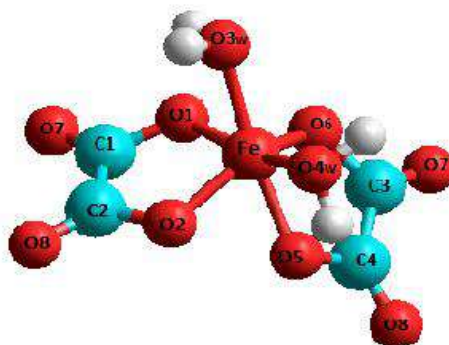
est illustrée dans les figures IV-18 avec l'énergie stérique et le gradient résiduel correspondant.

### IV.5.3 Optimisation de la géométrie sans l'effet du packing:

Pour l'optimisation préliminaire géométrique de la molécule on a utilisé les méthodes de calcul théorique suivantes :

- Mécanique Moléculaire (MM+)
- Mécanique quantique : -Semi empirique : PM3.

## IV.6 Conception la molécule



**Figure IV.18:** Géométrie optimisée en méthode semi-empirique MM+ du composé, Configuration la plus stable du complexe  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ , énergies stériques =  $826.088559 \text{ kcal/mol}$  Relevée gradient =  $0.097871 \text{ kcal/mol} \cdot \text{\AA}^{-1}$

Le but de notre étude est de calculer les caractéristiques structurales et électroniques avec des différentes méthodes de calcul théorique et d'obtenir une éventuelle similitude entre les résultats de calculs obtenus et les résultats expérimentaux. Les calculs visent les caractéristiques suivantes:

- Les distances entre les atomes liés (Tableau IV.8).
- Les angles de valence formés par trois atomes liés (Tableau IV.9).
- Les énergies électroniques totales.

Le calcul des OM frontières HOMO (High Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (High Unoccupied Molecular Orbital) et leur Gap (différence absolue HOMO-LUMO) à l'issue de l'optimisation de géométrie, sont reportées dans le tableau IV.6,7

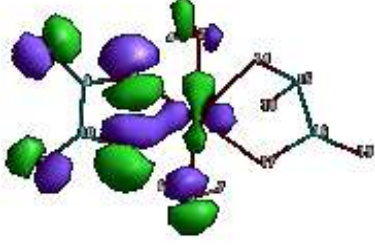
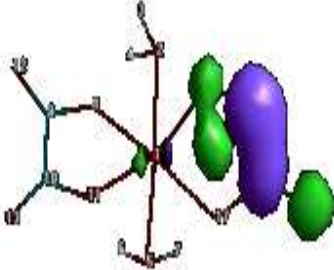
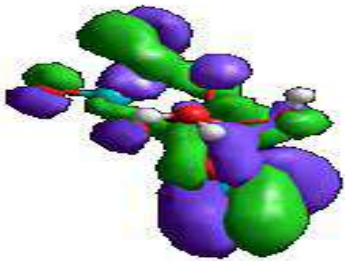
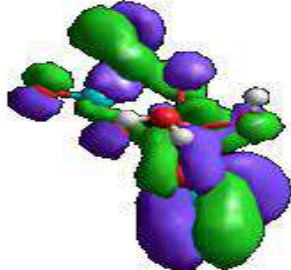
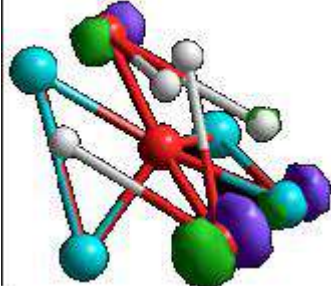
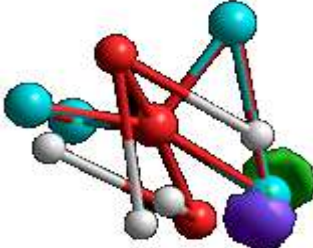
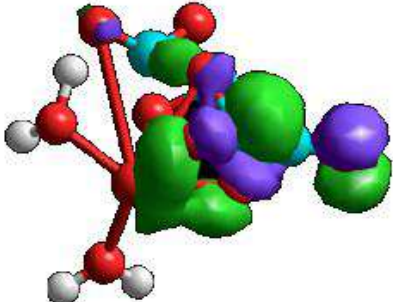
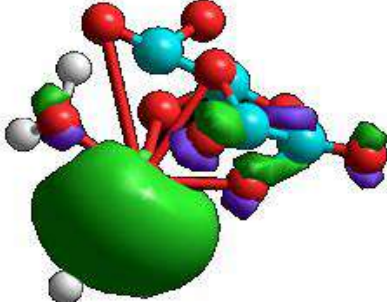
**Tableau IV.6:** Les résultats de l'énergie la plus stable pour les quatre méthodes

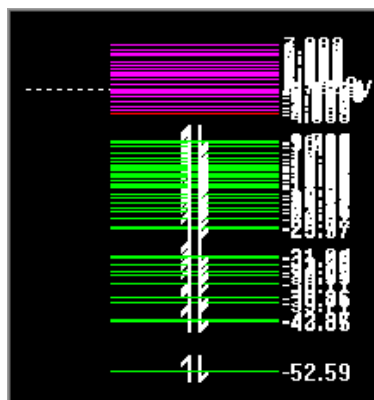
	MM+	MP3	ZINDOS	ZINDO1
Energy(kcal/mol)	826.088559	-2336.1534	-35550.3299	-4684.0749



<b>Gradient(kcal/ mol<sup>-1</sup>Å<sup>-1</sup>)</b>	0.09787	0.175	680.663	23.546
---	---------	-------	---------	--------

Tableau IV.7: Energie relative calculée selon les quatre méthodes semi-empiriques.

Method	HOMO	LUMO	HOMO-LUMO
MM+			
Energie (kcal/mol)	-9.92818	-4.607603	-5.321
PM3			
Energie (kcal/mol)	-10.886	-3.629	-7.257
ZINDOS			
Energie (kcal/mol)	-7.023	4.840	-11.893
ZINDO1			
Energie (kcal/mol)	-6.522	1.439	-7.961



**Figure IV.19:** Les orbitales moléculaires LUMO, HOMO

D'après les résultats de la comparaison des valeurs de l'écart énergétique homo-lumo avec les quatre méthodes de calcul, MM+, PM3, ZINDOS, ZINDO1, donnant les résultats suivants -5.321, -7.257, -11.893, -7.961 respectivement on remarque que l'énergie la plus faible revient à celui calculé avec la méthode ZINDOS.

#### IV.7 Calculé les distances et les angles

A l'issue de ce résultat nous avons calculé les distances Fe-O dans le polyèdre de coordination. Avec le logiciel HyperChem.

**Tableau IV.8 :** Distances dans le polyèdre de coordination (Fe—O) (Å)

	HyperChem	Experimental
Fe—O1	1.8569 Å	2.140
Fe—O2	1.7887 Å	2.140
Fe—O3 <sub>w</sub>	1.9397 Å	2.071
Fe—O4 <sub>w</sub>	1.9394 Å	2.071
Fe—O5	1.8569 Å	2.140
Fe—O6	1.7887 Å	2.140

**Tableau. IV.9** : angle dans le polyèdre de coordination O—Fe—O

	HyperChem	Experimental		HyperChem	Experimental
<b>O1-Fe –O3W</b>	71.0045°	89.95	O5-Fe-O6	91.2245°	77.04
<b>O1-Fe-O4W</b>	166.257°	90.05	O2-Fe-O3W	114.862°	90.05
<b>O1-Fe – O5</b>	122.589°	180.00	O2-Fe-O4w	92.8985°	89.95
<b>O1-Fe-O6</b>	69.5114°	102.96	O2-Fe-O6	139.983°	180.00
<b>O1- Fe-O2</b>	91.2135°	77.04	O2-Fe-O5	69.5192°	102.96
<b>O3W-Fe-O4W</b>	95.4961°	180.00	O4W-Fe-O5	71.008°	89.95
<b>O3W-Fe-O5</b>	166.258°	90.05	O4W-Fe-O6	114.846°	90.05
<b>O3W-Fe-O6</b>	92.2655°	89.95			

La représentation de la partie cationique du complexe  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  Figure (IV.18) révèle un environnement de coordination octaédrique distordu autour du fer (II) avec les angles de liaisons O1-Fe-O6 et O3W-Fe-O5 de 69.5114° et 166.258° respectivement. On peut constater que le ligand Oxalate est lié au métal. Fe – O2, Fe– O3<sub>w</sub> Sont identique de 1.7887, 1.9397 Å.

## IV.8 géométrie

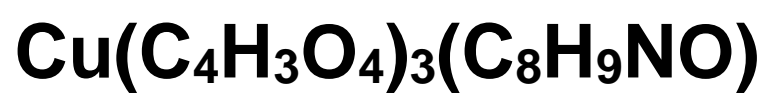
Les valeurs des angles et des longueurs de liaison calculées pour les géométries les plus stables sont données dans les tableaux IV.8 et IV.9. Ce ci nous permet de faire une comparaison entre l'expérimental et la longueur de la liaison calculée pour ce composé. Les distances des liaisons Fe-O calculées théoriquement par la mécanique moléculaire ne se conforme pas avec celle trouvé dans données du fichier CIF N° 76659-ICSD. L'étude de cette géométrie a montré que le complexe d'oxalate du fer expérimental présente la structure octaédrique régulière, alors que le polyèdre de coordination calculé présente un octaèdre détordu avec des longueurs liaison plus importante. L'énergie stérique calculée pour ce complexe est égale 826.088559kcal / mol Relevée gradient = 0.097871kcal / mol<sup>-1</sup>Å<sup>-1</sup>.

## Conclusion

L'objectif de cette partie consiste à l'étude expérimentale et théorique de précurseurs d'oxalate de fer hydraté . La diffraction par les poudres est utilisé au plan

structural et dynamique. La modélisation des propriétés structurale, est effectuée par la méthode Quantiques.

Les longueurs des liaisons Fe –O<sub>xalate</sub> expérimental varie entre 1.7887Å -1.9397Å et sont non équivalente d'où un polyèdre régulier, les valeurs correspondante calculé avec HyperChem présente une équivalence dans les longueurs des liaisons.les valeurs des liaisons mettent en évidence a distorsion du polyèdre dans les deux cas calculé et expérimentaux. Mais cette valeur révèle que l'optimisation géométrique de cette molécule lui confère une conformation plus stable.



## Introduction

Le cuivre est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2 [84]. La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique  $d^{10}$  produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique.

Les dérivés cuivreux di/trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant [85].

A travers ce travail, nous essayons de déterminer la structure cristalline (le nombre de ligand autour de l'atome central cuivre, ça géométrie, les longueurs des liaisons, les valeurs des angles ...)

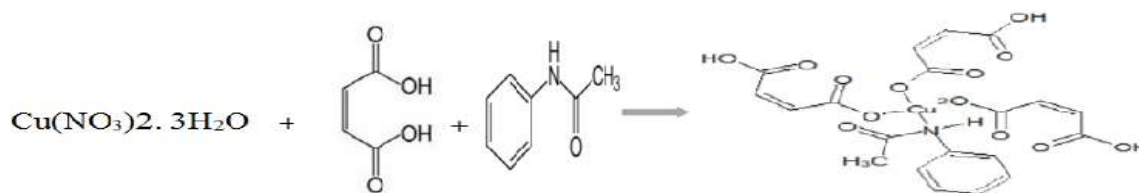
### IV.2 Synthèse de $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

Dans un bécher, a été dissout 0,247 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans 5 ml d'éthanol une solution bleue se forme. Dans un autre bécher, nous dissolvant 0.116 g d'acide maléique ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) dans 5 ml d'éthanol et dans troisième bécher a été dissout 0.067g de acétanilide ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ ) dans le même solvant. Sous agitateur magnétique, nous avons ajouté l'amide à l'acide à température ambiante sous agitation constante, en fin nous avons ajouté goutte à goutte la solution du métal. Le précipité bleu résultant, a été filtré, lavé avec de l'éthanol et séché à température ambiante.



Figure IV.20 : Figure l'échantillon avant et après séchage

Le schéma de la réaction est présenté dans la figure IV.21



**Figure IV.21** : schéma de la réaction

## IV.2.1 Identification de $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

### IV.2.1.1 Observation du produit sous binoculaire

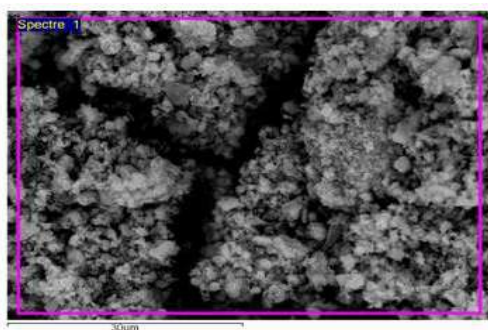
Le produit été systématiquement observés à l'aide d'un microscope optique qui a permis la détermination préliminaire de la nature homogène de l'échantillon figure IV.22



**Figure IV.22**: l'échantillon sous le microscope binoculaire

### IV.2.1.2 Microanalyse à sonde électronique(MEB)

L'analyse par spectroscopie par dispersion d'énergie a confirmé la présence des éléments chimiques Cu, C, O, N et dans la composition chimique du produit résultant. Les pourcentages atomique et massique de cette composition apparue dans le tableau ainsi que la cartographie présentant la qualité du produit.



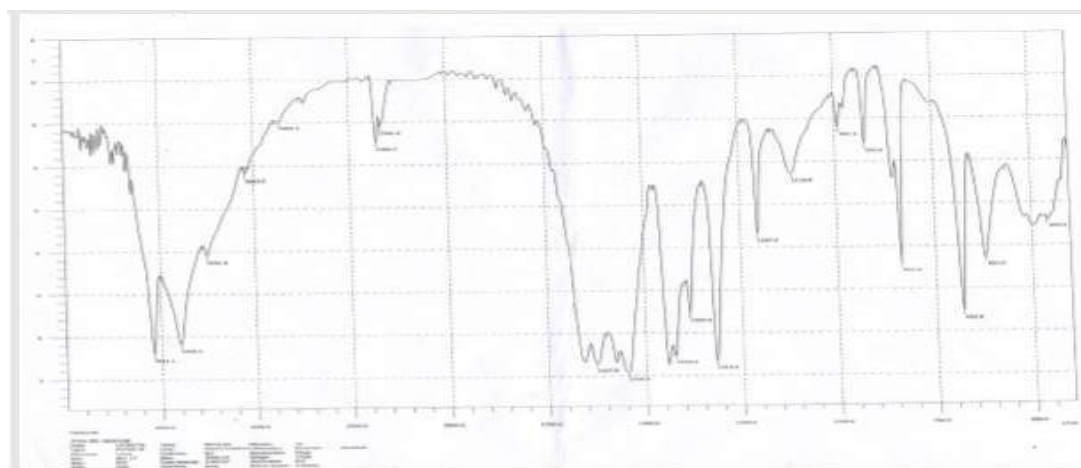
Elément	%Masse	% Atomique
C K	15.79	23.36
O K	40.22	50.10
N K	22.00	19.02
Cu K	21.99	7.52
Totaux	100.00	

**Figure VI.23** : Morphologie des cristaux d' $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$  synthétisé, observée sous MEB.

### IV.2.1.3 Identification par spectroscopie IR $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

#### IV.2.1.3.1 Détermination des principaux groupes fonctionnels

Nous avons enregistré le spectre du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$  entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  en le fixant dans une pastille de KBr. La figure IV.24 présente le spectre enregistré.



**Figure IV.24:** Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

**Tableau IV.10:** Nombres d'onde et les liaisons correspondantes de  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$ expérimental	Référence	Intensité	N d'onde $\text{cm}^{-1}$ calculé
	3541,1	3588	Forte	3546.9
	3398,3	3406[86]	Forte	3255.8
	2862,2	2850[87]	faible	2766.3
	1658.7	1620[88]	/	/
	1627,8	/	/	1628
	1546,8	1550-1549[89]	fort	1554.4
	1423,4	14231	Moyenne	1413.3
	1384,8	1380 ou 13901		1380.8
	1114,8	1115-1225[30]	faible	1111.4
	682,8	668[90]	moyenne	659.23
	459	424[88],511[30]	faible	471.97

$\nu_s$ : vibration d'élongation symétrique,  $\nu_{as}$  : Vibration d'élongation asymétrique,  $\delta$ : Vibration de déformation.



Le spectre IR de ce composé présente une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3541,1 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement O-H coordonnée, Le spectre IR du complexe de cuivre présente deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du C=O, une bande très intense vers  $1627.8 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique, et une bande d'intensité forte vers la coordination est confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande à  $682.8 \text{ cm}^{-1}$  qui est relative à la liaison (Cu-N).

Les spectres IR des acides aminés présentent des bandes localisées dans la région  $1546-1423.4-3398.3 \text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation  $\nu$  (N-H +).

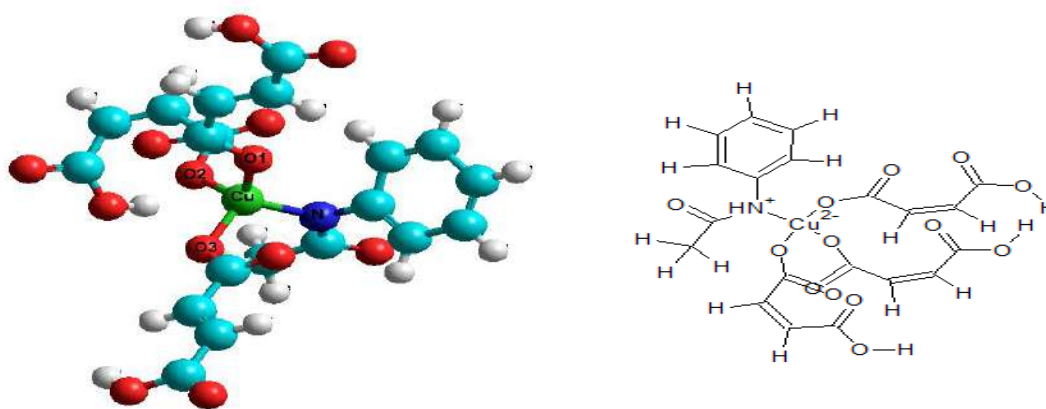
Les nombres d'ondes dans les domaines  $1114.8 \text{ cm}^{-1}$  et  $1664 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques impliquant le groupement carboxylique C-O. Ce qui nous a permis de dire qu'il s'agit d'un complexe tétraédrique.

**Tableau III.11:** Fréquences d'absorption infrarouge caractéristique des l'acétanilide et l'acide maléique (Annexe 6, 7)

Réactif	Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	N-H amide	C=O amide	O-H acide	C=O acide
l'acétanilide	3250	1125	-	-
l'acide maléique	-	-	3200	1670

## IV.2.2 Conception la molécule

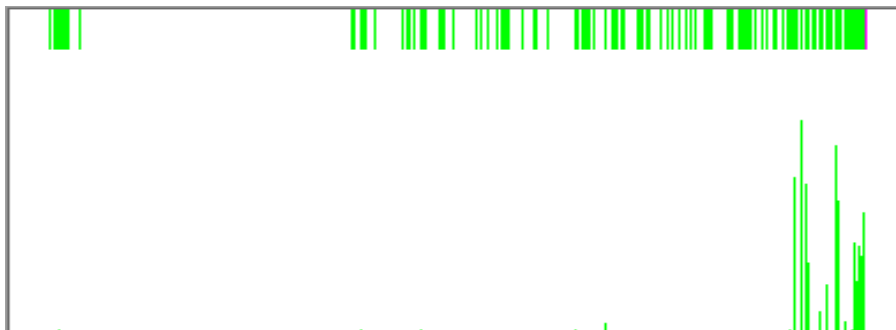
D'après les résultats du tableau VI.10 Et la recherche bibliographique réalisé, nous avons proposé la structure de la figure VI.25 La conception de cette structure est effectuée avec le logiciel HyperChem



**Figure VI.25:** Présentation de la molécule du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

Présenté avec le logiciel HyperChem

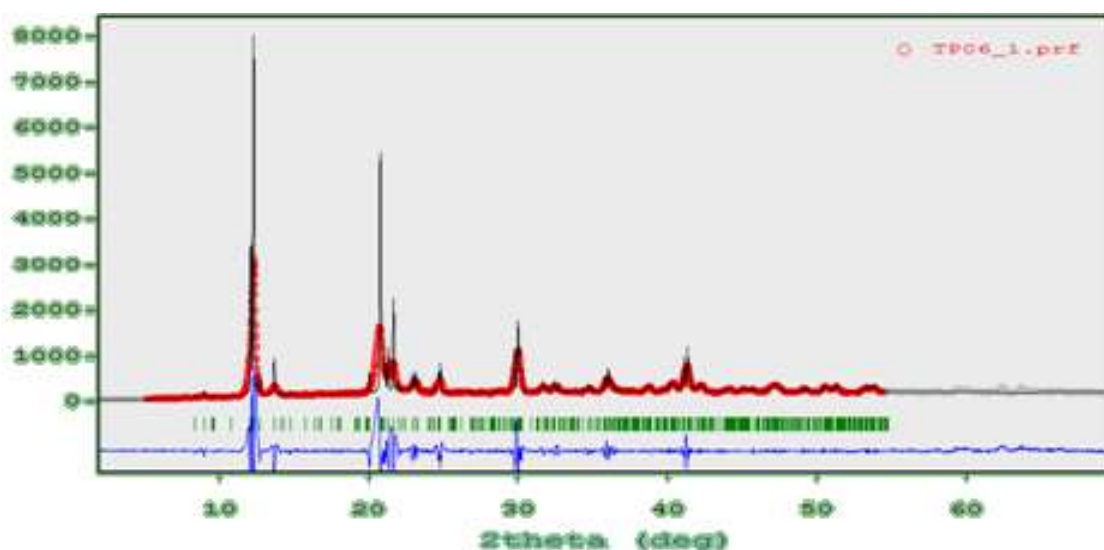
Nous avons également calculée à l'aide de programme HyperChem figure IV.25 un spectre théorique. Les bandes d'absorption obtenue sont assez près des valeurs théoriques tel qu'apparue dans le tableau IV.10 Ce calculé est fait pour confirmer les bandes de vibration observé expérimentalement.



**Figure IV.26:** Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$  à l'aide de programme HyperCham

### IV.2.3 Diffraction des rayons X sur la poudre

Le complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$  a été identifié par diffraction des rayons X par la poudre. Le diffractogramme de la figure VI.27 A été capturé à l'aide du logiciel Match2.



**Figure VI.27:** Diffractogramme de rayon X sur poudre

#### IV.2.3.1 Indexation des données

Afin de déterminer la formule chimique du composé  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ , nous avons indexation le diffractogramme de routine des rayons X enregistré dans le domaine angulaire  $2\theta$  : 0 à 40 représentée sur la figure IV.27, et obtenu les résultats présentés dans le tableau IV.12.

**Tableau IV.12 : Les données cristallographiques**

SYSTEM				MONOCLINIC SYSTEM				
REDUCED CELL				A= 9.9674 B= 10.5308 C=18.7066 BETA=98.719 V= 1940.83				
H	K	L	D <sub>OBS</sub>	D <sub>CAL</sub>	D <sub>OBS</sub> - D <sub>CAL</sub>	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH
0	0	1	9.84219	9.83258	0.00961	8.978	8.986	-0.009
0	1	1	7.17085	7.18406	-0.01321	12.333	12.311	0.023
1	1	1	6.46058	6.45886	0.00171	13.695	13.699	-0.004
2	2	-1	4.27380	4.27037	0.00343	20.767	20.784	-0.017
2	0	2	4.10106	4.09401	0.00706	21.652	21.690	-0.038
4	1	-1	4.09760	4.09760	0.00347		21.671	-0.019
3	2	-1	3.83912	3.84029	-0.00117	23.149	23.142	0.007
3	0	2	3.58375	3.58913	-0.00538	24.824	24.786	0.038
3	2	1	3.58521		-0.00145		24.814	0.010
3	1	-3	2.97203	2.97198	0.00006	30.043	30.044	-0.001
3	3	-1	2.97585		-0.00382		30.004	0.039
6	0	1	2.82083	2.82031	0.00052	31.695	31.701	-0.006
5	0	2	2.76120	2.76170	-0.00049	32.398	32.392	0.006
2	2	3	2.57712	2.57663	0.00049	34.783	34.790	-0.007

\* NOMBRE DE LIGNES

.- LIGNES ENTREE = 20

.- LIGNES INDEXÉES = 20

.- LIGNES CALCULÉES = 394

\* CHIFFRES DU MÉRITE

1.- M (20) = 10.22

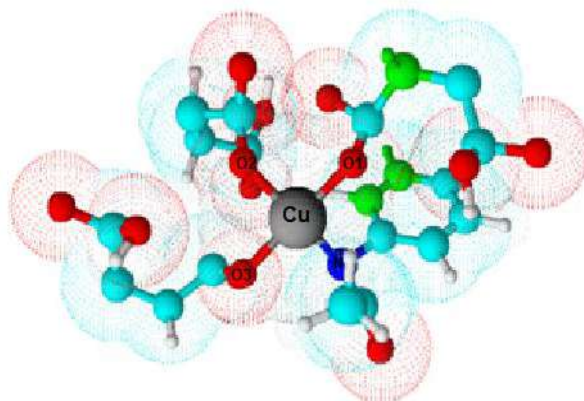
2.- F (20) = 7.9 (0.0064, 394)

Ainsi, toutes les réflexions ont été indexées dans le système Monoclinique, avec les paramètres :  $\alpha = 9.9674$ ,  $\beta = 10.5308$ ,  $c = 18.7066$

#### IV.2.3.2 description de la structure de $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})]$

#### IV.2.3.3 Unité moléculaire

L'unité moléculaire du complexe  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ , est présentée dans la figure IV.28 avec un système de numérotation atomique. Elle est constituée d'un cation de cuivre binaire équivalent, coordonnées lié à trois oxygènes provenant de l'anion maleique. Ce qui donne la géométrie tétraédrique.



**Figure IV.28** : Présentation de la molécule du complexe  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ ,  
Présenté avec le logiciel ChemSketch

A l'issue de ce résultat nous avons calculé les distances dans le polyèdre de coordination et les angles tableaux IV.13 Et IV.14 Respectivement.

**Tableau IV.13** : Distances dans le polyèdre de coordination

	HyperChem	ChemSketch
Cu-O1	1.7894Å°	1.978 Å°
Cu-O2	1.79032Å°	1.97 Å°
Cu-O3	1.7895Å°	1.971 Å°
Cu-N	1.8500Å°	1.83 Å°

**Tableau. IV.14** : angle dans le polyèdre de coordination

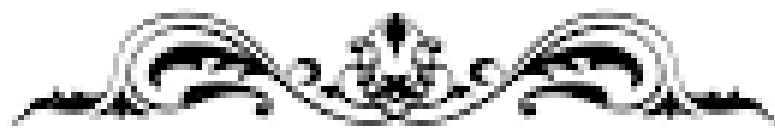
	HyperChem	ChemSketch
<b>O1-Cu-O2</b>	108.899°	110.696
<b>O1-Cu-O3</b>	108.597°	109.086
<b>O2-Cu – O3</b>	108.993	106.338
<b>O1-Cu-N</b>	109.391°	114.754
<b>O2-Cu-N</b>	111.507°	109.86
<b>O3-Cu-N</b>	109.401°	105.645

Les résultats de tableau IV.14 Révèle un environnement tétraédrique distordu autour du cuivre. Le centre métallique est coordonné a trois atomes d'oxygène et un atome d'azote avec des

angles de liaisons N-Cu-O1, N1-Cu-O2 et N1-Cu-O3 égale 109,391°, 111,507° et 109,401° respectivement. Les distances entre les atomes de coordination et le centre métallique Cu-O1, Cu-O2, Cu-O3 varie de 1.7894Å, 1.79032Å, 1.7895Å respectivement.

### **Conclusion**

Dans cette partie nous avons présenté les résultats issus de la synthèse du complexe  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ . La structure cristalline. Il a été caractérisé par l'utilisation de techniques d'analyses physicochimiques pour déterminer sa composition quantitative et qualitative et la détermination des vibrations de groupes fonctionnels à travers le spectre d'infrarouge IR.



## *Conclusion générale*



## Conclusion générale

Les matériaux hybrides "organique -inorganique" sont l'objet d'un grand intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés de matériau inorganique et d'un organique. Cette symbiose, entre deux mondes de la chimie a été avais pris un grand intérêt considérés comme antagonistes, peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations. Dans ce travail, nous préparons autant d'échantillons que possible (matériaux hybrides) dérivés de la réaction de l'acide Oxalique et de Métaux de transition trivalents et parfois en présence de l'amine.

Le but de cette investigation est la conception de nouvelles phases et obtenir de nouveaux systèmes hybride poreux par le procédé de chimie douce avec modération des distances nanométrique. Nous avons réalisé tout d'abord l'identification du composé de formule chimique suivant :  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Cela a été fait à l'aide de la microscopie binoculaire, pour étudier la morphologie et afin de révéler sa composition quantitative et qualitative, la diffraction des rayons X par la poudre a confirmé sa structure cristalline.

Par la suite, ont à comparé ces composés entre eux en termes de rendement par d'effet du changement de facteurs de réaction (temps de réaction, température, pH).

Dans ce contexte, nous avons préparé des composés hybrides pour le composé du fer, ce qui nous a permis de définir la structure de composé  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . déjà reporté dans la littérature, par (A. Angermann et J. Topfer 2008).

L'étude bibliographique nous a permis de d'identifié la phase d'après l'article scientifique dans laquelle les deux auteurs ont obtenu une phase similaire à celle du composé que nous avons obtenu et donc la même carte de formule chimique, mais il s'avère qu'il existe une différence entre nos résultats.

Aussi dans la méthode utilisée pour caractériser le composé, nous avons utilisé un logiciel différent. De la même méthode, nous avons étudiés le composé de cuivre  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 (\text{C}_3\text{H}_9\text{NO})]$ , que nous avons préparé et déterminé sa structure.

Cette recherche est notre première étape dans le monde de la nanotechnologie et de ses propriétés. Des matériaux prometteurs pour l'avenir. Nous avons fabriqué et décrit les matériaux précédemment mentionnés dans ce manuscrite et nous espérons pouvoir, à l'avenir, nous concentrer sur la fabrication de nouveaux matériaux et, si possible, en déterminer les avantages. Dans le reste de nos recherches, nous continuons à mener des expériences rigoureuses pour examiner les conditions d'inclusion d'amines de tailles et de topologies différentes afin d'étudier la variation dimensionnelle entre les pores.



# *Référence*



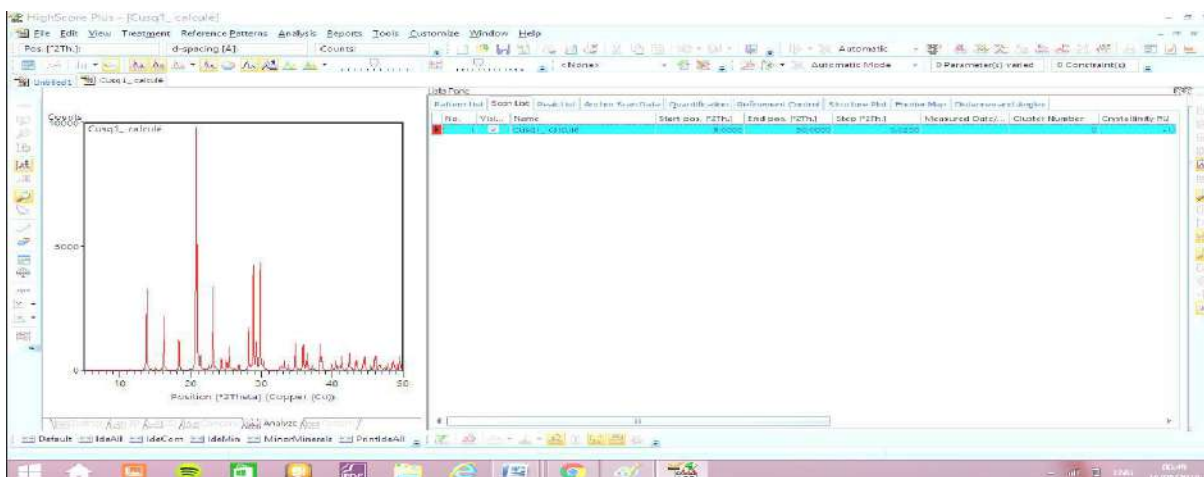


[1]	Mann,S.; Burkett,S.L.; Davis,S.A.; Fowler,C.E.; Mendelson,N.H.; Sims,S.D.; Walsh D.; Whilton,N.T.; Materials. 1997, 20, 2300.
[2]	Sanchez,C.; Arribart,H.; Giraud,M.; Nature Materials, 2005, 4, 277.
[3]	Illia,G.;Sanchez,C.; Lebeau,B.; Patarin,J.; Chemical Reviews, 2002, 102, 4093.
[4]	Sanchez,C.; Chem. Soc. Rev.; 2011, 40, 1006.
[5]	Boury,B.; Corriu,R.J.P.; Chemical Communication, 2002, 8, 795.
[6]	Livage,J.; Henry,M.; Sanchez,C.; Prog, Solid State Chem.; 1988, 18, 259.
[7]	Barboiu,M.; Chem, Comm, 2010, 46 (40), 7466.
[8]	Férey G.; Hybrid porous solids: past, present, future.; Chem, Soc, Rev, 2008, 37, 191.
[9]	Quintin,M. ; Thèse De Doctorat. ; L'université Bordeaux I. 2006.
[10]	Gangopadhyay,R.; Amitabha,D.; Chem. Mater., 2000, 12, 608
[11]	Tasi, H.-L.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis,G. ; Chem. Mater. 1997, 9, 875.
[12]	Preface to the Special Issue on Nanostructured Materials. Chem. Mater. 1996, 8 (8), 1569.1570.
[13]	Abel,R. ;Chimie douce et science des matériaux, actualité chimique p 27, avril 2000
[14]	Livage, J.; Henry and, M.; Sanchez, C.; Progress in Solid State Chemistry 18 1988, p. 259.
[15]	Schmidt, H. ; Non-Cryst,J. ; Solids, 73, (1985).
[16]	Jérôme,P. ; thèse de Doctorat. ; Université Montpellier 2, 1998.
[17]	Judeinstein ,P. ; Sanchez,C. ; Mater, J.; Chem., 6, 511-525, 1996.
[18]	Livage, J. ; De l'art du feu à la chimie douce, Academie des Sciences, 2002.
[19]	Gacitua. ; coll.; Maderas.; Ciencia y tecnología 7, 159-178, 2005.
[20]	Mori,T.; Suzuki,M.; Tokito,S.; Taga,Y.; Proc. SPIE Vol. 3797, p. 367-374
[22]	Sahut, B. ; Roy, P. ; Protavie SGFP : des sol-gels pour couches minces photochrome rapides, revue verre, 6, 5, 2000.
[23]	SANCHEZ, C.; "Chimie des matériaux hybrides. L'annuaire du collège de France". 2011.
[24]	trabelsi, O. ;Thèse de doctorat. ; Université de Reims.2011.
[25]	Langer, R. ; Control,J.;Release 7–11, 62, 1999. Kokubo, T.; Kushitani, H.; Sakka, S.; Kitsugi, T.; Yamamuro, T.; Biomed, J.; Mater. Res.; 721–734, 24, 1990
[26]	Saidi, A. ; Universite Abou Bekr Belkaid. Tlemcen. 2010.
[27]	Zenkri,L.; Memoire De Magister. UniversiteKasdi Merbah-Ouargla. 2010.
[28]	Gerloch, M, Constable EC. Transition Metal Chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 211, 2000.
[29]	<a href="https://fr.wikipedia.org/wiki/fer">https://fr.wikipedia.org/wiki/fer</a> .
[30]	Touati,K. ; Université A. MIRA – Bejaïa,2017.
[31]	Kirk-Othmer, 3rd Ed., 16, 618 – 636
[32]	Schröder,R.; DMW Dtsch. Med. Wochenschr. 105, 997, 1980.
[33]	Riemenschneider, W.; Hoechst AG, Frankfurt, Federal Republic Of Germany (Chaps. 1 – 3, 5 – 6 ,Section 4.1, 4.2, 4.3, 4.5, Chap. 7 In Part).
[34]	Minoru,Tanifuji.; Ube Industries, Tokyo, Japan (Section 4.4, Chap. 7 In Part).
[35]	Zenkri,L. ;thèse de doctorat. ; Université KasdiMerbah –Ouargla, 2018.
[36]	Semmling, D.;Hollander,F,J.;Koetzle,T,F.; J. Chem.Phys., 66, 4405, 1977.
[36]	Semmling, D.; The crystal structure of squaric acid., Acta Chem. Scand. 27, 10, 1973.

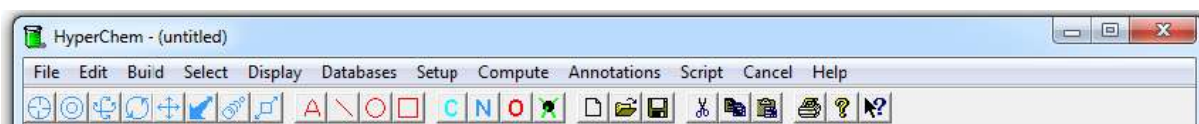
[37]	IMAI, H.; K.NAKA, Eds., Topics in Current Chemistry 270, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 43, 72, 2007.
[37]	CÖLFEN, HS.; MANN, Angew.; Chem. Int. Ed. 42, 2350–2365, 2003.
[38]	BARAN, E, J.; MONJE ,P,V., Met. Ions Life Sci. 4, 219–254, 2008.
[39]	GROHE, B.; ROGERSK.A.; GOLDBERG, H, A.; HUNTER, G, K.;Crys,J.; Growth 295, 148–157, 2006.
[40]	SHEN,Y.; LI, S.;XIE,A.;XU,W.; QIU, L.; YAO, H.; YU, X.; CHEN, Z.; Colloids Surf. B.; 58, 298–304, 2007.
[41]	Duvieubourg,L-Garela.; Thèse, université de Lilli, France, 2007.
[42]	Mohamed, A.; EL-Gahami.; Zaher A. Khafagy.;Azza M. ; Journal of Inorganic and Organometallic polymers.; 14, 117-129, 2004.
[43]	Brigitte, J.; Jacques,B.; Nicolas,B.; chimie organique, Paris,; 576-582, 2004.
[44]	Borella,M.; thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-Nancy,2006.
[45]	<a href="https://www.google.com/search?biw=1366&amp;bih=630&amp;tbm=isch&amp;sa=1&amp;ei=MM-sXJDbC4Peat-gvPAL&amp;q=FTIR-8300+CH-HAMADZU&amp;oq=FTIR-8300+CH-HAMADZU&amp;gs_l=img.3">https://www.google.com/search?biw=1366&amp;bih=630&amp;tbm=isch&amp;sa=1&amp;ei=MM-sXJDbC4Peat-gvPAL&amp;q=FTIR-8300+CH-HAMADZU&amp;oq=FTIR-8300+CH-HAMADZU&amp;gs_l=img.3</a>
[46]	Liese, H, D.; Appl ; Spectr., 24, 1478, 1978.
[47]	Garcia, D, Murillo.; Le Luyer, C.; Dujardin,C.;Pedrini,Cand Mugnie, J.; Opt. Mat., 16 ;39, 2001.
[48]	BOUBEKKA,O.;Thèse De Doctorat. Synthèse Et Caractérisation De Matériaux Hybrides « Organique-Inorganique ».UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2011.
[49]	Bekhbekh,S.; Thèse De Magister, Universite Mentouri Constantine, 2012
[50]	س . اطروحة دكتوراه مطيافية المواد. جامعة قاصدي مرباح ورقل بضياف 2016
[51]	Bouhali, A. ; Thèse de Magistère, Université MENTOURI -Constantine, ; 2005.
[52]	Verstraete , J.; Thèse Docteur De L’universite De Haute-Alsace,2005.
[53]	Abramova, A. ;Thèse Doctorat. ; Université Du Maine.2014.
[54]	BARIR, R.;thèse de doctorat. Université KasdiMerbah –Ouargla, 2018.
[55]	HARKATI, D.; thèse de doctorat, université de Mohamed Khider Biskra, pp1, 28-29, 35, 37, 40-43, 2013.
[56]	Juan,Rodríguez-Carvajal .;Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France
[57]	<a href="https://www.ill.eu/sites/fullprof/">https://www.ill.eu/sites/fullprof/</a>
[58]	Roisnel,T.; Rodríguez-Carvajal, J.;LaboratoireLéon Brillouin (Cea/Cnrs). Université De Rennes 1, France.
[59]	Boultif&Louë. ; Mcmaille (Le Bail, 2004), J. Appl. Cryst. 37, 724-731, 2004.
[60]	Altomare Et Al, Crystal Structures Solution By Powder Diffraction Data , Expo 2014
[61]	Ccdc.Mercury. The Cambridge Crystallographic Data Centre ,Registered Charity No 800579.2005
[62]	<a href="https://www.openhub.net/p/notepad-plus">https://www.openhub.net/p/notepad-plus</a>
[63]	Degen,T.;M,Sadki.;E,Bron.; U,König.; G,Nénert.; The HighScore suite. PANalytical B. V., Lelyweg 1, 7602 EA Almelo, The Netherlands. International Centre for Diffraction Data.2014.
[64]	Halls, R.; The STAR File,; J. Chem. Inf. Comput. Sci. 31, 326–333, 1991
[65]	Brown, I.; J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 101, 341, 1996.
[66]	مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح. 2018. ; كياس. ص. ; هبال. ر.
[67]	Belaidi, S.; Thèse de doctorat, Université de Batna, 2002.
[68]	Ripka ,W.C. & J.M. Blaney, “Topics In Stereochemistry”, Eds .Eliel &

	Wilen,1991
[69]	Rivail, J.L. "Elément de chimie quantique à l'usage des chimistes". Inter Editions. Paris. 1994.
[70]	D'Antonio,M,C.; Wladimirsky,A.; Palacios,D.;Coggiola,L.; González-Baró,C.,;J. Baran.; Roberto, C.;Braz,J.;Chem, Soc.,;20, 445-450.
[71]	Frost,R, L.;Weier,M, L.; Thermal Analysis and Calorimetry, 2004,75, 277–291.
[72]	Jolicoeur, B. ; Arc / Actes Du Colloque 2000
[73]	Mazzi F, Garavelli C (1957) Period Mineral 26:269
[74]	Caric, S.; Bull Soc franc Min Crist 82, 50, 1959.
[75]	Deyrieux , R. ; Peneloux , Bull SocChimFr 8, 2675, 1969.
[76]	Rao, V.; Shashimohan, AL.; Biswas AB, J Mater Sci 9, 430–433, 1974.
[77]	Glenn, R.; Gallagher PK, ThermochemActa , 272, 11, 1996.
[78]	Mohamed, M, Galwey , A, Halawy SA, ThermochemActa, 429, 57, 2005.
[79]	Hermanek , M.; Zboril, R.; Mashlan, M.; Machala, L.; Schneeweiss OJ, Mater Chem, 16, 1273, 2006.
[80]	Satoru, S.; Jiing-Yann, C.; Friedberg, S. A.; Journal of Applied Physics 61, 3420, 1987.
[81]	Angermann, J. Topfer. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dehydrate, 2008.
[82]	Maria,C.; D'Antonio,a.; et Al.. ; J. Braz. Chem. Soc, 20, 3, 445-450, 2009.
[83]	Bek6291 bureau
[84]	F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, fifth edition, J. Wiley and sons, 1988.
[85]	Omar, M.; Thes De Doctorat.; L'université Paul Sabatier De Toulouse.2007.
[86]	<a href="https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/sciences/2011/Bounab%20Nawel.pdf">https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/sciences/2011/Bounab%20Nawel.pdf</a>
[87]	<a href="https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/sciences/2011/Bounab%20Nawel.pdf">https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/sciences/2011/Bounab%20Nawel.pdf</a>
[88]	<a href="http://dspace.univtlemcen.dz/bitstream/112/3955/1/dar%20kebira%20%28%20magister%20en%20chimie%29%2012122013.pdf">http://dspace.univtlemcen.dz/bitstream/112/3955/1/dar%20kebira%20%28%20magister%20en%20chimie%29%2012122013.pdf</a>
[89]	<a href="http://www.univbejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/9177/Complexes%20de%20bases%20de%20Schiff%20avec%20Mn%28II%29%2C%20Co%28II%29%2C.pdf?sequence=1&amp;isAllowed=y">http://www.univbejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/9177/Complexes%20de%20bases%20de%20Schiff%20avec%20Mn%28II%29%2C%20Co%28II%29%2C.pdf?sequence=1&amp;isAllowed=y</a>
[90]	file:///C:/Users/Fujitsu/Downloads/Caractérisation%20par%20spectroscopie%20IR%20des%20complexes%20de%20cuivre%20II,%20de%20cérium%20III%20et%20de%20lanthane%20III.pdf

*Annexe*



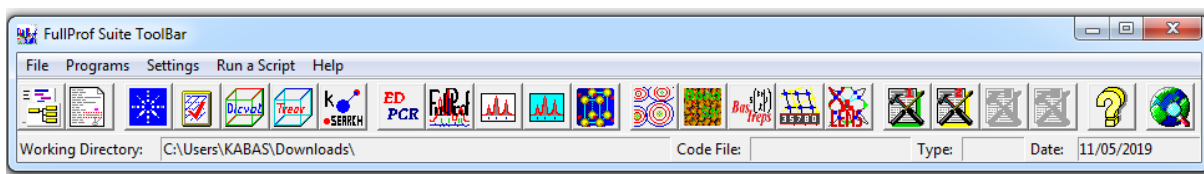
**Annex 1 : HighScore Plus**



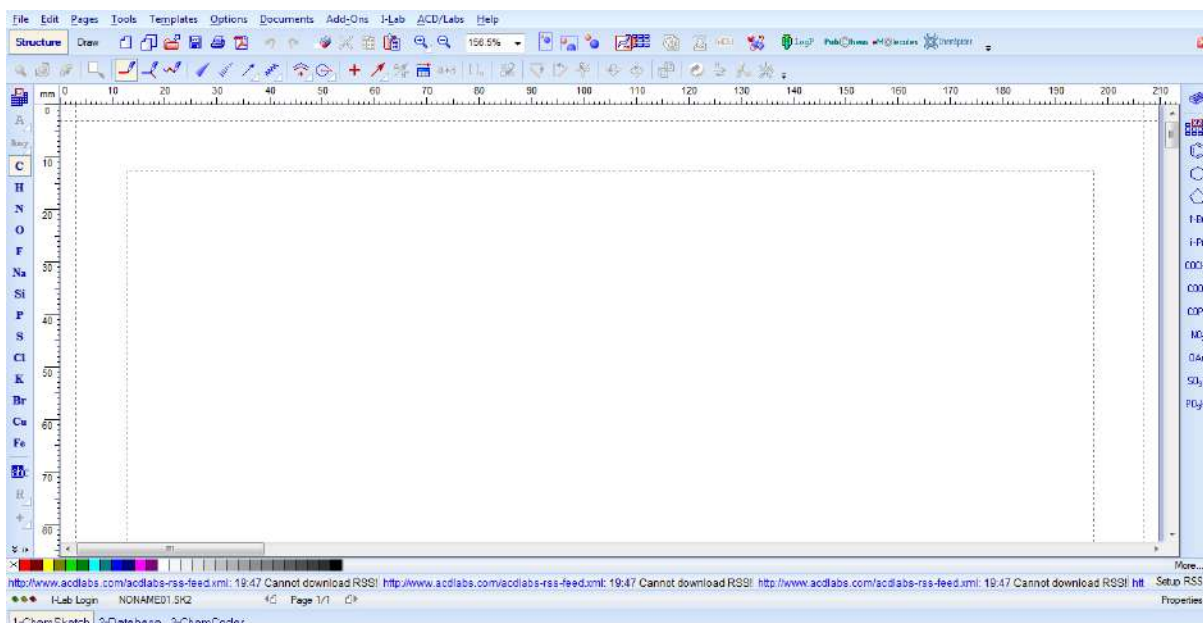
**Annexe 2 : HyperChem**



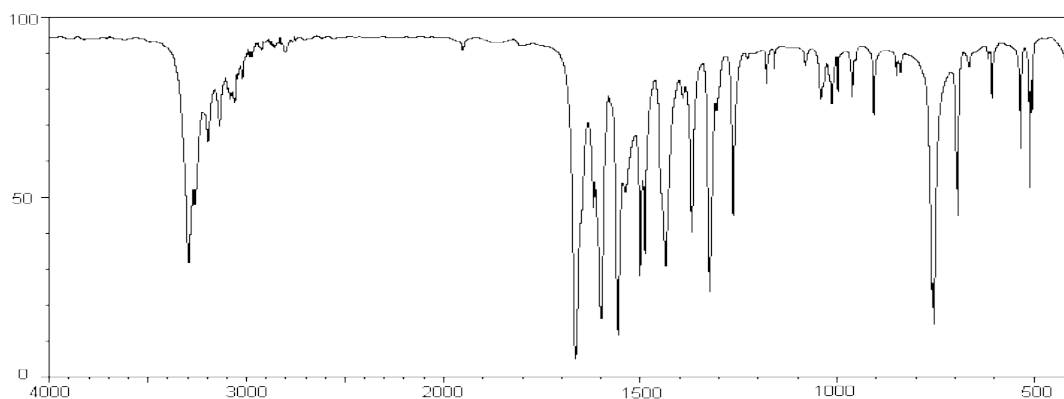
**Annexe 3 : Mercury**



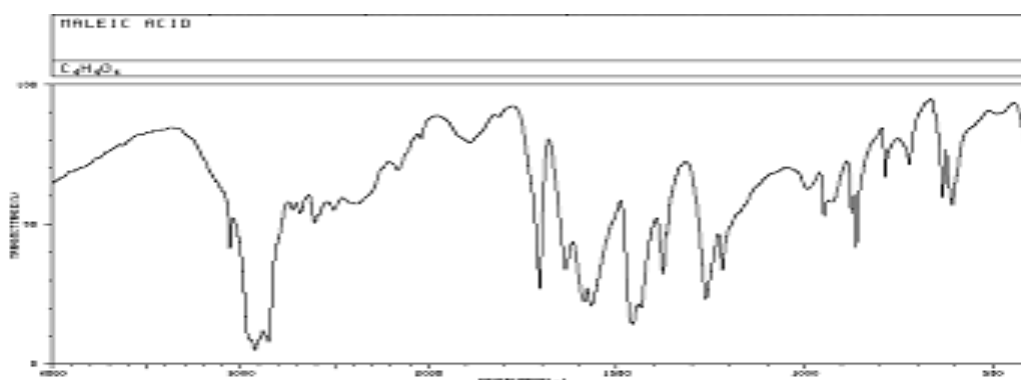
**Annexe 4: Fullprof**



### *Annexe 5: ChemSketch*



*Annexe 6 : le spectre IR de l'amine acétanilide.*



*Annexe 7 : le spectre IR de l'acide maléique*

HyperChem log start -- Wed Jun 12 01:50:01 2019.

Geometry optimization, MolecularMechanics, molecule = D:\calcul-Feox\cusc.mol.

mmplus

PolakRibiere optimizer

Default parameters being used for torsions...

Default parameters being used for stretches...

Default parameters being used for van der Waals...

Default parameters being used for bends...

Energy=464.372231 kcal/mol Gradient=38.546915 Converged=NO (1 cycles 4 points).

Energy=407.021959 kcal/mol Gradient=28.654073 Converged=NO (2 cycles 6 points).

Energy=357.690920 kcal/mol Gradient=23.971683 Converged=NO (3 cycles 8 points).

Energy=320.721775 kcal/mol Gradient=22.805161 Converged=NO (4 cycles 11 points).

Energy=296.355448 kcal/mol Gradient=19.408159 Converged=NO (5 cycles 13 points).

Energy=271.848786 kcal/mol Gradient=16.271668 Converged=NO (6 cycles 16 points).

Energy=257.737284 kcal/mol Gradient=13.551551 Converged=NO (7 cycles 18 points).

Energy=245.379883 kcal/mol Gradient=14.183410 Converged=NO (8 cycles 20 points).

Energy=232.870847 kcal/mol Gradient=15.265888 Converged=NO (9 cycles 22 points).

Energy=214.093219 kcal/mol Gradient=16.296884 Converged=NO (10 cycles 25 points).

Energy=200.186305 kcal/mol Gradient=14.467256 Converged=NO (11 cycles 27 points).

Energy=188.053555 kcal/mol Gradient=11.151091 Converged=NO (12 cycles 29 points).

Energy=181.094366 kcal/mol Gradient=10.306167 Converged=NO (13 cycles 31 points).

Energy=173.468327 kcal/mol Gradient=10.604751 Converged=NO (14 cycles 33 points).

Energy=166.995246 kcal/mol Gradient=9.554301 Converged=NO (15 cycles 35 points).

Energy=159.639345 kcal/mol Gradient=10.082739 Converged=NO (16 cycles 38 points).

Energy=153.956759 kcal/mol Gradient=9.372875 Converged=NO (17 cycles 40 points).

Energy=147.774459 kcal/mol Gradient=8.356242 Converged=NO (18 cycles 44 points).

Energy=143.230212 kcal/mol Gradient=8.304948 Converged=NO (19 cycles 46 points).

Energy=137.742377 kcal/mol Gradient=7.914419 Converged=NO (20 cycles 49 points).

Energy=133.820737 kcal/mol Gradient=7.595374 Converged=NO (21 cycles 51 points).

. . . . .

Energy=13.393366 kcal/mol Gradient=0.166252 Converged=NO (522 cycles 1113 points).

Energy=13.390641 kcal/mol Gradient=0.203836 Converged=NO (523 cycles 1115 points).

Energy=13.387946 kcal/mol Gradient=0.178491 Converged=NO (524 cycles 1117 points).

Energy=13.385609 kcal/mol Gradient=0.167794 Converged=NO (525 cycles 1119 points).

Energy=13.383555 kcal/mol Gradient=0.184500 Converged=NO (526 cycles 1121 points).

Energy=13.380757 kcal/mol Gradient=0.175434 Converged=NO (527 cycles 1123 points).

Energy=13.378795 kcal/mol Gradient=0.162314 Converged=NO (528 cycles 1125 points).

Energy=13.376821 kcal/mol Gradient=0.151866 Converged=NO (529 cycles 1127 points).

Energy=13.375384 kcal/mol Gradient=0.135602 Converged=NO (530 cycles 1129 points).

Energy=13.374024 kcal/mol Gradient=0.135064 Converged=NO (531 cycles 1132 points).

Energy=13.372650 kcal/mol Gradient=0.126321 Converged=NO (532 cycles 1134 points).

Energy=13.371657 kcal/mol Gradient=0.112792 Converged=NO (533 cycles 1136 points).

Energy=13.370726 kcal/mol Gradient=0.118247 Converged=NO (534 cycles 1138 points).

Energy=13.369456 kcal/mol Gradient=0.123516 Converged=NO (535 cycles 1141 points).

Energy=13.368593 kcal/mol Gradient=0.098232 Converged=NO (536 cycles 1143 points).

Energy=13.368593 kcal/mol Gradient=0.098232 Converged=YES (536 cycles 1143 points).

Bond=0.652155 Angle=3.67292 Dihedral=5.38645 Vdw=3.59089 Stretch-

bend=0.0661794 Electrostatic=0.

Vibrational Analysis, MolecularMechanics, molecule = D:\calcul-Feox\cusc.mol.

MolecularMechanics

mmplus  
 Default parameters being used for torsions...  
 Default parameters being used for stretches...  
 Default parameters being used for van der Waals...  
 Default parameters being used for bends...  
 Calculating the vibrational spectrum.

*Annexe 8: donné des niveau d'énergie dans le complexe Cu(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO).*

HyperChem log start -- Sun Jun 02 11:37:08 2019.

Geometry optimization, MolecularMechanics, molecule = D:\calcul-Feox\sss.mol.

OLECULAR POINT GROUP

CS

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

AO:	1 S Fe	1 Px Fe	1 Py Fe	1 Pz Fe	1 Dz2 Fe
	0.992724	0.338582	0.279828	0.121420	1.646996
AO:	1 Dxz Fe	1 Dyx Fe	1 Dx2 Fe	1 Dxy Fe	2 S O
	1.368732	0.663462	1.436962	1.065146	1.747267
AO:	2 Px O	2 Py O	2 Pz O	5 S O	5 Px O
	1.357386	1.322103	1.972480	1.660719	1.196091
AO:	5 Py O	5 Pz O	8 S O	8 Px O	8 Py O
	1.512272	1.970743	1.790383	1.189623	1.705895
AO:	8 Pz O	9 S C	9 Px C	9 Py C	9 Pz C
	1.771407	1.199220	0.794396	0.919656	0.685772
AO:	10 S C	10 Px C	10 Py C	10 Pz C	11 S O
	1.189615	0.807759	0.897821	0.707071	1.783480
AO:	11 Px O	11 Py O	11 Pz O	12 S O	12 Px O
	1.202428	1.709418	1.763190	1.926319	1.399591
AO:	12 Py O	12 Pz O	13 S O	13 Px O	13 Py O
	1.566736	1.497019	1.926352	1.311474	1.662120
AO:	13 Pz O	14 S O	14 Px O	14 Py O	14 Pz O
	1.495171	1.851099	1.037465	1.224981	1.831270
AO:	15 S C	15 Px C	15 Py C	15 Pz C	16 S C
	1.457494	0.885283	0.871302	0.460609	1.299296
AO:	16 Px C	16 Py C	16 Pz C	17 S O	17 Px O
	0.894455	0.704338	0.739411	1.913560	1.154777
AO:	17 Py O	17 Pz O	18 S O	18 Px O	18 Py O
	1.394555	1.936238	1.823378	1.289639	1.022227



AO: 18 Pz O 19 S O 19 Px O 19 Py O 19 Pz O  
 1.717992 1.925844 1.200521 1.728742 1.298014

AO: 4 S H 3 S H 6 S H 7 S H  
 0.686510 0.758563 0.640681 0.696925

**NET CHARGES AND COORDINATES**

Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	26	0.086147	0.05859	-0.02013	0.00000	55.84700
2	8	-0.399235	0.13272	2.16415	0.00000	15.99900
5	8	-0.339825	-0.16888	-2.22687	0.00000	15.99900
8	8	-0.457308	-1.74027	1.03919	0.00000	15.99900
9	6	0.400957	-3.05857	0.86627	0.00000	12.01100
10	6	0.397734	-3.14672	-0.51329	0.00000	12.01100
11	8	-0.458517	-1.86122	-0.85148	0.00000	15.99900
12	8	-0.389666	-4.06140	1.81763	0.00000	15.99900
13	8	-0.395117	-4.26151	-1.33018	0.00000	15.99900
14	8	0.055185	1.66826	1.48815	0.00000	15.99900
15	6	0.325311	2.83804	0.91711	0.00000	12.01100
16	6	0.362499	3.26597	-0.48716	0.00000	12.01100
17	8	-0.399129	1.85239	-1.30289	0.00000	15.99900
18	8	0.146763	1.87711	0.21924	0.00000	15.99900
19	8	-0.153121	4.54091	-1.02577	0.00000	15.99900
4	1	0.313490	-0.75041	2.04207	0.00000	1.00800
3	1	0.241437	-0.41203	2.98327	0.00000	1.00800
6	1	0.359319	-0.98260	-1.94383	0.00000	1.00800
7	1	0.303075	0.64982	-2.00215	0.00000	1.00800

**Annexe 9** : donné des niveau d'énergie dans le complexe Fe(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O

## RÉSUMÉ :

Dans cette étude, nous avons préparé autant d'échantillons que possible (matériaux hybrides) dérivés de la réaction des acide Oxalique / acide maleique des Métaux de transition trivalents et divalent tels que Fe, Cu, et parfois en présence de l'amine (acetanilide ).

Le but de cette investigation est la conception de nouvelles phases et l'obtention de systèmes hybride poreux par le procédé de chimie douce avec modération des distances nanométrique.

Nous avons réalisé l'identification des composés de formule chimique suivant:  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  et  $[Cu(C_4H_3O_4)_3 (C_8H_9NO)]$  Cela a été fait à l'aide de la microscopie binoculaire, pour étudier la morphologie et afin de révéler sa composition quantitative et qualitative, la diffraction des rayons X par la poudre et infra-rouge a confirmé sa structure cristalline.

Cette étude est basé sur le fait d'identifier les échantillons chimiques hybrides en utilisant la technique d'analyse par les rayons X, afin de détecter leurs structures quantitatives et qualitatives donc leurs structures cristallines et en suite étudié

**MOTS-CLÉS :** Diffraction des rayons X, la chimie douce, Métaux de transitions, matériaux hybrides, Structure cristalline

## المخلص

في هذه الدراسة ، قمنا بإعداد أكبر عدد ممكن من العينات (المواد الهجينة) المستمدة من تفاعل حمض الأكساليك / حمض المالبيك والمعادن الانتقالية ثلاثية وثنائية التكافؤ: Fe , Cu وأحياناً في وجود أمين (اسيتانيليد).

الغرض من هذا البحث هو تصميم مركبات كيميائية انطلاقاً من تجارب مخبرية باستعمال الكيمياء اللينة للحصول على مواد نانوية. لقد حددنا الصيغ الكيميائية التالية:  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  و  $[Cu(C_4H_3O_4)_3 (C_8H_9NO)]$  تم ذلك باستخدام المجهر الإلكتروني، لدراسة التشكل والكشف عن تكوينه الكمي والنوعي ، حيود الأشعة X على مسحوق استعملت في تحديد البنية البلورية. استندت هذه الدراسة إلى حقيقة وجود عينات كيميائية هجينة تم تشخيصها باستخدام تقنية تحليل الأشعة السينية وطيف الأشعة الحمراء ، وذلك من أجل الكشف عن بنيتها الكمية والنوعية وبالتالي تراكيبها البلورية ومن ثم دراستها باستخدام برامج كيميائية حديثة. **الكلمات المفتاحية:** حيود الأشعة السينية ، الكيمياء اللينة ، المعادن الانتقالية ، المواد المختلطة ، التركيب البلوري.

## ABSTRACT:

In this study, we prepare as many samples as possible (hybrid materials) derived from the reaction of oxalic acid and trivalent / bivalent transition metals such as Fe, Cu, and sometimes in the presence amine (Acetanilid).

The purpose of this investigation is the design of new phases and to obtain new porous hybrid systems by the soft chemistry process with moderation of nanometric distances.

We realized the following chemical formula identification:  $Fe(C_2O_4).2H_2O$  and  $[Cu(C_4H_3O_4)_3 (C_8H_9NO)]$  This was done using binocular microscopy, to study the morphology and in order to reveal its quantitative and qualitative composition, powder ray X diffraction and infra-red has confirmed its crystalline structure.

This study is based on the fact of diagnosed hybrid chemical samples using the X-ray analysis technique, in order to detect their quantitative and qualitative structures thus their crystalline structures and then studied using modern chemical programs.

**KEY-WORDS:** X-ray diffraction, soft chemistry, transition metals, hybrid materials, crystalline structure