



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE ET SCIENCES DE LA
MATIERE

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE

N°d'ordre :.....

Série :

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : chimie des matériaux

Par : **Abdelhamid BENHAOUED**

-THEME-

SYNTHÈSE DES MATERIAUX MAGNETIQUES

Soutenu devant le jury

M. B.Dadamoussa	Professeur, Université de Ouargla	Président
M. A.Boutarfaia	Professeur, Université, de Ouargla	Rapporteur
Dr. E Le Fure	M.C. Université de Rennes1	Rapporteur
M. J.Y.Saillard	Professeur, Université de rennes1	Examineur
M. J.F.Hallet	Directeur de Recherche CNRS.U.de rennes1	Examineur
M. R.Gheriani	M.C. Université de Ouargla	Examineur

Année Universitaire 2010/2011

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au laboratoire de MICDR (matériaux inorganiques : chimie douce et réactivité) de l'école de chimie de Rennes 1, dirigé par monsieur le professeur **Eric LE FUR** et **Véronique ALONZO** (MC).

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur **Ahmed BOUTARFAIA**, professeur et Recteur de l'université Kasdi Merbah de Ouargla, qui nous a apporté toute l'aide nécessaire pour la réussite de cette mission scientifique en France.

J'adresse toute ma gratitude à monsieur **Jean Yves SAILLARD**, professeur et directeur du groupe de chimie de l'université de Rennes 1 (France), qui nous a réservé un accueil particulier à l'Université de Rennes 1.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à monsieur **Jean. François. HALET** Directeur de Recherche CNRS. U. de Rennes 1 pour leur aide et leur encouragement.

Je remercie également monsieur **Belkhir DADAMOUSA**, Professeur à l'université Kasdi Merbah de Ouargla et monsieur **Rachid GHERIANI**, (MC) à l'université Kasdi Merbah de Ouargla de faire partie de ce jury, qui me fait l'honneur de juger et d'apprécier ce travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à tous ceux qui nous ont aidé dans l'analyse des échantillons.

Tout mon travail s'est déroulé au laboratoire du MICDR (matériaux inorganiques : chimie douce et réactivité) de l'école de chimie de Rennes, France.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe MICDR pour leur accueil, sympathie, hospitalité ainsi que leurs idées constructives.

Et enfin, je ne peux omettre de remercier mes amis et collègues.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents, à mon frère et à ma sœur et à tous mes collègues.

Je dédie enfin cet ouvrage à tous ceux qui m'ont enseigné.

Résumé

A partir des variations des températures de réaction, des temps de chauffage, et les stœchiométries des réactifs et par la méthode de hydrothermal, nous avons obtenu un structure tridimensionnelle d'un vanado- organophosphonate $(\text{H}_3\text{O}) [(\text{V}_3\text{O}_4) (\text{H}_2\text{O}) (\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. L'analyse par diffraction de rayons X sur mono cristal de composé obtenu indique que se cristallise dans le système asymétrie Trigonal, dans le groupe d'espace P-3 avec $a = 18.6845(4)\text{Å}$, $c = 13.8330(4)\text{Å}$, $V = 4182.25(2)\text{Å}^3$, $Z = 6$. L'étude de leur décomposition thermique a montré que ces matériaux ne constituent pas des précurseurs de K^+ . enfin, les mesures de susceptibilité magnétique effectuées dans la gamme de température 2K - 300K suggèrent la présence de deux ions vanadium pour la formule $\text{M}(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A basses températures, des interactions magnétiques sont observées entre ions V^{4+} ($S = 1/2$) avec l'accouplement antiferromagnétique.

Mots-clés :

Synthèse hydrothermale ; Matériaux poreux ; V-P-O ; phenylphosphonate :
Susceptibilité magnétique

ملخص

الكيمياء الهيدروحرارية للنظام $MC_2O_4 \cdot H_2O$ ($M = K^+$)/ V_2O_5 / $PhPO_3H_2$ تمت دراسته في هذه الأطروحة. وقد أدت التغيرات: في درجة حرارة التفاعل ، وزمن التدفئة ، والعوامل الستيوكيومترية للمتفاعلات إلى عزلة هيكل ثلاثي الأبعاد الأنبوبي المعقد $(H_3O) [(V_3O_4) (H_2O) (PhPO_3)_3] \cdot 2.5H_2O$ الذي تبلور في نظام ثلاثي الزوايا الغير متناظر يحمل الزمرة P-3 مع $a = 18.6845(4) \text{ \AA}$, $c =$ وبينت عملية التفكك الحراري أن المركب لا يتضمن الأيون الموجب K^+ , وهو ضروري لتصنيع المركب المتحصل عليه. وأخيرا قياسات الحساسية المغناطيسية تشير إلى وجود أيوني فاندسيوم (V) في الصيغة $M[(V_3O_4) (H_2O) (PhPO_3)_3] \cdot xH_2O$. في درجات الحرارة المنخفضة، التفاعلات المغناطيسية ملاحظة بين ايونات V^{4+} والتي تكون متوافقة مع النتائج الهيكلية مع اقتران مضاد الانجذاب المغنطيسي

عدة تقنيات للفحص استعملت لهذه الدراسة مثل : انعراج الأشعة السينية على المساحيق و على أحادي البلورة , التحليل الحراري للعينات, انفرا روج, الحساسية المغناطيسية .

الكلمات المفتاحية :

الطريقة الهيدرو حرارية ؛ المواد المسامية ؛ فاندسيوم/فوسفات/أكسجين ؛ الحساسية المغناطيسية

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	1
Bibliographie	5
Chapitre 1. Rappels bibliographiques	6
I.1. Les Matériaux microporeux	8
I.2. Les hybrides organiques inorganiques	9
I.3. Les Cadres organiques en métal	9
I.4. Métal des Phosphonates	10
I.5. Les Cadres poreux de Phosphonate	10
I.5.1. Synthèse des ligands	10
I.6. Intercalation des cations organiques et inorganiques	12
I.6.1. Interactions hydrophobes-hydrophiles	13
II. Structures cristallines des phases de V-P-O et V-O	13
II.1. Le vanadium	13
II.2. Les phosphonates ou d'acides phosphoniques	14
II.3. Les Polianions	14
II.4. Les Polyanions de vanadophosphate	14
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	16
Chapitre 2. Techniques expérimentales	19
I. Historique, synthèse et cristallogénèse	21
I.1. Historique de la synthèse hydrothermale	21
I.2. Les Réactifs et les solvants	23
I.3. Matériels et conditions opératoires	23
II. Analyses physico-chimiques	26
II.1. Diffraction des rayons X	26

II.2. Les rayons X	26
II.1. Analyse radiocristallographique sur poudre	28
II.2. Analyse radiocristallographique sur monocristal	29
II.2.a. Enregistrement des données	30
II.2.b. Appareillage, principe et mesures	30
II.2.c. Résolution structurale	32
II.3. Type macroscopique	33
II.3.a. Analyses par microscopie électronique à balayage-microanalyse EDS	33
II.4. Analyse thermique	34
II.4.a. Thermogravimétrie	34
II.5. Spectrométrie infrarouge	35
III. Etudes des propriétés magnétiques	35
III.1. Analyse magnétiques	35
III.2. Appareillage, principe et mesures	35
III.3. Traitement des données et proposition de modèles	37
Bibliographie du chapitre 2	38
Chapitre 3. Étude des composés K-VPO et NH ₄ -VPO	45
I. Introduction. Rappels bibliographiques	42
II. synthèse	43
II.1. Synthèse du composé (H ₃ O)[(V ₃ O ₄)(H ₂ O)(PhPO ₃) ₃]·2.5H ₂ O	43
III. Étude structurale sur monocristal du composé de oxovanadium organophosphonate, (H ₃ O)[(V ₃ O ₄)(H ₂ O)(PhPO ₃) ₃]·2.5H ₂ O	44
III.1. Résultats et discussion	47
III.1.1. Synthèses	47
III.1.2. Description des structures cristallines	49
III.3. Analyse thermique	52
III.3.1. Analyse thermogravimétrique du composé (H ₃ O)[(V ₃ O ₄)(H ₂ O)(PhPO ₃) ₃]·2.5H ₂ O	52
III.4. Spectrométrie infrarouge	53

III.5. Etudes magnétiques	55
IV. Introduction	57
IV.1. Synthèse	57
V. Etudes sur poudre	59
V.1. Les diagrammes des diffractions	59
V.1.2. Les composées de départ	60
V.1.3. Le temps	60
VI. Analyse thermique	60
VI.1. Analyses Thermogravimétriques	60
VI.2. Comparaisons entre les diagrammes	63
Bibliographie du chapitre 3	66
Conclusion	68
Annexe	69

LISTE DES FIGURES

<u>Figures</u>	<u>Pages</u>
Figure 1.1. Exemples des réactions de base pour les synthèses des acides phosphoniques utilisant le type des réactions de Mannich et d'Arbuzov	10
Figure 1.2. Exemples des acides mono-, tri- et bis-phosphoniques utilisés comme éditeurs de liens en matériaux de cadre ouvert	11
Figure 1.3. Deux dimensionnels (2D), les structures des Polyèdres des structures oxovanadium organophosphonate : [(VO)(O3PPh)(H2O)] (a); (H3NEt)[(VO)3(H2O)(O3PPh)4] (b);	13
Figure 1.4. Principaux polyèdres de coordination de l'ion vanadium, avec en (a) la pyramide à base carrée, en (b) l'octaèdre régulier et en (c) l'octaèdre déformé	14
Figure 1.5. Différentes structures des tétraèdres P-O dans le vanadium phosphates	15
Figure 2.1. Autoclave et ces principaux composants	24
Figure 2.2. Illustration schématique de la génération d'un rayon X de K α . La Flèche rouge indique le mouvement des électrons, qui produit du rayon X émis.	27
Figure 2.3. Diffusion des rayons X comparative par les solides cristallins et le solide amorphe.	28
Figure 2.4. Un monocristal monté à un capillaire	30
Figure 2.5. Diffractomètre NONIUS à géométrie Kappa	31
Figure 2.6. Magnétomètre à SQUID et ses données techniques	35
Figure 3.1. Micrographie d'un cristal du composé , réalisée par microscopie électronique à balayage	49
Figure 3.2. la structure tubulaire du anions de 1.	54
Figure 3.3. les blocs constitutifs de VOP des murs de tube, apparence l'arrangement de atome-étiquetage.	55
Figure 3.4. Ligand phénylphosphonate	56
Figure 3.5. Données thermogravimétriques du composé (H3O)[(V3O4)(H2O)(PhPO3)3]·2.5H2O	57
Figure 3.6. Spectrométrie infrarouge du composé (H3O)[(V3O4)(H2O)(PhPO3)3]·2.5H2O	59

Figure 3.7. Données magnétiques expérimentales du composé (1). $1/x$ contre le T	61
Figure 3.8. Diagramme de diffraction des rayons X de deux composées à différentes conditions (NH ₄ -VPO et NH ₄ -VPO)	64
Figure 3.9 superposition des diagrammes de diffraction de rayons X de (K-VPO et NH ₄ -VPO)	65
Figure 3.10. Données thermogravimétriques du composé à condition K-VPO, 180°, étidronique	66
Figure 3.11. Données thermogravimétriques du composé à condition K-VPO, 120°, étidronique	67
Figure 3.12. Données thermogravimétriques du composé à condition K-VPO, 150°, étidronique	68
Figure 3.13. Données thermogravimétriques du composé à condition K-VPO, 150°, étidronique	69
Figure 3.14. Données thermogravimétriques du composé à condition K-VPO, 150°, étidronique	70

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableaux</u>	<u>Page</u>
Tableau 1.1. Conditions de synthèse pour le vanadobosphonate obtenu. Les quantités de matière Introduites dans le milieu réactionnel sont exprimées en moles.	48
Tableau I.2. Données cristallines, conditions d'enregistrement et d'affinement pour le composé $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.	50
Tableau I.3. Coordonnées atomiques et coefficients de déplacements équivalents U (eq.) ($\text{\AA}^2 \times 100$) pour $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	50
Tableau I.4. Principales distances interatomiques (\AA) pour $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	52
Tableau 1.5. Conditions de synthèse pour les différents vanadophosphonate obtenus. Les quantités de matière Introduites dans le milieu réactionnel sont exprimées en moles. Avec $\text{M}=\text{K}^+, \text{NH}^{+4}$	63

Introduction

introduction

La chimie des composés à charpente ouverte a débuté avec la découverte des zéolithes, composés aluminosilicates construits à partir de tétraèdres SiO_4 présents naturellement dans l'écorce terrestre, puis obtenus de façon synthétique, en étendant la variété des structurel microporeuses accessibles. Les applications industrielles des zéolithes sont nombreuses et principalement regroupées sous trois thèmes qui sont la catalyse, les tamis moléculaires et l'échange ionique [1]. Par extension, les recherches ont été menées sur les aluminophosphates, passant du système $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{Si}^{\text{IV}}$ au système $\text{Al}^{\text{III}}-\text{P}^{\text{V}}$, puis entre autres aux phosphates de métaux de transition, en particulier les phosphates de molybdène [2]. Ce choix s'explique notamment par une plus grande variété des polyèdres de coordination dans les charpentes, puisque jusque là, la coordinence tétraédrique était exclusive dans les systèmes Al-Si-O et Al-P-O. Un autre intérêt est la possibilité d'avoir des ions métalliques à différents degrés d'oxydation.

Le choix de la voie de la synthèse s'avère déterminant pour obtenir des composés à charpente ouverte. En effet, alors que les synthèses par voie sèche conduisent à des structures denses qui présentent en général des tunnels de faibles dimensions, les conditions douces, telles que la voie hydrothermale conduisant à des charpentes ouvertes [3]. Une méthode de choix pour obtenir de larges cavités au sein des charpentes consiste à utiliser un structurant organique, en général un composé azoté lors de la synthèse [3].

La synthèse de hydrothermale, en utilisant les cations organiques comme agents empreintes des métaux-phosphates avec des structures à cadre ouvert a été une activité de recherche majeure dans le domaine du matériau poreux solide [4,5]. La réalisation de ces types de matériaux nouveaux organique-inorganiques des phosphates, par la méthode hydrothermale est devenue possible parce que de telles synthétiques à températures faibles de 80-180°C assurent la conservation de la structure et de la composition des parties organiques. Cependant, le problème principal réside dans l'élimination de ces espèces organiques (cations organiques), liées à la charpente par liaison hydrogène, car cette élimination se traduit en général par la perte de la porosité. Par conséquent, il y a certainement un besoin de développer de nouvelles méthodes synthétiques, donnant de grands pores et évitant des empreintes.

introduction

Le travail de Clarfield [6,7] sur l'utilisation des phosphonates a ouvert la voie. La stratégie de développement de nouvelles méthodes pour synthétiser les solides microporeux avec la porosité accessible. Les nouvelles méthodes consistent à utiliser les acides diphosphoniques ou phosphoniques au lieu de l'acide phosphorique. La partie inorganique chélateur acidité, un genre cationique, alors que sa partie organique, en tant qu'elle est un support elle est un support et séparateur qui relie les parties inorganique ensemble. Ce dernier contribue à construire des piliers avec des structures d'une seule dimensionnel ou à deux dimensionnel ou à trois dimensionnel.

Après le travail de Clearfield, la conception des organophosphonates en métal avec les propriétés en bloc souhaitables continue à être poursuivie par beaucoup de chercheurs dus à leurs applications [8, 9, 10] potentielles. Par exemple, les organophosphonates de vanadyl, $[\text{Vo}(\text{O}_3\text{PPh})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[(\text{Vo})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ d'objet expose les espaces vides bien définis structurellement, permettant l'intercalation des alcools par la coordination de substrat aux centres de vanadium des couches de V/P/O du solide[10].

Le présent travail traite donc des investigations par synthèse hydrothermale dans le système V – P – O. De façon générale, les composés décrits dans ce mémoire ont fait l'objet d'études structurales sur monocristal, et dans la mesure du possible de mesures magnétiques et d'analyses thermiques.

introduction

Ce mémoire se compose de trois chapitres, à savoir :

Le chapitre I est consacré à une présentation générale des composées à charpente ouverte et les phosphates/phosphonates, ainsi qu'à une revue bibliographique sur les Zéolithes et les Zéotypes et les composés organiques- inorganiques.

Le chapitre II présentera la technique expérimentale pour l'élaboration des échantillons en matériau inorganique par voie hydrothermal, la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X, les analyse thermiques et magnétiques.

Le chapitre III concernera l'étude morphologique et structurale du système V-P-O. Ce chapitre présente également l'étude des caractérisations physiques et chimiques, IR, thermogravimétrie et finalement l'étude des propriétés magnétiques.

Bibliographie de l'introduction

- [1] A. Dyer, An Introduction to zeolite molecular sieves, John Wiley & sons (1988).
- [2] R.C. Haushalter & L. A. Mundi, Chem. Mater., 4, (1991), 31
- [3] J. Y Pivan, O. Achak, M. Louer & D. Loiseau, Angew. Chem. Int. Ed., 38, (1999), 3268.
- [4] G. Ferey and A.K. Cheetham 1999 Science 283 112; Ferey G (2001) Science 291 994
- [5] A. K. Cheetham , G. Ferey and T. Loiseau (1999) Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38 3268
- [6] A. Clearfield (1998) Prog. Inorg. Chem. 47 371
- [7] A. Clearfield and Wang Z (2002) J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2937
- [8] D.M. Poojary and A. Clearfield (1995) J. Am. Chem. Soc. 117 11278
- [9] K. Segawa and T. Ozawa (1999) J. Mol. Catal. A141 249
- [10] J.W. Johnson , A. J Jacobson, W. M. Butler , S. E. Rosenthal , J. F. Brody, and J. T. Lewandowski (1989)

Rappels bibliographiques

Chapitre 1

Rappels bibliographiques

Sommaire du chapitre 1

I.1. Les Matériaux microporeux	8
I.2. Les hybrides organiques inorganiques	9
I.3. Les Cadres organiques en métal	9
I.4. Métal des Phosphonates	10
I.5. Les Cadres poreux de Phosphonate	10
I.5.1. Synthèse des ligands	10
I.6. Intercalation des cations organiques et inorganiques	12
I.6.1. Interactions hydrophobes-hydrophiles	13
II. Structures cristallines des phases de V-P-O et V-O	13
II.1. Le vanadium	13
II.2. Les phosphonates ou d'acides phosphoniques	14
II.3. Les Polianions	14
II.4. Les Polyanions de vanadophosphate	14
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	16

Rappels bibliographiques

Avant la publication du premier microporeux octaédrique-tétraédrique microporeux de phosphate en métal de transition (TMPO), avec les cations organiques entraînés [1]. Il y avait trois classes principales dans lesquelles les matières organiques ont joué un rôle structural important. Ces matières étaient : zéolites [2], oxydes des mesoporous, dont MCM-41 était le premier exemple [3], et aussi des matériaux biominérales. Le champ important du biominéral qui comporte les études de la nature de la structure qui oriente le rôle de la composante organique, elle a reçu une attention augmentée [4-5]. De toute façon, la réalité du vital de ce matériau organique, biologiquement manifeste l'interaction avec l'oxyde inorganique, premièrement par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes l'O-H...O et de N-H...O.

I.1. Les matériaux microporeux

Au cours des 25 dernières années, il y a eu un énorme intérêt dans la synthèse des matériaux microporeux originaux, allant des aluminosilicates cristallins à solides organiques de cadre en métal (MOCs). Généralement, les matériaux microporeux sont structurellement divers et contiennent des canaux et les pores de la classe de grandeur 2,5 à 20Å. Les espèces chimiques peuvent agir l'un sur l'autre avec les matériaux par l'intermédiaire de l'interaction extérieure avec les murs de pore, qui permettent la sélectivité de forme et de taille à donner aux réactions et aux adsorptions. Les matériaux microporeux démontrent les propriétés utiles pour beaucoup d'applications, telles que le stockage de gaz, le tamisage moléculaire et la catalyse, offrant plus tard de grands intérêts à l'industrie. [6, 8].

Au début des années 80, Flanigen et ses collègues ont démontré la synthèse des aluminophosphate analogues des zéolithes aluminosilicate [9]. Les Aluminophosphates n'ont aucun besoin de cations supplémentaires de cadre pour la charge équilibrante, comme charge négative sur chacun $[AlO_4/2]^-$ tétraèdre est équilibré par la charge positive sur chacun $[PO_4/2]^+$ tétraèdre. Ce travail a indiqué que le phosphore pourrait être employé dans les cadres des structures poreuses, et il a inspiré la synthèse d'un grand nombre de matériaux originaux de cadre ouvert (plus de 165 cadres maintenant connus) [10]. La définition classique d'un zéolite a été modifiée pour adapter à celle-ci un matériau semblable à zéolithe (zeotype) qui peut être définie

Rappels bibliographiques

comme une structure à oxyde solide fortement cristallin, coordonnée à une forme tétraédrique avec les structures de pores définies et les topologies [7].

Ainsi, une stratégie synthétique alternative a été formulée. Celle-ci implique l'utilisation des molécules organiques dans la structure de cadre, elle-même pour augmenter la taille des pores et pour créer le canal original topologiques [11]. MOCs peut être considéré en tant que matériaux hybrides où des cations en métal ou les groupes oxymétaux sont reliés entre eux par l'intermédiaire des molécules de liaison organique. Former des réseaux réguliers, ayant pour résultat les cadres poreux qui ont dans certains cas des densités très faibles. Les cations en métal peuvent coordonner aux molécules organiques d'un certain nombre de différentes manières, menant à la formation d'un grand nombre de topologies et des structures originales qui peuvent être travaillées pour l'usage dans des applications possibles.

I.2. Les hybrides organiques- inorganiques

Les composés hybrides Organique-inorganiques ont beaucoup d'applications potentielles dans les domaines de l'adsorption et d'échange ionique, et en tant que les catalyseurs et les appuis acides de catalyseur. Certains des systèmes les plus étudiés sont des organophosphonates en métal, tels que le vinylphosphonate. Il y a un intérêt industriel considérable où on peut modifier les propriétés de ces matériaux [12].

I.3. Les cadres organiques en métal

Les métaux des cadres organiques (MOCs) sont une famille de matériel nanoporous popularisé par Yaghi et autres [13], et se composent d'un métal de transition coordonné et lié par les molécules organiques polyatomiques. Elles sont apparentées aux zéolithes du fait qu'elles sont poreuses, mais avec l'avantage supplémentaire de pouvoir augmenter leur taille de pore, en employant de plus grands éditeurs de liens organiques. MOCs ont le potentiel pour effectuer certaines des applications actuelles, comme les zéolithes mais elles sont plus variées et c'est à cause de la diversité des différentes tailles, en augmentant la taille de l'éditeur des liens dans les zones de surface [14] Contrairement à zéolithe, être expansion et de contraction dépend des groupes d'intercalation (l'invité) dans le cadre, MOCs ont la capacité de la stabilité sans nécessité pour les molécules intrusives, comme le cas du composé de

Rappels bibliographiques

l'enseignant, tandis que les composés de zéolites exigent une molécule de l'invité ou moins et un effondrement sur le déplacement de l'invité. A la différence des cadres thermiquement stables des zéolithes [15].

I.4. Métal des Phosphonates

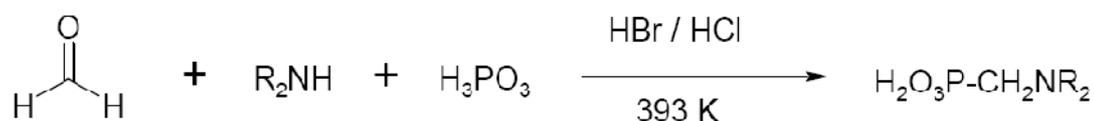
Les acides phosphoniques ont la formule générale $R-PO_3H_2$ où R peut être presque n'importe quelle moitié organique qui ont été connus depuis 1976 [16] et sont une grande addition à la chimie hybride. Ils sont plus complexes que les acides carboxyliques du fait qu'ils ont deux protons remplaçables et trois sites de coordination de l'oxygène.

I.5. Les cadres poreux de Phosphonate

Les phosphonates poreux en métal gagnent rapidement une place importante parmi les diverses familles des matériaux de MOC [17]. Il y a une large variété de ligands de phosphonate qui peuvent être employés, contenant la connectivité aliphatique ou aromatique et les groupes fonctionnels, tels que des amines, des alcools, des sulfonates et des carboxylates. Bien que relativement peu liens des acides phosphoniques soient disponibles dans le commerce, beaucoup plus, ils peuvent être synthétisés, en utilisant des réactions de type Mannich ou Arbuzov. Les acides phosphoniques ont plusieurs applications, incluant comme agents et adsorbant complexe en métal sur les surfaces en cristal [18].

I.5.1. Synthèse des ligands

Réaction de Mannich



Réaction d'Arbuzov

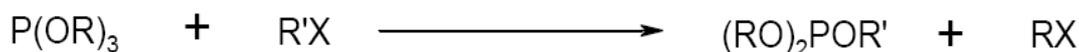
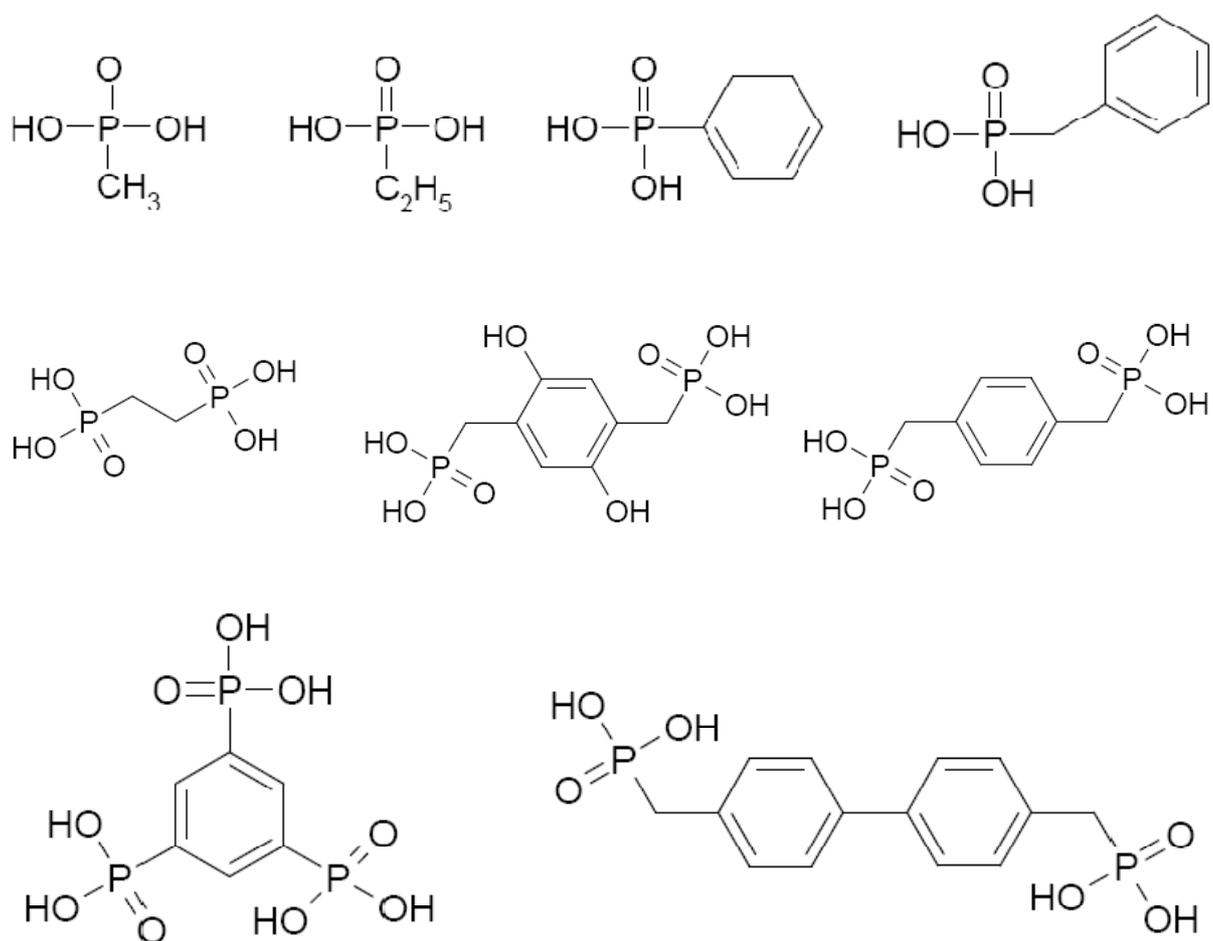


Figure1-1 : Exemples des réactions de base pour les synthèses des acides phosphoniques, utilisant le type de réactions de Mannich et d'Arbuzov

Rappels bibliographiques

Le bloc de construction de phosphonate, $R-PO_3$, est analogue au groupe de phosphite $H-PO_3$, utilisé précédemment dans la synthèse des matériaux microporeux [19-20]. L'unité de phosphonate peut être incorporé dans les cadres, en tant que complètement déprotoné ou à l'unité forme protonée, celle-ci peut fournir les emplacements additionnels de coordination en métal, ouvrant beaucoup de possibilités pour la synthèse des matériaux et des structures originales de cadre. Des exemples de certains des ligands de phosphonate utilisés sont montrés sur la Figure 1-2.



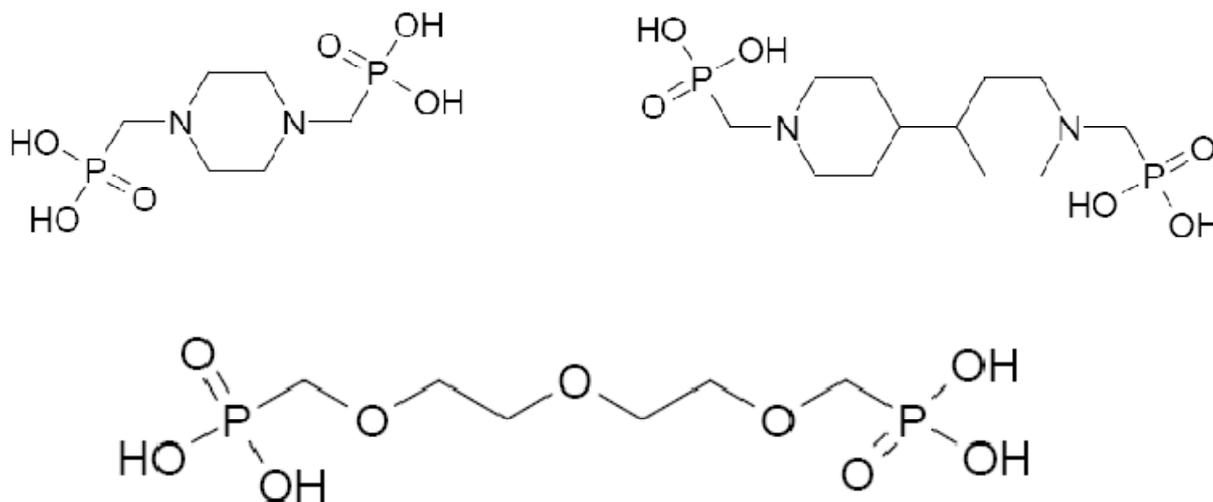


Figure 1-2 : Exemples des acides mono-, tri- et bis-phosphoniques utilisés comme éditeurs de liens en matériaux de cadre ouvert

I.6. Intercalation des cations organiques et inorganiques

La chimie de l'état solide, y comprise les composés inorganiques est presque exclusive. Les hôtes inorganiques de Nanoporous peuvent incorporer de simples ions cationiques, de grandes espèces ioniques comme ions de Keggin, ions organiques ou molécules, composés de coordination ou organométalliques [21]. L'intérêt dans le processus d'intercalation considérablement augmenté après 1960 et ils ont inclus d'autres classes de matériaux stratifiés, comme métal (IV) phosphates et phosphonates, vanadium en métal de transition, halogénures d'oxygène en métal de transition, oxydes métalliques d'alcali-transition [22].

Il y a deux phénomènes qui influent sur la formation de l'organophosphonates en métal (VOPRO) et la structure d'organophosphates (VOPO). Ils s'appellent la liaison hydrogène et la réaction de hydrophobes-hydrophiles. Ces deux facteurs sont la structure principale, dirigeant des influences naturellement dans la formation des organophosphonates de vanadium (VOPRO). Par exemple : la polarisation des cations ammoniums organiques, contenant des groupes N-H, les cations inorganiques qu'on trouve dans les poreux de (VOPO).

I.6.1. Interactions hydrophobes-hydrophiles

Les influences des interactions hydrophobes-hydrophiles sont importantes dans la structure de l'VOPRO, dont certaines sont présentées dans la figure 1-3. Deux caractéristiques chimiques influent fortement sur la structure, à savoir, l'association des groupes organiques des groupes de phosphonates voisins et l'intégration des cations ammoniums les plus hydrophobes, inférieurs à ceux trouvés dans les matières organiques VOPO. Ainsi, la situation énergétiquement favorable qui réduit l'interaction de la fraction organique polaire moins avec l'oxyde polaires [23], et aussi les cations organiques qui abaissent l'acidité de la solution environ 7 jusqu'à 9

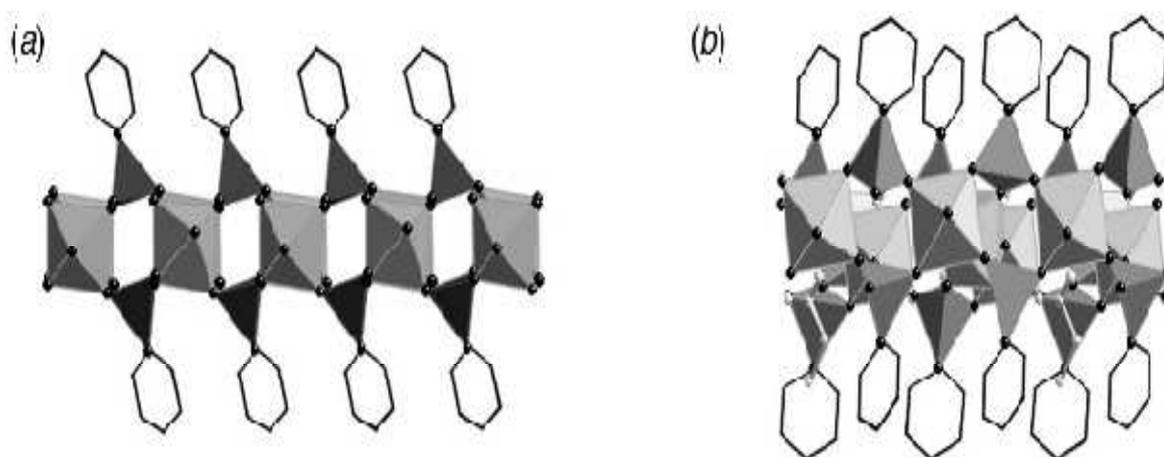


Figure 1-3 : Deux-dimensionnel (2D), les structures des Polyèdres des structures oxovanadium organophosphate : $[(VO)(O_3PPh)(H_2O)]$ (a); $(H_3NEt)[(VO)_3(H_2O)(O_3PPh)_4]$ (b);

II. Structures cristallines des phases de V-P-O et V-O

II.1. Le vanadium

Le vanadium [24] possède un isotope stable qui est l'isotope ^{50}V . Les degrés +III, +IV, +V sont connus pour être accessibles par voie hydrothermale. Le vanadium présente des environnements variés comme la pyramide à base carrée et l'octaèdre régulier ou déformé qui sont les plus couramment observés dans les polyoxovanadates [25].

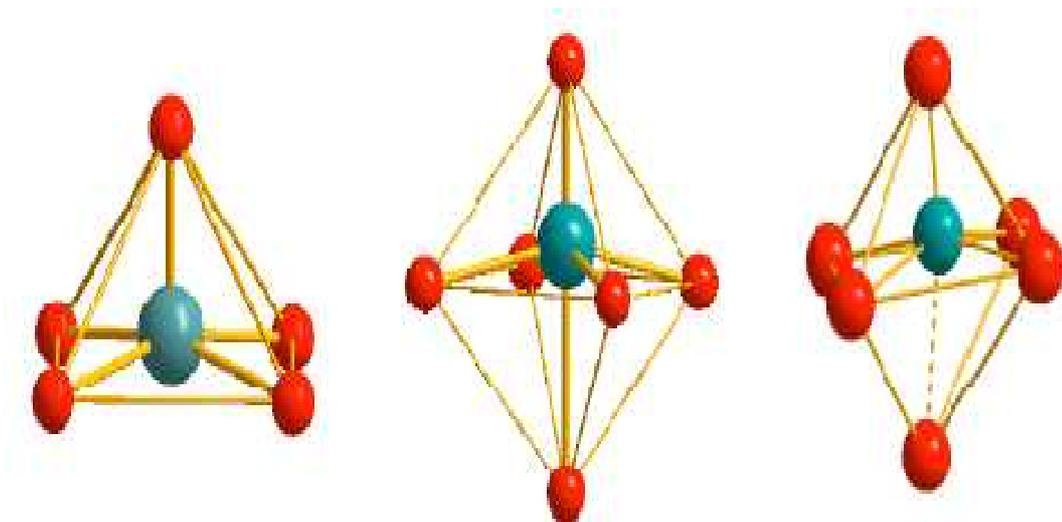


Figure 1-4 : Principaux polyèdres de coordination de l'ion vanadium, avec en (a) la pyramide à base carrée, en (b) l'octaèdre régulier et en (c) l'octaèdre déformé

II.2. Les phosphonates ou d'acides phosphoniques

Sont des composés organiques contenant du C-PO (OH)₂ ou C-PO (OR)₂ groupes (où R = alkyle, aryle). Disphosphonates ont d'abord été synthétisés en 1897 par Von Baeyer et Hofmann. Un exemple d'un disphosphonate est HEDP. Depuis les travaux de Schwarzenbach en 1949, des acides phosphoniques sont connus comme efficaces les agents chélateurs. La source de phosphore peut être anion de phosphate tétraédrique simple ou moitié des organiques dérivées du phosphate tétraédrique sous-unités, sous forme de phosphonates [26-31].

II.3. Les Polyanions

Les polyanions contiennent des différents types d'atomes de métal en fusion avec l'oxyde de ligand [32].

II.4. Les polyanions de vanadophosphate

Les Polyanions contiennent les différents types d'atomes de métal incorporés avec ligand de oxide Offert à configurer certains des ponts [32]. Un certain nombre de polyvanadates qu'ils possèdent 3 à 34 atomes de vanadium ont été synthétisés et caractérisés [33-35]. Généralement, le vanadium adopte l'unité structurale de base de

Rappels bibliographiques

$\{VO_6\}$, $\{V_2O_{11}\}$, $\{V_2O_{10}\}$, $\{V_2O_9\}$, $\{V_4O_{20}\}$, $\{V_5O_{17}\}$ dans clusters finis et $\{VO_5\}^\infty$, $\{V_4O_{18}\}^\infty$, $\{VO_4\}^\infty$, $\{V_3O_{13}\}^\infty$, $\{V_2O_9\}^\infty$, liant des modes dans les chaînes infinies, et des atomes de phosphore sont habituellement exposés $\{PO_4\}$, mode tétraédrique de coordination, par exemple $\{P_3O_{10}\}$, $\{P_4O_{13}\}$, $\{P_5O_{16}\}$, $\{P_8O_{24}\}$, $\{P_8O_{23}\}$, $\{P_{12}O_{36}\}$ [36].

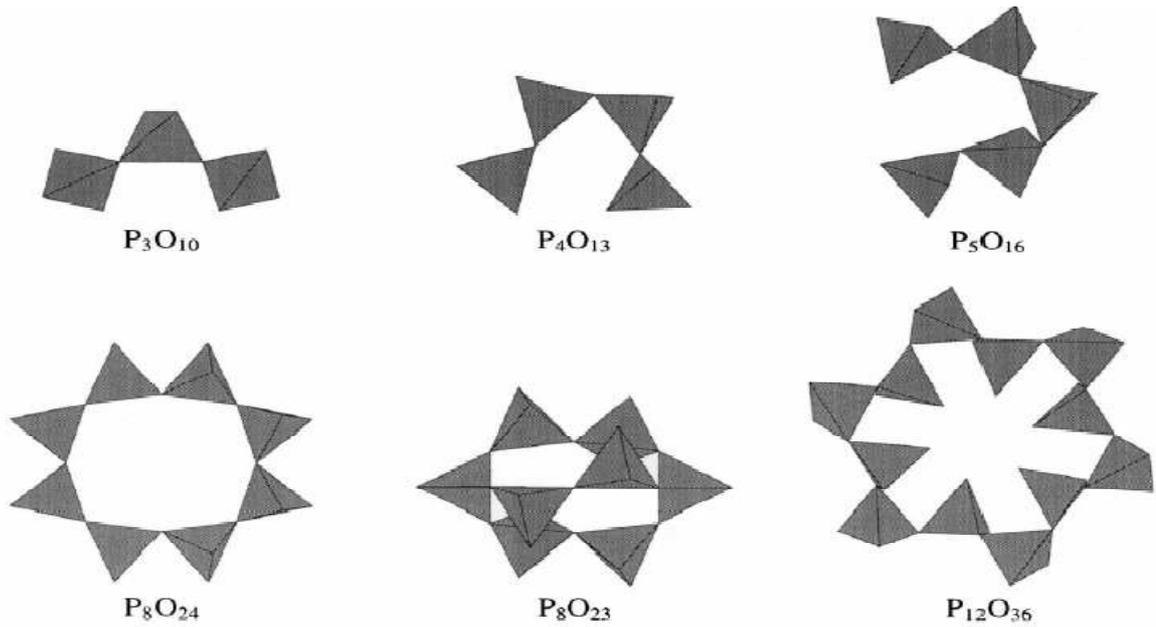


Fig.1-5 : Différentes structures des tétraèdres P-O dans le vanadium phosphates

Bibliographie du chapitre 1

- [1] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, and C. J. O'Connor, *Science*, 259, 1596 (1993).
- [2] J. V. Smith, *Chem. Rev.* 88, 149 (1988); M. L. Occelli and H. C. Robson, *Zeolite Synthesis*, American Chemical Society, Washington, DC, (1989).
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature (London)*, 359, 710 (1992).
- [4] (a) S. Mann, *Nature (London)*, 365, 499 (1993). (b) S. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 21, 3953 (1997). (c) S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, and N. T. Whilton, *Chem. Mater.*, 9, 2300 (1997). (d) M. Li, K.W.Wong, and S. Mann, *Chem. Mater.*, 11, 23 (1999).
- [5] L. L. Hench, *Inorganic Biomaterials*, in *Materials Chemistry, An Emerging Discipline*, L. V. Interanante, L. A. Casper, and A. B. Ellis, Eds., ACS Series 245, Washington, DC, 1995, Chapter 21, pp. 523–547.
- [6] S. Kaskel, *Handbook of Porous Solids*, Wiley, New York, 2002, Vol. 2
- [7] A. K. Cheetham, G. Férey and T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38,3268
- [8] M. E. Davis, *Nature*, (2002), 417, 813
- [9] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), 104, 1146
- [10] www.iza-online.org
- [11] M. J. Rosseinsky, *Micropor. Mesopor. Mater.*, (2004), 73, 15
- [12] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, (1999), 402, 276-279.
- [13] O.M. Yaghi, G. Li, and H. Li, *Nature*, (1995), 378, 703-706
- [14] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk and G. Férey, *Science*, (2007), 315, 18281-1831
- [15] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, (2004), 10, 1373-1382

Rappels bibliographiques

- [16] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli and N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, 40, 1113.
- [17] S. R. Miller and P. A. Wright, eds. C. M. Lukehart and R. A. Scott, *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley, UK, (2008)
- [18] D. Bosbach, P. V. Coveney, J. L. W. Griffin, A. Putnis, P. Risthaus, S. Stackhouse and A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (2002), 1238
- [19] Y. Yang, Y. Zhao, J. Yu, Y. Zhou, N. Pang, H. Su and S. Pang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2008), 634, 1780
- [20] S. Mandal and S. Natarajan, *Inorg. Chem.*, (2008), 47, 5305
- [21] G. Lagaly. & K. Beneke 1991. Intercalation and Exchange Reactions of Clay Minerals and non-clay Layer Compounds. *Colloid Polym Sci* 269: 1198-1211.
- [22] G. Alberti. & U. Costantino 1996. Layered Solids and Their Intercalation Chemistry. In: ALBERTI G & BEIN T. eds. *Solid State Supramolecular Chemistry: Two and Three-Dimensional Inorganic Networks*. New York, Pergamon, Vol. 7, Ch. 1, p.1-23.
- [23] M. E. Davis, A. Katz, and W. R. Ahmad, *Chem. Mater.*, 8, 1820 (1996) and references cited therein.
- [24] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, 1990, Chap. 22, 1139.
- [25] M. Schindler, F. C. Hawthorne, W. H. Baur, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1248.
- [26] R.C. Finn, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 1821.
- [27] R.C. Finn, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 332 (2002) 191.
- [28] R.C. Finn, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 335 (2002) 131.
- [29] G. Yucesan, V. Golub, Ch.J. O'Connor, J. Zubieta, *Solid State Sci.* 7 (2005) 133.
- [30] R.C. Finn, R. Lam, J.E. Greedan, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3745.
- [31] R.B. Fu, X.T. Wu, S.M. Hu, W.X. Du, J.J. Zhang, Z.Y. Fu, *Inorg. Chem. Com.* 6 (2003) 694
- [32] Khan, M.I 2000. "Novel Extended Solids Composed of Transition Metal Oxide Clusters", *J. Solid State Chem.* Vol 152, pp. 105-112.

Rappels bibliographiques

- [33] M.T ,Pope . and A ,Müller . 1991. “Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines”; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol.30, p.34
- [34] Klemperer, W.G.; Marquart, T.A.; Yaghi, O.M. 1992. “New Directions in Polyvanadate Chemistry: From Cages and Clusters to Baskets, Belts, Bowls, and Barrels”; *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.* Vol 31, pp.49-51.
- [35] Müller, A.; Peters, F.; Pope, M.T.; Gatteschi, D. 1998. “Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets”, *Chem. Rev.* Vol.98, p. 239
- [36] Duan, L.; Yuan, M.; Wang, E.; Li, Y.; Lu, Y.; Hu, C. 2003. “Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new open-framework 3-D vanadium phosphate: $[C_2N_2H_{10}]\{(VO)(VO_2)[V(OH_2)](PO_{3.5})_4\} \cdot H_2O$ ”, *Journal of Molecular Structure* Vol.654, pp 95-101.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Sommaire du Chapitre 2

I. Historique, synthèse et cristallogenèse	21
I.1. Historique de la synthèse hydrothermale	21
I.2. Les Réactifs et les solvants	23
I.3. Matériels et conditions opératoires	23
II. Analyses physico-chimiques	26
II.1. Diffraction des rayons X	26
II.2. Les rayons X	26
II.1. Analyse radiocristallographique sur poudre	28
II.2. Analyse radiocristallographique sur monocristal	29
II.2.a. Enregistrement des données	30
II.2.b. Appareillage, principe et mesures	30
II.2.c. Résolution structurale	32
II.3. Type macroscopique	33
II.3.a. Analyses par microscopie électronique à balayage-microanalyse EDS	33
II.4. Analyse thermique	34
II.4.a. Thermogravimétrie	34
II.5. Spectrométrie infrarouge	35
III. Etudes des propriétés magnétiques	35
III.1. Analyse magnétiques	35
III.2. Appareillage, principe et mesures	35
III.3. Traitement des données et proposition de modèles	37
Bibliographie du chapitre 2	38

I. Historique, synthèse et cristallogénèse

I.1. Historique de la synthèse hydrothermale

Le qualificatif « hydrothermal » fut utilisé pour la première fois par Sir Roderick Murchison (géologue anglais, 1792-1871) au milieu du 19^{ème} siècle et le terme de « bombe hydrothermale » serait apparu en 1881 lorsque MM. Friedel et Sarasin ont utilisé les hautes pressions pour leurs expérimentations. A la suite de ces premières études, les premiers autoclaves en métal apparurent en 1882.

La première publication sur la recherche hydrothermale fut quant à elle rédigée en 1845 par K.F.E. Schafthaul [1], et qui traitait des premiers cristaux de quartz synthétiques obtenus par transformation de l'acide silicique (H_4SiO_4). A la suite de ces travaux, la recherche sur la synthèse hydrothermale est devenue très vite populaire pour simuler les conditions naturelles existantes dans la croûte terrestre, et pour préparer des minerais existant à l'état naturel, ou des composés totalement nouveaux. Grâce à cette technique, de nouvelles thématiques de la géologie se sont développées, telles que la minéralogie ou la pétrologie qui s'intéresse aux mécanismes à l'origine de la formation et de la transformation des roches.

Au XIX^e siècle, la majorité des travaux effectués sur la recherche hydrothermale s'est effectuée en Europe (France, Allemagne, Italie et Suisse), puis progressivement en relation avec les énormes succès commerciaux. Les rapides avancées technologiques dans la fabrication de nouveaux autoclaves et les physico-chimistes qui permirent de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu lors des conditions hydrothermales. Cette voie de recherche s'est développée dans le reste du monde. A la fin des années 1990, les USA et le Japon se sont placés respectivement au premier et second rang mondial des pays les plus actifs sur la recherche hydrothermale.

A la fin du XIX^e siècle, le premier succès commercial associé à la synthèse hydrothermale est le traitement de la bauxite par l'hydroxyde de sodium, qui permet d'obtenir de l'hydroxyde d'aluminium pur. Celui-ci est ensuite converti en alumine Al_2O_3 , pour l'obtention d'aluminium métal. Le procédé fut inventé en 1892 par Karl Josef Bayer. Au cours du XX^e siècle, d'autres succès scientifiques et commerciaux

Rappels bibliographiques

s'en suivront comme la synthèse de cristaux de quartz de grande taille, puis la synthèse de zéolithes par M. Barrer en 1948.

Malgré les progrès considérables effectués d'un point de vue technologique et les avancées sur la compréhension de cette voie expérimentale, demeure le problème de la définition de la synthèse hydrothermale. Depuis sa première utilisation vers 1840, jusqu'à nos jours, la communauté scientifique reste divisée quant à une définition unique. Au cours de ces différents siècles, plusieurs définitions ont été proposées, telles que celles de messieurs Murchison, Morey et Niggli et Rabenau :

Murchison ~1840 [2]

(“Action de l'eau à haute température et haute pression, provoquant des changements dans la croûte terrestre et menant à la formation d'une grande variété de minerais et de roches ”)

Morey and Niggli 1913 [3]

(“ En synthèse hydrothermale, les réactifs sont soumis à l'action de l'eau à des températures généralement proche mais souvent considérablement au-dessus de la température critique de l'eau dans une enceinte fermée ”).

Rabenau 1985 [4]

(“A défini la synthèse hydrothermale comme les réactions hétérogènes ayant lieu en milieu aqueux et se déroulant au-dessus de 100°C et 1 bar ”).

Compte tenu du nombre considérable de publications faisant état de synthèses réalisées dans des conditions hydrothermales dites moyennes, MM. Byrappa et Yoshimura [2] ont proposé en 2001, que la synthèse hydrothermale soit définie comme

(“toutes réactions chimiques hétérogènes ayant lieu en présence d'un solvant (aqueux ou non-aqueux), au dessus de la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm, dans une enceinte fermée ”).

Rappels bibliographiques

Cette définition n'ayant toujours pas fait l'unanimité dans la communauté scientifique, de nouveaux mots sont apparus, tels que « solvothermale » qui regroupe les synthèses réalisées avec des solvants, autres que l'eau dans des conditions supercritiques ou proche de celles supercritiques ou encore des mots, tels que « glycothermale », « alcothermale » ou encore « ammonothermale » en fonction du solvant utilisé lors des synthèses.

Malgré toutes ces divergences liées à la meilleure façon de définir la synthèse hydrothermale, celle-ci est devenue une voie de synthèse plus proche des enjeux environnementaux que sont la réduction des coûts énergétiques, associés à l'élaboration des matériaux et la réduction des solvants polluants et toxiques. Les considérations environnementales sont devenues des enjeux majeurs des années à venir et la synthèse par voie hydrothermale semble être un choix, permettant d'y répondre dans la production de matériaux. En effet, dans les laboratoires, la synthèse hydrothermale ou solvothermale ne nécessite pas des conditions de chauffage élevées si on les compare à celles employées en chimie du solide pour la fabrication d'oxydes ou de céramiques.

I.2. Les Réactifs et les solvants

D'une manière systématique, les synthèses ont été effectuées en présence d'une source de vanadium (V_2O_5), les différentes sources de phosphate utilisées sont le méthyle d'acide phosphonique ($CH_3PO(OH)_2$) ou un phényle acide phosphonique ($C_6H_5PO(OH)_2$) ou etidronique ($C_2H_8O_7P_2$) le cation compensateur M^{x+} est introduit dans le milieu réactionnel sous forme de oxalate MC_2O_4 (avec $M = NH_4^+, K^+$). L'eau distillée utilisée comme solvant et pour laver les produits.

I.3. Matériels et conditions opératoires

Dans le cadre de ma thèse, les synthèses sont effectuées dans des autoclaves encore appelés « bombe de minéralisation » (figures 2-1), distribuées par le fabricant PARR[®]. Ceux-ci sont constitués d'une enceinte métallique dans laquelle est logée une cuve amovible en PTFE (polytétrafluoroéthylène) de 23ml dont la température limitée d'utilisation est de 523K. Les températures de chauffage sont comprises entre 403K et 473K. La pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la

Rappels bibliographiques

cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés. Les autoclaves sont chauffés dans un four à chambre de la marque carbolite[®] ou dans une étuve à régulation électronique de la marque Memmert[®]. La montée en température n'est pas contrôlée. En revanche, le refroidissement de la température de travail, à la température ambiante est contrôlée à 0.1 /min. La conception de fermeture se compose d'une fermeture à flasque à ressort et large qui est scellée, en serrant le chapeau de la bombe avec une clé à fourche de crochet. Le téflon augmentera selon le chauffage et les cycles de refroidissement.



Figure2-1: autoclave et ces principaux composants

Rappels bibliographiques

L'intérêt de la synthèse hydrothermale réside dans l'obtention de solides souvent inaccessibles par des voies conventionnelles, en particulier les solides à charpente ouverte et les composés hydratés. L'autre intérêt est la température assez basse de la réaction qui permet d'utiliser des réactifs instables à haute température comme, par exemple, des structurants organiques.

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu, ... du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques [5]. Un travail important doit être alors mené pour obtenir des produits purs avec des rendements aussi élevés que possible.

Un autre problème qui est en général seul l'état final est connu tandis que ce qui se passe entre ces deux stades reste inconnu, c'est la fameuse « boîte noire ». cependant, des moyens d'études ont été récemment développés pour observer l'évolution du système pendant la réaction [6-9].

Les paramètres les plus évidents à moduler sont le temps, la température, le pH initial et la nature des réactifs. Pour le système V-P-O dans des conditions hydrothermales, aucune étude sur l'influence du pH n'a été réalisée de façon systématique, ce qui ne permet pas d'affirmer que les produits de réaction différents suivent le pH initial du mélange. Cependant, une condition importante pour la formation de polyvanadophosphonate doit être conservée à l'esprit, le milieu réactionnel doit nécessairement être basique, afin de permettre la condensation des polyèdres du vanadium qui existent souvent à l'état isolé. Il en va de même lorsque le milieu est trop basique, les polyèdres du vanadium se trouvent à l'état isolé. Il est donc nécessaire d'avoir un milieu réactionnel légèrement basique pour permettre la condensation des polyèdres du vanadium.

Par rapport aux conditions dites « normales », la force des acides et des bases est sensiblement modifiée à cause de la dissociation de l'eau qui est favorisée par

l'élévation de la température (réduction de son échelle d'acidité). Toutes les synthèses réalisées ont lieu en dessous du point critique de l'eau.

II. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

II.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique puissante dans l'analyse des structures cristallines, car elle peut être employée pour l'identification courante des phases et l'analyse et la solution de la structure en profondeur. La diffraction a lieu si la longueur d'onde de rayonnement est de la même grandeur que la séparation d'objet, et le rayonnement de rayon X est bien adapté pour étudier les arrangements des atomes en matériaux comme la longueur d'onde ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) et les distances interatomiques sont sur une échelle semblable.

II.2. Les rayons X

Des rayons X sont produits dans un arrangement du laboratoire en accélérant des électrons, émis d'une cathode électrique du chauffage de tungstène, par 10 à 30 kV, vers une cible en métal (telle que le Fe, MO, Co, Cr et Cu). L'impact produit deux types de rayons X :

1) Pendant que les électrons frappent la cible en métal, ils ralentissent ou s'arrêtent. Lorsqu'ils arrivent qu'ils perdent de l'énergie. La plupart de l'énergie est convertie en chaleur, mais une partie est émise comme un large éventail des longueurs d'onde (rayonnement blanc), y compris des rayons X.

2) Les électrons de la source ont assez d'énergie pour ioniser des électrons dans la cible en métal, en créant des postes vacants dans le Bas-orbitale. Les postes vacants sont remplis par des électrons à partir des coquilles externes, chutant vers le bas, en respectant le principe d'Aufbau. L'énergie est libérée sous forme de rayons X, et pendant que les transitions sont quantifiées des valeurs spécifiques d'énergie, elles sont associées à chaque transition. Elles sont sujettes également à la condition $\Delta l = \pm 1$, par exemple, $p \rightarrow s$ ou d .

Dans le cas du deuxième type du rayon X mentionné ci-dessus, la longueur d'onde dépend sur l'écart d'énergie entre les couches électroniques et de l'identité de l'élément métallique. Les rayons X ont produit de cette manière, ils ont des longueurs

Rappels bibliographiques

d'onde caractéristiques de la cible en métal. Par exemple, dans le cas du Cu, un orbital vacant de 1s peut être rempli par des électrons à partir du 2p (L) ou des orbitales de 3p (M) (figure 2-2) :

$2p \rightarrow 1s$ transition de $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (L – transition de K)

$3p \rightarrow 1s$ transition de $K\beta$, $\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$ (M – transition de K)

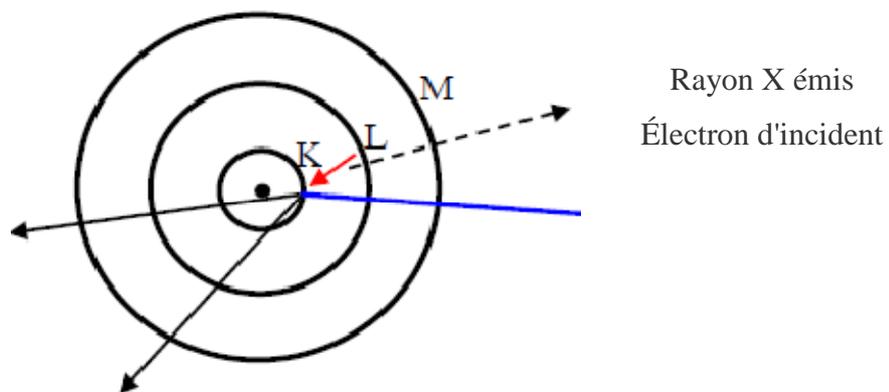


Figure 2-2 : Illustration schématique de la génération d'un rayon X de $K\alpha$. La flèche rouge indique le mouvement des électrons qui produit le rayon X émis

La longueur d'onde de $K\alpha$ est plus intense que la longueur d'onde de $K\beta$, comme $2p \rightarrow 1s$ la transition se produit plus fréquemment que la transition du $3p \rightarrow 1s$. La transition de $K\alpha$ se produit comme un doublet de $K\alpha_1$ et de $K\alpha_2$. Les transitions de $K\alpha$ sont suffisamment différentes pour permettre d'être choisis pour l'utilisation dans des expériences de diffraction et les rayons X produits par les transitions de $K\alpha$ et de $K\beta$, formant les crêtes pointues aux longueurs d'onde bien définies superposées au rayonnement de blanc de fond.

Il existe deux techniques de diffraction différentes pour caractériser les matériaux cristallins. Ce sont les rayons X sur poudre et la diffraction des rayons X sur mono cristal.

II.3. Analyse radiocristallographique sur poudre

En plus d'être une méthode d'analyse de choix pour l'obtention des données structurales, la diffraction des rayons X par un solide cristallisé sous forme de poudre, permet également de réaliser facilement le contrôle de la pureté des solides isolés.

La poudre est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques et en parallèles avec longueur d'onde connue, elle est produite grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg environ) sur une lame de verre qui tourne avec un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans, donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément de tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Il est également important de presser l'échantillon en poudre sur une telle glissière, parce que l'orientation aléatoire est nécessaire afin d'obtenir toute la diffraction de différent plan [10].

Les solides cristallins donnent les diagrammes de la diffraction qui ont un certain nombre de lignes de dièse. Les solides non cristallins donnent les diagrammes de diffraction qui ont un petit nombre de lignes très grandes avec l'intensité réduite (les figures 2-3) [11].

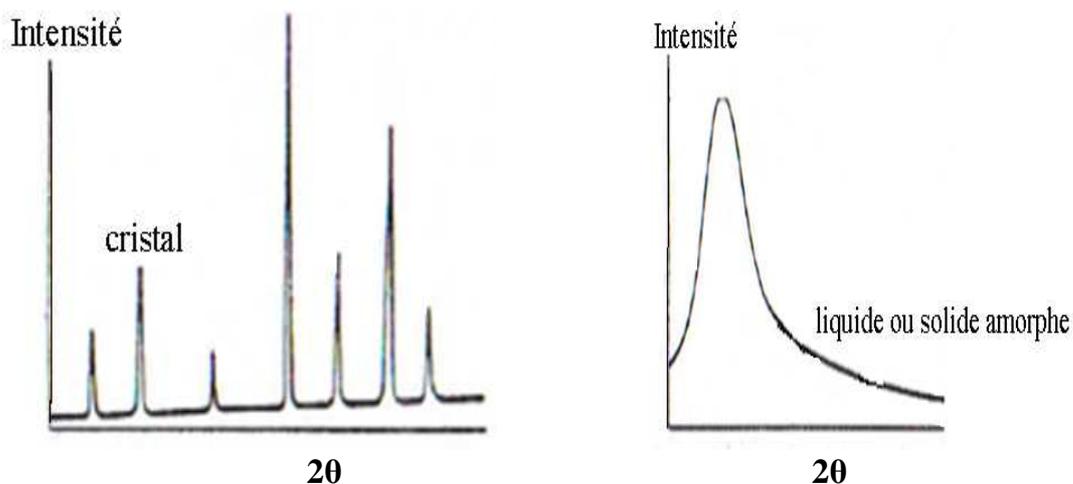


Figure 2-3 : Diffusion des rayons X comparative par les solides cristallins et le solide amorphe.

Rappels bibliographiques

Si la substance obtenue est un type commun, puis le diagramme de diffraction de rayons X expérimental peut être comparé aux modèles édités connus comme ceux qui sont trouvés dans les tables d'ASTM (société américaine pour Teston et Matériaux [10]). Des modèles standards des substances cristallines sont donnés dans le dossier de la diffraction de poudre, le dossier de JCPDS (Comité mixte sur des normes de diffraction de poudre) ou d'ASTM. La section inorganique de ce dossier maintenant contient plus de 35000 entrées et augmente à un taux d'environ de 2000 par an (ouest). Si un modèle de poudre n'a été jamais rassemblé avant que des types structuraux connus d'analogies peuvent être faits.

Dans ces modèles de diffraction des rayons X, une étude des composés qui ont été obtenus, en utilisant un diffractomètre équipé d'un détecteur à localisation spatiale INEL CPS 120.

Le système est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Une anticathode de cuivre alimentée par un générateur stabilisé INEL, le modèle XRG 3000 fonctionne sous 30 KV et 30mA, constitue la source de rayons X.
- un monochromateur en graphite (privilegié dans le cas de mesures, nécessitant du flux), permettant de filtrer la raie K_B , mais les raies $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ ne sont pas séparées.

Le détecteur INEL, divisé en 4096 canaux et d'ouverture angulaire de 120° (ce qui correspond à une valeur proche de 0.03° en 2θ pour chaque canal), coïncide avec le cercle goniométrique. L'acquisition des données se fait grâce à un analyseur multi canal connecté au détecteur INEL. Celles-ci sont exploitées avec le logiciel Match! [12] pour la comparaison de diagrammes à l'aide d'une base de données, et avec le logiciel WinPlotr pour la comparaison des diagrammes par rapport aux diagrammes des produits de départ.

II.4. Analyse radiocristallographique sur monocristal

La diffraction des rayons X par un solide cristallisé, sous forme de monocristal est une méthode d'analyse de choix qui permet d'accéder aux données structurales.

La qualité en cristal est le facteur le plus important en déterminant la précision finale pour une recherche structurale donnée. Les cristaux de haute qualité donnent des résultats structuraux haut-précis. Afin d'obtenir la haute précision, les cristaux

Rappels bibliographiques

devraient avoir quelques propriétés; comme ils doivent être célibataires qui n'ont aucun plus petit cristal ou poudre attachée à elle, ils doivent être de la taille appropriée qui est entre 0,1 à 0.6mm sur un bord et une forme avec les visages bien définis et brillants, ils sont de couleur uniforme et ne contiennent aucune fissure ou ligne de rupture. Egalement, ils doivent être commandés et se sont diffractés aux angles de la dispersion raisonnablement élevée [10]. Des monocristaux appropriés ont été montés et placés dans un capillaire suivant les indications de la figure 2-4.



Figure2-4 :Un monocristal monté à un capillaire

La structure cristalline présentée dans ce mémoire sont issues exclusivement d'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Les enregistrements ont été réalisés au CDFIX (centre de diffractométrie X de l'université de Rennes1)

II.4.1. Enregistrement des données

Les enregistrements des intensités diffractées par les monocristaux sont effectués à l'aide d'un diffractomètre NONIUS-Kappa CCD, équipé d'un détecteur spatiale de type CCD et d'un système basse température à jet d'azote OXFORD, instruments pour les enregistrement réalisés à 120 K.

II.4.2. Appareillage, principes et mesures

Cet appareillage est basé sur un goniomètre à géométrie Kappa schématisé sur la figure 2-5, et comprend quatre éléments principaux :

Rappels bibliographiques

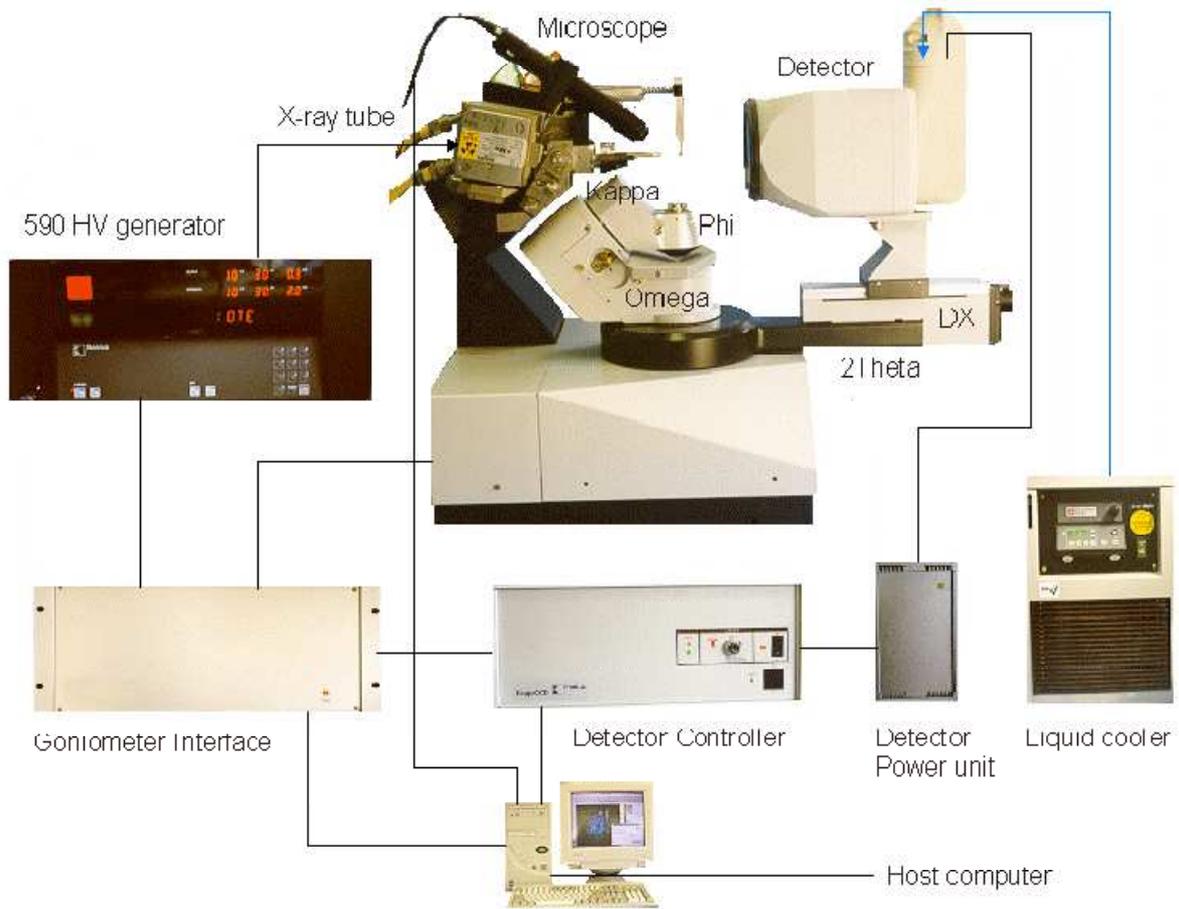


Figure 2-5 : Diffractomètre NONIUS à géométrie Kappa

Rappels bibliographiques

-Une source de rayons X dont l'anticathode est en molybdène et alimentée par un générateur stabilisé, fonctionnant généralement sous 50KV et 26-32 mA,

-un monochromateur à lame de graphite qui permet de sélectionner les raies K_{α} ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) du molybdène,

- Une tête goniométrique montée sur un bras mobile autour d'un axe, appelé l'axe Kappa (κ) qui fait un angle de 50° avec l'axe vertical $\omega-2\theta$. Il permet la rotation du cristal autour d'un point fixe suivant les trois axes ω , κ , φ sécants en ce point (appelé cercle de confusion et de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$). Il offre alors la possibilité d'amener la totalité des plans réticulaires du cristal en position de diffraction dans le plan horizontal. Ce qui ne se justifie pas pour les enregistrements standards, mais permet d'orienter le cristal suivant toutes les directions de l'espace et de pouvoir déterminer son faciès par exemple,

-Un détecteur plan à capteur CCD qui tourne autour de l'axe vertical 2 et dont la distance au centre du goniomètre est ajustable de 25 à 160 mm par un chariot motorisé mobile sur un rail.

Dans un premier temps, les programmes Denzo[13,14] et Dirax [15], permettent de déterminer les paramètres de maille et d'évaluer la qualité du cristal par l'acquisition d'image, soit au cours de rotations successives de 1° du cristal autour de l'axe φ , soit par une combinaison de rotations autour de φ et de rotations couplées autour de φ et χ (méthode phi-chi) [16].

II.4.3. Résolution structurale

Les résolutions structurales ont été réalisées en utilisant le programme Sir-97[17] pour les méthodes directes, et les affinements ont été menés en utilisant SHELXL-97 [18]. Ces deux programmes ont été utilisés sous l'interface WinGX [19]

Les représentations graphiques présentées dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide du logiciel Diamond [20] et Mercury [21].

II.5. Type macroscopique

Les microscopes peuvent être divisés en deux groupes, optique et électronique. Avec les microscopes optiques, les particules jusqu'à quelques micromètres de diamètre mais peuvent être vues au fort grossissement. La limite inférieure est atteinte lorsque la taille des particules approche la longueur d'onde de la lumière visible, de 0,4 à 0,7 μm . Pour submicrometer les particules de la taille, il est essentiel d'utiliser la microscopie électronique. De cette manière, on peut déterminer les diamètres de l'image dans un petit nombre Angströms. Différents types de microscopes sont disponibles.

II.5.1. Analyses par microscopie électronique à balayage - microanalyse EDS

La microscopie électronique est une technique très utile, permettant de fournir les structures d'informations sur un large éventail de modification. Le microscope électronique à balayage (MEB) est devenu l'un des instruments les plus largement utilisés pour le matériel de caractérisation. La préparation des échantillons est relativement facile, puisque la plupart des MEB seulement exige de l'échantillon à être conducteur. Le MEB donne des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surface de poudres ou de morceaux solides, en utilisant des électrons plutôt que la lumière pour former une image intègre jusqu'à des dizaines de micromètres de taille, pouvant être vue en raison de la profondeur du champ des instruments du MEB. Les images résultantes ont une certaine 3-D de la qualité. La résolution du MEB est d'environ entre 100Å et 10 μm [22].

La microanalyse nous permet de mettre en évidence, en particulier sur des monocristaux, la présence d'espèces chimiques dont le numéro atomique est supérieur à celui du béryllium ($Z=4$), sur une profondeur d'environ 3 μm .

En complément de l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristal, les cristaux obtenus au cours de ce travail ont été testés de façon systématique avant les études par diffraction des rayons X. La précision des mesures de l'ordre de 1%, s'est avérée déterminante pour étayer les résultats structuraux dans les cas de non stœchiométrie.

Rappels bibliographiques

Les microanalyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie OXFORD instruments, implanté sur un microscope à balayage JEOL JSM 6400.

Les photos des différents cristaux ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage à effet de champ, JEOL JSM 6301, avec une résolution de 15Å.

Ces travaux d'analyse ont été menés au centre de microscopie électronique à balayage de Rennes.

II.6. Analyse thermique

Les analyses thermiques permettent de mesurer différents paramètres (la masse, le flux, la différence de température) en fonction de la température sous atmosphère contrôlée (air, gaz inerte, hydrogène, vide).

II.6.1. Thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui repose sur l'association de la pesée en continu de la substance analysée avec une variation contrôlée de la température en fonction du temps. Dans le cadre de nos composés vanadophosphonates présentés dans ce mémoire, cette technique a permis d'étudier le départ des molécules d'eau et de mettre en évidence les phases thermiquement stables. Il existe deux types de molécules d'eau : les molécules d'eau dites d'hydratation qui correspondent à l'eau située à la surface des grains du composé et qui ne nécessitent pas beaucoup d'énergie pour être éliminées; et les molécules d'eau dites de cristallisation. Il est souvent nécessaire de fournir plus d'énergie au système, pour voir ces dernières éliminées. En effet, ces molécules d'eau créent des liaisons hydrogènes ou covalentes avec le reste de la structure, et sont donc souvent plus fortement retenues.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées jusqu'à une température maximale de 873K, sur un thermogravimétrie Shimadzu TGA-50, piloté par un microordinateur. Pour ces analyses, les creusets utilisés sont des creusets en aluminium. La sensibilité de l'appareil utilisé en masse est de 0,01 mg. Les analyses ont été réalisées sous flux d'azote U avec un débit de 50 mL/min.

II.7. Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin Elmer, Spectrum one) entre 400 et 4000 cm^{-1} .

III. ETUDES DES PROPRIETES MAGNETIQUES

III.1. Analyses magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique sont un complément important à l'analyse structurale. Elles permettent entre autres de confirmer les degrés d'oxydation des espèces magnétiques présentes dans l'échantillon et d'observer les interactions de ces espèces entre elles.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées à L'UMR CNRS 6226, de l'université de Rennes1. Les mesures ont été effectuées sous des champs magnétiques de 1 ou 5 KGauss.

III.2. Appareillage, principes et mesures

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interférence Device) de Quantum Design, modèle MPMS XL 5 (figure2-6)



Figure 2-6 : Magnétomètre à SQUID et ses données techniques

Données techniques :

- **2 têtes de mesures (DC et RSO : Reciprocating sample Measurement System)**
- **Température : 1.9K à 400K**
- **Champ max : 5.10^4 Gauss**
- **Précision du champ :**
 - ± 0.1 Gauss à 5.10^3 Gauss**
 - ± 1 Gauss à 5.10^4 Gauss**
- **Précision de la mesure (mode RSO) :**
 - $\leq 1.10^{-8}$ emu,**
 - $\leq 2.10^{-7}$ emu**

Le SQUID est un dispositif de mesures magnétiques, permettant de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur.

Ce dispositif est basé sur deux propriétés fondamentales de la supraconductivité : l'effet tunnel Josephson et la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice. Cette boucle fait partie du circuit de détection, et grâce à son état quantifié ainsi qu'au remarquable comportement des jonctions Josephson, le SQUID est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de 10^{-15} T, tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 7 T. Le SQUID est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec la plus grande sensibilité.

Le principe de fonctionnement général du magnétomètre à SQUIDE est de transformer en signal électrique la variation du flux induite par le déplacement de l'échantillon long de l'axe d'une bobine. Le moment magnétique de l'échantillon, directement proportionnel à l'amplitude crête à crête de la variation du flux et ensuite de la mesure.

III.3. Traitement des données et proposition de modèles

Les données magnétiques récoltées après mesures sont traitées afin de tracer les courbes expérimentales $\chi_p * T = f(T)$ et $1/\chi_p = f(T)$. Dans un premier temps, à partir des données enregistrées, il est nécessaire d'effectuer certains calculs, tels que la susceptibilité massique (χ_m) et molaire (χ_M), et celui de la contribution diamagnétique à l'aide de tables de valeurs. Le calcul de la susceptibilité paramagnétique (χ_p) résulte de la soustraction de la susceptibilité diamagnétique (χ_D) à la susceptibilité molaire (χ_M). La valeur de la constante de Curie globale C est extraite de la courbe expérimentale $1/\chi_p = f(T)$, et permet ensuite de déterminer la valeur du moment magnétique μ (en μ_B) par centre magnétique.

Une interprétation du comportement magnétique du composé est ensuite proposée. Celle-ci repose essentiellement sur des modèles structuraux auxquels on applique des modèles mathématiques, résultant de l'écriture d'un Hamiltonien. En fonction de l'arrangement des centres magnétiques entre eux, un modèle mathématique est utilisé afin de tracer une courbe modèle $1/\chi_p = f(T)$. Celle-ci est ajustée à la courbe expérimentale par variation des paramètres g (facteur g) et J (paramètres d'interaction entre centres magnétiques).

Bibliographie du chapitre 2

- [1] K. F. E. Schafthaul, *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.*, (1845), 557.
- [2] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, (2001).
- [3] G. W. Morey, P. Niggly, *J. Am. Chem. Soc.*, (1913), 35, 1086.
- [4] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1985), 24, 1026.
- [5] C. J. Warren, J. T. Rijissenbeek, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Polyhedron*,(1998), 17, 2599.
- [6] G. Ferey, *C. R. Acad. Sci. Paris – Series IIC*, (1998), t. 1, 1.
- [7] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G.Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), 121, 1002.
- [8] R. I. Walton, A. Norquist, D. O'Hare, *Faraday Discussions*, (2003), 122, 331.
- [9] G. R. Williams, A. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, (2004), 16, 975.
- [10] Suib, __HS.L. (1996). "A Review of Open Framework Structures", *Annual Review of Material Science*. Vol.26, pp.135-151.
- [11] Cullity, B. D. '(1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Co.,U.S.)
- [12] Version 1.8a, *Crystal Impact*, (2008).
- [13] COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV, K. C. P. Package, N. BV, Delft, Netherlands, (1998).
- [14] Z. Otwinowski, W. Minor, *Academic Press*, '(1997), 276, 307.
- [15] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.*, (1992), 25, 92.
- [16] A. J. M. Duisenberg, R. W. W. Hooft, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, *J. Appl. Cryst.*, (2000), 33, 893.
- [17] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Molteni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, (1999), 32, 115.
- [18] G. M. Sheldrick, (1997).
- [19] L. J. Farrugia, *WinGX*, (2005).
- [20] K. Brandenburg, *Diamond 3*, (1998).

Rappels bibliographiques

[21] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. V. D. Streek, *J. Appl. Cryst.*, (2006), 39, 453.

[22] West, A. R.(1996). *Solid State Chemistry and Its Applications*, (John Wiley and Sons, New Yor

Chapitre 3

Etude des composés K-VPO et NH₄-VPO

Sommaire du Chapitre 3

I.Introduction. Rappels bibliographiques	42
II. synthèse	43
II.1. Synthèse du composé (H ₃ O)[(V ₃ O ₄)(H ₂ O)(PhPO ₃) ₃].2.5H ₂ O	43
III. Étude structurale sur monocristal du composé de oxovanadium organophosphonate, (H ₃ O)[(V ₃ O ₄)(H ₂ O)(PhPO ₃) ₃].2.5H ₂ O	44
III.1. Résultats et discussion	47
III.1.1.Synthèses	47
III.1.2. Description des structures cristallines	49
III.3. Analyse thermique	52
III.3.1. Analyse thermogravimétrique du composé (H ₃ O)[(V ₃ O ₄)(H ₂ O)(PhPO ₃) ₃].2.5H ₂ O	52
III.4. Spectrométrie infrarouge	53
III.5. Etudes magnétiques	55
IV. Introduction	57
IV.1. Synthèse	57
V. Etudes sur poudre	59
V.1. Les diagrammes des diffractions	59
V.1.2. Les composées de départ	60
V.1.3. Le temps	60
VI. Analyse thermique	60
VI.1. Analyses Thermogravimétriques	60
VI.2. Comparaisons entre les diagrammes	63
Bibliographie du chapitre 3	66

I. Introduction et rappels bibliographiques

Le système d'organophosphonate de vanadyl à devenir fructueux et est représenté par les cations inorganiques en commun avec des organophosphonates en métal. Généralement, les structures lamellaires prédominent sur les organophosphonates de vanadyl. Les lamellaires des organophosphonates de vanadyl possèdent structurellement des espaces et des emplacements vides internes bien définis de coordination, permettant l'intercalation des molécules de substrat et les modifications des substituants organiques. Ces composés tubulaires de $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, systématiquement de couleur bleu, sont constitués exclusivement de V^{4+} . Le vanadium au degré d'oxydation +4 est un ion d^1 (un électron célibataire, spin $S=1/2$), et est donc un bon candidat à l'obtention des phases, présentant des comportements magnétiques intéressants.

Le composé décrit dans ce chapitre qui fut mis en évidence pour la première fois par l'équipe du professeur Jon Zubieta en 1998 [1]. Les études préliminaires ont montré la présence de vanadium au degré 4^+ exclusivement, ce qui nous a conforté dans notre choix d'étudier et de décrire le comportement magnétique du composé synthétisé.

Dans cette étude, le composé nouveau de vanadium de phosphonate, sous forme de cristaux a été synthétisé dans le laboratoire du MICDR (matériaux inorganique : chimie douce et réactivité) de l'école de chimie de Rennes 1 par réaction hydrothermale de PhPO_3H_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, V_2O_5 et H_2O à $80\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 72 h après les analyses de diffractomètre de rayon X. on trouve le même composé a été obtenu dans des conditions différentes.

II. Synthèse

II.1 Synthèse du composé $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Le composé, de formule $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, présenté dans ce chapitre a été obtenu par voie hydrothermale. Les ions vanadium ont été introduits sous forme d'oxyde de Vanadium (V_2O_5). La source de phosphate est l'acide phosphonate $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$. Le cation compensateur M^{x+} est introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'oxalate (mono hydrate) $\text{MC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ($\text{M} = \text{k}^+$). Dans le rapport molaire 1: 2: 1, les mélanges ont été introduits dans des autoclaves (23ml). La durée de réaction était de 72h. La température de réaction est de 80°C . Puis, refroidi jusqu'à une température ambiante. Le produit récupéré est filtré, lavé à l'eau distillée et séché dans le dessiccateur pendant 3 jours. Ces conditions opératoires ont permis d'isoler des monocristaux de qualité suffisante pour permettre des études structurales sur monocristal. Pour effectuer les différentes analyses physicochimiques, les conditions de synthèse sont résumées dans le tableau I-1 ci-dessous.

Produits de départ et quantités de matières

Composé	M^{x+}	Q (mg)	V_2O_5 (mg)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ (mg)	H_2O (ml)	T($^\circ\text{C}$)	t(h)	Solide (couleur)	Poids (mg)
K-VPO	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	184	182	192	5	80	72	bleu	226.31

Tableau 1-1 : Conditions de synthèse pour le vanadobosphonate obtenu. Les quantités de matière Introduites dans le milieu réactionnel sont exprimées en moles.

III. Étude structurale sur monocristal du composé d'oxovanadium organophosphonate, $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Des cristaux de $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ont été testés et enregistrés sur un diffractomètre NONIUS-Kappa, équipé d'un détecteur spatial de type CCD. Les conditions d'enregistrement et de résolution pour le composé obtenu ont été consignées dans le tableau I-2 ci-dessous.

Les degrés d'oxydation formels et les principales distances interatomiques, et les coordonnées atomiques pour les ions de composé $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, ayant servi aux différentes analyses physico-chimiques sont présentées respectivement dans le tableau I-3 et le tableau I-4.

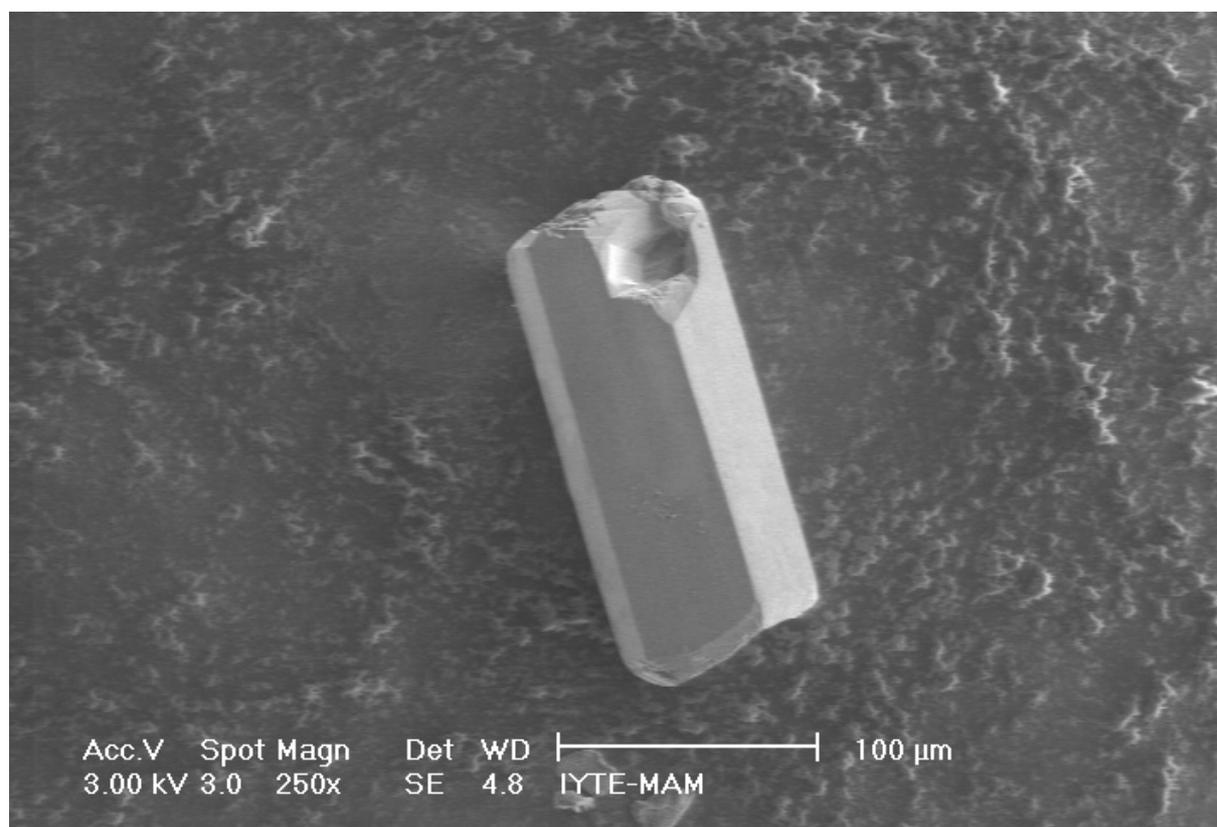


Figure 3-1 : Micrographie d'un cristal réalisée par microscopie électronique à balayage [2]

Etude des composés K-VPO et NH4-VPO

Formule chimique	(H₃O)[(V₃O₄)(H₂O)(PhPO₃)₃]·2.5H₂O
Couleur, forme	bleu, bâtonnet
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	$P\bar{3}$
Paramètres de maille	a = 18.6845(4) Å c = 13.8330(4) Å
Volume	4182.25(18) Å ³
Z	6
Masse molaire	806 g.mol ⁻¹
Masse volumique (calc.)	2,88 g.cm ⁻³
Diffractomètre	KCCD
Longueur d'onde	Mo Kα λ = 0,71073 Å
Limites d'enregistrement	
2θ	2θ ≤ 50°
h, k, l	-15, +15 ; -11, +11 ; -14, +13
Nombre de réflexions enregistrées	4470
Nombre de réflexions indépendantes	4253
Nombre de réflexions observées	3947 (F ² > 2,0 δ (F ₂))
Nombre de paramètres affinés	380
R _{int.}	0,0116
R ₁	0,0608
wR ₂ ^a	0,1338
GooF	1,151
Pics résiduels (e ⁻ /Å ³)	-1,20 ; +0,95
(Δ/δ)max	< 0,01
^a w =	1/[σ ₂ (Fo ₂) + (0,0505xP) ² + 0,13xP]

Tableau I-2 : Données cristallines, conditions d'enregistrement et d'affinement pour le composé



Atome	Position	x	Y	Z	Ueq
V1	6g	-0.1981(1)	0.0733(1)	-0.2064(1)	0.01056(2)
V2	6g	-0.3285(1)	-0.2019(1)	-0.0439(1)	0.01126(2)
V3	6g	-0.2921(1)	-0.0912(1)	-0.4696(1)	0.01345(2)
P1	6g	-0.3509(1)	-0.1115(1)	-0.2400(1)	0.02141(3)
P2	6g	-0.2673(1)	0.0924(1)	-0.4201(1)	0.02134(3)
P3	6g	-0.3256(1)	-0.0720(1)	0.1064(1)	0.02456(3)
O1	6g	-0.3328(2)	-0.1315(2)	-0.3382(3)	0.02334(8)
O2	6g	-0.3295(2)	-0.1616(2)	-0.1719(2)	0.02674(8)

Etude des composés K-VPO et NH4-VPO

O3	6g	-0.3094(2)	-0.0212(2)	-0.2164(2)	0.02223(8)
O4	6g	-0.2204(2)	0.1170(2)	-0.3257(2)	0.02189(8)
O5	6g	-0.3079(2)	0.0002(2)	-0.4449(2)	0.02319(8)
O6	6g	-0.2090(2)	0.1466(2)	-0.4992(2)	0.02461(8)
O7	6g	-0.3157(2)	-0.1008(2)	0.0051(2)	0.02358(8)
O8	6g	-0.2704(2)	0.0220(2)	0.1157(2)	0.02123(8)
O9	6g	-0.3082(2)	-0.1166(2)	0.1898(2)	0.02489(8)
O10	6g	-0.1389(2)	0.0392(2)	-0.2318(3)	0.02122(8)
O11	6g	-0.2188(2)	0.0646(2)	-0.0694(2)	0.02068(8)
O12	6g	-0.4250(3)	-0.2690(2)	-0.0253(3)	0.02590(8)
O13	6g	-0.1958(2)	-0.0617(2)	-0.4666(3)	0.02368(8)
O14	6g	-0.3140(2)	-0.0754(2)	-0.6075(3)	0.02112(8)
O15	6g	0.00000	0.00000	-0.1525(8)	0.02461(8)
O16	6g	0.0320(3)	0.1579(3)	-0.2733(4)	0.02789(8)
O17	6g	-0.2948(2)	0.0609(2)	-0.6806(2)	0.02234(8)
O18	6g	0.0682(2)	0.1688(2)	-0.0679(3)	0.02451(8)
C1	6g	-0.4581(4)	-0.1478(4)	-0.2333(6)	0.0457(1)
C2	6g	-0.4889(3)	-0.1588(3)	-0.1405(4)	0.0413(1)
C3	6g	-0.5704(3)	-0.1819(3)	-0.1232(4)	0.0444(1)
C4	6g	-0.6225(5)	-0.1937(5)	-0.2029(6)	0.0458(1)
C5	6g	-0.5923(5)	-0.1821(6)	-0.2914(7)	0.0493(1)
C6	6g	-0.5088(7)	-0.1588(6)	-0.3094(7)	0.0458(1)
C7	6g	-0.3488(3)	0.1143(3)	-0.4090(4)	0.0428(1)
C8	6g	-0.4306(4)	0.0518(4)	-0.3952(4)	0.0416(1)
C9	6g	-0.4921(4)	0.0719(4)	-0.3886(4)	0.0494(1)
C10	6g	-0.4721(4)	0.1532(4)	-0.3973(5)	0.0412(1)
C11	6g	-0.3934(4)	0.2133(4)	-0.4091(5)	0.0415(1)
C12	6g	-0.3317(4)	0.1943(4)	-0.4157(5)	0.0457(1)
C13	6g	-0.4292(3)	-0.0946(3)	0.1252(4)	0.0427(1)
C14	6g	-0.4544(3)	-0.0371(3)	0.1136(4)	0.0453(1)
C15	6g	-0.5361(5)	-0.0577(5)	0.1245(6)	0.0454(1)
C16	6g	-0.5932(5)	-0.1367(4)	0.1470(5)	0.0473(1)
C17	6g	-0.5698(4)	-0.1972(4)	0.1612(4)	0.0493(1)
C18	6g	-0.4881(6)	-0.1764(6)	0.1491(8)	0.0422(1)
H1	6g	-0.4540(3)	-0.1504(3)	-0.0886(4)	0.05
H2	6g	-0.5906(3)	-0.1896(3)	-0.0605(4)	0.05
H3	6g	-0.6777(5)	-0.2094(5)	-0.1931(6)	0.05
H4	6g	-0.6269(5)	-0.1895(6)	-0.3433(7)	0.05
H5	6g	-0.4888(7)	-0.1511(6)	-0.3723(7)	0.05
H6	6g	-0.4435(4)	-0.0031(4)	-0.3905(4)	0.05
H7	6g	-0.5466(4)	0.0308(4)	-0.3783(4)	0.05
H8	6g	-0.5138(4)	0.1666(4)	-0.3950(5)	0.05
H9	6g	-0.3807(4)	0.2682(4)	-0.4128(5)	0.05
H10	6g	-0.2775(4)	0.2364(4)	-0.4249(5)	0.05
H11	6g	-0.4152(3)	0.0171(3)	0.0979(4)	0.05
H12	6g	-0.5517(5)	-0.0179(5)	0.1166(6)	0.05
H13	6g	-0.6485(5)	-0.1513(4)	0.1531(5)	0.05
H14	6g	-0.6092(4)	-0.2508(4)	0.1786(4)	0.05

Etude des composés K-VPO et NH₄-VPO

H15	6g	-0.4724(6)	-0.2161(6)	0.1567(8)	0.05
-----	----	------------	------------	-----------	------

Tableau I-3 : Coordonnées atomiques et coefficients de déplacements équivalents U (eq.) (Å²x100) pour (H₃O)[(V₃O₄)(H₂O)(PhPO₃)₃].2.5H₂O

V1	O10	1.567(1)	V2	O12	1.621(1)	V3	O13	1.597(1)
	O11	1.924(1)		O11	1.879(1)		O5	1.903(1)
	O3	1.946(1)		O7	1.906(1)		O6	1.956(1)
	O9	1.972(1)		O2	1.927(1)		O1	1.968(1)
	O4	1.975(1)		O8	1.985(1)		O14	2.003(1)
P1	O1	1.491(1)	P2	O4	1.510(1)	P3	O8	1.534(1)
	O3	1.498(1)		O6	1.518(1)		O7	1.545(1)
	O2	1.515(1)		O5	1.534(1)		O9	1.549(1)
	C1	1.766(1)		C7	1.770(1)		C13	1.782(1)

Tableau I-4 : Principales distances interatomiques (Å) pour (H₃O)[(V₃O₄)(H₂O)(PhPO₃)₃].2.5H₂O

III.1. Résultats et discussion

La matière du tubulaire inventé (H₃O)[(V₃O₅)(H₂O)(PhPO₃)₃].3H₂O a été publiée en asymétrie hexagonale vert-foncé, dans le groupe d'espace P-3 avec a = 18.66845 (4) Å, c = 13.88330(4) Å elle a été préparée par la modification relativement mineure du procédé synthétique utilisé dans l'isolement du lamellaire [(V_o) (H₂O) (PhPO₃)₃].

III.1.1. Synthèses

Lors de nos tests en laboratoire, nous avons choisi un monophosphonate de ligand par deux longueurs de corde organique, comme CH₃⁻, C₅H₆⁻, et diphosphonate (étidronique). D'autres réactifs et conditions expérimentales ont été maintenus les mêmes pour toutes les synthèses. Dans un processus hydrothermal si spécifique, beaucoup de facteurs peuvent affecter la formation et la cristallogénèse des produits, tels que le type des réactifs initiaux, la valeur du pH, le temps de la réaction et la température. Chaque fois, que nous utilisons l'acide phosphonate avec K₂C₂O₄ .H₂O (oxalate de potassium mono hydrate) ou NH₄C₂O₄ .H₂O oxalate de ammonium mono hydrate). De cette façon, nous avons obtenu des tiges Trigonaux bleu-foncé de (H₃O) [(V₃O₅) (H₂O) (pH PO₃)₃] 3H₂O, dans le rendement de 75%. Etonnant (H₃O) [(V₃O₅) (H₂O) (pH PO₃)₃] 3H₂O a résulté pour être le composé précédemment rapporté par J.

Zubieta et les autres [1]. Le même composé a été obtenu dans différentes conditions : une différente source du vanadium (v) (V_2O_5 au lieu de VO_3), une différente stœchiométrie des réactifs commençants, et une étuve au lieu chauffage en période de 72 h, au lieu de 116 h et la température de $80^\circ C$ au lieu $180^\circ C$, et aussi le cation compensateur M^{x+} est introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'oxalate (mono hydrate) $MC_2O_4 \cdot H_2O$, ($M = k^+$). Alors que K^+ Enter sous forme MVO_3 par l'autre côté comme informé de Zubieta et les autres. Ce fait confirme que les réactions hydrothermales sont non stœchiométriques et les mécanismes impliqués pendant les synthèses hydrothermales demeurent obscures [3].

Bien que le cation inorganique du produit de départ de vanadate n'apparaît pas dans le produit, il est absolument exigé pour la synthèse de **1**, une observation qui accentue le rôle souvent critique des cations sacrificatoires dans la synthèse hydrothermale. En conséquence, la réaction de V_2O_5 avec $PhPO_3H_2$ dans des conditions similaires au produit $[VO(H_2O)(PhPO_3)]$. Il est remarquable que le traitement hydrothermal de $[VO(H_2O)(PhPO_3)]$, avec Na^+ au pH 2 a comme conséquence la conversion quantitative en **1**. Cependant, le composé **1** n'a pas été isolé dans des environnements plus fondamentaux, où on a observé une poudre indéfinissable pour former **1** [1]. Se reporter également à l'absence totale de l'oxalate (C_2O_4) et son rôle dans les interactions et le produit obtenu.

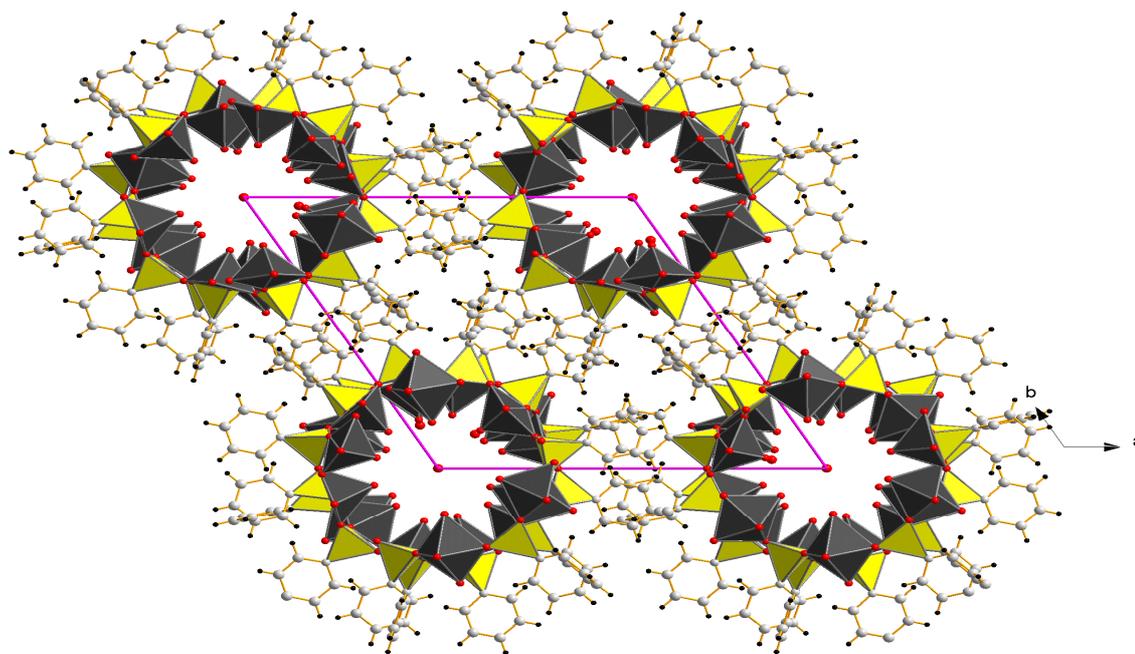
Dans la littérature, on a trouvé un composé très similaire au composé étudié, mais avec le remplacement de l'uranium au lieu du vanadium, et il est utile de mentionner en quelques lignes, ce qui suit :

1 représente le premier exemple d'une structure tubulaire pour le système de vanadium-organophosphonate, les phosphonates tubulaires d'uranyle ont été rapportés récemment. Cependant, la structure du mur de **1** est tout à fait distincte des espèces d'uranyle qui ne forment pas des liens d'U-O-U. Une fois vu en bas de l'axe du tube, la structure de **1** présente la projection circulaire, bien que les matériaux d'uranyle montrent les tubes neutres. Le tube dans **1** est anionique avec la compensation de charge fournie par les cations de hydroxonium, occupant l'intérieur de la liaison hydrogène du tube et aux oxogroups des molécules du mur et d'eau de tube qui bourrent l'intérieur du tube. La structure de **1** montre deux des phénomènes qui

influencent dans la critique de l'organisation des matières composites organique-inorganiques, à savoir, la liaison multipoint d'hydrogène et les interactions hydrophile-hydrophobes [1].

III.1.2. Description des structures cristallines

Comme il est indiqué dans fig.1, la structure se compose de $[(V_3O_4)(H_2O)(PhPO_3)_3]_n^{n-}$ tubes parallèles à l'axe c. Les groupes phényles se prolongent à l'extérieur de la périphérie du tube, alors que les oxo groupes de vanadyl sont dirigés vers l'intérieur et l'extérieur de la cavité. Le cation de hydronium et les molécules d'eau sont contenus dans l'intérieur hydrophile du tube, alors que l'intersection des groupes de phényle du tube avec les groupes phényle des tubes adjacents pour fournir un hydrophobe extérieur.

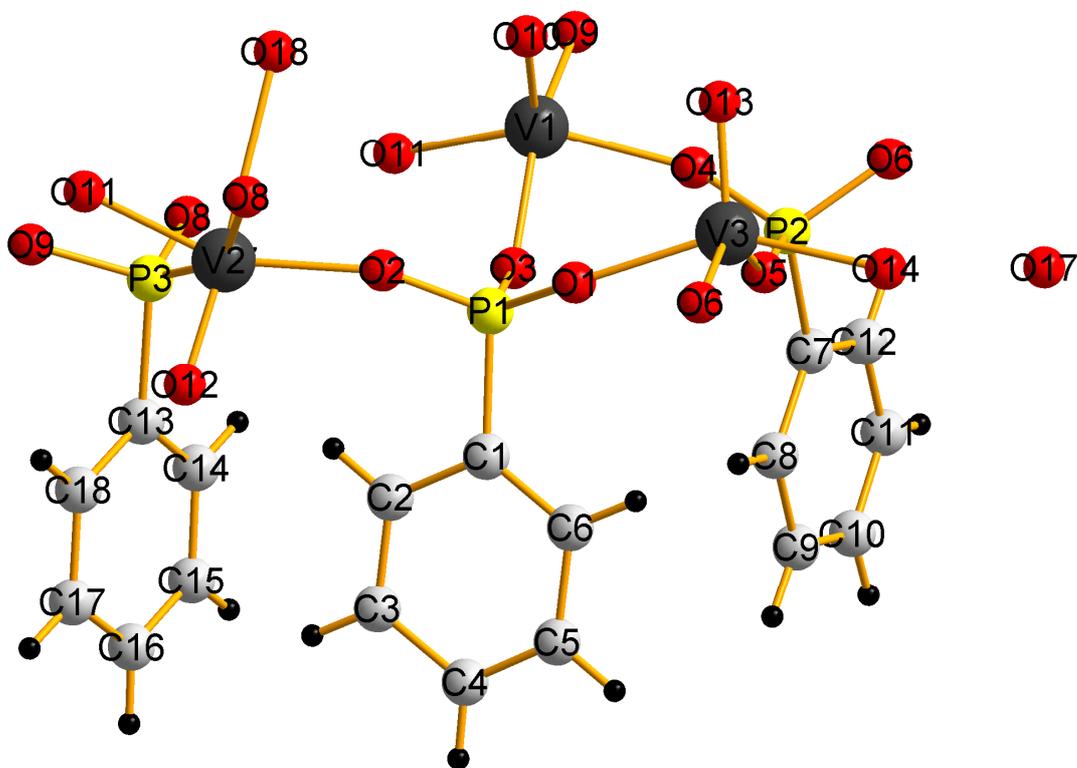


(1)

Vue de la structure selon c

Figure 3-2 : La structure tubulaire des anions de 1.

La paroi de tube composée des trois atomes des vanadium indépendant, ces atomes métalliques sont liés à trois groupes des phosphonates, montrés dans la fig. 2.



(a)

Unité asymétrique

Deux sites de vanadium sous forme d'une unité binucléaire participent à des pyramides carrées avec les oxo-groupes terminaux dans l'anti-orientation, en ce qui concerne le pont de V-O-V. Les trois autres emplacements de coordination, sur chaque centre de vanadium, sont occupés par des donateurs de l'oxygène de ligand du phosphonate. Le troisième emplacement de vanadium (V_3) est une pyramide carrée isolée, (aucune interaction de V-O-V). L'oxo-groupe est orienté vers l'intérieur du tube, tandis que le ligand d'aquose forme des parties du mur du tube. Le modèle complexe de la transition du phosphonate des centres en métal fournit quatre motifs hétéronucléaires d'anneau en tant que blocs de construction fondamentale du mur du tube, six atomes ($VOVOPO$), huit atomes ($VOPO$)₂, dix atomes ($VOVOPOVOPO$) et seize atomes ($VOPO$)₄ cycles.

III.3. Analyse thermique

III.3.1. Analyse thermogravimétrique du composé $(H_3O)[(V_3O_4)(H_2O)(PhPO_3)_3] \cdot 2.5H_2O$

Les composés synthétisés ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques. Celles-ci ont été effectuées sous atmosphère inerte azote U (les quantités 15.6 mg), jusqu'à 600 °C (creusets aluminium). Les pertes de masse s'effectuent entre 47 et 600 °C. Les réactions de la décomposition s'effectuent en quatre étapes. Le thermogramme est représenté par la figure 3-5.

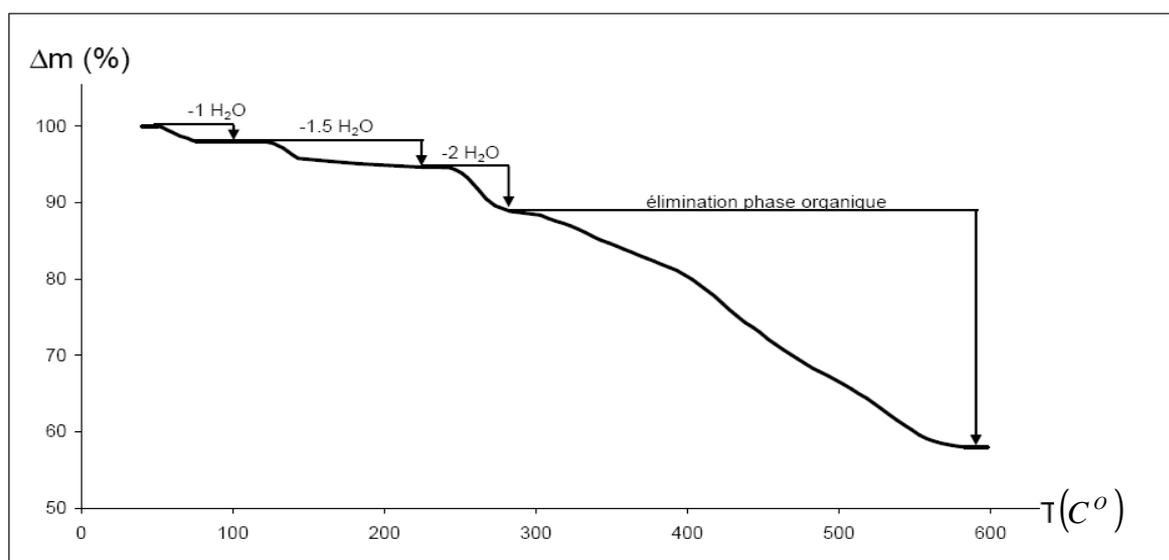
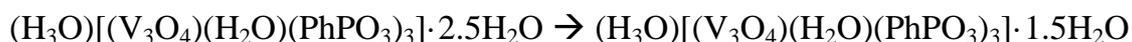


Figure 3-5 : Données thermogravimétriques du composé $(H_3O)[(V_3O_4)(H_2O)(PhPO_3)_3] \cdot 2.5H_2O$

Etude des composés K-VPO et NH4-VPO

Analyse thermogravimétrique de la figure 1 montre que :

Le premier évènement thermique se produit entre 50 et 105 ° C, correspondant à une perte 1 molécule d'eau (H₂O), selon :

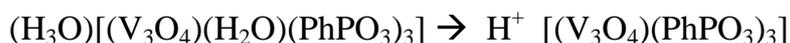


La seconde étape se produit entre 120 et 240 ° C, elle correspond à une perte 1.5 molécules d'eau selon :



- Les résultats des Phases 1 et 2 par la perte de 2,5 molécules d'eau produisent la déformation du composé.

La troisième étape se produit entre 245 et 275 ° C, elle correspond à une perte 2 molécules d'eau supplémentaire selon :



- Les résultats des Phases 3 par la perte de 2 molécules d'eau sont la dispersion des particules composites en raison de la perte de molécules d'eau de coordination.

Le matériel se décompose brusquement à 595 C ° avec une perte de poids de 30% supplémentaires pour produire un vert matériau d'amorphe, et il est attribué à la perte de fragment organique (le fragment organique du groupe de monophosphonate)

III.4. Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin Elmer, Spectrum one) entre 400 et 4000 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹. Pour ces mesures, 1,5 mg de poudre sont mélangés dans un mortier en agate à 300 mg de KBr, puis pressés dans un moule de 13 mm de diamètre.

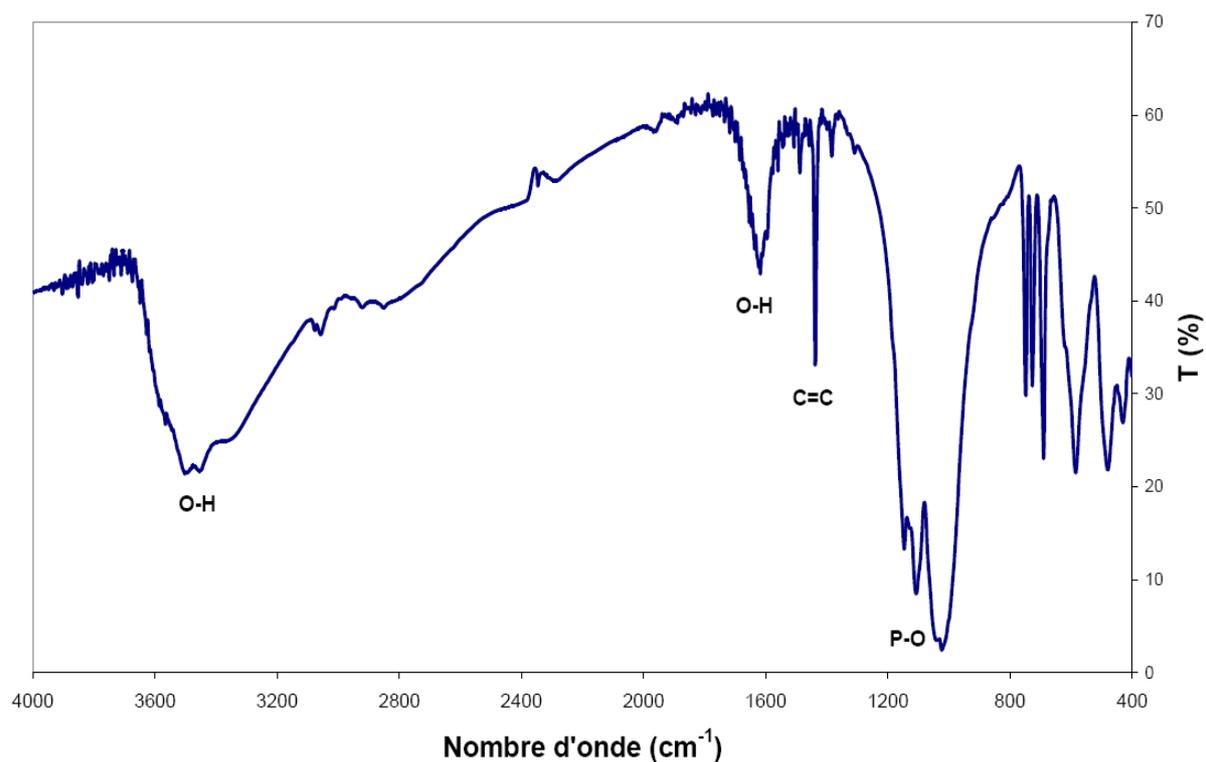


Figure 3-6 :Spectrométrie infrarouge du composé $(\text{H}_3\text{O})[(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

La molécule d'eau possède dans son spectre infrarouge deux absorptions caractéristiques. On remarque que ces résultats ont une porté sur :

$\nu \text{O-H}$: Elongation symétrique 3652 cm^{-1}

Une absorption large entre 3200 et 3600 cm^{-1} permet d'identifier le groupe O-H.

$\nu \text{O-H}$: Elongation Déformation 1595 cm^{-1}

Une absorption intense entre 1200 et 1600 cm^{-1} permet d'identifier le groupe O-H.

Les vibrations de déformation ont des fréquences plus faibles que les vibrations d'élongation et correspondent donc à des énergies inférieures.

$\nu \text{C=C}$: les liens C=C génèrent une bande faible vers 1600 cm^{-1}

Trois absorptions (pic) intenses 1450, 1500, 1600 cm^{-1}

ν p-o :

Une absorption forte et large entre 800 et 1200 cm⁻¹ permet d'identifier le groupe P-O

III.5. Etudes magnétiques

Les propriétés magnétiques des phosphonates de vanadyl sont étudiées par rapport à leurs structures. Tous les composés sont caractérisés en contenant les centres paramagnétiques du vanadyl d¹, mais ils se cristallisent dans différents types de structures [4, 5].

La mesure a été effectuée entre 2K et 300K sous un champ de 5kGauss sur un échantillon de 13,8 mg. La courbe représentant l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température. Celle-ci montre que le composé suit une loi de type Curie Weiss à hautes températures, tandis que des interactions magnétiques sont observées en basses températures. La courbe $1/\chi = f(T)$ est représentée par la figure (3-7).

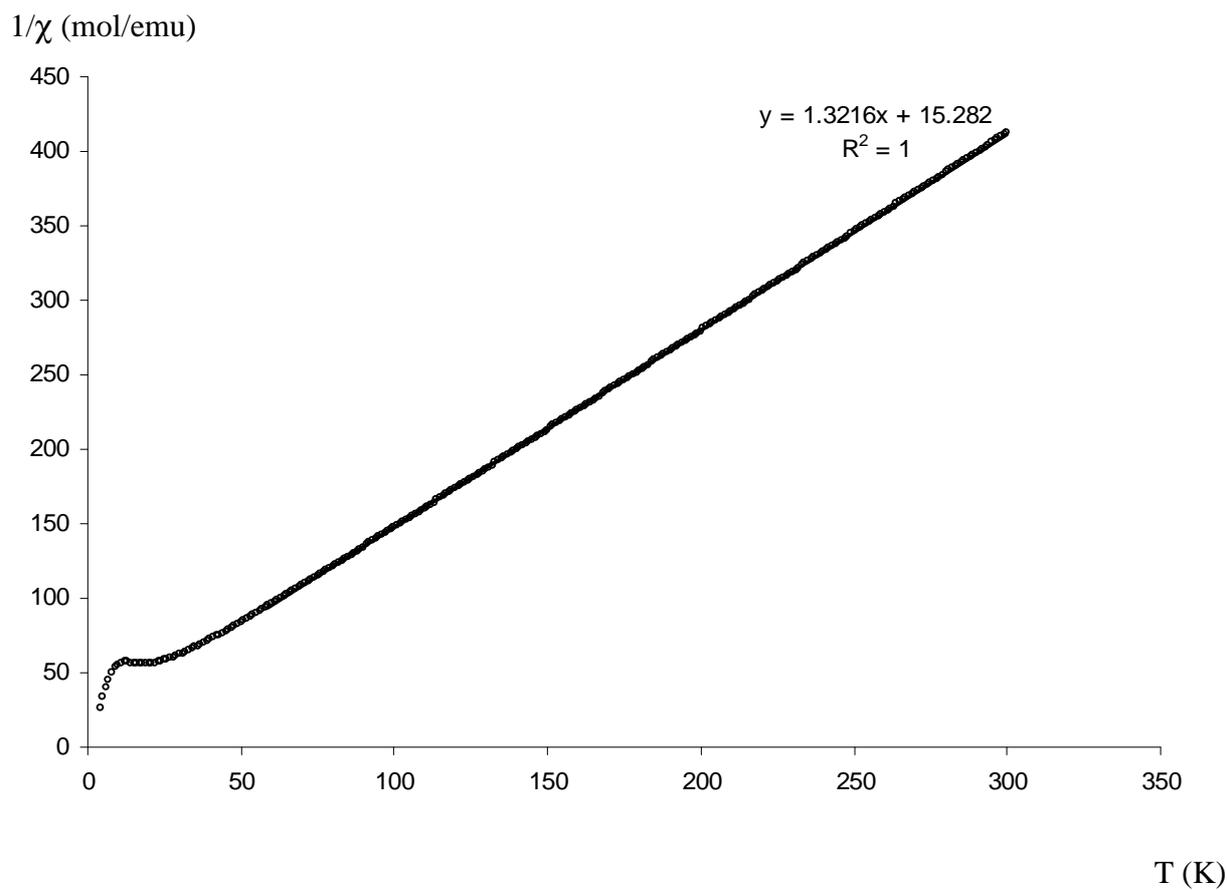


Figure 3-7 : Données magnétiques expérimentales du composé (1). $1/\chi$ contre le T

La susceptibilité magnétique, χ_M , de $M(V_3O_4)(H_2O)(PhPO_3)_3 \cdot xH_2O$ s'est avérée linéaire sur la température mesurée par totalité. Les données magnétiques suggèrent la présence de deux ions vanadium pour la formule $M(V_3O_4)(H_2O)(PhPO_3)_3 \cdot xH_2O$. A basses températures, des interactions magnétiques sont observées entre ions V^{4+} ($S = 1/2$), ce qui est en accord avec les résultats structuraux. Ceci conduit à un moment magnétique par ion V^{4+} de $1.74\mu_B$ en excellent accord avec la valeur de spin seul ($\mu = 1.73\mu_B$). La courbe $1/\chi = f(T)$ coupe l'axe des abscisses avec une valeur inférieure à 0 (soit θ négatif), ce qui suggère la prédominance d'interactions antiferromagnétiques. A ce stade, il est difficile de proposer un modèle pour l'interprétation des données magnétiques, car les possibilités d'interaction sont nombreuses (dimères, trimères, chaînes alternées...etc).

IV. Introduction

Les différents composés sous forme de poudre étudiés dans ce chapitre, par voie hydrothermale, réalisée par l'intermédiaire de la base de données PDF2-ICDD. pour cela, nous ne faisons pas pour ces composées l'indexation, et sont mentionnés ici pour faire des comparaisons (l'effet de certains facteurs sur le composé synthétisé).

. IV.I. Synthèse

Les différents composés étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés par voie hydrothermale. Les ions vanadium ont été introduits sous forme d'oxydes de vanadium (V_2O_5). Les différentes sources de phosphate utilisées sont méthyle acide phosphonate $CH_3OP(OH)_2$, phényle acide phosphonate $C_6H_5PO_3H_2$, etidronique $C_2H_8O_7P_2$. Le cation compensateur M^{x+} est introduit dans le milieu réactionnel, sous forme d'oxalate (mono hydrate) $MC_2O_4 \cdot H_2O$, ($M=k^+, NH_4^+$). Des mélanges ont été introduits dans des autoclaves. La durée de réaction est comprise entre 3 et 4 jours et la température d'étuve entre 353K et 453K, selon les synthèses, puis refroidi jusqu'à température ambiante. Tout les produit récupéré est filtré, lavé à l'eau distillée et séché sous dessiccateur contenant le gel de silice (sa couleur est jaune quand il a absorbé l'humidité, ayant transféré vers la couleur bleu), pour une période de 4 jours. Ces conditions de synthèse ont généralement permis d'isoler des monocristaux pour effectuer les résolutions et affinements de structure. Et ce après plusieurs tentatives, avec changement chaque fois des rapports stœchiométriques des réactifs et les températures, les jours... etc.

Les conditions opératoires générales des composés présentés dans ce chapitre, sont résumées dans le tableau 1.5 ci-dessous. Il s'agit des conditions optimales, permettant d'obtenir des produits sous forme de poudre.

Etude des composés K-VPO et NH4-VPO

Réactifs et quantités de matière

Composés	M ⁺	Q (mg)	V ₂ O ₅ (mg)	CH ₃ OP(OH) ₂ (mg)	C ₂ H ₈ O ₇ P ₂ (ml)	H ₂ O (ml)	T(°C)	t(j)	Couleur de liquide	Couleur de solide	Poids (mg)
K-VPO	K ₂ C ₂ O ₄	184	182	192	*	5	120	4	Non couleur	verte	*
NH4-VPO	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	142		192	*	5	120	3	violet	verte	*
K-VPO	K ₂ C ₂ O ₄	184		*	0.470	4.530	180	3	bleu	bleu	502.4
K-VPO	K ₂ C ₂ O ₄	184		*	0.470	4.530	150	3	Non couleur	bleu	384.7
K-VPO	K ₂ C ₂ O ₄	184		*	0.470	4.530	120	3	bleu	bleu	226.3

Tableau 1-5 : Conditions de synthèse pour les différents vanadophosphate obtenus. Les quantités de matière Introduites dans le milieu réactionnel sont exprimées en moles, avec M=K, NH₄

V. Etudes sur poudre

Les composés ont fait l'objet d'études préliminaires par diffraction des rayons X sur poudre.

V.1. Les diagrammes des diffractions :

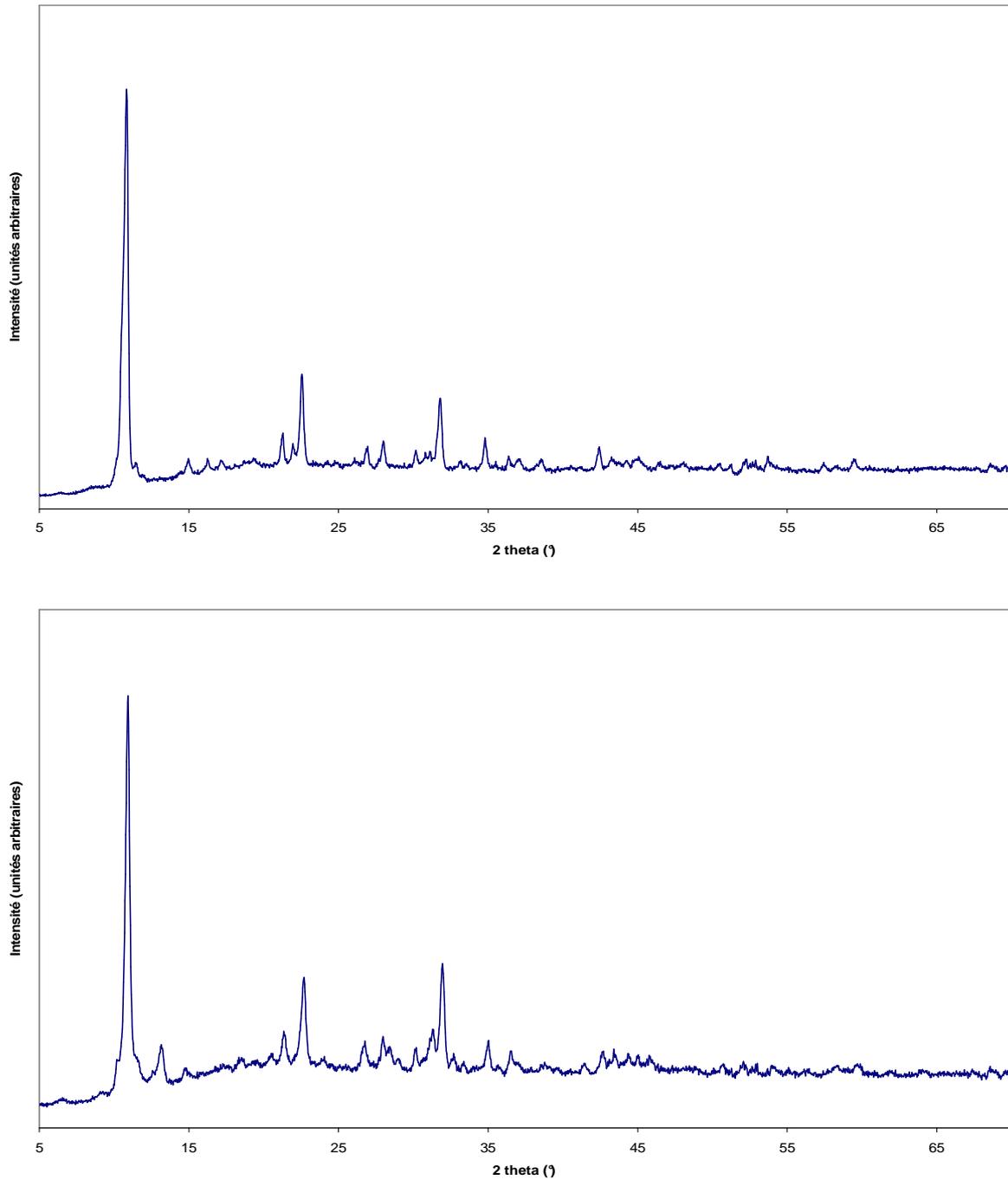


Figure 3-8 :Diagramme de diffraction de rayon X de deux composés à différentes conditions (K-VPO et NH4-VPO)

Par superposition des diagrammes de diffraction de rayon X sur poudre, il est admis que ces diagrammes présentent le même composé (figure 3-9)

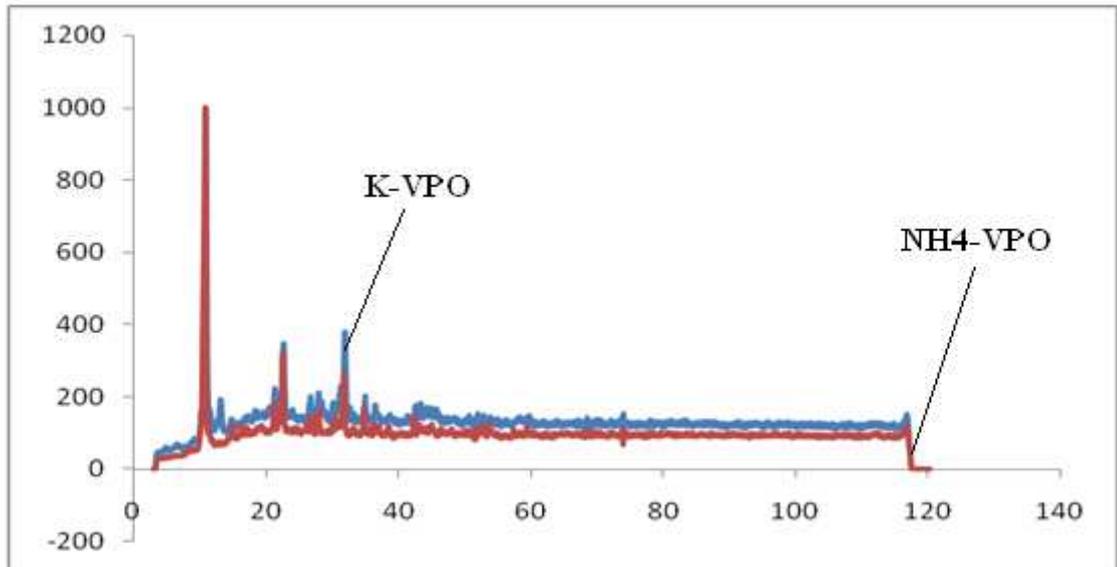


figure 3-9 : superposition des diagrammes de diffraction de rayon X de (K-VPO et NH₄-VPO)

V.1.2. Les composés de départ

On a remarqué que peu importe la façon dont sont différents les composés de départ, elle n'influe pas sur la nature du produit.

V.1.3. Le temps

On a aussi remarqué que la durée de temps n'influe pas sur la nature du produit.

VI. Analyse thermique

VI.1. Analyses Thermogravimétriques

Les composés synthétisés ont fait l'objet d'analyses Thermogravimétriques. Celles-ci ont été effectuées sous atmosphère inerte azote U (les quantités allant entre 14 mg et 20 mg), jusqu'à 600 ° C (creusets aluminium) ou 900 ° C (creusets platine). Les pertes de masse s'effectuent entre 35 ° C et 600 ° C. Les réactions de décomposition s'effectuent en une, trois ou deux étapes pour chaque composé. Les thermogrammes correspondants sont représentés sur les figures 3-10 , 3-11 et 3-12.

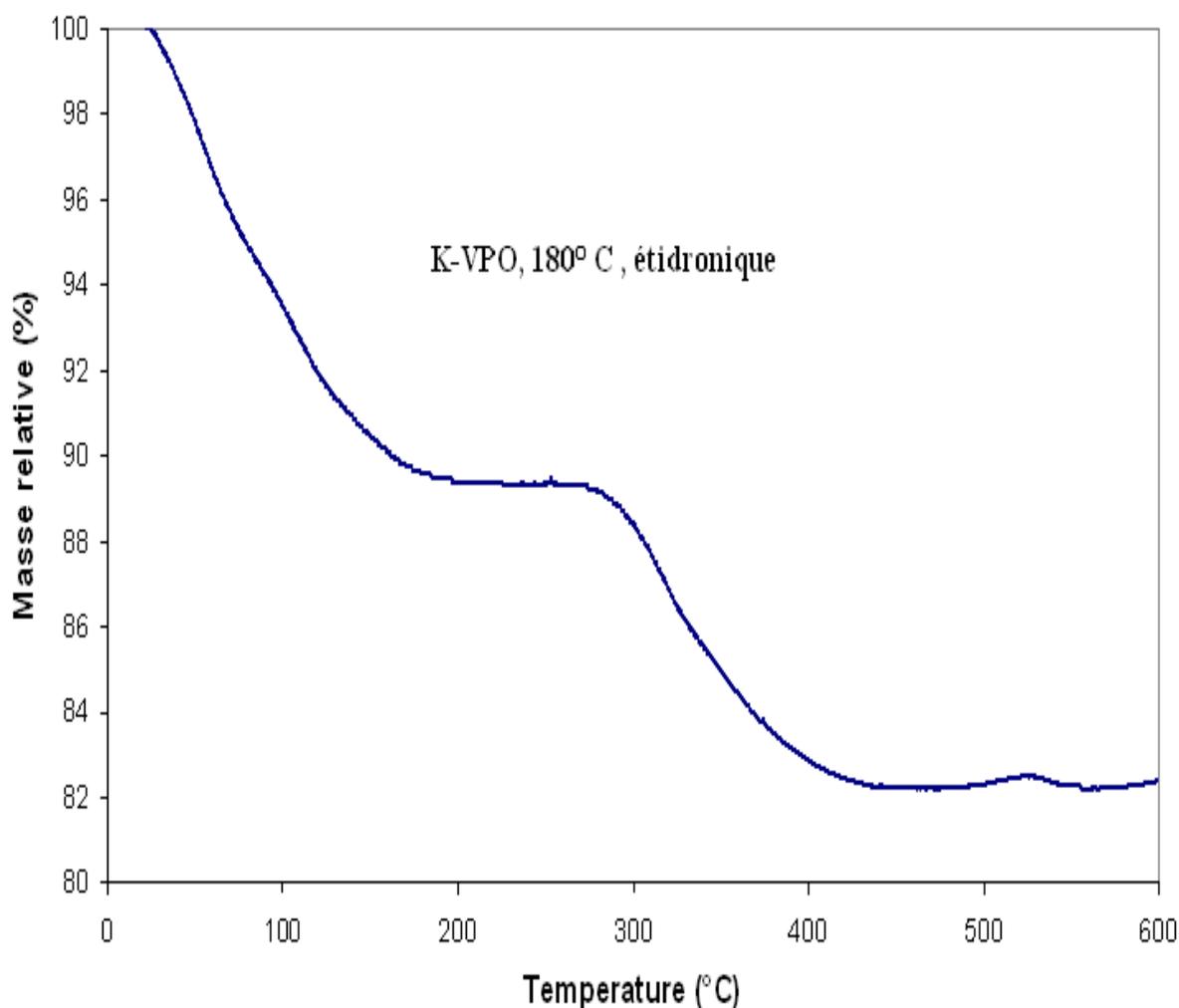


Figure 3-10 : Données thermogravimétriques du composé à conditions K-VPO, 180°, étidronique

La première étape s'effectue entre 39 et 225° C, correspondant à une perte en masse de 10.67 %.

La seconde étape se produit entre 331 et 437° C, correspondant à une perte en masse de 7.13 %.

Perte en masse globale à 600 ° C est 18 %.

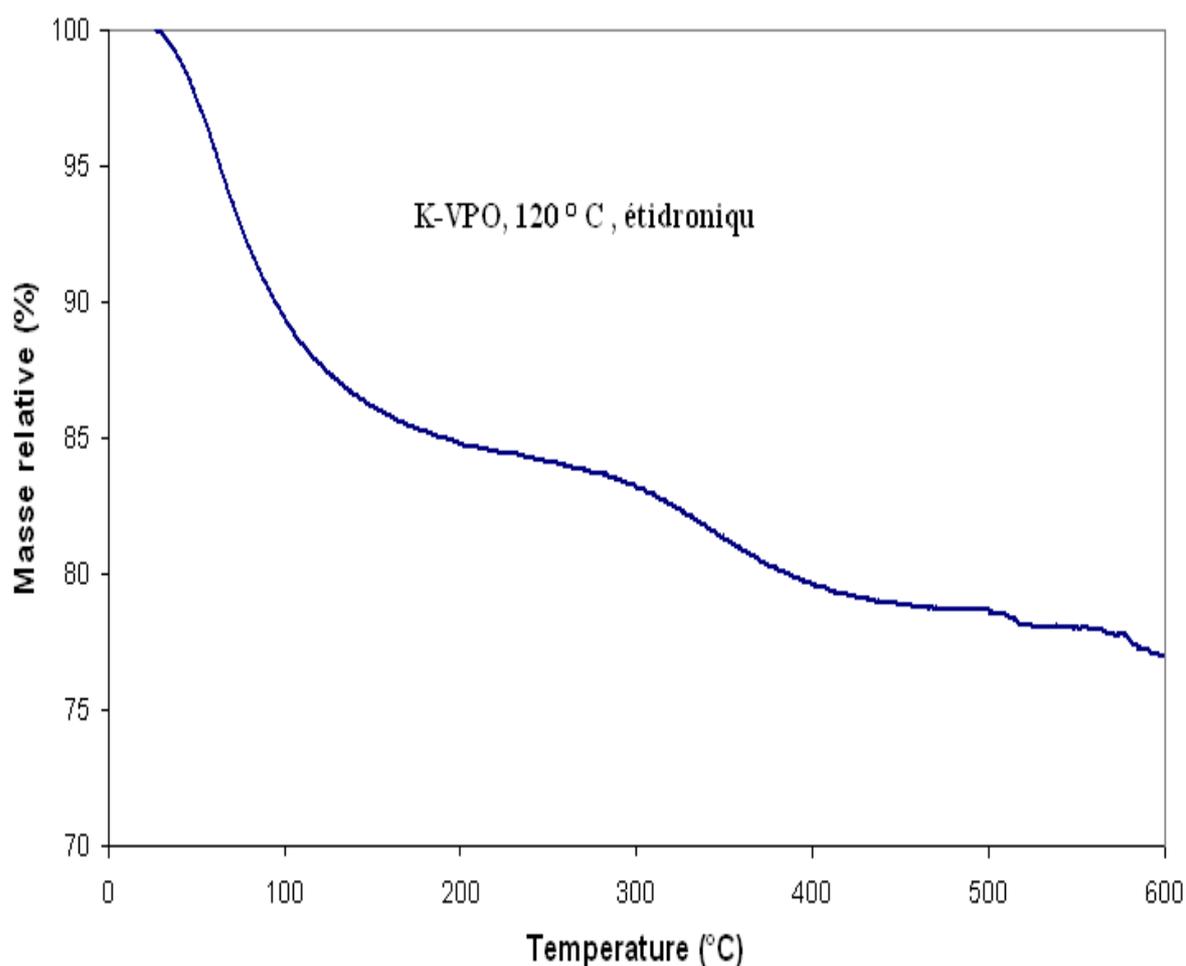


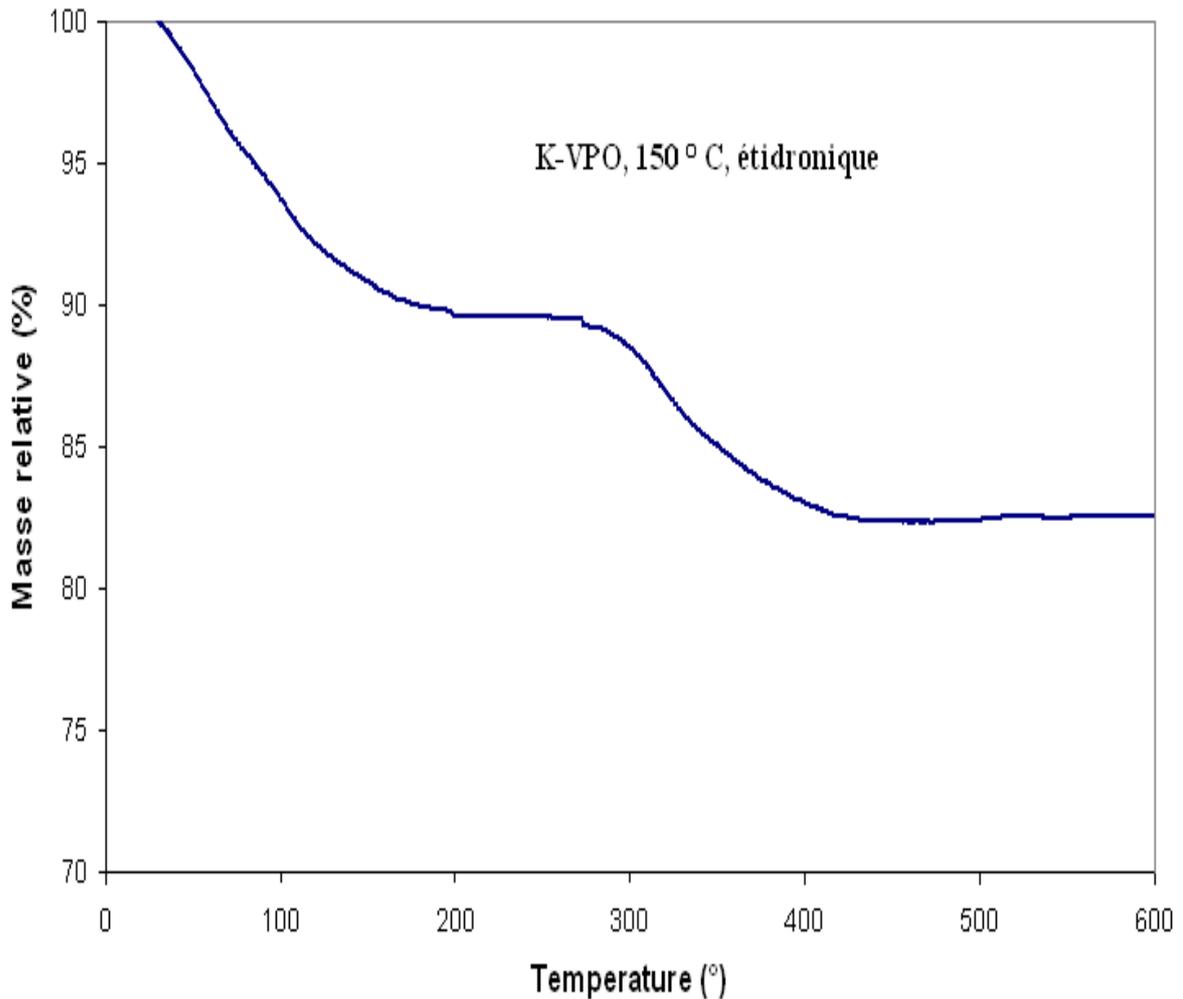
Figure 3-11 : Données thermogravimétriques du composé à conditions K-VPO, 120°, étidronique

Le premier événement thermique se produit entre 39 et 207° C, correspondant à une perte en masse de 15.47 %.

La seconde étape se produit entre 221 et 465 ° C, correspondant à une perte en masse de 5.75 %.

La troisième étape se produit entre 472 et 600 ° C, correspondant à une perte en masse de 1.76 %.

Perte en masse globale à 600 ° C est de 24.47%.



I

Figure 3-12 : Données thermogravimétriques du composé à conditions K-VPO, 150°, étidronique

La première étape s'effectue entre 39 et 225° C, elle correspond à une perte en masse de 10.22 %.

La deuxième étape s'effectue entre 331 et 437° C, elle correspond à une perte en masse de 7.02%.

Perte en masse globale à 600 ° C est de 17.7 %.

VI.2. Comparaisons entre les diagrammes

Les figures 3-13 et 3-14 montrent des courbes qui correspondent à des composés préparés par hydrothermal à des températures différentes.

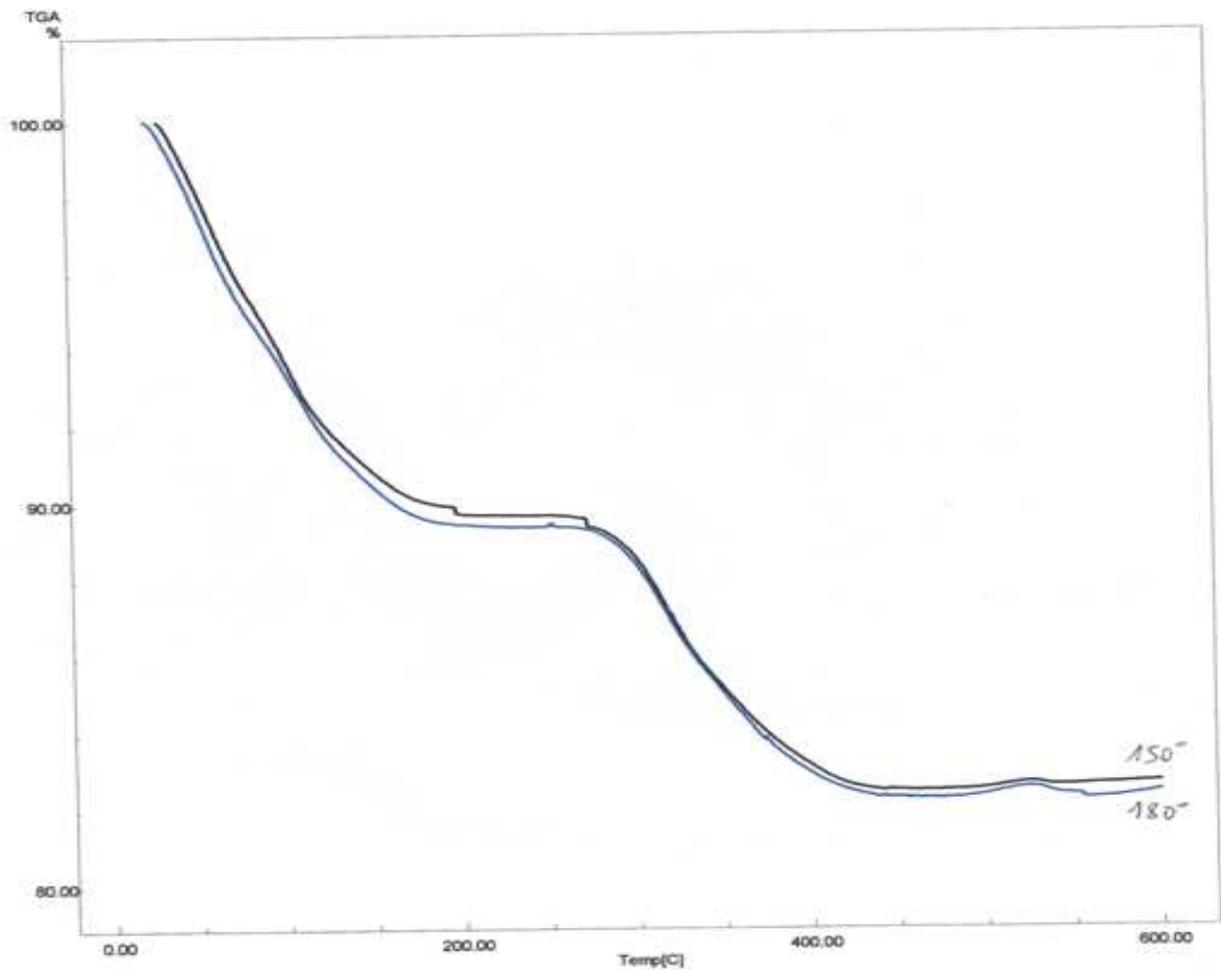


Figure 3-13 :superposition des diagrammes de thermogravimétrie des composés à conditions (K-VPO, 150°, étidronique) et (K-VPO, 180°, étidronique)

Par superposition du diagramme de la courbe bleu et noir, à températures 180° C et 150° C, respectivement, nous observons qu'elles sont courbées pour un seul composé.

- **La température**

Pour ces composés, on a trouvé que la différence de températures n'influe pas sur la nature du produit.

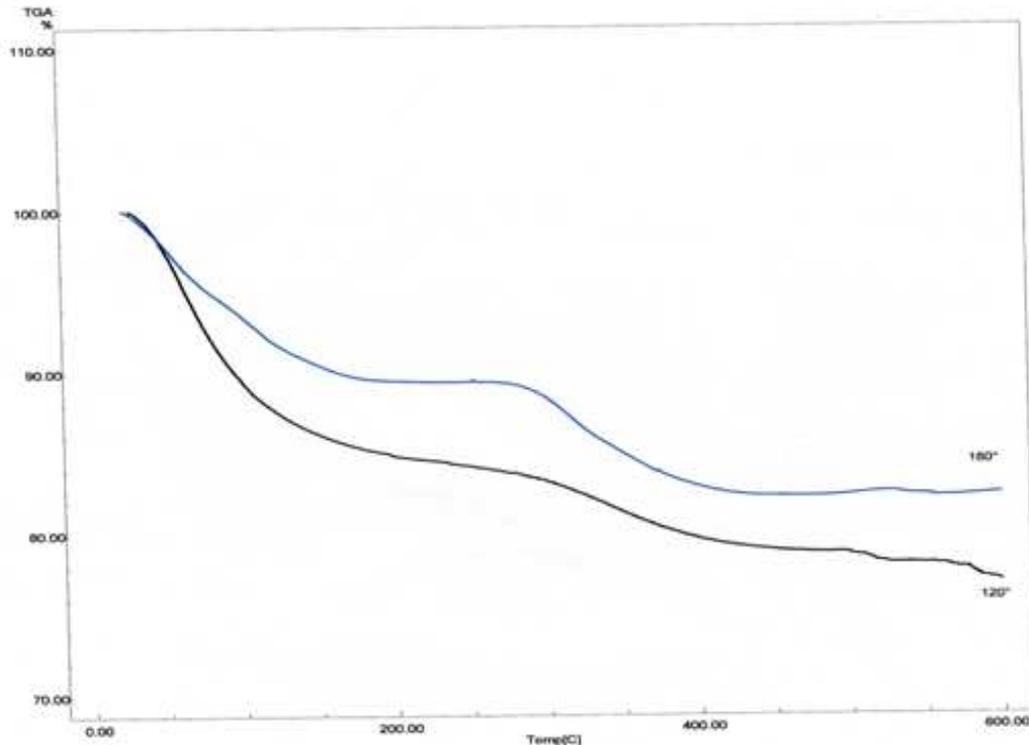


Figure 3-14 : superposition des diagrammes de thermogravimétrie des composés à conditions (K-VPO, 120°, étidronique) et (K-VPO, 180°, étidronique)

Par superposition du diagramme de la courbe bleu et noir à températures 180° C et 150° C, respectivement, nous observons qu'elles sont courbées pour un des composés différents.

- En comparant les courbes des composés, on peut conclure que les mécanismes régissant la formation des solides perdus dans les circonstances de la chimie ne sont pas bien connus.
- l'interactions chimiques entre ces deux stades reste inconnu [6].

Bibliographie du chapitre 3

- [1] Grant Bonavia, Robert C. Haushalter, Charles J. O'Connor, Claudio Sangregorioc and Jon Zubieta Chem. Commun., (1998) 2188.
- [2] L. Eral, Chem , July. 95 (2006)
- [3] Y. Cao, H. Zhang, C. Huang, Y. Chen, R. Sun, W. Guo, J. Mol. Struct. 733 (2005) 211.
- [4] G. Huan, A.J. Jacobson, J.W. Johnson, E.W. Corcoran, Chem. Mater. (1990), 2, 91.
- [5] G. Huan, J.W. Johnson, J.F. Brody, D.P. Goshorn, Mater. Chem. Phys. (1993), 35, 199.
- [6] Pierre-Emmanuel CAR, l'université de rennes 1, 241 (2008)

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Dans cette étude la synthèse et l'analyse cristallographique de organo phosphonate en métal de transition (vanadium) contenant les cations inorganiques (NH_4^+ , K^+). Pendant la recherche, on s'est avéré que la méthode hydrothermal est une bonne méthode pour la synthèse des cristaux de hybride de organique- inorganique. La synthèse par voie hydrothermale nous a permis de préparer une phases dans le système V - P - O, avec introduire les groupes organiques . Les cristaux obtenus ont fait l'objet d'études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal, de mesures de susceptibilité magnétique, d'analyses thermiques et IR.

Premièrement le matériel de nouvel tubulaire de $(\text{H}_3\text{O}) [(\text{V}_3\text{O}_4) (\text{H}_2\text{O}) (\text{PhPO}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé sous la forme des cristaux de qualité et de taille de ce composé a été fait dans la laboratoire de MICDR (matériaux inorganique : chimie douce et réactivité) de l'école de chimie de rennes par réaction hydrothermale de PHPO_3H_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, V_2O_5 et H_2O à 353K pendant 72h après les analyses de diffractomètre de rayon X . Le composé susmentionné se cristallise dans le système en asymétrie Trigonal , dans le groupe d'espace P-3 avec $a = 18.66845 (4) \text{ \AA}$, $c = 13.88330(4) \text{ \AA}$. le modèle complexe fournit quatre d'anneau heteronuclear en tant que blocks18 de construction fondamental de mur du tube, six atome (VOVOPO), huit atome (VOPO)₂, dix atome (VOVOPOVOPO) et seize atome (VOPO)₄ cycles. Les organophosphonates lamellaires de vanadyl possèdent structurellement les espaces et les emplacements vides internes bien définis de coordination qui permettent l'intercalation des molécules de substrat. Les données de susceptibilité suggèrent la présence V^{4+} avec l'accouplement antiferromagnétique.

De nombreux composés sous forme poudre isolés et menée par les analyses des diffractions des rayons X, les analyses de thermogravimétrie, Et nous nous en tenons à faire quelques comparaisons en termes de l'influence des conditions expérimentales (Les composés de départ, le temps, la température...) sur les composés fabriqués

Annexe

Le tableau montre quelques manipulations a été synthétisé dans le laboratoire du MICDR (matériaux inorganique : chimie douce et réactivité) de l'école de chimie de Rennes par réaction hydrothermale

Composés	Q	N ^o	Durée t (j)	Température T (°C)	Couleur de liquide	Couleur de Solide	Poids (mg)
CH ₃ PO ₃ H ₂ K ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	192 mg 184 mg 182 mg 5mL	1 2 3	4 jours 4 jours 3jours	120 150 150	* * *	vert vert mélange	* 286.4 286.4
CH ₃ PO ₃ H ₂ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	192 mg 142 mg 182 mg 5mL	4 5 6	3 jours 3 jours 3jours	120 80 150	violet violet violet	(vert , noir) (vert , noir) bleu	* 182.7 225.1
C ₆ H ₅ PO ₃ H ₂ K ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	316 mg 184 mg 182 mg 5mL	7 8	3jours 3jours	120 80	violet bleu	bleu (vert , bleu)	324.8 306.8
C ₆ H ₅ PO ₃ H ₂ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	316 mg 142 mg 182 mg 5mL	9 10	3jours 3jours	120 150	violet vert	vert bleu	351.2 182.4
C ₆ H ₅ PO ₃ H ₂ K ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	316 mg 184 mg 182 mg 5mL	11	3jours	180	noir	bleu	327.7
C ₆ H ₅ PO ₃ H ₂ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	316 mg 142 mg 182 mg 5 m L	12	3jours	180	bleu	noir	166.1
C ₂ H ₈ O ₇ P ₂ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ V ₂ O ₅ H ₂ O	0.470 ml 142 mg 182 mg 4.530 m L	13	4jours	180	*	bleu	462.1

Les quantités de matière introduites dans la milieu réactionnel sont exprimées en moles.

1)

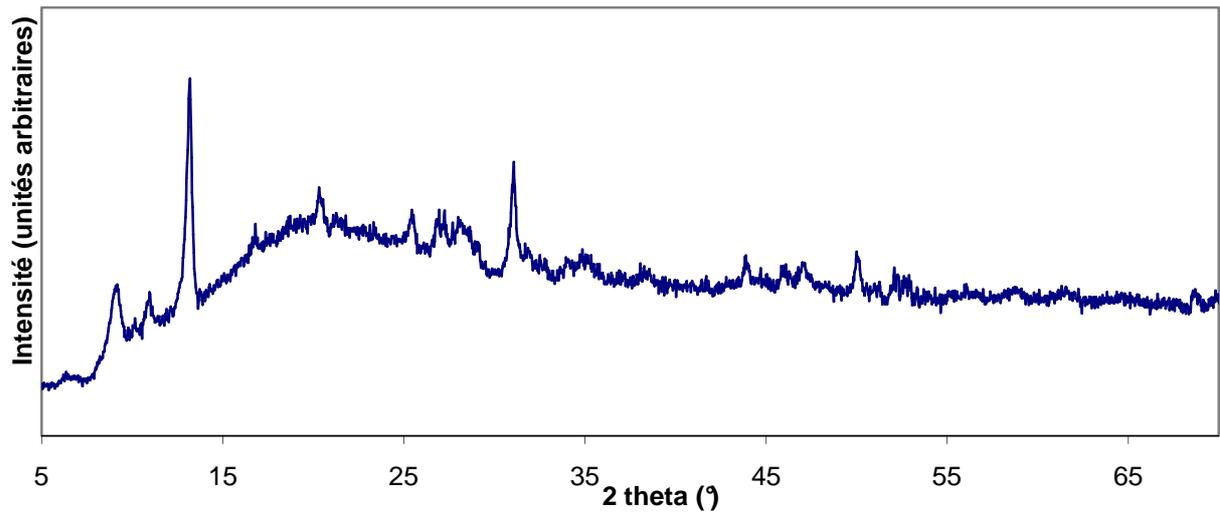


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (K-VPO, 120°)

2)

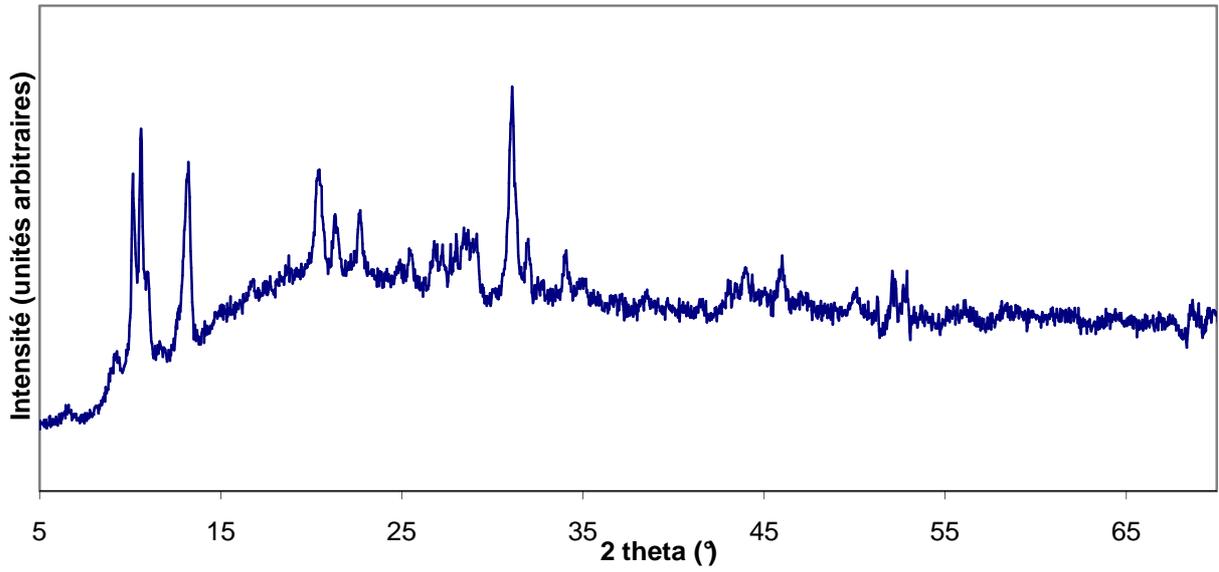


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (K-VPO, 150°)

3)

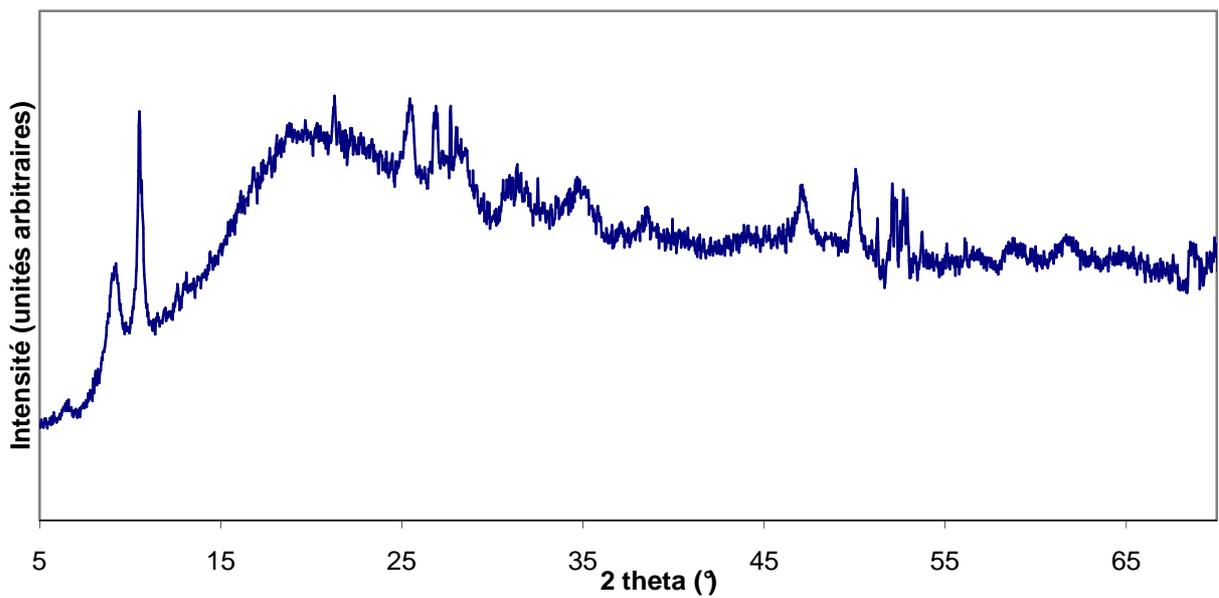


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (K-VPO, 150°)

4)

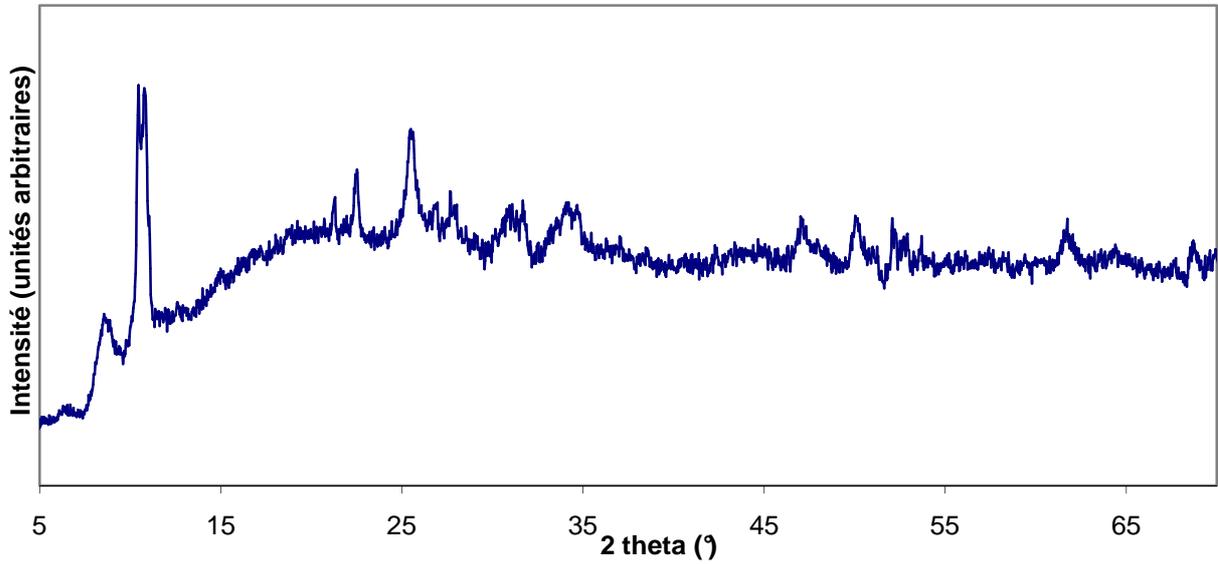


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (NH₄-VPO, 120°)

5)

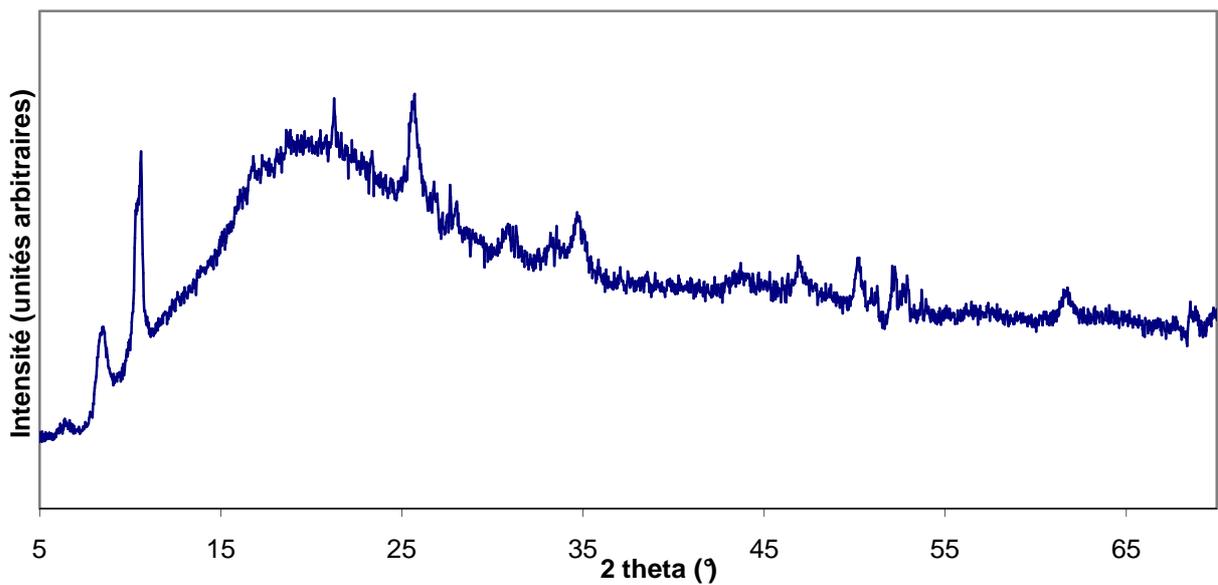


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (NH₄-VPO, 80°)

6)

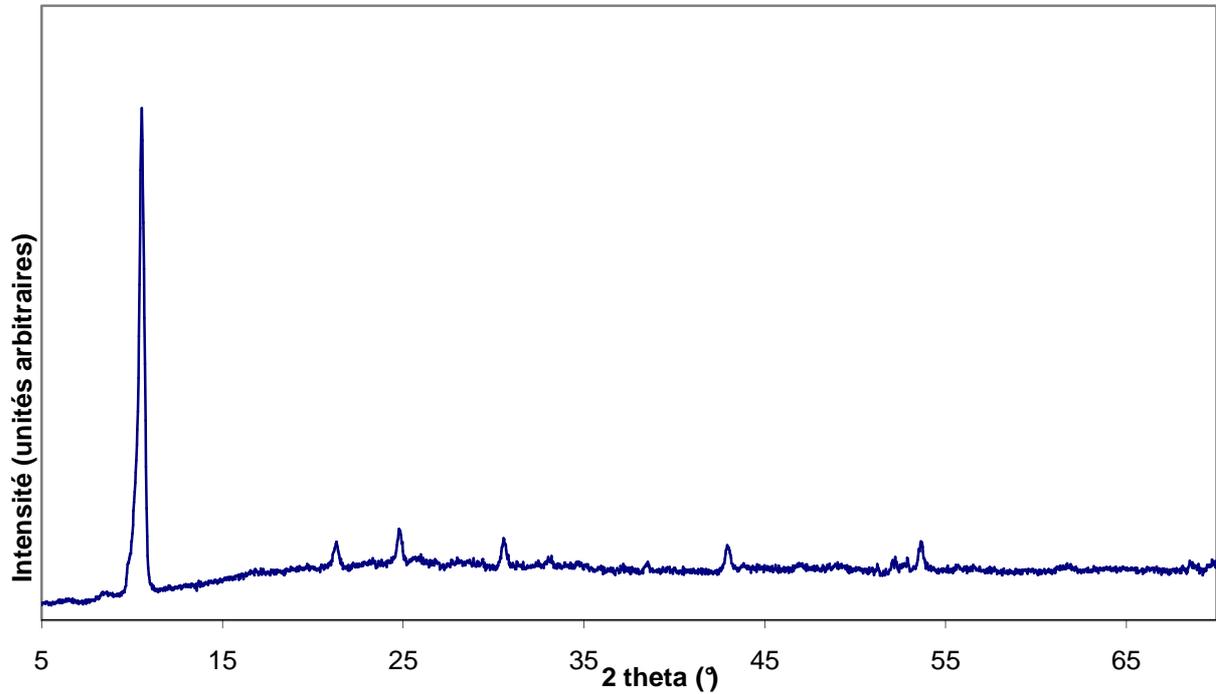


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions ($\text{NH}_4\text{-VPO}$, 150°)

7)

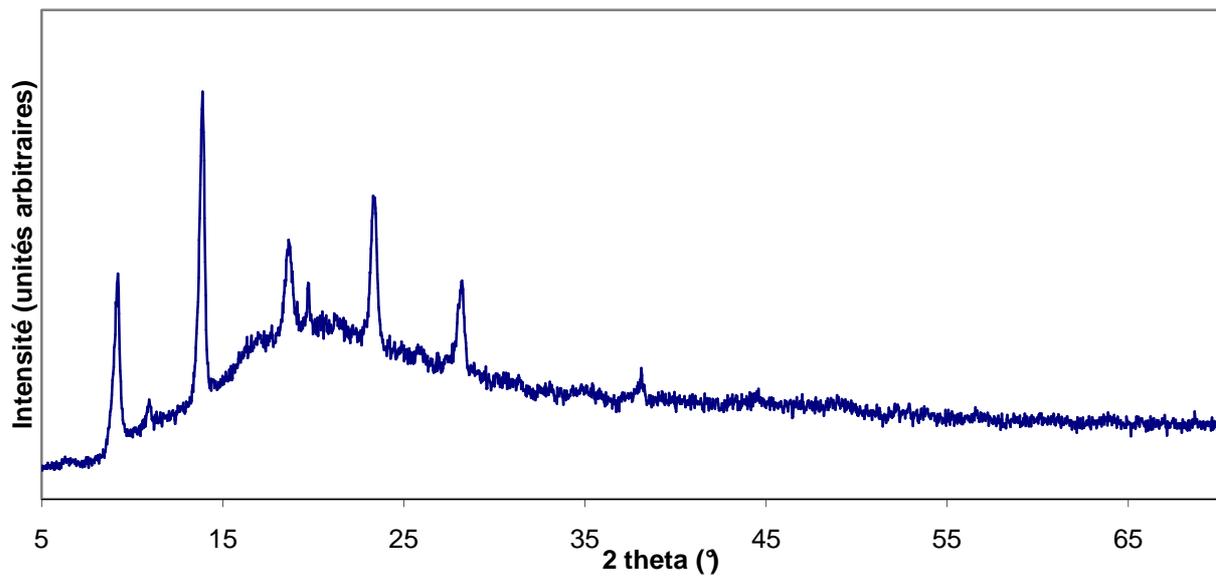


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (K-VPO , 120°)

8)

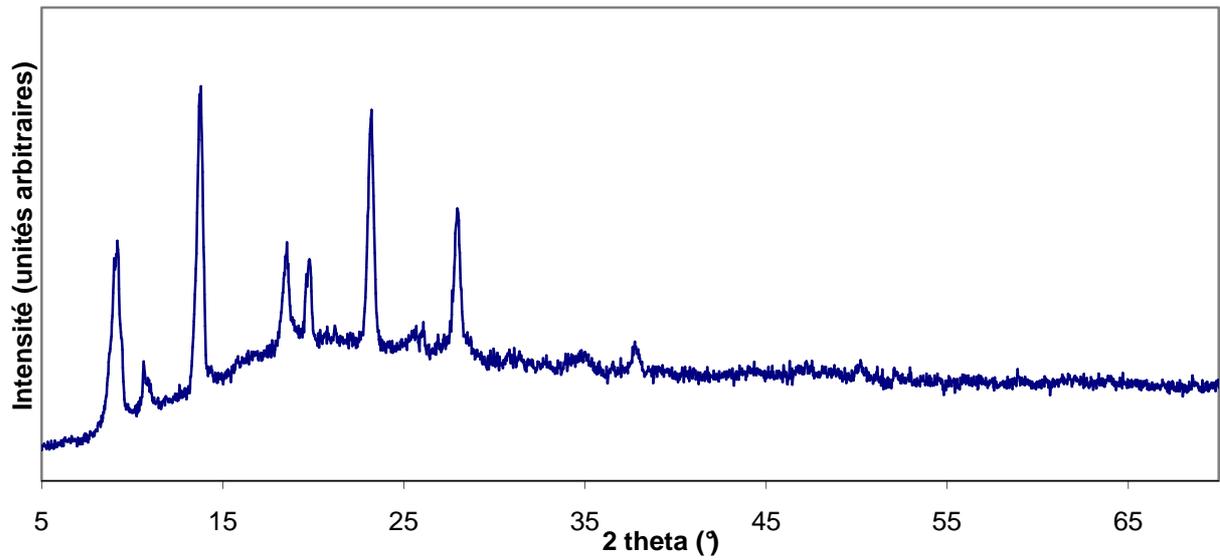


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (K-VPO, 80°)

9)

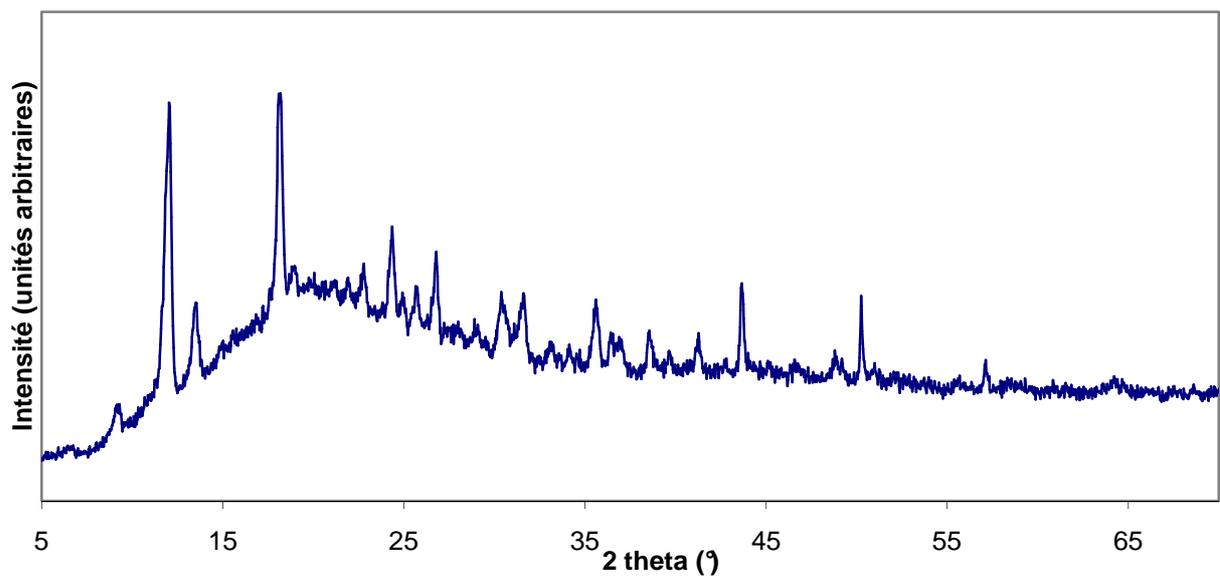


Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (NH₄-VPO, 120°)

10)

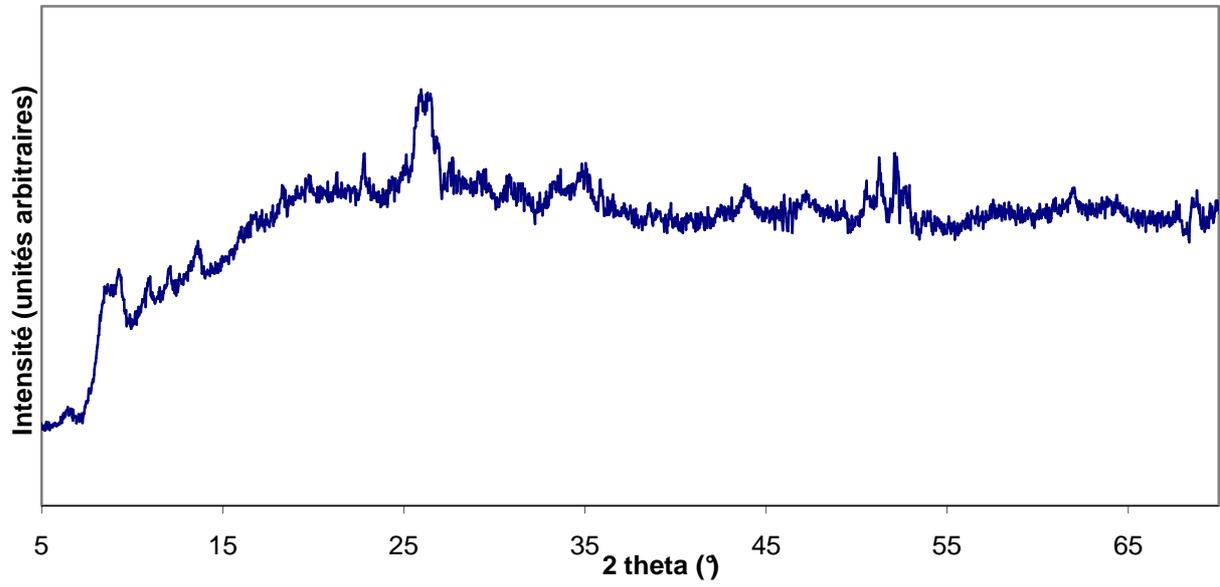
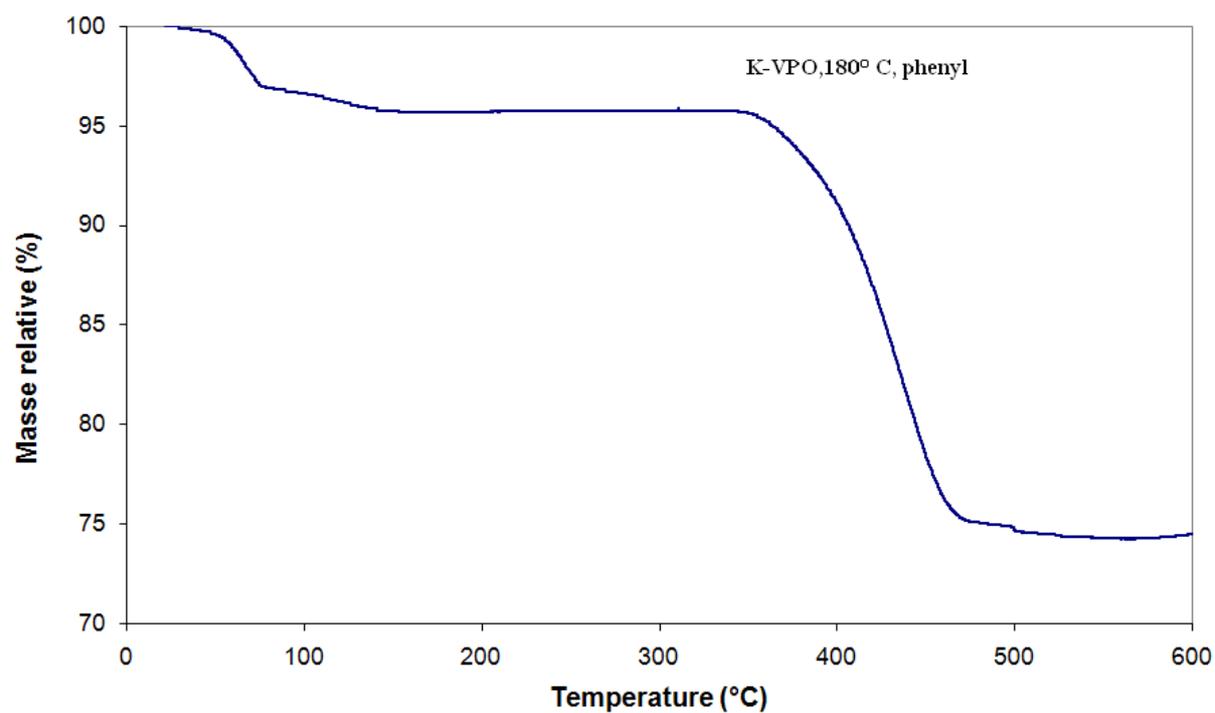


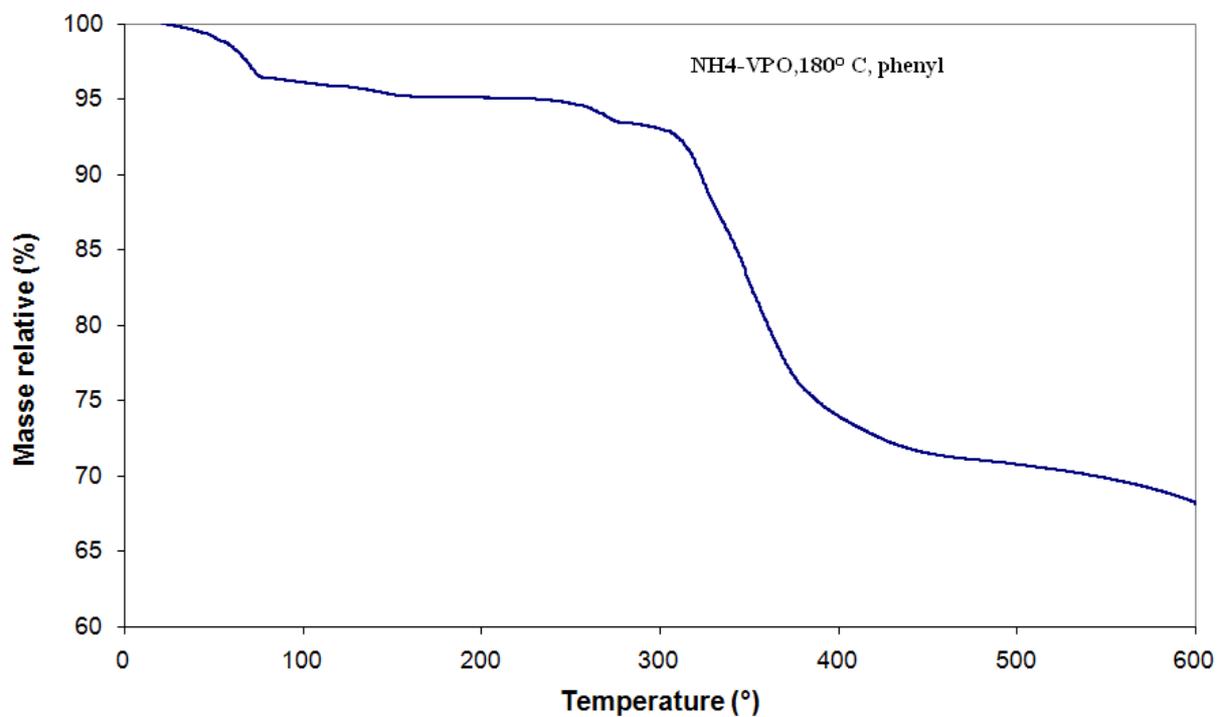
Diagramme de diffraction de rayon X de composé à conditions (NH₄-VPO, 150°)

11)



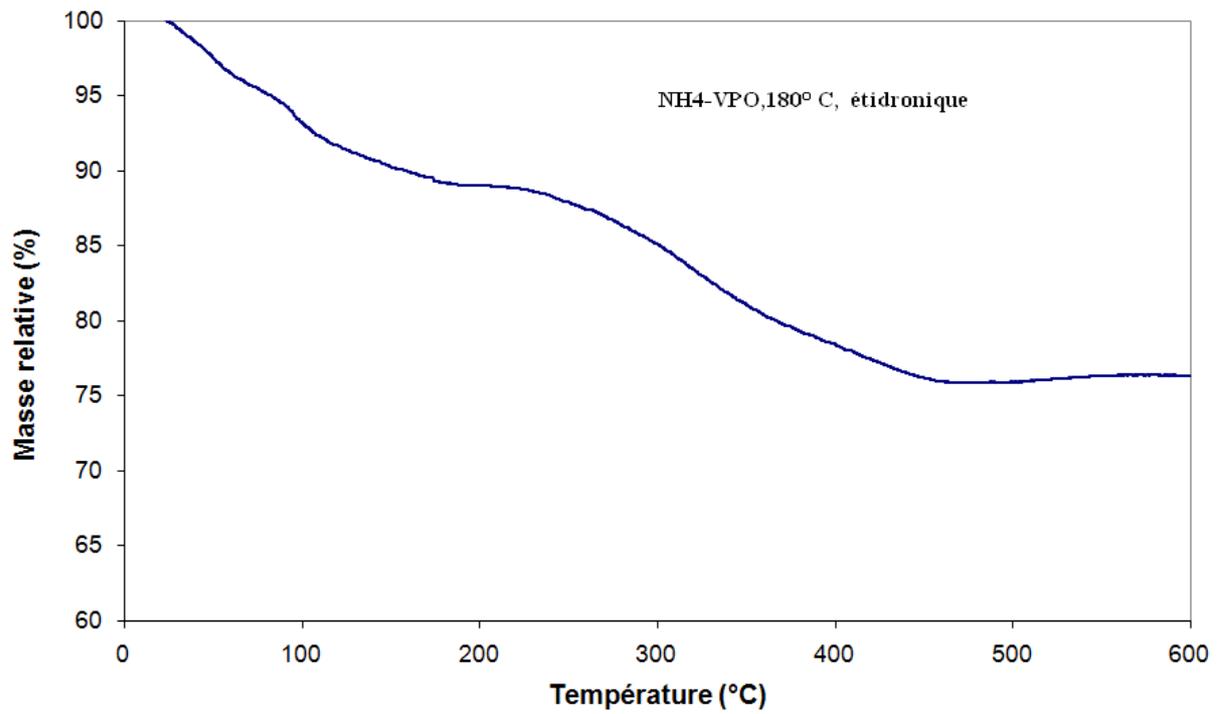
Données thermogravimétriques du composé à conditions K-VPO, 180°

12)



Données thermogravimétriques du composé à conditions NH₄-VPO, 180°

13)



Données thermogravimétriques du composé à conditions NH₄-VPO, 180°