

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ KASDI MERBAH-OUARGLA  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

**MÉMOIRE**

Pour L'obtention Du Diplôme De MASTER

En Chimie ( Analytique)

Présentée par :

*Djennati Maroua et Benidir Meriem*

*Elaboration d'un matériau organométallique.  
Identification, structure cristalline et propriétés*

Soutenue le 30/06/2019, Devant le jury composé :

<b>ZINE Boubaker</b>	Maitre assistant	(A)	Examineur	Université Ouargla
<b>ALLAOUI Abdelfetah</b>	Maitre de conference	(B)	President	Université Ouargla
<b>BEN AMOR Loubna</b>	Maitre de conference	(B)	Invité	Université Ouargla
<b>ZENKHRI Louiza</b>	Maitre de conference	(A)	Promoteur	Université Ouargla

Année (2018/2019)



## *Dédicace*

*Grâce à dieu nous avons achevé ce modeste travail que je dédie aux premières personnes dans le monde, les plus chères et les plus aimées, mes parents:*

*À ma mère qui m'a tenu la main depuis mes premiers pas et qui continue toujours de me conseiller et de m'orienter.*

*À mon père pour sa tendresse depuis ma naissance, et durant mes études, qui est le meilleur exemple pour moi dans la vie.*

*À mon seul frère*

*À mes sœurs, et leurs petites*

*À mes camarades du département de Chimie Analytique*

*À mes chères amies*

*À mon binôme Meriem et toute la famille Benidir*

*À tous les enseignants de l'université d'Ouargla et tous les étudiants*

*Enfin, je dédie ce mémoire à mes collègues de la promotion et à tous ceux qui connaissent Maroua*

## **Dédicace**



*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,*

*L'amour, le respect, la reconnaissance...*

*Aussi, c'est tout simplement que*

### ***Je dédie cette thèse***

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi*

*mon père., Djamal*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de*

*Mon cœur, ma vie et mon bonheur*

*maman que j'adore. Fatima*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes frères et mes sœurs, Fares, sabrine, Chaima, Samira, Adam, et mes neveux Abdel Moneim*

*et Retan*

*A toute ma famille, et mes amis, (A Amira et toute la famille Khedairia)*

*A mon binôme Maroua et toute la famille Djennati*

*À toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail à tous ceux que j'ai omis de citer*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

*Meriem*

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Meriem' with a stylized flourish at the end.

### Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau de pédagogie de Chimie analytique de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière.

Avant tout, nous devons remercier Allah le tout puissant qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

Nous adressons à notre encadreur, Madame **ZENKHRI Louiza** Maître de conférence « A » à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, notre profonde gratitude ainsi que notre reconnaissance, pour tous les efforts qu'elle a consentis et ces orientations tout au long de l'élaboration de ce travail. Pour ces conseils et ces encouragements avec beaucoup de patience et de gentillesse.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements aux membres de jury Monsieur **ALLAOUI Abdelfetah** et Monsieur **ZINE Boubaker** Professeurs à l'université Kasdi Merbah –Ouargla d'avoir acceptées d'évaluer ce travail, je remercie également madame **BEN AMOR loubna** pour ces conseils et d'avoir suivi notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants et techniciens des laboratoires qui nous ont aidés dans la réalisation des analyses physico-chimiques et sont : **GHERIANI Rachid** pour la mesure DRX par la poudre, **MASROUK Houria** et **SEGNI ladjel** pour la mesure des spectres IR à l'Université Kasdi Merbah –Ouargla, **BOUJEMAA Souheila** pour la mesure DRX par la poudre à l'université de Tlemcen et les enregistrements des spectres IR. **BENMABROUK Lazher** pour les conversions des extensions des fichiers illisibles **SAIDAT Mostapha** pour l'aide dans le dessin graphique des spectres IR, le technicien de laboratoire.

Nous adressons nos remerciements, aux membres de laboratoire : **Mr. Ramdane**, Mesdemoiselles **Anissa**, **Hannane**, et **DJENNATI Khiera** ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail.

Nos reconnaissances vont également envers tous les enseignants qui ont contribué à notre formation, ainsi que nos collègues pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que nous avons pu trouver auprès d'eux. Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous et à toutes.

Nous tenons également à remercier toute la promotion de master de l'année 2018-2019,  
et tous les membres du staff technique et administratif du département de chimie

## Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Problématique</i>	2
<i>L'objet</i>	2

### **PARTIE A: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### *Premier chapitre: Généralités sur les matériaux hybrides poreux*

<b>Introduction</b>	6
<b>I.A.</b> Nanomatériaux	6
<b>I.A.1.</b> Classification des nanomatériaux	6
<b>I.A.1.1</b> Les nano-objets	6
<b>I.A.1.2</b> Les matériaux nanostructures	6
<b>I.A.2</b> Propriétés des nanomatériaux	7
<b>I.B.</b> Matériaux hybrides poreux	7
<b>I.B.1</b> Les matériaux poreux	7
<b>I.B.2</b> Dimension et classement des matériaux poreux	8
<b>I.C.</b> Domaines d'applications par type de nanomatériaux	8
<b>I.D.</b> Les complexes	9
<b>I.D.1.</b> Les métaux transitions	9
<b>I.D.2.</b> Ligand	9
<b>I.D.2.1</b> Les acides	9
<b>I.D.2.2.</b> Les template	11

### **PARTIE B : PARTIE EXPERIMENTAL**

#### *Deuxième chapitre : Les méthodes de Synthèse, et de Caractérisations*

<b>Introduction</b>	14
<b>II.1.</b> Méthodes De Synthèses	14
<b>II.1.1.</b> Synthèses par voie de chimie douce	14
<b>II.1.1.1.</b> Procédé Sol-gel	15
<b>II.1.1.2.</b> Synthèse par Co-précipitation	15
<b>II.2.</b> Les différentes méthodes de caractérisation	15
<b>II.2.1.</b> Le Rayonnement Infrarouge	16
<b>II.2.1.1.</b> Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier	16
<b>II.2.2.</b> La Microscopie électronique a balayage	17
<b>II.2.3.</b> Rayons X	18
<b>II.2.3.1.</b> Diffraction de rayons X	18

#### *Troisième chapitre : Techniques et appareillages utilisées*

<b>Introduction</b>	<b>21</b>
<b>III.1.</b> Les outils et appareils utilisés	<b>21</b>
<b>III.1.1.</b> Les outils	<b>21</b>
<b>III.1.2.</b> Les appareils de mesure	<b>21</b>
<b>a)</b> Spectromètre FTIR	<b>21</b>
<b>b)</b> Le diffractomètre des rayons X par la poudre	<b>22</b>
<b>c)</b> Microscopie électronique a balayage	<b>22</b>
<b>III.2.</b> La Liste des produits chimiques utilisés	<b>23</b>
<b>III.3.</b> Les Supports informatiques	<b>23</b>
<b><i>Quatrième chapitre : Résultats et discussion</i></b>	
<b>IV.1.</b> Squarate de 4,4-bipyridine	<b>28</b>
<b>IV.1.1.</b> Synthèse	<b>28</b>
<b>IV.1.2.</b> Bibliographie des Squarate des 4,4-Bipyridine Et de ses homologues	<b>29</b>
<b>IV.1.3.</b> Identification de Squarate de Bipy	<b>30</b>
<b>A.</b> Caractérisation par spectroscopie infrarouge du Produit	<b>30</b>
<b>B.</b> Identification par diffraction des rayons X par la poudre	<b>31</b>
<b>B.1.</b> L'indexation de diffractogramme des rayons X	<b>32</b>
<b>B.2.</b> Conception de la molécule	<b>34</b>
<b>B.3.</b> Description de la structure	<b>34</b>
<b>IV.1.4.</b> Génération de nom pour la structure	<b>34</b>
<b>IV.1.5.</b> Discussion	<b>34</b>
<b>IV.1.6.</b> Propriété de matériau	<b>35</b>
<b>Conclusion</b>	<b>35</b>
<b>IV.2.</b> $M(C_2O_4).2H_2O$	<b>37</b>
<b>IV.2.1.</b> Oxalate des métaux	<b>37</b>
<b>IV.2.2.</b> Synthèse de $M(C_2O_4).2H_2O$ ; $M = Co, Ni, Zn$ :	<b>37</b>
<b>IV.2.3.</b> Bibliographie sur de composés $M(C_2O_4)$	<b>37</b>
<b>IV.2.4.</b> Identification de $M(C_2O_4).2H_2O$	<b>38</b>
<b>A.</b> Caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie	<b>38</b>
<b>B.</b> Caractérisation par spectroscopie infrarouge	<b>39</b>
<b>C.</b> Diffraction des rayon X	<b>41</b>
<b>C.1.</b> L'indexation de diffractogramme des rayons X	<b>41</b>
<b>C.2.</b> Description de la structure $M(C_2O_4).2H_2O$	<b>43</b>
<b>Conclusion</b>	<b>46</b>

<b>IV.3.</b>	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$	<b>48</b>
<b>IV.3.1.</b>	Synthèse	<b>49</b>
<b>IV.3.2.</b>	Identification de $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$	<b>49</b>
<b>A.</b>	Caractérisation par spectroscopie infrarouge	<b>49</b>
<b>B.</b>	Identification par diffraction des rayons X par la Poudre	<b>51</b>
<b>B.1.</b>	Conception de la Molécule	<b>51</b>
<b>B.2.</b>	Description de Structure $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$	<b>53</b>
<b>B.3.</b>	Propriétés physiques de $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$	<b>55</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>56</b>
<b>IV.4.</b>	$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$	<b>58</b>
<b>IV.4.1.</b>	Synthèse de $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$	<b>58</b>
<b>IV.4.2.</b>	Identification $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$	<b>59</b>
<b>A.</b>	Caractérisation par spectroscopie MEB	<b>59</b>
<b>B.</b>	Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge	<b>59</b>
<b>C.</b>	Identification par diffraction des rayons X	<b>62</b>
<b>C.1.</b>	L'indexation De Diffractogramme Des Rayons	<b>62</b>
<b>C.2.</b>	Conception de la molécule de $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$	<b>63</b>
<b>C.3.</b>	Description de structure	<b>64</b>
<b>C.4.</b>	Propriétés physiques	<b>66</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>66</b>
	<i>Conclusion générale</i>	<b>68</b>
	<i>Annexes</i>	



## *Liste de tableaux*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
1	<i>Domaines d'applications par type de nanomatériaux.</i>	8
2	<i>Les outils et appareils utilisés.</i>	21
3	<i>Des produits chimiques utilisés.</i>	23
4	<i>Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.</i>	31
5	<i>Données d'indexation de diffractogramme des rayons X.</i>	32
6	<i>Distances interatomiques (Å).</i>	34
7	<i>Les observations de ces synthèses.</i>	38
8	<i>Bibliographie des oxalates des métaux divalents étudié.</i>	38
9	<i>Pourcentage atomique et massique des composants chimiques de l'échantillon</i>	39
10	<i>Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.</i>	40
11	<i>Données de l'indexation du diagramme diffraction des rayon X.</i>	42
12	<i>Distance Dans Le Composé <math>\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>.</i>	46
13	<i>Les distances dans la molécule <math>\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>.</i>	46
14	<i>Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.</i>	50
15	<i>Distances des liaisons dans le polyèdre de coordination du nickel.</i>	55
16	<i>longueur des liaisons dans le polyèdre de coordination du nickel.</i>	55
17	<i>Propriétés physiques de <math>[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}</math></i>	55
18	<i>Pourcentage atomique et massique des composants chimiques de L'échantillon.</i>	59
19	<i>Fréquences d'absorption infrarouge caractéristique des réactifs de départ.</i>	60
20	<i>Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.</i>	61
21	<i>indexation du diffractogramme des rayons X pour le complexe.</i>	62
22	<i>Longueur des liaisons dans le polyèdre de coordination du Cuivre.</i>	65
23	<i>Distances des liaisons dans le polyèdre de coordination du Cuivre.</i>	65
24	<i>Propriétés physiques de <math>\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})</math></i>	66

## Liste des figures

N°	Titre De Figure	Page
1	<i>Classification des nanomatériaux.</i>	6
2	<i>Caractéristiques des matériaux poreux.</i>	7
3	<i>La surface poreuse de trois systèmes: un matériau microporeux (A), un matériau mésoporeux (B) et un matériau macroporeux (C).</i>	8
4	<i>Structure chimique de l'acide Squarique</i>	10
5	<i>Structure chimique de l'acide Squarique et ses anions.</i>	10
6	<i>Structure chimique de l'acide Maléique.</i>	10
7	<i>Complexes oxalates (Cotton Et Wilkinson, 1988).</i>	11
8	<i>Structure chimique de L'acétanilide.</i>	11
9	<i>Structure chimique de 4,4-Bipyridine.</i>	11
10	<i>Domaines du spectre électromagnétique.</i>	16
11	<i>Mécanismes d'émission des électrons.</i>	18
12	<i>Coupe d'une colonne et Schéma de principe du MEB.</i>	18
13	<i>Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.</i>	19
14	<i>Verrerie, balance, agitation magnétique, filtration sous vide.</i>	21
15	<i>Un spectromètre FTIR de type SHIMADZU.</i>	22
16	<i>L'appareil cary 600 séries FTIR spectromètre.</i>	22
17	<i>Un spectromètre XRD 3003 TT ;SEIFERT.</i>	22
18	<i>Microscope électronique a balayage.</i>	23
19	<i>Environnement de FULLPROF.</i>	24
20	<i>Environnement de WinPLOTR.</i>	24
21	<i>Environnement de Hyperchem.</i>	24
22	<i>Environnement de l'origine.06.</i>	25
23	<i>Environnement de ChemSketch.</i>	25
24	<i>Environnement de Mercury.</i>	25
25	<i>Composé obtenu de squarate de 4,4-bipy.</i>	28
26	<i>Spectre IR du squarate 4,4-bipy.</i>	30
27	<i>Diagramme de diffraction des rayons X du composé obtenue.</i>	31
28	<i>Sels jaune (I) et orange (III) de 4BPY / SQU provenant de la cristallisation et réaction à l'état solide réversible au di-sel rouge (II) avec transfert de proton</i>	33
29	<i>Unité asymétrique de composé obtenu.</i>	34
30	<i>Image de microscopie électronique à balayage haute résolution de la poudre de <math>Co(C_2O_4).2H_2O</math> déposé sur un substrat de carbone.</i>	39
31	<i>Spectre IR de composé <math>Co(C_2O_4).2H_2O</math>.</i>	39
32	<i>Une comparaison des spectres infrarouges pour chacun des composés: (a) : complexe d'oxalate de cobalt (b) : notre produit (Co) , (c) : zinc</i>	41
33	<i>comparaison des diagrammes des produits.</i>	41
34	<i>L'unité asymétrique de la structure <math>Co(C_2O_4).2H_2O</math>.</i>	43
35	<i>L'unité moléculaire de la structure <math>Co(C_2O_4).2H_2O</math>.</i>	44
36	<i>Représentation de la maille élémentaire sur dans les trois directions.</i>	44
37	<i>Projection de la maille élémentaire selon les 3 axe a, b et c respectivement</i>	44
38	<i>Projection de la structure <math>Co(C_2O_4).2H_2O</math>.</i>	45
39	<i>Figure mentant la cohésion du réseau cristal par les liaison hydrogène.</i>	45
40	<i>Vue général du paking de <math>Co(C_2O_4).2H_2O</math>.</i>	45
41	<i>Structure de quelque <math>M(C_2O_4).2H_2O</math> composé de nickel.</i>	48
42	<i>Les etapes de synthèse <math>[Ni(C_4HO_4)_2(C_{10}H_8N_2)_2]^+.2Cl^-</math>.</i>	49

43	<i>Spectre IR du complexe obtenu.</i>	49
44	<i>La diffractogramme des rayons x de composé obtenu.</i>	51
45	<i>L'unité moléculaire proposée.</i>	52
46	<i>Structure de composé octaèdre et compose plan carré.</i>	53
47	<i>Diffractogramme de composé octaèdre.</i>	54
48	<i>Configuration électronique et hybridation de Ni dans le complexe</i>	54
49	<i>Forme géométrique de complexe obtenu</i>	54
50	<i>Les expérience de cuivre.</i>	58
51	<i>Image de microscopie électronique à balayage.</i>	59
52	<i>Le Spectre IR de l'amine Acétanilide.</i>	60
53	<i>Le Spectre IR de l'acide Maléique.</i>	60
54	<i>Spectre Ir du complexe obtenu.</i>	61
55	<i>La diffractogramme des rayons de composé obtenu.</i>	62
56	<i>Géométrie de la molécule proposé.</i>	64
57	<i>Configuration et hybridation de <math>Cu(C_4H_3O_4^-)_3(C_8H_9NO)</math>.</i>	64

N°	Titre De Schéma	Page
1	<i>Formule proposée du squarate de 4,4-bipy.</i>	33
2	<i>Formule proposée du <math>M(C_2O_4).2H_2O</math> ; <math>M = Co, Ni, Zn</math>.</i>	43
3	<i>Formule proposée du complexe de nickel.</i>	53
4	<i>Réaction de <math>Cu(C_4H_3O_4^-)_3(C_8H_9NO)</math>.</i>	63

*Liste des l'annexes*

**Annexe I**

**Annexe II**

**Annexe III**

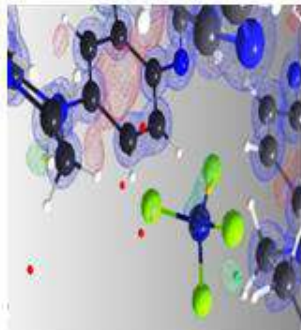
**Annexe IV**

**Annexe V**

### *Liste des abréviations et symboles*

<b>°C</b>	<b>degrés Celsius</b>
<b>m</b>	Mètre
<b>cm</b>	Centimètre
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>Ni:</b>	Nikel
<b>Co</b>	Cobalt
<b>Zn</b>	Zinc
<b>SQ</b>	acide squarique
<b>Bipy</b>	4'4 bipyridine
<b>3D</b>	3dmission
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>FT-IR</b>	spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
<b>DRX</b>	Diffraction Des Rayons X
<b>RX</b>	Rayons X
<b>UV</b>	Ultraviolet visible
<b>MEB</b>	La Microscopie Electronique A Balayage
<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>M</b>	Metal
<b>g</b>	Gramme
<b>m</b>	Masse
<b>mol</b>	Mole
<b>ml</b>	Millilitre
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>v</b>	Fréquence
$\lambda$	longueur d'onde
<b>µm</b>	micromètre
<b>Z</b>	numéro atomique
<b>KBr</b>	bromure de potassium
<b>Å</b>	Angström
<b>Dobs</b>	Distance interoculaire observé
<b>Dcal</b>	Distance interoculaire calculé
<b>h k l</b>	Les indices de miler
<b>Deg</b>	Degré

<b>2th</b>	$2\beta$
<b>cell</b>	Les paramètre de la maille cristalline



# Introduction générale

## **INTRODUCTION GENERALE**

La chimie organométallique est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique. Elle a connu un essor important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, la chimie analytique mais également en biologie et en médecine, reste à ce jour un domaine d'investigation considérable, que ce soit dans le cadre de recherches fondamentales ou d'applications industrielles. Dans les deux cas, le paramètre que l'on cherche à contrôler et à comprendre est l'interaction entre le ligand et le centre métallique. Vu leurs caractéristiques structurales très diversifiées, les ligands ayant différents sites de coordination ont une grande aptitude à donner des complexes avec les métaux de transition. Cette interaction est contrôlée par plusieurs facteurs, dont les plus importants sont les propriétés électroniques et stériques du ligand. C'est en modulant ces propriétés, en fonction du centre métallique étudié, que peuvent espérer et contrôler les architectures résultantes à l'état solide de ces composés, et leur comportement en solution. [1]

Dans ce mémoire, nous parlerons en premier lieu sur des généralités sur les matériaux hybrides poreux qui joue un rôle important dans *le premier chapitre* ; et nous décrirons également dans *le deuxième chapitre* des aperçus sur le concept et sur la théorie des complexes organométalliques ; *Le troisième chapitre* rassemble les différentes méthodes de préparation et quelques propriétés physicochimiques, nous décrirons également les composés obtenus à été caractérisés par les techniques usuelles: infrarouge, DRX.MEB.

La deuxième partie rassemble les protocoles expérimentaux suivis au cours de ce travail. Après la synthèse chimique et la caractérisation physicochimique, nous avons discutés les résultats à la base des déterminations des différentes propriétés spectroscopiques : la structure chimique par DRX, et Nous extrayons les groupes fonctionnels les plus importants représentés par les spectres infrarouges (IR) et, comme vous pouvez le constater. Nous observons également la structure formative à travers la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

[1]- CHAHMANA, Safia. Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité électrochimique de nouvelles bases de Schiff non symétriques et de leurs complexes de métaux de transition. Thèse Doctorat. Sétif : Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2018.





**Problématique :**

Le développement actuel dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux solides à structures hybrides organique-inorganiques, a montré la diversité de tels matériaux en termes de structure, topologie et composition, Alors, quels sont ces matériaux hybrides ? Et comment ces hybrides sont-ils synthétisés, étudiés et caractérisation ?

L'obtention de tels matériaux est gouverné par un ensemble de paramètres à respectés. La reproduction d'une même synthèse avec les mêmes conditions ne produit pas toujours les mêmes résultats, la maîtrise et l'optimisation d'une réaction modèle demande parfois des efforts supplémentaire sont à prendre en considération.

**L'objet :**

L'objet principal de ce mémoire concerne l'élaboration, l'identification et l'étude structurales des édifices cristalline des matériaux hybrides synthétisé par voie de chimie douce en utilisant des métaux transition divalents, différents acides (squarique, oxalique et maléique) et des amines. La description de leurs structures cristallines permet d'en déduire leur propriété chimique afin d'estimé leur mise en valeur





*partie A*

*ETUDE*

*BIBLIOGRAPHIQUE*



*Première Chapitre*  
*Généralités sur les matériaux hybrides poreux*



Le but de ce premier chapitre est multiple. Nous allons y aborder diverses notions afin de construire des bases solides sur lesquelles s'appuieront les chapitres suivants. Pour cela, nous verrons dans un premier temps en détail ce que sont Généralités sur les matériaux hybrides poreux et les nanomatériaux.

### **I.A.Nanomatériaux :**

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme «nanomatériaux», ils sont constitués de particules dont la taille est inférieure à 100 nm. De nombreux auteurs croient que les nanomatériaux comme des matériaux dont la structure interne a des dimensions nanométriques ne sont guère quelque chose de nouveau à la science. Toutefois, ils se sont rendu compte que certaines formations d'oxydes, des matériaux hydrides, de céramiques, et d'autres substances sont des nanomatériaux. On distingue plusieurs types d'origine pour les nanomatériaux: Les nanomatériaux d'origine naturelle et les nanomatériaux d'origine anthropique [1].

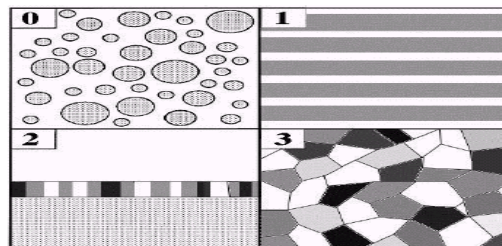
#### **I.A.1 Classification des nanomatériaux :**

**I.A.1.1 Les nano-objets :** qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il possible de distinguer trois catégories tel que illustré dans la figure 1.

- **Les nanoparticules (3D)**
- **Les nanofibrés, nanotubes, nanofilaments ou nanobatonnets(2D)**
- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes**

**I.A.1.2 Les matériaux nanostructures** qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructures, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- **Les agrégats et agglomérats de nano-objets** dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm [2].
- **Les matériaux nanoporeux :** Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique.



**Figure 1: Classification des nanomatériaux [3].**

### **I.A.2. Propriétés des nanomatériaux :**

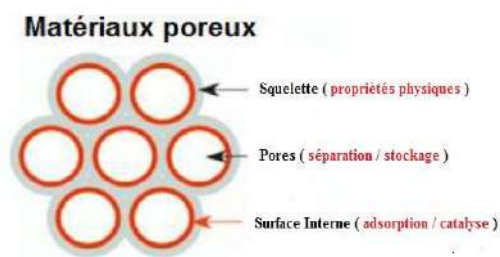
Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant combinaisons de propriétés originales, différent parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente. [4].

### **I.B. Matériaux hybrides poreux :**

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organique et inorganique. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [5].

#### **I.B.1. Les matériaux poreux :**

Les matériaux poreux sont ainsi dénommés car ils présentent de nombreuses cavités dans leur structure tridimensionnelle. Ces pores peuvent être de forme régulière comme irrégulière, et être répartis de manière homogène comme inhomogène (Figure 2). En raison de leur porosité, ces matériaux présentent une très grande surface spécifique, qui est la surface interne accessible par unité de masse (ou, plus rarement, de volume) du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux matériaux poreux, et notamment à ceux dont les pores ont une taille de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, sur le plan industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents. Les matériaux poreux sont utilisés notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme supports pour l'échange ionique, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques [6].



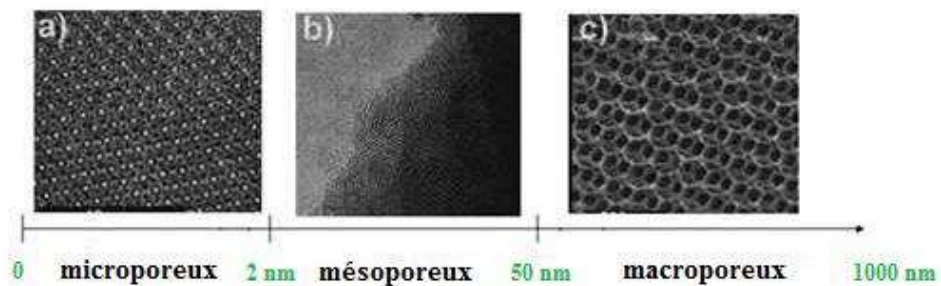
**Figure 2:** Caractéristiques des matériaux poreux [6].

### **I.B.2. Dimension et classement des matériaux poreux :**

La dimension des canaux dans les matériaux moléculaires poreux oscille entre quelques angströms et plusieurs nanomètres, ce qui peut valoir à ces matériaux d'être désignés comme étant des matériaux nanoporeux. On peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC :

- les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm;
- les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm;
- les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de "matériaux nanoporeux" regroupe les deux premières catégories (**a**, **b**) sur la figure 3[6].



**Figure 3 :** la surface poreuse de trois systèmes: un matériau microporeux (**a**), un matériau mésoporeux (**b**) et un matériau macroporeux (**c**) [6].

### **I.C. Domaines d'applications par type de nanomatériaux :**

Les nanomatériaux sont utilisés dans de divers domaines, certaines applications sont citées dans le tableau 1

**Tableau 1 :** Domaines d'applications par type de nanomatériaux [7].

<i>Nanomatériaux</i>	<i>Domaines d'applications</i>
<i>Nanoceramiques</i>	Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV - Polissage mecano-chimiques des substrats (wafers) dans la microélectronique.
<i>Nanométralliques</i>	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse - Couches conductrices des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques.
<i>Nanoporeux</i>	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse - Domaine biomédical
<i>Nanotubes</i>	Nanocomposites conducteurs électriques - Matériaux structuraux

**I.D. Les complexes :**

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée. Ils sont largement utilisés en médecine, en biologie et en industrie [8].

En chimie, un complexe est constitué d'un atome ou d'un ion central, qui est généralement métallique et qu'on appelle le centre de coordination, et d'un réseau périphérique de molécules ou d'ions qui l'entourent, ils sont à leur tour connus en tant que ligands ou d'agents complexant. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands [9].

**I.D.1. Les métaux transitions :**

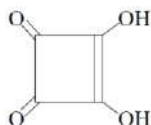
L'importance des complexes préparés à base des métaux de transition est essentiellement due aux propriétés des cations métalliques de transition, connue par la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale [9]. Citons à titre d'exemple, le Cuivre, Nickel, le cobalt et le zinc dont nous avons choisi pour la préparation des complexes. Généralement, ce sont des cations divalents, résistants à l'air, à l'eau et à la corrosion, mais aussi très malléables bons conducteurs [9][10][11].

**I.D.2. Ligand :**

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), liées au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome, des espèces moléculaires neutres (l'eau H<sub>2</sub>O) ou des ions moléculaires organiques (squarate C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup>). Ils jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux [12].

**I.D.2.1. Les acides :****✓ l'acide squarique :**

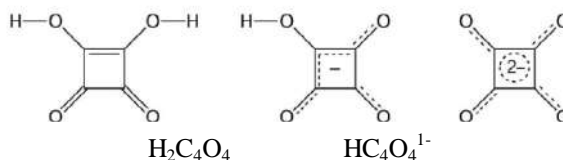
Le seul ligand qu'on a utilisé est l'acide squarique H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1, 2-dione), Il s'agit d'un diacide fort (pK<sub>1</sub> = 0.6 et pK<sub>2</sub> = 3,48 à 25° C) qui peut former des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents. Il a été synthétisé pour la première fois par Cohen, Lacher et Park en 1959 [13]. Il a eu beaucoup d'intérêts au vu de sa structure cyclique et aromatique. Le comportement du



**Figure 4:** *L'acide squarique.*

Le dianion de squarate a été largement étudié durant les dernières années dans les deux états: en solution et sous forme solide. L'anion squarate se comporte comme un pont entre deux ou plusieurs atomes du métal, comme un ligand mono ou bidentate. Il donne des complexes mononucléaires ou les ions du métal sont isolés lorsque l'ion squarate agit comme un ligand monodentate.

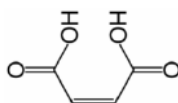
Il s'agit d'un diacide fort ( $pK_1 = 0.6$  et  $pK_2 = 3,48$  à  $25^\circ\text{C}$ ) qui peut former des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents.. L'acide squarique (1) peut former un monoanion (2) et un dianion (3) par déprotonation, (Figure 5) [14].



**Figure 5:** *L'acide squarique et ses anions.*

✓ **L'acide Maléique :**

L'acide maléique est un acide dicarboxylique insaturé. C'est un diastéréoisomère de l'acide fumarique, la configuration montre que les groupements carboxyles, caractéristiques des acides organiques sont placés sur un plan du même côté de la liaison éthylénique, [15].



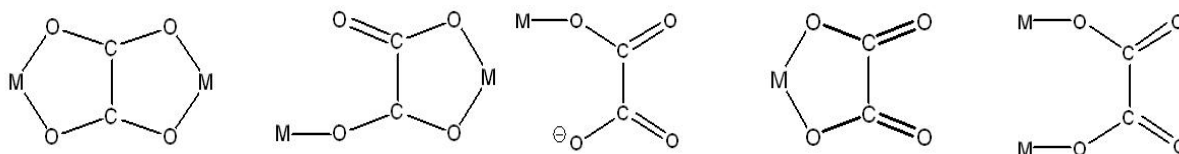
**Figure 6:** *L'acide Maléique.*

✓ **L'acide oxalique :**

L'acide oxalique est un composé organique qui se présente sous forme de dihydrate de formule  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , il forme une solution incolore dans l'eau et se considère comme un agent chélatant pour les cations métalliques [16]. C'est aussi un ligand polyvalent puisqu'il peut agir en tant que ligand mono, bi, tri et tétradentate (figure 7) capable de former des complexes polynucléaires pontés. Le ligand d'oxalate est très intéressant en tant qu'unité de pontage pour la préparation de complexes polynucléaires et d'assemblages moléculaires étendus afin d'étudier le comportement de l'ordre magnétique. De plus, ce système d'oxalate



polynucléaire est un excellent candidat pour améliorer notre compréhension encore très limitée de la manière dont les molécules et les ions s'organisent à l'état solide pour former des matériaux aux propriétés physiques et chimiques données (Román et al. 1996) [17].

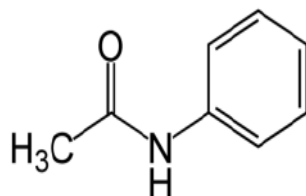


**Figure 7 :** Complexes Oxalates (Cotton et Wilkinson, 1988).

### I.D.2.2. Les Template :

#### ➤ Acétanilide

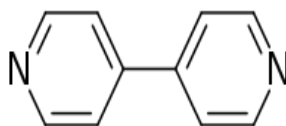
Acétanilide, aussi appelé acétylaniline ou acétylaminobenzène, est une molécule organique de formule  $C_8H_9NO$ . C'est le précurseur de nombreuses drogues, colorants et autres composés dans la synthèse chimique. [18]



**Figure 8:** Structure chimique de l'acétanilide.

#### ➤ 4,4'-Bipyridine

La 4,4'-Bipyridine est une amine, elle a été choisie comme précurseur dans ce travail en raison de sa possibilité d'augmenter la distance entre les centres métalliques dans les complexes pontés, puisque elle a la capacité de former des complexes par création d'un pont entre deux centres métalliques, donc de permettre la synthèse de polymères de coordination.[19]



**Figure 9:** Structure chimique de 4,4'-Bipyridine.

A vertical line is centered on the page. Two thick horizontal bars cross it: one above the text and one below. The top bar is on the right side of the vertical line, and the bottom bar is on the left side.

*Partie B*

*Partie expérimentale*



## *Deuxième Chapitre*

*Les Méthodes de Synthèse, et de Caractérisation*



## Introduction

Au cours de ces dernières années, de nombreux matériaux hybrides ont été élaborés. Il est remarqué une richesse de stratégies de synthèse et de procédés permettant d'élaborer et de mettre en forme des matériaux hybrides, ainsi que de nombreuses techniques, on cite:

- Selon les termes de la synthèse:
  - procédé en phase gazeuse
  - procédé en phase liquide
  - Processus en phase solide
- Selon la méthode de montage:
  - méthode physique
  - méthode chimique [20].

### II.1.1. Méthodes de Synthèses :

Les méthodes de synthèse décrites concernent des matériaux hybrides. De manière générale, les paramètres qui gouvernent ces synthèses sont le pH, la température, la concentration et la durée de la synthèse. Nous distinguons dans ces méthodes des synthèses celles qui permettent l'obtention de composés cristallins ou poudres pour des études par diffraction des rayons X. La synthèse des produits a été réalisée par voie de chimie douce en solution. Des paramètres de synthèse plus précis sont donnés par la suite pour chaque nouvelle phase. [6]

#### II.1.1. Synthèses par voie de chimie douce :

La chimie douce permet l'élaboration de matériaux par des réactions de polymérisations en solution à partir de précurseurs moléculaire et permet la production de matériaux hybrides. Cette la formation des matériaux hybrides inorganique/organique repose sur la précipitation de la partie inorganique en solution en présence d'un agent de fonctionnalisation organique. Les propriétés des matériaux hybrides dépendent de nombreux paramètres dont les principaux sont : La composition chimique des matériaux hybrides et leur structure, leur taille (1 à 100 nm), leur distribution en taille, leur morphologie et leur interface avec le milieu extérieur. [21]

Le protocole général suivi par cette voie de synthèse est le suivant : Commencer par dissolution des précurseurs dans des solutions aqueuses. Puis, chauffage avec une température qui varie entre 50°C et 60°C sous agitation continue. Enfin terminer évaporation de la solution à température ambiante. Un tel protocole a permis d'obtenir le précipité qui contient des ions métalliques qui apparaissent à la surface de la solution. Les cristaux ou poudre ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, ou à l'éthanol, puis séchés à l'air. [6]

### **II.1.1.1. Procédé Sol-gel :**

Le sol-gel bien connu depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. Méthode utilisée dans la mise en forme et l'élaboration des couches minces [22], C'est le meilleur procédé qui permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organiques-inorganiques à des températures ambiante, contrairement aux autres méthodes qui nécessitent des températures élevées. [23] L'intérêt pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente: La pureté chimique des matériaux obtenus et la synthèse des poudres fines. [11]

### **II.1.1.2. Synthèse par Co-précipitation :**

La Co-précipitation est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des matériaux hybrides. Les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semi conductivité. [11] Cette méthode permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates des précurseurs métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis, le produit obtenu sera séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre si on veut enregistrer un diagramme RX de poudre. [24]

## **II.2. Les différentes méthodes de caractérisation :**

Pour déterminer la formule développée d'une molécule, on peut utiliser diverses méthodes :

- **Des méthodes chimiques** : on utilise des réactions tests qui permettent de mettre en évidence la présence de groupements caractéristiques. Cette méthode ne permet toutefois pas de déterminer la place des groupements dans la chaîne carbonée.
- **Des méthodes physiques** : le plus souvent spectroscopiques qui ont l'avantage d'être rapide, de nécessiter que quelques mg de produits. Mais elles nécessitent un appareillage coûteux.

Les techniques spectroscopiques permettent de déterminer les structures de molécules. Elles reposent sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Non destructives, elles permettent a priori la récupération de l'échantillon. [25]

En fait, à chacune des méthodes spectroscopiques correspondent des domaines spectraux distincts. Les radiations absorbées n'appartiennent donc pas à la même région du spectre électromagnétique et elles renseignent différemment sur la structure de la molécule étudiée. Les niveaux d'énergie mis en jeu sont très différents. [26]

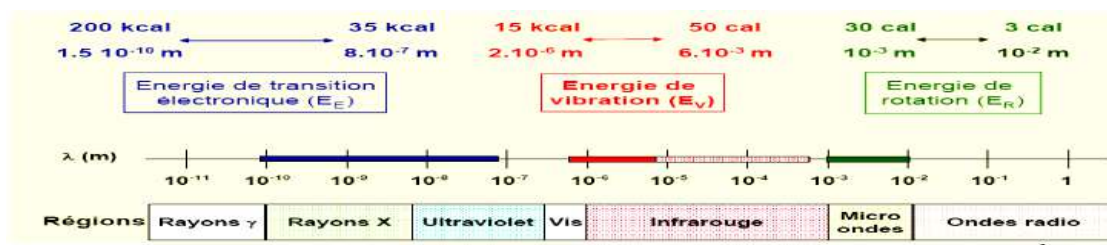


Figure 10: Domaines du spectre électromagnétique [27]

### II.2.1. Le rayonnement infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR), invisible à l'œil nu, est situé dans domaine de longueur d'onde supérieur à 800 nm. Le domaine de l'infrarouge correspond à des longueurs d'onde comprises entre  $0,78 \cdot 10^{-6}$  m et  $10^{-3}$  m, que l'on peut diviser en trois régions. le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14000 à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,7\text{-}2,5 \text{ }\mu\text{m}$  en longueurs d'onde), l'infrarouge moyen qui va de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{-}25 \text{ }\mu\text{m}$ ) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de  $400$  à  $10 \text{ cm}^{-1}$  ( $25\text{-}1000 \text{ }\mu\text{m}$ ). [27]

La spectroscopie met en jeu des transitions entre les niveaux d'énergie électroniques, C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques. Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). [26] Au-delà de la détection de ces groupes, il est difficile d'obtenir suffisamment d'informations d'un spectre IR pour pouvoir en déduire l'intégralité de la structure de la molécule. [27]

#### II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier ( FTIR ) :

##### A. Principe :

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 50 \text{ }\mu\text{m}$ ). 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  $\text{cm}^{-1}$  [28].

### **B. Préparation de l'échantillon :**

Le corps solide est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique. Il peut aussi être étudié en suspension dans le nujol. Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général :  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ [25].

### **II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'atley et de ses condiscipulaires à Cambridge. [9] Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux [30], Chimie, métallurgie, médecine et géologie. [31]

#### **A. Principe :**

Cette technique est basée sur l'interaction entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon. Après interaction on obtient différents signaux exploitables pour l'analyse de l'échantillon. La détection ces signaux émis (électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, électrons Auger, rayons X...) permet d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure et la composition chimique de l'échantillon et de reconstruire une image de la surface. [32] La figure 12 présente le schéma de principe de son fonctionnement.

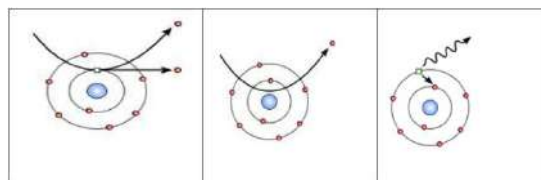
#### **B. préparation des échantillons :**

Les échantillons à analyser, sous forme de poudre ou de pastille, sont disposés sur un ruban adhésif double-face. Une couche de platine ou d'or peut être déposée sur les échantillons non conducteurs, par pulvérisation cathodique, sous vide, afin d'assurer l'évacuation des charges. [33] Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes :

❖ les électrons secondaires : image de la surface dont un contraste topographique, les pointes et les surfaces inclinées apparaissent plus brillantes que les surfaces plane.

❖ les électrons rétrodiffusés : ils donnent un contraste chimique lié au facteur de diffusion de l'atome et donc à son numéro atomique  $Z$ .

❖ émission de photons X : Des analyses qualitatives, identifications des éléments présents dans le matériau. [34]



Emission é , s

émission é , r

émission RX

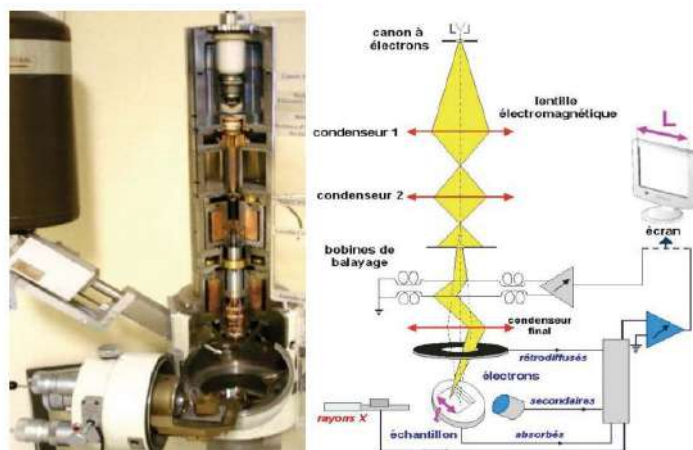


Figure 12: Coupe d'une colonne et Schéma de principe du MEB [36]

### II.2.3. Rayons X :

#### II.2.3.1. Diffraction de rayons X (DRX) :

Röntgen a démontré la première de ces Techniques –radiographie- dans sa première publication (structure de NaCl) [37]. La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline et utilisée pour l'identification, elle permet ainsi de fournir l'identité et la proportion des composants cristallisés d'un échantillon. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914).

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Le faisceau de rayons X incident est réfléchi par le premier plan. Le faisceau non réfléchi sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite [39]. Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

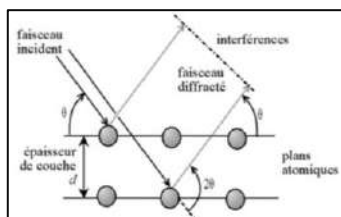
$$2dhkl \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

- dhkl : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.
- n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.



- $\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.
- $\theta$ : Angle de diffraction (°).[38]



**Figure 13:** Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X. [38]

#### A. Préparation des échantillons :

D'une manière générale, la poudre doit être finement broyée afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle des cristallites. En effet, il est recommandé de lisser les échantillons afin d'éviter une erreur systématique sur la position des raies de diffraction, due aux effets de surface. De même, une faible épaisseur de poudre prévient ce décalage systématique dû à la pénétration du faisceau incident dans l'échantillon, surtout lorsque celui-ci est peu absorbant.[6]

#### B. Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre:

##### a. Enregistrements des données :

L'enregistrement des données à l'aide d'un diffractomètre haute résolution est optimisé dans le but d'avoir la meilleure statistique de comptage possible.

##### b. Consultation de la base de données :

La consultation de la base de données, peut mettre en évidence un composé iso structural dont la structure pour l'affinement servira de modèle pour l'affinement.

##### c. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre :

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie du cristal, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller hkl de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme de poudre permet de [6].



## *Troisième Chapitre*

*Techniques et appareillages utilisés*



**Introduction :**

Pendant le stage de fin de cycle. Nous avons réalisé plusieurs expériences chimiques en utilisant à chaque fois des précurseurs de départ différents avec des rapports molaire différents et de divers paramètres expérimentaux (pH,  $C_0$ , T, m). Les synthèses ont été réalisées par voie de chimie douce en solution (Procédé Sol-gel, Synthèse par Co-précipitation) à température ambiante, les résultats de ce travail sont présentés dans (le tableau 1 dans l'annexe I). Les expériences qui n'ont pas donné de cristallisation n'ont pas été mentionnées. Par la suite nous décrivons la synthèse et l'identification de matériaux hybrides à base de métaux de transition Ni, Cu, Co, Zn et ligands (acide, Template), par IR, MEB, DRX.

**III.1. Les outils et appareils utilisés :****III.1.1. Les outils :**

Pour la préparation des échantillons, la caractérisation et l'analyse spectrale, nous avons utilisé les outils et appareils suivants:

**Tableau 2 :** *Les outils et appareils utilisés.*

Les outils	Appareils utilisés
Groupe des verreries de laboratoire : (Béchers, éprouvette graduée, verre de montre, thermomètre, spatule, entonnoir), barreau magnétique, papiers de filtration. Appareil de filtration sous vide.	balance sensible
	PH-mètre
	agitation magnétique
	Dispositif de diffraction de rayons X
	Appareil infrarouge FTIR
	Microscopie électronique à balayage

**Figure 14:** Verrerie

balance

Agitation magnétique

Filtration sous vide

**III.1.2. Les appareils de mesure :****a) Spectromètre FTIR :**

Les spectres IR ont été enregistrés sur deux appareils, la première avec un spectromètre FTIR de type SHIMADZU entre 400 et  $4000\text{ cm}^{-1}$  du laboratoire VPRS de l'université

Kasdi Merbah de Ouargla et le deuxième avec l'appareil Cary 600 Séries FTIR Spectromètre entre 400 et 4000  $cm^{-1}$  du laboratoire de Génie des Procédés de l'université Kasdi Merbah de Ouargla.



**Figure 15:** *Un spectromètre FTIR de type SHIMADZU.*



**Figure 16:** *L'appareil Cary 600 Séries FTIR Spectromètre.*

**b) Le diffractomètre des rayons X par la poudre :**

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été enregistrés sur deux appareils 3003 TT;SEIFERT de l'UKMO un rayonnement ( $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$ ) et un appareil D8 Advance Bruker de l'université de Tlemcen.



**Figure 17 :** *Un Spectromètre XRD 3003 TT ;SEIFERT.*

**c) Microscopie électronique à balayage :**

Les analyses MEB-EDS ont été réalisées par un microscope JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford du type Oxford EDS SDD avec un détecteur X-Max figure 18.



Figure 18 : Microscope électronique à balayage.

### III.2. La liste des produits chimiques utilisés :

Tableau 3: Des produits chimiques utilisés.

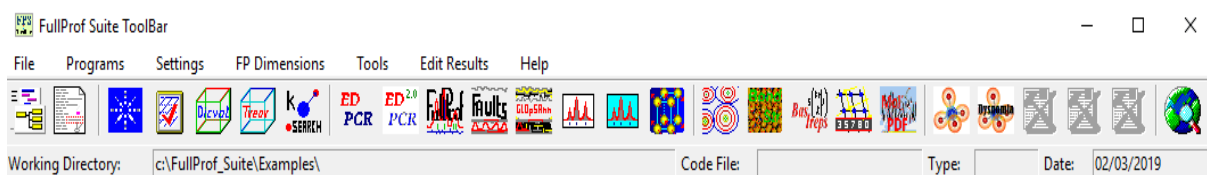
Produit	Formule	Masse Molaire	La pureté	fournisseur
<b>Les Métaux</b>				
cuivre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,60 g/mol	99 %	/
Nickel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,71 g/mol	98 %	BIOCHEM
	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,81 g/mol	97 %	MERCK
cobalt	$Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	291,03 g/mol	99 %	BIOCHEM
Zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,47 g/mol	98 %	ALFA AESAR
<b>Les Acides</b>				
Acide squarique	$C_4H_2O_4$	114,056 g/mol	/	/
Acide maléique	$C_4H_4O_4$	116,07 g/mol	99 %	PROLABO
Acide oxalique	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07 g/mol	99,5 %	PROLABO
<b>Les Amines</b>				
4,4-Bipyridine	$C_{10}H_8N_2$	156,188 g/mol	/	/
Acétanilide	$C_8H_9NO$	135,17 g/mol	99 %	PROLABO
<b>Les solvant</b>				
L'eau distillé	$H_2O$	18,01 g/mol	/	NASSAH
Ethanol	$C_2H_5OH$	46,07 g/mol	99,96 %	PROLABO
Méthanol	$CH_3OH$	32,04 g/mol	/	/

### III.3. Les supports informatiques :

#### a) Le logiciel FULLPROF :

FULLPROF rassemble un ensemble de programmes offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Il offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction, sans connaissance la structure. Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continue, les

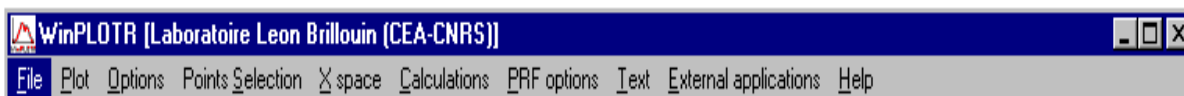
dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U, V, W de la relation de Cagliotti [2] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley. (La figure 19) montre la fenêtre de FULLPROF avec les différentes entrées possibles : [37]



**Figure 19:** Environnement de FULLPROF.

### b) WinPLOTR :

WinPLOTR est un logiciel permettant de tracer des diagrammes de diffraction des poudres, Il est incluse dans Full Prof, c'est un programme d'analyse des profils de diffraction des poudres nous l'avons utilisé dans l'indexation des diffractogramme [40].il peut également être utilisé comme interface utilisateur graphique pour les programmes utilisés fréquemment dans l'analyse des données de diffraction des poudres (Dicvol06) [41]. (La Figure 20).



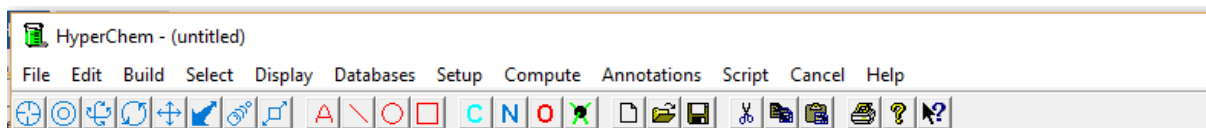
**Figure 20 :** Environnement de WinPLOTR.

### c) Dicvol.06 :

Dicvol 06 est un programme bien connu pour l'indexation des profils de diffraction des poudres[42]. Nous avons utilisé ce programme dans produit **organique** et produit **M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O**.

### d) HyperChem :

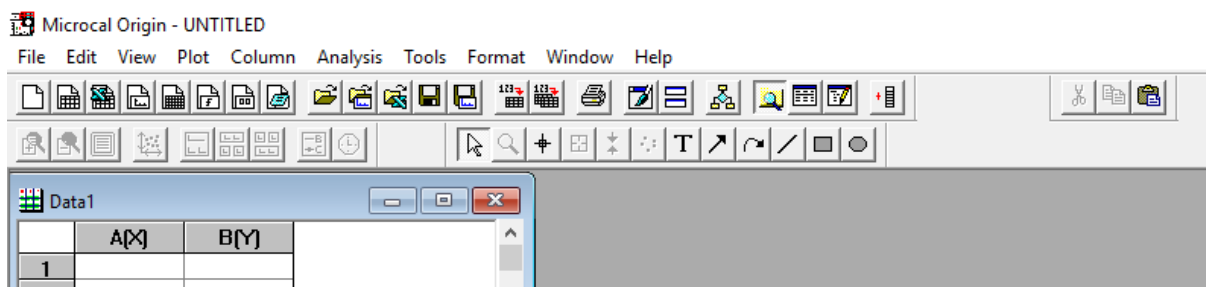
HyperChem est un environnement de modélisation moléculaire sophistiqué, reconnu pour sa qualité, sa flexibilité et sa facilité d'utilisation. Associant visualisation et animation 3D aux calculs de la chimie quantique, à la mécanique moléculaire et à la dynamique; de calcul de la chimie computationnel [43]. (Figure 21).



**Figure 21:** Environnement de HyperChem.

**e) L'origine.06 :**

est un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique fournissant tout un éventail de fonctionnalités rassemble, en une solution fiable et puissante, une palette d'outils de traitement, d'analyse, de visualisation et d'automatisation qui nous a facilité le dessin des spectres IR obtenue sous Excel [44]. (figure22)



**Figure 22 :** Environnement de L'origine.06.

**f) ChemSketch :**

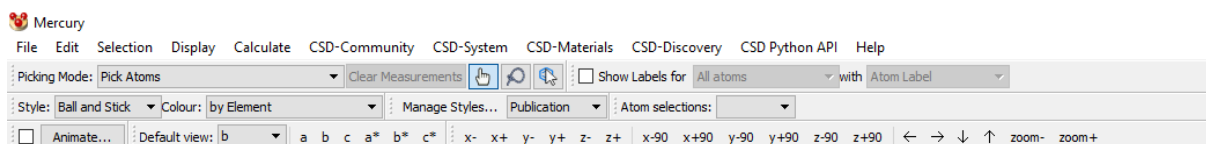
C'est un logiciel de construction et d'étude de structures moléculaires. Il propose des structures compatibles avec les modèles de liaisons covalentes et ioniques usuels. il fournit également des calculs de géométrie moléculaire et une représentation animée de la molécule (figure 23)[45].



**Figure 23:** Environnement de ChemSketch.

**g) Mercury :**

Mercury propose une gamme complète d'outils pour la visualisation de structures 3D et l'exploration des données de cristaux. Il est capable de charger des données structurales à partir de divers formats et offre un large éventail d'options facilitant la recherche et l'analyse de structures cristallines. Des modèles de diffractogramme simulés peuvent être calculés pour toute structure cristalline (figure 24) [46] .



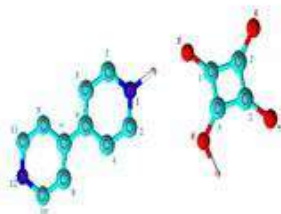
**Figure 24:** Environnement de Mercury.



*Quatrième Chapitre*  
*Résultats et discussion*







**Synthèse  
Squarate de 4,4-bipy**

### IV.1. Squarate de 4,4-bipyridine

Les matériaux organométalliques sont formés à partir des molécules organiques sur lesquelles est griffé un métal, elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie inorganique.

Les ions de ces matériaux formés par les éléments de transition possèdent parfois une couleur caractéristique, mais dans notre expérience ceci, à travers l'observation que la matière formée n'est pas colorée on conclue qu'il s'agit d'une substance organique parce que l'acide squarique a interagir avec amine 4,4-bipyridine uniquement. Dans les articles nous avons constaté que L'acide squarique est un acide dibasique très fort, et capable de donner et d'accepter de protons pour la liaison hydrogène avec l'amine [47]. Par combinaison de l'acide squarique et ligand de la 4,4-bipyridine, nous avons obtenu des cristaux blancs que nous avons étudiés spectralement.

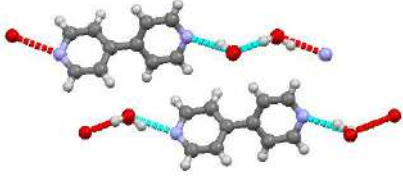

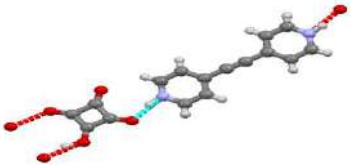
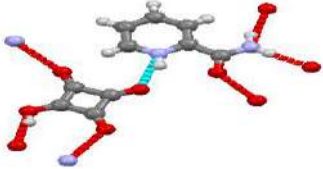
#### IV.1.1. Synthèse :

Des cristaux du produit ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de nitrate de nickel, acide squarique et de la 4,4-Bipyridine. Pour cela, (1 mmol-0,234 g) de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 1 mmol 0,114 g de l'acide squarique ont été dissous dans 20 ml d'eau/éthanol (1:1) d'une solution de (1 mmol- 0,155 g) 4,4-Bipyridine dans bécher avec agitation, ce qui a conduit à la formation d'un précipité blanc. Pour rompre ce précipité, de l'acide nitrique (63,01 % g/mol) a été additionné jusqu'à dissolution complète du précipité précédemment obtenu. La solution a ensuite été chauffée à  $\sim 60^\circ\text{C}$  avec un  $\text{pH}=0,76$ , toujours sous agitation. L'évaporation de la solution à température ambiante a conduit à l'obtention de précipité blanc verdâtre qui a été nettoyés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, séchés sous courant d'air.



**Figure 25** : composé obtenu de squarate de 4,4-bipy.

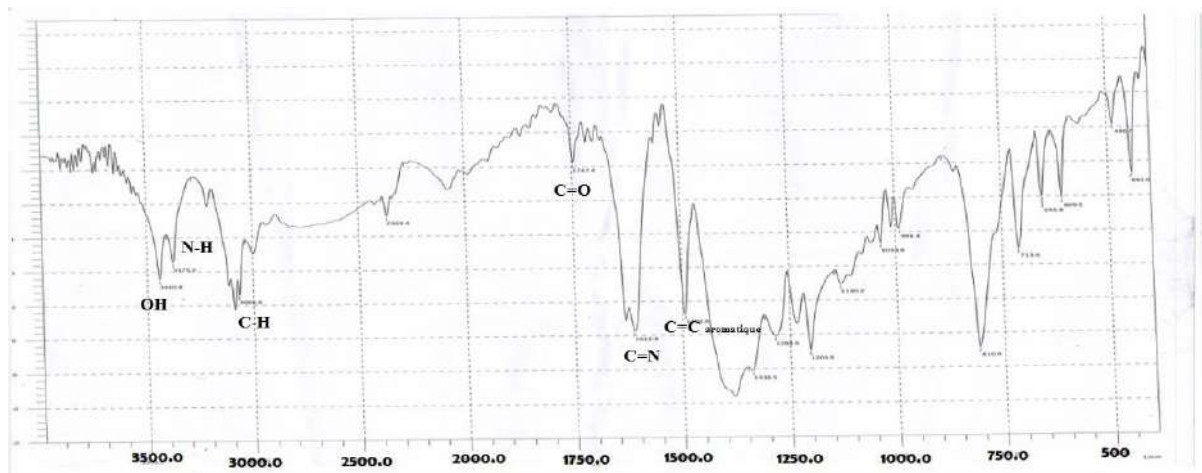
IV.1.2. Bibliographique des Squarate des 4,4-Bipyridine et de ses homologues :

Produits	Parametres des mailles	Auteurs
<p>4,4'-Bipyridine dihydrate  <math>C_{10} H_{12} N_2 O_2</math></p> 	<p><math>a = 9.1333(7) \text{ \AA}</math>  <math>b = 7.4310(4) \text{ \AA}</math>  <math>c = 14.7171(12) \text{ \AA}</math>  <math>\alpha = 90.00</math>  <math>\beta = 101.052(9)</math>  <math>\gamma = 90.00</math></p>	<p>Christian, Riedel, Jens, Inke, <i>Acta Crystallographica, Section C</i> (2001), <b>57</b>, 111.</p>
<p>2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone-4,4'-bipyridine (1/1)  <math>C_6 H_4 O_4 \cdot C_{10} H_8 N_2</math></p> 	<p><math>a = 20.8676 (17) \text{ \AA}</math>  <math>b = 7.0151 (7) \text{ \AA}</math>  <math>c = 9.1087 (8) \text{ \AA}</math>  <math>\alpha = 90</math>  <math>\beta = 92.843(5)</math>  <math>\gamma = 90</math></p>	<p>Cowan, John A., Howard, J. A. K., Leech, M. A., <i>Acta Crystallographica, Section C</i> (2001), <b>57</b>, 302</p>
<p>bis(4-pyridinium)acetylene bis(hydrogen squarate)  <math>C_{20} H_{12} N_2 O_8</math></p> 	<p><math>a = 10.221 (2) \text{ \AA}</math>  <math>b = 12.325 (3) \text{ \AA}</math>  <math>c = 3.7951 (9) \text{ \AA}</math>  <math>\alpha = 97.24 (2)</math>  <math>\beta = 98.49 (2)</math>  <math>\gamma = 67.649 (18)</math></p>	<p>Zaman, Md. Badruz, Tomura, Masaaki, Yamashita, Yoshiro, <i>Acta Crystallographica, Section C</i> (2001), <b>57</b>, 621</p>
<p><math>C_6 H_7 N_2 O^+, C_4 H O_4^-</math></p> 	<p><math>a = 6.302(5) \text{ \AA}</math>  <math>b = 9.076(5) \text{ \AA}</math>  <math>c = 17.531(5) \text{ \AA}</math>  <math>\alpha = 90</math>  <math>\beta = 90</math>  <math>\gamma = 90</math></p>	<p>brahim, Bulut, Ahmet, <i>Section C</i> (2004), <b>60</b>, o585</p>

### IV.1.3. Identification de Squarate de Bipy :

#### A. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du produit :

Le produit a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge du composé sont présentés sur la Figure 26.



**Figure 26:** Spectre IR du composé obtenu (l'annexe II).

Les ions formés par les éléments de transition possèdent parfois une couleur caractéristique, qui peut cependant être influencée par leur entourage. L'ion nickel (II) est connu par sa couleur verte [48],  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  est bleu [49], ces informations nous renseignent sur la nature organique du produit c'est-à-dire ce composé n'est pas hybride, mais il est bien important de l'étudier, car il peut être utilisé comme précurseur de préparation de matériau hybride.

Nous devons aussi avant de nous engager dans l'étude de la structure cristalline du produit obtenu nous rassurer qu'il ne s'agit pas d'une recristallisation du produit de départ. Pour ce faire, nous avons enregistré les spectres IR de 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione commerciale l'acide squarique, de la 4,4-bipyridine et du nitrate de nickel. La comparaison de ces trois spectres avec le produit obtenu met en évidence la formation d'un matériau organique (Figure 26 et Tableau 4) D'assignement des bandes de vibration dans l'annexe 2).

Les différentes bandes caractéristiques de chaque pic sont attribuées aux groupements fonctionnels conformément à la table internationale de la spectroscopie IR et à ce qui a été rapporté dans la littérature tableau 4.

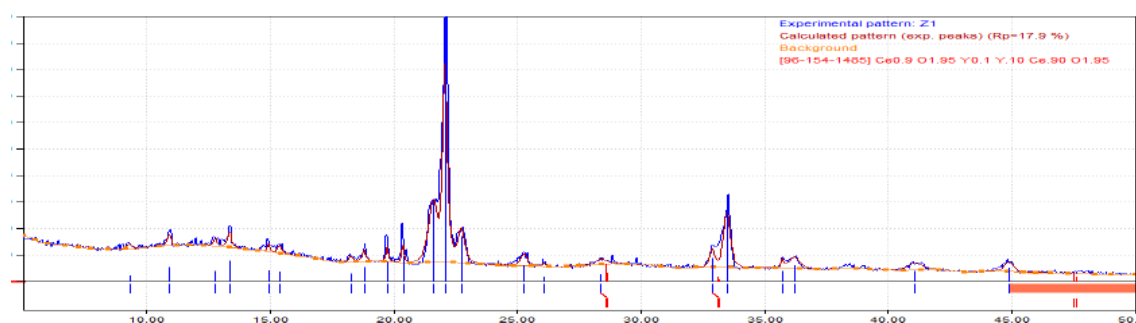
**Tableau 4 :** Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.

Vibrations	Les bandes	Références
3440,8	O-H	3430 cm <sup>-1</sup> ,3485 cm <sup>-1</sup> [50]
3375,2	N-H	3372 cm <sup>-1</sup> [50]
3066,6	C-H	3086 cm <sup>-1</sup> [51]
1747,4	C=O	1646 [52]
1612,4	C=N	1642 cm <sup>-1</sup> [53]
1492,8	C=C aromatique	1485 [54]

On retrouve sur les spectres IR (Figure 26, Annexe II) les bandes caractéristiques des vibrations de la molécule 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione, à savoir l'élongation de la liaison C–O vers 1075 cm<sup>-1</sup>, les élongations de la liaison C=C vers 1644 cm<sup>-1</sup> et de la liaison C=O vers 1806cm<sup>-1</sup>. Le spectre enregistré pour le composé de synthèse montre un changement dans la position des bandes de vibration mentionnées (C–O : 1130,2 cm<sup>-1</sup>, C=C : 1492,8 cm<sup>-1</sup> et C=O : 1747,4 cm<sup>-1</sup>). On note aussi que pour le spectre du composé obtenu la présence des bandes de vibration caractéristique aux vers 3375,2 cm<sup>-1</sup>d'étirement N-H de l'amine, et Le vibrations d'étirement OH apparaissent dans la région 3440,8 cm<sup>-1</sup>, Les pics compris entre 3066,6 cm<sup>-1</sup> sont dus à l'étirement de vC-H. Ces informations mettent en évidence la composition du la molécule formé.

### B. Identification par diffraction des rayons X par la Poudre :

L'étape la plus importante dans l'identification des matériaux est l'enregistrement de diffractogramme des rayons X par la poudre (Figure 27) , Le diffractogramme de routine a été enregistré dans le domaine  $\theta$ . L'identification de la phase avec les base de donné local de donne aucun composé similaire.



**Figure 27:** Diagramme de diffraction des Rayons X du composé obtenue.

**B.1. L'indexation de diffractogramme des rayons X :**

Le diagramme de diffraction des rayons X a été indexé à l'aide du programme DIVCOL 06 dans le système cristallin monoclinique avec les paramètres de maille (a, b, c) et les coefficients de Miller (h, h, l) apparus le Tableau 5.

**Tableau 5 :** données d'indexation de diffractogramme des rayons X.

MONOCLINIC SYSTEM  
 REDUCED CELL : a=18.1924 Å , b= 4.3480 Å , c=25.0875 Å , β= 98.791, V=1961.10

h	k	l	Dobs	Dcal	Dobs-Dcal	2th.obs	2th.cal	dif.2th..
3	0	0	8.23388	8.23742	-0.00354	10.736	10.731	0.005
1	0	2	8.02273	8.03968	-0.01695	11.019	10.996	0.023
2	0	-2	7.85623	7.84717	0.00906	11.254	11.267	-0.013
2	0	-3	5.73630	5.73794	-0.00164	15.435	15.430	0.004
1	0	3	5.63063	5.61948	0.01115	15.726	15.757	-0.031
2	0	3	5.08818	5.08860	-0.00042	17.415	17.414	0.001
5	0	0	4.95226	4.94895	0.00330	17.897	17.909	-0.012
4	0	-3	4.67349	4.67212	0.00137	18.974	18.980	-0.006
1	0	-4	4.53917	4.53818	0.00099	19.541	19.545	-0.004
3	0	3	4.52496	4.52542	-0.00047	19.603	19.601	0.002
2	0	-4	4.43667	4.44131	-0.00465	19.997	19.976	0.021
0	1	0	4.34497	4.34060	0.00437	20.423	20.444	-0.021
1	0	4	4.30142	4.30130	0.00012	20.632	20.633	-0.001
0	1	1	4.21428	4.21919	-0.00491	21.064	21.039	0.025
3	0	-4	4.22213	-0.00786		21.024	0.040	
1	1	-1	4.18412	4.18423	-0.00010	21.217	21.217	0.001
6	0	0	4.12353	4.12549	-0.00196	21.533	21.523	0.010
3	1	-3	3.34434	3.34374	0.00060	26.633	26.638	-0.005

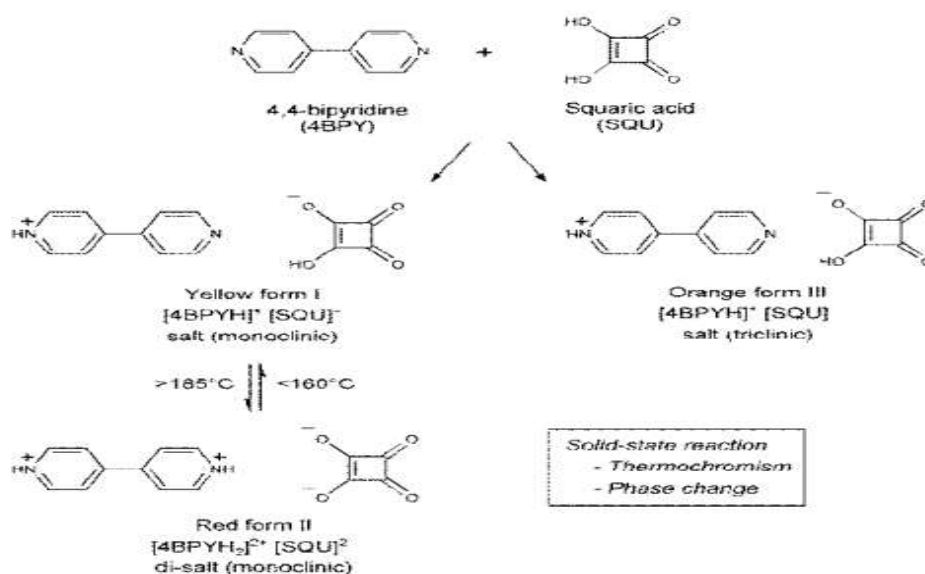
\* NUMBER OF LINES  
 .- LINES INPUT = 20  
 .- LINES INDEXED = 17  
 .- LINES CALCULATED = 90

\* FIGURES OF MERIT  
 1.- M( 17) = 10.4  
 2.- F( 17) = 17.3(0.0109, 90)

Bien que la littérature est riche des composé des squarate de bipyridine, il s'avère que le composé que nous avons préparé, n'est pas déjà connue on déclare cette hypothèse pour plusieurs raison.

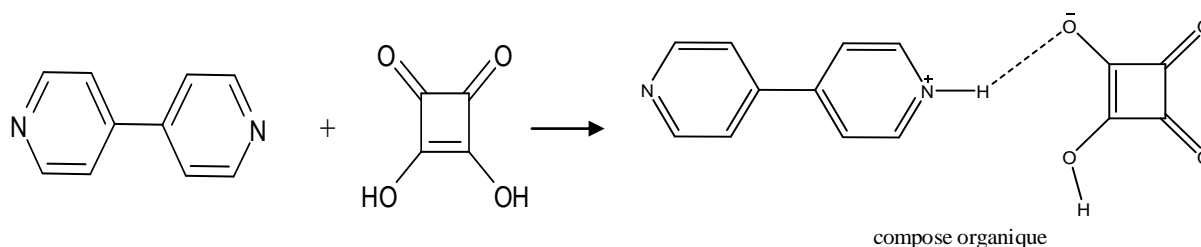
- 1- Le diffractogramme des rayons X enregistré pour cette phase ne figure pas dans les bases de données disponibles.
- 2- Les valeurs des paramètres de maille obtenue de l'indexation des diffractogramme sont complètement différents de ceux existant.
- 3- Les squarates des bipyridine comme sont caractérisé par des couleur distincte comme est illustré dans la figure 28 (rouge, orange, jaune) alors que notre produit est blanc.

C'est pourquoi nous avons proposé, en se basant sur les données de la spectroscopie IR une formule après avoir confirmé la présence des bandes caractéristiques dans les spectres IR l'acide Squarique et l'amine 4,4-bipyridine Trouvés dans composé obtenue. Alors, nous avons proposé le schéma réactionnel de la figure 28.



**Figure 28 :** Sels jaune (I) et orange (III) de 4BPY / SQU provenant de la cristallisation et réaction à l'état solide réversible au di-sel rouge (II) avec transfert de proton.[55]

### Schéma réactionnel



**Schéma 1:** Formule proposée du composé obtenu.[56]

### B.2. Conception de la molécule :

A l'issue des résultats de la spectroscopie infrarouge, de la diffraction des rayons X sur la poudre et de quelque revue de littérature, nous proposons l'unité moléculaire de la Figure 29. La conception de l'unité moléculaire de la figure est réalisé avec le logiciel ChemSketch.

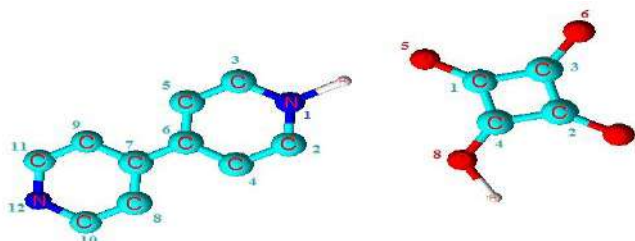


Figure 29: Unité asymétrique de composé obtenu.

Tableau 6: Distances interatomiques (Å).

Atomes	Distances
N1, H	1.453 Å
N1, C2	1.445 Å
C2, C4	1.453 Å
C4, C6	1.44 Å
C6, C7	1.453 Å
C11, N12	1.445 Å
C1, C4	1.437 Å
C1, O5	1.445 Å
O8, H	1.437 Å

### B.3. Description de la structure :

l'unité moléculaire contient un amine protoné ( $C_{10}H_9N_2^+$ ), une anions squarate ( $HC_4O_4^-$ ). (Figure 29).

#### IV.1.4. Génération de nom pour la structure

Le logiciel ChemSketch donne la main à généré des donnés chimique. Il a proposé pour notre molécule la formule chimique  $C_{14}H_{10}N_2O_4$ , Il a la masse molaire 270.2402 g/mol.

#### IV.1.5. Discussion :

Un transfert de proton et un changement de couleur sont observés dans les complexes moléculaires de la 4,4-bipyridine et de l'acide squarique. Ces composés se forment selon deux systèmes cristallins (formes monoclinique et triclinique), tous deux colorés et constitués de chaînes infinies reliées par des liaisons hydrogène fortes du type  $NH \cdots O^-$  et  $N \cdots HO$ . [53]

Une grande élancement de la liaison OH est attendue et l'atome H, et la position peut dépendre de la température. [57]



#### IV.1.6. Propriété du matériau

La caractéristique principale de ce matériau est son domaine d'application, puisque sa formation dépend de la température.

#### **Conclusion :**

L'acide squarique a été largement utilisé pour la synthèse des composés, nous avons trouvé que cet acide se cristallise sous la forme  $\text{HC}_4\text{O}_4^-$  par sa déprotonation par le 4,4-bipyridine. Le produit obtenu présente différentes propriétés physiques et chimiques, et l'étude de ces produits donne des perspectives pour l'amélioration des synthèses organo-inorganiques.



## Synthèse

$M(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  ;  $M = Co, Ni, Zn$

## IV.2. $M(C_2O_4).2H_2O$ :

Dans cette partie nous décrivons la synthèse et la caractérisation de matériaux hybride a bases des métaux transition Ni, Co, Zn et ligand (acide oxalique), et pour identifier les produit synthèses par IR, DRX et MEB.

### IV.2.1. Oxalate des métaux :

L'oxalate en tant qu'un ligand multidenté a un grand intérêt pour la chimie de coordination depuis de nombreuses années en raison de ses applications catalytiques et biomédicales, etc. Les oxalates métalliques sont des sels insolubles formés à partir de l'anion de l'oxalate et d'un ou plus de cation métallique.[58] Nous allons décrire dans ce qui suit la synthèse, l'identification et la description de la structure cristalline de trois membre de la même famille que les matériaux ayant la formule chimique  $M(C_2O_4).2H_2O$ .







### IV.2.2.Synthèse de $M(C_2O_4).2H_2O$ ; M = Co, Ni, Zn :

Les précipités produits ont été obtenus par évaporation lente des solution aqueuse à partir de nitrate de métaux considéré (Co, Ni, Zn), et de l'acide oxalique ( $C_2H_2O_4$ ). Pour cela, ( $10^{-3}$  mol) soit (0,2995g, 0,2906g, 0,2912g) de  $M(NO_3)_2.6H_2O$  successivement sont dissous dans 10 ml de l'eau distillée et ( $5.10^{-4}$  mol, 0,0630 g) de l'acide oxalique dissous dans 10 ml de l'eau distillé, puis chaque solution aqueuse contenant du métal est mélangée avec la solution de l'acide oxalique dans bécher avec agitation. Après environ quelques minutes se forment des précipités rose, bleu, blanc par l'évaporation des solution mère à température ambiante. Les observations de ces synthèses sont groupées dans le tableau 7 et le schéma des reactions dans la schéma 2.

### IV.2.3. Bibliographie sur de composés $M(C_2O_4).2H_2O$ ; M = Co, Ni, Zn :

La bibliographie des oxalates étant très dense, Nous allons décrire rapidement les différentes structures oxalates mentionnée dans la littérature étant très dense, nous nous focaliserons uniquement sur les oxalates à base de cobalt, nickel, zinc. Une étude similaire a été réalisée dans des études antérieures, comme indiqué dans le tableau 8.

**Tableau 7:** Les observations de ces synthèses.

Source métallique	Résultats de synthèse	Les précipitées
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		

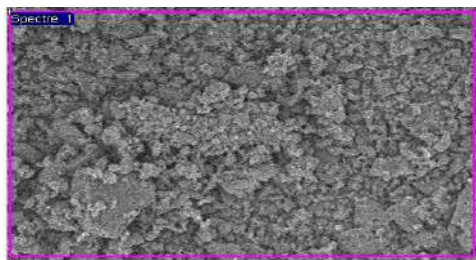
**Tableau 8 :** Bibliographie des oxalates des métaux divalents étudié.

Produits	Parametres des mailles			Auteurs
	Ni	Co	Zn	
$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ , M=(Co, Ni, Zn)	<b>a</b> =11,71 A	<b>a</b> =11,82 A	<b>a</b> =11,82 A	J. Dubernat et H. Pezerat, RESEARCH PAPERS, (1974). [59]
	<b>b</b> =5,33 A	<b>b</b> =5,44 A	<b>b</b> =5,41 A	
	<b>c</b> =9,86 A	<b>c</b> =9,89 A	<b>c</b> =9,92 A	
	<b>β</b> =127,35	<b>β</b> =128°	<b>β</b> =127,45	
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	<b>a</b> =11.707 (2) A, <b>b</b> =5.4487 (10) A, <b>c</b> =9.6477 (19) A. <b>α</b> =90.00, <b>β</b> =126.155(8), <b>γ</b> =90.00.			J. Bacsa, D. Eve and K. R. Dunbar, <a href="#">ActaCryst.</a> (2005). [60]

**IV.2.4. Identification de  $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :**

**A. Caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie :**

L'analyse par spectroscopie MEB montre que l'échantillon est formé par les éléments chimiques : Cobalt d'où la couleur rose, le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. Le produit se présente sous forme d'une poudre très fine.



**Figure 30:** Image de microscopie électronique à balayage haute résolution de la poudre de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Déposé sur un substrat de carbone.

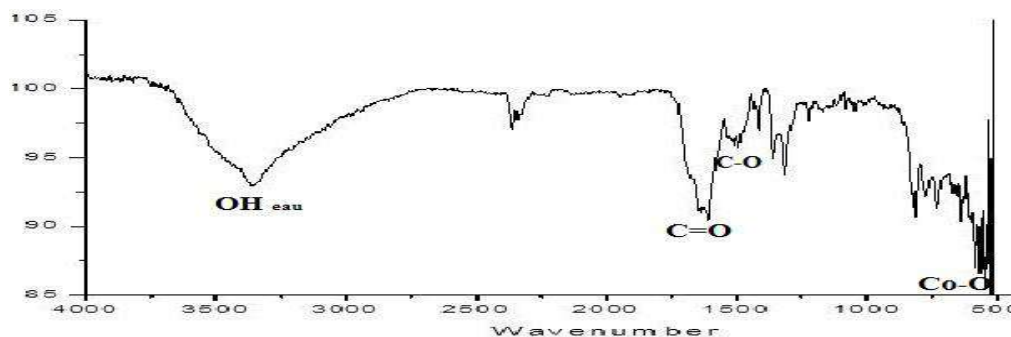
**Tableau 9:** Pourcentage atomique et massique des composants chimiques de l'échantillon.

Elément		%Masse	% Atomique
<b>C</b>	K	47.19	53.94
<b>Co</b>	K	7.79	7.64
<b>O</b>	K	44.56	38.24
Totaux		100.00	

L'obtention des résultats MEB nous a fourni des informations très importantes sur la composition qualitative et quantitative de l'échantillon, pour passer à l'étape de caractérisation par une autre méthode.

**B. Caractérisation par spectroscopie infrarouge de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :**

La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'étudier les modes de vibration des liaisons qui composent la molécule. Le spectre infrarouge du composé  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été tracé avec le logiciel Origin 6.0. Quand à l'acide oxalique, d'après la littérature, un pic intense aux environs de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence de groupement OH large de l'eau. Le pic à  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  témoigne d'un acide carboxylique dimérisé, le cas  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Enfin, le pic à  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  permet de confirmer l'acide via un stretching de la liaison C-O simple. [61] Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure 31 et sont aussi rassemblées dans le tableau 10.



**Figure 31:** Spectre IR de composé  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (l'annexe IV).

La bande qui correspond aux liaisons O-H est large de l'eau, et une bande moyenne à **1600**  $\text{cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison C=O dans l'anion oxalate, deux autres bande de vibration d'élongation du groupement C-O dans l'anion oxalate située à  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , Une bande moyenne à **810**  $\text{cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison **C-C**, ces information mettent évidence l'existence de l'anion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dans la structure résultante. La bande faible située à  $500 \text{ cm}^{-1}$  caractérise d'élongation de la liaison **VCo-O**, Cette information indique que le cobalt est associé avec l'oxalate.

On remarque sur le spectre du complexe un déplacement des bandes démontrant la présence du métal qui assure la délocalisation électronique des parties acide.

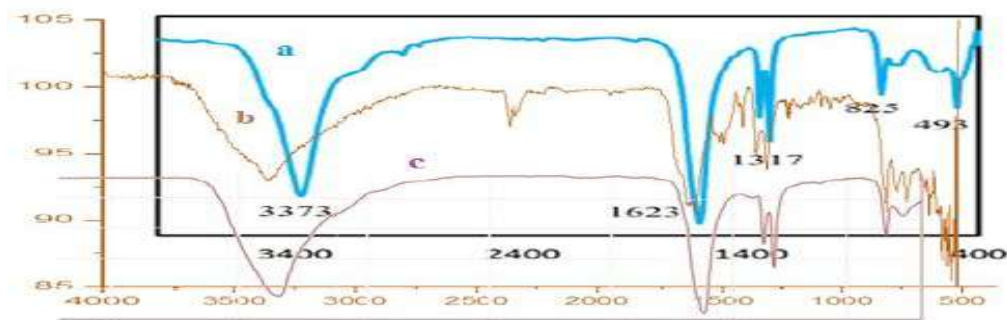
La bande de vibration d'élongation de C-O de l'acide a été observée à  $1200 \text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre. Dans les complexes, cette bande apparaît à une plus haute fréquence  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , confirmant la participation du groupe acide dans la formation du complexe l'apparaissions d'une bande caractéristique entre  $490\text{-}570 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration **M-O**.

**Tableau 10** : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.

complexe	Ligand	Bands	Références
3439	3400	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	$3423\text{-}3373 \text{ cm}^{-1}$ [62][63]
1650		$\nu(\text{C}=\text{O})$	$1678 \text{ cm}^{-1}$ [62]
1495		$\nu(\text{C}-\text{O})$	$1483$ and $1450 \text{ cm}^{-1}$ [64]
1350	1200	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$1361 \text{ cm}^{-1}$ [65]
810		$\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ $\nu(\text{C}-\text{C})$	$825,48 \text{ cm}^{-1}$ $797 \text{ cm}^{-1}$ [65]
725		$\nu(\text{C}-\text{C})$	$797 \text{ cm}^{-1}$ [65]
500		$\nu\text{Co}-\text{O}$	$493\text{-}507 \text{ cm}^{-1}$ [66]

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que l'acide oxalique a des coordonnées bidentées avec l'ion métallique par les atomes d'oxygène en plus de la présence des molécules de l'eau qui sont eux aussi lié au métal central.

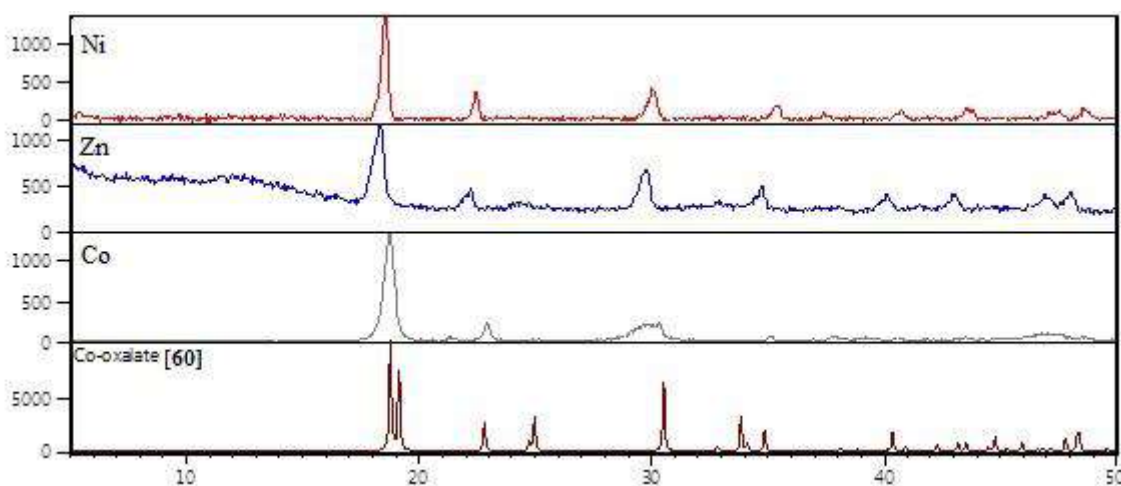
La figure 32 présente la superposition des trois spectres IR des composés similaire . On remarque que les trois spectres possèdent la même allure avec un décalage des pics de l'un à l'autre relative du cation central utilisé. On remarque aussi sur le spectre du cobalt de faibles pics vers  $2400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1450 \text{ cm}^{-1}$  non existant dans les autres spectres qui nous renseigne sur la qualité de pureté du produit.



**Figure 32:** Une comparaison des spectres infrarouges pour chacun des composés: (a) : complexe d'oxalate de cobalt [67], (b) : notre produit (Co), (c) : zinc [68].

**C. Diffraction des rayons X :**

L'étape la plus importante dans l'identification des matériaux est l'enregistrement de diffractogramme des rayons X par la poudre figure 33, Un diffractogramme de routine a été enregistré dans le domaine 2θ [2, 70]. L'identification de la phase avec les base de donné local de donne le résultat de la figure 33.



**Figure 33 :** comparaison des diagrammes des produits.

**C.1. Indexation de diagramme des rayon X :**

L'indexation de diagrammes des rayons X était nécessaire pour confirmé l'identification réalisé apparent sur la figure 33. A l'aide du programme Dicvol.06 nous avons obtenu les paramètres de la maille classée dans le tableau 11.

**Tableau 11** : Données de l'indexation du diagramme diffraction des rayons X.

## MONOCLINIC SYSTEM

REDUCED CELL : :  $a=11.6577$  A,  $b=5.4903$  A,  $c=9.0575$  A,  $\beta=125.640$ ,  $V=491.99$ 

h	k	l	Dobs	Dcal	Dobs-Dcal	2th.obs	2th.cal	dif.2th.
1	0	-1	8.12194	8.12122	0.00073	10.884	10.885	-0.001
1	1	-1	6.63736	6.63633	0.00103	13.329	13.331	-0.002
2	0	1	5.94730	5.95368	-0.00637	14.884	14.868	0.016
3	0	1	4.71955	4.71837	0.00117	18.787	18.792	-0.005
3	1	-1	4.72060	-0.00106		18.783	0.004	
4	0	0	4.50648	4.50360	0.00289	19.684	19.697	-0.013
3	1	1	4.36615	4.36546	0.00069	20.323	20.326	-0.003
2	2	1	4.13928	4.13697	0.00230	21.450	21.462	-0.012
1	1	-2	4.02500	4.02434	0.00065	22.067	22.070	-0.004
4	1	-1	3.91427	3.91521	-0.00094	22.699	22.693	0.006
2	3	0	3.52925	3.53008	-0.00083	25.214	25.208	0.006
6	1	1	2.67481	2.67504	-0.00023	33.475	33.472	0.003
7	1	0	2.50871	2.50871	0.00000	35.763	35.763	0.000
4	1	-3	2.48018	2.47914	0.00104	36.189	36.204	-0.016
6	2	1	2.48115	-0.00097		36.174	0.015	
0	2	4	2.01961	2.01894	0.00066	44.842	44.858	-0.016
2	1	4	2.01969	-0.00008		44.840	0.002	

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 14

.- LINES INDEXED = 14

.- LINES CALCULATED = 258

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; =0.3535E-04

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; =0.6149E-02

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

\* FIGURES OF MERIT

1.- M(14) = 13.4

2.- F(14) = 8.8(0.0061)

Les résultats du tableau montre que le produit étudié s'est cristallisé dans le système monoclinique avec les paramètres de la maille  $a=11.6577$  A,  $b=5.4903$  A,  $c=9.0575$  A,  $\beta=125.640$ , Volume=491.99. Ce résultat est en bonne accord avec les paramètres de la maille de la famille des oxalates des métaux divalent dihydrate [59]. La comparaison à été effectuée avec le fichier des données cristallographique Cif qu'a été téléchargé à accès libre d'après [60][68].CCDC référence: 263034.



Les facteurs de mérite font apparaitre des valeurs M et F relativement basse, cela reflète la qualité de la pureté et de la cristallisation du produit. On peut conclure donc que notre produit n'est pas nettement pur est que soit des impuretés ou une deuxième minoritaire phase Co-excite, ce qui ouvre le prescrive d'amélioré la qualité du produit, puisque ce dernier appartient à la classe des nanomatériaux, Il a découvert que pour composé que lors de la réaction avec des ions  $Li^+$ . Il donner des batteries au lithium rechargeables.

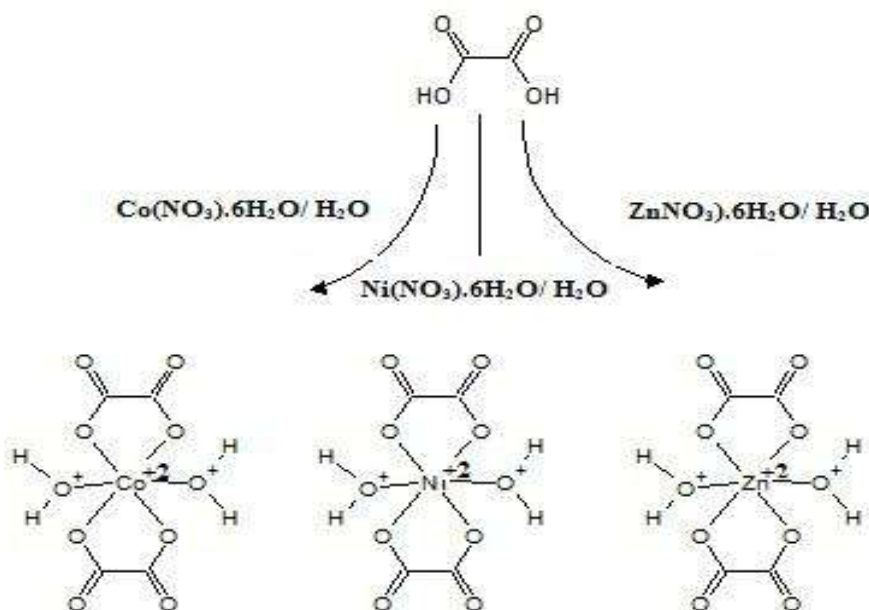


Schéma2: Formule proposée du composé obtenu.

**C.2. Description de la structure  $M(C_2O_4).2H_2O$  ;  $M = Co, Ni, Zn$  :**

Le résultat obtenu montre la formation d'un composé hybride d'oxalate de métaux (Co, Ni et Zn) de formule  $M(C_2O_4).2H_2O$  .

**1) Unité asymétrique :**

L'unité asymétrique (figure 34) est constitué d'un Métal, un carbone, trois oxygènes et deux hydrogènes, soit un et demi anion oxalate, d'un atome d'cobalt et une molécule d'eau.

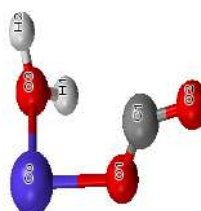
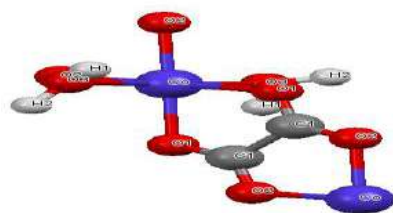


Figure 34: L'unité asymétrique de la structure  $Co(C_2O_4).2H_2O$ .

### 2) Unité moléculaire :

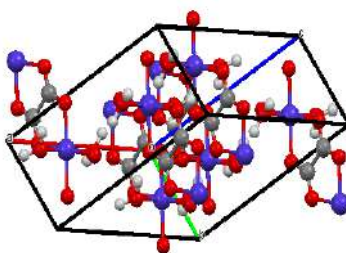
L'unité moléculaire est donc formée d'un cation de cobalt, deux molécules de l'eau et un dianion d'oxalate figure 35.



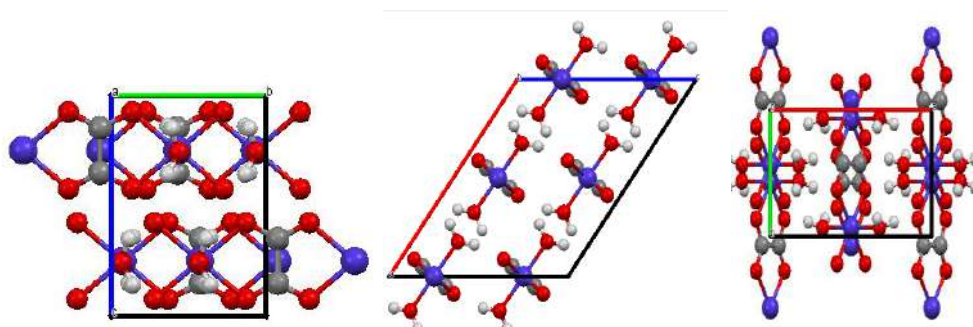
**Figure 35:** L'unité moléculaire de la structure  $Co(C_2O_4).2H_2O$ .

### 3) La maille élémentaire :

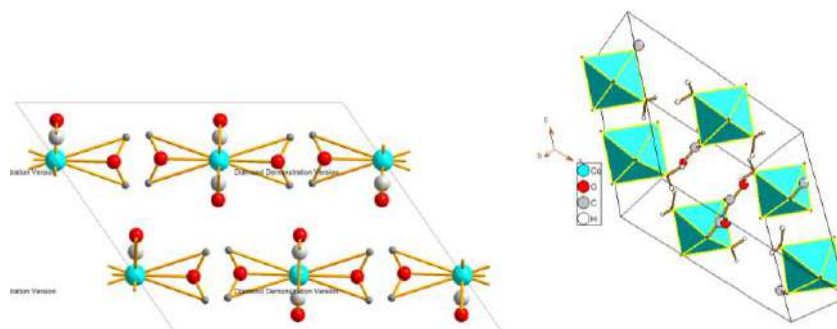
La maille élémentaire de la figure 36 contient quatre unités moléculaires  $Z = 4$ . On présente sur la figure 37 la projection de la maille selon les trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement



**Figure 36:** Représentation de la maille élémentaire sur dans les trois directions.



**Figure 37:** Projection de la maille élémentaire selon les 3axe  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement

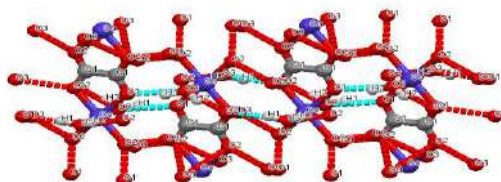


**Figure 38:** Projection de la structure  $Co(C_2O_4).2H_2O$ .

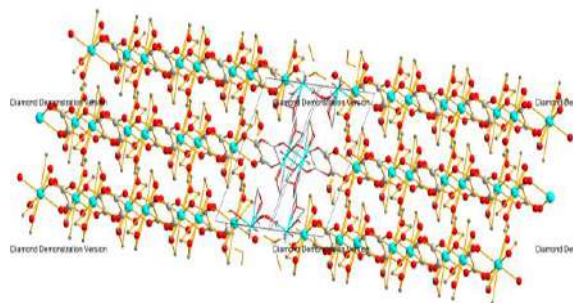
#### 4) Liaisons Hydrogène :

Les liaisons hydrogène dans le composé  $Co(C_2O_4).2H_2O$  ont été calculée à l'aide du logiciel Mercury 3.8. Ce sont des liaisons intermoléculaires qui assemblent les entités moléculaires par les molécules de l'eau et assurent sa tridimensionnalité. Des interactions attractives entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électro-négatif. Où est apparu dans le composé  $Co(C_2O_4).2H_2O$  entre l'atome d'hydrogène lié de la molécule d'eau (OH) et l'atome oxygène (O) de l'acide oxalique.

La molécule d'eau joue un rôle important dans les structures présentes dans ce travail. Que ce soit en tant que ligand de cation ou comme entité participant à la stabilité du réseau par la liaison d'hydrogène.



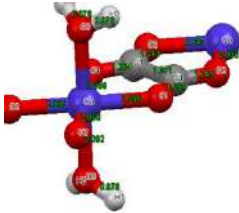
**Figure 39:** Figure mentant la cohésion du réseau cristal par les liaison hydrogène.



**Figure 40:** Vue général du paking de  $Co(C_2O_4).2H_2O$ .

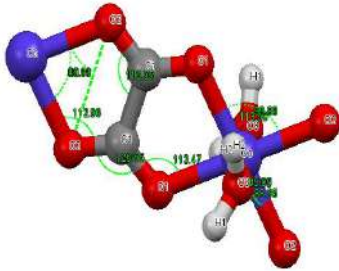
**Tableau 12:** Distance Dans Le Composé  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}$ .

Les bands	Distance
O1-C1	1.264
O2-C1	1.243
Co-O2	2.09
O3-H	0.976
C1-C1	1.571



**Tableau 13:** Les distances dans la molécule  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}$ .

Les bands	angle
Co-O2-O2	49.91
O2-Co-O2	80.19
Co-O2-C1	112.96
O2-C1-C1	116.95
O2-C1-O1	126.55
C1-O1-Co	113.47
O2-Co-O1	99.88
H1-O3-H2	113.50
O3-Co-O2	88.95



### Conclusion

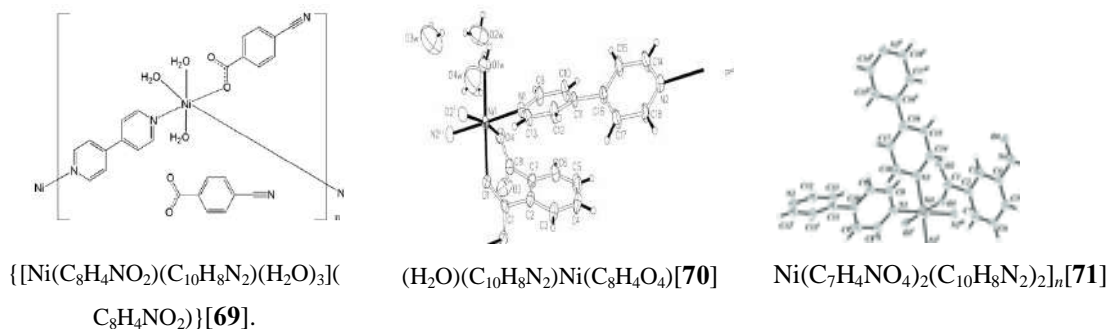
Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse à Température ambiante des complexes hybrides d'oxalate de métaux (Co, Ni et Zn) de formule  $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}$ , et de couleur (rose, bleu et blanc). Les complexes synthétisés ont été analysé par : la spectroscopie (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique a balayage (MEB).



Synthèse  
 $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] 2\text{Cl}^-$

### IV.3. Synthèse de $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$ :

Les recherches bibliographiques concernant les squarates de 4,4 bipyridine et de nickel ont révélé l'existence de nombreux composés, la structure de certain parmi ceux sont présenté dans la figure 41. Il se présente sous forme des polymères de coordination de différente dimensionnalité. L'aspect de la 4,4 bi pyridine confère aux matériaux qu'elle entre dans leurs composition l'existence des cavité à des échelles de grandeur bien important, susceptible de possédé des propriétés zéolitique.



**Figure 41:** Structure de quelque composé de nickel.

D'après les recherches bibliographiques que nous avons effectués sur certains composés à base de métaux de transition divalents, la 4,4-bipyridine et un ligand, dans la majorité des cas rencontrés, le nickel se trouve généralement dans un environnement octaédrique [72][73][74]. Le cation central nickel est coordonné à 4,4'-bipyridine par un ou plusieurs atomes d'azote de chaque entité de la 4,4'-bipyridine, à des molécules de l'eau et à un autre ligand de synthèse. Néanmoins, les complexes de nickel existent moins fréquemment avec des géométries tétraédriques connues par l'hybridation  $sp^3$  et plus rarement en plan carré [10] connues par l'hybridation  $dsp^2$ .

Dans cette partie de notre mémoire, nous allons décrire la synthèse, la caractérisation reposée plus sur la spectroscopie infrarouge, la détermination des paramètres cristallographiques d'un matériau hybride à base de nickel, la 4,4-bipyridine et l'acide squarique.

Ce composé résultait après un effort de modification de paramètres expérimentaux et des conditions initiales. Nous avons réduit la concentration en acides aminés et de l'acide pour obtenir un composé organométallique. Cette étape a été entreprise après l'échec d'obtention de précipité coloré (bleu ou vert) confirmant la présence du nickel dans le produit.

### IV.3.1. Synthèse :

(0,056g,  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide squarique dans 10 ml d'eau distillée ont été placés dans un bécher sous agitation à température ambiante. A ce mélange nous avons ajouté (0,077g,  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol) de 4,4 bipyridine diluée dans 10 ml de méthanol et (0,237 g,  $10^{-3}$  mol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en même temps toujours avec agitation. Le mélange est homogène, d'une couleur jaune orange. Après 13 jours se forme un précipité blanc. Après filtration, lavage et séchage de la poudre. Nous avons gardé la solution mère et après une période de 25 jours, il se forme un précipité de couleur vert clair.



Figure 42 : Les étapes de synthèse  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{Cl}$ .

### IV.3.2. Identification de $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$ :

#### A. Caractérisation par spectroscopie infrarouge de $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$ :

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure 43 et sont aussi rassemblées dans le tableau 14. Ce spectre représente des différentes bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique.

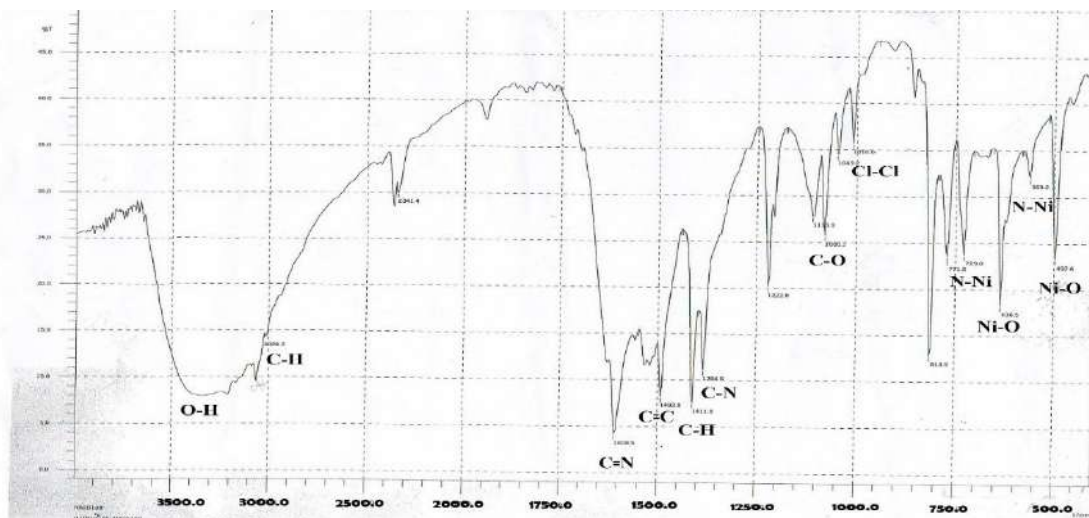


Figure 43: Spectre IR du complexe obtenu (l'annexe III).

Une étape importante est réalisé, il s'agit d'une comparaison des différents spectres IR des produit de départ avec le spectre issue de la synthèse chimique, faute d'une recristallisation de l'un des réactives. (les figures III-1, III-2 et III-3 de l'annexe III), montre la superposition respectivement des spectres IR l'acide squarique enregistré, la 4,4-bipyridine enregistré et le chlorure du nickel obtenu avec le produit final. Cette superposition montre clairement la formation d'un produit différent des précurseurs de départ.

Le spectre du complexe présente un ensemble de bande caractérisant l'anion squarate : une bande forte et large dans la région  $3390\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuée d'élongation de la liaison O-H. La vibration de la bande forte à  $1492,8\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation du groupement C=C, on observe la bande d'élongation qui est associée à la vibration C-O située à  $1080,1\text{ cm}^{-1}$ , ces information mettent évidence l'existence de l'anion  $\text{HC}_4\text{O}_4^-$  dans la structure résultante.

D'autre part, l'absence de la vibration  $\delta(\text{NH})$  qui se voie habituellement vers  $1510\text{ cm}^{-1}$ , suggère la coordination de l'atome d'azote avec le métal. Des bandes d'absorption de 4,4-bipyridine attribué respectivement aux vibrations située à  $3024,2\text{ cm}^{-1}$  caractérise d'élongation de la liaison C-H aromatique,  $1608.5\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison C=N,  $1411,8\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H indiquant de la 4,4-bipyridine, et une moyenne bande C-N d'élongation située à  $1384,8\text{ cm}^{-1}$ . Une bande faible à  $1005\text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison Cl-Cl ces deux anions viennent donc neutralisé la charge de la charpente formé, On retrouve les deux modes associés aux élongations symétriques de la liaison  $\nu\text{N-Ni}$  à  $563,2\text{ cm}^{-1}$  et à  $729,0\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes d'absorption observée vers  $636,5\text{ cm}^{-1}$  et vers  $497,6\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la liaison nickel-oxygène provient d'élongation de la liaison O-Ni, ce qui indique qu'il s'agit bien du complexe.

**Tableau 14:** Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.

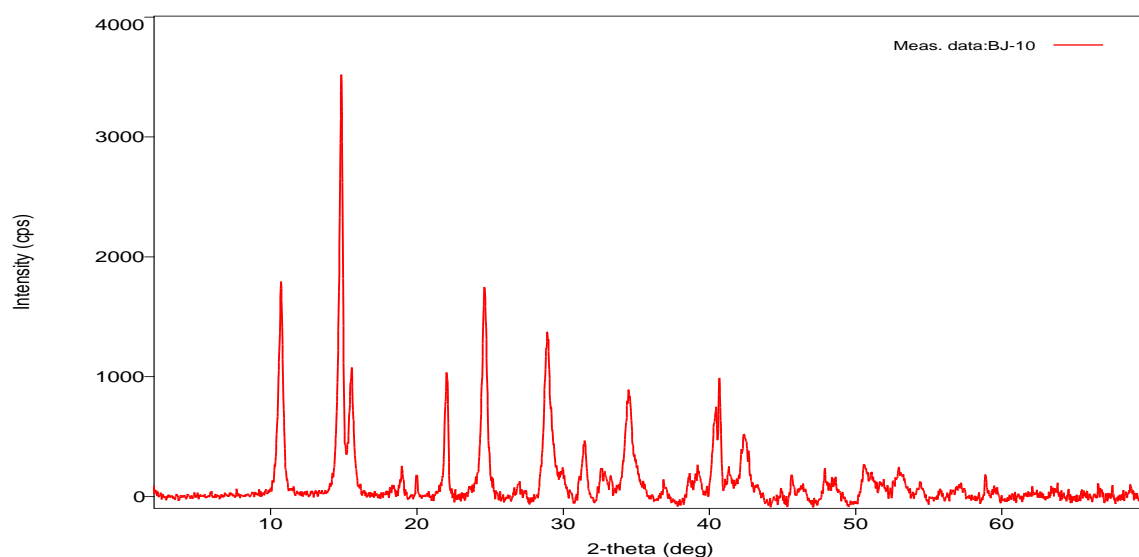
	Vibration	Référence	
3390	O-H	3426.51[75]- 3402.2[10]	Large
3024	$\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$ élongation	3055-3015 [10]	Faible
1608	$\nu\text{C=N}$	1600 [10]	Forte
1492	$\nu\text{C=C}$	1485 [10]	Forte
1411,8	$\text{C-H}_{\text{arom}}$ déformation	1415 [10]	Forte
1384,8	$\nu\text{C-N}$	1390 [10]	moyenne
1080.1	$\text{C-O}_M$	1075.44 [9]	Moyenne
1010,6	$\nu\text{Cl-Cl}$	1005[10]	Faible
729	$\nu\text{N-Ni}$	735[10]	Faible



563,2	$\nu$ N-Ni	573[8]	Faible
636,5	Ni-O	653.8cm <sup>-1</sup> [76]	faible
497,6	Ni-O	496[75]	faible

## B. Identification par diffraction des rayons X par la poudre :

L'étape la plus importante dans l'identification des matériaux est l'enregistrement de diffractogramme des rayons X par la poudre figure 44, Le diffractogramme de routine a été enregistré dans le domaine  $2\theta$  [2, 70]. L'identification de la phase avec les base de donnée local de donne aucun composé similaire.



**Figure 44:** la diffractogramme des rayons x de composé obtenu.

### B.1. Conception de la molécule :

On s'appuyant sur les résultats de la spectroscopie IR, nous avons conçu l'unité moléculaire avec le logiciel ChemSketch. Le résultat de cette conception est présenté dans la figure 45 .Cette figure fait apparaitre la géométrie et l'environnement du cation central après optimisation géométrique et permet ca vision avec le programme visionneuse 3D en mode balle et bâton.

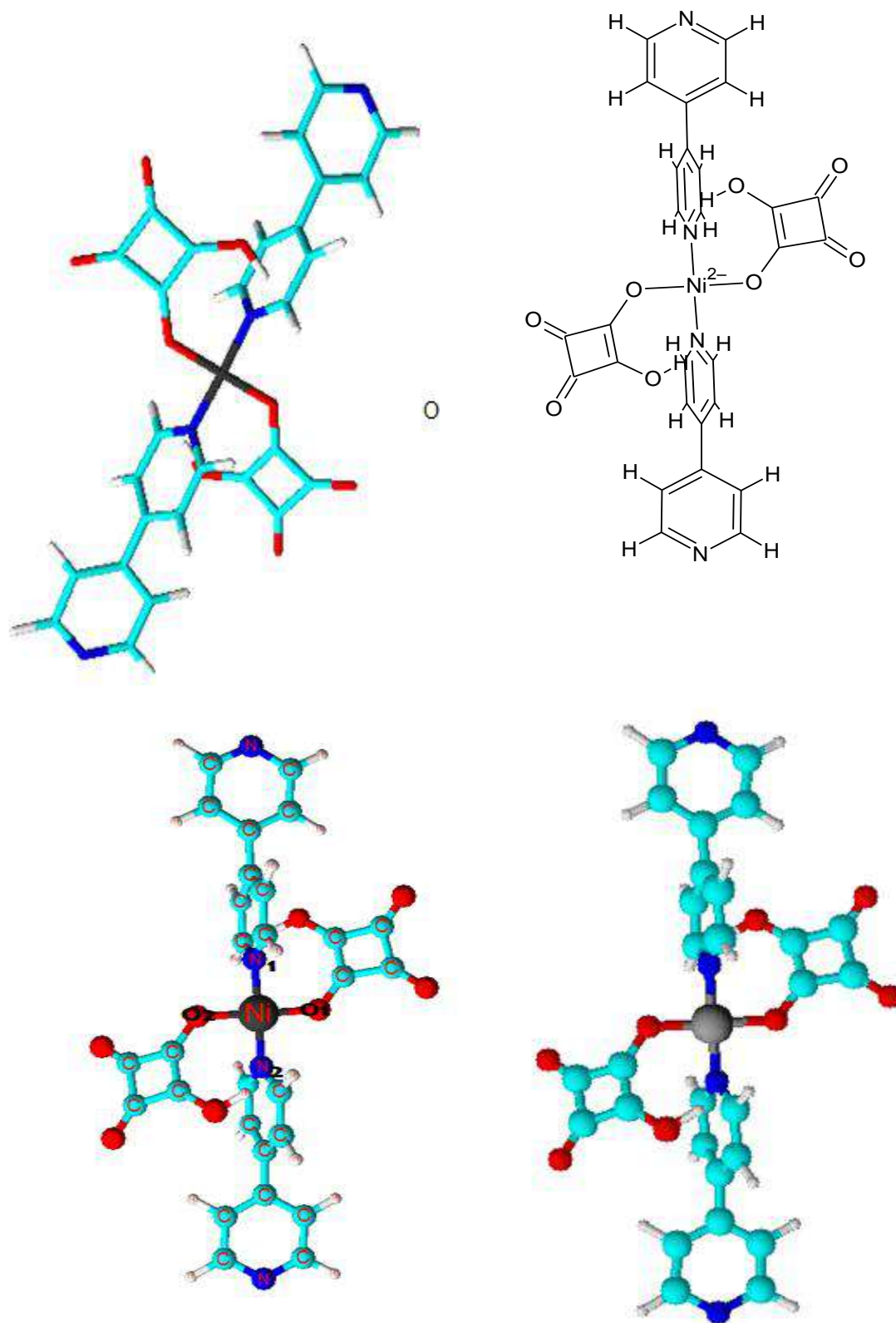
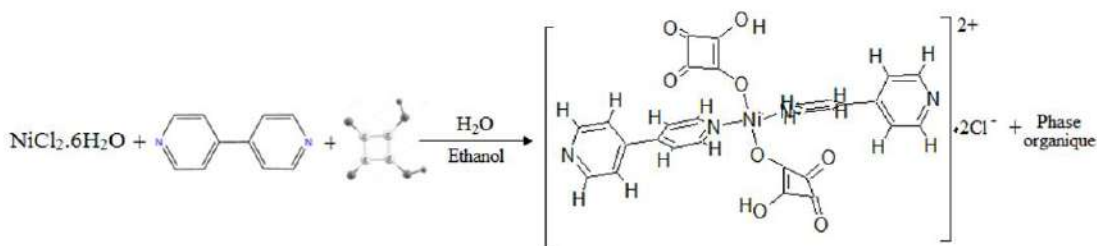


Figure 45: L'unité moléculaire proposée.

**Schéma de la réaction**



**Schéma 3:** Formule proposée du complexe de nickel.

**B.2. Description de Structure [Ni(C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+2</sup>.2Cl<sup>-</sup> :**

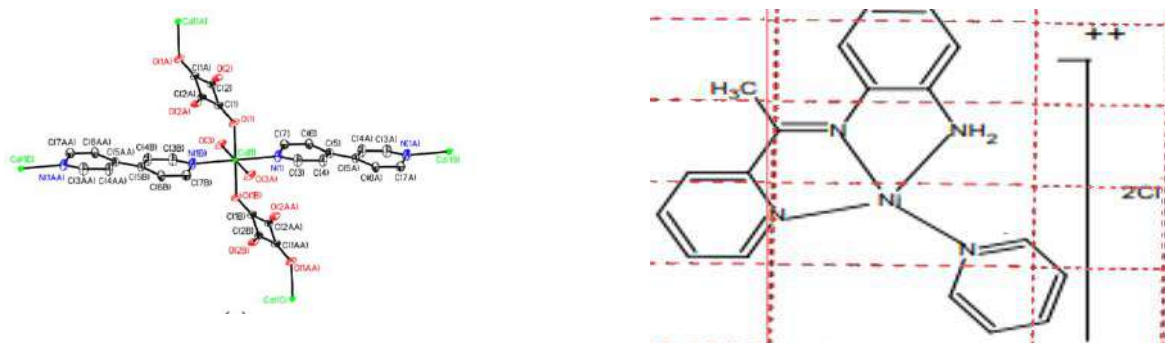
**A. L'unité moléculaire :**

L'unité moléculaire est constituée d'un cation de nickel (Ni<sup>2+</sup>), deux hydrogénosquarate (C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub><sup>-</sup>), deux molécules de 4,4-bipyridine (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) et anion de chlore.

**Le polyèdre de coordination :**

C.C Wang, et al, [77] avait obtenu un composé de squarate de nickel et de la bipyridine, ou l'environnement du nickel est octaédrique figure 46 mais le diffractogramme de cette phase n'est pas similaire à celui de notre produit, figure 47d'où l'exclusion de cette proposition de structure, que notre composé soit octaédrique, ce que nous a poussé a la proposition de l'environnement plan carré et aussi confirmé par le logiciel HyperChem.

D'autre part d'après les recherches bibliographiques que nous avons effectué nous avons également découvert qu'il pourrait s'agir d'un composé plan carré, tel que Ni L3; L3 = acetylpyridine-phenylendiamine. Le spectre IR de celui-ci présente de forte analogie avec celui de notre produit dans la partie de l'empreinte digital (Figure III-4, Annexe III). Cette remarque nous a encore encouragé plus à proposé l'environnement plan carré au Ni [10].



**Figure 46:** Structure de composé octaèdre et compose plan carré.

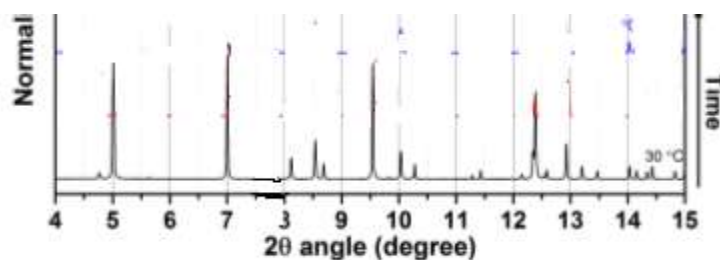


Figure 47: Diffractogramme de composé octaèdre.

Nous avons utilisé le logiciel HyperChem pour une meilleur optimisation géométrique de la molécule les résultats son en bonne accord avec ceux calculé par ChemSketcch. Le polyèdre de coordination est un plan carré. Dans le cadre de la liaison de valence, le nickel ( $Ni^{2+}$ ) est connu par un champ faible, contrairement à ces deux ligands. Alors, les électrons de l'orbital d vont s'apparies figure 48 d'où l'hybridation du type  $dsp^2$  caractérisant la géométrie plan carré figure 49.

L'hybridation de l'atome central selon la théorie de valence

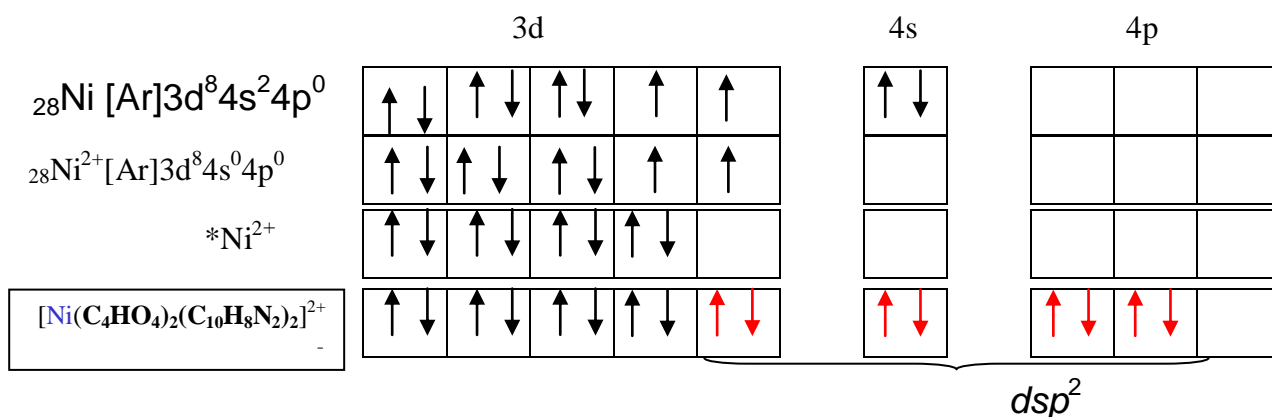


Figure 48: Configuration électronique et hybridation de Ni dans le complexe.



Figure 49: Forme géométrique de complexe obtenu.

La première sphère de coordination contient les deux oxygènes provenant des deux hydrogènes squarates les deux azotes des deux molécules de 4,4-bipyridine. Les valeurs des longueurs des liaisons dans le polyèdre de coordination ainsi que les valeurs des angles ont été calculé avec le logiciel HyperChem et sont en bonne accord notre hypothèse de proposition de l'unité moléculaire tableaux 15 et 16.

**Tableau 15:** Distances des liaisons dans le polyèdre de coordination du nickel.

Liaison	Distance
Ni-O <sub>1</sub>	1,927Å
Ni-N <sub>1</sub>	1,854 Å
Ni-N <sub>2</sub>	1,854Å
Ni-O <sub>2</sub>	1,927 Å

**Tableau 16:** longueur des liaisons dans le polyèdre de coordination du nickel.

Liaison	Les angles
(N1-Ni-O1)	90,244Deg
(N1-Ni-O2)	89,881Deg
( O1-Ni-N2)	89,874Deg
(N2-Ni-O2)	90,227Deg
(N1-Ni-N2)	176,582Deg
(O2-Ni-O1)	176,205Deg

Les valeurs moyennes des distances Ni-O et Ni-N<sub>1</sub> sont égales respectivement à =1,927 Å et 1,854 Å sont conformes avec celles rencontrées dans la littérature et des composés similaires. Les valeurs des angles dans le polyèdre sont :[(N1-Ni-O1) = 90,244°, (N1-Ni-O2)= 89,881°, (O1-Ni-N2)= 89,874°, (N2-Ni-O2)= 90,227° et (N1-Ni-N2)=176,582°et (O2-Ni-O1)=176,205° sont également conforme avec à ce qui est rapporté.

**B.3. Propriétés physiques de [Ni(C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+2</sup>.2Cl<sup>-</sup> :**

On résumé dans le tableau suivant quelque propriétés de ce composé :

**Tableau 17:** Propriétés physiques de[Ni(C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+2</sup>.2Cl<sup>-</sup>

Formule	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>8</sub> <sup>+2</sup>
Mass molaire	597.1590172
Composition	C(56.32%) H(3.04%) N(9.38%) Ni(9.83%) O(21.43%)
Couleur	Vert clair
Solubilité	n'est pas soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone et l'eau

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse à température ambiante d'un complexe hybrides de formule  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$  (formule proposé à partir des données IR) et de couleur (vert clair). Le complexe synthétisé a été analysé par : la spectroscopie (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), Ce composé est tétracoordiné au nickel et forme un environnement plan carré.



**Synthèse de**  
 **$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$**

#### IV.4. $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ :

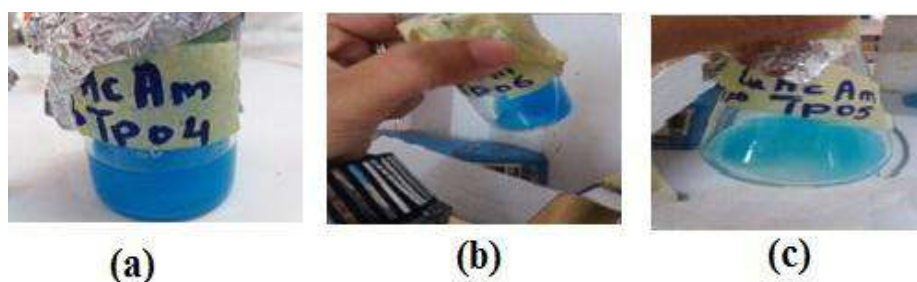
L'ion de cuivre(II) est connue par sa couleur bleue, tandis que ces complexes sont soit marron [9] soit bleus comme dans  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ou jaune-vert comme dans  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Les complexes aminés de cuivre monovalent ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ ) sont incolores et les complexes aminés de cuivre divalent ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) sont bleus [78].



Dans cette troisième partie du quatrième chapitre, nous avons effectué 3 expériences différentes dans les conditions initiales, mais avec le même précurseur de départ et nous avons obtenu à chaque fois un précipité bleu qui signifie la présence du cation cuivre (II) dans les échantillons préparés, donc certainement un composé organométallique et selon la littérature l'amine est incluse.

##### IV.4.1. Synthèse de $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ :

La formation de ce complexe n'est pas si difficile, puisque la modification des paramètres de la réaction donne le même produit. Dans la première expérience nous avons dissous séparément chacun dans son bécher avec 5 ml d'éthanol à chaque fois: (1,214 g ;  $5 \cdot 10^{-3}$  mol) du nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , (0,5808 g ;  $5 \cdot 10^{-3}$  mol) de l'acide maléique ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ), (0,6720 g ;  $5 \cdot 10^{-3}$  mol) de l'amide Acétanilide ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ ). Nous avons commencé par mélanger la solution de la source métallique avec la solution d'acide à température ambiante avec agitation. Par la suite, la solution d'amide a été ajoutée goutte à goutte. Nous avons remarqué la formation d'une solution bleue. Après un jour, il se forme un précipité bleu figure 50 (a) que nous avons filtré, bien lavé à l'éthanol et séché à l'air.



**Figure 50:** Les expériences de Cuivre.

La même opération a été reprise dans deux autres expériences en modifiant le volume de solvant (10 ml d'éthanol au lieu de 5 ml) dans la deuxième expérience figure 50 (b) et les masses des réactifs dans la troisième expérience figure 50 (c). Les spectres IR des produits résultants sont identiques. Ce qui veut dire que la reproduction de ce produit sera facile à

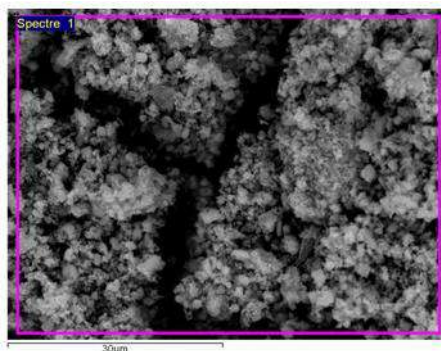


optimisé, pour pouvoir reproduire autant de quantité a réalisé des études de réactivité dans l'avenir.

#### IV.4.2. Identification $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ :

##### A. Caractérisation par spectroscopie MEB :

La composition en éléments chimiques est vérifiée par l'analyse spectroscopique à dispersion d'énergie. La composition chimique comme apparue dans le tableau 18 suggère la présence du ligand et de la template à la fois dans la structure chimique de ce complexe,



**Figure 51:** Image de microscopie électronique à balayage.

**Tableau 18 :** Pourcentage atomique et massique des composants chimiques de L'échantillon

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

##### B. Caractérisation par spectroscopie infrarouge de $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ :

L'analyse de spectres IR s'est effectuée tout d'abord par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants. En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues entre  $778$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , indiquant que la coordination des ligands s'est effectuée avec le cation central.

La caractérisation préliminaire de ce produit a été réalisée par la spectroscopie infrarouge. Le spectre IR de l'échantillon ceux des réactifs de départ correspondants, à savoir l'acétanilide et l'acide maléique ont été réalisés dans une matrice de type KBr, entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  figure 52 et 53 respectivement.

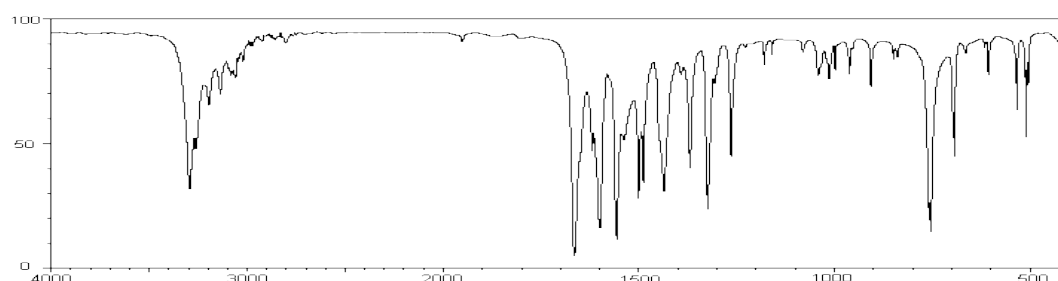
Pour l'acétanilide, on retrouve sur son spectre les deux pics caractéristiques d'un amide : N-H vers  $3250\text{ cm}^{-1}$  et la bande forte et intense de la fonction C=O vers  $1125\text{ cm}^{-1}$ . Pour l'acide

maléique, la principale bande de la fonction acide située vers  $1670\text{ cm}^{-1}$  elle est forte et intense ainsi que la bande du groupement hydroxyle qui est situé vers  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

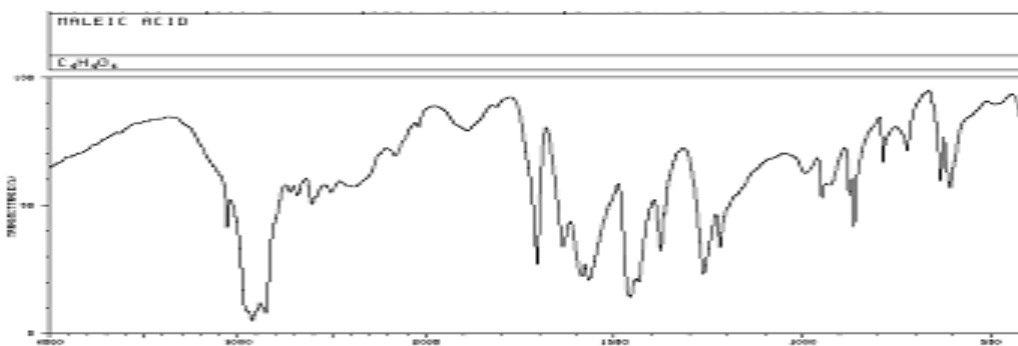
Nous avons rassemblé les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations de chaque ligand et de chaque complexe dans le tableau 19.

**Tableau 19:** Fréquences d'absorption infrarouge caractéristique des réactifs de départ.

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



**Figure 52:** Le spectre IR de l'amine acétanilide.



**Figure 53:** Le spectre IR de l'acide maléique.

Le spectre IR du composé du Cuivre (Figure 54) présente un ensemble de bande caractérisant l'anion maléique : Une bande forte à  $3541,1\text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison O-H lié, et une bande forte située à  $1627,8\text{ cm}^{-1}$  caractérise d'élongation de la liaison C=O, et une bande faible de vibration d'élongation du groupement C-OH située à  $1207,4$ , et une autre bande faible de vibration d'élongation du groupement C-O valence située à  $1114,8\text{ cm}^{-1}$ . Ces informations mettent évidence l'existence de l'anion  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$  dans la structure résultante.

D'autre part, deux bande forte à  $3398,3\text{ cm}^{-1}$  et à  $1546,8\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison NH, et une bande faible située à  $2862,2\text{ cm}^{-1}$  caractérise d'élongation de la liaison

$C_{tetra-H}$ , et une bande forte à  $1423,4\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison  $C=C$ , et une moyenne bande  $C-N$  d'élongation située à  $1384,8\text{ cm}^{-1}$ . Ces informations mettent évidence l'existence de l'anion  $C_8H_9NO$  dans la structure résultante.

On retrouve une bande faible à  $459\text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison  $O-Cu$ , et une bande faible à  $682,8\text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison  $N-Cu$ . ce qui indique qu'il s'agit bien du complexe.

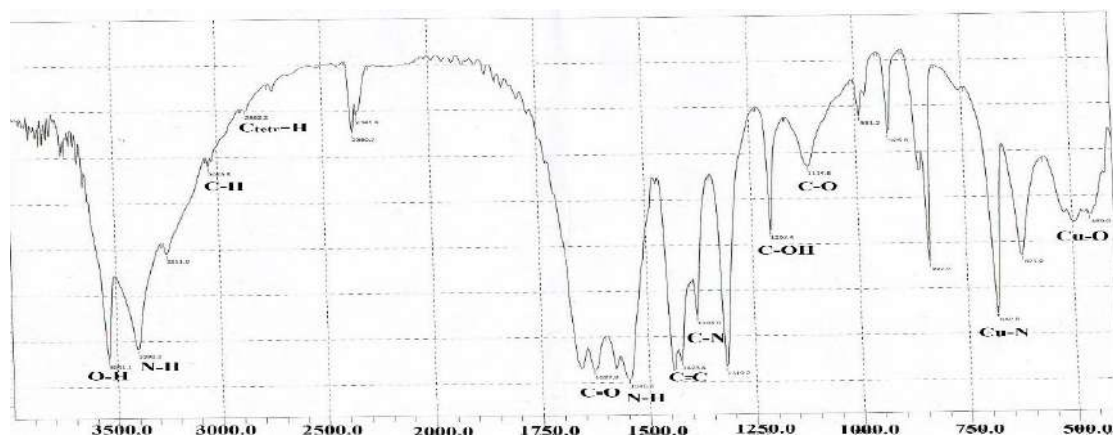


Figure 54 : Spectre IR Du Complexe Obtenu (l'annexe V).

Tableau 20 : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.

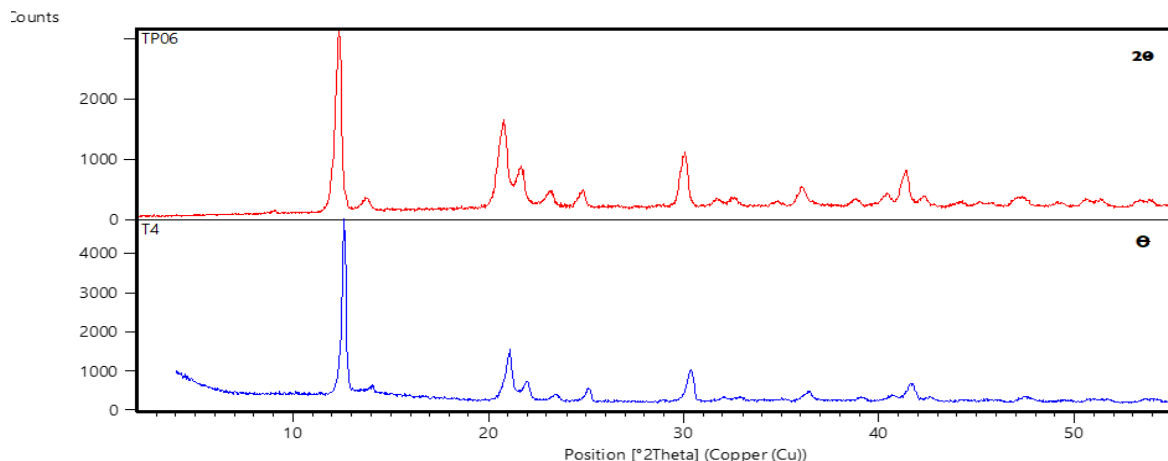
Groupement fonctionnel	Nombre d'onde $cm^{-1}$	Référence	Intensité
OH	3541,1	3446.54[9]	Forte
$\nu N-H$	3398,3	3406[10]	Forte
$\nu CH_{(arom)}$	3043,5	3055[10]	Faible
$\nu C_{tetra-H}$	2862,2	2850[10]	Faible
$\nu C=O$	1627,8	1620[8]	Forte
$\nu N-H_{deformation}$	1546,8	1550-1549[8]	Forte
$C=C$	1423,4	1423[10]	Forte
$\nu C-N$	1384,8	1380 ou 1390[10]	Moyenne
$C-OH$	1207,4	1229[10]	Faible
$\nu C-O_{valence}$	1114,8	1097-1145[79]	Faible
$\nu Cu-N$	682,8	668[10]	moyenne
$Cu-O$	459	416-479[75]	faible

Par la couleur de la précipitation résultante, le métal de Cuivre est présent dans la structure, ainsi que l'aminé dans la structure en raison de la liaison  $N-H$  et  $C-N$ ,  $C_{tetra-H}$ ,  $C=C$ ,  $C=O$  et  $C-H_{aromatique}$ . Comme avec l'acide, il y a les liens qui indique sa présence dans la structure  $C-OH$ ,  $C-O$  et  $OH$ . De cela, nous pouvons dire que le composé est un composé organométallique.

Les résultats de ce tableau faisant apparaître à la fois l'ensemble des absorption caractérisant l'amide, l'acide et celle du métal ligand confirme la formation d'un matériau hybride combinant à la fois les trois produit départ.

**C. Identification par diffraction des rayons X de  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$  :**

L'étape la plus importante dans l'identification des matériaux est l'enregistrement de diffractogramme des rayons X par la poudre figure 55, Le diffractogramme de routine a été enregistré dans le domaine  $2\theta$  [2, 70]. L'identification de la phase avec les base de données local de donne aucun composé similaire.



**Figure 55:** La Diffractogramme des rayons de composé obtenu.

**C.1. L'indexation de diffractogramme des rayons X :**

Le diagramme de diffraction des rayons X a été indexé à l'aide du programme DIVCOL.06 dans le système cristallin monoclinique avec les paramètres de maille apparus dans le tableau 21.

**Tableau 21:** Indexation du diffractogramme des rayons X pour le complexe

MONOCLINIC SYSTEM  
 REDUCED CELL : a= 9.9674 Å, b=10.5308 Å, c=18.7066 Å, β= 98.719, Volume=1940.83

h	k	l	Dobs	Dcal	Dobs-Dcal	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	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
1	0	-4	2.48927	2.49021	-0.00095	36.052	36.038	0.014

7	0	-2	2.48925	0.00001	36.052	0.000
1	1	4	2.33368	2.33380	-0.00012	38.547 38.545 0.002
0	2	4	2.22980	2.23007	-0.00027	40.419 40.414 0.005
4	3	-3	2.23119	-0.00139	40.393	0.026
7	0	-3	2.22904	0.00076	40.434	-0.014
7	2	1	2.22767	0.00213	40.460	-0.040
1	2	4	2.18069	2.17875	0.00194	41.371 41.409 -0.039
7	1	-3	2.18071	-0.00002	41.370	0.000
4	4	-2	2.13402	2.13614	-0.00212	42.319 42.274 0.044
5	4	-1	2.13415	-0.00013	42.316	0.003
8	1	1	2.13200	0.00202	42.361	-0.042
2	4	-3	2.04605	2.04595	0.00010	44.232 44.234 -0.002
4	0	4	2.04789	-0.00184	44.190	0.042
2	3	4	1.91974	1.92024	-0.00050	47.313 47.300 0.013
4	0	-5	1.92000	-0.00027	47.306	0.007
5	0	4	1.91940	0.00033	47.322	-0.009
6	4	-2	1.92093	-0.00119	47.282	0.031
7	0	3	1.92031	-0.00057	47.298	0.015
9	1	1	1.91951	0.00022	47.319	-0.006
8	2	2	1.85278	1.85282	-0.00004	49.134 49.132 0.001
8	1	-4	1.80101	1.80189	-0.00088	50.644 50.618 0.026
9	0	2	1.80105	-0.00004	50.643	0.001

\* NUMBER OF LINES

- .- LINES INPUT = 20
- .- LINES INDEXED = 20
- .- LINES CALCULATED = 394

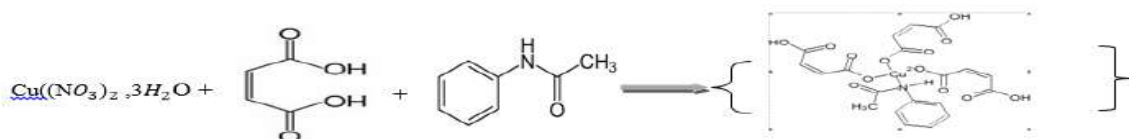
\* FIGURES OF MERIT

- 1.- M( 20) = 10.2
- 2.- F( 20) = 7.9(0.0064, 394)

L'indexation de ce diffractogramme indique que ce produit c'est cristallisé dans le système cristallin monoclinique avec les paramètres de la maille a= 9.9674 Å, b=10.5308 Å, c=18.7066 Å, β= 98.719, Volume=1940.83.

La recherche dans les bases de données locale suggère l'originalité de cette phase à vérifier.

**Schéma de la réaction :**



**Schéma 4:** Réaction de  $Cu(C_4H_3O_4^-)_3(C_8H_9NO)$ .

### C.2. Conception de la molécule de $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ :

La conception et l'optimisation géométrique de la molécule à été réalisé par le logiciel ChemSketch aussi visionné par le programme visionneuse 3D figure 56.

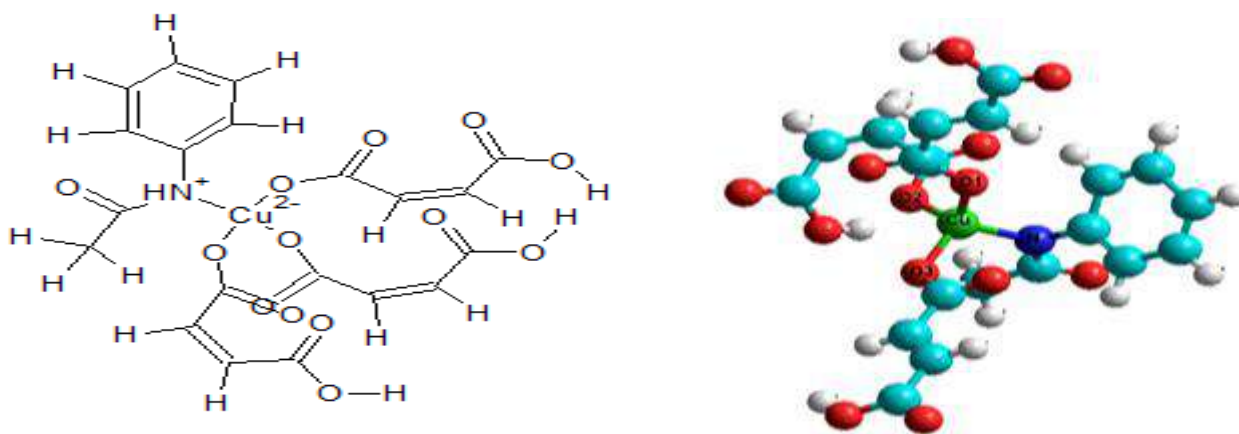


Figure 56: Géométrie de la molécule proposé.

### C.3. Description de structure :

#### 1) L'unité moléculaire :

L'unité moléculaire est constituée d'un cation de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), trois hydrogémaléique ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ )un cation de Acétanilide ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ ).

#### 2) Le polyèdre de coordination :

Nous avons utilisé le logiciel hyperChem pour une meilleur optimisation géométrique de la molécule les résultats son en bonne accord avec ceux calculé par ChemSketch. Le polyèdre de coordination est un tétraèdre.

L'hybridation de l'atome central selon la théorie de valence

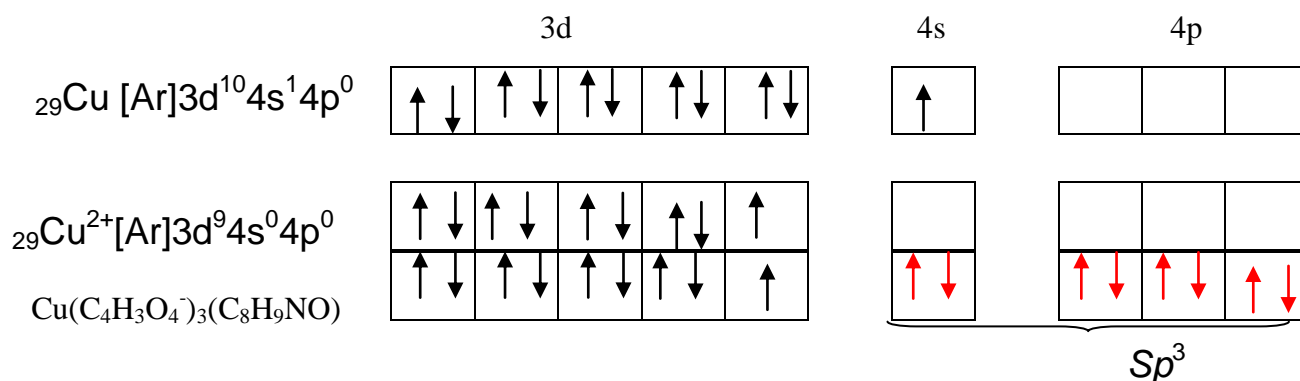


Figure 57: Configuration et hybridation de  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$ .

**Tableau 22 :** Longueur des liaisons dans le polyèdre de coordination du Cuivre.

liaisons	longueur
O1-Cu-O2	110.696
O1-Cu-O3	109.086
O2-Cu – O3	106.338
O1-Cu-N	114.754
O2-Cu-N	109.86
O3-Cu-N	105.645

**Tableau 23 :** Distances des liaisons dans le polyèdre de coordination du Cuivre.

liaisons	Distances
<b>Cu-O1</b>	1.978 Å°
<b>Cu-O2</b>	1.97 Å°
<b>Cu-O3</b>	1.971 Å°
<b>Cu-N</b>	1.83 Å°

Dans notre unité, La dimension entre Cu et les atomes de la premier sphère de coordination sont :  $\text{Cu-O}_1 = 1,978\text{Å}$  et  $\text{Cu-O}_2 = 1.97\text{Å}^\circ$  et  $\text{Cu-O}_3 = 1.971\text{ Å}^\circ$ , et  $\text{Cu-N}_1 = 1.83\text{Å}^\circ$  (tableau 23), et pour les valeurs des angle dans le polyèdre sont :  $[(\text{O}_1\text{-Cu-O}_2) = 110.696\text{Deg}$ ,  $(\text{O}_2\text{-Cu-N}) = 109.86\text{Deg}$ ,  $(\text{O}_3\text{-Cu-N}) = 105.645\text{Deg}$ ,  $(\text{O}_1\text{-Cu-O}_3) = 109.086\text{Deg}$  et  $(\text{O}_1\text{-Cu-N}) = 114.754\text{Deg}$  et  $(\text{O}_2\text{-Cu-O}_3) = 106.338\text{Deg}]$ . ( Tableau 22)

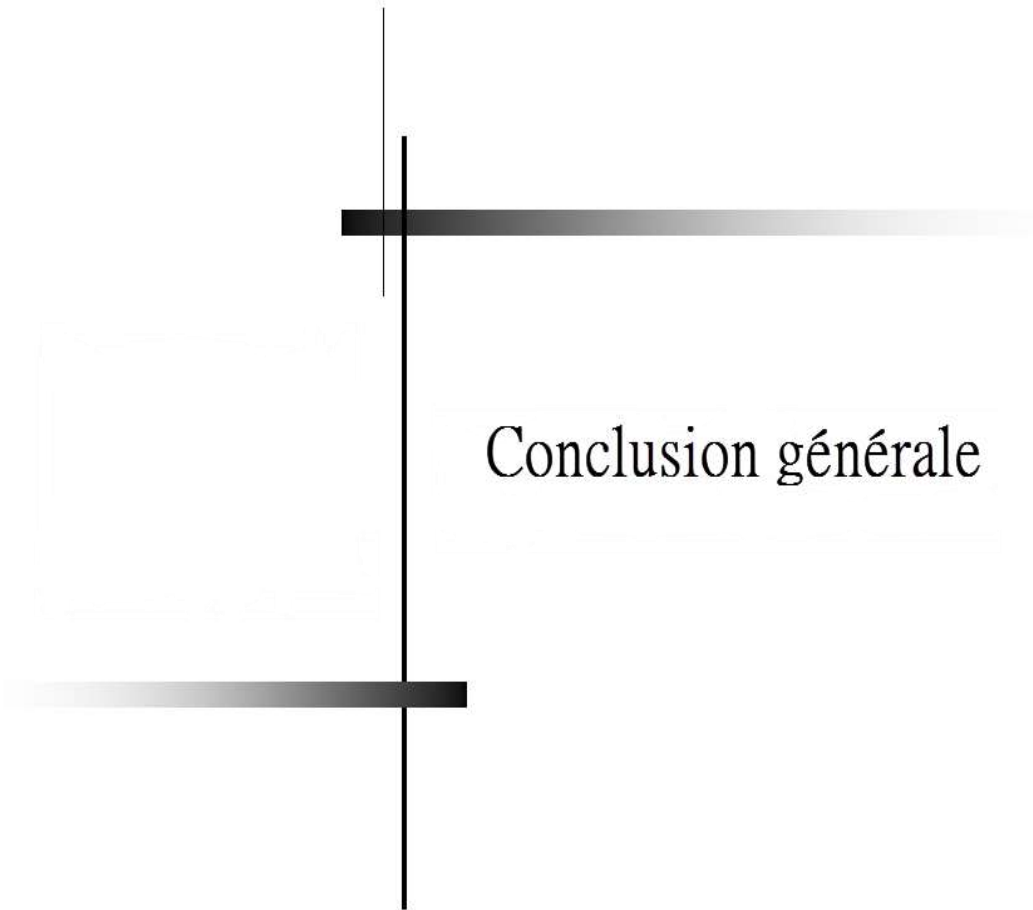
**C.4. Propriétés physiques de  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$  :****Tableau 24 :** *Propriétés physiques de  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$* 

Formule	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuNO}_{13}$
Masse molaire	543.9023686
Composition:	C(44.16%) H(3.34%) Cu(11.68%) N(2.58%) O(38.24%)
Couleur	bleu
Solubilité	n'est pas soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone et l'eau

**Conclusion**

Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse à Température ambiante de complexe hybrides de formule  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$  et de couleur (bleu). Le complexe synthétisé ont été analysé par : la spectroscopie (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), Ce composé est un tétracoordiné, il possède une structure tétraèdre .





Conclusion générale

### Conclusion général

Les matériaux hybrides "organique -inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et d'un polymère. Cette symbiose, entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes, peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations [80].

Dans ce travail, nous avons synthétisé un complexe solide de Cu(II) avec Acide maléique et Amine Acétanilide de formule  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$  et un complexe solide de Ni(II) avec l'acide squarique et l'amine 4,4-bipyridine de formule  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$  et des complexes solide connu de (Zn, Ni et Co) avec l'acide oxalate de formule  $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  et un complexe organique solide de l'acide squarique et l'amine 4,4-bipyridine de formule  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  ; Les complexes synthétisés ont été caractérisés par analyse élémentaire, conductimètre ainsi que par IR et DRX .

Les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante. Leurs points de fusion sont élevés. Ils ne sont pas solubles dans le méthanol, dans l'éthanol , dans l'acétone et dans l'eau .

L'étude des spectres IR des complexes a montré que le métal est coordonné aux ligands d'une manière tétracoordinée ou octaédrique. Les acides aminés sont liés au métal par les groupements NH, COO<sup>-</sup>, CO et N dans les complexes .











L'étude par IR et DRX des complexes à permis de déterminer les paramètres des mailles cristallines pour chacun d'entre eux.










### Perspective

Au delà des résultats obtenue dans cette étude s'ouvre des perspective de poursuite dans ce domaine prometteur de la recherche pour caractérisé les phase que nous avons pas eu l'occasion d'y complété et de déterminer leurs mise en œuvre.

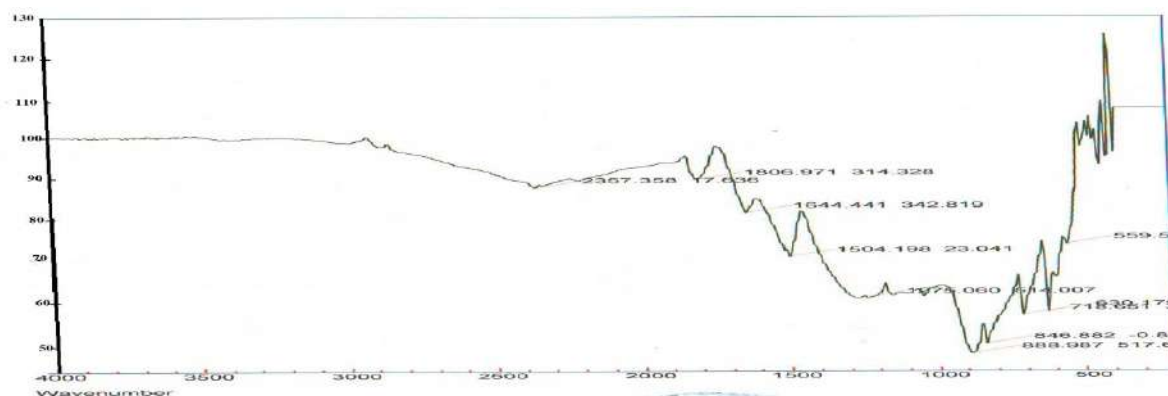
*Annexe*

**Annexe I : Tableau rassemblant la totalité des manipulations réalisées**

N	n (mol)	Produit départ	proportion molaire : M/Am/Ac	Résultats final
1	$10^{(-3)}$	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O Acetanilide C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO Acide Maléique	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
2	$5*10^{(-3)}$	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O Acétanilide Acide Maléique	1/1/1	
3	$10^{(-3)}$	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O Acétanilide Acide Maléique	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
4	$5*10^{(-3)}$	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O Acétanilide Acide Maléique	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
5	$10^{(-3)}$	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Acetanilide Acide Maléique	1/1/1	
6	$10^{(-3)}$	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Acetanilide Acide Maléique	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
7	$0,5*10^{(-3)}$	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Chlorure de fer Aniline Oxalique	$1/1/\frac{1}{2}$	
8	$2*10^{(-3)}$	SrCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Acétanilide Acide Oxalique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
9	$0,5*10^{(-3)}$	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Acétanilide Acide Oxalique	$1/1/\frac{1}{2}$	
10	$5*10^{(-3)}$	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O Acétanilide Acide Maléique	1/1/1	

11	$0,5 \cdot 10^{(-4)}$	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O 4,4-Bipyridine Acide Squarique	$1/\frac{1}{2}/1$	
12	$0,5 \cdot 10^{(-4)}$	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 4,4-Bipyridine Acide Squarique	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
13	$0,5 \cdot 10^{(-4)}$	CrK <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 4,4-Bipyridine Acide Oxalique	$1/\frac{1}{2}/1$	
14	$10^{(-3)}$	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 4,4-Bipyridine Acide Squarique	1/1/1	
15	$10^{(-3)}$	CrK <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 4,4-Bipyridine Acide Squarique	1/1/1	
16	$10^{(-3)}$	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 4,4-Bipyridine Acide Squarique	$1/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$	
17	$10^{(-3)}$	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Acide Oxalique	$1/\frac{1}{2}$	
18	$10^{(-3)}$	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Acide Oxalique	$1/\frac{1}{2}$	
19	$10^{(-3)}$	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Acide Oxalique	$1/\frac{1}{2}$	

## Annexe II

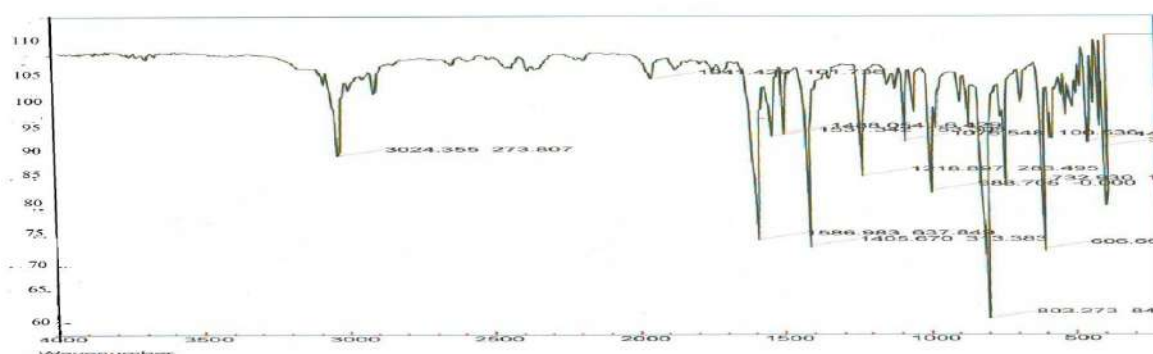


Acide squarique

**Figure 1:** Spectre IR de l'acide squarique

**Tableau 1 :** Bandes caractéristiques en infrarouge de composés à base squarate

Les bandes	squarate	référence
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1806	1814 ;1822
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1644	1646
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})$	1504	1540 <sup>d</sup> ;1530, 1516 v
$\nu(\text{C}-\text{C}) / (\text{C}-\text{O})$	1075	1071

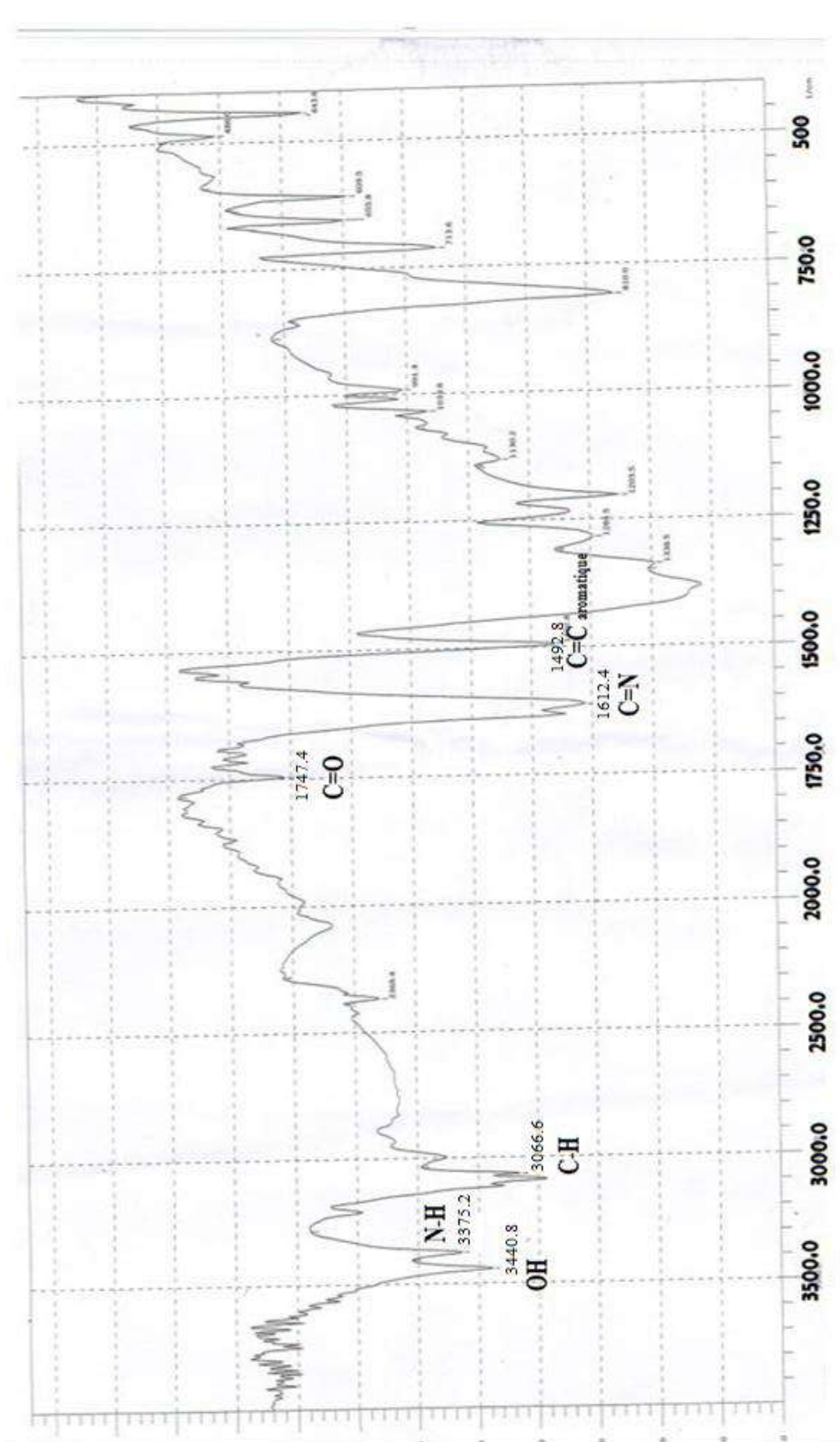


**Figure 2 :** Spectre IR de 4,4-bipyridine

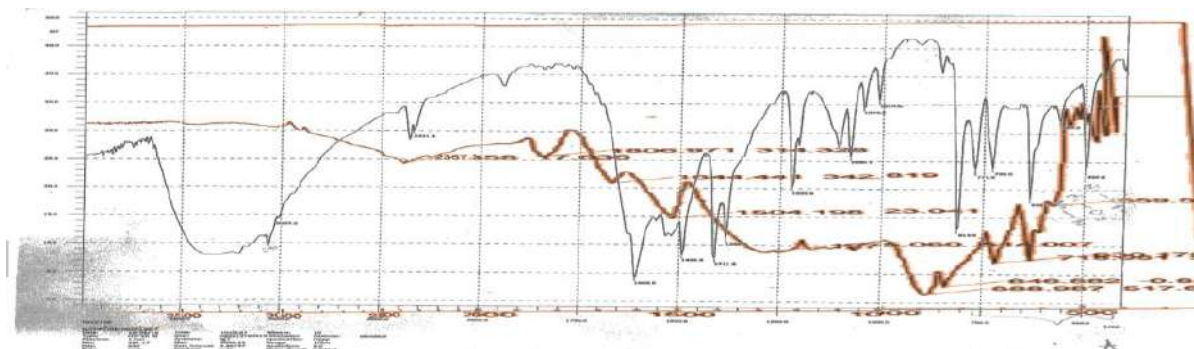
**Tableau 2 :** Bandes caractéristiques en infrarouge de composés à base de 4,4-bipyridine

Les bandes	Vibration	référence
$\nu \text{ NH}_2$	$2368,4 \text{ cm}^{-1}$	3388; 3282 and 3324; 3180 $\text{cm}^{-1}$
Bipy- $\nu(\text{CH})$	$3066 \text{ cm}^{-1}$	3086 , 3033 $\text{cm}^{-1}$
Bipy- $\delta(\text{CH})_{\text{in plane}}$	$1284,5 \text{ cm}^{-1}$	1282 $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{N}$	$1612,4 \text{ cm}^{-1}$	1633 $\text{cm}^{-1}$

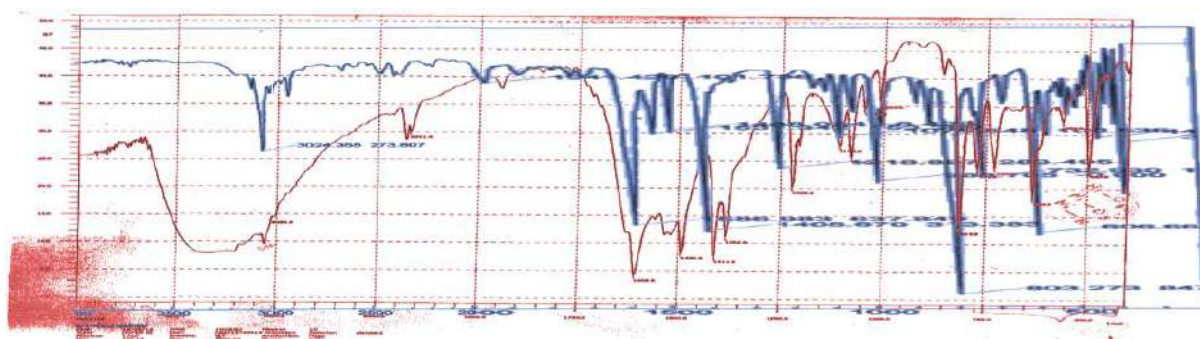
ANNEXE II : Spectre IR de squarate 4,4-bipy ( $C_{10}H_9N_2$ )<sup>+</sup>( $HC_4O_4$ )<sup>-</sup> :



### Annexe III

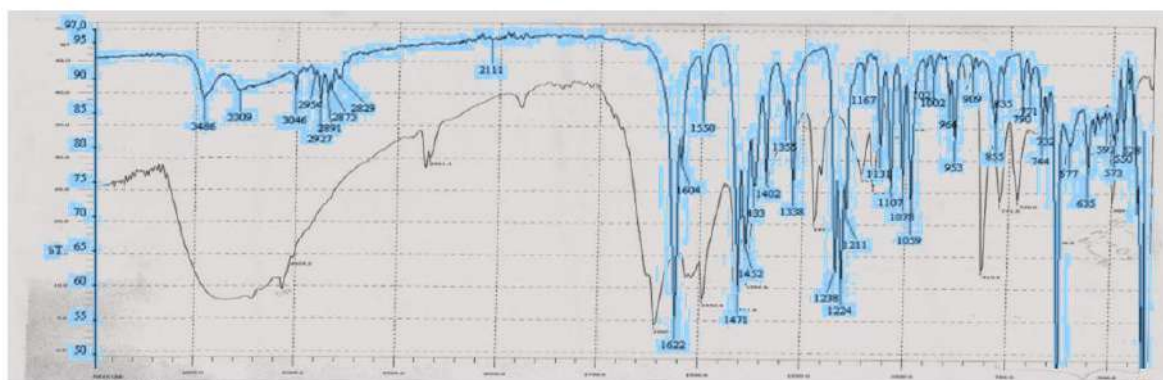


**Figure III-1:** superposition des spectres IR de l'acide squarique enregistré, et du produit



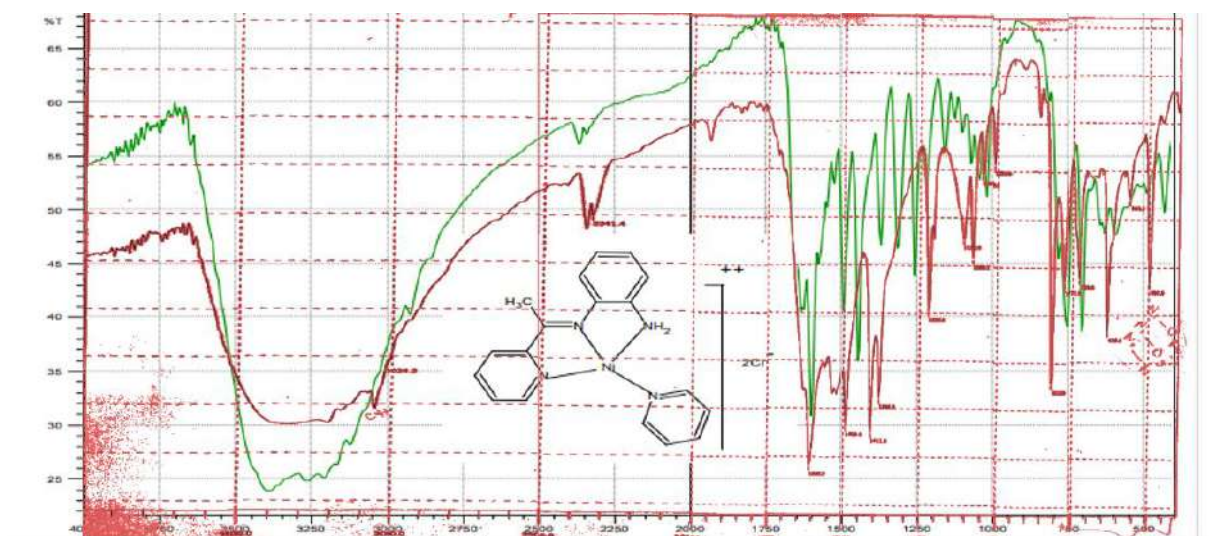
finale

**Figure III-2:** superposition des spectres IR de la 4,4-bipyridine enregistré, et du produit finale



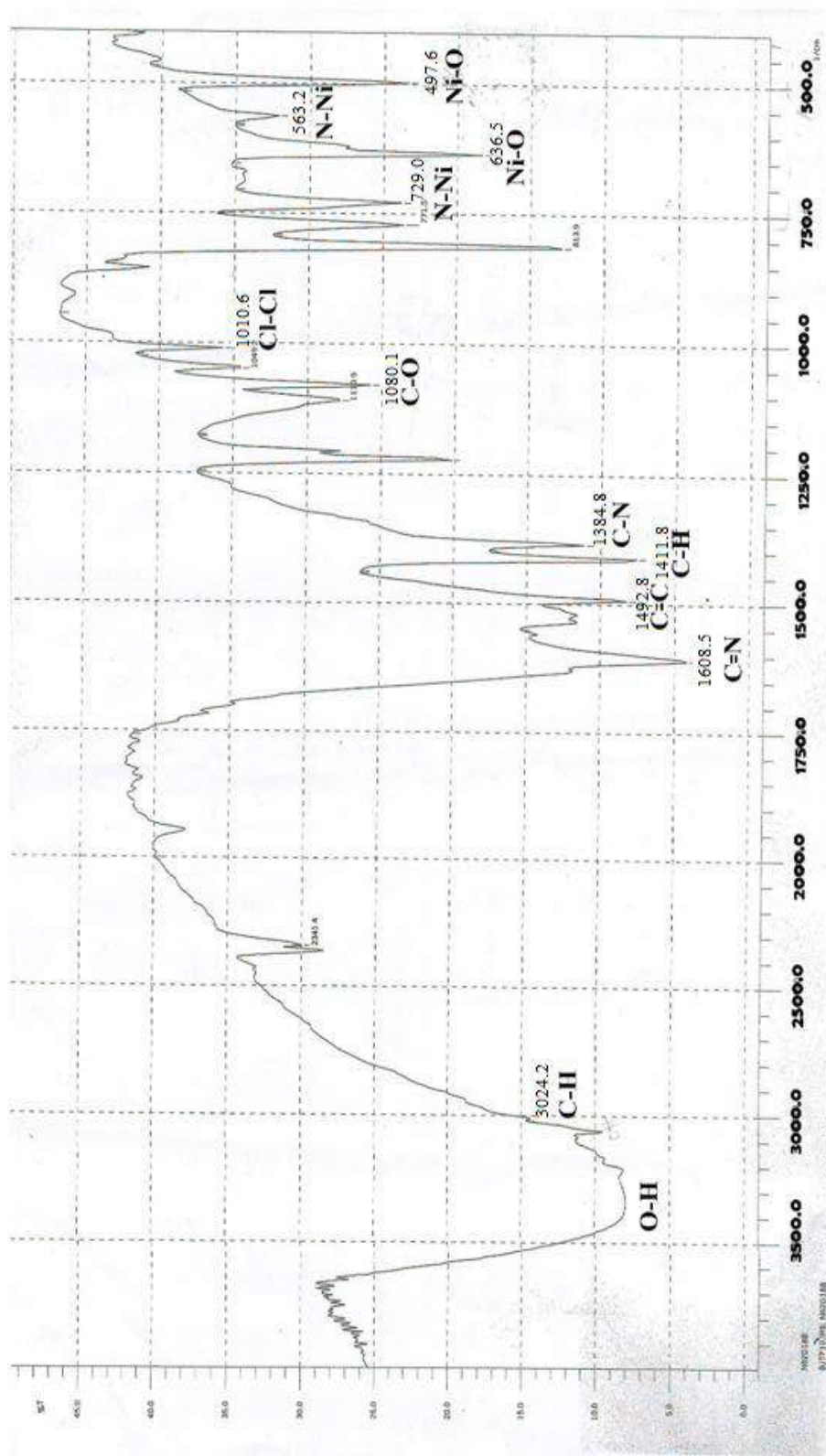
**Figure III-3:** superposition des spectres IR de chlorure de nickel enregistré, et du produit finale



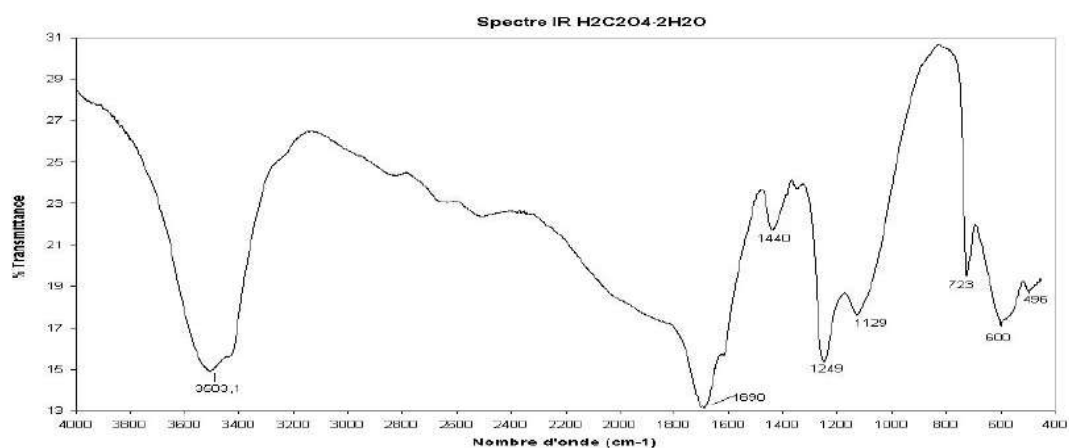


**Figure III-4:** comparaison notre spectre et spectre IR de NiL<sub>3</sub>

ANNEXE III : Spectre IR de  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$  :



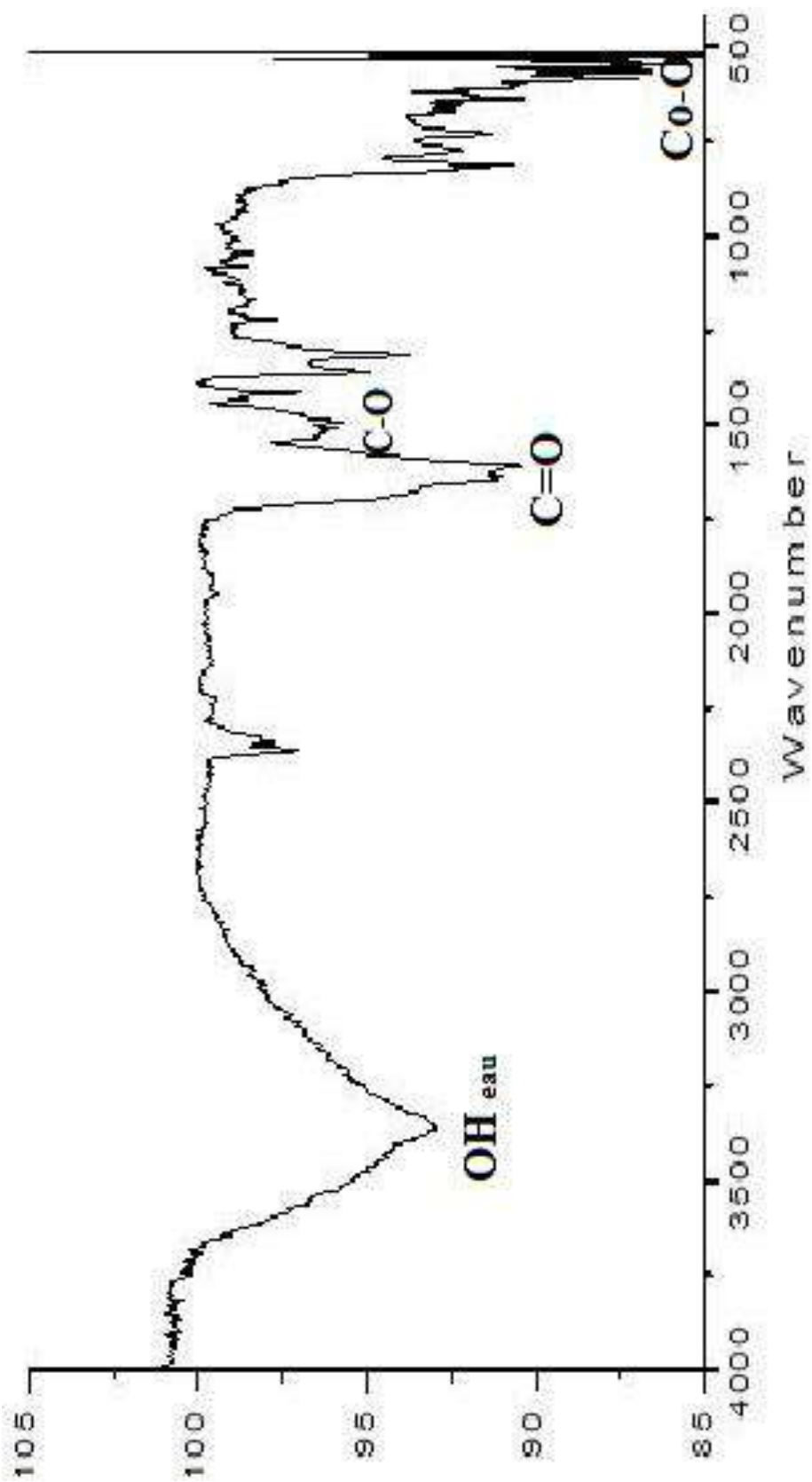
## Annexe V



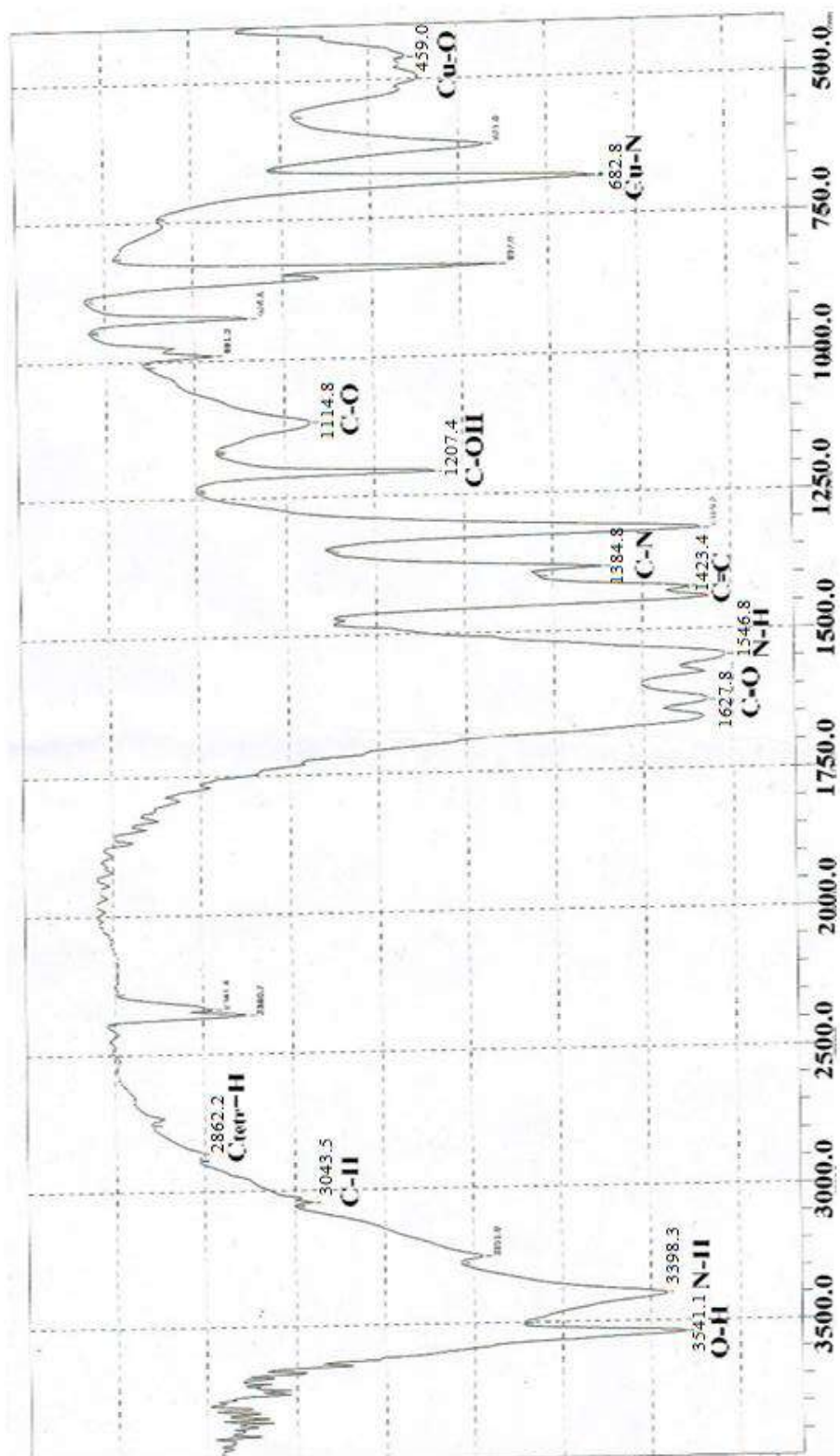
**Tableau 1** : Bandes caractéristiques en infrarouge de composés à base d'oxalate

Liaisons correspondantes	Acide oxalique dihydrate (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)
va(C=O)	1690
vs(C=O) + v(C-C)	/
vs(C=O) + δ(O-C=O)	1249
H <sub>2</sub> O (cristal)	600
δ(O-C=O)	496

ANNEXE IV : Spectre IR de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :



ANNEXE V : Spectre IR de  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})$  :



## *Référence bibliographique*

- [1] **BENKARA Salima**, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures, Thèse Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, 2014.
- [2] <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html> A été vu : 01/2019.
- [3] [https://www.researchgate.net/figure/les-differentes-classes-de-nanomateriaux-en-fonction-de-leur-dimensionnalite-2\\_fig1\\_321097653](https://www.researchgate.net/figure/les-differentes-classes-de-nanomateriaux-en-fonction-de-leur-dimensionnalite-2_fig1_321097653)
- [4] **Souhill Yzidi**, étude théorique des matériaux composites et nanomatériaux pour instruments spatiaux, mémoire magister, université Ferhat Abbas-Sétif, 2011, p 18-20.
- [5] **Ouissem Trabelsi**, étude des matériaux hybrides organique-inorganique élaborés par le procédé sol-gel, thèse docteur, université de Reims champagne- Ardenne, 2011.
- [6] **Chahrazed Trifa**, Synthèse, Caractérisation Et Etude Structurale Des Précurseurs De Faible Stabilité Thermique A Base De Baryum, De Strontium Et De Sodium, Thèse Doctorat, Université Constantine 1, 2014, p 28-29
- [7] **Eric Gaffet** , Nanotechnologies et santé publique, Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, Directeur recherché au CNRS, Nonmaterial's Reverché Group/UMR CNRS 5060, n° 64 septembre 2008.
- [8] **Dar Kebira Fatma**, Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, mémoire magister, université Abou bekrbelkaid – Tlemcen, 2013.
- [9] **Mortad Ikram Rabab**, Complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation, Memoire De Master, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen, 2015 ,p 12-13
- [10] **BOUNAB Nawal**, Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable,mémoire MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, 2011 .
- [11] **Sujet Mis A La Disposition Des Concours** : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP, École Polytechnique, Paris, 2004.
- [12] **Bouchagour Malika**, Etude Theorique Des Composes Organometalliques Combines A Des Ligands Bidentates, MEMOIRE De Mester, Université Larbi Ben M'hidiD'oum El Bouaghi, 2016.
- [13] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_squarique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_squarique)vu: 01/06/2019
- [14] **LouizaZenkhr**i, *Synthèse et caractérisations physico-chimiques de Nouveaux matériaux hybrides*, Mémoire Magister, UniversitéKasdiMerbah-Ouargla, 2010.
- [15] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_mal%C3%A9ique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_mal%C3%A9ique)vu: 02/06/2019
- [16] [https://en.wikipedia.org/wiki/Oxalic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Oxalic_acid)vu: 02/06/2019.
- [17] [http://wwwchem.uwimona.edu.jm/lab\\_manuals/c10expt15.html](http://wwwchem.uwimona.edu.jm/lab_manuals/c10expt15.html) vu: 02/06/2019.
- [18] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Acétanilide>vu: 02/06/2019
- [19] <https://fr.wikipedia.org/wiki/4,4%27-Bipyridine>vu: 02/06/2019
- [20] **Wei Li**, Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées-Application à la magnétite, thèse docteur, Institut National Polytechnique de Lorraine - École doctorale RP2E, avril 2011.
- [21] **Sandy Moisan**, Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Français, 2006.
- [22] **Bahmani Abdellah**, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, THESE Doctorat, UNIVERSITE d'Oran

- Mohamed Boudiaf, 2012.
- [23] **M. Messouaf Fateh**, Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel, Mémoire de Master, Université A.MIRA-BEJAIA, 2017.
- [24] **Nadia Madoui**, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2017
- [25] **Hamoum**, Spectroscopie infrarouge (IR). [En ligne]. 2016, Disponible : [https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/B3a\\_spectroscopie\\_IR.pdf](https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/B3a_spectroscopie_IR.pdf). [11 janvier 2015]
- [26] **Cours de chimie de première période de PCSI**, spectroscopie infrarouge. [en ligne]. 2015, Disponible : [http://dlecorgnechimie.fr/wpcontent/uploads/2014/11/chapitre15\\_spectroscopieIR.pdf](http://dlecorgnechimie.fr/wpcontent/uploads/2014/11/chapitre15_spectroscopieIR.pdf). [11 janvier 2015]
- [27] **Spectrométrie d'absorption infrarouge**, technique spectrométrique. [En ligne]. Disponible : <http://ww2.cnam.fr/physique/DOCUMENTS/POLYS/PHR101/PHR101-IRTF-15-12-08.pdf>. [8 décembre 2015].
- [28] **mathias.borella**, Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, thèse de doctorat, France :Grenoble ; septembre 2006.
- [29] **Mourad Khechba**, Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, mémoire online de Magister, Université de Constantine, 2008.
- [30] Electron microprobeanalysis: Merging of discoveries in physics, chemistry and microscopy [archive], p. 19, département de géologie, université du Wisconsin-Madison ;2019.
- [31] **Mecherifatima**, Préparation et Caractérisation des nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> effets des conditions préparatoires, mémoire de master, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2014.
- [32] [http://rdoc.univsba.dz/bitstream/123456789/2056/1/D\\_Sphy\\_ZEBBAR\\_Souhila.pdf](http://rdoc.univsba.dz/bitstream/123456789/2056/1/D_Sphy_ZEBBAR_Souhila.pdf)
- [33] **Alla Abramova**, Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructurés, thèse de doctorat, Université du Maine-France, 2014.
- [34] **ED-DNOUB Hafes**, Contribution à l'étude des céramiques de type pérovskite Ba<sub>1-x</sub>YxTi<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> Elaboration et étude physico-chimique, mémoire de mester, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah ;2016.p.28.
- [35] **Mecherifatima**, Préparation et Caractérisation des nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> effets des conditions préparatoires, mémoire de master, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA ;2014.
- [36] **L. Maniguet, M. Repoux, J. Ruste, F. Roussel-Dherbey**, Microscopie électronique à balayage et Microanalyses , [visite : 07/06/19 ].
- [37] **Bekhbekh Souhila** , étude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique ,memoire de magistère , UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE; 2012.  
<https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/BEK6291.pdf>
- [38] **Yassine Bentahar**, Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines : Application A L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse, Thèse De Doctorat, Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences, 2016.
- [39] **Bounaoua**, Diffraction des rayons X par la poudre ,Techniques expérimentales, thèse de doctorat, université de biskra ;2007.

- [40] **T. Roisnel, and J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis**, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex (France), [http://xray.tamu.edu/pdf/manuals/winplotr\\_epdic.pdf](http://xray.tamu.edu/pdf/manuals/winplotr_epdic.pdf)
- [41] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/winplotr.htm>
- [42] **BOUNOUA Salima**, *Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes de Zirconium et Calcium*. Master thesis, Université Mohamed Khider – Biskra, 2007. <http://thesis.univ-biskra.dz/2403/>
- [43] <https://www.chemits.com/en/assets/templates/chemits/download/hypercube/HyperChem.pdf>
- [44] **Ritemscientific solutions, leader en solutions logicielles pour scientifiques**, origin, le logiciel d'analyse et de visualisation de données expérimentales. <https://ritme.com/fr/logiciels/origin/>
- [45] Académie clermont-ferrand, Logiciel de simulation de structures moléculaires ChemsSketch, <https://www.ac-clermont.fr/disciplines/index.php?id=5536>
- [46] The Cambridge crystallographic data centre (ccdc), Mercury. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>
- [47] **Braga et al.**, 1999; Reetz et al., 1994.
- [48] <http://www.chim.lu/ch0431.php>
- [49] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Couleur\\_des\\_esp%C3%A8ces\\_chimiques](https://fr.wikipedia.org/wiki/Couleur_des_esp%C3%A8ces_chimiques)
- [50] **Okan Zafer Yesilel et al**, Syntheses, Spectral, Thermal and Structural Characterization of 2-Hydroxyanilinium and 2-Amino-3-hydroxy-pyridinium Squarates, *Z. Naturforsch.* 2007, *62b*, 823 – 828; received January 12, 2007. <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/znb.2007.62.issue-6/znb-2007-0611/znb-2007-0611.pdf>
- [51] [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-249X2013000300004](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2013000300004)
- [52] **John A. Cowan et al**, Short N<sup>-</sup>-O hydrogen bonds in the 1:1 adduct of 4,4'-bipyridyl and oxalic acid, *Acta Crystallographica Section E*, University of Science and Technology, China, 2007.
- [53] **Md. Sajjad Hossain et al**, Synthesis, Characterization and Biological Activity Studies of Mixed Ligand Complexes with Schiff base and 2,2'-Bipyridine, University of Rajshahi, Rajshahi-6205, Bangladesh, *iMedPub Journals*, Vol.6 No.1:2, 2019. [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjZtbb7w\\_ziAhXMTsAKHRspCU4QFjABegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.imedpub.com%2Farticles%2Fsynthesis-characterization-and-biological-activity-studies-of-mixed-ligand-complexes-with-schiff-base-and-22bipyridine.pdf&usq=AOvVaw0wvCa5M2GqmOPCY0u1yMSM](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjZtbb7w_ziAhXMTsAKHRspCU4QFjABegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.imedpub.com%2Farticles%2Fsynthesis-characterization-and-biological-activity-studies-of-mixed-ligand-complexes-with-schiff-base-and-22bipyridine.pdf&usq=AOvVaw0wvCa5M2GqmOPCY0u1yMSM)
- [54] [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532015000601247](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532015000601247)
- [55] **Stevens, J. et al.**, In situ Solid-State Reactions Monitored by X-ray Absorption Spectroscopy: Temperature-Induced Proton Transfer Leads to Chemical Shifts. *Chemistry: A European Journal*, 22(44), (2016). <https://mail.google.com/mail/u/0/?tab=wm#sent/FFNDWNPdGMRDCMvxMhSjCWskRnVbvrQd?projector=1&messagePartId=0.1>
- [56] **Fumio Toda**, *Organic Solid-State Reactions*, Springer-Science, Japan. [https://books.google.dz/books?id=obXnCAAQBAJ&pg=PA88&lpg=PA88&dq=hydrogenbonded+of+compound+organic+of+squaric+acid+with+4,4%27bipuridine&source=bl&ots=IruLhp3qi0&sig=ACfU3U1o5WYBAUH8mXi\\_eQznhTbs2BMfA&hl=ar&sa=X](https://books.google.dz/books?id=obXnCAAQBAJ&pg=PA88&lpg=PA88&dq=hydrogenbonded+of+compound+organic+of+squaric+acid+with+4,4%27bipuridine&source=bl&ots=IruLhp3qi0&sig=ACfU3U1o5WYBAUH8mXi_eQznhTbs2BMfA&hl=ar&sa=X)



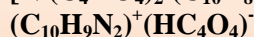
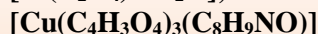
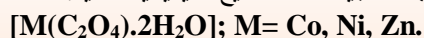
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiC8pP7uHiAhX68OAKHaQXBFSQ6AEwAHoECACQAQ#v=onepage&q=hydrogenbonded%20of%20compound%20organic%20of%20squaric%20acid%20with%204%20C4'-bipyridine&f=false> vu: 11/06/2019.

- [57] **John A. Cowan et al**, Short N<sup>-</sup>-O hydrogen bonds in the 1:1 adduct of 4,4'-bipyridyl and oxalic acid, *Acta Crystallographica Section E*, University of Science and Technology, China, 2007. <https://journals.iucr.org/e/issues/2007/03/00/sg2117/index.html>
- [58] **Agnieszka Chylewska et autres**, Potassium trans-[bis(oxalato)diaquacobaltate(II)] tetrahydrate: synthesis, structure, potentiometric and thermal studies, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, 80-952 Gdańsk, Poland, *Central European Journal of Chemistry*, 2013. <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/chem.2013.11.issue-1/s11532-012-0129-8/s11532-012-0129-8.pdf>
- [59] **Par Jean Dubernat Et Henri Pezerat**, Fautes d'Empilement Dans Les Oxalates Dihydratés Des Métaux Divalentes, de la Série Magnésienne (Mg,Fe,Co,Ni,Zn,Mn), Laboratoire de Chimie des Solides, Université Paris VI, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France, 16 novembre 1973. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi0tteqyPziAhVMZMAKHVkiAkIQFjAAegQIABAB&url=http%3A%2F%2Fjournals.iucr.org%2F10.1107%2FS0021889874009861%2Fpdf&usg=AOvVaw1tFMiXFjmw3Q3iM6HWUQLw>
- [60] **J. Bacsá, D. Eve and K. R. Dunbar**, *catena*-Poly[[diaquacobalt(II)]- $\mu$ -oxalato], *Acta Cryst.* (2005). <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108270104030409>
- [61] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob1277&Type=IR>
- [62] Etude d'un sel alcalin, K<sub>3</sub>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].2H<sub>2</sub>O, concours inspecteur répression des fraudes 2009. <http://www.chimix.com/an10/concours10/fraude2.html>
- [63] **Franak Manteghi et autres**, Preparation and Application of Cobalt Oxide Nanostructures as Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors, *RSC Advances*. <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/c5ra09060a>
- [64] **Roberto Köferstein et autres**, Crystal Structure and Hydrogen Bonding of  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -peroxo-bis[bis(ethylenediamine)cobalt(III)] squarate Synthesis, Crystal Structure and Hydrogen Bonding of  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -peroxo-bis[bis(ethylenediamine)cobalt(III)] squarate. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley-VCH Verlag, 2016. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01991455/document>
- [65] **Okan Zafer Yesilel et autres**, Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Thermal Studies of a New Organic-Inorganic Hybrid Cobalt(II) Complex of 2,2'-Bipyridine and Nitrate with Squarate, *Z. Naturforsch.* **61b**, 1249 – 1253 (2006); received May 2, 2006.
- [67] **Franak Manteghi et autres**, Preparation and Application of Cobalt Oxide Nanostructures as Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors, *RSC Advances*. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108270104030409>
- [68] <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108270104030409>
- [69] **lfrédo A. Morales-Tapia, a Raúl Colorado-Peralta, a Angélica M. Duarte-Hernández, b Angelina Flores-Parrab and José María Rivera\***, **Volume 71 | Part 11 | November 2015 | Pages m197-m198**
- [70] **Shi-Yao Yang, a La-Sheng Long, a Rong-Bin Huang, a Lan-Sun Zhenga and Seik Weng Ngb**, Aqua(4,4'-bipyridine)phthalatonickel(II) trihydrate,; *Acta Cryst.* (2003). E59, m507±m509.
- [71] **Sheng-Han Lo, a Ching-Che Koa and Chia-Her Lin**, poly[bis( $\mu$ -2,4'-bipyridine)bis(3-nitrobenzoato)nickel(II)] Shih-Chen Hsu, a, *Acta Cryst.* (2011). E67, m65
- [71] **Kai-Long Zhonga et autres**, *Acta Cryst.* (2013). E69, m154-m155.
- [73] **Y.-L. Fu, Z.-W. Xu, J.-L. Ren and S. W. Ng**, *Acta Cryst.* (2005). E61, m1897-m1899

- [74] **hi- Yao Yang La- Sheng Long Rong- Bin Huang Lan- Sun Zheng SeikWeng Ng. ,** *Acta Cryst.* Volume 59, Issue 7 July 2003 Pages m507-m5
- [75] **MOKHTARI Roza** , Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, MEMOIRE DE MAGISTER , UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU ;2012.
- [76] **Mostefai imane**, synthèse et étude spectroscopie d'un nouveau ligand et son métal complexes dérivés des amines, mémoire master, université dr. Molay taher, saida, 2015.
- [77] **Chih-Chieh Wang, Szu-Yu Ke , Kuan-Ting Chen, Yi-Fang Hsieh, Tzu-Heng Wang, Gene-Hsiang Lee 2 and Yu-Chun Chuang**, *Crystals* 2017, 7, 364; doi:10.3390/cryst7120364 .
- [78] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Couleur\\_des\\_esp%C3%A8ces\\_chimiques](https://fr.wikipedia.org/wiki/Couleur_des_esp%C3%A8ces_chimiques)
- [79] **Salima MESSALI, Ep MAIZA**, Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électropolymérisables - Application de ces électrodes modifiées en électrocatalyse, DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 ;2015.
- [80] **Ouahida BOUBEKKA**, Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique » , Doctorat , UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE ,2011

## المخلص

من خلال هذا العمل، تم وصف سلسلة من المركبات الكيميائية الهجينة المشتقة من التفاعلات بين السلانف العضوية وغير العضوية. تعتمد هذه المنتجات على المعادن الانتقالية و الأحماض في وجود الأمين، و الغرض من هذا البحث هو تصميم أطوار جديدة والحصول على أنظمة هجينة جديدة بواسطة تقنية الكيمياء اللينة. ولقد قمنا بتوصيف مركبات هجينة ذات الصبغ الكيميائية التالية:

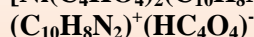
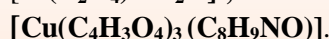


وقد تم ذلك باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لدراسة التكوين التركيبي من أجل الكشف عن التراكيب الكمية والنوعية للمركب، وأكد لنا حيود الأشعة السينية بواسطة المسحوق التركيب البلوري. و لمقارنة النتائج استخدمناها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وقد أجريت بعض الاختبارات لهذه العينات لتحديد فاعليتها، وتمت مقارنة نتائج هذه الدراسة مع الدراسات السابقة التي صادفتنا في مقالات علمية لنفس العمل وكذلك النتائج النظرية المحسوبة بالنمذجة الجزيئية.

**الكلمات المفتاحية:** كيمياء لينة، مواد هجينة، أشعة سينية، بنية بلورية، تفاعل كيميائي.

## Résumé :

Par le présent travail, une série de composés chimiques hybrides dérivés des réactions entre des précurseurs organique et inorganique a été décrite. Ces produits ont été élaborés à base des l'acide et de métaux de transition en présence de l'amine. Le but de cette investigation est la conception de nouvelles phases et obtenir de nouveaux systèmes hybride par le procédé de chimie douce. Nous avons réalisé la caractérisation des composés de formule chimique suivante :

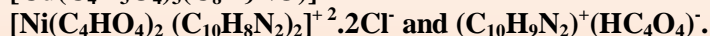
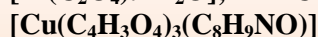


Cela a été fait à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), pour étudier la morphologie et afin de révéler sa composition quantitative et qualitative, la diffraction des rayons X par la poudre a confirmé sa structure cristalline. Pour comparer les résultats nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge et les tests ont été effectués pour ces échantillons afin d'identifier leur réactivité, Les résultats de cette étude ont été comparé avec les études antérieur rencontré dans des articles l'article scientifique pour le même travail, ainsi que les résultats théoriques calculés par la modélisation moléculaires.

**Mots- clés :** Chimie douce, Matériaux hybrides, Rayon X, Structure cristalline, Réactivité chimique.

## Abstract

By the present work, a series of hybrid chemical compounds derived from reactions between organic and inorganic precursors has been described. These products are based on the acid and transition metals in the presence of amine. The purpose of this investigation is the design of new phases and to obtain new hybrid systems by the process of soft chemistry. We have carried out the characterization of compounds of the following chemical formula:



This was done using scanning electron microscopy (SEM) to study the morphology and in order to reveal its quantitative and qualitative composition, the X-ray diffraction by the powder confirmed its crystalline structure. To compare the results we used infrared spectroscopy and the tests were performed for these samples to identify their reactivity, The results of this study were compared with previous studies encountered in articles the scientific article for the same work , as well as theoretical results calculated by molecular modeling.

**Keywords:** Soft chemistry, Hybrid materials, X-ray, Crystalline structure, Chemical reactivity.