

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de chimie



Mémoire
MASTER ACADEMIQUE
Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Appliquée
Présenté par : KHELLAFI IMANE
Thème

**SYNTHESE, ANALYSE ET ETUDE DE LA STABILITE DES
DIHYDROXO – ACIDES DES MÉTAUX TRIVALENTS**

Soutenu publiquement

Le 09 /06/2014

Devant le jury composé de :

Mr HADJ Mahammed Mahfoud prof Président Univ. Kasdi Merbah Ouargla.

Mr DENDOUGUI Hocine prof Examineur Univ. Kasdi Merbah Ouargla.

Mr BOUTARFAIA Ahmed Prof Rapporteur Univ. Kasdi Merbah Ouargla.

Mme ZENKHRI Louiza M.A Co-Encadreur Univ. Kasdi Merbah Ouargla.

Année Universitaire: 2013/2014

إهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء و المرسلين

اهدي هذا العمل إلى:

من ربتي وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات, إلى أغلى إنسان في هذا الوجود أُمي الحبيبة
إلى من عمل يكد في سبيلي و علمني معني الكفاح وأوصلني إلى ما أنا عليه أبي الكريم
أدامه الله لي

إلى إخوتي و أخواتي : عماد , رضا , فاطمة , عبد الصادق , حليلة , فريال , محمد
الهادي .

إلى كل من عمل معي بكد بغية إتمام هذا العمل من أساتذة وأصدقاء و زملاء, و إلى
كل من سقط سهوا ذكرهم عن قلبي.

إيمان

تشكرات

الحمد لله الذي علم بالقلم , علم الإنسان ما لم يعلم , وأفضل الصلاة والسلام على معلم البشر , وعلى اله وصحبه أجمعين .

أولا وقبل كل شيء الشكر لله الذي هداني ووفقني ويسر لي انجاز هذا العمل أولا وأخيرا راجي من المولى عز وجل أن يجعل هذا العمل فيه نفعا للعباد .

أما بعد أتقدم بأخلص عبارات الشكر و أسمى عبارات العرفان و الامتنان إلى الأستاذ المؤطر **بوطرفاية احمد** , والأستاذة المساعدة **زنخري لويزة** على قبولها وتحملها أعباء الإشراف على هذا العمل وتوجيهها ونصحها لي , كما اشكرها على المعاملة الطيبة التي حضيت بها من قبلها وعلى صبرها علي , جزاها الله عني خير الجزاء .

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ الحاج أحمد محفوظ لقبوله رئاسة اللجنة و الأستاذ دندوقي حسين لقبوله مناقشة هذا العمل .

كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر الخاص إلى بن زاهي خديجة مؤطرتي خلال شهادة ليسانس , دوادي على , بن نونه عبد العزيز و رحماني زهور على مد يد العون لي . ولا يفوتني أن اشكر كل عمال مخابر الكيمياء الذين قاموا بمساعدتي .

وبأعمق وأسمى عبارات الشكر إلى من علمونا حروفا من ذهب و كلمات من درر وعبارات من أسمى و أجمل عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح أساتذتنا الكرام الذين اشرفوا على تكويننا بدائتي من معلمي رحمه الله و اختتاماً بأساتذة دفعة كيمياء مطبعة 2014 .

والى كل زملائي دفعة ثانية ماستر 2014 , إلى كل الأصدقاء الذين لم ييخلوا علي
بنصائحهم , إليكم يا جنود الخفاء , إليكم يارفقاء الدرب أتوجه بأعمق وأسمى عبارات
الشكر والعرفان لوالدي الكريمين على دعمهما لي من كل الجهات , ثم إلى إخوتي و
أخواتي و عائلتي .

وان نسيت فلن أنسى الأصدقاء المخلصين : هاجر , نور الهدى , فيروز , صليحة ,
عفاف , أسيا . وكذا الناس الطيبين اللذين لم ييخلوا علي بدعمهم , والى كل من
ساعدني من قريب أو من بعيد ولو بكلمة طيبة لكل هؤلاء أقول جزأكم الله عنى خيرا .

إيمان

Sommaire

Introduction générale

PREMIÈRE PARTIE : ETUDE THÉORIQUE	
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS DE COORDINATION	
Introduction	
I-1 La chimie de coordinance	1
I-2 Stabilité des complexes	3
a. Conditions de stabilité d'un système chimique	3
b. La règle des 18 électrons	4
CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES DIHYDROXO SQUARATES DE MÉTAUX TRIVALENTS	
II-1 Historique des complexes à structure : $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$	6
II-2 Les composants des complexes à structure : $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$	6
1 - Cation métallique	6
a- Le nitrate de fer (III)	7
b -Le nitrate d'indium(III)	7
2 - Les ligands	7
CHAPITRE III : MATÉRIELS, MÉTHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSE	
III-1 Méthode d'élaboration de la poudre	10
III-2 Techniques d'analyse	
1- La diffraction des rayons x par la poudre	11
2- La microscopie Electronique à balayage	13
3- La spectrométrie infrarouge	16
III-3 Etude de la stabilité des produits	18
DEUXIÈME PARTIE : PARTIE EXPÉRIMENTALE RÉSULTATS ET DISCUSSION	
CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES PRODUITS	
IV-1 Synthèse et caractérisation de famille de matériau	20
1- Produit de départ	20
2- Synthèse des matériaux	21
IV-2 L'analyse des produits	22
1- Analyse des poudres sous microscope optique	22
2- Analyse par microscope électronique à balayage	22

3- Analyse par spectroscopie infrarouge	26
4- Analyse par diffraction des rayons X	27
4-1 Identification du produit	28
4-2 La structure des produit	30
4-3 Visualiser une molécule en trois dimensions	30
4-4 descriptions de la structure	30
CHAPITRE V : STABILITÉ DES COMPOSÉ	
V-1 Etude de la stabilité de composé	33
1- Analyse de la structure électronique de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par modèle covalent	33
V-2 Modélisation des molécules	34
1- Optimisation géométrique de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34
2 - Diagramme d'énergie de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
3 - Optimisation géométrique de $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
Conclusion	
Conclusion générale	
Annexe	
Référence bibliographique	

LISTE DES TABLEAUX

	<i>Tableau</i>	<i>page</i>
<i>Tableau II-1</i>	Classification des ligands selon Werner	7
<i>Tableau II-2</i>	Quelques modes de coordination de l'ion squarate lié à quelques exemples tirés de la littérature.	9
<i>Tableau IV-1</i>	Les produits de départ de la synthèse	20
<i>Tableau IV-2</i>	Composition qualitative et quantitative des produits résultant	24
<i>Tableau IV-3</i>	Les données spectrales IR de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27
<i>Tableau V-1</i>	Résultats obtenus après optimisation de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
<i>Tableau V-2</i>	Résultats obtenus après optimisation de $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Figure</i>	<i>page</i>
Figure I-1	<i>Di-μ-hydroxo-bis(tétraaquafer(III))</i>	2
Figure I-2	<i>La géométrie octaédrique pour un complexe de coordination</i>	2
Figure I-3	<i>Schéma orbitélaire simplifié d'une molécule stable</i>	3
Figure I-4	<i>Diagramme d'interactions orbitélaire général pour un complexe ML_n a18 électrons</i>	5
Figure II-1	<i>Structure développée de la molécule de l'acide squarique</i>	8
Figure III-1	<i>ensemble du spectre des ondes électromagnétiques</i>	11
Figure III-2	<i>Schéma de diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano</i>	12
Figure III-3	<i>Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre</i>	13
Figure III-4	<i>Composant du microscope électronique à balayage</i>	14
Figure III-5	<i>L'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon</i>	15
Figure III-6	<i>spectre d'analyse qualitative</i>	16
Figure III-7	<i>Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR</i>	17
Figure III-8	<i>Montage de préparation de pastille</i>	17
Figure III-9	<i>Domaines détaillés du spectre infrarouge</i>	18
Figure IV-1	<i>Cartographie du composé composé $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$</i>	23
Figure IV-2	<i>Cartographie du composé composé $[In(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$</i>	23
Figure IV-3	<i>Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (a)</i>	
Figure IV-4	<i>Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (b)</i>	
Figure IV-5	<i>Le spectre infrarouge du composé $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$</i>	25
Figure IV-6	<i>Le spectre infrarouge du composé $[In(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$</i>	26
Figure IV-7	<i>Diffractogramme de $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ (a)</i>	27
Figure IV-8	<i>Diffractogramme de $[In(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ (b)</i>	28
Figure IV-9	<i>Application de l'option Fourier sur le Diffractogramme</i>	28
Figure IV-10	<i>Application de l'option backgd sur le Diffractogramme</i>	28
Figure IV-11	<i>Superposition des diagrammes $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ de J.T.Wroblewski et D.B.Brown fiche N° 00-031-1739 et</i>	29

	<i>[Fe(C₄O₄)(OH)(H₂O)₂]₂2H₂O préparé</i>	
Figure IV-12	<i>Méthode de détermination de la nomenclature de produit</i>	29
Figure IV-13	<i>Comparaison des diagrammes des poudres</i>	30
Figure IV-14	<i>unité dimère de [Fe(C₄O₄)(OH)(H₂O)₂]₂2H₂O [16]</i>	30
Figure IV-15	<i>unité dimère de [Fe(C₄O₄)(OH)(H₂O)₂]₂2H₂O visionner par le logiciel ChemSktech</i>	31
Figure V-1	<i>La structure la plus stable de [Fe(C₄O₄)(OH)(H₂O)₂]₂2H₂O</i>	35
Figure V-2	<i>diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales des ligands et les orbitales du métal</i>	35
Figure V-3	<i>la conformation la plus stable de [In(C₄O₄)(OH)(H₂O)₂]₂2H₂O</i>	36

Introduction générale

Les matériaux qui nous entourent sont constitués d'entités moléculaires, elles-mêmes constituées d'atomes. Les propriétés de ces matériaux vont dépendre de leurs structures, c'est-à-dire l'arrangement dans l'espace de ces entités moléculaires et atomiques. Un matériau sera donc caractérisé par une structure[1].

Dans cette dernière décennie, des composés de coordination avec des structures infinies, ont été intensivement étudiés. Ces composés sont les MOFs :(Métal Organic Frameworks) (Structures organométalliques). Leurs synthèses se basent sur l'emploi de la fonction de l'acide pour fixer des ions métalliques et les piéger dans des groupes de Métal-Oxygène-Carbone (M-O-C) rigides et orientés. La structure de ces matériaux hybrides permet de former des pores et des canaux avec de diverse géométrie diverse : Unidimensionnels 1D (chaines), bi-dimensionnels 2D (couches), et Tridimensionnels 3D (réseaux) [2].

Le présent travail concerne une nouvelle stratégie de synthèse destinée à étudier une classe de ce type de matériaux (dihydroxo squarate de fer et de l'indium trivalents) poreux hybrides. Cette stratégie consiste à mettre en œuvre un nitrate de métal, puis à fixer une molécule hôte organique à travers de liaisons chimiques, dans le but de déterminer leur structure. De leur structure dépend leurs propriétés et leurs réactivités, ils ne sont pas identifiables à l'œil nu ou sous microscope optique ou électronique.

Il faut donc aller regarder à l'échelle atomique par des méthodes possible, en utilisant l'interaction entre le rayonnement et les éléments constituant la matière.

Ce travail comporte deux parties, la première partie est théorique ; elle contient trois chapitres, dont premier concerne des rappels sur des notions de chimie de coordination dans lequel on a présenté des informations générales, suivis d'une description Générale, dans le deuxième chapitre de la famille des dihydroxo squarates de métaux trivalents dihydratés $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$. Le troisième chapitre, exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale ainsi que les méthodes de travail.

La deuxième partie est consacrée a une étude expérimentale, elle contient deux chapitres, l'un concerne la procédure expérimentale et les résultats avec leur conclusions, l'autre présente une étude comparative de d'énergie entre les deux composés étudié compte

tenue de leur appartenance différent dans le tableau périodique au bloc p et d (métaux de transition, métaux pauvre).

Enfin nous clôturant cette recherche par une conclusion générale.

Première partie

Etude Théorique

Chapitre I

Généralités sur les Composés de coordination

Introduction

Ce siècle est caractérisé par l'apparition de beaucoup d'alliages, des matériaux réfractaires, des matériaux de construction et surtout les composés organiques (plastique, caoutchouc, résines, colles, goudron etc. ...). On a vu évoluer en force dans le domaine de la haute technologie, les céramiques techniques et les matériaux composites qui ont pris l'essor que l'on connaît actuellement, il y a amélioration de la qualité des matériaux, réduction des poids des pièces mécaniques et de leur prix de revient [3].

1- La chimie de coordination

La chimie de coordination se consacre à étudier la formation, les propriétés et la réactivité des complexes de coordination formés entre un atome ou un ion central et ses ligands, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est donc indispensable pour la compréhension de cette chimie [4]

2- Composé de coordination

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands [5]. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxidé), c'est un élément qui aime donner (nombreux degrés d'oxydation accessibles) et recevoir des électrons (acides de Lewis).

Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement).

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.

3- Complexes polynucléaires

Certains complexes possèdent plusieurs cations métalliques liés par des ligands communs (ligands pontant). Pour les désigner, on utilise la nomenclature μ dans la formule et le nom du complexe. Dans notre travail on ce site dans cas de deux ions métallique, donc c'est complexe binucléaire, un exemple apparue dans la figure I-1.

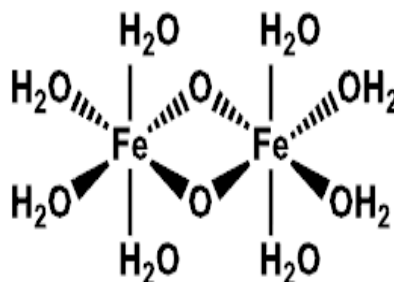


Figure I-1 : di- μ -hydroxo-bis(tétraaquafer(III))

4- Nombre de coordination (coordinance)

Le nombre de liaisons formées par l'atome central s'appelle nombre de coordination. Les nombres de coordinations les plus courants sont 2,4 et 6. Le nombre de coordination 6 est plus répandu avec une géométrie octaédrique et très rarement prismatique [6].

5- Géométries de coordination (pour la coordinnence 6)

La géométrie la plus courante *pour la coordinnence* est celle de l'octaèdre figure I-2.

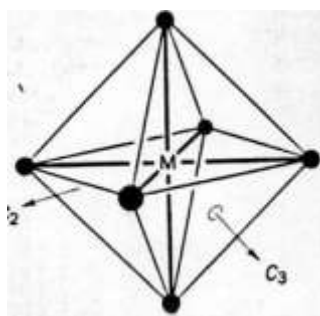


Figure I-2 : La géométrie octaédrique pour un complexe de coordination

6- Nombre d'oxydation

Pour déterminer le nombre d'oxydation du métal dans le complexe, on effectue une dissociation fictive de tous les ligands en supposant que chacun d'entre eux, L ou X, emporte avec lui la paire d'électrons qui assurait la liaison métal-ligand. La charge restant sur le métal à l'issue de cette décomposition fictive est le nombre d'oxydation du métal dans le complexe.

7- Domaine d'application

La combinaison de constituants inorganiques et de constituants organiques organisés en un matériau présentant une porosité de moyenne échelle et des surfaces à liaison pontée et fonction organique, organométallique laisse entrevoir diverses utilisations des dits matériaux composites, telles que la libération contrôlée et l'absorption de produits chimiques ou de médicaments, des séparations chirales, la catalyse, la séparation dénanti sélective et le stockage de l'hydrogène [7].

I-2 Stabilité des complexes

a. Conditions de stabilité d'un système chimique

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et/ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement anti liantes. Cette situation générale est schématisée sur la figure I-3 suivant.

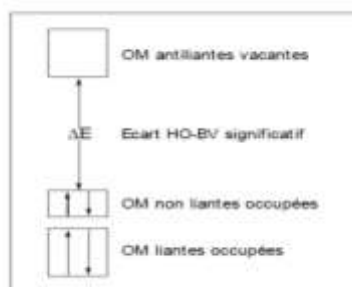


Figure I-3 : schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable

L'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM anti liantes la défavorise [9], l'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [10] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité.

En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égale au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la figure I-3 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée.

Donc à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement. Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

b. La règle des 18 électrons

La règle des 18 électrons (ou formalisme EAN) Cette règle dite EAN (de l'anglais Effective Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [11] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle s'énonce de la façon suivante: dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré.

Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (règle de l'octet), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (règle des 18 électrons).

Cette dernière règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'un complexe MIn (L = ligand donneur d'un doublet électronique, $n \leq 9$) représenté sur la figure I-4 [12]. Les interactions orbitales des n combinaisons des orbitales

frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (cinq OA d, une OA s et trois OA p) conduisent à la formation de n OM liantes et n OM anti liantes. Les $(9 - n)$ OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes.

Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit $n + (9 - n) = 9$ orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons.

Cette règle comporte néanmoins des exceptions comme nous le verrons par la suite dans le chapitre V dans le décompte des électrons de l'un des produits. Par exemple les complexes plans carrés sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires sont souvent observés pour un compte de 14 électrons au lieu de 18.

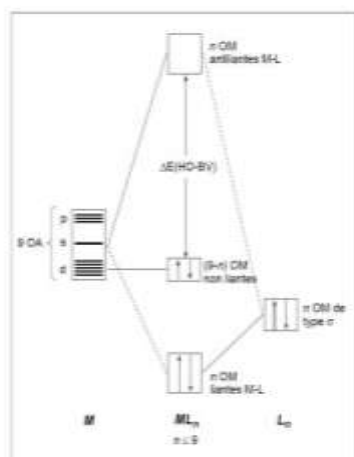


Figure I-4 : Diagramme d'interactions orbitales général pour un complexe ML_n à 18 électrons

Chapitre II

Généralités sur les di[μ -hydroxo-diaquo (squate) de métaux trivalents

II-1 Historique et bibliographie des complexes à structure $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$

Les dihydroxo squarates de métaux trivalents tri hydratés de formule générale $M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_3$ avec $M = (Fe, Al, Cr)$ ont été préparés pour la première fois par West et Niu [13]. En 1973 (S.M. Conolren et H.O. McDonel) ont étudié la susceptibilité magnétique de $[V(C_4O_4)_5OH](H_2O)_3$ [14].

Cinq ans plus tard, J.T. Wroblewski et D.B. Brown préparaient le di[μ-hydroxo-diaquo (suarate) de fer de formule $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$, en ajoutant une solution éthanoïque de chlorure de fer à l'acide Squarique dissous dans l'eau distillée chaude [15].

Le $[Cr(C_4O_4)(OH)(H_2O)_3]$ a été préparé par (John P. Chesick en 1980) qu'ils décrivaient ainsi les propriétés électroniques et structurales [16].

Dans le but de préparation de nouveaux matériaux poreux hybrides, deux phases isomorphes à celle de Wroblewski et D.B. Brown ont été également préparées avec comme métal Al, et Ga en 2010 [17].

Dans ce travail nous avons associé les di[μ-hydroxo-diaquo (suarate) à un autre métal qui est l'indium pour enrichir cette famille d'un nouveau composé.

On note que, les travaux relatifs à la préparation de mélanges, ont été réalisés afin de préparer une phase hybride poreuse.

II-2 Les composants des complexes à structure $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$

1- Cation métallique

Les métaux se distinguent des autres éléments par plusieurs caractéristiques tels que la conductivité thermique et électrique élevée due aux électrons libres qui se déplacent dans le champ potentiel du réseau ainsi le coefficient de température de résistivité positif [18]. Nous avons utilisé dans notre travail un cation de métal de transition (Fe^{3+}) et un cation de métal pauvre (In^{3+}) sous leur forme nitrate.

a. Le nitrate de fer (III)

Le nitrate ferrique est un composé chimique de formule semi-développée $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, il est le plus souvent trouvé sous sa forme non hydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ qui consiste généralement en des cristaux incolores à violet pâle.

b. Le nitrate d'indium (III)

Indium nitrate ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) est une poudre cristalline blanche. Il est inodore et se dissout librement dans l'eau et les alcools. Il est disponible sous forme d'une poudre anhydre et sous forme hydratée avec 3 et 4, 5 moles d'eau associée.

2- Les ligands

Un ligand est un atome, ion ou molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Dans le cas des complexes des cations métalliques de degré d'oxydation moyen ou élevé la liaison métal-ligand (ou liaison de coordination) est assurée par un (ou plusieurs) doublet(s) d'électrons apporté(s) par le ligand (liaison dative)

2-1 Types de ligand

Les ligands ayant un atome donneur de deux électrons est appelé monodentate. Les ligands ayant deux atomes ou plus, donneur de deux électrons au même ion métallique, sont appelés *bidentate*, Ils sont également dits « *chélate* ». La plupart des ligands sont polydentates [19,20]. Les ligands utilisés dans notre travail sont : H_2O , $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ et OH^- .

Ils peuvent également être classés suivant la notation Werner

Tableau II-1 : Classification des ligands selon Werner [21]

Ligands	Type	Condition	Nombre d'électrons apportés	Type de ligand
OH	L X	ligand est en pont entre deux métaux.	3	Bidentate
H ₂ O	L	/	2	Monodentate
C ₄ O ₄ ²⁻	L	/	2	Bidentate

2-2 L'acide Squarique

Le ligand utilisé dans nos synthèses est l'acide Squarique qui est un composé organique de formule brute C₄H₂O₄ (3,4dihydroxy-3-cyclobutène-1, 2dione Il a été synthétisé pour la première fois par Cohen. Lâcher et Park en1959 [22] qui on remarqué aussi son pouvoir complexant. La première base conjuguée de l'acide Squarique est l'anion hydrogénosquarate C₄HO₄⁻ et la suivante est l'anion divalent squarate, C₄O₄⁻².

La forte acidité de ses protons est attribuable à la stabilisation par résonance des anions [23]. Dans le dianion, les charges négatives sont délocalisées équitablement entre les quatre atomes d'oxygène, ainsi l'ion squarate est totalement symétrique

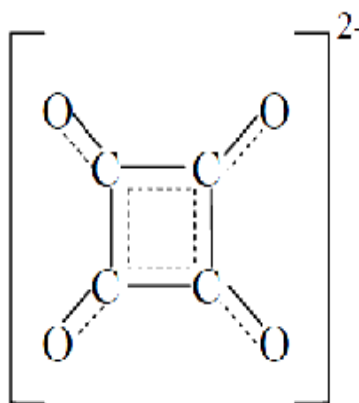
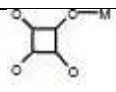
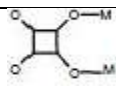
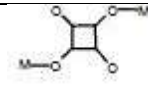
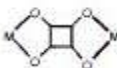


Figure II-1 : Structure développée de la molécule de l'acide Squarique

2-3 Les modes de coordination de l'ion squarate

La littérature montre que ce groupement cyclique de squarate présente plusieurs modes de coordination. Il se comporte comme un ligand uni- ou pluri-monodentate. Le groupe $C_4O_4^{2-}$ apparaît comme un ligand pontant entre deux ions de métal (μ -2) en position trans ou comme tétra monodentate (μ -4) dans la famille de structure tridimensionnelle $M(C_4O_4)(H_2O)_2$ (M = métal) [24].

Tableau II- 2 : Quelque mode de coordination de l'ion squarate lié à quelques exemples tirés de la littérature.

Mode de coordination	Figure	Structure (exemple)	Référence
μ -1 unimonodentate		$[Cu(bipy)(C_4O_4)(H_2O)].H_2O$; bipy bi pyridine	25
μ -2 Sys bimonodentate		$[CO_2(C_2O_4)(C_4O_4)(C_3N_2H_4)_2]$	26
μ -2 trans bimonodentate		$[Ce(OH)_6]_2[Cu(OH_2)_4](C_4O_4)_4.2H_2O$	27
μ -2 bis bidentate		$RbHC_4O_4$	28

Dans notre travail nous avons rencontré un mode de coordination du type μ -2 bidentate.

2-4 Liaison

Les ligands interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être liés par des liaisons bi centriques ou polycentriques, soit dans leurs formes covalentes ou datives.

Chapitre III

Matériels et méthodes technique d'analyse

Dans ce chapitre on va exposer la méthode d'élaboration des produit aussi que les technique d'analyse utilisé pour l'identification des poudre que nous avons préparé.

III-1 Méthode d'élaboration de la poudre

Nous avons utilisé la méthode de la chimie douce, que depuis quelques années, les chercheurs ont développé, elle mais en jeu des réactions de polymérisation qui permettent d'élaborer ces matériaux à température ambiante. Ces procédés, permettent de synthétiser des matériaux hybrides " organo-minéraux " au sein desquels des espèces organiques et minérales sont liées à l'échelle moléculaire.

Radiations électromagnétiques

Les rayonnements électromagnétiques sont des ondes portant un champ électrique et magnétique qui se propage. Ce champ interagit avec des entités élémentaires à des échelles variables (constituant du noyau, électrons, ion, molécules. La propagation de ce rayonnement, d'une ou plusieurs particules, donne lieu à de nombreux phénomènes comme l'atténuation, l'absorption, la diffraction et la réfraction, le décalage vers le rouge, les interférences, les échos... [29].

1. Rayonnement et matière

L'interaction entre notre échantillon et les différents rayonnements nous a fournie des informations qui ont été analysée et interprétée en termes de composition chimique, cristallographie, liaisons chimiques ..., enfin des informations qui permettent de l'identifier.

2. Situation dans le spectre des radiations électromagnétiques

La figure III-1 montre l'ensemble du spectre des ondes électromagnétiques, dont parmi ceux nous avons utilisé dans notre étude ceux qui suit :

- Les rayons X
- Les rayons infrarouges

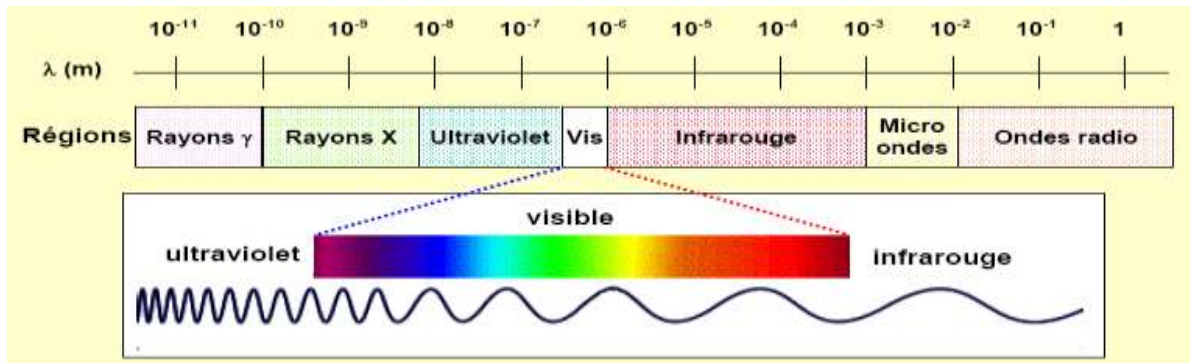


Figure III-1 : Ensemble du spectre des ondes électromagnétiques (d'après Benoit Gibert «diffraction des rayons X»)

III-2 Technique d'analyse

1- La diffraction des rayons x par la poudre

1-1 Descriptions du montage pour l'analyse de poudres

L'enregistrement des Diffractogramme a été réalisé par le diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE qui est équipé d'une source de rayons X ($\text{Cu K}\alpha$) de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ et d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO. Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon analysé et on observe ce qui est renvoyé par celui-ci. L'utilisation de détecteurs rapides permet d'obtenir un Diffractogramme exploitable en quelques minutes. Finalement, il nous a permis de réaliser une analyses structurales c'est l'identification de phases, cet appareil permet aussi un grand nombre d'analyse tel que :

- Recherche de paramètres de maille,
- Affinement de structures par méthode Rietveld,
- Mesure de tailles de cristallites,
- Dosage quantitatif de phases,
- Analyse de l'évolution des structures cristallines *in situ* en fonction de la température,
- Analyse de couches minces (fichier descriptif).

1-2 Principe

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre ou de cobalt. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. On peut donc calculer la distance interoculaire par la relation de Bragg .

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction.

n : Ordre de réflexion.

d_{hkl} : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller.

1-3 Schéma de l'installation

La figure III-2 présente l'installation de l'appareil

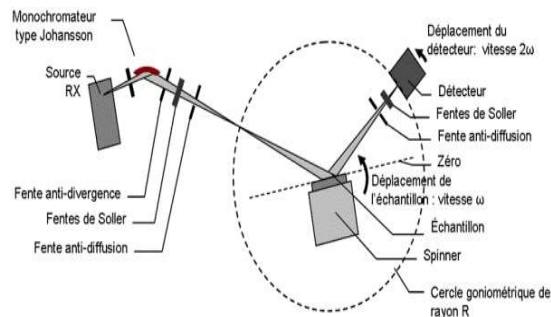


Figure III-2 : Schéma diffractomètre $\theta - 2\theta$ géométrie Bragg-Brentano

1-4 Préparation des échantillons

Les poudres ont été filtrées et séchées puis broyées légèrement et par la suite posées sur des portes échantillons en ppm, puis presser par une lame de verre pour avoir une surface lisse pour éviter une erreur sur la position des raies de diffraction et par conséquent un décalage systématique du zéro.



Le rayonnement diffracté par l'échantillon est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$. Pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon, permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon. La figure [III-3] illustre la loi de Bragg et les conditions géométriques nécessaire à sa validité. Dans le cas d'un montage de type de Bragg Brentano [30].

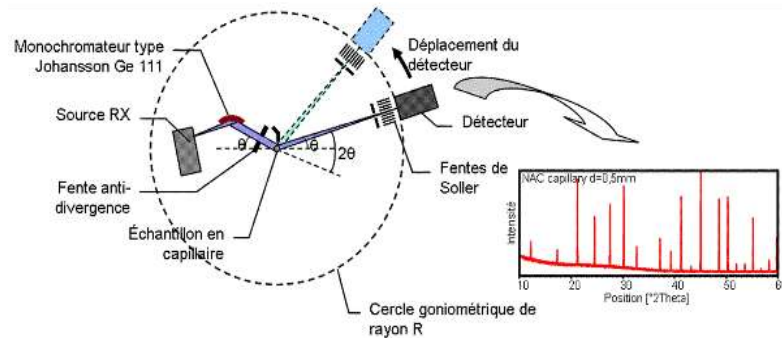


Figure III-3 : Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre

1-5 Traitement et interprétation des données

A partir d'un produit inconnu, on devrait pouvoir retrouver, par comparaison, les composés issus de la base qui pourraient identifier l'ensemble de ses pics. Cette base est nommée "Powder Diffraction File" (PDF). Elle est mise à jour annuellement et distribuée par l'"International Centre for Diffraction Data" (ICDD). Chacune des plus de 170000 fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples (d, I) pour chaque pic connu. Elles nous renseignent aussi souvent sur la structure du matériau, les conditions opératoires, les publications, les plans hkl, etc. ..

2- La microscopie Electronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

2-1 Descriptions du Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique permet l'observation à de très forts grossissement des matériaux et composants conducteurs électriquement. Les matériaux non conducteurs ou isolants doivent subir une métallisation Au-Pd ou carbone

2-2 Composant de l'appareil

- Canon à électrons
- Colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon,
- Platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- Détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide [31].

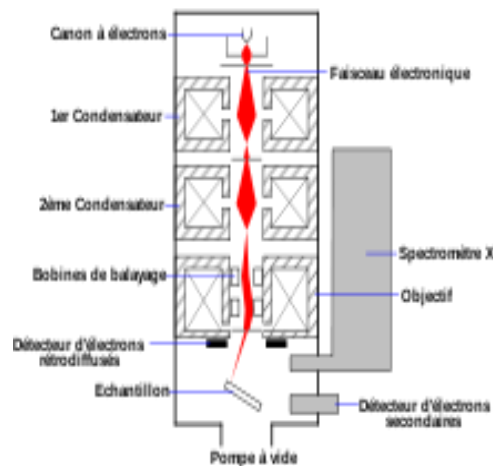


Figure III-4 : Composant du microscope électronique à balayage

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

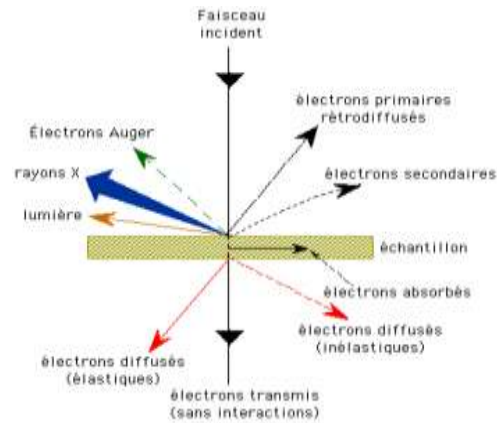


Figure III-5 : l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

2-3 Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant.

2-4 Préparation de l'échantillon

L'échantillon doit être propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Les échantillons isolants doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or.[32]

2-5 Traitement et interprétation des données

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". La courbe obtenue présente des pics [33] de nombre de photons reçus en fonction de l'énergie X détecté.

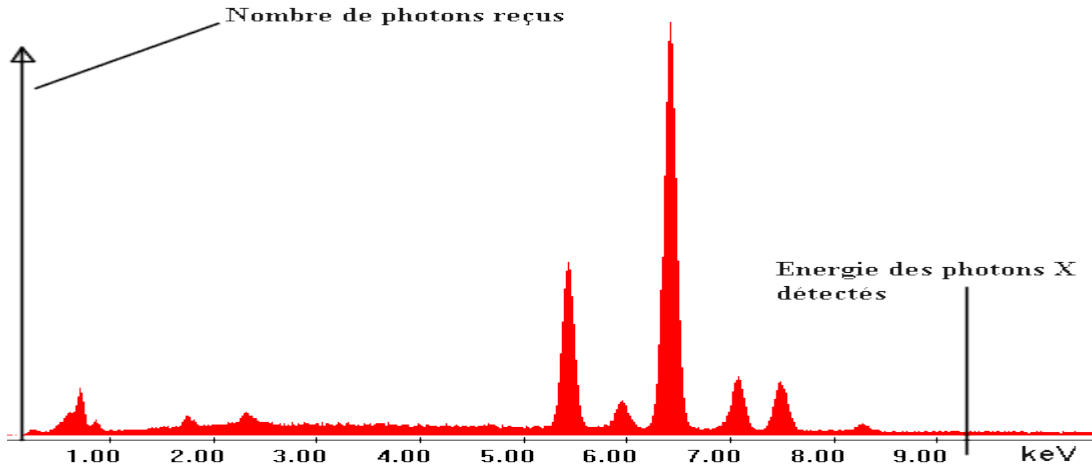


Figure III-6 : spectre d'analyse qualitative

L'interprétation des spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. Il est possible de faire apparaître pour chaque énergie du spectre la liste des éléments qui possèdent une raie dans ce domaine énergétique.

3- La spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 25 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, le rayonnement électromagnétique interagit avec les niveaux d'énergie des molécules ; il induit, à la résonance, des transitions entre niveaux de vibrations. On peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison

3-1 Descriptions de l'appareil

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

3-2 Principe du spectrophotomètre FT-IR

La figure III-7 explique le principe de fonctionnement de l'appareil.

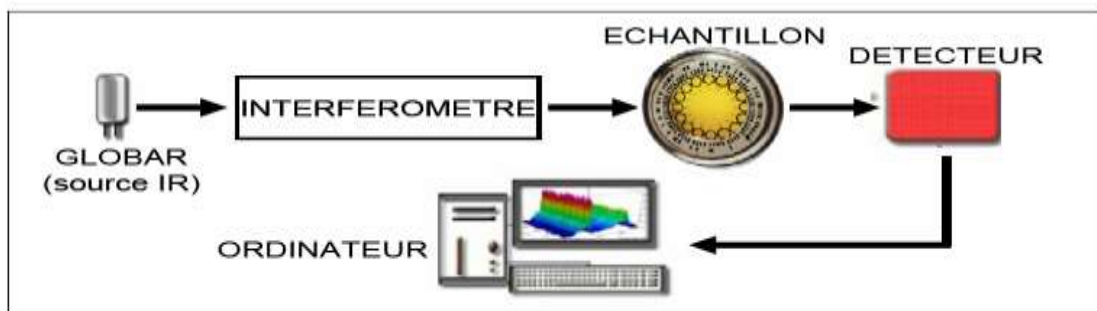


Figure III-7 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

3-3 Préparation des échantillons

Les échantillons solides sont dispersés au sein d'un disque de KBr dont l'épaisseur n'est pas mesurable avec précision. Afin de procéder à des analyses quantitatives en spectroscopie IR à transformée de Fourier, on ajoute un composé à usage de référence interne (carbonate de calcium, naphtalène, nitrure de sodium), en égale quantité à tous les standards ainsi qu'à l'échantillon solides dans des pastilles de KBr

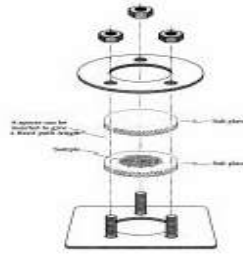


Figure III-8 : Montage de préparation de pastille

3-4 Traitement et interprétation des données

La spectrométrie infrarouge conduit à un document de base appelé spectre infrarouge. Celui-ci représente graphiquement, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises, de l'échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T , peut être remplacé par l'absorbance, $A = \log (1/T)$, paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les longueurs d'ondes sous forme de nombres d'ondes (cm^{-1}).

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, comme le montre la figure III-9.

Région		Longueur d'onde λ (m)
IR proche	Near IR (NIR)	$0.78 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-6}$
IR moyen	Mid IR (MIR)	$2.5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
IR lointain	Far IR (FIR)	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$

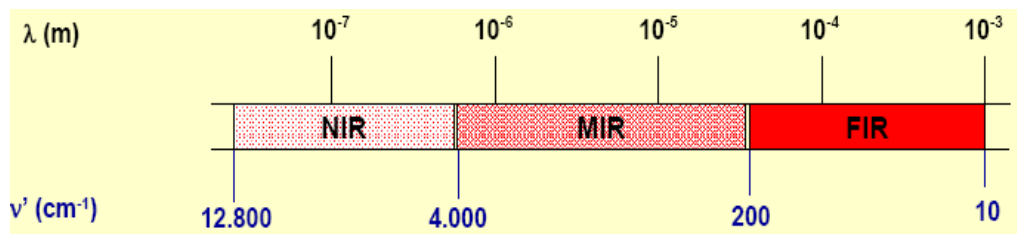


Figure III-9 : Domaines détaillés du spectre infrarouge

III-3 Etude de la stabilité des produits

La détermination de l'énergie des molécules et des écarts énergétique séparant les orbitales moléculaires (OM) occupées, des OM vacantes, a été réalisé avec le logiciel de modélisation et de simulation moléculaire HyperChem. L'optimisation de la structure été calculer avec le choix de le champ des forces semi empiral (PM3). L'algorithme de l'optimisation été choisi (Eigenvector following), On a utilisé la valeur 2 pour RMS gradient les autres valeurs été prise par défaut, le nombre des cycles était 510. Avec le lancement de calcule apparue des informations sur la barre de l'interface, énergie, gradient,)

Deuxième partie

Partie Expérimentale Résultats et discussions

Chapitre IV

Caractérisation physicochimique des produits

IV-1 Synthèse et caractérisation de famille de matériau

Ces dernières années, plusieurs travaux ont été menés sur le sujet de préparation et d'amélioration des matériaux poreux hybrides, et ont permis l'obtention et la détermination structurale de nombreux nouveaux produits à base des métaux de transition qui sont d'un grand intérêt scientifique en raison de leurs diverses utilisations industrielles et leur richesse structurale ainsi que leurs applications potentielles en tant que catalyseurs solides.

Au cours de nos tentatives, de préparation des squarates de métaux et d'amines, nous avons isolé deux composés dont les analyses ont révélé qu'il s'agit du squarate hydroxyde de métal de formule chimique $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$, avec $M = (Fe, In)$. Ce chapitre comprendra donc successivement, la synthèse de ces deux composés et leurs identifications physicochimiques, pour terminer d'une tentative d'étude de la stabilité de ces molécules.

1- Produit de départ

Les produits de départ sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV-1 : Les produits de départ

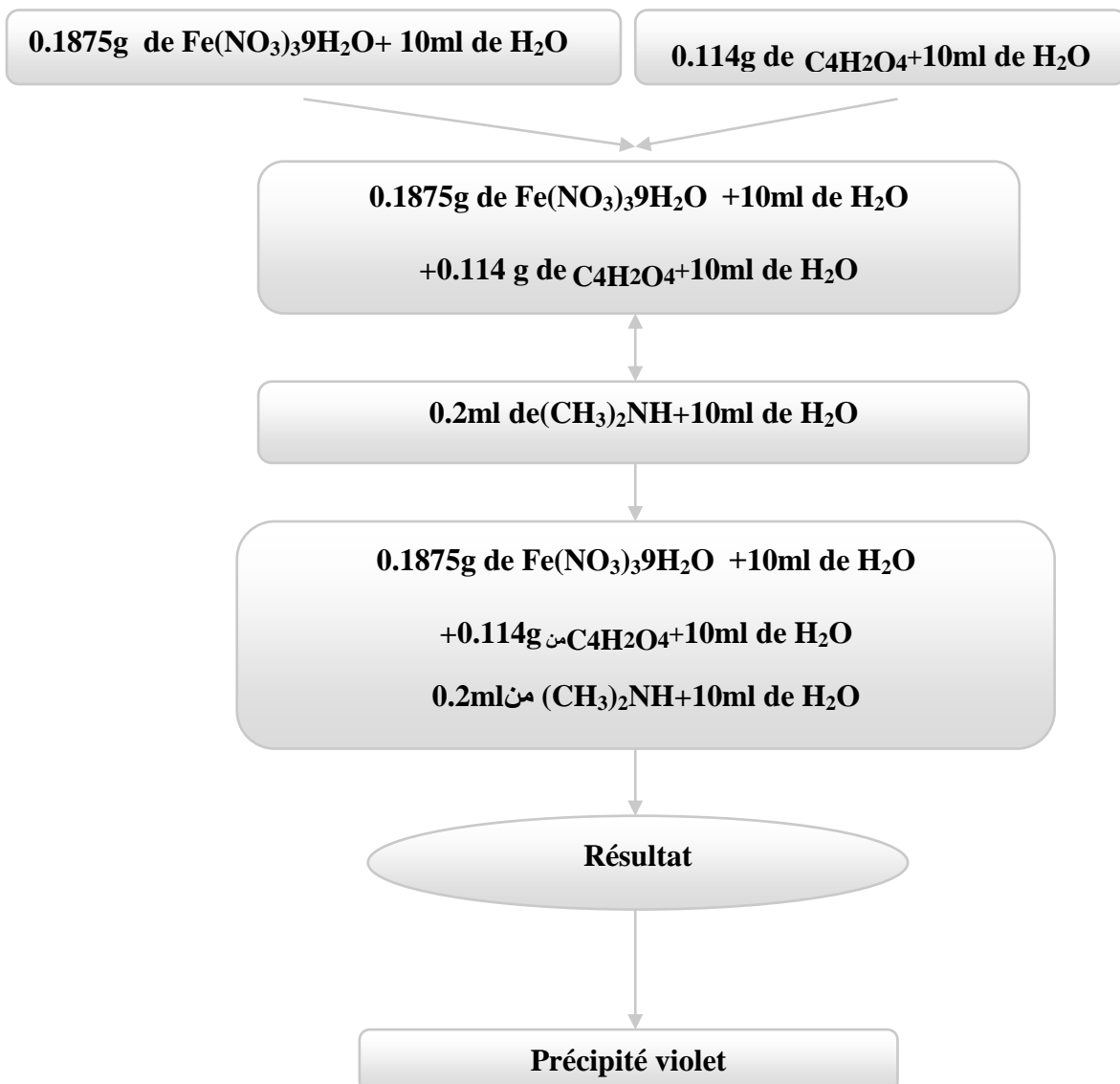
Formule chimique	Non du produit
$H_2C_4O_4$	3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione
$(CH_3)_2NH$	diméthyle amine
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Nitrate de fer nonahydraté
$In(NO_3)_3 \cdot H_2O$	Nitrate d'indium hydraté

IV-2 Synthèse des matériaux

1. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

On pèse 0,1875 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ on lui ajoute 10 ml de l'eau distillé. Alors on obtient une solution avec une couleur jaune. Après on mélange de 0,114g de $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ dans 10 ml de l'eau distillé, nous obtenons une solution transparente. Nous mélangeons les deux solutions préparées sous agitateur magnétique avec à température ambiante jusqu'à l'homogénéité et on a obtenue une couleur violet foncer. Nous préparons la solution Amine résultante d'un mélange de 0,2 ml de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ dans 10 ml de l'eau distillé. Enfin on mélange la solution Amine avec la solution préparée auparavant sous agitateur.

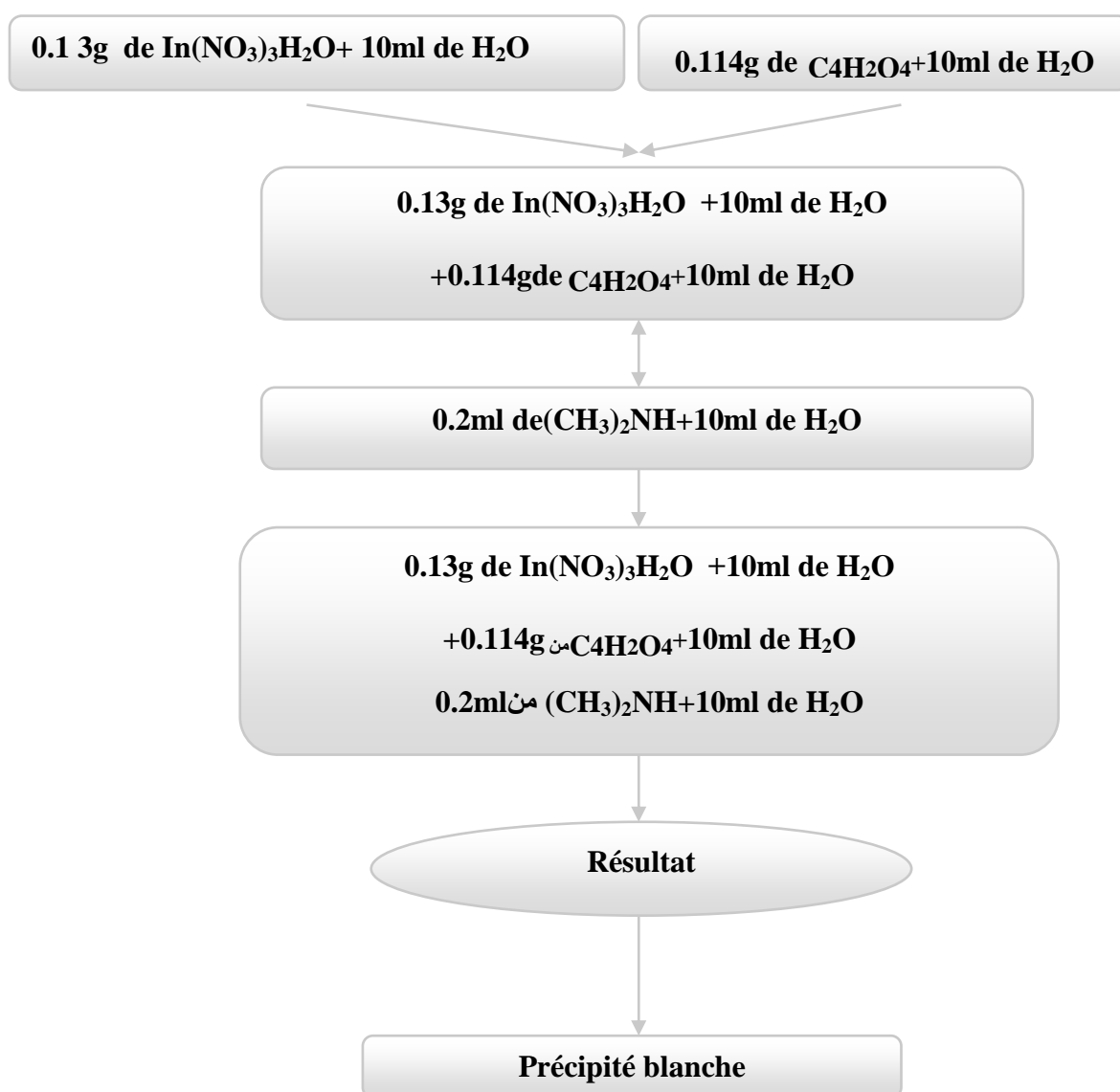
La synthèse a été réalisée selon le plan suivant :



2. Synthèse de $[In(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$

0,13 g de $In(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ont été ajoutés à 10 ml de l'eau distillée, alors on a obtenu une solution transparente. Après on mélange de 0,114g de $C_4H_2O_4$ dans 10 ml de l'eau distillée. Nous mélangeons les deux solutions préparées sous agitateur magnétique à température ambiante jusqu'à l'homogénéité. Nous préparons la solution Amine résultant de mélange de 0,2 ml de $(CH_3)_2NH$ dans 10 ml de l'eau distillée. On mélange la solution Amine avec la solution préparée auparavant sous agitateur magnétique.

La synthèse a été réalisée selon le plan suivant :



IV-2 L'analyse des produits

1- Analyse des poudres sous microscope optique

Les produits ont été observés par le microscope optique binoculaire du laboratoire de microbiologie de notre université qui nous a permis de grossir la vision des petites dimensions et de séparer les détails des produits qui sont devenus observables par l'œil. On a été renseigné par cette technique que le produit est biphasé : (poudre et monocristaux sous forme de langue bâtonnet) la poudre a été sélectionnée, on a aperçu le haut degré d'homogénéité de cette poudre, cela a été aussi mis en évidence par l'analyse effectuée au microscope électronique à balayage.

2- Analyse par microscope électronique à balayage

D'après les Cartographies (a) et (b) de la figure IV-1, l'analyse élémentaire des produits a montré que les poudres sont homogènes. Le (tableau IV-2) donne les pourcentages atomique et massique de la composition des phases qui ont été analysées, il nous renseigne de la composition qualitative et quantitative des deux produits, qui sont en accord avec les résultats théoriques calculés par le logiciel chemsketch qui nous a donné les valeurs théoriques suivantes de la composition C (21,75%) . H (2,28%) . Fe (25,28%) . O (50,69%) pour le premier composé et C (17,16%) . H (1,8%) . Fe (41,02%) . O (40,01%) pour le deuxième composé.

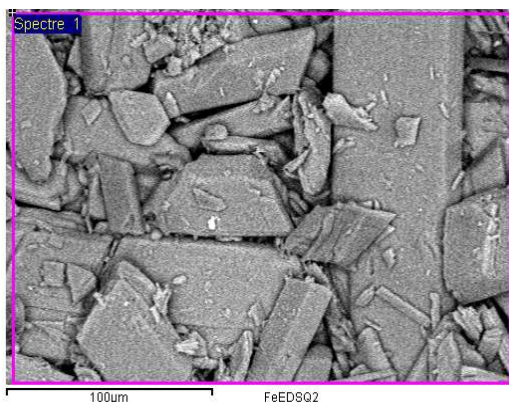


Figure IV-1: (a) Cartographie du composé $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

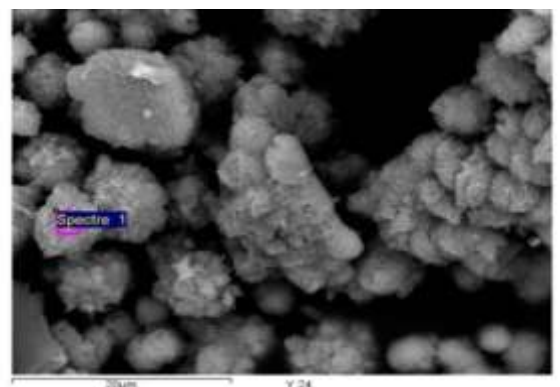


Figure IV-2 : (b) Cartographie du composé $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau IV-2 : Composition qualitative et quantitative des produits résultant.

Elément	%Masse	%Atomique	Elément	%Masse	%Atomique
C K	30.02	42.90	C K	29.14	42.13
O K	46.50	49.89	O K	50.46	54.78
Fe K	23.48	7.21	In L	20.41	3.09
Totaux	100.00		Totaux	100.00	

Cette composition est aussi lustrée dans les deux figures qui suivent (IV-3 et IV-4)

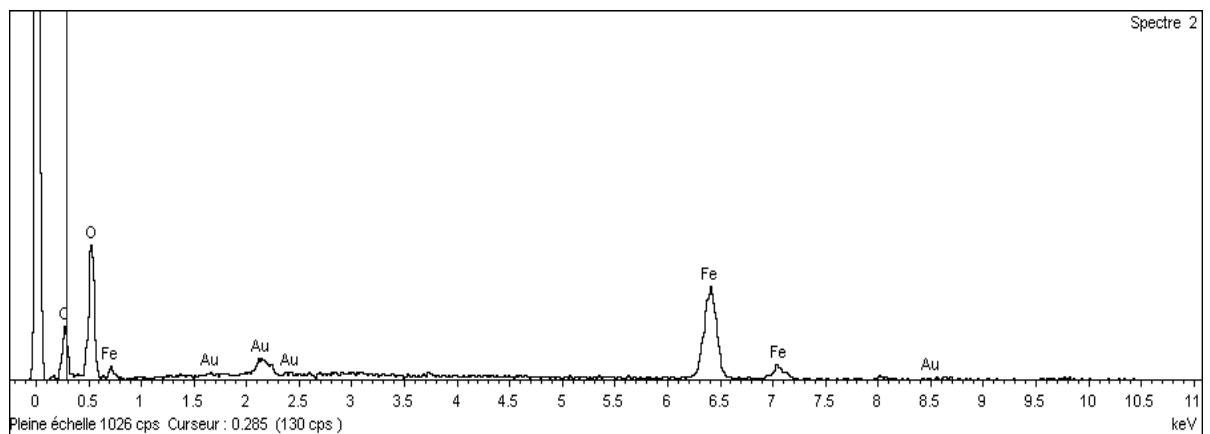


Figure IV-3: Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse global de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (a)

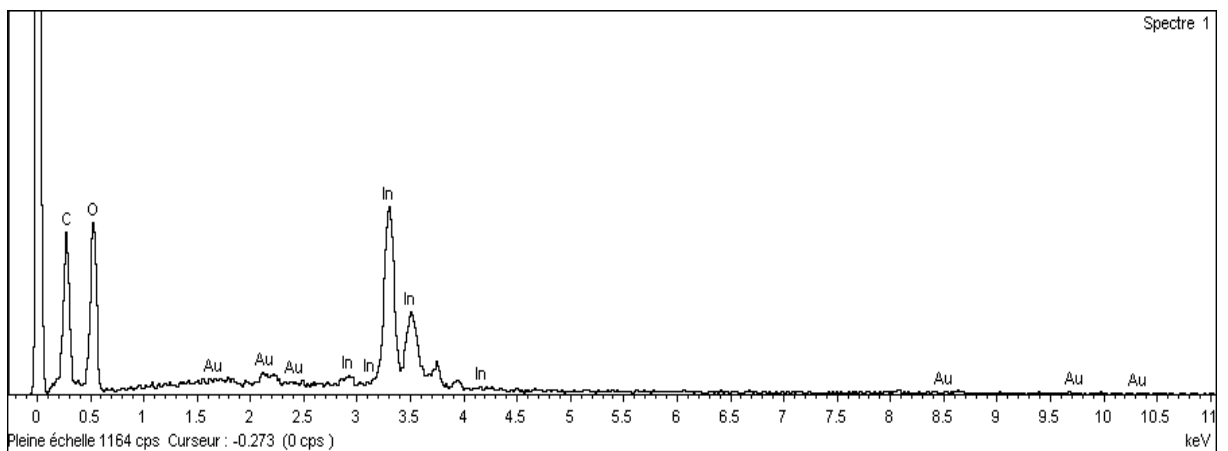


Figure IV-4 : Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (b).

Conclusion

A travers cet analyse, on a pu connaître les types des atomes (composition chimique) existante dans l'échantillon ainsi les pourcentages atomique et massique de cette composition donc le premier échantillon on trouve les éléments chimique suivant (Fe, C, O) et dans le deuxième échantillon on trouve les éléments chimique (In, C, O).

3- Analyse par spectroscopie infrarouge

Comme une étape préliminaire, le spectre d'absorption infrarouge a contribué dans la caractériser du composé étudié et vérifier la nature de quelque liaison, il a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier FTIR 8300 de laboratoire des analyse physicochimique de l'université Kasdi Merbah Ouargla, sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr à température ambiante. Les absorptions caractéristiques des deux composés sont présentées sur les figure IV-5 et figure IV-6.

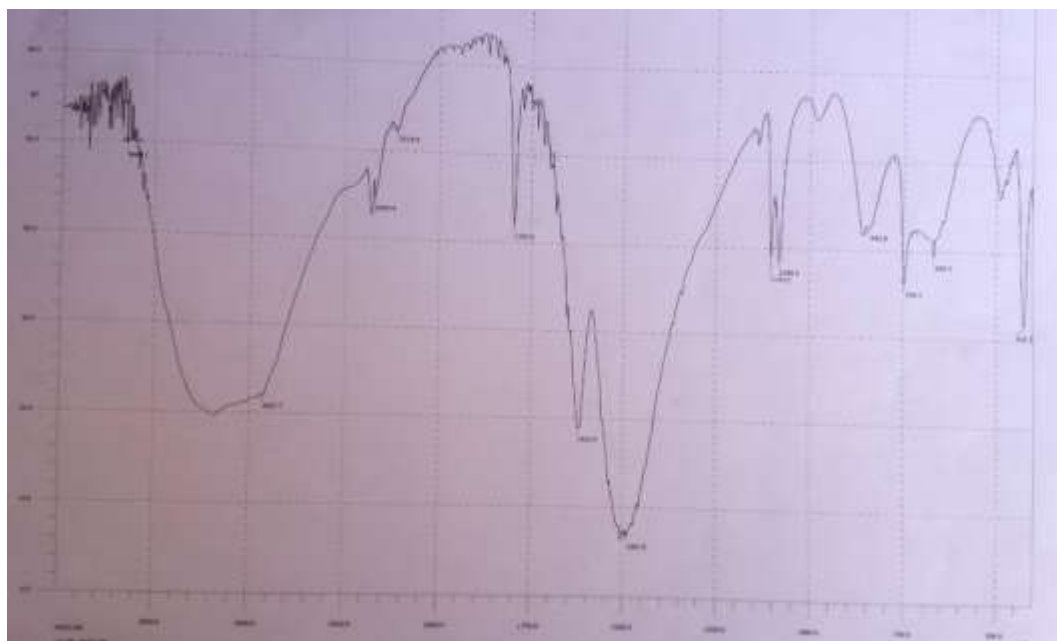


Figure IV-5 : Le spectre infrarouge de composé de $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$

Le spectre de la figure IV-5 présente une bande de valence très large vers 3400 cm^{-1} correspond à la molécule H_2O de coordination. L'acide Squarique a présenté deux bandes : la première vers $1797,5\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la double liaison $C=O$, la deuxième à $1616,2\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la double liaison $C=C$ du cycle aromatique, ainsi que les autres bandes à

1490,9 cm^{-1} concernent la liaison C–O. Nous constatons aussi deux autres bandes vers 741 et 634,5 cm^{-1} qui correspondent à la bande d'absorption Fe–O–(C₄O₄).

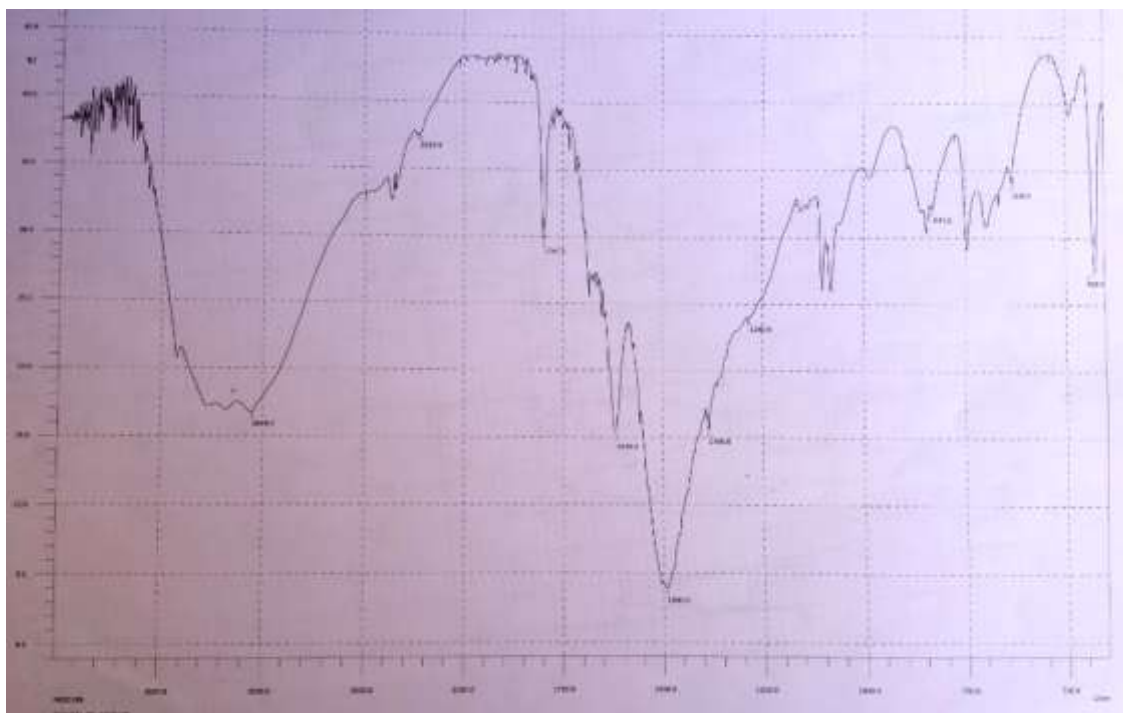


Figure IV-6 : Le spectre infrarouge de composé $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre infrarouge de la figure IV-6 a la même allure que le précédent donc on prévoit la même structure, mais cela est besoin d'être confirmé. On constate la présence d'une bande vers 3250 cm^{-1} correspond à la molécule H₂O de coordination. Les bandes de l'acide squarique comme dans le cas précédent sont : vers 1752 cm^{-1} une bande correspond à la double liaison C=O, vers 1658,7 cm^{-1} une bande correspond à la double liaison C=C du cycle aromatique, les autres bandes à 1201,6 cm^{-1} concernent la liaison C–O. Nous constatons aussi deux autres bandes vers 741 et 634,5 cm^{-1} qui correspondent à la bande d'absorption In–O–(C₄O₄).

Dans le tableau IV-3 ci-dessous sont répertoriés les résumés des liaisons les plus importants qui ont été observé sur les deux spectres ci-dessus. Ces résultats ont été confirmés par leur comparaison avec ce qui a été rapporté dans la littérature. [36]

Tableau IV-3 : les données spectrales IR des deux produits.

Assignement	$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Squarique acide [36]
OH	3400,0	3250,0	3462 s
C=O	1797,5	1752,0	1822 w
C=C	1616,2	1658,7	1643 m
(C—O),(C—C)	1490,9 — 1384,8	1201,6 — 1382,9	1530 , 1516 vs
M — O	634,5	570,9	—

Conclusion

A travers cet analyse les absorptions montre la nature de liaison entre les atomes de notre échantillon, elles mettent en évidence l'existence de l'ion squarate, l'existante d'une liaison entre ce dernier et le métal au traves de l'atome oxygène ainsi la présence d'une liaison entre le métal et (OH) provenant de l'eau. Enfin on peut déduire que quelques fractions de molécule ont été trouvées dans le composé.

4- Analyse par diffraction des rayons x

Les figures IV-7 et IV-8 présente successivement les diffractogrammes qui ont été enregistrés des deus produit $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

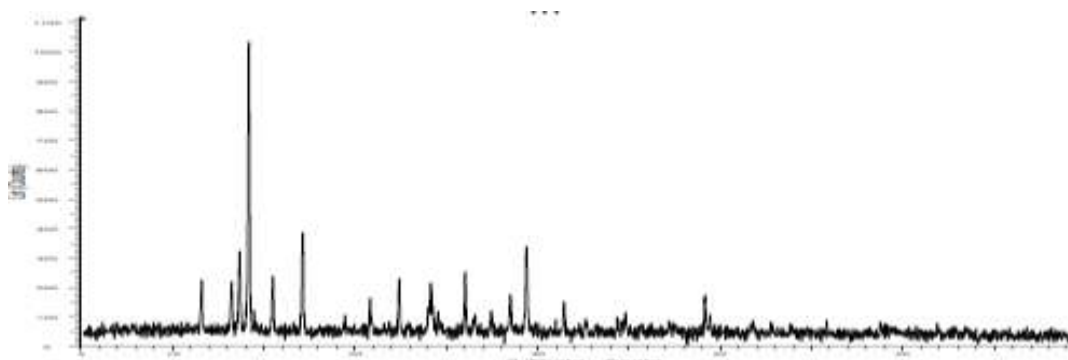


Figure IV-7 (a) : diffractogramme de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

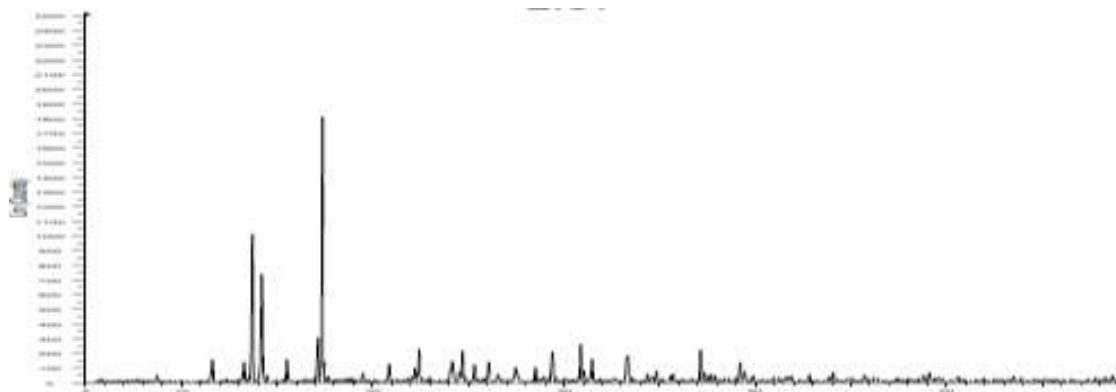


Figure IV-8 (b): Diffractogramme de $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$

On avait remarqué sur nos diffractogramme l'apparition du bruit discontinu cela a été corrigé en utilisant le programme EVA pour supprimer le bruit de fond par étapes : Fourier et Backgnd comme le montre les figures IV-9, IV-10.

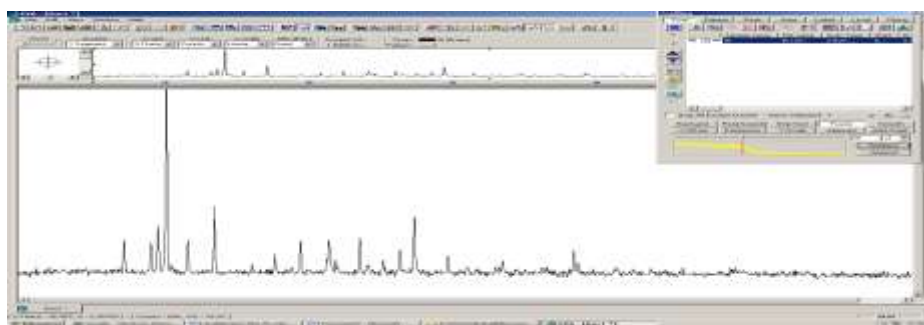


Figure IV-9 : Application de l'option fourier sur le Diffractogramme.

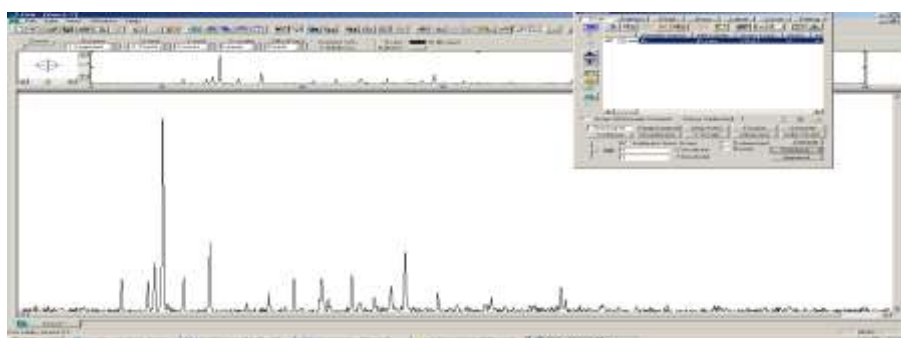


Figure IV-10 Application de l'option backgnd sur le Diffractogramme.

4-1 Identification du produit

Les Diffractogramme obtenue ont été comparé à ceux de la banque de donnée PDF-2 qui rassemble plus de 65000 Template de référence pour identification, le résultat de cette comparaison est

que la banque contient déjà nos spectres, donc on a préparé une phase déjà connue présenté par le diffractogramme (a), c'est le $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de J.T.Wroblewski et D.B.Brown [16] comme le montre la figure IV-12 ou apparue le numero de la carte astm de ce produit et sa nomenclature ainsi sa formule chimique, alors que le diffractogramme (b) présente une combinaison d'élément réputé, donc isotype de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c'est le $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leurs paramètre de maille peuvent être voisin, pas trop différent.

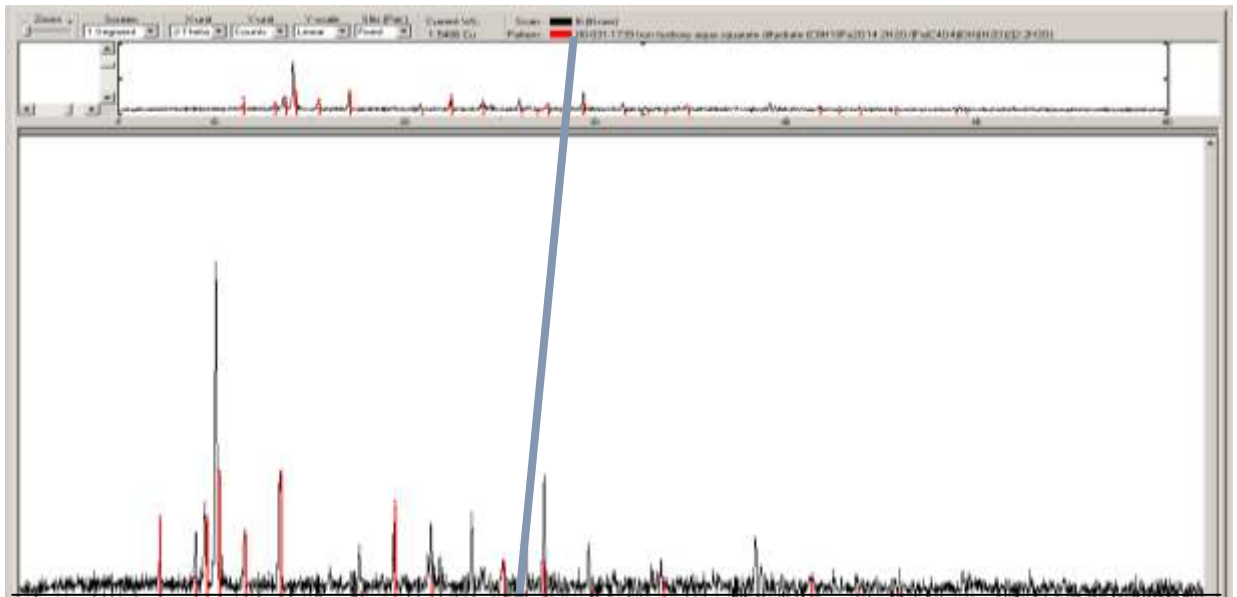


Figure IV-11 : Superposition des diagrammes $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de J.T.Wroblewski et D.B.Brown fiche N° 00-031-1739 et $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ préparé.

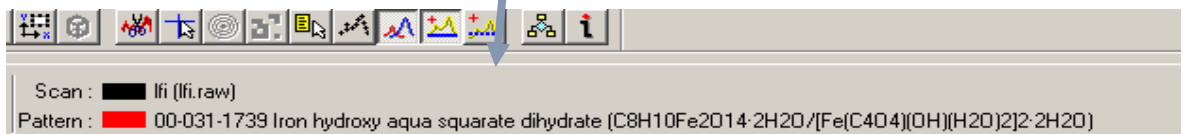


Figure IV-12 : Méthode de détermination de la nomenclature de produit

Nous avons aussi réalisé une comparaison avec les travaux ultérieurs comme le montre la figure IV-13 sur la même famille des produits étudiés [18], D'ou une similitude dans la région 2θ [10–40]. Cela implique les mêmes structures chimiques entre trois produits.

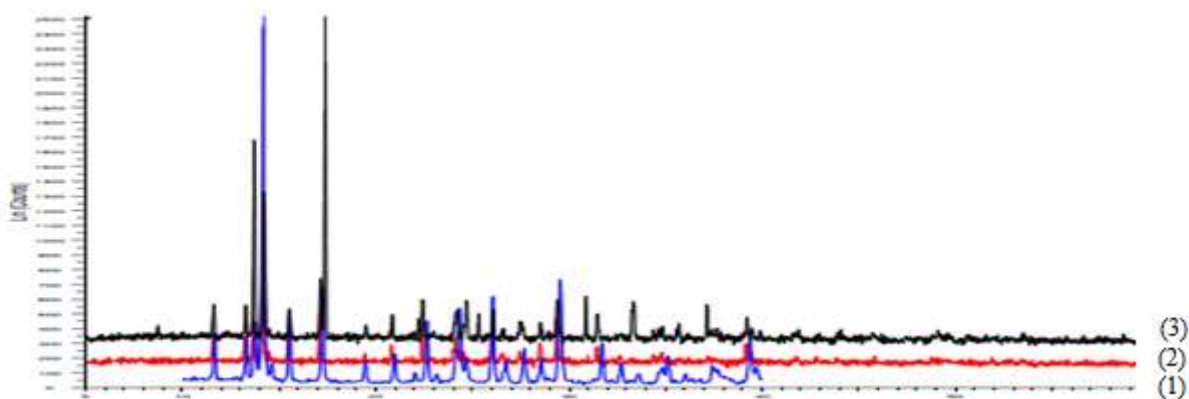


Figure IV-13 : Comparaison des diagrammes des poudres

(1) $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18]

(2) $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(3) $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4-2 La structure des produits

Après la consultation de la publication du produit original [16] on donne la structure de ce composé comme suit :

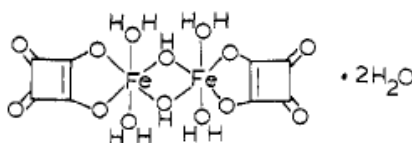


Figure IV-14 : unité dimère de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16]

4-2 Visualiser une molécule en trois dimensions

Nous avons visionné la structure de ce composé on utilisant le logiciel chemsktech comme apparue dans la figure IV-15.

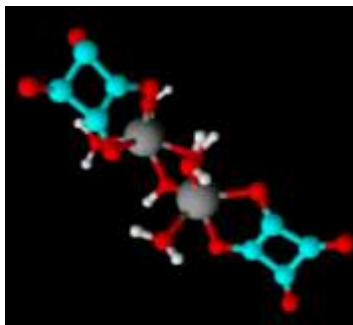


Figure IV-15 : unité dimère de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ visionner par le logiciel ChemSktech

4-4 Description de la structure

Deux unités du $\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ sont liées entre elles par l'intermédiaire d'un pont de (di- μ -hydroxyde) (OH), chaque ion métallique est hexacoordonné avec 6 atomes d'oxygène dont 2 proviennent du dianion oxalate, chacune d'entre elles est donneuse de 2 électrons, deux proviennent de l'oxygène des molécules d'eau, elle aussi donneuse de 2 électrons, les 2 derniers proviennent de l'hydroxyde qui est donneuse de 3 électrons puisqu'il est du type XL grâce à sa position de pont.

Donc les six ligands ont apporté 11 électrons à chaque cation métallique dans ce qui suit nous allons décomposer l'ensemble des électrons autour de chaque cation dans le but de prévoir la structure électronique des orbitales frontières pour les composés que nous avons synthétisés le but est de comparer leur stabilité tout d'abord par la théorie de l'orbitale moléculaire puis par une modélisation moléculaire à l'aide du logiciel HyperChem.

Conclusion :

À travers cette analyse, on a conclu la formule globale et développée des produits que nous avons synthétisés, par la consultation de la banque de données PDF2.

Chapitre V

Stabilité des composés

V-1 Etude de la stabilité de composé

1- Analyse de la structure électronique de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par modèle covalent

Décompte des électrons dans $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Non allons compter les électrons entre du cation Fe^{+3} puis on va les répartir formellement autour des centre métallique et des ligands

1. Configuration électronique du fer



Ces configuration nous informe que 5 électrons sont apporter par le cation Fe^{+3} donc le nombre d'électron de valence $m = 5$.

2. Nombre total des électrons

Le complexe est neutre donc la charge globale $q = 0$ le nombre totale d'électron N_t se donne par la relation ;

$$N_t = m + 2 \times L + LX - q$$

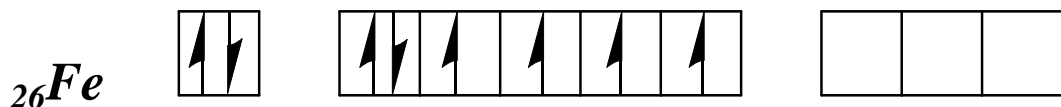
$$N_t = 5 + 2 \times 4 + 3 - 0$$

$$N_t = 16 \text{ é}$$

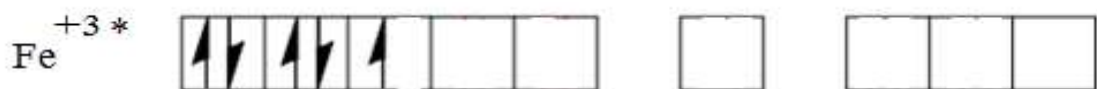
Donc ce complexe existe avec l'exception 16 é.

3. Distribution formelle des électrons entre les cations et les ligands

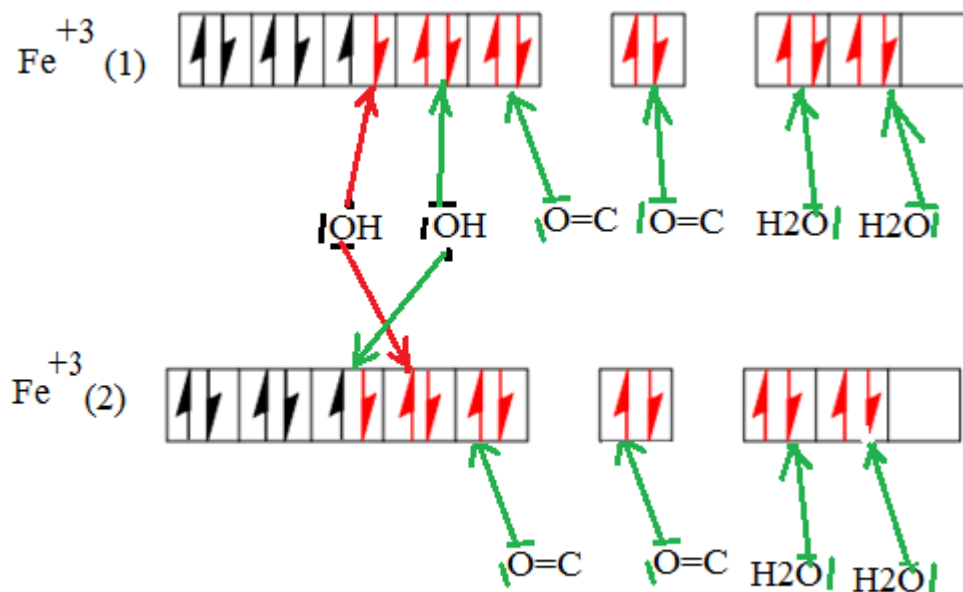
Commençant par la configuration électronique du fer



Passant à la configuration électronique du cation fer à l'état excité.



L'état hybride se présente comme suit



4. Etat d'hybridation

Il est en théorie possible de prévoir la géométrie du complexe selon l'hybridation du cation. Ainsi on a pour les états hybrides du type d^2sp^3 et d^3sp^2 la géométrie octaédrique. C'est celle que nous avons trouvée en appliquant la théorie de valence pour le composé $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ce qui est en accord avec les travaux antérieurs.

V-2 Modélisation des molécules

Les calculs de la détermination de l'énergie de la molécule sont effectués à l'aide du logiciel HyperChem. par la méthode semi empirale dans le champ PM3 les molécules $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été dessinées sur ce programme les structures les plus stables apparues sur les figures V-1 et V-3.

1- Optimisation géométrique de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nous avons effectué une optimisation géométrique de la molécule en utilisant un maximum de 510 cycles à plusieurs reprises nous avons obtenu les résultats qui caractérisent la conformation la plus stable pour ce composé comme suit :

E= -3878.5776 kcal/mol Grad=1.786 Conv=YES

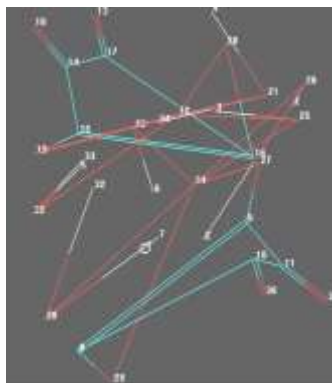


Figure V-1 la structure la plus stable de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2- Diagramme d'énergie de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le diagramme d'interaction simplifier entre les orbitales des ligands et les orbital du métal est donner dans la figure V-2.

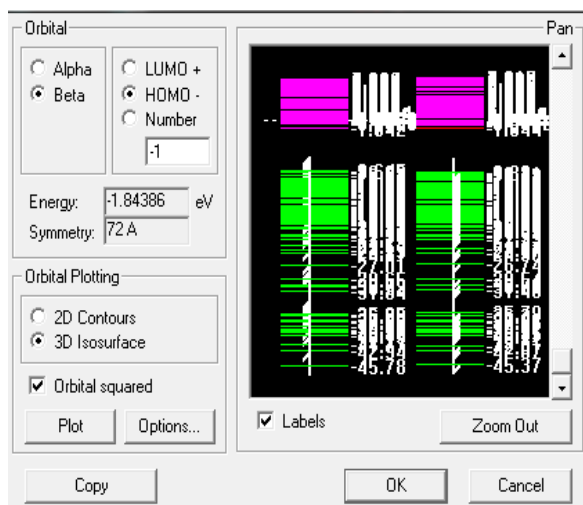


Figure V-2 diagramme d'interaction simplifier entre les orbitales des ligands et les orbital du métal

Les résultats de l'étude sont répertoriés dans le tableau V-1

Tableau V-1 Résultats obtenus après optimisation de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Energie (Kcal/mol)	-3878.5776	
	Cation Fe^{3+} (1)	Cation Fe^{3+} (2)
Energie HOMO (eV)	-9.644805	-9.820435
Energie LUMO (eV)	-1.840012	-1.84386
Ecart HOMO-LUMO	-7.804793	-7.976575

Interprétation des résultats

Ecart HOMO-LUMO est significative les deux octaèdres présente une très légère déformation. L'octaèdre résultant du Cation Fe^{3+} (2) est plus stable que celui du Cation Fe^{3+} (1).

3- Optimisation géométrique de $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les résultats qui caractérisent la conformation la plus stable pour ce composé comme suit :

E= -3085.8283 kcal/mol Grad=1.811 Conv=YES

La conformation la plus stable

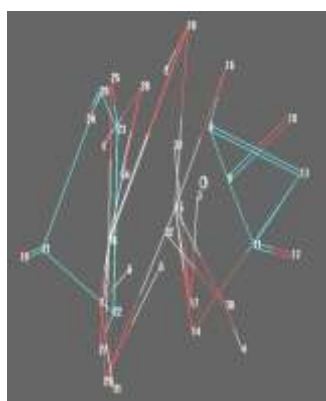


Figure V-3 la conformation la plus stable de $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau V-2 Résultats obtenus après optimisation de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$

	$[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$	
Energie (Kcal/mol)	-3085.8283	
	Cation In^{3+} (1)	Cation In^{3+} (2)
Energie HOMO (eV)	-9.542571	-10.11503
Energie LUMO (eV)	-2.835975	-2.447442
Ecart HOMO-LUMO	-6.706596	-7.667588

Interprétation des résultats

Ecart HOMO-LUMO est également significative les deux octaèdres présente une très légère déformation. L'octaèdre résultant du Cation In^{3+} (2) est plus stable que celui du Cation In^{3+} (1).

Par comparaison des deux énergies calculé pour les composés on constate que $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ (-3878.5776 Kcal/mol) est plus stable que $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ (-3085.8283 Kcal/mol), étend donnée le seul variable dans les structure est la nature du cation métallique cela implique l'influence du cation sur la stabilité de composés.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude théorique sur la structure électronique des complexes de Fer et de l'Indium bimétalliques et plus particulièrement à base du ligand Squarique.

Les diagrammes orbitélaire moléculaires ont été obtenus pour ces composés optimisés, L'écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes est acceptable.

L'un des objectifs a été de mettre en exergue la spécificité des deux métaux pour étudier l'influence de deux cations (p et d) sur la stabilité du composé. C'est pour cette raison que nous avons établi une étude comparative au sein de leur énergie. Au terme de cette étude, il ressort que le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ présent la particularités d'être stable par rapport au composés $[\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'obtenir un matériau poreux hybride à base de métal, acide et amine (On a noté dans les produits résultants l'absence de l'amine) lié à une étude parallèle aux ligands comportant des atomes donneurs différents, pour terminer par une comparaison entre la stabilité des composés influés par la nature du cation métallique.

Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge, l'analyse par microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X sur la poudre, et la modélisation moléculaire.

Les deux composés étudiés peuvent être regroupés dans une seule famille de composés nommée les dihydroxo squarate des métaux trivalents. La stabilité des édifices cristallins dans les complexes est assurée par des liaisons hydrogène.

Nous avons pu obtenir au cours des essais la structure du composé $\text{In}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ qui est nouvel ce qui fait enrichir cette famille de matériau.

La conception de ces nouveaux matériaux à base de métaux et des ligands organiques a pris un intérêt croissant ces dernières années. L'objectif dans ce domaine est la conception de nouveaux solides avec des propriétés physiques nouvelles en perspectives de nouvelles applications.

Référence bibliographique

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Benoit Gibert, « Diffraction des Rayons X », Laboratoire Géosciences Montpellier, livre (2007).
- [2] E .Leung, U. Mueller, G .Cox, H.W .Hoeffken "Synthesis, Structural Characterization, Gas Sorption and Guest-Exchange Studies of the Lightweight, Porous Metal-Organic Framework", *Inorganic Chemistry*, vol. 45, No. 14, pp
- [3] S.Bensaada «Elaboration des métaux ferreux (Fontes et Aciers) », ISBN-13: 978 613-1-50827-1 Editions Universitaires Européennes, 2010
- [4] Tolman, C. A. *Chem. Soc. Rev.* 1972, 1, 337
- [5] A.A.Grinberg *An introduction to the chemistry of complex compounds Pergamon press Oxford 1962*
- [6] G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleaveerty. *Comprehensive coordination chemistry.*
- [7] S .F .A .Kettle, *Physico -chimie inorganique. traduction française, De Boeck Université, Paris 1999De Boek (1999) .*
- [8] F.A Cotton., G.Wilkinson., *Advanced Inorganic Chemistry 5th edition, Edition John Wiley and Sons New-York 1988. Chap. 7 .*
- [9] Jean, Y. ; Volatron, F. *Les Orbitales Moléculaires en Chimie; McGraw-Hill: Paris 1991.*
- [10] Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. Roy. Soc.* 1937, A161, 220.
- [11] Sidgwick, N. V.; H. E Powell. *Proc. Roy. Soc.* 1940, A176,
- [12] Albright, T. A.; J. K. Burdett, M. H; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in Chemistry.*
- [13] R.West., H.Y.Niu, *J.Am.Soc.*, 85.2589.(1963).
- [14] S.M.Condren., H.O.Mcdonald, *Inorg.chem.*, (1973) 12, 75-58 .
- [15] J.T.Wroblewski, D.B.Brown., *J. Am. Chem. Soc*, (1978) 17, 2959-2960
- [16] J.P.Chesick ., F.Doany.,*Acta.cryst.*(1981)B37, 1076-1079 .
- [17] I.Zenkhrri, *thèse de « magistère » synthèse et caractérisation physicochimique de nouveau matériau hybride (2010) Univ-Ouargla.*
- [18] J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity, 4th edition, Harper Collins, New York, USA, 1993.*
- [19] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995*
- [20] S.F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoeck 1999 .*
- [21] *La vie des sciences CRAS; P, 188 ; tome 5, n03 Mais-juin 1988*
- [22] S.Cohen,J.R.Lacher and J.D.Park,*J.Am.Chem.Soc;*81(1959) 3480.

- [23] *New Aromatic Anions. III. Molecular Orbital Calculations on Oxygenated Anions*, Robert Wes .
- [24] S.Mathew., G.Paul., K.Shivasankar., A.Choudhury., C.N.R. Rao. *J Mol. Stru.* 641 (2002) 263-279.
- [25] X. Solans, M. Aguilo, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 775.
- [26] M. Dan C. N. R.Rao, *Solid State Sc.*, 5(2003) 615.
- [27] S. W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak & H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, E57 (2001) 28.
- [28] S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues L. F. C. De Oliveira, *J. Mol ; Struct*; 741 (2005) 61.
- [29] B.Gibert, « *Diffraction des Rayons X* » , *Laboratoire Géosciences Montpellier*, livre (2010)
- [30] (Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud).
- [31]] Joseph Gldstein ,Dale E. Newbury , Partick Echlin , Charles E. Lyman ,Davhd C. Joy, Eric Lifshin , L.C.Sawyer ,J.R.Michael, *Scanning Electron Microscopy and X ray Microanalysis* , Springer Verlag ,1992 .
- [32] J.Emseley, *Chem.Soc. Rev.* 9(1980) 91
- [33] http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage .
- [34] Thomson Brooks/Cole.pp 169-173 . ISBN 9780495012016
- [35] H.E.Okan., Z.Y..Necmi .,D.Y Alpaslan , *One Dimensional Coordination Polymer of Nickel (II) Squarate With N,N,N',N'_tetramethylethylenediamine, {[Ni(u_sq)(H2O)2(tmen)].H2O}n* j.*Inorg Organomet, Polym* (2010) 20 :411_415 DOI 10.1007/s10904_010_9350_0 .
- [36] Usov, Pavel M., Keene, Tony D. and D'Alessandro, Deanna M. (2013) *A comparative study of the structural, optical, and electrochemical properties of squarate-based coordination frameworks. Australian Journal of Chemistry*, 66, (4),429-435. (doi:10.1071/CH12474) .

Instrumentation utilisée dans la caractérisation des matériaux

Microscope électronique à balayage



diffraction des rayons X



Spectroscopie infrarouge



microscope optique



Résumé

Dans ce travail nous avons synthétisé deux complexes qui appartiennent à la même famille, de formule chimique $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ (M : Fe, In). Leur identification a été réalisée par diverses méthodes d'analyse physico-chimique, ainsi on a trouvé la composition quantitative et qualitative en utilisant le microscope électronique à balayage, la reconnaissance de quelque type de liaison a été effectuée par la spectroscopie infrarouge, enfin la méthode de diffraction des rayons X par la poudre nous a aidés à déterminer la structure cristalline des produits en effectuant une recherche du type (search / match) dans la base de données PDF 2.

Comme les cations Fe^{+3} et In^{+3} proviennent de deux blocs différents d et p respectivement, on était curieux de faire une étude profonde de ces molécules par la comparaison de leurs stabilités, pour cela nous avons proposé de les étudier par la théorie de valence et pourquoi pas aller plus loin par une modélisation moléculaire avec un logiciel performant comme HyperChem.

Mots clé : Complexe de coordination, acide Squarique, stabilité des complexes, rayon X, HOMO-LUMO

Abstract

In this work we have synthesized two compound complex which are from the same family, their chemical formula is $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ (M : Fe, In). Their identification was carried out by various physicochemical methods of analysis, and we found the quantitative and qualitative composition by using the scanning electron microscope, the recognition of some kind of bonds was made by infrared spectroscopy, finally the method of X-ray diffraction by the powder helped us to fix the crystal structure of products using the search type (search / match) in the database PDF 2.

As the cations Fe^{+3} and In^{+3} are from two different blocks d and p respectively, we were curious to make a deep study of these molecules by comparing their stability, for that we proposed to study the theory of valence and why not go further by molecular modeling with a powerful software as Hyper Chem.

Keywords: Complex coordination, squaric acid, stability of the complexes, X-ray, HOMO- LUMO

الخلاصة

في هذا العمل قمنا بتصنيع معقدين ينتميان إلى نفس العائلة هي $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ (M : Fe, In) وقد تم توصيفهما بواسطة بمختلف طرق التحليل الفيزيوكيميائية بحيث تم التعرف على التركيب الكمي والكيفي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح كما استعملنا مطيافية تحت الحمراء لتعرف على بعض الروابط الموجودة بين بعض دات هذا وفي الأخير مكنتنا طريقة انعراج الأشعة السينية مع المسحوق من تحديد بنية المركب وذلك بعد البحث في قاعدة المعطيات عن مثال لمنحنى المتحصل عليه.

لما لحضنا أن هذا المركب قد نتج عن كتيونات مختلفة في التصنيف داخل الجدول الدوري d و p أخذنا الفضول إلى دراسة في أعماق هذه الجزينات قصد التعرف على مدى استقرارها نسبتاً إلى تركيبها هذا ما أدى بنا إلى التفكير الدراسة بواسطة نظرية التكافؤ والذهاب أبعد من ذلك إلى رسم مخطط الطاقة وذلك باستعمال برنامج Hyper Chem.

الكلمات المفتاح : مركب تكافؤ، حمض الاسكريك، استقرار مركب، انعراج الأشعة السينية، HOMO- LUMO