



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 : .....

Année 2010

Série : .....

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

Option : chimie des matériaux

Par : **LOUIZA ZENKHRI**

-THEME-

---

*Synthèse et caractérisations physico-chimiques de  
Nouveaux matériaux hybrides*

---

Soutenu devant le jury

M. B.Dadamoussa  
M. A.Boutarfaia  
Dr. N.Audebrand  
M. J.Y.Saillard  
M. J.F.Hallet  
M.R.Gheriani

Professeur, Université de Ouargla  
Professeur, Université, de Ouargla  
M.C. Université de Rennes1  
Professeur, Université de rennes1  
Directeur de Recherche CNRS.U.de rennes1  
M.C. Université de Ouargla

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur



*A mes parents*

*A mes frères Salah et Abdelhafid*

*A mes sœurs Fatma et Salha.*

*A mes copines Faiza, Ibtissem , Milouda, Khadidja.*

*A toute ma famille.*

# *R*emerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux Inorganique : Chimie douce et Réactivité » au Laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes UMR CNRS 6226 de l'Université de Rennes1, dirigé par le professeur Jean-Yves Saillard. Je lui adresse ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Dr Nathalie Audebrand Maître de conférence à l'Université de Rennes1 et au Dr Thierry Bataille Chargé de Recherches, directeurs du mémoire à Rennes (France) pour m'avoir accueillie dans leur équipe, pour la confiance dans le laboratoire, pour avoir encadré ce mémoire, et pour les compétences qu'ils m'ont transmises dans le domaine de diffraction des rayons X sur la poudre, monocristal et thermodiffractométrie, et pour leur encouragement dans mon travail.

C'est avec un profond respect et la plus grande sincérité que j'adresse mes remerciements à Monsieur Ahmed BOUTARFAIA, Professeur et Recteur de l'Université KASDI Merbah de Ouargla, pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail, ses conseils et pour son aide précieuse multiforme.

Je remercie monsieur DADAMOUSA Belkheir professeur à l'Université de Ouargla, de me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également les membres de jury, messieurs Jean François Hallet, Directeur de Recherche CNRS. U. de Rennes 1, GHERIANI, maître de conférence à l'Université de Ouargla pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à mon collègue du bureau « Hajlaoui fadhel », deuxième année doctorant pour ses encouragements et son soutien.

Je remercie tous les membres de l'équipe du laboratoire que j'ai côtoyés durant toute la période de ce stage.

Mes remerciements vont également au personnel du centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse, et spécialement à Joseph le Lannic, Isabelle Péron et Francis Couttefrangeas pour les microanalyses des matériaux préparés.

**INTRODUCTION GÉNÉRALE**

1

**PREMIÈRE PARTIE****CHAPITRE I. Généralités sur les matériaux hybrides poreux**

<b>Introduction</b>	5
I. Définition des solides poreux	5
II. Les types de charpente des solides poreux	6
III. Les classes de solides poreux	6
IV. Propriétés des solides poreux	7
V. Applications des matériaux hybrides poreux	8
VI. Synthèse	10

**CHAPITRE II. Généralités sur les matériaux hybrides à base d'amine et de métaux de transition**

<b>Introduction</b>	12
<b>I. Les composants des matériaux hybrides organiques-inorganiques</b>	12
I-1. Les métaux de transition	12
I.2. L'oxoanion Squarate	13
I.3. Les amines	15
<b>II. La liaison hydrogène dans les composés</b>	16

**CHAPITRE III. Matériel et méthodes expérimentales**

<b>I. Procédures expérimentales</b>	18
I.1. Produit de départ	18
I.2. Elaboration	19
I.3. Bibliographie des matériaux présents dans ce travail	20
<b>II. Diffraction des rayons X</b>	22
II.1. Diffraction des rayons X par la poudre	22
II.1.1. Préparation de l'échantillon	23
II.1.2. Conditions de diffraction	23
II.1.3. Identification des pics	24
II.1.4. L'appareillage	25
II.2. Diffraction des rayons X par un monocristal	26
II.2.1. Description de la méthode	26
II.2.2. Les étapes de l'étude du cristal	26
II.2.3. Résolution de la structure	27
II.3. Thermodiffraction	27
II.4. Microanalyse à sonde électronique	27
II.4.1. Principe de la méthode	27
II.4.2. Analyse qualitative	29
II.4.3. Préparation des échantillons	29
II.4.4. Appareillage	30

## DEUXIEME PARTIE

<b>CHAPITRE IV. Elaboration, résultats et discussion</b>	34
<b>Interprétation des résultats obtenus</b>	34
a. Influence de la température	34
b. Influence du pH	34
c. Influence du produit de départ	34
d. Influence du temps de réaction	34
e. Influence des rapports molaires	34
<b>Squarates acides d'amines</b>	35
Introduction	35
I. Squarate acide de pipérazine	35
II. Ethylenediamine bis(hydrogéné squarate) monohydrate (1)	36
1. Préparation	36
2. L'analyse du produit	36
2.1. La diffraction des rayons X sur la poudre	36
2.2. Microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	37
2.3. Diffraction des rayons X par le monocristal	38
2.3.1. La molécule	38
2.3.2. Les liaisons Hydrogène	39
Conclusion	45
III. Ethylènediammonium bis(hydrogenesquarate)monohydrate (2)	41
1. Détermination de la structure du squarate d'éthylènediamine (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	41
2. Description de la structure du squarate d'éthylènediamine (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	42
Conclusion	45
<b>Squarate des métaux</b>	46
IV. Le squarate d'yttrium octahydrate	46
V. Les di[μ-hydrox-diaquo(squarates)de métaux trivalents (Fe, Al et Ga)	47
1. Préparation de [M(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O M = Ga , Al	48
2. Comparaison des diffractogrammes des produits	49
3. Décomposition thermique de [Al(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	50
Conclusion	54
<b>Squarate du métal et de l'amine</b>	55
VI. Squarate d'yttrium et d'ethylènediamine	55
1. Préparation	55
2. Enregistrement	55
3. Détermination de la structure du squarate d'yttrium et d'ethylènediamine	55

4. Description de la structure de squarate d'yttrium et d'éthylènediamine	56
Conclusion	59
VII. 1.4-Diazania-bicyclo[2.2.2]octane hydronium trinitrate	
I. Préparation	59
II. Analyse du produit	59
II.1. Diffraction des rayons X sur poudre	59
II.2. Microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	60
II.3. La diffraction des rayons X sur monocristal	61
II.3.1 Enregistrement	61
II.3.2 Résolution de la structure	61
II.3.3 La molécule	63
II.3.4 Les liaisons hydrogène	64
Conclusion	66
Conclusion générale	
Annexes	
Bibliographie	

## *Liste des tableaux*

Tableau	page	
Tableau I-1	Quelques applications des solides poreux liées à leurs propriétés.	9
Tableau II-1	Les différents polyèdres rencontrés dans le mémoire.	13
Tableau III-1	Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.	18
Tableau III-2	Les squarates des amines décrits dans la littérature.	20
Tableau III-3	Les squarates de lanthanes et de métaux de transitions décrits dans la littérature.	21
Tableau IV-1	Les conditions des synthèses rapportées dans ce mémoire.	33
Tableau IV-2	Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans le produit final.	37
Tableau IV-3	Comparaison entre les paramètres de maille enregistrés et ceux de S.Mathew (2002).	38
Tableau IV-4	Les données cristallographiques et des détails sur la collecte (squarate d'éthylènediamine).	41
Tableau IV-5	Les conditions et observations sur les synthèses.	48
Tableau IV-6	Resumé essentiel de la transformation du composé $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ , (M = Fe, V, Al) sous effet de l'augmentation de la température.	52
Tableau IV-7	Les données cristallographiques du composé $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5} \cdot 4H_2O$	54
Tableau IV-8	Les pourcentages massique et atomique de ces éléments chimiques présents dans l'échantillon étudié.	60
Tableau IV-9	Donnée cristallographique sur la maille de $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$	63
Tableau IV-10	Liaison hydrogène ( $A^\circ$ ), ( $^\circ$ ) dans le composé $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$	64

## *Liste des figures*

Figure	Page	
Figure I-1	Caractéristique des solides poreux.	5
Figure II-1	Famille des oxoanions de formule $C_nO_n^{2-}$ .	13
Figure II-2	L'acide squarique et ses anions.	14
Figure II-3	Alignement des anions de squarate en chaîne linéaire.	14
Figure II-4	Arrangement des anions de squarate cyclique en forme dimère.	15
Figure II-5	Arrangement des anions de squarate cyclique en forme tétramère.	15
Figure II-6	Les amines utilisées dans les synthèses.	15
Figure III-1	L'influence de l'état cristallin sur la forme et l'intensité des raies de diffraction caractéristiques du squarate acide de pipérazine.	22
Figure III-2	Illustration de la loi de Bragg.	23
Figure III-3	Exemple d'identification des pics d'hydroxyde de chrome.	24
Figure III-4	Géométrie Bragg Brentano dans le diffractomètre Siemens D500.	25
Figure III-5	Diffractomètre Kappa CCD (goniomètre).	26
Figure III-6	Schéma de principe du microanalyseur à sonde électronique.	28
Figure III-7	Schéma des interactions faisceau d'électrons – matière.	29
Figure III-8	Spectre de rayon X (a) obtenu pour l'analyse globale de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (b).	30
Figure IV-1	Superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur la poudre de squarate acide de pipérazine.	35
Figure IV-2	Diffractogramme des rayons X sur la poudre du nouveau produit	36
Figure IV-3	Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (a).	37
Figure IV-4	Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le carré sur la figure (b).	37
Figure IV-5	Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (c).	37
Figure IV-6	Unité asymétrique de $[H_3N(CH_2)_2NH_2] [HC_4O_4]_2H_2O$ .	39
Figure IV-7	Connexion par liaisons hydrogène des entités $[HC_4O_4]^-$ et $H_2O$ dans $[H_3C(CH_2)_2NH_2] [HC_4O_4]_2H_2O$ . (D'après S. Mathew et al. 2002)	39



Figure IV-8	Sous-réseau de couche formé par la liaison hydrogène entre les rubans et l'amine protonnée.	40
Figure IV-9	Unité asymétrique de $(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ .	42
Figure IV-10	Vue de la structure de de $(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ .	43
Figure IV-11	Projection de la structure de l'éthylènediamine le long de l'axe b.	44
Figure IV-12	Projection de la structure du squarate d'éthylènediamine le long de l'axe a.	44
Figure IV-13	Projection de la structure de squarate d'éthylènediamine le long de l'axe c.	45
Figure IV-14	Superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur la poudre des produit analogue à la fiche 00-037-1731 de la base de donnée PDF2-ICDD.	46
Figure IV-15	Superposition des diagrammes $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 2\text{H}_2\text{O}$ de J.T.Wroblewski et D.B.Brown (fiche N° 00-031-1739) et $[\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 2\text{H}_2\text{O}$ préparé. M=Al,Ga.	49
Figure IV-16	Comparaison des diagrammes des poudres .	49
Figure IV-17	Thermodiffractogramme de $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 2\text{H}_2\text{O}$ (temps d'acquisition par diagramme : 2700 sec sous air ; régime thermique $13 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ de $18 \text{ }^\circ\text{C}$ à $600$ ).	53
Figure IV-18	Unité asymétrique de Squarate d'yttrium et d'éthylènediamine $\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}.4\text{H}_2\text{O}$ .	
Figure IV-19	Polyèdre de coordination du métal yttrium dans (a) vue du coté et (b) vue du dessus.	57
Figure IV-20	Projection de la structure de $\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}.4\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a.	57
Figure IV-21	Projection de la structure de le long de l'axe c.	
Figure IV-22	Projection de la structure de $\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}.4\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe b.	58
Figure IV-23	Superposition des diffractogrammes par rayon X de	

	$(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ .	
Figure IV-24	Spectre de rayon X (a) obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le signe + sur la figure (b)	60
Figure IV-25	Vue de la structure de $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$	61
Figure IV-26	Projection de la structure de $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H$ le long de l'axe c	62
Figure IV-27	Projection de la structure de $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ le long de l'axe b.	62
Figure IV-28	l'unité asymétrique du composé $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ .	64
Figure IV-29	Vue général des liaisons hydrogène au sein du nouveau matériau.	65

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

Les matériaux poreux hybrides ont fait l'objet de nombreuses recherches dans la chimie inorganique ces dernières années. Elles ont été initiées en 1850 quand Thompson fit une observation sur les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes naturels (Thompson H.S., 1850). Leur utilisation permet immédiatement d'adoucir l'eau dans les machines à vapeur. Georges Friedel montre que l'espace laissé libre lors de la déshydratation peut être rempli par d'autres molécules comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'éthanol, les halogénures légers de silicium (Friedel G., Bull., 1896), ouvrant ainsi la voie aux applications en adsorption et en stockage des gaz.

Ces zéolithes naturelles étaient prometteuses mais en nombre limité, le recours à des zéolithes synthétiques s'imposait. Henri Sainte-Claire Deville réalisa la première synthèse de zéolithe artificielle à partir d'un mélange de solution de silicate de potassium et d'aluminate de sodium dans un tube de verre scellé porté à 170 °C (Sainte-Claire Deville.,1862). Une étape décisive est franchie avec l'utilisation comme empreinte des molécules organiques (amines ou ammoniums quaternaires) à la place des ions alcalins (Barre R.M., Denny P.J., 1961). Des premiers solides mésoporeux apparaissent (Beck et al., 1992) et le diamètres de leurs pores peut atteindre 500 Å. Grâce à l'utilisation de très gros « template », comme les micelles, la charpente reste toujours inorganique mais malheureusement amorphe.

Le dernier développement dans ce domaine concerne les matériaux poreux hybrides qui associent dans leurs squelettes les parties organiques et inorganiques reliées par des liaisons fortes dont la recherche a vraiment débuté avec Robson en 1989.

C'est dans cet axe de recherche que se situe notre travail dans ce mémoire dont le but est de préparer de nouveaux matériaux hybrides poreux par voie de chimie douce en utilisant des entités de construction organiques et inorganiques. Les unités de construction inorganiques sont des polyèdre métallique  $MO_n$  : M est un métal de transition,  $n = 6$  pour les dihydroxydes squarate des métaux trivalents comme par exemple dans  $[Ga(OH)(C_4O_4)H_2O]_2 \cdot 2H_2O$  et  $n = 8$  pour les squarate de métaux octahydrate comme par exemple  $[Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O]$  et squarate d'yttrium et d'éthylènediamine  $[Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5} \cdot 4H_2O]$  (chapitre IV). D'autre part l'unité de construction organique est l'oxoanion de l'acide squarique ( $C_4O_4^{2-}$  ou

$\text{HC}_4\text{O}_4^-$ ). Quant à l'amine, elle joue le rôle de « template ». Les atomes de l'azote de l'amine dans la pipérazine, l'éthylénediamine, le 1.4-diazabicyclo[2.2.2]octane seront protonés pour pouvoir équilibrer les deux charges négative excédentaires portées par la charpente inorganique.

L'encrage des deux atomes d'azote sur le réseau anionique s'effectue via des liaisons faibles hydrogène.

Ce mémoire se compose de deux parties.

La première partie est consacrée à une présentation générale et une étude bibliographique sur les matériaux hybrides, leurs compositions, leur classification, leurs propriétés, les différentes méthodes de synthèses et leurs diverses applications. Une partie est réservée aux travaux antérieurs réalisés sur ces matériaux, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

La deuxième partie présentera la technique expérimentale pour l'élaboration des échantillons hybrides organiques-inorganiques contenant l'anion  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$  ou  $\text{HC}_4\text{O}_4^{2-}$  comme premier ligand et/ou l'amine en seconde position, par voie de chimie douce. La caractérisation des composés a été réalisée par microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X par le monocristal et la poudre, et l'étude du comportement thermique par analyse thermodiffractométrique.

Enfin, dans la conclusion nous résumons l'essentiel des résultats de notre travail.

# PREMIERE PARTIE

*Généralités sur les matériaux poreux hybrides,*

*Généralités sur matériaux hybrides à base d'amine et de  
métaux de transition,*

*Matériels et méthodes expérimentales.*



# CHAPITRE I

*Généralités sur les matériaux poreux hybrides*



## CHAPITRE I. Généralités sur les matériaux hybrides poreux

### Introduction

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la construction des objets pour en servir à la promotion de toute innovation technologique. Les matériaux sont sélectionnés en raison de propriétés particulières et mis en œuvre en vue des usages spécifiques. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface, les différentes matières premières qui sont à leur base, confèrent à ceux-ci des propriétés particulières. Le souci de la chimie est de transformer des matériaux en d'autres, tout en améliorant les propriétés pour remplir les fonctions souhaitées par le consommateur.

### I. Définition des solides poreux

Les solides poreux présentent à l'échelle atomique des arrangements tridimensionnels et périodiques d'atomes où apparaissent de manière ordonnée des cages ou des tunnels de taille nanométrique (les pores), et par là même, une surface interne où des réactions de surface pourront intervenir, Figure I-1 (Gérard Férey, 2007).

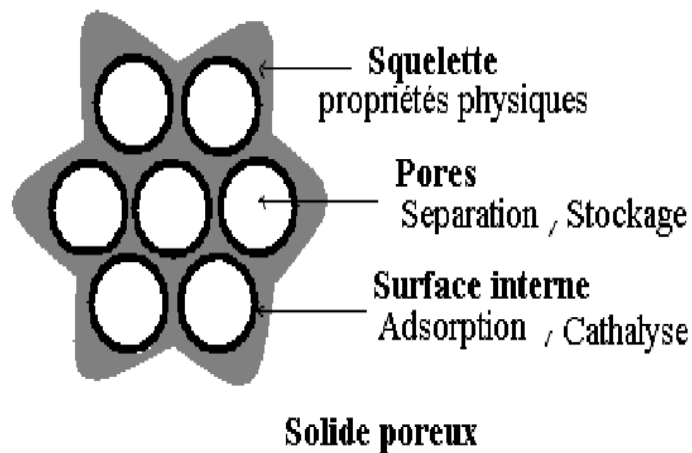


Figure I-1. Caractéristiques des solides poreux

(D'après Férey, 2007)

## II. Les types de charpentes des solides poreux

Il existe trois types de matériaux poreux qui sont, soit des matériaux poreux inorganiques, des matériaux poreux hybrides ou des matériaux poreux organiques.

## III. Les classes de solides poreux

Les matériaux poreux ont été classés selon différents critères. En fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques et minérales, on distingue deux grandes familles (C. Sanchez, F. Ribot, 1994).

La classe I correspond à des systèmes dans lesquels les composantes organique et minérales interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogène ou électrostatiques. Ces composés présentent un certain nombre d'intérêts, tels que : la facilité de synthèse du matériau, la non nécessité de précurseurs métal organiques hétérofonctionnels, la facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique permettent aisément de créer des architectures fonctionnelles par auto-assemblage.

La classe II correspond à des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes. Selon les conditions de synthèse et la nature chimique des précurseurs utilisés, ces matériaux peuvent apparaître comme des co-polymères organo-minéraux ou des nano-composites. Le fait d'avoir un lien chimique covalent entre les composantes organiques et minérales présente en effet un certain nombre d'avantages, tels que la possibilité de synthèse de matériaux entièrement nouveaux à partir d'alcoxydes fonctionnalisés, une minimisation des séparations de phase, une meilleure définition de l'interface organique-inorganique. Cela peut permettre d'aboutir à une meilleure compréhension du matériau et de la relation microstructure-propriétés, un ajustement plus aisé de la balance hydrophile-hydrophobe.

D'autres classifications ont été reportées selon différents critères, comme suit :

- Dimension des pores : on détermine alors trois classes de solides poreux, les microporeux (dont le diamètre des pores est inférieur à 2nm), les mésoporeux ( $2 < \phi < 50$  nm), les macroporeux ( $50\text{nm} < \phi$ ).



- La nature des constituants du squelette : Inorganique (cristallisé ou amorphe) ou hybride.
- La coordinance des cations du réseau : coordinance égale à 4 ou supérieure à 4.
- Dimensionnalité de sous réseau organique : 3D ou 0 à 3D.
- La nature de « template » : organique, amines, complexe, solvant ou micelles polymères.
- La famille : zéolithes (aluminosilicates), phosphates, germanates métallophosphates, arsenates, polymères de coordination MOF (Métal Organique Framework) et dérivés.

#### **IV. Propriétés des solides poreux**

Les propriétés de ces matériaux résultent de la somme des contributions individuelles de leurs composantes et de la forte synergie créée par l'interface hybride très étendue (C.Sanchez, G.Soler. 2003) (J.Soler- F.Ribot, T. Lalot, 2001) . L'interface minérale-organique joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques). Un meilleur contrôle de cette interface permet non seulement des développements passionnants dans le domaine de l'élaboration des matériaux poreux mais aussi d'optimiser leurs propriétés d'usage. Parmi les propriétés qui conduisent à une bonne qualité de ces solides, une stabilité thermique la meilleure possible (1000°C idéalement). De grands pores de dimensions modulables pour insérer une grande variété de molécules et une grande surface spécifique pour favoriser un maximum d'interactions entre les espèces adsorbées et la paroi, l'objectif étant la catalyse, le stockage et la séparation. Au-delà de ces propriétés "classiques", un bon solide poreux doit avoir un squelette qui puisse accepter un maximum de substitutions chimiques sur les sites occupés par les cations et les anions de la structure. Cela permet à la fois de pouvoir moduler la taille des pores et d'introduire des propriétés physiques dans le squelette pour en faire des matériaux qui cumulent, dans le même solide, de multiples propriétés susceptibles d'applications dont certaines inédites.

## V. Applications des hybrides

Les nanomatériaux hybrides sont utiles dans des domaines associés à l'énergie, l'environnement et la robotique. Ils permettent une miniaturisation des systèmes et une diffusion plus aisée et donc des cinétiques plus rapides. Des temps de réponses plus courts ou des rendements plus élevés pourraient être ainsi obtenus dans les applications concernant les capteurs, les afficheurs, les piles et batteries.

Les cations de la charpente peuvent donner lieu à des substitutions, en particulier avec des cations de transition. Ces substitutions peuvent modifier la charge électrique de la charpente et ses propriétés acido-basiques, ou introduire des propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique), que l'on rencontre habituellement dans les solides denses. Ils deviennent alors des solides multifonctionnels, très recherchés actuellement.

Les pores, avec leurs caractéristiques géométriques, sont des sites d'accueil pour les molécules. Ils sont capables de les emprisonner. C'est le stockage, d'un grand intérêt actuel, en termes d'environnement. Ils peuvent substituer ces molécules à celles qui résidaient déjà dans les cavités; c'est l'échange. Lorsqu'il s'agit de mélanges de molécules, les ouvertures qui permettent d'accéder à l'intérieur du pore peuvent servir de filtre à l'entrée de certaines d'entre elles. On parle alors de sélectivité ou de séparation lorsque les pores sont également aptes à retenir une ou plusieurs des espèces en leur sein. Enfin, les espaces confinés que constituent les pores peuvent servir de nanoréacteur pour le mélange des molécules organiques susceptibles de réagir.

La surface interne est responsable de nombreuses propriétés catalytiques des solides poreux. C'est sur elle que se fixent au départ les molécules adsorbées. Plus elle est grande, meilleures sont les performances. Pendant longtemps, l'importance économique des solides poreux a tenu à cette caractéristique, en particulier dans l'industrie pétrolière et la chimie fine (Gérard Férey, 2007). Le tableau [I-1] issu de cette revue présente les applications liées aux propriétés de ces matériaux.

Le tableau I-1. Quelques applications des solides poreux liées à leurs propriétés d'après Férey, 2007.

Propriétés liées à	Propriétés utilisées	Appliquées en	Exemple
A la surface (catalyse)	Acido-basiques	Catalyse acide	Ruptures de liaison C-C dans les aliphatique. Formation de liaison C-C dans les aliphatiques. Réarrangement de liaison C-C. Réactions d'isomérisation. Réactions de substitution nucléophile et d'addition Réactions de cyclisation. Réactions de substitution électrophile sur les noyaux aromatiques
		Catalyse basique	Déshydrogénation des alcools Isomérisation des doubles liaisons des oléfines
	Oxydoréductrices		Hydroxydation des molécules aromatiques Oxydation des hydrocarbures lourds. Déshydrogénation oxydante du propane et du méthanol.
	Electrostatique	Adsorption	
Aux pores		Sélectivité	Sélectivité de réactifs
Aux squelettes	Géométries des fenêtres		Sélectivité de produits Sélectivité d'isomères
		Tamis moléculaires	Séparation
	Géométries des cages	Stockage des gaz	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...
		Adsorption et restitution des médicaments nanosciences	
Physiques	Magnétisme Conductivité Luminescence	Phosphate d'éléments 3d ferromagnétiques Hybrides d'éléments 3d à valence mixte. Hybride de terres rares	

## **VI. Synthèse**

Au cours de ces dernières années, de nombreux matériaux hybrides ont été commercialisés. Il est remarqué une richesse de stratégies de synthèse et de procédés permettant d'élaborer et de mettre en forme des matériaux hybrides (G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, 2002). Les chemins réactionnels de ces principales stratégies de synthèse correspondent aux procédés sol-gel et aux synthèses hydro ou solvo-thermales. Ils utilisent des précurseurs moléculaires, de types alcoxydes, sels métalliques en présence de complexants polyfonctionnels ou précurseurs organofonctionnels dans lesquels la fonctionnalité organique R' non labile est terminale ou pontante. Le solvant peut aussi permettre l'introduction de composantes organiques très diverses qui peuvent, soit être réticulées photochimiquement ou chimiquement au cours de la croissance du réseau minéral, soit rester piégées dans la matrice obtenue.

La grande variété de microstructures accessibles peut être ajustée par un soigneux contrôle de la chimie et du procédé d'élaboration. Ces stratégies sont simples, économiques, versatiles et donnent naissance à des hybrides faciles à mettre en forme.

# CHAPITRE II

*Matériaux hybrides à base d'amine et de métaux de  
transition*



## **CHAPITRE II. Généralités sur les matériaux hybrides à base d'amine et de métaux de transition**

### **Introduction**

Depuis plus d'une vingtaine d'années, l'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides, reposant sur «la chimie douce» suscite un très fort intérêt pour leurs propriétés d'échanges ioniques, catalyse et stockage (Millward A.R. et Yahhi O.M, 2005). On trouve dans la littérature beaucoup de composés basés sur les oxoanions, tels que des sels de 3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione ( $H_2C_4O_4$ ), également connu sous le nom de squarates. Il est rapporté des chaînes (Van Ooijen, J. A. C et Reedijk, J., Spek, A. L. 1979), couches (Lin, K.-J., Lii, K.-H. 1997), des propriétés magnétiques (Bouayad, A., Brouca-Cabarrecq, C., Trombe, J.-C., Gleizes, A. 1992), ou propriétés de luminescentes (De Mello Donega, C.; Ribeiro, S. J. L.; Goncalves, R. R.; Blasse, G., 1996).

### **I. Les composants des matériaux hybrides organiques- inorganiques**

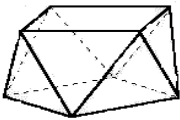
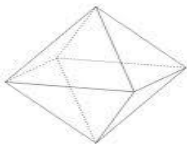
#### **I-1. Les métaux de transition**

Les métaux de transition comportent une sous-couche électronique *d* ou *f* partiellement remplie. L'existence de niveaux profonds incomplets leur confère des propriétés voisines. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles). Fortement électropositifs, leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques. L'existence simultanée de valences multiples explique leur tendance à la formation de phases non stœchiométriques, ainsi que les propriétés physiques particulières.

Les métaux utilisés dans ce travail sont les métaux de transition trivalents suivant : Y, Fe, Ga, Cr, Al.

Parmi les composés décrits dans ce mémoire, on trouve divers polyèdres métalliques du type  $MO_n$  avec  $n = 6$  et  $8$ , dans le tableau [II-1] sont listés les exemples rencontrés.

Tableau II-1. Les différents polyèdres rencontrés dans ce mémoire

Polyèdre	Schéma	Exemple dans
Antiprisme à base carré		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Squarate d'yttrium octahydrate</li> <li>▪ squarate d'yttrium et d'éthylènediamine</li> </ul>
octaèdre		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ di[<math>\mu</math>-hydrox-diaquo(squarates)] de gallium</li> </ul>

## I.2. L'oxoanion squarate

On a utilisé un oxoanion cyclique qui appartient à une famille de cycles aromatiques, de formule générale  $C_nO_n^{2-}$ , (Figure II.1).

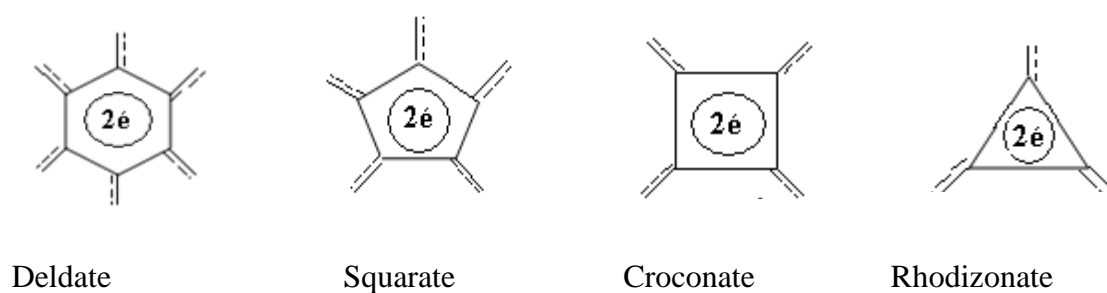


Figure II-1. La famille des oxoanions de formule  $C_nO_n^{2-}$

Les oxoanions sont stabilisés par une délocalisation des électrons  $\pi$  à l'intérieur du cycle et sont des acides forts. Ils peuvent favoriser des interactions faibles, telles que des liaisons d'hydrogène (Gilli et al., 2001), (Lan et Mak, 2001), (Sain et al., 2002), et des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (Braga et al., 2002).

Parmi ceux-ci, nous nous sommes intéressés dans le cadre de notre mémoire à l'utilisation de l'acide squarique dont l'oxoanion est  $C_4O_4^{2-}$  ou  $HC_4O_4^-$ .

De nombreux matériaux hybrides ont été synthétisés à partir de cet acide dont les structures décrites dans la littérature sont de dimensionnalités variées. L'acide squarique (1) peut former un monoanion (2) et un dianion (3) par déprotonation, (Figure II.2).

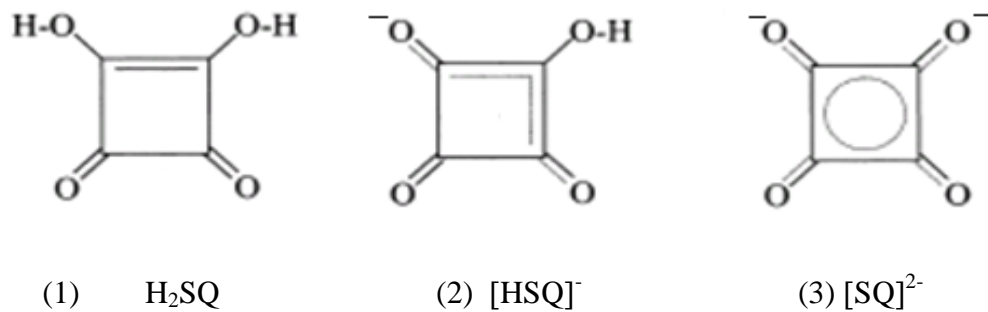


Figure II-2. L'acide squarique et ses anions

Le premier possède deux groupes  $OH^-$ -donneurs et deux carbonyles accepteurs, le second a un groupe  $OH^-$ -donneur et trois carbonyles accepteurs, et dans le troisième, on ne trouve pas de groupes donneurs. Les trois espèces possèdent un certain degré de délocalisation, mais le plus prononcé est dans (3) qui est considéré comme aromatique (S. Mathew et al., 2002).

Les anions de squarate monohydrogénée  $[HSQ]^-$  (2) peuvent s'aligner pour former une chaîne qui se tient de tête au bas par la liaison hydrogène  $O-H \cdots O$  comme présenté dans la figure II-3, ou une tête à tête dimère cyclique comme dans la figure II-4, ou en tétramère figure II-5.

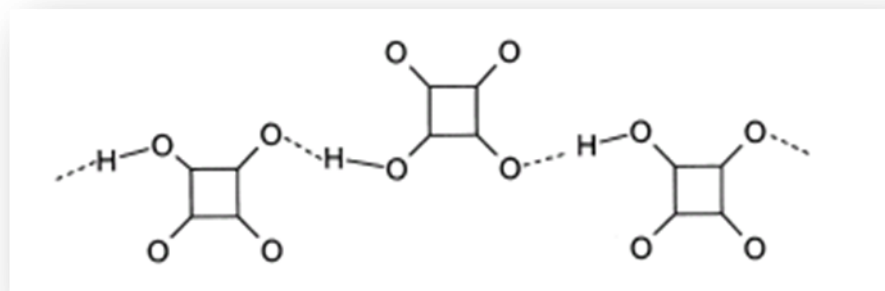


Figure II-3. Alignement des anions de squarate en chaîne linéaire



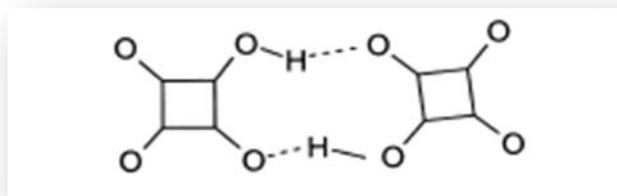


Figure II-4. Arrangement des anions de squarate cyclique en forme dimère.

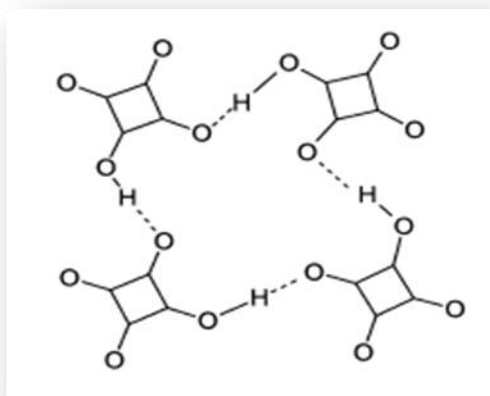


Figure II-5. Arrangement des anions de squarate cyclique en forme tétramère.

### I.3. Les amines

Nous avons utilisé trois amines de taille et topologie différentes (figure II-6) dans le but d'étudier la possibilité de formation du composé avec ces amines, et par la suite en vue d'introduire des amines de chaînes carbonées plus longue pour augmenter la taille des pores.

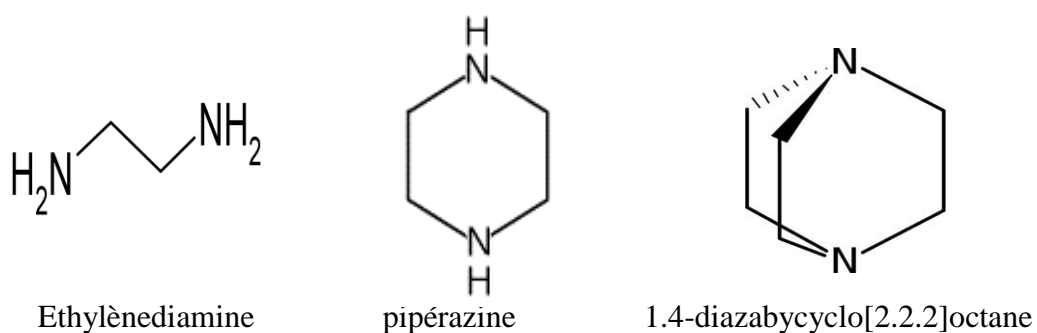


Figure II-6. Les amines utilisées dans les synthèses.

1. L'éthylènediamine : (notée par la suite ED) est un composé organique de formule générale  $C_2H_4(NH_2)_2$  ; il est incolore, fortement basique et largement utilisé dans la synthèse chimique.
2. La pipérazine : (notée par la suite PIP) est un composé organique constitué d'un cycle saturé à six atomes contenant deux atomes d'azote en positions opposées; elle est soluble dans l'eau, et c'est une base faible.
3. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane : (notée par la suite DB) est utilisé comme catalyseur et complexant.

#### **4. Les liaisons hydrogène**

La liaison hydrogène est une liaison physique électrostatique (T.W. Martin et Z.S. Derewenda, 1999), non covalente, de type dipôle-dipôle, de basse intensité. Elle relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Bien qu'elle soit de la même famille que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité ; leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle de la force de Van der Waals et pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène qui contient un composé à H acide, c'est-à-dire un hétéroatome (azote, oxygène) porteur d'un atome hydrogène (comme dans les amines) et d'un accepteur qui contient un hétéroatome (uniquement azote, oxygène) porteur de doublets libres. Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ  $2 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire 0,2 nm.

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

# CHAPITRE III

*Elaboration, matériels et méthodes expérimentales*



## CHAPITRE III. Elaboration, matériels et méthodes expérimentales

### I. Procédures expérimentales

#### I-1 Produit de départ

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

Tableau III-1. Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

Formule chimique	Non du produit	Fournisseur	masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	pureté
<b>La contribution organique</b>				
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione	ACROS ORGANIC	114.06	99 %
<b>La contribution inorganique</b>				
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Nitrate de fer nonahydraté	NORMAPUR	194.2	98%
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Nitrate de gallium hydraté	ACROS ORGANIC	273.74	98%
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Nitrate de chrome nonahydraté	PROLABO	400.15	99%
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Nitrate d'aluminium nonahydraté		275	98%
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Nitrate d'yttrium hexahydraté	ACROS ORG	383.01	98%
<b>L'amine</b>				
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Ethylènediamine	ACROS ORGANIC	144	99 %
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Pipérazine	SIGMA	194.2	99 %
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	Dabco	ACROS ORGANIC	112.17	97%

## I.2. Elaboration

A partir de ces produits sont élaborés des matériaux, le résultat de leurs études est présenter dans le quatrième chapitre selon les procédures suivantes :

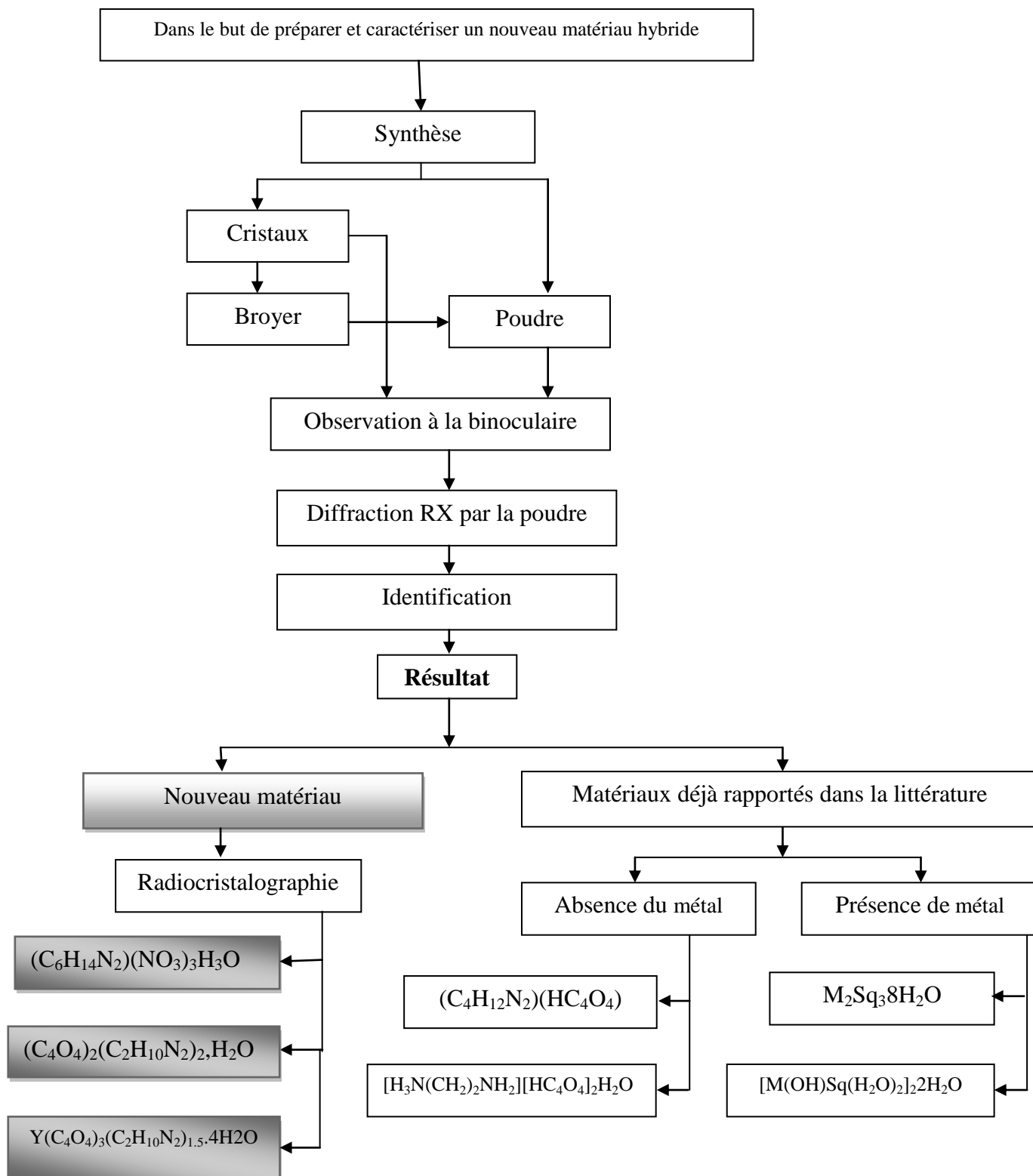


Schéma d'élaboration des matériaux

Les synthèses ont été réalisées par voie de chimie douce en solution (18 °C - 80 °C). Le détail du protocole expérimental se trouve dans la deuxième partie.

L'interaction des nitrates de métaux  $M(NO_3)_3$  avec  $M = (Y, Fe, Cr, Al)$ , l'acide squarique et des amines ED et PIP a donné comme résultat un squarate acide d'éthylènediamine hydrate et un squarate de pipérazine. Ils se sont formés grâce à l'interaction par liaison hydrogène des motifs (figures II-3 et II-5) avec les ligands organiques ED et PIP respectivement (Surech.M et al, 2002).

### I.3. Bibliographie des matériaux présents dans ce travail

Des études sur ces familles de composés décrivant leurs synthèses et leurs décompositions thermiques sont rapportées dans la littérature (tableau III-2.)

Tableau III-2. Les squarates des amines décrits dans la littérature

Produits	Auteurs
$[CH_3NH_3][H_2C_4O_4] [HC_4O_4]$	Surech.M, Geo.P, K.Shivasankar, Amitava.C 2002
$[NH_3(CH_2)_2 NH_3]_2[HC_4O_4]_4H_2O$	
$[H_3N(CH_2)_2NH_2][HC_4O_4]_2H_2O$	
$[NH_3(CH_2)_3NH_3] [(HC_4O_4)_2]$	
$[NH_3(CH_2)_4 NH_3] [(HC_4O_4)_2]$	
$[NH_3(CH_2)_5 NH_3] [(HC_4O_4)_2] [H_2C_4O_4] H_2O$	
$[C_6N_2H_{16}] [HC_4O_4]_2$	
$[((CH_3)_2N)_2CNH_2][H_2C_4O_4][HC_4O_4]$	
$[C_4H_{12} N_2] [C_4O_4]_2 2H_2O$	E.J.Maclean 1999
$[C_4H_{12} N_2] [HC_4O_4]_2$	D.Denis 2006
$[C_6H_8 N] [HC_4O_4]( H_2O)$	Okan.Z.Y. et al 1998
$[C_6H_9 N_2]_2 [C_4O_4]$	
$[C_8H_{26} N_4] [C_4O_4]_2$	H.Pazaoglu et O.O.Yilan 2006

Tableau III-3. Les squarates des lanthananes et des métaux de transition décrits dans la littérature

Produits		Auteurs	
$M(C_4O_4)(H_2O)_4$ ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ )		C.R. Lee, C.C.Wang et Y.Wang (1996)	
$[Er(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 12H_2O$		M. Camara, C. et al (2003)	
$Ln_2(H_2O)_{11}(C_4O_4)_3 \cdot 2H_2O$ Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu.		Jean-F.P, Alain.G et Jean-C-T (1990)	
$Ln_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$ Ln = Nd, Ce, Pr, La.			
$Ln(H_2O)_x(C_4O_4)_2 \cdot yH_2O$ $x+y = 6$ Ln = Ce, Pr, Nd.			
$Ln(H_2O)_6(C_4O_4)_2 \cdot H_2O$ Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu.			
$[Nd_2(C_4O_4)_3(H_2O)_{11}] \cdot 2H_2O$		E.Huskowska, T.Glowiak,	
$Eu_2(C_4O_4)_3(H_2O)_8$		J.Legendziewicz, G.Oremek G (1992)	
$[Ce(H_2O)_2]_2(C_4O_4)_3$		Jean-C-T, Jean-F.P, Alain.G (1990)	
$[Ce(H_2O)_2]_4(C_4O_4)_6 \cdot 3H_2O$			
$[Ce,Ce(H_2O)_2]_2(OH)(C_4O_4)_5 \cdot 3H_2O$			
$M(OH)(C_4O_4) \cdot 3H_2O$	M = Cr, Fe, Al	R.West et H.Y.Niu, Inorg. Chem (1963)	
	M = V	S.M.Condren et H.O.McDonald (1973)	
	M = Cr	J.P.Chesick et F.Doany (1981)	
$[Fe(OH)(C_4O_4)H_2O_2]_2 \cdot 2H_2O$		J.T.Wroblewski et D.B.Brown (1978)	

Squarates de métaux de transition et de l'amine

$[C_6H_{14}N_2]_2 [Co_2(C_4O_4)_3(H_2O)_4]$	Dan Meenakshi et al (2003)
$[C_3H_5N_2]_2 [Co_2(C_4O_4)_3(H_2O)_4]$	
$[C_4H_{14}N_2]_2 [M(C_4O_4)_2(H_2O)_4][H_2O]_2$ M = Co, Ni, Zn, Cd	
$[M(C_4O_4)_3(H_2O)_2[C_3H_4N_2]]$ M = Ni, Co, Zn	
$[M(H_2O)_2(C_4O_4)(C_{10}H_8N_2) \cdot xH_2O]$ (M = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0 – 3)	J. Greve (2000)
	C. Näther, J. Greve, et I. Jeß (2002)

## II. Diffraction des rayons X

### II.1 Diffraction des rayons X par la poudre (DRX)

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX. Un faisceau incident de rayon X tombe sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Dans ce travail de recherche, on a remarqué l'influence de l'état cristallin sur la forme et l'intensité des raies de diffraction caractéristiques à chaque matériau. Les raies intenses peuvent devenir diffusées et mal résolues avec l'augmentation du désordre structural. Les composés synthétisés peuvent comporter des défauts cristallins ou plusieurs phases et donner des diagrammes de diffraction bien ou mal résolus comme présenté dans la figure III-1, où sont superposés les diagrammes de diffraction (squate acide de pipérazine), (Chapitre IV).

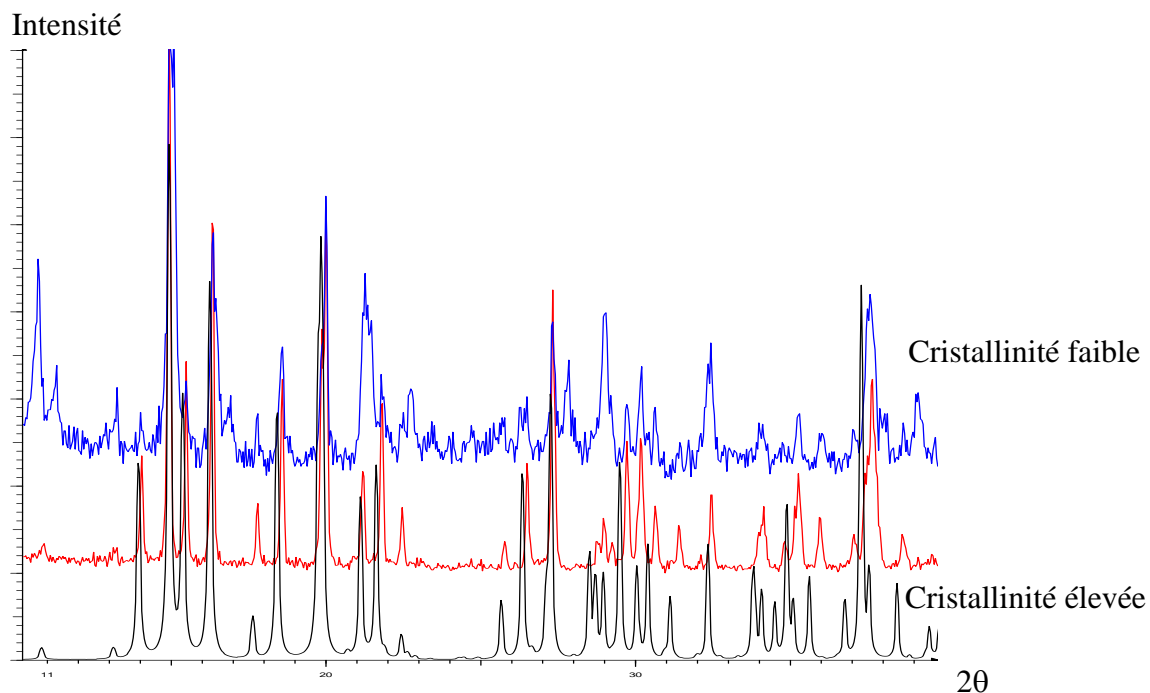


Figure III-1. Influence de l'état cristallin sur la forme et l'intensité des raies de diffraction caractéristique de squarate acide de pipérazine



### II.1.1 préparation des échantillons

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

### II.1.2 Condition de diffraction

Un faisceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires (Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud). Lorsque l'angle d'incidence correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixe, on enregistre un pic de diffraction. La méthode de poudre fournit une série de couple  $(\theta, I)$ . On peut donc calculer la distance interoculaire par la relation de Bragg

$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin \theta \quad \text{où}$$

- $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.
- $\theta$  : angle de diffraction.
- $n$  : Ordre de réflexion.
- $d_{hkl}$  : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller  $h, k, l$ .

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

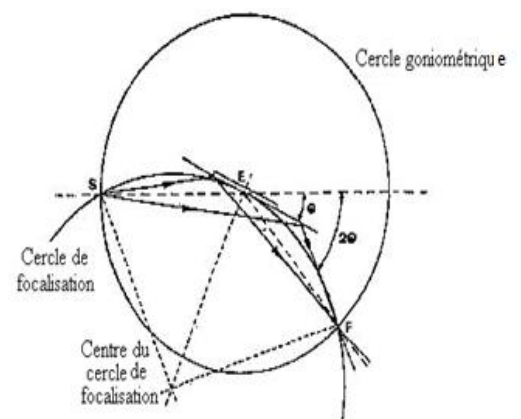


Figure III-2. Illustration de la loi de Bragg.

Les points S (Source) et F (fente) appartiennent au cercle goniométrique. Ils doivent être strictement alignés avec le point E (échantillon) pour  $\theta = 0$ , et appartenir au cercle de focalisation, pour  $\theta$  non nul.

### II.1.3. Identification des pics

L'opération de consultation des bases de données PDF2-ICDD a été effectuée à l'aide du programme DIFFPlus (search/mach). Nous avons commencé pour l'interprétation de nos diagrammes par la recherche sur ces derniers de la présence des différentes phases. Le logiciel EVA permet de positionner les pics des composés présents dans la base de données sur notre diagramme mesuré. Une recherche par élément chimique permet d'établir une liste de composés potentiels. Pour affirmer la présence de l'un d'entre eux il faut retrouver sur notre diagramme mesuré la totalité de ces pics. Dans le cas contraire nous sommes devant un produit qui contient plus d'une phase, la figure III-3 montre l'exemple d'un produit contenant plus d'une phase dont l'une d'entre elle a été identifiée ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$  à partir de la fiche N° 00-012-0241.

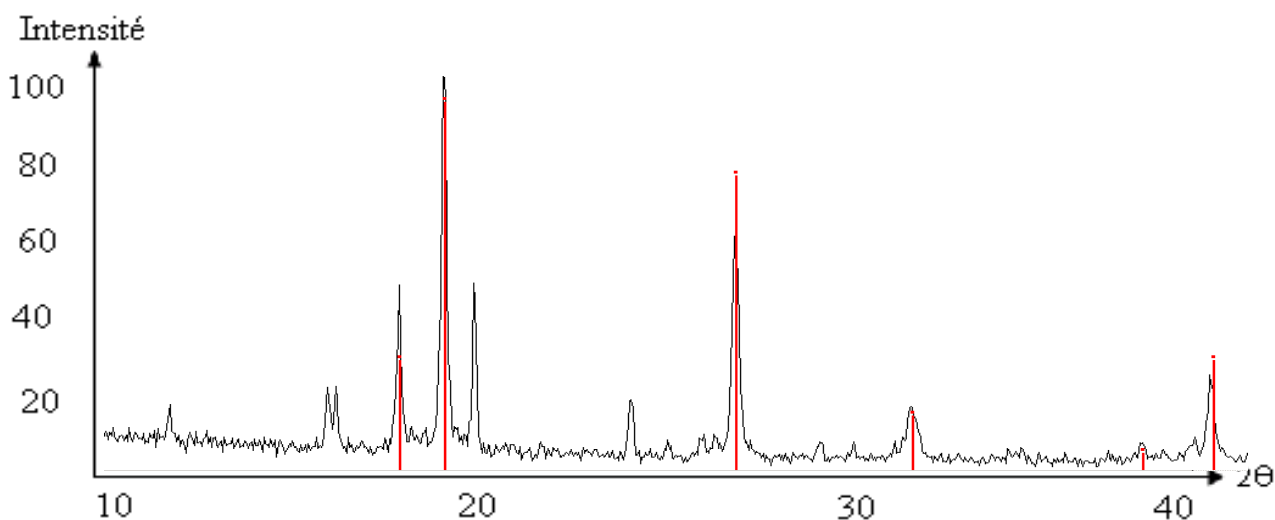


Figure III-3. Exemple d'identification des pics d'hydroxyde de chrome

Fiche ICDD PDF2 N° : 00-012-0241

A partir de cette opération on a pu comparer nos composés à ceux déjà rapportés dans la littérature (dihydroxo-squarate de métaux, squarates acide d'amies, les squarates de métaux de transition et à d'autres qui n'ont jamais été étudiés (trinitrate de 1.4-diazabicyclo [2.2.2]octane (chapitre IV).

L'analyse des résultats est parfois perturbée par le décalage des pics, la variation de leur hauteur relative, la présence de phases supplémentaires présentes en petite quantité.

#### II.1.4. L'appareillage

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre SIEMENS D500 de géométrie de Bragg-Brentano de caractéristiques suivantes :

- le générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- l'anticathode en cuivre.
- l'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de  $10^\circ$ .
- la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre monochromatique ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).
- l'échantillon est placé verticalement au centre de goniomètre.
- le diffractomètre est équipé d'un compteur qui tourne de  $2\theta$  quand l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , et la fente d'analyse a une ouverture  $0.04^\circ$ .
- le diffractomètre est relié à un micro ordinateur piloté par le logiciel DIFFRAC-AT fourni par SIEMENS.

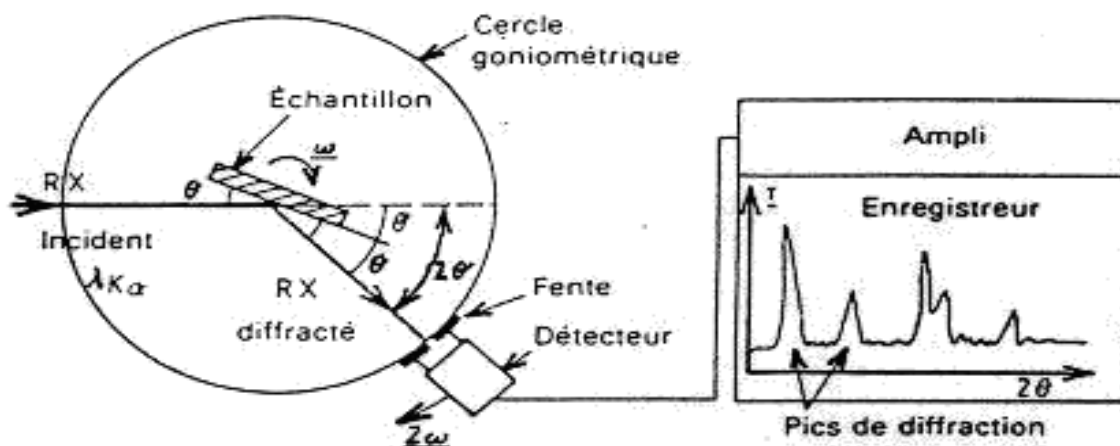


Figure III-4. Principe d'un diffractomètre automatique (Siemens D500).

## II.2. Diffraction des rayons X par un monocristal

### II.2.1. Description de la méthode

Un cristal est un empilement de mailles élémentaires identiques contenant le motif de base constitué d'atomes. Si des rayons X pénètrent dans un cristal, il va apparaître des interférences constructives : c'est le phénomène de diffraction.

La position des intensités diffractées nous renseignera sur la taille de la maille, tandis que l'intensité nous permettra de calculer la position des atomes dans la maille, ainsi que leur nature. Les propriétés chimiques ou physiques d'un matériau dépendent de la position et de la nature des atomes du cristal.

Les données de diffraction des rayons X par le monocristal ont été enregistrées par le diffractomètre à quatre cercle Nonius KAPPA CCD (Charge Coupled Device).

### II.2.2. Les étapes de l'étude du cristal

Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude des structures des nouveaux matériaux (chapitre IV) en suivant les étapes suivantes :

- Le cristal sélectionné a été monté sur le diffractomètre après avoir été collé à une tige de verre puis fixé et bien centré sur la tête goniométrique dont les trois axes  $\Phi$ ,  $\chi$  et  $\psi$  donnent le maximum de flexibilité pour orienter l'échantillon dans l'espace réciproque, tout en lui permettant un accès complet.

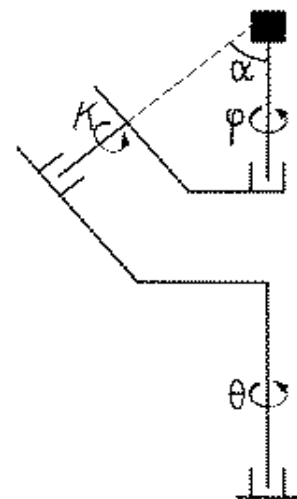


Figure III-5. Goniomètre de géométrie Kappa CCD

- A partir des données collectées on détermine la matrice d'orientation et une estimation des paramètres des mailles.
- Affinement des paramètres de maille.
- Enregistrement de l'intensité des taches de diffraction.

### **II.2.3. La résolution structurale**

Les structures de trinitrate de 1.4-diazabicyclo[2.2.2]octane, squarate d'éthylène - diamine et squarate d'yttrium et d'éthylènediamine ont été résolue par les méthodes directes à l'aide des programmes SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) et SIR 97.

### **II.3 Thermodiffraction**

C'est une méthode de diffraction de rayon X qui permet l'acquisition des diagrammes de poudre sur une zone angulaire définie dans un intervalle de température. L'échantillon est chauffé dans un four au cours duquel il subit des transformations structurales dues à la dégradation de la matière par effet de la température. Le résultat est une représentation tridimensionnelle des diagrammes de diffraction successifs. On a utilisé cette technique dans ce mémoire pour le suivi de la transformation thermique de  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ .

### **II.4 Microanalyse à sonde électronique**

La microanalyse à sonde électronique est une méthode permettant l'analyse élémentaire locale, avec une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Les électrons du faisceau incident ionisent la couche profonde des atomes de l'échantillon. Lors de leur désexcitation, ils produisent des rayons X dont l'énergie dépend de la composition chimique.

### III.4.1. Principe de la méthode

Le microanalyseur à sonde électronique (EDS : électron dispersive spectroscopie) peut être considéré comme un tube de rayon X à foyer fin dont on aurait remplacé l'anticathode par un échantillon à étudier. La figure III-6 représente le schéma de principe de l'appareil.

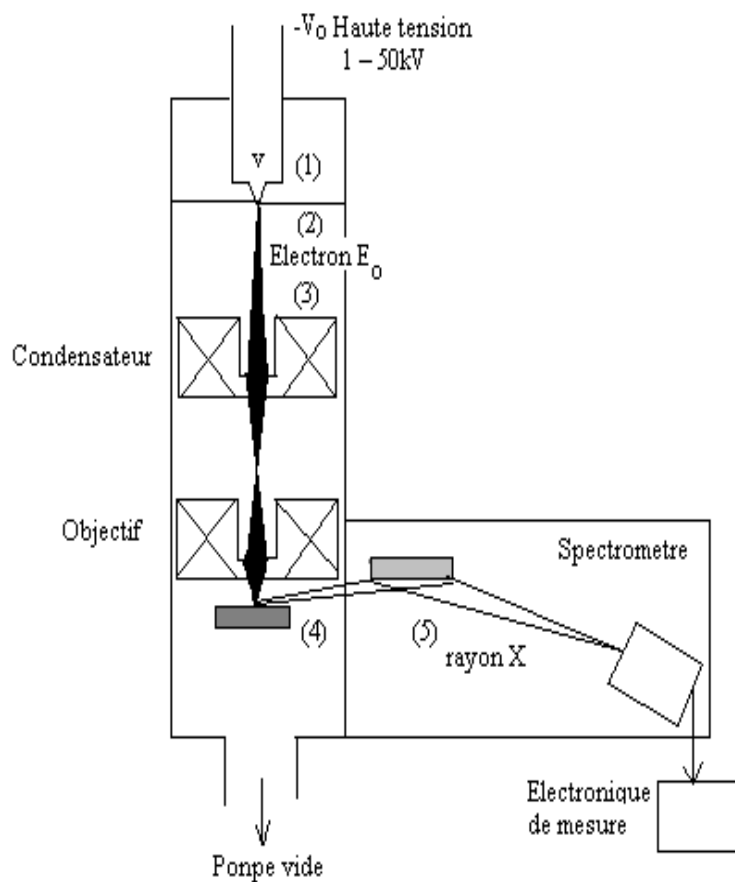


Figure III-6. Schéma de principe du microanalyseur à sonde électronique

D'après (J.P.Eberhart. 1976)

- (1) Ensemble d'optique électronique formé par un canon à électron porté à un potentiel négatif.
- (2) Une anode et un système de lentille électrocinétique très fin.
- (3) Production de faisceau électronique monocinétique très fin.
- (4) Production des électrons.
- (5) Rendement et résolution élevés.

Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées dans la figure III-7 (J.Faerber, 2004)

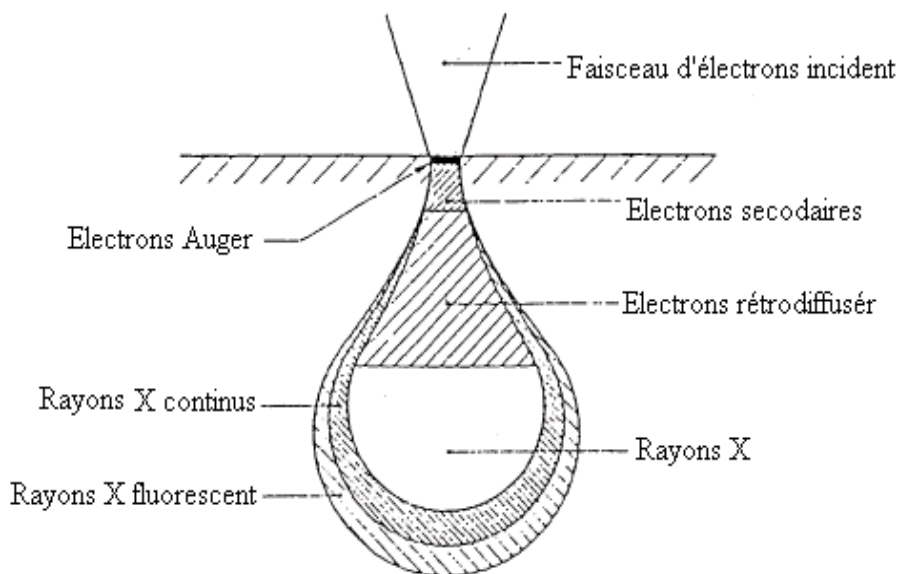


Figure III-7. Schéma des interactions faisceau d'électrons – matière.

### III.4.2. Analyse qualitative

Il s'agit d'identifier un élément dans une région donnée d'un échantillon irradié par le faisceau d'électron incident. Deux modes de fonctionnement sont possibles pour obtenir rapidement des renseignements qualitatifs :

1. Sonde fixe sur un point de l'échantillon : le spectromètre explore toute la gamme de longueurs d'onde émises accessibles, en pratique tout les éléments à partir du bore.
2. Sonde mobile par balayage d'échantillon : le spectromètre étant fixé sur la longueur d'onde d'un élément A, on peut ainsi déterminer la répartition de cet élément dans l'échantillon.

### III.4.3. Préparation de l'échantillon

L'échantillon doit présenter une face plane, polie pour éviter toute absorption anormale du spectre de rayon X issue de l'échantillon, conductrice de l'électricité et

supporter le bombardement électronique dans le vide. Les échantillons ont été montés sur des plots en aluminium de forme cylindrique imposée par le microscope à l'aide d'adhésifs double-faces carbonés puis introduit dans la chambre d'analyse après avoir subi la déposition d'une couche d'or pour assurer la conduction de l'échantillon et l'évacuation des électrons.

### III.4.4. Appareillage

L'analyse des échantillons par microscope électronique à balayage en EDS a été effectuée avec un microscope JEOL JSM 6400. Cette technique a été utilisée pour la détection des éléments présents dans les échantillons. Le signal a été récupéré par un détecteur de rayon X qui est couplé au microscope électronique à balayage et associé à un système d'analyse OXFORD et un système de comptage INCA.

Le spectre obtenu est une représentation graphique d'une série de raies qui sont caractéristiques des types des atomes constituant à l'échantillon. La figure [III-8] présente le spectre obtenu à partir d'un composé dont les produits du départ sont le chlorure d'indium anhydre, l'acide squarique et la pipérazine.

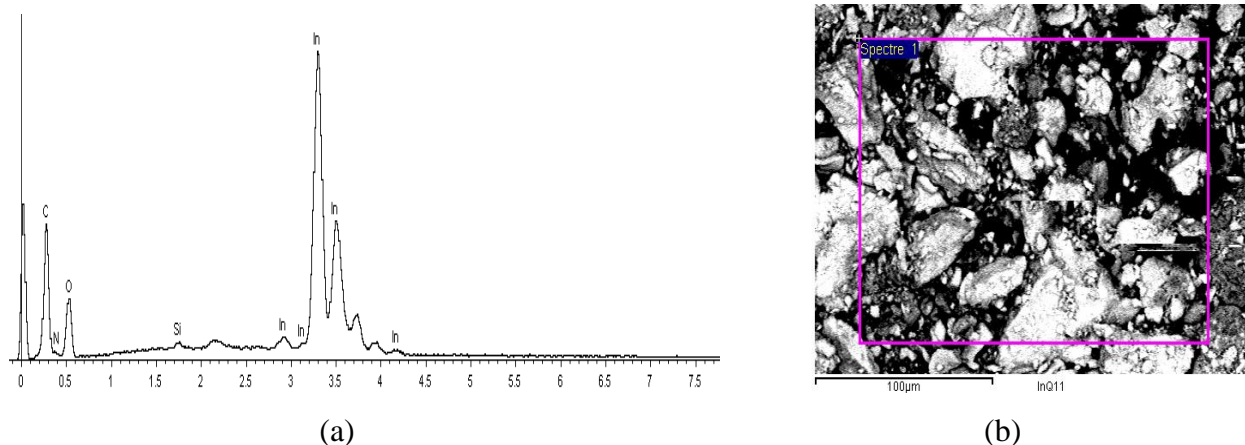


Figure III-8. Spectre de rayon X (a) obtenu pour l'analyse globale de l'échantillon qui est localisé par le rectangle sur la figure (b).



# DEUXIEME PARTIE

## *Résultats et discussion*



# CHAPITRE IV



L'ensemble des conditions de synthèses est regroupé dans le tableau suivant. Notons que le pH indiqué est de fin de synthèse

Tableau IV-1. Les conditions des synthèses rapportées dans ce mémoire (T.A. : température ambiante)

	Produit de départ		T (°C)	pH	Rapport molaire	Durée	produit		Isotype à
	Amine	M(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					cristaux	poudres	
N	.								
I	PIP	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T. A	2	1/5/2	1 jour	*		*Squarate acide de pipérazine
				1			*		
				1			*		
				2			*		
II	ED	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T. A	5	1/5/2	Quelques heures	*		* Squarate d'éthylenediamine *Squarate acide d'éthylenediamine hydrate * Squarate d'yttrium et d'éthylenediamine
III	DB	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T. A	6	1/5/2	1 jour	*		Squarate d'yttrium octahydrate
	PIP			5	1/2/2		*		
	DB			4	1/2/2		*		
	PIP			8	1/10/2		*		
VI	PIP	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T. A	1	1/5/2	Quelques minutes		*	di[μ-hydrox-diaquo(squarates) de métaux trivalents (Fe, Al et Ga)]
			80	2	1/10/2			*	
	DB	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T. A	1	1/5/2			*	
	ED			2	1/5/2			*	
	DB			2	1/2/2			*	
DB	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	1/10/2		*				
V	DB	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T. A	1	1/5/2 ,1/2/2	30 jours	*		1,4-Diazaniabicyclo[2.2.2] octane trinitrate
				1	1/5/2		*		
				1	1/5/2		*		

## **Interprétations des résultats du tableau IV-1.**

### **a. Influence de la température**

La majorité des produits ont été préparés à température ambiante; dans le cas du produit (V), on remarque qu'une élévation de température n'influe pas sur la nature du produit. Notons que nous avons remarqué la difficulté d'obtenir la phase qui contient les trois produits de départ. Cela s'est réalisé par la concentration et le chauffage de l'acide squarique.

### **b. Influence du pH**

On remarque que pour les mêmes produits de départ, si le pH du milieu est différent, les produits finaux sont aussi différents, exemple (I et III), et pour le même pH, si l'amine est différente, on n'a pas le même produit, exemple (II et III).

### **c. Influence du produit de départ**

Le nitrate d'yttrium en présence des amines (DB , PIP) à  $4 < \text{pH} < 8$  favorise la formation du produit (III). Notons que ces amines ne sont pas contenues dans les produits finaux, alors que la (PIP) à  $\text{pH} = 2$  (même produit de départ) donne le produit (I), ne faisant pas intervenir le métal.

### **d. Influence du temps de réaction**

Un temps court de réaction donne le produit final sous forme d'une poudre. Les cristaux sont obtenus à partir des réactions de longue durée.

### **e. Influence des rapports molaires**

La variation des rapports molaires n'influe pas en général sur la nature des produits.

Dans la suite, nous allons étudier l'identification et/ ou la caractérisation de chaque produit préparé.

## Les squarates acide d'amines

### Introduction

Au cours de quelques synthèses se forme plus qu'une phase. Les cas rencontrés portent sur des squarates acide d'amines. Leurs structures sont stabilisées par la présence des liaisons hydrogène assurées par l'anion de squarate et les molécules d'eau. Un ensemble de ces composés a été étudié par plusieurs auteurs dans le but de démontrer la contribution de la liaison hydrogène dans le tenue du réseau des molécules.

#### I. Squarate acide de pipérazine

Ce composé apparait comme deuxième phase avec les di[ $\mu$ -hydrox-diaquo(squarates)] de quelque métaux trivalents sous forme de cristaux. Son identification a été réalisée par la superposition des diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre avec le diagramme de diffraction des travaux antérieurs dans le laboratoire (diffractogramme a) où j'ai effectué mon stage comme le montre la figure IV- 1.

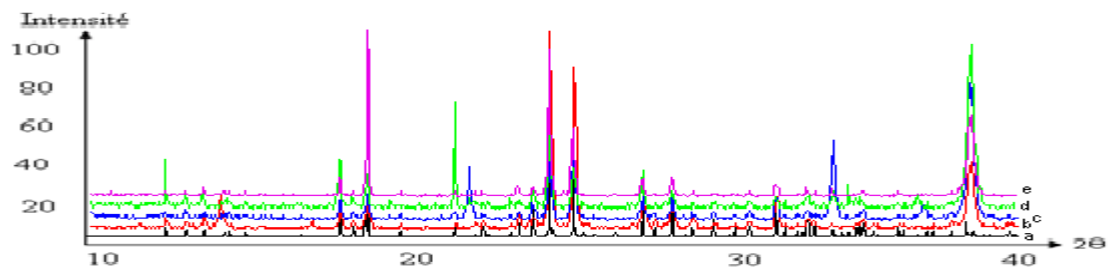


Figure IV-1. Superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur la poudre de squarate acide de pipérazine.

- (a)- Préparation avec  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- (c) - Préparation avec  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- (d) - Préparation avec  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- (e) - Préparation avec  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les entités constituantes de ce composé sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. Les anions squarates sont en arrangement cyclique en forme de tétramère comme dans la figure II-5. Ceux si sont reliés entre eux par la pipérazine formant ainsi des plans qui sont liés par les liaisons hydrogène que forme l'eau entre ces plans empilés.

## II. Ethylenediamine bis(hydrogènesquarate) monohydrate

(S.Mathew, 2002)

La préparation suivante a donné trois phases, une déjà connue et les deux autres nouvelles.

### 1. La préparation

Les produits de départ de la préparation de ce produit sont le nitrate d'yttrium ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) dissout dans 5 ml d'eau distillée, et l'éthylenediamine ( $10^{-3}$  mol) dissoute dans 5 ml d'eau distillée. A ce mélange est ajouté à la burette de l'acide squarique chauffé ( $10^{-3}$  mol) dans 10 ml d'eau distillée goutte à goutte avec les rapports molaire (1 :10 :2) le mélange final est limpide avec pH = 5. Après quelques heures se forment des cristaux de différentes formes (baguette, losange et bâtonnet) et couleurs (transparent et blanc).

### 2. L'analyse du produit

#### 2.1. La diffraction des rayons X par la poudre

La diffraction des rayons X sur la poudre de ce produit conduit à un diffractogramme (figure IV-2) qui ne figure pas dans la base de données PDF2-ICDD. Cela veut dire que nous sommes en présence d'un nouveau matériau.

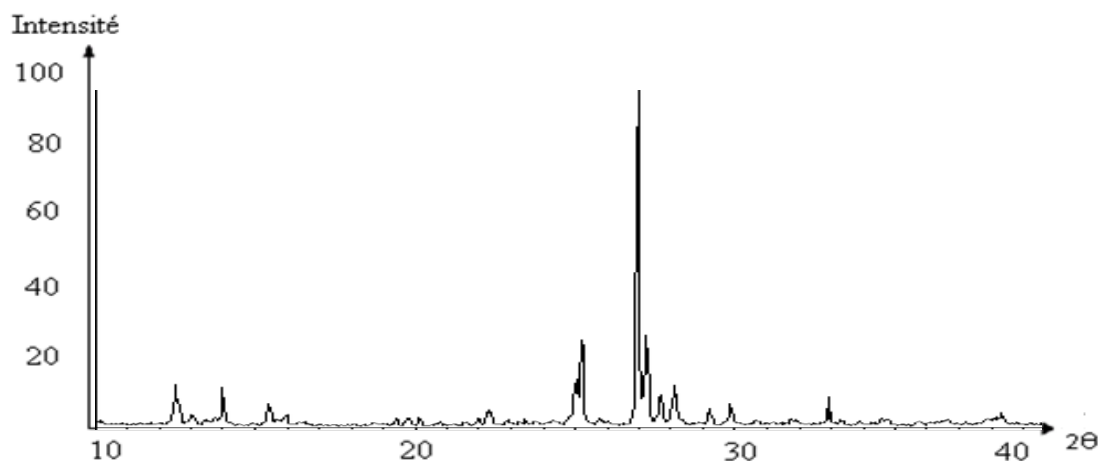


Figure IV-2. Diffractogramme des rayons X par la poudre du produit.

## 2.2. Microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

Une analyse qualitative par microanalyse à sonde électronique sur une partie de l'échantillon sélectionné par l'appareil donne les résultats décrits dans le tableau IV-2 qui prouvent la présence de plus qu'une phase et la différence de la composition de chacune d'entre elles.

Tableau IV-2. Les différentes concentrations massiques et atomiques des phases présentes dans le produit final.

Elément	Première phase		Deuxième phase		Troisième phase	
	%Masse	%Atomique	%Masse	%Atomique	%Masse	%Atomique
C K	79.10	85.83	56.10	64.03	40.19	57.91
N K	-22.32	-20.77	1.16	1.14	2.49	3.08
O K	42.81	34.87	40.19	34.44	31.41	33.97
Y L	0.41	0.06	2.55	0.39	25.91	5.04
Totaux	100.00		100.00		100.00	

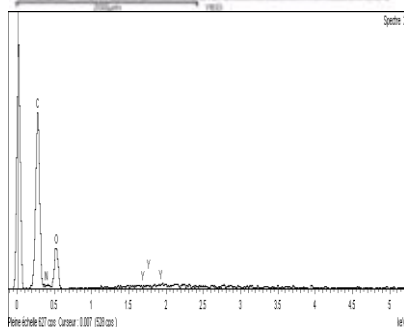


Figure IV-3. Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le par le rectangle sur la figure (a)

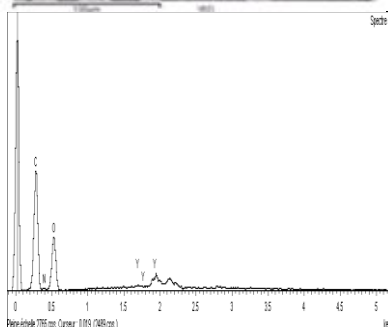
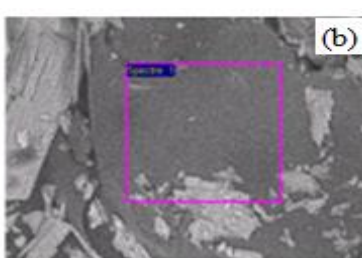


Figure IV-4. Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le par le carré sur la figure (b)

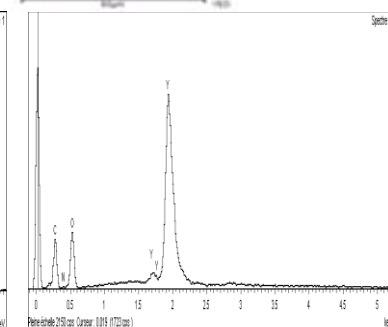
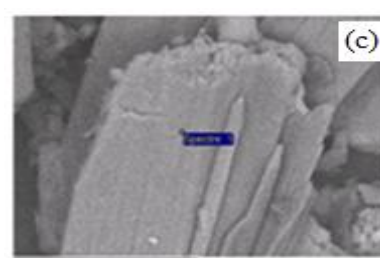


Figure IV-5. Spectre de rayon X obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le par le rectangle sur la figure (c)

### 2.3. Diffraction des rayons X par le monocristal

Sous un microscope binoculaire a été sélectionné un cristal de bonne qualité de couleur blanche et en forme de losange (phase (a)). L'enregistrement automatique des données au diffractomètre à quatre cercles Nonius KAPPA CCD fournie en premier lieu les paramètres de maille qui ont été immédiatement comparés aux travaux antérieurs. Les résultats prouvent que cette phase est analogue à  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2] [\text{HC}_4\text{O}_4]_2\text{H}_2\text{O}$  de (S.Mathew et al, 2002). Le tableau IV-3 regroupe les paramètres de la maille élémentaire de cet échantillon comparés à ceux rapportés par S.Mathew et al.

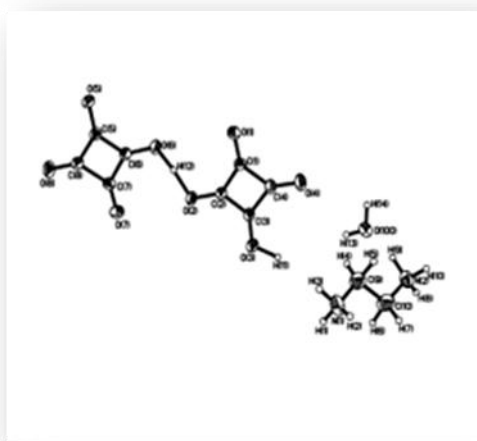
Tableau IV-3. Comparaison entre les paramètres de maille de  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2] [\text{HC}_4\text{O}_4]_2\text{H}_2\text{O}$  enregistrés et celle du composé ceux rapportés par S.Mathew et al.

Les paramètres de maille	Composé préparé (a)	Composé de S.Mathew
a	10.40 Å	10.4045 Å
b	10.89 Å	10.8771 Å
c	11.62 Å	11.5999 Å
$\alpha$	90.00 (°)	90.00 (°)
$\beta$	105.85 (°)	105.82 (°)
$\gamma$	90.01 (°)	90.00 (°)

#### 2-3-1 La molécule

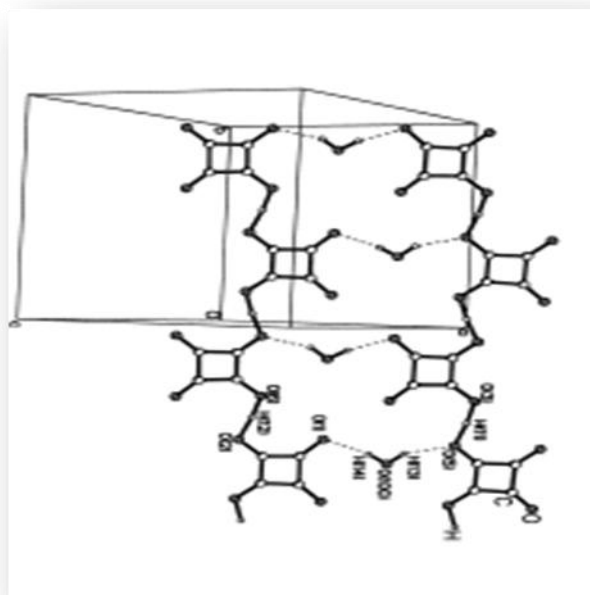
Ces auteurs ont décrit la structure de ce composé comme suit : l'unité asymétrique est constituée par deux monoanions  $[\text{HC}_4\text{O}_4]^-$ , l'éthylenediamine protonée  $[\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2]^+$ , et une molécule d'eau  $[\text{H}_2\text{O}]$ .



Figure IV-6. Unité asymétrique de  $[H_3N(CH_2)_2NH_2] [HC_4O_4]_2H_2O$ .

### 2-3-2 Les liaisons hydrogène

Les unités  $[HC_4O_4]^-$  sont liées entre elles et forment une chaîne linéaire (zigzag) le long de l'axe b par de fortes liaisons hydrogène (figure II-3). Ces chaînes sont connectées par les molécules d'eau. Ainsi des rubans sont formés (Figure IV-7) et liés entre eux par les cations de l'amine et forment des plans. Ces réseaux en couches sont empilés les uns sur les autres pour former un ensemble à trois dimensions (Figure IV-8).

Figure IV-7 Connexion par liaisons hydrogène des entités  $[HC_4O_4]^-$  et  $H_2O$  dans  $[H_3C(CH_2)_2NH_2] [HC_4O_4]_2 H_2O$ . (D'après S. Mathew et al. 2002)

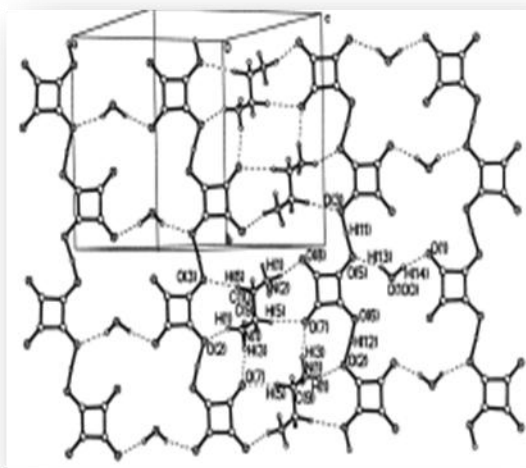


Figure IV-8. Sous-réseau de couche formé par la liaison hydrogène entre les rubans et l'amine protonée (D'après S. Mathew et al. 2002).

## Conclusion

L'acide squarique a été largement utilisé pour la synthèse des composés ayant des applications dans l'optique non linéaire (Kovel et al., 1997; Bulut et al., 2003 ; Uçar et al., 2004 ; Kóroglu et al., 2005). Nous avons trouvé que cet acide cristallise sous la forme  $\text{HC}_4\text{O}_4^-$  par sa déprotonation par l'éthylènediamine. Les squarates acide des amines sont des solides organisés. Ils présentent différentes propriétés physiques et chimiques (B.Konig., 1997), (D.S.Chemela ,J.Zyss., 1987). Le ligand organique peut prendre plusieurs formes de motif (chaîne linéaire, tétramère) pour assurer une liaison hydrogène qui donne la forme du réseau. Cette liaison est l'interaction la plus largement utilisée pour produire des supramolécules organiques organisées avec d'autres variétés d'espèces chimiques (J.m. Lehn, Angew.,1990), (J.c. MacDonald, G.m. Whitesides.,1994). L'étude de la cohésion de ces produits donne des perspective pour l'amélioration des synthèses organiques-inorganiques (Suresh M., Geo et al 2002).

### III. Ethylènediammonium bis(hydrogenesquarate)monohydrate

La collecte d'un cristal sous forme de bâtonnet transparent (phase (b)) du produit précédant nous a fourni les données cristallographiques qui affirment que ce produit est un nouveau matériau polymorphe du composé précédant.

#### 1. Détermination de la structure de $(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2),\text{H}_2\text{O}$

La structure de  $(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2),\text{H}_2\text{O}$  a été déterminée dans le groupe d'espace  $P2/a$  conformément aux extinctions systématiques déduites de l'analyse des taches de diffraction. Tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène, ont été localisés à l'aide des méthodes directes (SIR97, SIR2002). L'affinement a été réalisé par moindres carrés à l'aide du programme SHELXL-97. A ce niveau de l'affinement les facteurs d'accord  $R_1$  et  $wR_2$  restaient assez élevés. Toutes les positions des atomes d'hydrogène ont été trouvées par Fourier Différence (SHELXL-97). L'affinement a alors conduit à des facteurs d'accord faibles. Les données ont été corrigées de l'absorption avant l'affinement final. Les données cristallographiques de ce composé sont répertoriées dans le tableau IV-4.

**Tableau IV-4.** Les données cristallographiques et des détails sur la collecte.

Données cristallographique	
Formula	$(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2),\text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	330.66
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2/a (No. 13)
$a$ (Å)	10.941(1)
$b$ (Å)	9.022(1)
$c$ (Å)	14.191(1)
$\alpha$ (°)	90.000
$\beta$ (°)	111.789(1)
$\gamma$ (°)	90.000

$V(\text{\AA}^3)$	1300.7(2)
Z	4
F(000)	670
$\lambda(\text{Mo K}\alpha) \text{\AA}$	0.71073
$\mu(\text{mm}^{-1})$	2.328
$\rho$	1.689
R1	0.0586
wR2	0.1688
GooF	1.032

## 2. Description de la structure du squarate d'éthylènediamine ( $\text{HC}_4\text{O}_4$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ )<sub>2</sub>· $\text{H}_2\text{O}$

L'unité asymétrique contient deux hydrogensquarates, deux moitiés d'éthylènediamine protonée et une molécule d'eau (Figure IV-9).

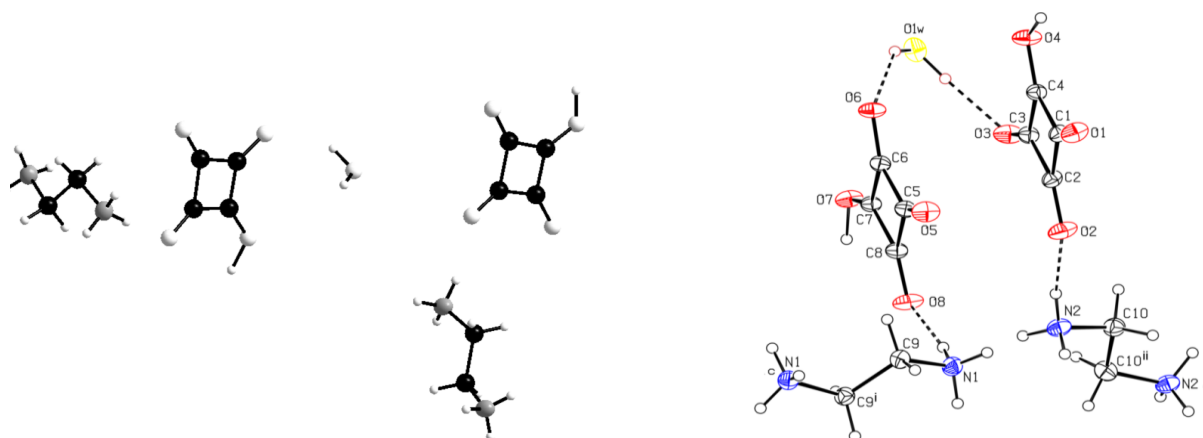


Figure IV-9. Unité asymétrique de ( $\text{HC}_4\text{O}_4$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ )<sub>2</sub>· $\text{H}_2\text{O}$ .

(ORTEP)

Les deux hydrogène squarates sont parallèles entre eux. En revanche les deux amines sont situées à  $90^\circ$  l'une de l'autre. Pour l'une d'entre elles, l'axe des deux atomes de carbone est parallèle au plan des squarates alors que pour la deuxième il lui est perpendiculaire. Les distances et angles au sein des ligands et amines sont en accord avec les données de la littérature comme rapporté dans les Tableaux des distances et angles de l'annexe 1([A-3] et [A-4]).

La cohésion de la structure est réalisée par liaisons hydrogène entre les anions squarates, les amines et la molécule d'eau ce qui conduit à un agencement supramoléculaire tridimensionnel (Figure IV-10).

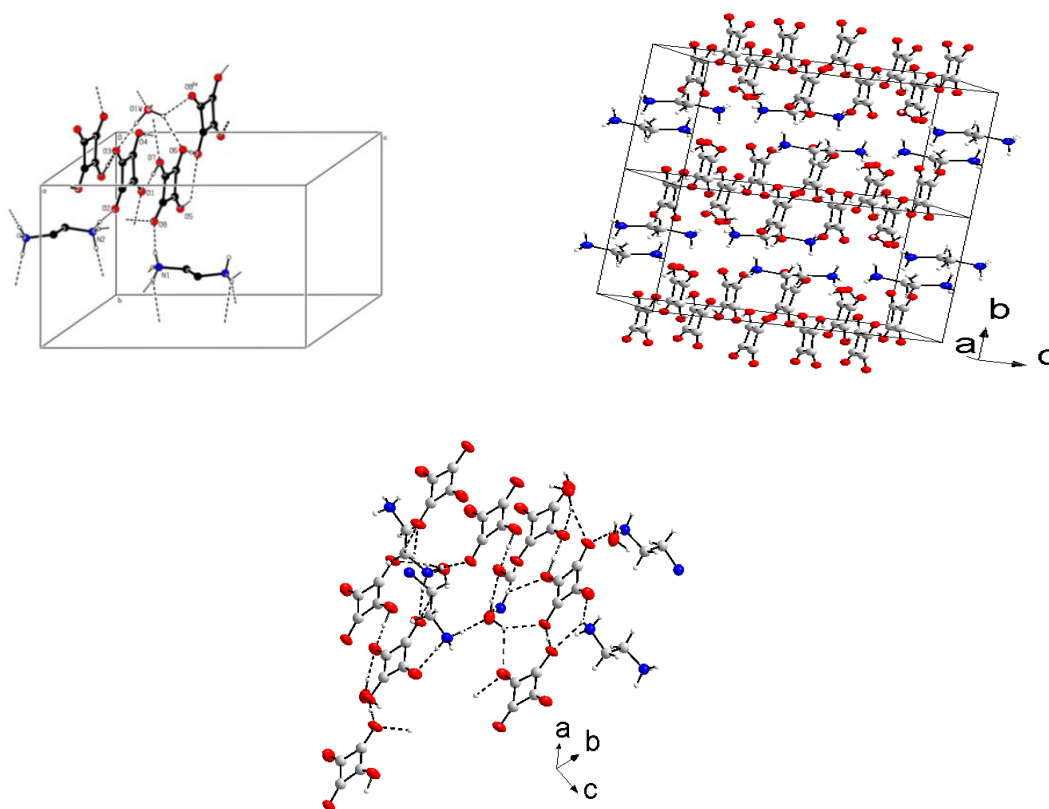


Figure IV-10. Vue de la structure de  $(C_4O_4)_2(C_2H_{10}N_2)_2.H_2O$ .

A partir des positions atomiques des atomes d'hydrogène, qui ont tous été déterminés, un cadre de liaisons hydrogène est en évidence entre hydrogensquarate, les atomes N protoné dans le groupe amine molécules d'eau et. La cristallisation se produit avec celle de la signalé composé polymorphe.

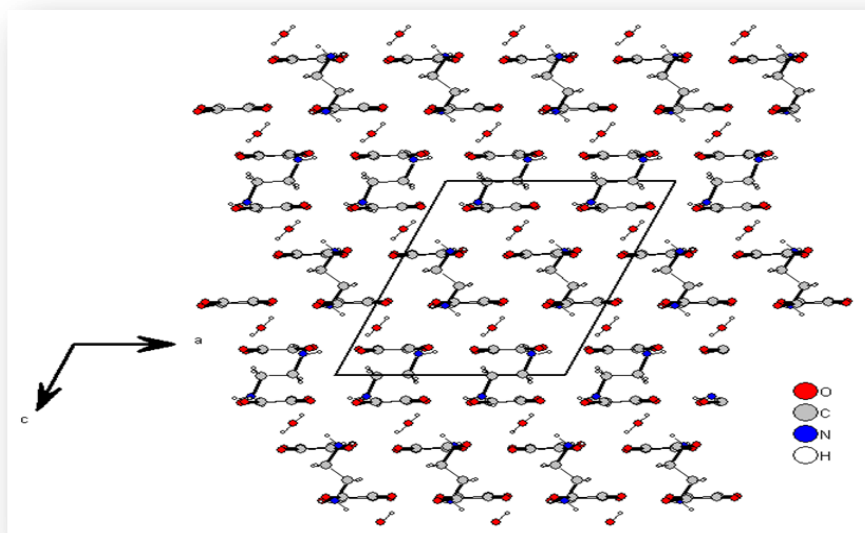


Figure IV-11. Projection de la structure d'ethylènediamine le long de l'axe b.

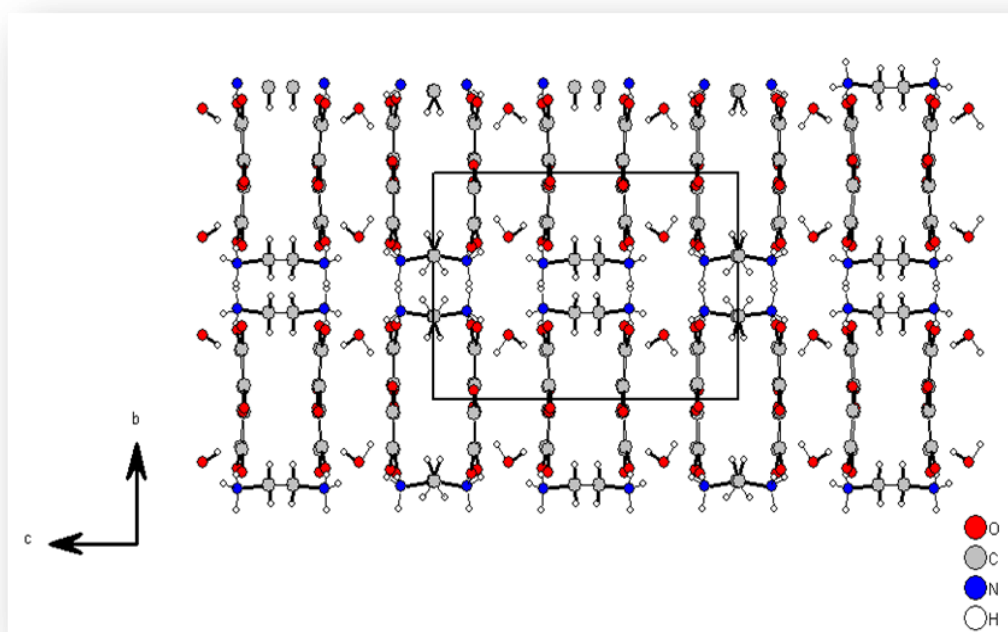


Figure IV-12. Projection de la structure du squarate d'ethylènediamine le long de l'axe a

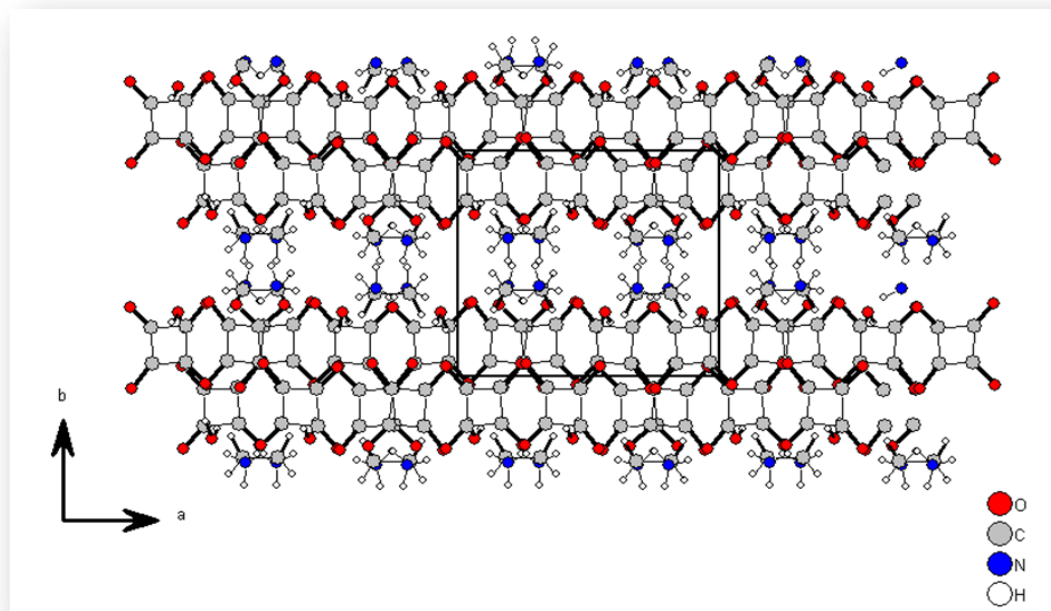


Figure IV-13. Projection de la structure de squarate d'ethylenediamine  
le long de l'axe c.

## Conclusion

Le dianion  $[C_4O_4^{2-}]$  s'est formé en la présence de la base organique ED, qui agit comme puissant accepteur de liaison hydrogène. L'ED, en formant le dication  $[H_3N(CH_2CH_2)H_3N]^{2+}$  fournit six  $[N-H]$  qui renforcent la liaison hydrogène, et cela est en accord avec les résultats de (Elizabeth.J et al., 1899). Notons que le motif présent lie les  $[C_4O_4^{2-}]$  aux molécules d'eau et diffère de ceux rapportés dans les travaux de (Elizabeth.J et al., 1899) et (Humeyra.P et al., 2006).

Les principales différences entre les structures des deux polymorphes résider dans la l'orientation des groupements amine lié à celui des groupes squarate. En effet, dans la présente structure, les cations d'ethylenediammonium sont perpendiculaires aux groupes squarate, tandis que les plans moyens entre ces deux molécules dans le polymorphe déjà rapporté par (S. Mathew et al. 2002). à s'écarter  $56.2^\circ$ .

## Les squarates de métaux

### IV. Le squarate simple d'yttrium octahydrate (D.DORSO, 2007)

Ce composé a été préparé à partir du nitrate d'yttrium hexahydraté, de l'acide squarique et des amines. Il est isotype au squarate d'euprimum octahydraté  $\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , (E.Huskowska. Glowiak T.Legendziewicz J. 1992). L'introduction de l'amine dans l'élaboration de ce matériau et modification des paramètres des réactions avec les mêmes étapes de préparation des produits précédents, n'a pas donné le produit prévu.

L'identification de ce composé a été réalisée par la comparaison des diffractogrammes des produits avec celui de la base de données PDF2-ICDD comme montré dans la figure IV-14.

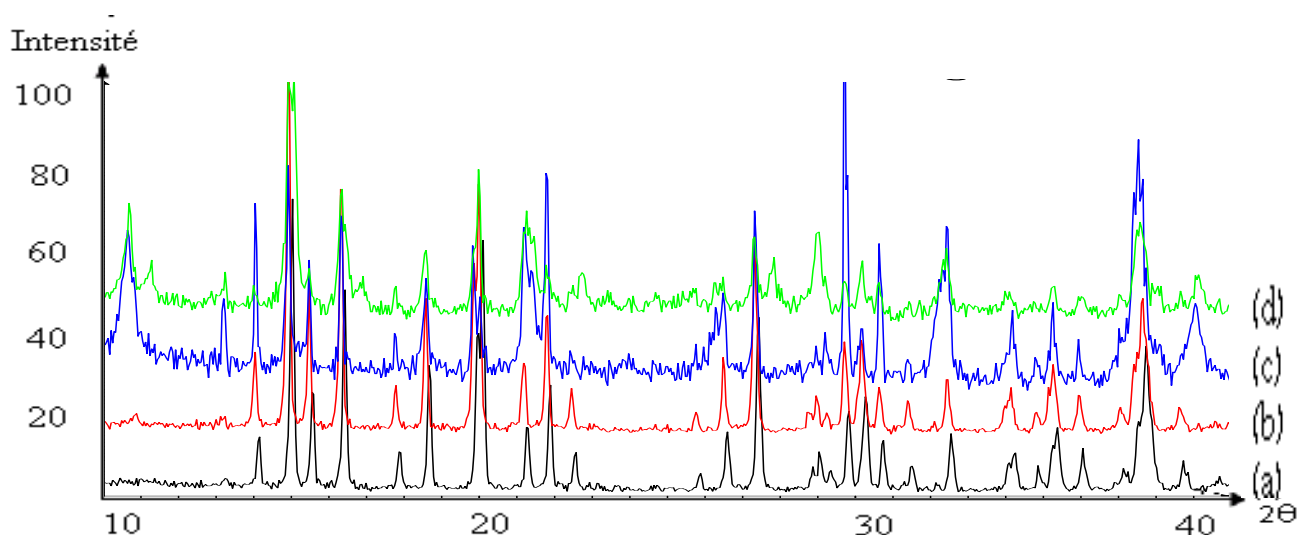


Figure IV-14. Superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur la poudre des produits analogues à la fiche 00-037-1731 de la base de données PDF2-ICDD.

- (a) préparation avec la pipérazine.
- (b) préparation avec l'éthylènediamine.
- (c) (d) préparation avec le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane.

Sa structure est constituée d'un enchainement bidimensionnel d'antiprismes à base carré  $\text{YO}_8$  en feuillet. Les squarates assurent la connexion entre les atomes yttrium. Ces feuillet sont liés entre eux par des liaisons hydrogène. (D.Dorso 2007).



## V. Les di[ $\mu$ -hydroxo-diaquo squarates de métaux trivalents (Fe, Al et Ga)].

Les hydroxo squarates de métaux trivalents trihydratés de formule générale  $M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_3$ , avec  $M = (Fe, Al \text{ et } Cr)$ , ont été synthétisés pour la première fois par West et Niu (1963). Les auteurs ont décrit la préparation à partir des solutions aqueuses (de nitrate de métal dissout dans l'eau distillée et l'acide squarique dans 50 ml d'eau distillée), à température ambiante et pour une étude magnétique (précision de la susceptibilité magnétique), par la suite avec le vanadium (S.M. Condren et H.O. McDonald, 1973).

Le di[ $\mu$ -hydroxo-diaquo(squarate)] de fer de formule  $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$  a été préparé (J.T. Wroblewski et D.B. Brown 1978), par l'ajout d'une solution éthanolique de chlorure de fer à l'acide squarique dissous dans de l'eau distillée chaude. L'enregistrement par diffraction des rayons X par la poudre indique qu'il est identique à celui rapporté par West et Niu dans les limites des erreurs expérimentales. Dans le cadre de leur études sur les propriétés électroniques et structurales, les auteurs ont étudié la susceptibilité magnétique, le comportement thermique et ils ont rapporté la preuve qui soutient une structure dimérique complétée à ce composé.

En 1980, Jhon et P. Chesick notaient qu'il était temps d'étudier la structure d'un de ces composés par une évaporation lente durant deux mois d'une solution aqueuse qui contient le nitrate de chrome et l'acide squarique. Ils ont préparé le  $[Cr(C_4O_4)(OH)(H_2O)_3]$  et décrivaient ainsi les propriétés électroniques et structurales.

Dans ce chapitre, nous rapportons les travaux sur la préparation de mélanges dans le but de préparer une phase hybride poreuse. Mais nous avons obtenu la phase préparée précédemment par J.T. Wroblewski et D.B. Brown. On a pu obtenir cette phase également avec comme métal le gallium (Ga) et l'aluminium (Al). On a réalisé une étude thermique pour un composé de cette famille.

## 1. Preparation de $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ M = Al, Ga

La synthèse des composés décrits dans ce paragraphe a été réalisée par la dissolution séparée tout d'abord du nitrate de métal considéré (Al, Fe, Ga) ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol), puis des amines (ED, PIP, DB) ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 20 ml d'eau distillée. Au mélange (métal, amine) est ajouté 0,11g d'acide squarique, 3,4 dihydroxy-3-cyclobutane-1,2-dione. Les conditions et les observations de ces synthèses sont groupées dans le tableau suivant.

Tableau IV-5. Les conditions et les observations sur les synthèses

M	Amine	Rapport molaire	pH	Observations
Al	DB	1:2:2	3	Formation de précipité blanc et de quelques cristaux à la surface de la solution.
	PIP	1 : 5 : 2	9	
Ga	DB	1:5:2	2	Formation de précipité blanc et de cristaux à la surface de la solution sous forme de mince aiguille.
	PIP	1:10:2		
	ED	1:2:2		
Fe	PIP	1:5:2	1	Formation de précipité violet foncé et de cristaux à la surface de la solution.
Fe	PIP	1:5:2	2	Formation de précipité violet foncé et de cristaux à la surface de la solution.

Par comparaison du mode opératoire utilisé dans ce travail à celui rapporté dans la littérature (Condren et McDonald 1973), (J.T.Wroblewski et D.B.Brown 1978) et (West et Niu 1963), on se trouve devant trois modes différents. Différents paramètres de réaction (T, pH, rapport molaire, nature de l'amine, concentration) ont été modifiés à plusieurs reprises, mais les mécanismes réactionnels laissent à part l'amine, alors que dans les mêmes préparations, la pipérazine peut s'associer à l'acide squarique et donner une deuxième phase cristalline (squarate acide de pipérazine) (D.Denis, 2007), de formule générale  $(C_4H_{12}N_2)(HC_4O_4)_2$ , rapportée dans les paragraphes précédents.

## 2. Comparaison des diffractogrammes des produits

Les diffractogrammes des produits ont été enregistrés, puis comparés à la base de données ICDD-PDF2 par l'intermédiaire du programme DIFFRACPlus (logiciel EVA). La superposition des deux diffractogrammes montre clairement l'isotypie des produits préparés à celui de J.T.Wroblewski et D.B.Brown (figure IV-15).

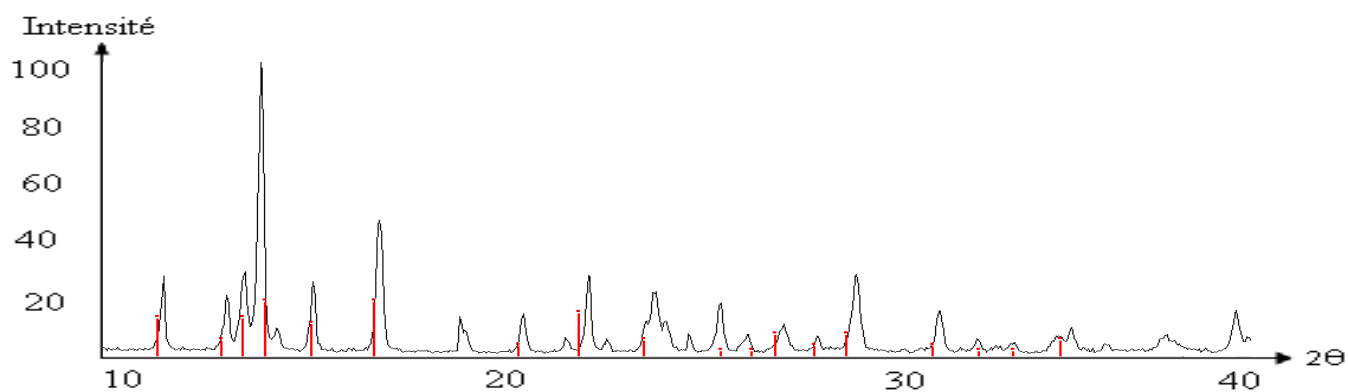


Figure IV-15. Superposition des diagrammes  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de J.T.Wroblewski et D.B.Brown fiche N° 00-031-1739 et  $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  préparé

La figure IV-16. montre l'isotypie des trois produits.

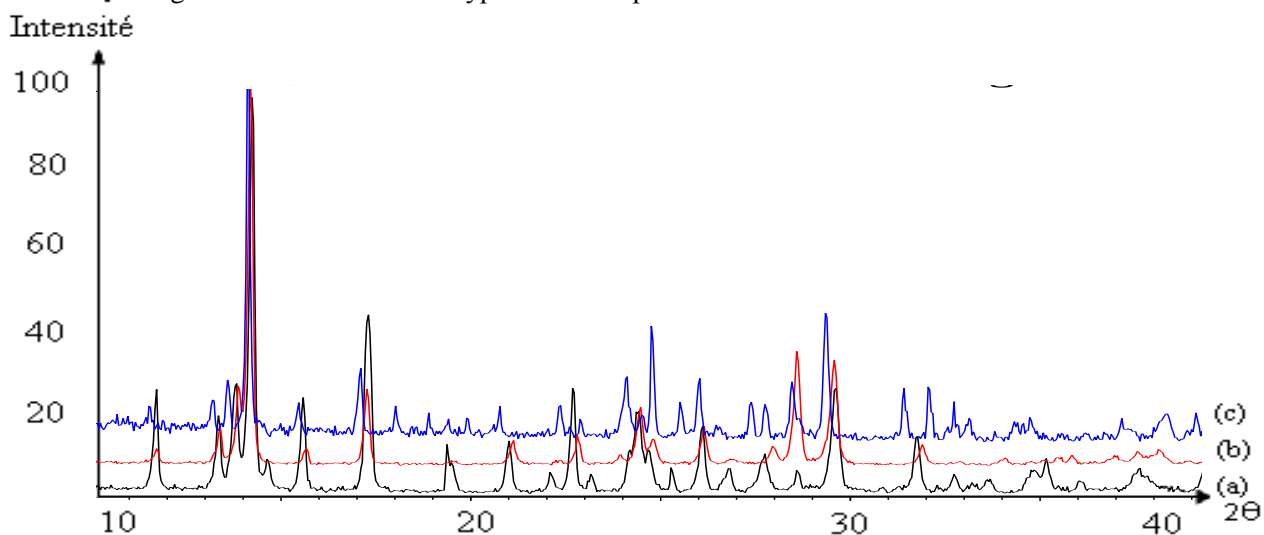


Figure IV-16. Comparaison des diagrammes des poudres

- (a)  $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (b)  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (c)  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 3. Décompositions thermique de $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans l'étude thermique des composés de la famille des di[ $\mu$ -hydroxodiaquo(squarates)] des métaux trivalents (Fe, V) il a été mentionné que dans la courbe de perte du poids figurent deux inflexions.

Dans le cas de  $M = \text{Fe}$  : la première inflexion comme l'indique le tableau IV-4 à 160 °C, correspond à une perte de masse de 17.3 % de poids et la deuxième à 290 °C correspond à une perte de 64.8 %. Wroblewski et Brown suggèrent que la liaison hydrogénée entre le squarate et l'eau est suffisamment forte, ce qui fait perdre l'eau qui est dans le réseau cristallin dès la première décomposition, alors que l'eau coordonnée au métal part dans la seconde étape. La diffraction des rayons X sur le résidu final après refroidissement montre la présence d'oxyde de fer.

Le comportement thermique du composé au fer diffère totalement de celui où le métal est le vanadium. Dans le cas de  $M = \text{V}$ , la première inflexion est relative à une perte de 2 mol d'eau par dimère à 80 °C, et la deuxième à une perte de 6 mol par dimère à 150 °C ; le résidu final est un oxyde de vanadium à haute température.

Dans le présent paragraphe est exposé la comparaison de la décomposition thermique de  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec les précédentes, en utilisant une technique différente de celle rapportée dans la littérature qui est la thermodiffraction des rayons X sur poudre et qui consiste, dans le cas présent, à enregistrer tous les 45 min un diagramme de diffraction de rayon X sur l'échantillon qui subit une augmentation de température régulière de l'ambiante à 600 °C.

Le thermodiffractogramme de la figure IV-17 met en évidence deux transformations dans le domaine de température.

La première transformation a lieu entre 95°C et 105°C. Par comparaison, elle s'accompagne d'une perte de masse qui correspond à une déshydratation due au départ de l'eau résidant dans le réseau cristallin. On remarque que la température de début de transformation de ce produit est proche de celle de déshydratation de  $[\text{V}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$  (S.M.Condren et H.O.Mcdonald 1973), et qu'elle est totalement inférieure à celle qui a été observée pour  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (J.T.Wroblewski et D.B.Brown, 1978). Cette transformation n'affecte pas la position des raies, ce qui

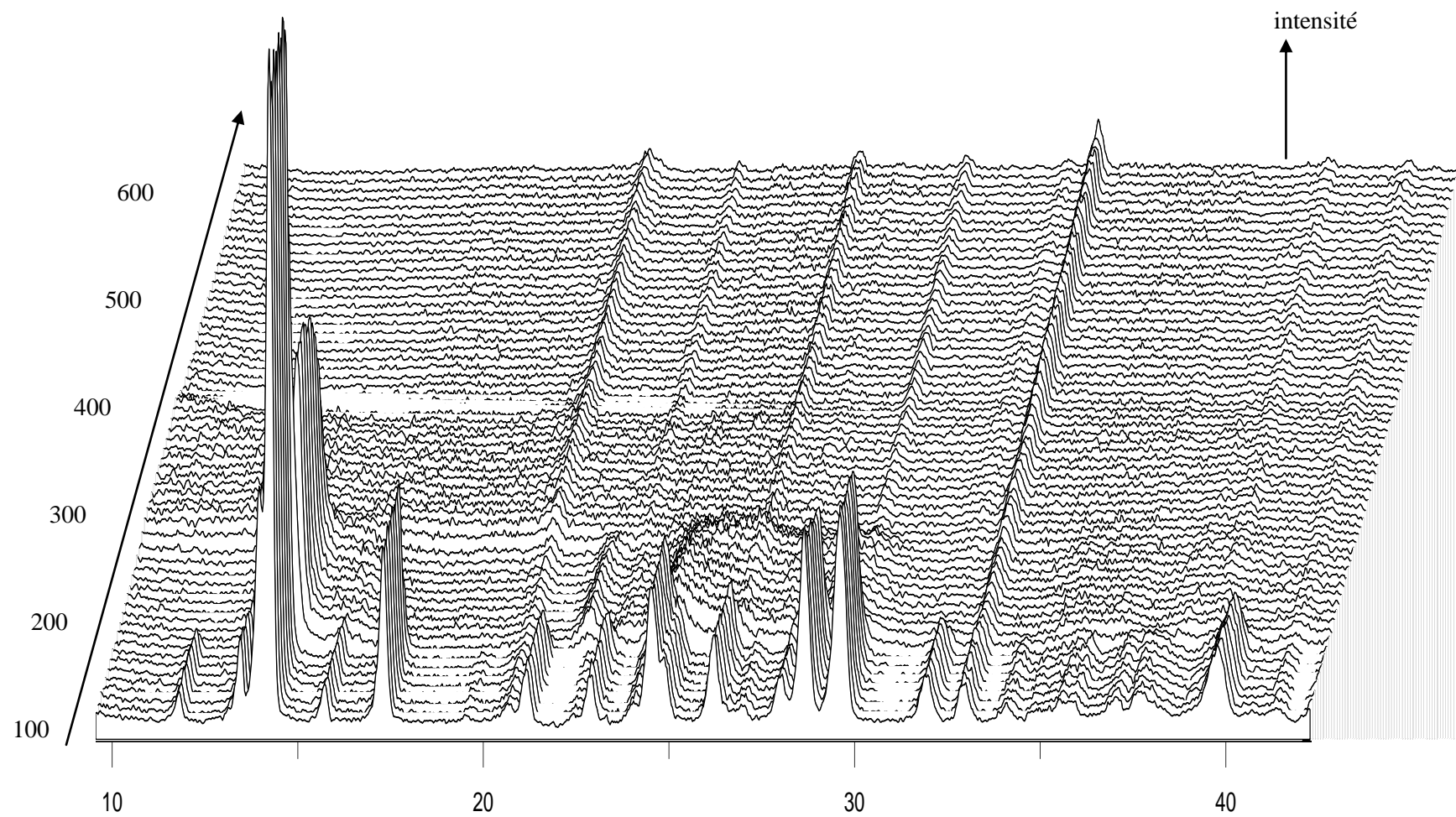
traduit l'isomorphisme des composés  $M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_3$  avec  $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ , et le composé garde sa forme au moins dans une direction de l'espace.

Comme la première étape correspond seulement à une déshydratation avec une légère perte de molécule d'eau, cela suggère que la liaison hydrogène est suffisamment forte entre le squarate et l'eau pour que l'eau coordonnée au métal sorte plutôt que l'eau qui est dans le réseau cristallin.

La seconde transformation observée sur le thermodiffractogramme vers 210°C illustre le départ de l'eau du réseau cristallin qui s'accompagne d'une destruction de l'architecture moléculaire. Ce phénomène semble être en relation avec la structure du composé et la perte de masse entraîne donc un réarrangement structural important dans le composé. A haute température, le diagramme de diffraction des rayons X est un mélange qui fait apparaître un carbonate d'aluminium et un oxyde d'aluminium. Cela est vérifié par l'identification des raies du dernier diagramme à 600 °C, en utilisant le logiciel EVA.

**Tableau IV-6.** Résumé des transformations du composé  $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$ , M = Fe, V, Al sous l'effet de l'augmentation de la température

Etude thermogravimétrique				Etude thermodiffractométrique	
$[V(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$		$[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$		$[Al(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$	
T (°C)	Transformation rapportée	T (°C)	Transformation rapportée	T (°C)	Transformation rapportée
80	Perte de 2 mol d'eau/mol de dimère	160	Perte de 4.6 mol d'eau/mol de dimère	100	Diminution d'intensité des pics
150	Perte de 6 mol d'eau/mol de dimère	290	Perte de 6 mol d'eau/mol de dimère	210	Disparition des principaux pics caractérisant le matériau original
Au delà de 150 °C	A haute température : oxyde de vanadium $V_2O_3$	Au delà de 290°C	Après refroidissement : résidu comprenant l'oxyde $Fe_2O_3$	Au delà de 290°C	A haute température : oxyde d'aluminium $Al_2O_3$ + carbonate d'aluminium



**Figure IV-17.** Thermodiffractogramme de  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}$  ( temps d'acquisition par diagramme : 2700 sec ; régime thermique 13

$^\circ\text{C h}^{-1}$  de  $18^\circ\text{C}$  à  $600^\circ$  .

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons associé le di[ $\mu$ -hydroxo-diaquo(squarates)] à des métaux trivalents et complété une famille de composés. La dégradation thermique étudiée par thermogravimétrie des hydroxy-squarates des métaux trivalents trihydratés et du di[ $\mu$ -hydrox-diaquo(squarates)] des métaux trivalents a été rapportée dans la littérature. La diffraction des rayons X sur la poudre en fonction de la température (thermodiffraction) joue un rôle important dans la connaissance de la dégradation des précurseurs jusqu'à l'obtention des oxydes ou des phases amorphes.

On a montré qu'une phase cristalline se forme au cours de la dégradation du matériau par effet d'augmentation de température, et qu'enfin l'acide squarique est complètement décomposé ce qui fait apparaître le carbonate d'aluminium puis son oxyde.



## VI. Squarate d'yttrium et d'éthylénédiamine

### Introduction

Dans cette partie sera exposée la caractérisation d'un nouveau matériau hybride à base de l'yttrium et de l'éthylènediamine. La préparation de ce « type de matériau est d'un grand intérêt dans la conception de nouveaux solides avec des propriétés différentes et nouvelles dans le monde de la chimie (H.L.Sun, B.Q.Ma, S.Gao., 2001), (F.Lloret, M.Julie, J.Gano, G.de Munno, 1999).

#### 1. La préparation

La préparation de ce produit a été décrite plus haut, c'est la phase (c).

#### 2. Enregistrement

Un cristal (c) en de forme de baguette, de couleur blanche a été sélectionné et monté sur un diffractomètre à quatre cercle Nonuis Kappa CCD piloté par des programmes qui permettent de recueillir les intensités, indexer les réflexions, corriger l'absorption et de déterminer les paramètres de la maille élémentaire. Les fichiers des informations cristallines ont été générés.

#### 3. Détermination de la structure du squarate d'yttrium et d'éthylénédiamine

La structure de  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5} \cdot 4H_2O$  a été déterminée dans le groupe d'espace  $P21/c$ . L'affinement a été réalisé par moindres carrés à l'aide du programme SHELXL-97. Toutes les positions des atomes d'hydrogène ont été trouvées par Fourier Différence (SHELXL-97). Une correction de l'absorption avant l'affinement final est essentiel pour garder les paramètres d'agitation thermique le plus réaliste possible. Les données cristallographiques sont répertoriées dans le tableau IV-7. Les graphes moléculaires ont été tirés avec le logiciel DIAMOND3.

Tableau IV-7. Les données cristallographiques du composé  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5} \cdot 4H_2O$ 

Données cristallographiques	
Formule	$Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5} \cdot 4H_2O$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	588.27
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a (Å)	8.971(5)
b (Å)	13.277(5)
c (Å)	18.382(5)
$\alpha$	90
$\beta$	90.948(5)
$\gamma$	90
V (Å <sup>3</sup> )	2189(2)
Z	4
D(calc) [ $g/cm^3$ ]	1.875
Mu(MoKa) [ /mm ]	5.345
F(000)	1192
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) Å	0.71073
R1	0.0398
wR2	0.1003
GooF	1.111

#### 4. Description de la structure de squarate d'yttrium et d'éthylénédiamine

La structure cristalline est de type bi-dimensionnelle, résolue dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Dans la structure cristalline de ce nouveau composé, l'unité asymétrique de la figure IV-18 est constituée de un et demi amines diprotonées  $(C_2H_{10}N_2)^{2+}$  et d'un atome d'yttrium entouré de quatre molécules d'eau et quatre dianion de l'acide squarique.

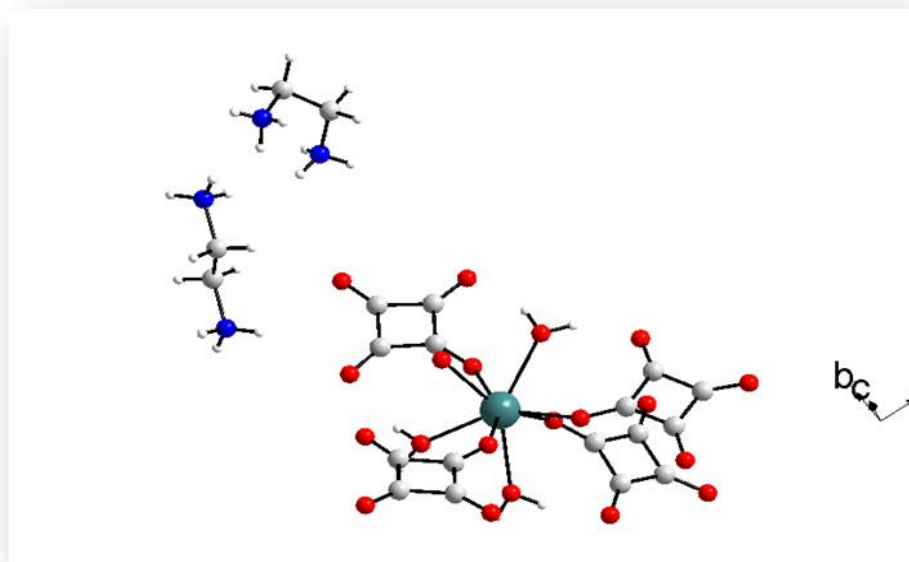
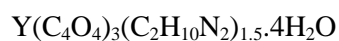
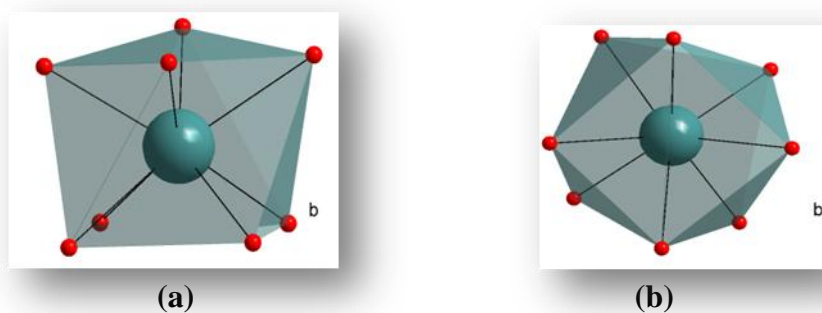


Figure IV-18. Unité asymétrique de Squarate d'yttrium et d'éthylénédiamine



L'yttrium est en environnement de 8 atomes d'oxygène. Ainsi un antiprisme  $\text{YO}_8$  à base carrée (un cube dont on a tourné la face supérieure de  $45^\circ$  par rapport à la base) est formé (Figure IV-19.)

Figure IV-19. Polyèdre de coordination du métal yttrium dans  $\text{Y}(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

(a) vue de côté et (b) vue de dessus.

Ces antiprismes formés par la contribution des quatre atomes oxygène des quatre ligands squarates et quatre atomes d'oxygène de quatre molécules d'eau constituent une chaîne linéaire Y - squarate - Y, (zigzag), le long de l'axe b. Les amines localisées entre ces chaînes participent par leurs puissantes liaisons N...H...O hydrogène à interconnecter ces chaînes formant ainsi des couches dans le plan (ab) comme le montre la figure IV-20.

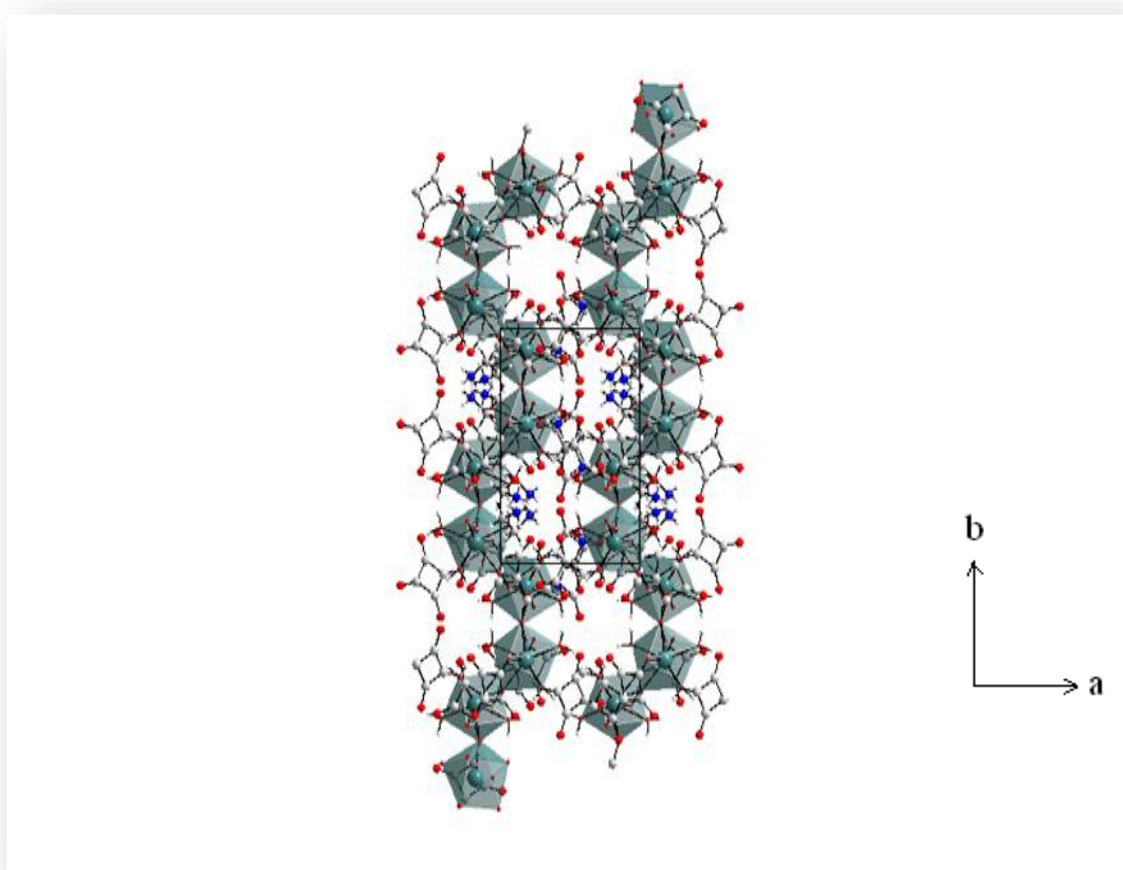


Figure IV-20. Projection de la structure de  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5}.4H_2O$  le long de l'axe c

La figure, IV-21 présente la projection de ces couches sur le plan (cb).

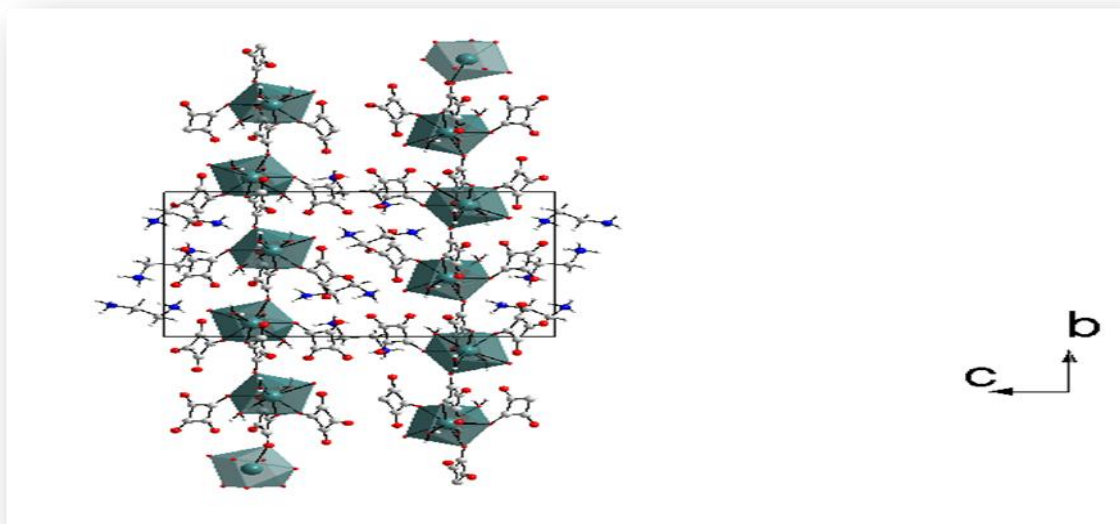


Figure IV-21. Projection de la structure de  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5}.4H_2O$  le long de l'axe a

Ces couches se développent parallèlement au plans (bc) s'empilent le long de l'axe c. Elles sont situées approximativement vers  $18^\circ$  l'une de l'autre. Ces arrangements de couches laissent apparaître des canaux qui se développent parallèlement à l'axe c.

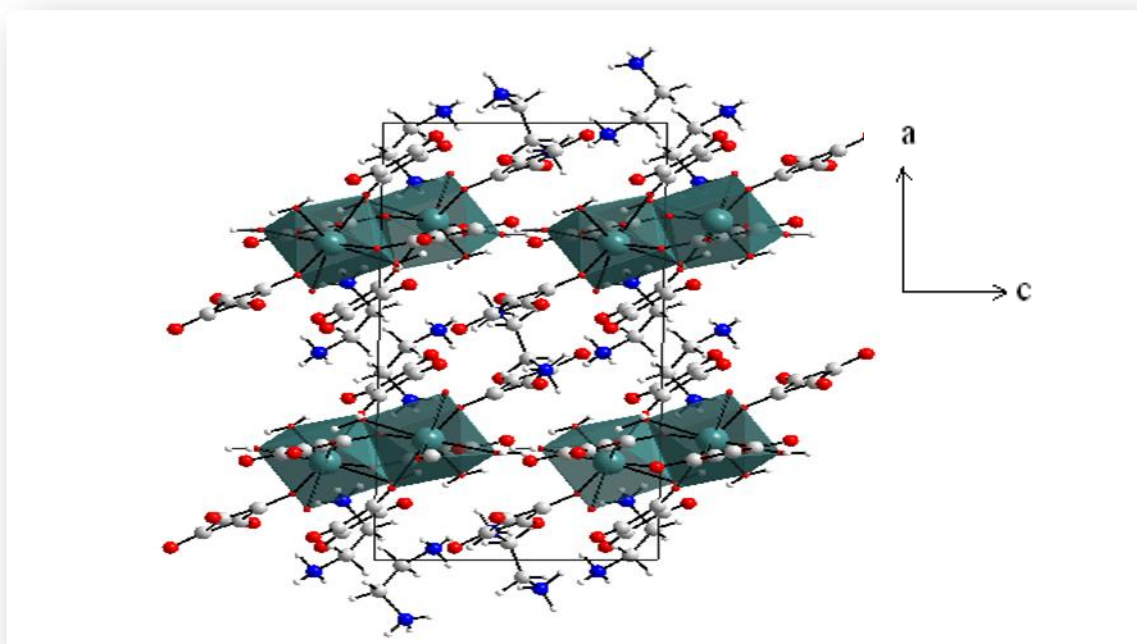


Figure IV-22. Projection de la structure de  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5}.4H_2O$  le long de l'axe b.

L'édifice chimique de ce composé est tenu par l'intermédiaire des liaisons hydrogène impliquant de l'amine protoné comme est montré dans la figures IV-22.

Les coordonnées atomiques finales et les paramètres de déplacement atomique isotrope sont rapportés dans le tableau (A-1) en annexe 2, ainsi que les positions des atomes hydrogène.

### **Conclusion**

Un nouveau squarate de l'yttrium et d'éthylènediamine a été préparé. Sa caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X par le monocristal. Ce composé possède une structure bidimensionnelle tenue par les liaisons hydrogène.

## VII. 1.4-Diazania-bicyclo[2.2.2]octane hydronium trinitrate

Dans ce chapitre, seront présentées la préparation et l'étude de la structure d'un nouveau nitrate de 1.4-diazabicyclo[2.2.2]octane, de formule générale  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3 \cdot H_3O$ . La littérature mentionne le 1,4-Diazaniabicyclo[2.2.2]octane dinitrate (K.E. Knope et C.L.Cahill, 2007), de formule générale  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_2$ , synthétisé sous des conditions hydrothermales.

### 1. Préparation

Les nitrates des métaux (Ga, Al, Fe) sont dissous chacun dans un bécher ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) dans 20 ml d'eau distillée. A chaque solution est ajoutée ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  ou  $10^{-3}$  mol) le 1.4-diazabicyclo[2.2.2]octane. Le mélange est trouble et il est rendu limpide par ajout de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. En dernier lieu, est ajouté ( $10^{-3}$  mol) l'acide squarique selon le rapport molaire (1 : 5 : 2 ou 1 : 2 : 2). (Le milieu est acide avec un PH=1). Ces solutions avaient donné après un mois à température ambiante naissance à des cristaux incolores sous forme de bâtonnets.

### 2. Analyse du produit

#### 2.1. Diffraction des rayons X par la poudre

Par diffraction des rayons X par la poudre, on a généré une famille de diffractogrammes identiques. Par comparaison de ceux-ci avec ceux inclus dans la base de données il s'avère que nous sommes devant un nouveau matériau. La figure IV-23 montre la superposition des diffractogrammes résultant de ces synthèses.

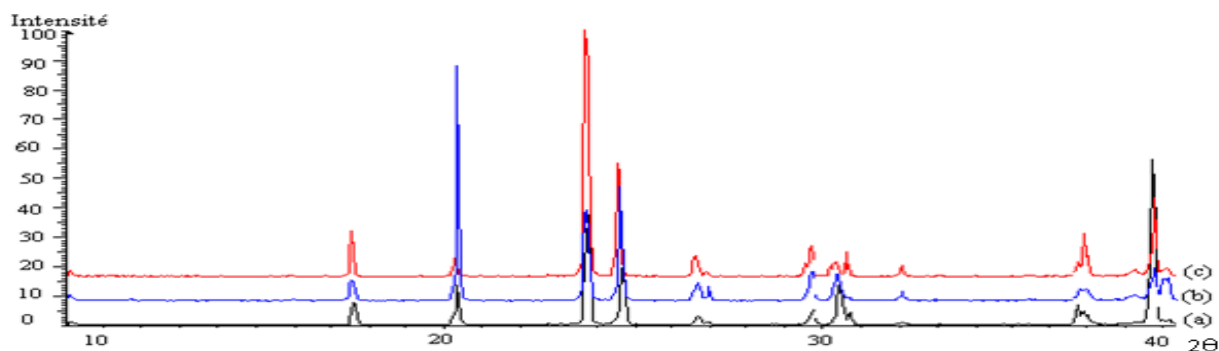


Figure IV-23. Superposition des diffractogrammes par rayon X de  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3 \cdot H_3O$

- (a) préparation avec le nitrate de gallium.
- (b) préparation avec le nitrate d'aluminium.
- (c) préparation avec le nitrate du fer.

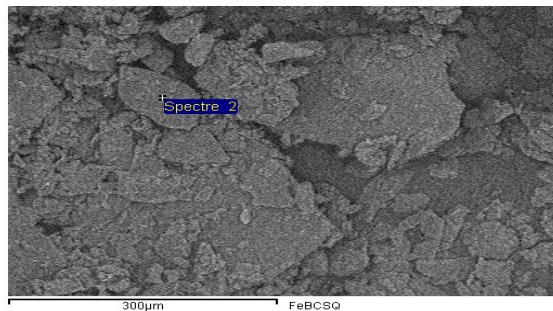
## 2.2. Microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

Une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie a révélé la présence des éléments chimiques : carbone, oxygène, azote. Dans le tableau IV-8 sont présentés les pourcentages massiques et atomiques de ces éléments.

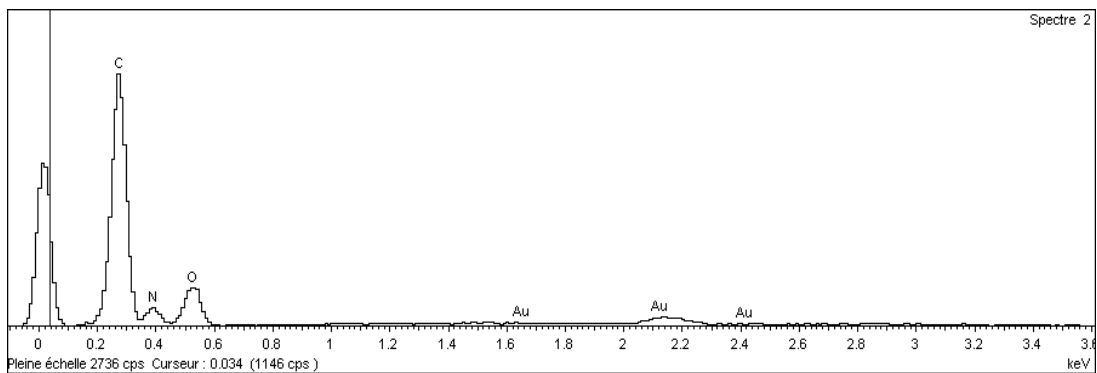
Tableau IV-8. Les pourcentages massiques et atomiques de ces éléments chimiques présents dans l'échantillon étudié

Eléments	% Masse	% Atomique
C K	55.11	61.04
N K	13.78	13.09
O K	31.11	25.87
Totaux	100.00	

Une cartographie du produit menée du spectre est représentée dans la figure IV-24



(a)



(b)

Figure IV-24. Spectre de rayon X (a) obtenu pour l'analyse locale de l'échantillon qui est localisé par le signe + sur la figure (b).



## 2.3. La diffraction des rayons X par le monocristal

### 2.3.1. Enregistrement

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre après avoir été collé sur une tige de verre, puis fixé et centré sur la tête goniométrique. Une recherche automatique de maille s'effectue à partir des intensités diffractées. On enregistre une série d'images de diffraction. Il est possible de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes, puis de déterminer les axes et centres de symétrie du cristal et de proposer le système cristallin et le groupe d'espace le plus approprié.

Des paramètres de maille sont alors proposés. Le diffractomètre est piloté par des programmes qui fournissent en fin d'enregistrement des fichiers sur l'ensemble des données cristallographiques. Ces données ont été traitées avec les logiciels SIR97 et SHELXS97 afin de résoudre la structure du nouveau composé.

### 2.3.2. Résolution de la structure

D'après les données de diffraction des rayons X par le monocristal rapporté dans le tableau IV-9, on constate que ce composé possède une structure cristallisée dans le système trigonal. Sa structure est résolue dans le groupe d'espace  $P_{31C}$ . L'affinement structural a été effectué par la méthode des moindres carrés avec le programme SHELXE-97, sous la plate forme WinGX. Les corrections d'absorptions ont été effectuées par la méthode Gaussian. La maille (figure IV-25) a été dessinée par le logiciel Diamond 3.0.

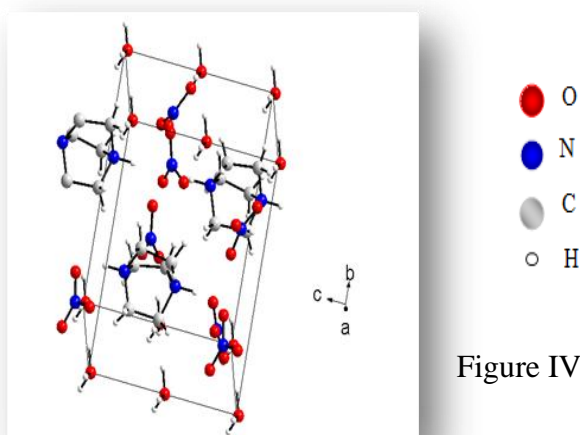


Figure IV-25 Vue de la structure de  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ .

Tableau IV-9. Données cristallographiques sur la maille de  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ .

Données cristallographiques	
Formule	$C_6H_{14}N_2(NO_3)_3H_3O$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	319.25
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	P31c
$a$ (Å)	10.101(1)
$b$ (Å)	10.101(1)
$c$ (Å)	7.223(1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	120
$V$ (Å <sup>3</sup> )	638.1(1)
Z	2
D(calc) [ $g/cm^3$ ]	1.661
Mu(MoKa) [ /mm ]	0.158
F(000)	336
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) Å	0.71073
R1	0.0393
wR2	0.0976
GooF	1.083

### 2.3.3. La molécule

On trouve dans la molécule de ce composé comme le montre la figure IV-28, une molécule protonée de 1.4-diazabicyclo[2.2.2] octane, trois anions de nitrate et un cation hydronium qui vient compenser la charge électrique du composé.

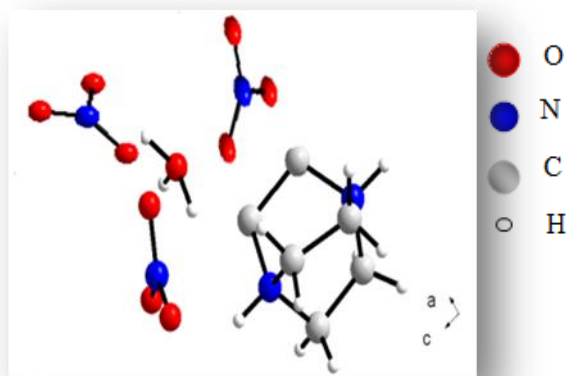


Figure VI-28. Unité asymétrique du composé  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$

Dans la figure IV-26 apparait l'élément de symétrie axe  $I_3$  parallèle à l'axe c, alors que la figure IV-27 présente un miroir perpendiculaire à l'axe c.

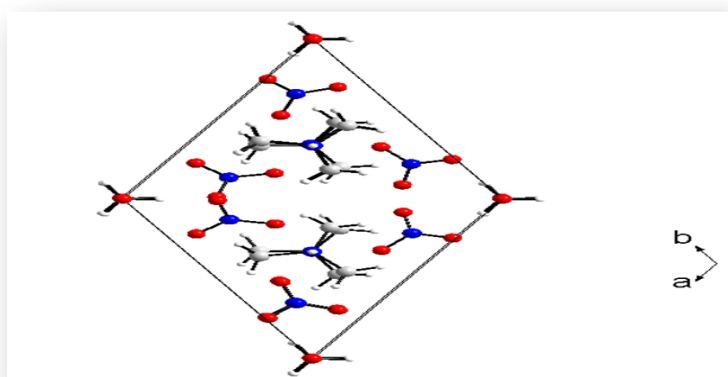


Figure IV-26. Projection de la structure de  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$  le long de l'axe c

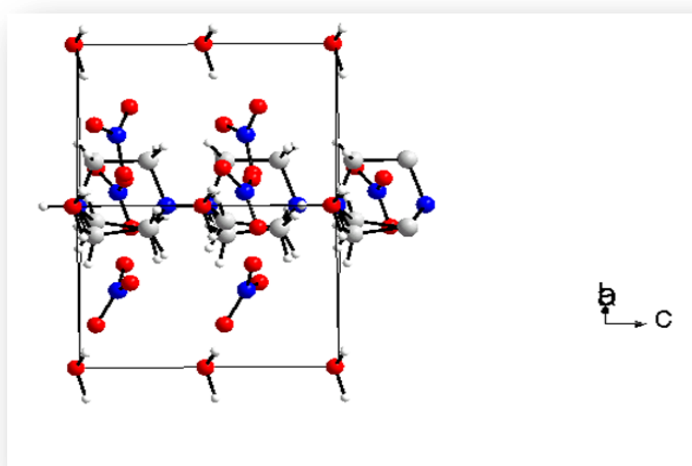


Figure IV-27. Projection de la structure de  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$  le long de l'a

### 2.3.4. Les liaisons hydrogène

A partir des données du tableau IV-8 qui rapporte les distances des liaisons et les angles entre les espèces chimiques présentes dans le nouveau matériau, on conclut que le DB est coordonné aux atomes d'oxygène de chaque nitrate par l'intermédiaire de l'hydrogène lié à l'azote de DB (H1), et de deux atomes hydrogènes liées au carbone du DB (H91) et (H92), et qu'il se forme un réseau de liaison hydrogène qui stabilise la molécule. L'hydronium est lié aux deux atomes oxygène de nitrate, comme présenté dans le paragraphe suivant :

Chaque atome d'oxygène de l'anion  $\text{NO}_3^-$  est lié à un atome d'hydrogène de l'atome d'azote de DB par une liaison hydrogène de la forme  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$ , alors que les atomes d'hydrogène du carbone de DB, sont liées aux deux autres atomes restants de l'anion  $\text{NO}_3^-$  de la forme  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{C}$ . Quant aux atomes d'hydrogène de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , chacun est lié avec deux atomes d'oxygène de  $\text{NO}_3^-$  de la forme  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$  (Figure. IV-29).

Tableau VI-10. Les liaisons hydrogène (Angstrom, Deg)

D -- H1 .. A	D -- H	H .. A	D .. A	D -- H1 .. A
N1 -- H1 .. O1	0.9(5)	2.4(3)	3.02(7)	129(11)
N1 -- H1 .. O1	0.9(5)	2.4(3)	3.02(7)	129(11)
N1 -- H1 .. O1	0.9(5)	2.4(3)	3.02(7)	129(11)
N2 -- H2 .. O1	0.9(6)	2.3(4)	2.97(7)	128(10)
N2 -- H2 .. O1	0.9(6)	2.3(4)	2.97(7)	128(10)
N2 -- H2 .. O1	0.9(6)	2.3(4)	2.97(7)	128(10)
O4 -- H4 .. O2	1.0(13)	2.5(6)	3.14(8)	120.00
O4 -- H4 .. O3	1.0(13)	1.5(11)	2.58(8)	176.00
C9 -- H91 .. O2	1.0(5)	2.5(9)	3.38(8)	146.00
C9 -- H92 .. O1	1.0(9)	2.6(8)	3.41(12)	140.0

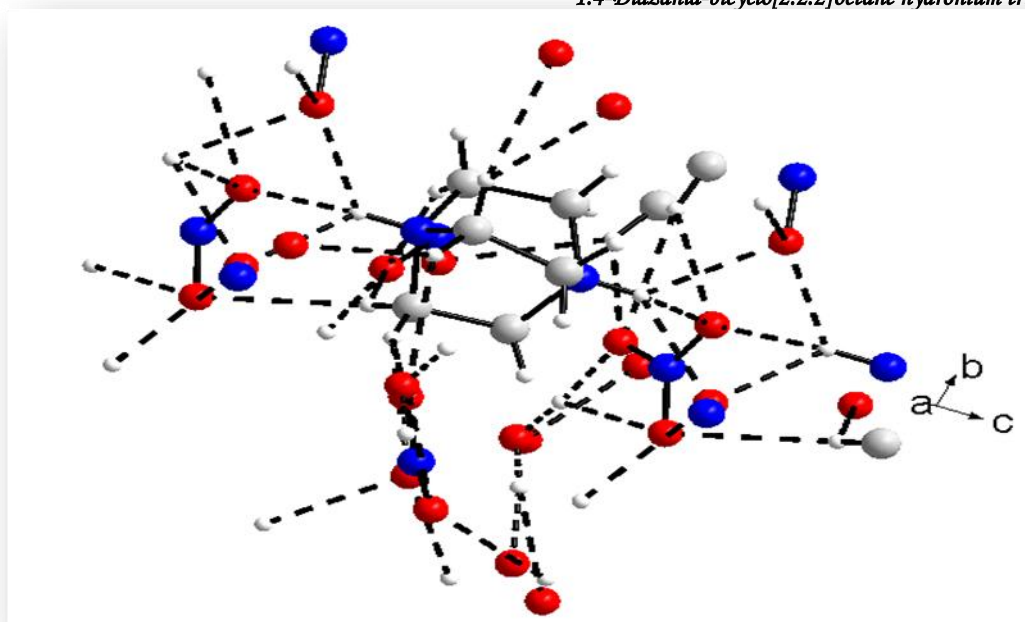


Figure IV-29. Les liaisons hydrogène au sein du nouveau matériau

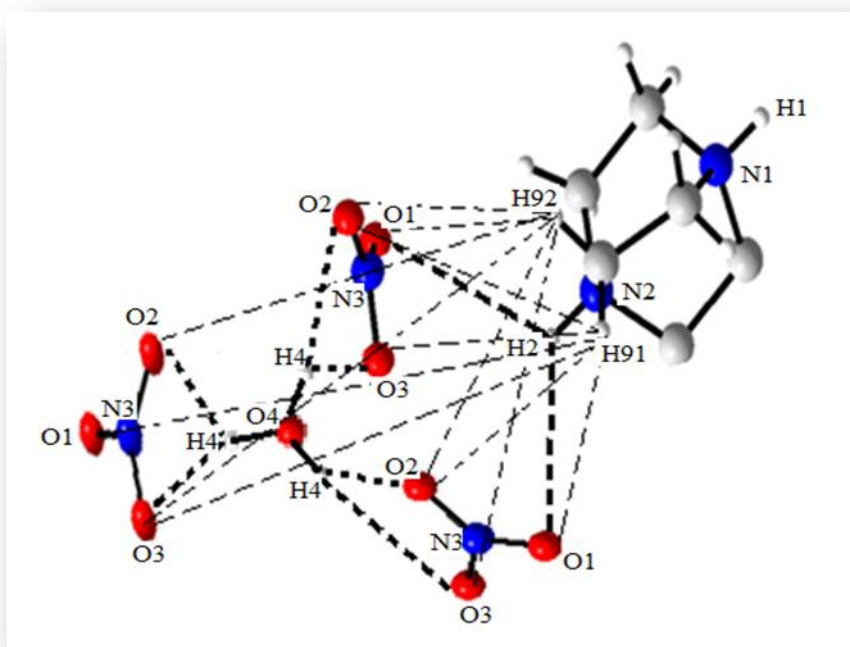


Figure IV-30. Vue générale des liaisons hydrogène au sein du nouveau matériau

## **Conclusion**

Un nouveau nitrate de 1,4-Diazaniabicyclo[2.2.2]octane a été préparé par chimie douce. Sa caractérisation a été effectuée par l'analyse physico-chimique. L'importance de son étude est apparue dans la perspective d'améliorer la synthèse des matériaux organométalliques.

## *Conclusion générale*

Ce travail avait comme but de préparer des matériaux poreux hybrides contenant des entités inorganiques (yttrium, fer, gallium, aluminium) et organiques (ED, PIP, DB), à partir de la méthode de « chimie douce » et de les caractériser physico-chimiquement.

La première partie de ce mémoire concerne l'étude bibliographique des matériaux poreux hybrides, les techniques de leurs identifications et les caractérisations.

La deuxième partie concerne l'identification des phases préparées. Dans toutes les préparations, on a eu comme résultats, soit un composé faisant intervenir le métal et l'acide squarique ou l'amine et l'acide squarique. L'identification de ces matériaux a été réalisée par la diffraction des rayons X par la poudre et par l'intermédiaire de la base de données PDF2-ICDD.

La technique de thermodiffraction des rayons X par la poudre a été utilisée pour l'étude du comportement thermique de la phase  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats de cette étude ont été comparés à ceux rapportés dans les publications sur les composés  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{V}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de la même famille.

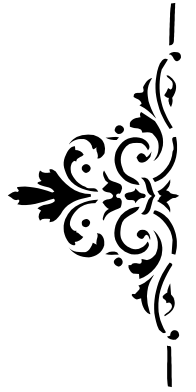
De nouveaux matériaux tridimensionnels et bidimensionnels ont été synthétisés. Leurs structures ont été caractérisées par les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques.

La conception de ces nouveaux matériaux à base de métaux de transition et des amines (ligands organiques) a pris un intérêt croissant ces dernières années. L'objectif dans ce domaine est la conception de nouveaux solides avec des propriétés physiques nouvelles en perspectives de nouvelles applications, telles que le stockage des molécules. Dans ce travail, la conception d'un nouveau matériau poreux hybride à base d'yttrium et ED a été réalisée et la caractérisation de sa structure a été effectuée par la diffraction des rayons X (poudre, cristal) et microscopie électronique à balayage.

Il reste maintenant à poursuivre ce travail, en introduisant des amines de taille et de topologies différentes pour étudier la variation des dimensions inter-chaînes.

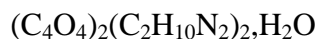


# *Annexe*





## Annexe 1



**Tableau A-1.** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes des atomes non hydrogène dans  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{NO}_3)\text{H}_3\text{O}$ .

Atome	X	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
N1	0.19136(15)	0.39528(16)	0.35851(11)	0.0360(4)
C9	0.18195(16)	0.37961(19)	0.45941(13)	0.0346(5)
N2	0.19077(15)	0.61347(16)	0.10843(12)	0.0372(5)
C10	0.18306(16)	0.6374(2)	0.00294(15)	0.0398(6)
O1	0.15971(12)	0.31163(13)	0.14184(11)	0.0436(4)
O2	0.44610(13)	0.32660(15)	0.12416(13)	0.0501(5)
O3	0.45841(11)	0.03530(14)	0.13106(12)	0.0452(5)
O4	0.17402(12)	0.05224(1)	0.13655(12)	0.0439(4)
C1	0.23960(15)	0.21930(17)	0.13632(13)	0.0312(5)
C2	0.37301(15)	0.22569(18)	0.12934(13)	0.0325(5)
C3	0.37647(15)	0.06380(17)	0.13145(13)	0.37647(15)
C4	0.24867(14)	0.05898(17)	0.13519(13)	0.0304(4)
O7	0.74008(11)	-0.05506(12)	0.37628(11)	0.0399(4)
O8	0.74651(12)	0.30467(13)	0.35635(12)	0.0464(5)
C5	0.45706(12)	0.32171(14)	0.37211(12)	0.0447(4)
C6	0.45340(11)	-0.03974(13)	0.38127(10)	0.0398(4)
C7	0.74651(12)	0.30467(13)	0.35635(12)	0.0464(5)
C8	0.66783(15)	0.21389(17)	0.36709(13)	0.0314(5)
Ow	0.43646(13)	0.71894(16)	0.24468(10)	0.0462(5)

U(eq) = 1/3 de la trace du tenseur U orthogonalisé

**Tableau A-2.** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes des atomes hydrogène.

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang <sup>2</sup> ]
H1A	0.248(2)	0.333(2)	0.353(2)	0.0693
H1B	0.1167(19)	0.376(3)	0.3114(17)	0.0693
H1C	0.207(2)	0.4886(19)	0.352(2)	0.0693
H9A	0.138(2)	0.292(2)	0.461(2)	0.0693
H9B	0.134(2)	0.460(2)	0.465(2)	0.0693
<hr/>				
H2A	0.124(2)	0.653(3)	0.119(2)	0.0693
H2B	0.261(2)	0.653(3)	0.1534(18)	0.0693
H2C	0.190(2)	0.5133(19)	0.117(2)	0.0693
H10A	0.128(2)	0.563(2)	-0.0373(18)	0.0693
H10B	0.138(2)	0.731(2)	-0.020(2)	0.0693
Hw1	0.414(3)	0.767(3)	0.2942(17)	0.0693
Hw2	0.458(3)	0.796(2)	0.207(2)	0.0693

Les facteurs d'agitation ont la forme d'une exponentielle  $\text{Exp}(-T)$  où

$$T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$$

**Tableau A-3.** Les distances entre les atomes (Angstrom)

Atomes		Distances	Atomes		Distances
O1	-C1	1.231(2)	N2	-H2A	0.87(3)
O2	-C2	1.232(2)	N2	-H2C	0.912(17)
O3	-C3	1.268(2)	C9	-C9_a	1.507(3)
O4	-C4	1.299(2)	C9	-H9B	0.92(2)
O5	-C5	1.225(2)	C9	-H9A	0.93(2)
O6	-C6	1.268(2)	C10	-C10_b	1.498(3)
O7	-C7	1.295(2)	C10	-H10B	0.97(2)
O8	-C8	1.238(2)	C10	-H10A	0.94(2)
Ow	-Hw1	0.93(3)	C1	-C4	1.450(2)
Ow	-Hw2	0.96(2)	C1	-C2	1.500(3)
N1	-C9	1.480(2)	C2	-C3	1.461(2)
N1	-H1C	0.871(18)	C3	-C4	1.420(2)
N1	-H1A	0.86(2)	C5	-C8	1.506(2)
N2	-C10	1.484(3)	C6	-C7	1.427(2)
N2	-H2B	0.87(2)	C7	-C8	1.446(2)

**Tableau A-4.** Angles de liaisons (°)

Atomes	Angles	Atomes	Angles
Hw1 -Ow -Hw2	106(2)	O1 -C1 -C2	135.19(15)
C9 -N1 -H1C	106.4(17)	O1 -C1 -C4	136.79(16)
C9 -N1 -H1A	109.7(17)	C2 -C1 -C4	88.02(13)
H1B -N1 -H1C	106(2)	O2 -C2 -C3	136.69(17)
H1A -N1 -H1B	108(2)	C1 -C2 -C3	88.78(13)
H1A -N1 -H1C	116(2)	O2 -C2 -C1	134.54(16)
C9 -N1 -H1B	110.2(15)	O3 -C3 -C4	133.37(15)
C10 -N2 -H2C	106.2(16)	C2 -C3 -C4	90.75(13)
H2B -N2 -H2C	111(2)	O3 -C3 -C2	135.89(16)
H2A -N2 -H2B	106(2)	O4 -C4 -C3	131.15(15)
C10 -N2 -H2B	112.6(16)	C1 -C4 -C3	92.42(13)
H2A -N2 -H2C	109(2)	O4 -C4 -C1	136.43(16)
C10 -N2 -H2A	112.1(17)	O5 -C5 -C6	136.56(16)
N1 -C9 -C9_a	109.62(15)	O5 -C5 -C8	135.34(15)
N1 -C9 -H9A	109.1(16)	C6 -C5 -C8	88.08(12)
N1 -C9 -H9B	104.8(16)	O6 -C6 -C5	135.44(15)
H9A -C9 -H9B	111(2)	O6 -C6 -C7	133.64(15)
C9_a -C9 -H9A	110.8(16)	C5 -C6 -C7	90.89(13)
C9_a -C9 -H9B	111.7(16)	O7 -C7 -C8	135.86(16)
N2 -C10 -C10_b	111.45(16)	C6 -C7 -C8	92.23(13)
N2 -C10 -H10B	107.3(15)	O7 -C7 -C6	131.91(15)
H10A -C10 -H10B	106.6(19)	O8 -C8 -C7	135.67(16)
C10_b -C10 -H10A	112.7(14)	C5 -C8 -C7	88.78(13)
C10_b -C10 -H10B	111.5(14)	O8 -C8 -C5	135.51(15)
N2 -C10 -H10A	107.0(14)		

**Tableau A-4.** Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U(1,1) ou U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
N1	0.0408(8)	0.0328(7)	0.0335(8)	-0.0008(6)	0.0128(6)	0.0005(6)
C9	0.0336(8)	0.0348(8)	0.0349(9)	0.0007(7)	0.0122(7)	-0.0010(6)
N2	0.0391(8)	0.0303(7)	0.0468(9)	0.0009(6)	0.0213(7)	0.0003(6)
C10	0.0328(9)	0.0454(10)	0.0415(10)	-0.0042(8)	0.0142(7)	0.0001(7)
O1	0.0394(7)	0.0320(6)	0.0667(9)	0.0063(6)	0.0281(7)	0.0090(5)
O2	0.0442(8)	0.0369(7)	0.0780(10)	0.0100(6)	0.0328(7)	-0.0045(5)
O3	0.0310(6)	0.0339(7)	0.0760(10)	-0.0069(6)	0.0260(7)	0.0029(5)
O4	0.0335(6)	0.0292(6)	0.0740(10)	-0.0023(6)	0.0258(6)	-0.0041(5)
C1	0.0296(8)	0.0297(8)	0.0359(9)	0.0044(6)	0.0140(7)	0.0032(6)
C2	0.0305(8)	0.0321(8)	0.0363(9)	0.0052(6)	0.0140(7)	0.0012(6)
C3	0.0268(7)	0.0301(8)	0.0371(9)	-0.0020(6)	0.0123(7)	0.0008(6)
C4	0.0265(7)	0.0290(8)	0.0366(8)	0.0001(6)	0.0127(6)	0.0004(5)
O5	0.0373(7)	0.0351(7)	0.0665(9)	-0.0038(6)	0.0247(7)	0.0079(5)
O6	0.0306(6)	0.0324(6)	0.0623(9)	-0.0035(5)	0.0242(6)	-0.0053(5)
O7	0.0327(6)	0.0272(6)	0.0663(9)	0.0017(5)	0.0259(6)	0.0043(5)
O8	0.0396(7)	0.0289(6)	0.0804(10)	0.0002(6)	0.0337(7)	-0.0052(5)
C5	0.0276(7)	0.0296(8)	0.0375(9)	-0.0036(6)	0.0127(7)	-0.0002(6)
C6	0.0243(7)	0.0314(8)	0.0348(8)	-0.0023(6)	0.0131(6)	-0.0020(5)
C7	0.0250(7)	0.0288(8)	0.0379(9)	-0.0012(6)	0.0136(6)	0.0006(5)
C8	0.0292(7)	0.0270(8)	0.0397(9)	-0.0025(6)	0.0149(7)	-0.0008(6)
Ow	0.0478(8)	0.0448(8)	0.0408(8)	-0.0043(5)	0.0105(6)	0.0075(5)

Les facteurs d'agitation ont la forme d'une exponentielle  $\text{Exp}(-T)$  où

$$T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta) / \lambda)^2 \text{ for les atoms Isotrope}$$

$$T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot \text{Astar}(i) \cdot \text{Astar}(j)), \text{ pour}$$

les atoms anisotrope.

## Annexe 2



**Tableau A-1.** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes des atomes non hydrogène

Atome	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
Y1	0.81967(3)	0.40614(2)	0.27540(2)	0.0176(1)
O1	0.2823(3)	0.5919(3)	0.47176(18)	0.0623(13)
Ow1	0.6982(2)	0.52399(17)	0.19446(13)	0.0259(7)
Ow2	0.5760(3)	0.34623(17)	0.24504(16)	0.0338(8)
O2	0.4298(4)	0.3921(2)	0.40301(17)	0.0570(11)
O3	0.7096(2)	0.52377(17)	0.34849(12)	0.0261(7)
Ow3	0.7613(4)	0.3174(2)	0.38400(18)	0.0635(13)
O4	0.5696(3)	0.72354(19)	0.41521(15)	0.0392(8)
Ow4	1.0546(3)	0.34006(18)	0.32214(15)	0.0337(8)
O5	0.8971(3)	0.64412(17)	0.12997(13)	0.0285(7)
O6	0.9444(3)	0.40426(16)	0.16400(13)	0.0281(7)
O7	1.2148(3)	0.39790(17)	0.39790(17)	0.39790(17)
O8	1.1858(3)	0.64205(18)	0.03039(15)	0.0371(8)
O9	0.9870(2)	0.53781(16)	0.28763(13)	0.0247(6)
O10	1.2906(3)	0.41606(17)	0.24510(16)	0.0362(8)
O11	1.4582(3)	0.63379(19)	0.22685(16)	0.0352(8)
O12	0.8488(3)	0.24439(16)	0.23267(15)	0.0319(7)
C1	0.3963(4)	0.5751(3)	0.43707(19)	0.0348(10)
C2	0.4626(4)	0.4835(3)	0.40559(18)	0.0311(10)
C3	0.5883(3)	0.5428(2)	0.38119(16)	0.0218(8)
C4	0.5258(4)	0.6337(3)	0.41107(18)	0.0271(9)
C5	0.9864(3)	0.5763(2)	0.10982(17)	0.0213(8)
C6	1.0045(3)	0.4693(2)	0.12391(17)	0.0216(8)
C7	1.1315(3)	0.4651(2)	0.07412(17)	0.0230(9)
C8	1.1156(3)	0.5751(2)	0.06310(17)	0.0229(9)
C9	1.1186(3)	0.5602(2)	0.27115(16)	0.0192(8)
C10	1.2553(3)	0.5061(2)	0.25182(18)	0.0229(8)
C11	1.3317(3)	0.6040(2)	0.24326(17)	0.0219(8)
C12	0.8066(3)	0.1548(2)	0.23842(17)	0.0206(8)
N1	0.1150(3)	0.2176(2)	0.13518(16)	0.0281(8)
N2	0.2096(3)	0.2039(2)	0.02595(16)	0.0307(9)
C13	0.0189(4)	0.1952(3)	0.0706(2)	0.0318(11)
C14	0.0985(4)	0.0115(2)	0.0115(2)	0.0319(11)
N3	0.5877(4)	0.4068(3)	0.06527(18)	0.0393(10)
C16	0.5266(4)	0.5043(3)	0.0390(2)	0.0353(11)

U(eq) = 1/3 de la trace du tenseur U

**Tableau A-2.** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes des atomes hydrogène

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang <sup>2</sup> ]
Hw1A	0.61970	0.56301	0.20630	0.0500
Hw1B	0.75190	0.56960	0.17270	0.0500
Hw2A	0.47969	0.36810	0.24459	0.0500
Hw2B	0.55290	0.28510	0.24490	0.0500
H4A	1.14821	0.34619	0.29990	0.0500
H4B	1.06171	0.27869	0.32871	0.0500
H1A	0.20070	0.23830	0.12950	0.0500
H1B	0.13340	0.16880	0.15960	0.0500
H1C	0.05600	0.24920	0.16890	0.0500
H2A	0.17330	0.25460	-0.04590	0.0500
H2B	0.26700	0.17590	-0.05060	0.0500
H2C	0.26410	0.23140	0.01051	0.0500
H13A	-0.02460	0.26461	0.05090	0.0500
H13B	-0.07120	0.15990	0.08810	0.0500
H14A	0.15240	0.08260	0.03220	0.0500
H14B	0.02630	0.11700	-0.02881	0.0500
H3A	0.52021	0.35280	0.06241	0.0500
H3B	0.63750	0.41690	0.11180	0.0500
H3C	0.66080	0.39640	0.02931	0.0500
H16A	0.44660	0.52380	0.07490	0.0500
H16B	0.60810	0.54760	0.03910	0.0500

Les facteurs d'agitation ont la forme d'une exponentielle  $\text{Exp}(-T)$  où  
 $T = 8 \cdot (\text{Pi}^{**2}) \cdot U \cdot (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$

## Annexe 3



**Tableau A-3.** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes des atomes non hydrogène

Atome	X	Y	z	$U_{(\text{eq})}$
N1	1/3	1/3	0.341(8)	0.014(14)
N2	1/3	2/3	-0.003(8)	0.016(14)
C8	0.331(7)	0.526(14)	0.272(7)	0.029(14)
C9	0.361(6)	0.526(14)	0.272(7)	0.029(14)
O1	0.480(10)	0.158(5)	0.173(5)	0.034(12)
O2	0.304(11)	0.220(6)	0.196(8)	0.049(16)
O3	0.254(10)	0.010(5)	0.062(8)	0.049(18)
N3	0.346(9)	0.131(5)	0.147(5)	0.038(16)
O4	0	0	-0.015(10)	0.038(16)

$U(\text{eq}) = 1 / 3$  de la trace du tenseur orthogonalisé U

**Tableau A-2.** Positions atomiques finales et paramètres de déplacement atomiques isotropes des atomes hydrogène

Atome	x	y	z	$U_{(\text{ISO})}$
H1	1/3	2/3	0.047(7)	0.0328
H2	1/3	2/3	-0.13(8)	0.0302
H81	0.23(7)	0.44(18)	0.31(12)	0.0493
H82	0.41(8)	0.52(16)	0.33(11)	0.0493
H91	0.29(8)	0.45(17)	0.00(10)	0.0378
H92	0.47(6)	0.57(13)	0.04(10)	0.0378
H4	0.10(15)	0.00(9)	0.02(11)	0.0505



**Tableau A-3.** Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
N1	0.03(2)	0.03(2)	0.01(3)	0	0	0.013(11)
N2	0.02(2)	0.02(2)	0.01(3)	0	0	0.012(11)
C8	0.05(3)	0.03(2)	0.02(2)	0.004(19)	0.00(2)	0.03(3)
C9	0.03(2)	0.03(2)	0.02(2)	-0.005(16)	-0.002(18)	0.017(19)
O1	0.03(2)	0.04(2)	0.03(2)	-0.004(16)	-0.004(16)	0.015(17)
O2	0.05(3)	0.04(2)	0.07(3)	-0.02(2)	-0.01(2)	0.033(18)
O3	0.03(3)	0.04(2)	0.08(4)	-0.03(2)	-0.02(2)	0.020(19)
N3	0.03(2)	0.02(2)	0.023(19)	0.000(15)	0.001(15)	0.011(18)
O4	0.03(2)	0.03(2)	0.05(4)	0	0	0.013(10)

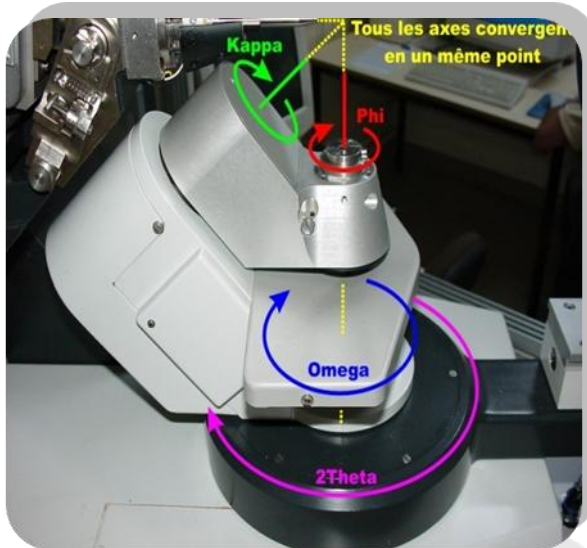
**Tableau A-4.** Les distances entre les atomes (Angstrom).

Les atomes		La distance	Les atomes		La distance
O1	-N3	1.25(10)	N2	-C9_d	1.50(10)
O2	-N3	1.22(9)	N2	-C9_c	1.50(9)
O3	-N3	1.22(9)1.26(7)	N2	-C9	1.50(7)
O4	-H4_a	0.9(12)	N1	-H1	0.9(5)
O4	-H4	1.0(13)	N2	-H2	0.9(6)
O4	-H4_b	1.0(8)	C8	-C9	1.53(7)
N1	-C8	1.50(9)	C8	-H81	1.0(6)
N1	-C8_d	1.50(12)	C8	-H82	0.9(11)
N1	-C8_c	1.50(11)	C9	-H92	1.0(9)

**Tableau A-5.** Les angles des liaisons hydrogène (°)

Les atomes	Les angles
H4_a -O4 -H4_b	118.00
H4 -O4 -H4_a	114.00
H4 -O4 -H4_b	109.00
C8 -N1 -C8_d	110(4)
C8 -N1 -C8_c	109(5)
C8_c -N1 -C8_d	110(5)
C9 -N2 -C9_c	110(5)
C9 -N2 -C9_d	110(4)
C9_c -N2 -C9_d	110(4)
C8 -N1 -H1	110(3)
C8_d -N1 -H1	110(3)
C8_c -N1 -H1	109(3)
C9 -N2 -H2	109(3)
C9_c -N2 -H2	109(3)
C9_d -N2 -H2	109(3)
O1 -N3 -O3	118(6)
O2 -N3 -O3	120(7)
O1 -N3 -O2	122(5)
N1 -C8 -C9	109(6)
N2 -C9 -C8	107(6)
C9 -C8 -H81	115.00
N1 -C8 -H82	108.00
N1 -C8 -H81	105.00
C9 -C8 -H82	109.00
H81 -C8 -H82	111.00
H91 -C9 -H92	112.00
N2 -C9 -H91	107.00
N2 -C9 -H92	110.00
C8 -C9 -H91	111.00

## *Instrumentation utilisée dans la caractérisation des matériaux*



Diffractometre à quatre cercles Nonius  
Kappa CCD



Le mouvement des axes de rotation de  
la tête goniométrique dans la géométrie  
Kappa



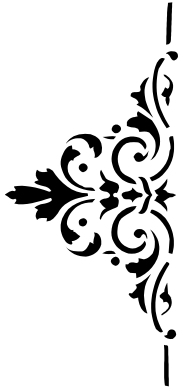
Microscope JEOL JSM 6400



Microscope binoculaire



*Références  
bibliographiques*



## Référence bibliographique

### Article

- B.Konig., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*36 (1997) 1833.
- Barre , R, M., Denny, P.J., *J.Chem.Soc.*,(1961) , p.971.
- Beck, J.S., Kresge,C.T., Leonowicz,M.E., Roth W.J., Vartury,J.C., *Nature* (1992), 359, p. 710 ; *J. Am. Chem. Soc.* 114, p.10834.
- Bouayad,A., Brouca-Cabarrecq, C.,Trombe, J.-C., Gleizes, A. *Inorg. Chim. Acta* (1992), 195, 193-201.
- Braga, D., Maini, L., Grepioni F., *Chem. Eur. J.*, (2002), 8, 1804.
- Bulut ,A., Yesilel,O.Z., Dege,N., İçbudak, H., Ölmez, H., & Büyükgüngör, O. (2003). *Acta Cryst.* C59, o727-o729.
- C. Näther., J. Greve., I. Jeß, *Z. Naturforsch.* 58b. 52-58 (2003),
- C. Sanchez., F. Ribot., *New J. Chemistry*, 10, 1037, (1994).
- C. Sanchez., G. Soler- Illia., F. Ribot., D. Grosso., *Comptes-Rendus Acad Science Chimie*, (2003),8, 109.
- C.-R. Lee., C.-C. Wang., Y. Wang, *Acta Crystallogr. B* 52 (1996), 966.
- D.Meenakshi., Sivashankar.K., Cheetham A.K., Rao.CNR; *J. Chem. Sol.*(2003),174(1). 60-80.
- D.S.Chemela ., J.Zyss., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press,Boston, (1987).
- De Mello Donega, C., Ribeiro, S. J. L., Goncalves, R. R., Blasse, G., *J. Phys. Chem. Solids* (1996), 57, 1727-1734.
- E.Huskowska., T.Glowiak., J. Legendziewicz., G.Oremek., *J. Alloys & Compounds*, 179, p 13-25 (1992).
- E.J.Maclean., P.S.Wheatley., G.Ferguson., C.Glidewell., A.J.Lough., *Acta Cryst.* (1999). C55, 1896-1899.
- F.Georges., *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, (1896), 19, p. 94.
- F.Lloret., M.Julve., J.Gano., G.de Munno., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 334, 569, (1999).
- G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews*, 102,4093, 2002
- Gilli G., Bertolasi V., Gilli P.,Ferretti V., *Acta Cryst.*,(2001) B57, 859.
- H.L.Sun, B.Q.Ma, S.Gao., G.Su., *Chem. Commun.* 2586. 2001
- H.Pazaoglu., O.O.Yilan., *Acta. Cryst.* (2006).E62, o1160-o1162.
- J. De A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chemistry Of Materials*,

---

13, 3 061. (2001).

- J. Greve, Diploma Thesis, University of Kiel, Germany (2000).
- J.C. MacDonald, G.m. Whitesides, Chem. Tour. 94 (1994)
- J.C.Trombe., J.F.Petit., A.Gleizes , Inorg. Chim. Acta, 167 (1990) 69-81.
- J.Emseley, Chem.Soc. Rev. 9(1980) 91.
- J.M. Lehn, Angew. Chim., 29 (1990) 1304.
- J.P.Chesick ., F.Doany.,Acta.cryst.(1981)B37, 1076-1079.
- J.T.Wroblewski, D.B.Brown., J. Am. Chem. Soc, (1978) 17, 2959-2960.
- K.E.Knope ., C.L.Cahili., Acta. Cryst. (2007).E63,o2955.
- Kőroglu,A., Bulut, A., Uçar, Í., Nichol,G. S., Harrington, R. W. & Clegg. W.(2005). Acta Cryst. (2006).C61,o678-o680.
- Kovel , T, S., Preut, H., Bleckmann,P. & Radomirska, V. (1997) . Acta. Cryst.C53,805-807.
- Lin, K.-J.; Lii, K.-H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*( 1997), 36, 2076
- M. Camara., C. Daugebonne., K. Boubekour., T. Roisnel., Y. Gėrault., C. Baux., F. Le Dret & O. Guillou, *C. R., Chimie* 6 (2003), p. 405.
- Millward A.R. & Yahhi O.M, J. Am. Chem. Soc, 127 , 17998 (2005).
- O.Z.Yesilel., M.Odabasoglu., H.Őlmez., O.Büyűkgűngű .,Acta Cryst. 61b, 1243-1248(2006).
- R.West, H.y.Niu, J.Am.Soc., 85.2589.(1963).
- Robson R., Hoskins BF., J.Am. Chem.Soc.(1989),111,P.5962.
- S.C. D. Henri., C. R. Acad. Sci. , (1862), 54, P. 524.
- S.M.Condren., H.O.Mcdonald, *Inorg.chem.*, (1973) 12, 75-58.
- S.Mathew., G.Paul., K.Shivasankar., A.Choudhury., C.N.R. Rao. J Mol. Stru. 641 (2002) 263-279.
- Sain S., T. K. Maji, Shaudhuri N. R., *Transition Mėtal Chemistry*, (2002), 27, 716.
- Sheldrick G. M.(1997). SHELEX-97. Programfor The Solution Of Cristal Structures.
- T.W. Martin & Zygmunt S. Derewenda, *Nature Structural Biology* 6, 403 - 406 (1999).
- Thompson H.S., J.Royal Agric. Soc. Engl., (1850), 11, P. 68.
- Uçar,Í., Yesilel.O.Z., Bulut,A., Őlmez, H. & Büyűkgűngűr, O. (2006). Acta. Cryst. E60, m1025-m1027.
- Van Ooijen, J. A. C., Reedijk, J., Spek, A. L. *Inorg. Chem.* (1979), 18, 1184-1189.

### Livres

- L1 : J.P.Eberhart «Mėthode physiques d'ėtudes des minėraux et des mėtėriaux solides » .
-

---

(1976).

- L2 : « Cristallographie géométrique et radiocristallographie » Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud. 3<sup>e</sup> édition.

#### ***Thèses et stages de master***

- Denis Dorso, Rapport de stage « MASTER » Synthèse et caractérisation de nouveau matériau ; sous direction de N.Audebrand et T.Bataille, Université de rennes1, Laboratoire (UMR CNRS 6226) Denis Dorso, (2007).

#### **Revues**

- Actualité Chimique – Janvier (2007). Gérard Férey.
-

## *RÉSUMÉ :*

Trois nouveaux composés  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ ,  $(C_4O_4)_2(C_2H_{10}N_2)_2H_2O$ ,  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5}.4H_2O$ , ainsi que  $[H_3N(CH_2)_2NH_2][HC_4O_4]2H_2O$  (S.Mathew 2002) et  $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  ( $M = Al, Ga$ ) isotype de  $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  (J.T. Wroblewski et D.B. Brown, 1978) ont été préparés par voie chimie douce en utilisant des unités de construction organique et inorganique. Les structures cristallines de ces composés ont été étudiées à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre et par le monocristal.

Par la technique de thermodiffraction des rayons X par la poudre l'étude du comportement thermique de la phase  $[Al(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  a été réalisée. Les résultats de cette étude ont été comparés à ceux rapportés dans les publications pour les composés  $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  et  $V(C_4O_4)(OH).3H_2O$  de la même famille. La microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie a été utilisée pour la recherche qualitative des éléments chimiques.

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



## *ABSTRACT:*

Three new compounds  $(C_6H_{14}N_2)(NO_3)_3H_3O$ ,  $(HC_4O_4)_2(C_2H_{10}N_2),H_2O$ ,  $Y(C_4O_4)_3(C_2H_{10}N_2)_{1.5}.4H_2O$ , as well as  $[H_3N(CH_2)_2NH_2][HC_4O_4]2H_2O$  (S.Mathew 2002) and  $[M(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  ( $M = Al, Ga$ ) isostructural to  $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  (JT Wroblewski and D.B. Brown, 1978) have been prepared by chimie douce chemistry. The crystal structures of these compounds has been studied from the powder and sigle-crystal X-ray diffraction.

The thermal behavior of the phase  $[Al(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  has been studied. The results have been compared to those reported in the literature for compounds  $[Fe(C_4O_4)(OH)(H_2O)_2]_2.2H_2O$  and  $V(C_4O_4)(OH).3H_2O$  in the same family. Microanalysis by energy dispersive spectroscopy was used for qualitative research of chemical elements.

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