

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MENTOURI CONSTANTINE

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée pour obtenir le Diplôme de Doctorat ès Sciences

En **Chimie**

OPTION : Cristallographie

**SYNTHÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES
RAYONS X ET CARACTÉRISATION THERMIQUE DE SQUARATES
DE LANTHANIDE À ANIONS MIXTES**

PAR

AKKARI Hocine

Devant le jury :

Président :	M. S. E. BOUAOUD	Professeur	Univ. Mentouri
Rapporteur :	M. H. MERAZIG	Professeur	Univ. Mentouri
Examineurs :	M ^{me} P. BÉNARD-ROCHERULLÉ	M. C.	Univ. de Rennes 1
	M. T. BENDAÏKHA	Professeur	Univ. de Batna
	M. A. BOUTARFAIA	Professeur	Univ. de Biskra
	M. C. BOUDAREN	M. C.	Univ. Mentouri

Soutenue le 11 septembre 2007

A mes parents

A ma femme

A mon fils Haroun

A mes frères et mes sœurs

Avant-propos

Ce travail s'est déroulé dans le cadre du programme de coopération scientifique Algéro-Française « PROFAS-Catégorie B » dans le laboratoire d'accueil de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (LCSIM) de l'Université de Rennes 1, au sein de l'équipe de Cristallographie de poudre et réactivité des solides. J'ai trouvé au laboratoire LCSIM un cadre particulièrement propice à la recherche et d'excellentes conditions de travail. Que Monsieur L. OUAHAB, directeur du laboratoire, et Monsieur W. Paulus, le chef de l'équipe, en soient remerciés.

*C'est avec émotion que j'achève ce travail avec Monsieur **H. MERAZIG**, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, envers qui j'éprouve une grande sympathie et une sincère reconnaissance. C'est grâce à son soutien, sa confiance, sa patience, sa gentillesse, son savoir, que ce travail a pu aboutir.*

*Mes remerciements les plus respectueux vont également à Madame **P. BENARD-ROCHERULLE**, Maître de Conférences à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir accueillie dans son groupe et orienté avec efficacité ce travail et d'avoir accepté de juger ce travail. Sa disponibilité et sa gentillesse compte pour une très grande part dans l'aboutissement de cette thèse. Je tiens à vous exprimer, Madame BENARD-ROCHERULLE, mon extrême reconnaissance.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur **S. E. BOUAOUD**, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider ce jury.*

*Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur **T. BENDAÏKHA**, Professeur à l'Université de Batna et Monsieur **A. BOUTARFAIA**, Professeur à l'Université de Biskra, en étant présent à ce jury.*

*Que Monsieur **C. BOUDAREN**, Maîtres de Conférences à l'Université Mentouri Constantine, reçoit l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.*

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du Laboratoire de Chimie du Solides et Inorganique Moléculaire qui m'ont aidé dans mon travail et tout particulièrement aux membres de l'équipe Cristallographie de Poudre et Réactivité des Solides qui ont tous, d'une manière ou d'une autre, contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

MÉTHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION.....	4
I.1. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL.....	4
I.1.1. CHOIX DU MONOCRISTAL.....	4
I.1.2. CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES DONNEES.....	4
I.1.3. REDUCTION DES DONNEES ET CORRECTION D'ABSORPTION.....	5
I.1.4. RESOLUTION STRUCTURALE.....	5
I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA POUDRE.....	6
I.2.1. METHODOLOGIE.....	6
I.2.1.1. Préparation de l'échantillon.....	6
I.2.1.2. Acquisition des données.....	6
I.2.1.3. Consultation de la base de données PDF.....	7
I.2.1.4. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre.....	7
I.2.2. INSTRUMENTATION.....	9
I.2.2.1. Diffractomètre Siemens D500.....	9
I.2.2.2. Diffractomètre Brucker AXS D5005.....	10
I.2.2.3. Thermodiffractométrie séquentielle : INEL CPS 120.....	11
I.3. AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE.....	14
I.3.1. ANALYSE THERMIQUE.....	14
I.3.1.1. Analyses thermodiffractométriques (TDXD).....	14
I.3.1.2. Analyses thermiques (ATG/ATD).....	14
I.3.1.3. Couplage thermogravimétrie – spectrométrie de masse.....	15
I.3.2. MAGNÉTISME.....	15
I.3.3. SPECTROMÉTRIE A SÉLECTION D'ENERGIE (E.D.S.).....	15
BIBLIOGRAPHIE.....	15

CHAPITRE II

LA CHIMIE DES SQUARATES SIMPLES ET MIXTES DE LANTHANIDES.....	17
II.1. GÉNÉRALITES SUR L'ACIDE SQUARIQUE ET LE DIANION SQUARATE.....	17
II.2. LES MODES DE COORDINATION DE L'ION SQUARATE.....	18
II.3. LA CHIMIE DES SQUARATES DE LANTHANIDES.....	20
II.3.1. SQUARATES DE LANTHANIDES SIMPLES.....	21
II.3.1.1. Synthèse par voie aqueuse.....	21
II.3.1.2. Synthèse par voie hydrothermale.....	22
II.3.1.3. Comportement thermique des squarates simples.....	23
II.3.2. SQUARATES DE LANTHANIDES À CATION MIXTES.....	24

II.3.3. SQUARATES DE LANTHANIDES À ANIONS MIXTES.....	25
II.4. LES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES SQUARATES DE LANTHANIDES.....	25
II.4.1. <i>Les liaisons cation-oxygène</i>	25
II.4.2. <i>La liaison hydrogène</i>	26
II.5. SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE.....	26
II.5.1. <i>Introduction</i>	26
II.5.2. <i>Définition</i>	27
II.5.3. <i>Protocole expérimental des synthèses effectuées</i>	27
II.5.4. <i>Conditions de synthèse hydrothermale</i>	28
BIBLIOGRAPHIE.....	29

CHAPITRE III

SULFATO-SQUARATE DE LANTHANE TETRAHYDRATÉ : La₂(H₂O)₄(SO₄)₂(C₄O₄).....	31
III.1. INTRODUCTION.....	31
III.2. PRÉPARATION.....	31
III.3. INDEXATION DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE LA POUDRE.....	31
III.4. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....	32
III.5. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	36
III.5.1. <i>Structure tridimensionnelle</i>	36
III.5.2. <i>Le polyèdre de coordination de lanthane</i>	41
III.5.3. <i>Les ligands</i>	44
III.6. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE La ₂ (H ₂ O) ₄ (SO ₄) ₂ (C ₄ O ₄).....	46
III.7. CONCLUSION.....	49
BIBLIOGRAPHIE.....	50

CHAPITRE IV

SULFATO-SQUARATE DE LANTHANE TRIHYDRATÉ : La₂(H₂O)₃(SO₄)(C₄O₄)₂.....	52
IV.1. INTRODUCTION.....	52
IV.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES.....	52
IV.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....	54
IV.4. DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE.....	59
IV.4.1. <i>Structure tridimensionnelle</i>	59

•

IV.4.2. Les polyèdres de coordination du lanthane.....	62
IV.4.3. Les ligands.....	65
IV.5. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$	68
IV.6 CONCLUSION.....	70
BIBLIOGRAPHIE.....	70

CHAPITRE V

SQUARATE DE LANTHANE ACIDE SQUARIQUE HYDRATÉ :

[La(H₂O)₅]₃(HC₄O₄)(C₄O₄)₄, H₂C₄O₄, 2H₂O.....	72
V.1. INTRODUCTION.....	72
V.2. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....	72
V.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	81
V.3.1. <i>Structure tridimensionnelle</i>	81
V.3.2. <i>Les polyèdres de coordination de lanthane</i>	87
V.3.3. <i>Les ligands squarate, hydrogénosquarate et l'acide squarique libre</i>	89
III.4. CONCLUSION.....	94
BIBLIOGRAPHIE.....	94

CHAPITRE VI

LA FAMILLE DES OXALATO-SQUARATES DE LANTHANIDES DIHYDRATÉS: $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (Ln : La, Ce, Pr, Nd).....

VI.1. INTRODUCTION.....	94
VI.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION.....	94
VI.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DES STRUCTURES.....	97
VI.4. DESCRIPTION DES STRUCTURES (Ln = La).....	101
VI.4.1. <i>Structure tridimensionnelle</i>	101
VI.4.2. <i>Les polyèdres de coordination de lanthane</i>	104
III.5.3. <i>Les ligands</i>	106
VI.5. DÉCOMPOSITION THERMIQUE.....	110
VI.6. MAGNÉTISME.....	116
VI.7. CONCLUSION.....	119
BIBLIOGRAPHIE.....	119
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	120

•

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement actuel dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux solides de structures ouvertes purement inorganiques [1] ou hybrides organique-inorganiques [2], a montré la diversité de tels matériaux en termes de structure, topologie et composition. En fait, la particularité de ces matériaux réside dans le cas de la présence des amines ou molécules d'eaux zéolithique [3,4]. Les zéolithes et les métallo-phosphates [5-7] constituent un excellent prototype de matériaux aux structures ouvertes là où les ligands organiques peuvent jouer le rôle aussi bien d'un espaceur que d'un liant entre les bloques métalliques.

Dans ce domaine des matériaux hybrides, l'incorporation des entités oxocarbone, en l'occurrence les polycarboxylates, sont utilisées de plus en plus en donnant des exemples spectaculaires où la symétrie du ligand organique ainsi que la géométrie de l'environnement du métal peuvent être exploités dans le but de concevoir de nouvelles architectures [2]. Par ailleurs, ces matériaux trouvent des applications diverses et intéressantes, en raison de leurs propriétés, tels que le magnétisme, la porosité et la capacité d'échange ionique.

L'introduction des atomes de lanthanides dans la charpente peut créer des structures ouvertes originales et peuvent donner de nouvelles propriétés dues à leurs interactions électroniques f-f, en l'occurrence, les propriétés optiques. Dans leurs familles d'oxalate, les composés de lanthanides hydratés sont des structures en couches avec des ouvertures hexagonales [8-11] à l'exception de $\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [12] qui a une structure tridimensionnelle. La tendance actuelle dans ce domaine est orientée vers les matériaux mixtes du carboxylate de lanthanides où d'yttrium avec des éléments alcalins où des amine protonées qui présentent des structures 2D [13-15] ou 3D [16-18]. Cependant, il y a peu de travaux dans le domaine de composés hybrides à base de mixité anionique. Ainsi, il y a très peu de publications qui concernent les carboxylates mixtes de métaux par rapport à celles des phosphato- ou arsenato-oxalates des métaux [19,20] où carboxylato-phosphates [21,22].

•

Dans cette optique, nous avons orienté nos travaux vers la synthèse par voie hydrothermale de nouveaux matériaux hybrides de lanthanides à mixité anionique. La thermolyse de leurs composés a conduit aux oxydes ou oxysulfates de lanthanides.

L'objet principal du présent travail concerne l'étude de nouveaux squarates de lanthanides à anions mixtes avec les anions sulfates, hydrogénosquarates et oxalates. La littérature montre que la chimie des squarates à anions mixtes des lanthanides est très peu connue. En fait, la synthèse par voie solvothermale de plusieurs phases inédites constitue la particularité de ce travail. L'étude structurale, pour chaque composé, a été effectuée, en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux. La thermodiffraction, associée aux méthodes traditionnelles d'analyse thermique, est utilisée pour comprendre le mécanisme de décomposition thermique de ces squarates de lanthanides à anions mixtes. La spectrométrie de masse est associée aussi aux deux techniques précédentes dans le cas de la famille de sulfato-squarate de lanthanides. La présente étude est orientée vers la synthèse hydrothermale pour préparer des matériaux à anions mixtes avec des propriétés diverses.

Après une description des méthodes et techniques expérimentales utilisées (Chapitre I), et la présentation de la chimie de squarates simples et mixtes de terres rares (Chapitre II),

Dans le chapitre III, la synthèse du nouveau composé sulfato-squarate de lanthane tétrahydraté issu de la première association des deux anions sulfate et squarate est décrite selon un mode opératoire simple. La résolution et l'affinement de la structure, ainsi que le mécanisme de décomposition thermique sont relatés dans le même chapitre.

La synthèse, l'étude structurale et la caractérisation thermique d'un autre composé sulfato-squarate de lanthane trihydraté constituent l'objet du chapitre IV.

Le chapitre V présente l'étude structurale d'un composé original de squarate de lanthane avec deux molécules d'eau d'acides squarique libres.

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse, à l'étude structurale et à la caractérisation par les méthodes thermiques et spectrométriques d'une nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanide.

•

•

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.E. Davis, Nature 417 (2002) 813.
- [2] C.N.R. Rao, S. Natarajan and R. Vaidhyanathan, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 1466.
- [3] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 3268.
- [4] D.J. Chesnut, D. Hagrman, P.J. Zapf, R.P. Hammond, R. LaDuca Jr., R.C. Haushalter, J. Zubieta, Coord. Chem. Rev. 190-192 (1999) 737.
- [5] G. Férey, J. Fluor. Chem. 72 (1995) 187.
- [6] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).
- [7] H. Robson, K.P. Lillerud, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2nd Eds : Elsevier, Amsterdam (2001).
- [8] W. Ollendorf, F. Weigel, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5 (1969) 263.
- [9] E. Hansson, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 2969.
E. Hanson, Acta Chem. Scand. 27 (1973) 823.
- [10] D. Trollet, S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II b 325 (1997) 663.
- [11] J.C. Trombe, J. Jaud, J. Chem. Crystallogr. 33(2003) 19.
- [12] M. Camara, C. Daignebonne, K. Boubekour, T. Roisnel, Y. Gérard, C. Baux, F. Le Dret, O. Guillou, C.R. Chimie 6 (2003) 405.
- [13] T. Bataille, M. Louër, J.-P. Auffrédic, D. Louër, J. Solid State Chem. 150 (2000) 81.
- [14] J.C. Trombe, P. Thomas, C. Brouca-Cabarrecq, Solid State Sc. 3 (2001) 309.
- [15] F. Fourcade-Cavillou, J.-C. Trombe, Solid State Sc. 3 (2002) 1199.
- [16] T. Bataille, J.-P. Auffrédic, D. Louër, Chem. Mater. 11 (1999) 1559.
- [17] J.C. Trombe, A. Mohanu, Solid State Sc. 3 (2004) 1403-1419
- [18] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C.N.R. Rao, Chem. Comm. 13 (2001) 185.
- [19] A. Choudhury, S. Natarajan, C.N.R. Rao, Chem. Eur. J. 6 (2000) 1168.
- [20] Z.A.D. Lethbridge, A.D. Hillier, R. Cywinsky, P. Lighfoot, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2000) 1595.
- [21] N. Stock, G.D. Stucky, A.K. Cheetham, Chem. Comm. (2000) 2277.
- [22] B. Adair, S; Natarajan, A.K. Cheetham, J. Mater. Chem. 8 (1998) 1477.
-

•

CHAPITRE I

MÉTHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION

I.1 DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL

I.1.1. CHOIX DU MONOCRISTAL

Un examen au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de forme et d'aspect. Le choix de la taille et de la forme d'un cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption.

Le cristal choisi est monté sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macle il est rejeté.

I.1.2. CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES DONNÉES

L'enregistrement de données par un monocristal (de la plupart des composés étudiés dans cette thèse) a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD (CCD : charge coupled device) à détecteur bidimensionnel (figure I.1) de la société Enraf Nonius, implanté au « Centre de Diffractométrie X » (CDIFX) de l'université de Rennes 1, sous la responsabilité de Dr Thierry Roisnel, ingénieur de recherche.



Figure I-1 : *diffractomètre KAPPA CCD*

•

-

D'un point de vue général, la première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un cristal de bonne qualité (faible mosaïcité), de taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. L'enregistrement des données à l'aide du détecteur bidimensionnel a été effectué en deux temps. Tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire à l'acquisition de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données. Cette étape également permis d'ajuster le temps d'exposition, de telle manière que les réflexions les plus intenses soient à la limite de saturation du détecteur. Ensuite, différentes conditions d'oscillations (φ et/ou Ω) et positions du détecteur ont été appliquées afin de mesurer un ensemble de réflexions, atteignant idéalement 100% de l'espace accessible. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD. L'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

I.1.3. REDUCTION DES DONNEES ET CORRECTION D'ABSORPTION

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT [1]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [2]. Le programme DENZO [2] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités de réflexions avec leurs indices le Miller (hkl), les écart-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée. La majorité des corrections d'absorption, en se basant sur les dimensions du cristal, ont été réalisées à l'aide du programme ANALYTICAL [3]. Dans le cas où les faces du cristal n'étaient pas bien définies où lorsque le cristal était trop petit, une correction d'absorption semi-empirique, MULTISCAN [4], a été appliquée.

I.1.4. RESOLUTION STRUCTURALE

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèse de Fourier différences à l'aide des programmes SIR97 [5] et SHELXS-97 [6]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x,y,z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites

-

•

crystallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$, à l'aide du programme SHELXL-97 [7]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [8] ou XHYDEX [9]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [10]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [11]. Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants :

$$R_1 = \frac{\sum \|F_{obs}\| - \|F_{calc}\|}{\sum \|F_{obs}\|}$$
$$wR = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

où $w = \frac{4F_{obs}^2}{\sigma^2(I)(p|F_{obs}|^2)^q}$ et $0,02 < P < 0,08$, $\sigma(I)$ est l'écart-type sur l'intensité observée.

I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA POUDRE

Les techniques de la diffraction des rayons X ont été utilisées à des fins d'identification de phase ou d'indexation des diagrammes de poudre des phases pures.

I.2.1. METHODOLOGIE

I.2.1.1 Préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons doit être soignée. Ainsi la poudre doit être finement broyée afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle des cristallites.

I.2.1.2 Acquisition des données

En raison du nombre limité de données fournies par le diagramme de poudre, l'utilisation d'une radiation strictement monochromatique est une des conditions pour obtenir des données d'une haute précision et de haute résolution et réduire, ainsi, l'indétermination des composantes de Bragg recueillies. La haute résolution diminue l'importance de la fonction d'appareillage $g(x)$ mais reste, évidemment, sans effet sur le profil des raies $f(x)$,

•

- intrinsèque à l'échantillon. L'enregistrement des données doit être optimisé (pas et temps de comptage) pour une bonne statistique de comptage.

1.2.1.3. Consultation de la base de données PDF

La consultation de la base de données PDF du JCPDS-ICDD (2004), permet de vérifier l'originalité de la structure. Ainsi, elle permet de rechercher l'existence d'un matériau possédant un diagramme de poudre similaire, pouvant suggérer un solide isotype et donc proposer un modèle structural.

1.2.1.4. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie du cristal, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller hkl de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme de poudre permet de démontrer que celle-ci est pure. C'est une opération délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. En effet, l'indexation exige une erreur absolue inférieure à $0,03^\circ$ (2θ) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette précision peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro (de l'ordre de $0,002^\circ$ (2θ) pour le diffractomètre Siemens D500).

a. Les méthodes

Contrairement aux données du monocristal où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre n'est que la projection par rotation des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale. L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs \mathbf{d}^*_{hkl} . Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller :

$$Q_{hkl} = \mathbf{d}^{*2} = h^2\mathbf{a}^{*2} + k^2\mathbf{b}^{*2} + l^2\mathbf{c}^{*2} + 2kl\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* + 2lh\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* + 2hka^* \cdot \mathbf{b}^*$$

Les développements modernes de l'indexation ont été décrits par Louër [12]. Les principaux programmes d'indexation, quelle que soit la symétrie du réseau cristallin, reposent sur les trois approches suivantes :

-

- - La méthode de Runge-Ito-de Wolff, fondée sur l'existence de relations particulières dans l'espace réciproque. Le premier programme ITO (ITO15 en est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [13]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
 - La méthode fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme, proposée par Werner en 1964 [14]. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais-erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 [15]
 - La méthode dichotomique fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D. Louër, M. Louër et A. Boulfif [16]. Le programme DICVOL04 [17] en est la version la plus récente. Ce dernier a été utilisé dans les travaux présentés dans cette thèse.

b. Les facteurs de qualité

Des critères de qualité ont été introduits pour permettre de quantifier la véracité d'une solution. Ces paramètres, appelés facteurs de qualité, sont définis comme suit :

$$M_N = \frac{Q_N}{2 \langle \overline{\Delta Q} \rangle N_{poss}},$$

proposé par de Wolff en 1968 [18] et

$$F_N = \frac{N}{\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle N_{poss}},$$

défini par Smith et Snyder [19] où Q_N est la valeur de $Q (=1/d^2)$ pour la $N^{ième}$ raie observée, N_{poss} est le nombre de réflexions théoriquement possibles jusqu'à la $N^{ième}$ observée et $\langle \overline{\Delta(Q)} \rangle$ et $\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle$ sont les écarts moyens entre Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{calc}$, respectivement. La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart angulaire moyen $\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle$ illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté $F_N =$ valeur ($\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle; N_{poss}$).

•

Il convient de noter que l'indexation des diagrammes de poudre obtenus au cours de nos travaux a été réalisée avec une erreur absolue inférieure ou égale à $0,03^\circ(2\theta)$ sur la position des vingt premières raies de diffraction. De plus, les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les facteurs de qualité étaient supérieurs à 20.

L'indexation du diagramme de poudre, suivie de l'étude de la totalité du diagramme par le programme NBS*AIDS83 [20], permet d'obtenir les paramètres de maille affinés. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes d'espaces possibles sont déduits à partir de l'analyse des extinctions systématiques.

I.2.2. INSTRUMENTATION

I.2.2.1. Diffractomètre Siemens D500

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre SIEMENS D500 opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano schématisée sur la figure I-2. Les caractéristiques techniques de l'appareillage sont les suivants :

- Un générateur alimente sous 1800 W (45 kV, 40 mA) un tube à rayons X à anticathode de cuivre. L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .
 - La radiation $K\alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur courbe à cristal de germanium situé avant l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 124 \text{ mm}$, longue distance focale $b = 216 \text{ mm}$).
 - L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de diamètre 401 mm.
 - Le détecteur est un compteur à scintillations muni d'un discriminateur d'impulsions. La fente d'analyse, d'ouverture généralement choisie égale à $0,05^\circ$, est placée à l'intersection du cercle goniométrique et du cercle de focalisation, point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .
 - Le diffractomètre est piloté à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT développé par la société SOCABIM.
-

-

Ce diffractomètre a permis l'acquisition des données de diffraction dans les conditions normales de pression et de température.

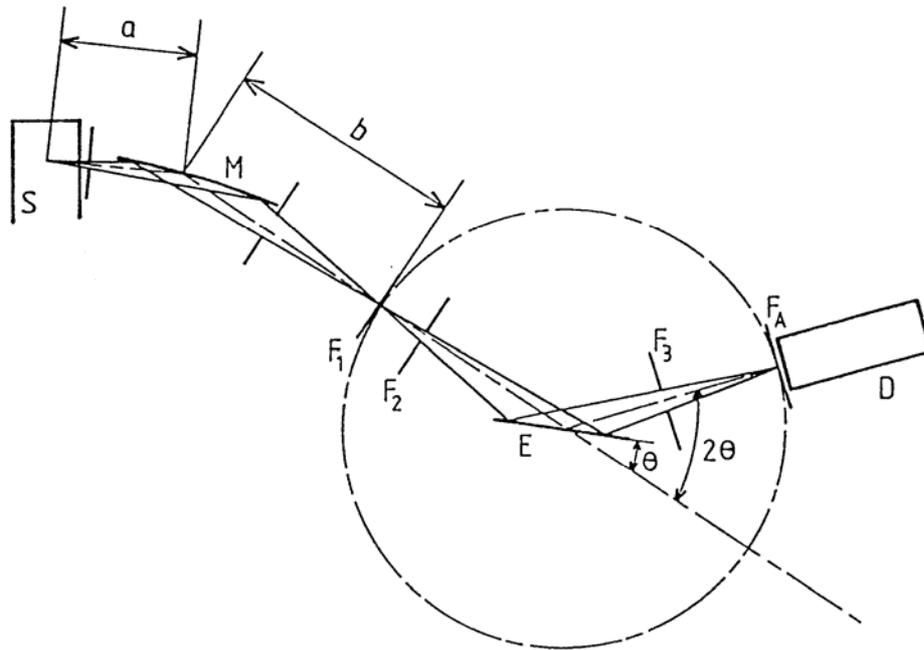


Figure I-2 : diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en rayonnement monochromatique.

La fonction de résolution instrumentale représente la variation de la largeur à mi-hauteur (ou la largeur intégrale) de la fonction instrumentale $g(x)$, précédemment citée, en fonction de l'angle θ de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur obtenue pour le diffractomètre ont été : $0,065^\circ (2\theta)$ à $\sim 40^\circ (2\theta)$ et le double à $\sim 130^\circ (2\theta)$. Ces paramètres ont permis de qualifier l'appareil de haute résolution. De plus, l'erreur sur la position angulaire a été inférieure à $0,01^\circ (2\theta)$ [21]. Enfin, il faut noter que la forme du profil de raie instrumental varie avec l'angle de diffraction. Les profils tendent vers une fonction Gaussienne aux faibles angles et vers une Lorentzienne aux grands angles, lorsque la dispersion du domaine spectral devient dominante [22].

1.2.2.2 Diffractomètre Brucker AXS D5005

L'enregistrement de diagrammes de diffraction en température et sous atmosphères contrôlées a, d'une manière générale, été réalisé à l'aide de ce diffractomètre équipé d'un four. Ce diffractomètre possède les principales caractéristiques du diffractomètre Siemens D500, à l'exception des suivantes :

-

•

- La radiation du cuivre n'est pas monochromatique. Le spectre d'émission du cuivre est cependant réduit aux longueurs d'ondes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ par l'utilisation d'un monochromateur à lame de graphite situé à l'arrière de l'échantillon.
- L'échantillon plan est placé au centre du goniomètre de diamètre 435 mm, à l'intérieur du four. Il est autorisé à se déplacer manuellement suivant une translation normale à la surface de l'échantillon, pour l'ajustement de celui-ci au faisceau de rayons X incident.

Le four monté sur le diffractomètre est une chambre haute température Anton Paar HTK1200, permettant l'enregistrement de diagrammes jusqu'à 1200 °C, sous différentes atmosphères. Le four, en laiton chromé, est équipé de fenêtres en Capton et la cellule chauffante est constituée de Kanthal (Cr 22%, Al, Fe 5,8 %). La régulation de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh (10 %).

Le diffractomètre Bruker AXS D5005 peut également être configuré sur la base d'une géométrie à transmission de type Debye-Scherrer. Un monochromateur situé à l'avant de l'échantillon (cristal de germanium courbe, courte distance focale 120 mm, longue distance focale 371 mm) permet alors la sélection de la radiation Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le porte échantillon est un capillaire tournant au centre d'un goniomètre de diamètre 401 mm. Sur le cercle goniométrique se déplace un détecteur à scintillation qui permet d'effectuer l'acquisition des diagrammes de poudre.

1.2.2.3. Thermodiffractométrie séquentielle : INEL CPS 120

L'application de cette technique aux sources conventionnelles de rayons X est apparue avec le détecteur à localisation spatiale INEL (CPS 120) [23]. Depuis les premiers travaux réalisés avec ce détecteur [24,25], de nombreuses études sont venues illustrer la puissance de cette méthode d'analyse structurale où thermique où cinétique.

L'analyse par diffractométrie séquentielle a été réalisée à l'aide du détecteur courbe schématisée sur la figure I-3 permettant l'acquisition simultanée des données d'un diagramme de poudre sur une zone angulaire de 120° (2 θ). Ce détecteur est à ionisation de gaz (argon) transporté par un gaz vecteur (éthane) [26]. Il est constitué de 4096 canaux, ce qui correspond à un pas de discrétisation voisin de 0,03° (2 θ). Un calibrage angulaire est cependant nécessaire afin d'effectuer la correspondance canal-2 θ . L'étude des transformations structurales intervenant lors de la mise hors équilibre des composés étudiés a été réalisée avec

•

•

une géométrie semi-focalisante et des échantillons plans et fixes. La figure I.3 illustre schématiquement le montage utilisé. Les caractéristiques d'un tel dispositif, qui ont été décrites par ailleurs [27], elles sont les suivantes :

- Un générateur alimente sous 1800 W (45 kV, 40 mA) un tube à anticathode de cuivre. L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .
- La radiation du $K\alpha_1$ cuivre est sélectionnée au moyen d'un monochromateur courbe à lame de quartz placé à l'avant de l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 130$ mm, longue distance focale $b = 510$ mm). L'usage d'une distance focale très longue (510 mm) permet de réduire la divergence du faisceau incident et de se rapprocher d'un faisceau parallèle idéal.
- L'échantillon plan est fixe au centre d'un goniomètre de rayon 250 mm. L'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon est généralement compris entre 4° et 10° . Pour les études thermodiffractométriques présentées dans cette thèse un angle de 6° a été sélectionné. Dans cette géométrie les intensités diffractées sont très sensibles aux effets d'orientation préférentielle des cristallites [28]
- Le détecteur est placé sur le cercle goniométrique.

Le calibrage approximatif de la position angulaire en fonction du canal s'effectue à partir des distances inter-réticulaires du diagramme théorique.

•

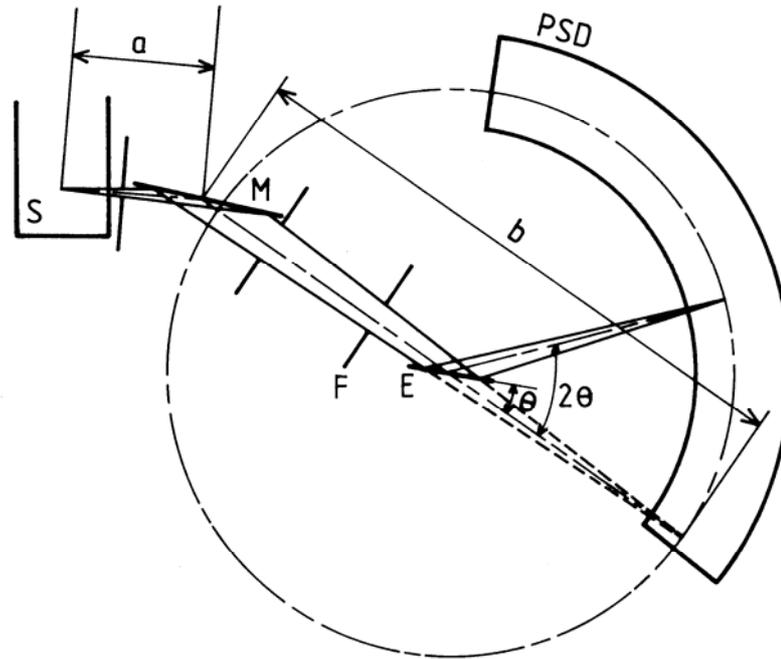


Figure I-3 : Représentation schématique de la géométrie semi-focalisante en rayonnement monochromatique utilisant un détecteur à localisation spatiale (PSD) INEL (CPS 120). M : Monochromateur ; E : Echantillon ; F : Fente.

L'échantillon est chauffé dans un four RIGAKU, équipé de fenêtres en mylar aluminisé et muni d'une programmation en température. Un écran thermique en aluminium (pour des températures supérieures à 630 °C), d'épaisseur 0,01 mm, placé à l'intérieur de l'enceinte assure l'homogénéité de la température. Le bloc chauffant est constitué d'un ensemble en alumine autour duquel s'enroulent les spires d'une résistance en fil de platine. Des écrans de protection en nickel permettant d'atteindre des températures voisines de 800 °C. Enfin, la régulation de la température s'effectue à l'aide de deux thermocouples Pt/Pt-Rh (10 %), dont l'un, inséré dans le porte échantillon en platine, et en contact avec la poudre. Lors des expériences thermodiffractométriques menées au cours de ce travail, différentes vitesses de chauffage et atmosphères réactionnelles ont été choisies afin de mettre en évidence les mécanismes intervenant au cours des décompositions. La représentation tridimensionnelle des diagrammes de diffraction successifs enregistrés en fonction de la température sera appelée dans la suite de cette thèse thermodiffractogramme.

I.3. AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE

I.3.1. Analyse thermique

L'analyse thermique constitue un terme général pour désigner un ensemble de techniques ayant en commun le fait de permettre, en fonction de la température, d'évaluer des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon.

L'étude de la décomposition thermique des squarates de terres rares à anions mixtes représente une part importante de ce travail. En plus de l'analyse thermodiffractionométrique, les deux techniques couplées ATG/ATD ont été utilisées à cet effet.

I.3.1.1. Analyses thermodiffractionométriques (TDXD)

L'analyse thermodiffractionométrique a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre INEL CPS 120 (figure I-3) sur les échantillons des composés étudiés dans le but d'élucider le processus de décomposition thermique depuis la température ambiante jusqu'à 600°C. Les conditions générales d'enregistrement sont les suivantes :

Tableaux I-1 : Conditions d'enregistrement

Domaine de température	18 °C à 600 °C
Vitesse de balayage de la température	1,66 °C / h
Milieu	Air dynamique ou azote
Flux	40 cm ³ /mn
Temps de comptage par mesure	2700 sec.
Nombre de mesure	100
ΔT (°C) entre chaque mesure	7,5 °C

I.3.1.2. Analyses thermiques (ATG/ATD)

Les mesures thermogravimétriques (ATG) associées aux analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées au moyen d'un appareil de marque SETARAM type Labsys™ couvrant une gamme de température allant de l'ambiante à 1600 °C. Un balayage de gaz (inerte ou réactif) est assuré dans l'enceinte expérimentale. Elle comprend une nacelle en platine de 20 μ L. Différentes vitesses de chauffage de 1,66 °C.min⁻¹, 2 °C.min⁻¹ et 10 °C.min⁻¹ ont été appliquées.

-

I.3.1.3. Couplage thermogravimétrie – spectrométrie de masse

Grâce à l'utilisation d'une pièce de connexion analyseur de gaz / Labsys TGA, il est possible de réaliser des mesures couplées thermogravimétrie et analyse de gaz : il s'agit de spectrométrie de masse. Le couplage est réalisé par un capillaire chauffé, qui vient prélever les gaz émis par l'échantillon directement dans la chambre d'analyse du Labsys TGA. L'analyseur de gaz utilisé est l'appareil de marque Pfeiffer Vacuum (type OmniStar™). Il se compose d'appareils d'analyse de gaz complets avec pompage sec et chauffage de la chambre d'analyse et du groupe de pompage fonctionnant de la pression atmosphérique à 10⁻⁸ mbar.

I.3.2. MAGNÉTISME :

Les mesures de susceptibilité magnétiques ont été effectuées dans le domaine de température 2-300K en utilisant un magnétomètre de type SQUID MPMS-7 dans des champs magnétiques entre 2000 et 5000G. La famille de composé d'oxalato-squarate de lanthanide a été l'objet des mesures de la susceptibilité magnétique (chapitre VI).

I.3.3. SPECTROMÉTRIE À SÉLECTION D'ÉNERGIE (E.D.S.)

Cette technique repose sur l'analyse de Castaing qui permet de déterminer la concentration des éléments en présence dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par l'échantillon bombardé par un faisceau d'électron focalisé à sa surface. L'émission de photons X résulte de la désexcitation de l'atome (passage d'un électron d'un niveau supérieur à un niveau inférieur) après bombardement par des électrons. Chaque photon émis a une énergie discrète caractéristique d'un atome donné ; c'est pourquoi l'exploitation du spectre de raies obtenu à partir d'une cible inconnue permet, après identification de chaque raie, de caractériser les atomes contenus dans la cible. L'examen des échantillons par E.D.S. a été effectué au moyen d'un microscope électronique JEOL JSM 6400, destiné à l'observation des échantillons et à l'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis. Cette technique a été utilisée pour la détermination du rapport atomique molaire entre l'élément de terre rare et l'atome de soufre dans les composés sulfato-squarates étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1998)
- [2] Z. Otwinowski et W. Minor, Methods Enzymol., 276 (1997) 307

-

•

- [3] N.W. Alcock, *Cryst. Computing* (1970) 271
- [4] R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, A51 (1995) 33
- [5] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *J. Appl. Cryst.*, 27 (1994) 435
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Programs for Crystal Solution*. University of Göttingen, Göttingen (1997)
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Göttingen (1997)
- [8] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 563
- [9] A. G. Orpen, *XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal Complexes*. School of Chemistry, University of Bristol, England. (1997)
- [10] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837
- [11] G. Bergerhoff, M. Berndt et K. Brandenburg, *J. Res. Natl Inst. Stand. Technol.*, 101 (1996) 221
- [12] D. Louër, *Accuracy in Powder Diffraction II*, éd. E. Prince & J. K. Stalick, *NIST Special Publ.*, 846 (1992) 92
- [13] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89
- [14] P. E. Werner, *Z. Krist.*, 120 (1964) 375
- [15] P. E. Werner, L. Eriksson et M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985) 367
- [16] (a) D. Louër et M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 5 (1972) 271 (b) A. Boulitif & D. Louër, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 987
- [17] A. Boulitif et D. Louër, *J. Appl. Cryst.* 37 (2004) 724
- [18] P. M. Wolff, *J. Appl. Cryst.*, 1 (1968) 108
- [19] G. S. Smith et R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, 12 (1979) 60
- [20] A. D. Mighel, C. R. Hubbard et J. K. Stalick. *NBS*AIDS83 : a Fortran Program for Crystallographic Data evaluation*, US Technical Note 1141, National Bureau of Standards, Washington DC (Etats-Unis) (1981). (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80)
- [21] D. Louër, *Mater. Sci. Forum*, 17 (1991) 79
- [22] D. Louër et J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988) 430
- [23] J. Ballon, V. Comparat et J. Poux, *Nucl. Instrum. Methods*, 217 (1983) 213
- [24] J. Plévert, J.-P. Auffrédic, M. Louër et D. Louër, *J. Matter. Sci.*, 24 (1989) 1913
- [25] J.-P. Auffrédic, J. Plévert et D. Louër, *J. Solid State Chem.*, 84 (1990) 58

•

•

[26] J. Ballon, V. Comparat et J. Poux, Nucl. Instrum. Methods, 217 (1983) 213

[27] J. Plévert, J.-P. Auffrédic, M. Louër et D. Louër, J. Matter. Sci., 24 (1989) 1913

[28] J. Plévert et D. Louër, J. Chim. Phys., 87 (1990) 1427

•

CHAPITRE II
LA CHIMIE DES SQUARATES SIMPLES ET MIXTES DE
LANTHANIDES

II.1. GÉNÉRALITES SUR L'ACIDE SQUARIQUE ET LE DIANION SQUARATE

Le composé cyclique à 4 carbones, $H_2C_4O_4$ schématisé ci-dessous (figure II-1) : 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione, aussi appelé plus communément « acide squarique » a été synthétisé pour la première fois par Cohen, Lacher et park [1] qui ont remarqué aussi son pouvoir complexant.

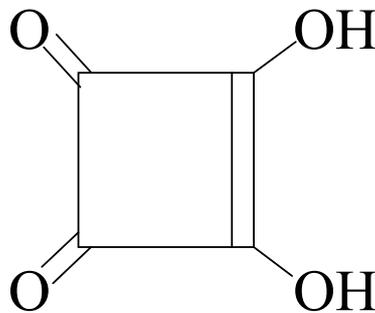


Figure II-1 Structure développée de la molécule de l'acide squarique

Il s'agit d'un diacide fort ($pK_1 = 0,6$ et $pK_2 = 3,48$ à $25^\circ C$) qui peut former des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents.

La figure II-2 représente la distribution (en %) de chacune des trois espèces chimiques de l'acide squarique ($H_2C_4O_4$, $HC_4O_4^-$ et $C_4O_4^{2-}$) en fonction du pH à $25^\circ C$. Cependant, au cours d'une réaction hydrothermale à base d'entités squarate, cet équilibre n'est plus le même à cause de conditions de pression et de température très élevées (pression de 5 à 45 bar et de température de 150 à $180^\circ C$). En effet, les trois espèces chimiques seront en équilibre dans un domaine étroit et à des valeurs de pH beaucoup moins basses.

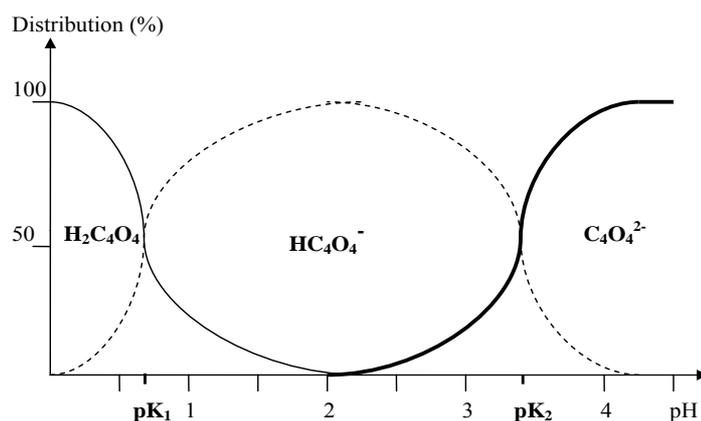


Figure II-2 Distribution des espèces chimiques de l'acide squarique en fonction du pH à 25°C

Le dianion squarate $C_4O_4^{2-}$ s'écrit sous forme stabilisée par résonance (figure II-3a).

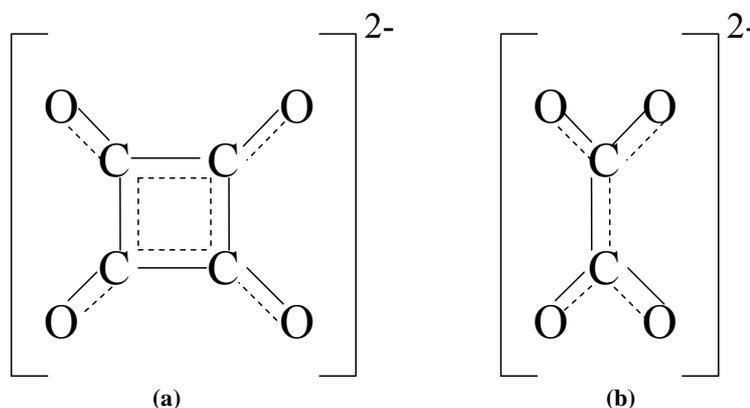


Figure II-3 : formes résonnantes stabilisées des dianions : squarate (a) et oxalate (b).

Tedesco *et al.* [2] ont souligné la ressemblance structurale entre les dianions squarate et oxalate (figure II-3).

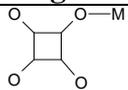
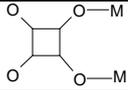
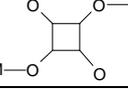
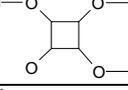
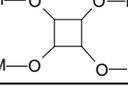
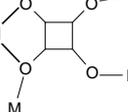
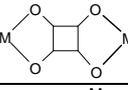
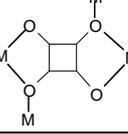
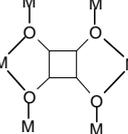
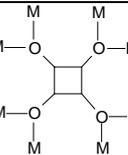
II.2. LES MODES DE COORDINATION DE L'ION SQUARATE

Dans plusieurs structures cristallines connues de squarates métalliques, l'anion squarate apparaît presque toujours comme un ligand une fois, deux fois, trois fois ou quatre fois monodentate. Si c'est vérifiée avec les métaux alcalins; ça l'est aussi pour les éléments de transition. Il a été montré, par diffraction des rayons X, que les squarates tétrahydratés $M(C_4O_4)(H_2O)_4$ avec $M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$ et $Ni(II)$ [3] ne sont pas des chélates, et le groupe $C_4O_4^{2-}$ apparaît comme un ligand pontant entre deux ions de métal ($\mu-2$) en position trans ou comme tétramondentate ($\mu-4$) dans la famille de structure tridimensionnelle $M(C_4O_4)(H_2O)_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) [4].

La littérature montre que ce groupement cyclique de squarate présente plusieurs modes de coordination, en particulier, lorsqu'il réagit avec des éléments large comme les

lanthanides. Il se comporte comme un ligand uni- ou pluri-monodentates illustré par cinq familles de lanthanides (III) hydratés [5]. Le tableau II.1 regroupe les principaux modes de coordination de l'ion squarate travers de quelques exemples tirés de la littérature.

Tableau II.1 : *principaux modes de coordination du squarate*

Mode de coordination	Figure	Structure (exemple)	Référence
μ -1 unimonodentate		[Cu(bipy)(C ₄ O ₄)(H ₂ O)]. H ₂ O ; bipy : bipyridine	[6]
μ -2 sys bimonodentate		[Co ₂ (C ₂ O ₄)(C ₄ O ₄)(C ₃ N ₂ H ₄) ₂]	[7]
μ -2 trans bimonodentate		[Ce(OH) ₆] ₂ [Cu(OH ₂) ₄](C ₄ O ₄) ₄ .2H ₂ O	[8]
μ -3 trimonodentate		[Gd ₂ Cu(C ₄ O ₄) ₄ (H ₂ O) ₁₂].2H ₂ O	[9]
μ -4 tetramonodentate		La ₂ (H ₂ O) ₄ (SO ₄) ₂ (C ₄ O ₄)	[10]
μ -4 tri-mono et bidentate		Eu ₂ (H ₂ O) ₄ (C ₄ O ₄) ₂ (C ₂ O ₄)	[11]
μ -2 bis-bidentate		RbHC ₄ O ₄	[12]
μ -4 bimono et bis-bidentate		[Ce(H ₂ O) ₂] ₂ (C ₄ O ₄) ₃	[13]
μ -6 tetramono et bis-bidentate		[Ce ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (OH) ₂ (C ₄ O ₄) ₅ . 0.6H ₂ O	[14]
μ -8 octamonodentate		YK(C ₄ O ₄) ₂	[15]

Bien que la chélation de l'anion squarate ne va pas de soi, comme pour les oxalates, il est très intéressant de parler sur les effets de la chélation sur le ligand. Compte-tenu de la géométrie du ligand et des distances métal-oxygène usuelles, la chélation impose au niveau des angles O-C-C (α) de la pince une contrainte d'autant plus importante que la distance métal-oxygène est plus faible (figure II.4). En considérant l'angle de la pince « bite angle », Il a été bien montré que seul les gros ions, comme les lanthanides, pouvaient la favoriser [6].

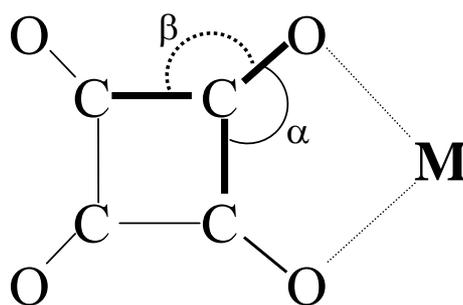


Figure II.4 : angles O–C–C de la pince : α désigne l'angle intérieure et β l'angle extérieure.

M : métal

Les effets de la chélation sur le ligand squarate apparaissent à l'examen des angles O–C–C (figure II.1). A un degré près, ces angles valent 135° dans les ligands squarates non chélatant, c'est-à-dire dans le cas où le ligand se comporte comme un ligand uni ou pluri-monodentates. Dans le cas inverse, ils sont compris entre 128° et 131° à l'intérieur de la pince (l'angle α) et entre 139° et 141° à l'extérieur de la pince (l'angle β).

II.3. LA CHIMIE DES SQUARATES DE LANTHANIDES

Une étude bibliographique a été effectuée afin de répertorier les composés de squarates de lanthanides et de squarates de lanthanides à anions mixtes en particulier. Il est intéressant de citer les principales familles rencontrées dans la littérature.

A la différence des oxalates de lanthanides, les squarates de lanthanides n'avaient pas été isolés et à fortiori étudiés à l'état solide depuis plusieurs décennies. Leur préparation, leur composition et leur stabilité thermique ont fait l'objet d'études antérieures [16,17]. Depuis cette recherche a connu un regain d'intérêt qui s'est traduit par des applications comme précurseurs de matériaux tels que les céramiques ou les pigments colorés. Ce type de matériaux trouve ainsi des applications potentielles dans la catalyse, le stockage et la séparation des gaz [18, 19]. En toute évidence, la détermination de structures cristallines de squarates de lanthanides simples n'avait été que le début de l'émergence de ces matériaux dans le domaine des applications modernes.

II.3.1. SQUARATES DE LANTHANIDES SIMPLES

Les premières études structurales et thermiques sur les squarates de lanthanides simples ont été entamées par l'équipe de I. TKATCHENKO [20]. Un effort considérable été donné à la méthode et aux conditions de préparation. D'après la littérature, ils ont été les seuls squarates de lanthanides synthétisés.

II.3.1.1. SYNTHÈSE PAR VOIE AQUEUSE

Cinq phases ont été synthétisées par évaporation de solutions aqueuses suivant les conditions opératoires et la nature du lanthanide. Quatre de ces cinq structures ont été déterminées. En effet, la variation de pH et la concentration des solutions a conduit aux différentes formulations données au tableau II.2. En générale, ces phases ont été obtenues en faisant réagir l'acide squarique avec un sel de lanthanide à 40-50°C pendant quelques minutes. Trois types de conditions expérimentales ont été effectués :

1. Solutions peu concentrées :

Les deux solutions de départ contiennent, l'une, 0,3 mmole d'acide squarique dans 10 ml d'eau distillée et l'autre 0,3 mmole de chlorure ou nitrate de lanthanide dans 10 ml d'eau distillée. Trois phases ont été obtenues :

- $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$: Ln = La, Ce, Pr et Nd
- $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$: Ln = Sm, Eu, Gd et Tb
- $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4), \text{H}_2\text{O}$: Ln = Dy, Ho, Y, Er, Yb et Lu

2. Solutions neutres peu concentrées :

Dans des solutions peu concentrées et neutralisées (pH = 6~7), la famille de composés $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ a été obtenue à nouveau. Par contre, la famille $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ se trouve étendue aux dérivés du dysprosium, de l'holmium, de l'erbium, de l'yttrium, de l'ytterbium et du lutétium.

3. Solutions acides concentrées :

Les solutions de départ sont concentrées, soit 3 mmole dans 10 ml d'eau distillée en milieu acide ($0,5 \leq \text{pH} \leq 1$). La famille $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ se trouve limitée aux dérivés de l'Europium, du terbium et du gadolinium. La nouveauté dans ces conditions était l'obtention de deux nouvelles phases :

- $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)_y, y\text{H}_2\text{O}$ avec $(x + y) = 6$ et Ln = Ce, Pr et Nd (leurs structures n'avaient pas été déterminées)
- $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)$: Ln = Yb et Lu

II.3.1.2. SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE

En plus des préparations dans enceinte close pour favoriser la croissance de cristaux du dérivé du cérium de la famille $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$, trois autres nouvelles phases à base de cérium avaient été obtenus par la même équipe de I. TKATCHENKO. En effet, la méthode de synthèse du premier composé $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ consistait à placer 100 mg du produit de départ dans un tube de pyrex à demi rempli d'eau distillée (environ 10 ml), à

sceller le tube sous vide puis le maintenir pendant environ deux mois dans un gradient de température s'étendant de 80 à 90°C.

Les deux autres expériences avaient été conduites dans une bombe hydrothermale en acier en plaçant 100 mg du produit de départ dans deux tubes remplis d'eau distillée jusqu'à environ 5 mm du bord (15 ml). Chacun d'eux a été placé dans la bombe hydrothermale remplie d'eau distillée puis maintenu pendant un mois à 130°C pour le composé $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3,1.5\text{H}_2\text{O}$ et pendant deux mois à 180°C pour le composé $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_5,0,6\text{H}_2\text{O}$.

Tableau II.2 : Phases de squarates de lanthanide simples obtenues

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3,2\text{H}_2\text{O}$	x	x	x	x										
$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4),\text{H}_2\text{O}$						x	x	x	x	x	x	x	x	x
$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{HC}_4\text{O}_4)_2,y\text{H}_2\text{O}$ ou $x+y=6$		x	x	x										
$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)_2\text{H}$												x	x	
$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	x	x	x	x	x	x								
$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3,1.5\text{H}_2\text{O}$		x												
$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_5,0,6\text{H}_2\text{O}$		x												

D'après les études réalisées sur les squarates de lanthanides décrites ci-dessus, il est possible de mettre en évidence les paramètres influant sur la formulation des composés obtenus :

- Seules les deux méthodes de préparation, par voie aqueuse et hydrothermale, ont pu être utilisées à cause de la spécificité des interactions organique-inorganique mise en jeu au cours des réactions.
- La synthèse par voie hydrothermale donne généralement des produits de réaction beaucoup moins hydratée que celle obtenue par voie aqueuse.
- La variation des paramètres de pH et de concentration a des effets notables sur la phase obtenue.
- Les squarates obtenus se regroupent en fonction du rayon ionique du lanthanide (*cf.* tableau II.2).

II.3.1.3. COMPORTEMENT THERMIQUE DES SQUARATES SIMPLES

D'une manière générale, la décomposition thermique des squarates de lanthanides simples se fait en plusieurs étapes :

- La déshydratation du précurseur se déroule en une ou deux étapes. En fonction de l'atmosphère réactionnelle et de la vitesse de chauffage, des hydrates intermédiaires peuvent être détectés par ATG ou ATD.

-
- Les squarates anhydres sont stables à l'air, sur plusieurs centaines de degrés, contrairement aux oxalates qui ne sont pas stables à l'état déshydraté, sinon sous une forme très mal cristallisée.
- La décomposition du groupement squarate présente sensiblement la même allure que celle du groupement oxalate. Cette décomposition produit en général l'oxycarbonate de terre rare $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ou son oxyde Ln_2O_3 (ou CeO_2).
- La formation de l'oxyde, lorsque l'oxycarbonate a été obtenu auparavant.

II.3.2. SQUARATES DE LANTHANIDES À CATIONS MIXTES

2.1 Squarates mixtes de lanthanides et d'alcalins

La famille de composé $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{K}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ (avec $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}$) [15] a été synthétisé à partir de sels de lanthanides et de nitrate de potassium (rapport molaire 1:2) dissous dans 20 ml d'eau distillée. 20 ml d'une solution aqueuse d'acide squarique a été ajouté goutte à goutte à la première solution. Le mélange a été agité jusqu'au début de précipitation après quelques moments.

La deuxième famille de composé $\text{LnK}(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ [15] a été préparé en chauffant la poudre précurseur de la première famille dans un four tubulaire sous un flux d'air jusqu'à 240°C , et en laissant 36 heures à cette température. Le produit de décomposition est stable à la température ambiante.

2.2 Squarates mixtes de lanthanides et de métaux de transition

Peu de squarates de lanthanides et de métaux de transition ont été rapportés dans la littérature. Ces composés sont préparés, en principe, pour leurs propriétés magnétiques ainsi que comme matériaux précurseurs d'oxydes mixtes.

- $[\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2(\text{C}_4\text{O}_4)][\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_4\text{O}_2)_2]_2, 4\text{H}_2\text{O}$ [21] : Du dithiosquarate de sodium et du sulfate de nickel dissous dans 5 ml d'eau distillée sont ajoutés à une solution chaude de nitrate de cérium(III). Des cristaux rouges bruns se forment après quelques heures.
- $[\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2(\text{C}_4\text{O}_4)][\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2]_2, \sim 5\text{H}_2\text{O}$ [22]
- $[\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}].2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Gd}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{12}].2\text{H}_2\text{O}$ [9] : des monocristaux de $[\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}].2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Gd}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{12}].2\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus à partir d'un mélange d'acide squarique et de chlorures de métaux (rapport molaire de 2:1) dans de l'eau distillée.
- $[\text{Pr}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}].2\text{H}_2\text{O}$ [23] : une solution aqueuse d'acide squarique a été ajoutée à une solution de chlorures de praséodyme et de cuivre (rapport molaire 2:1). La solution est chauffée à une température de $40\text{-}50^\circ\text{C}$ sous agitation pendant quelques

•

minutes. Après plusieurs jours d'évaporation dans l'air, le complexe est obtenu sous forme de poudre.

II.3.3. SQUARATES DE LANTHANIDES À ANIONS MIXTES

Trois composés de squarates de lanthanides à anions mixtes ont été rapportés dans la littérature : le premier a été synthétisé par hasard au cours d'une réaction d'oxydation de squarate de cérium par l'acide nitrique, ce qui a conduit à un composé d'oxalato-squarate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)].3\text{H}_2\text{O}$ [11]. Le deuxième composé, $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ a été synthétisé par voie hydrothermale [11]. Pour le dernier composé, il s'agit du $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)].2.5\text{H}_2\text{O}$ [24] qui a été préparé par voie de chimie douce. Cependant, les données structurales du premier et du troisième composé montrent qu'ils sont isotypes. Aucune étude de propriété, que ce soit thermique ou autres, n'a été rapportée pour ces trois composés.

II.4. LES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES SQUARATES DE LANTHANIDES

II.4.1. Les liaisons cation-oxygène

La distance entre un cation donné et les atomes d'oxygène de sa première sphère de coordination peut être calculée empiriquement par la méthode de la valence de la liaison [25,26]. Cette méthode prend en compte la distribution de la valence du cation dans toutes les liaisons qu'il forme. A une valence de liaison est donc associée une longueur de liaison, selon la relation :

$$S_{ij} = e^{\frac{(R_0 - R_{ij})}{B}}$$

Où S_{ij} est la valence de la liaison, R_{ij} est la longueur de liaison entre les atomes i et j , R_0 est la longueur d'une liaison de valence 1 et B est une constante déterminée à partir de données expérimentales. Le calcul des distances théoriques s'effectue en supposant que la somme des valences de chaque liaison est égale à la charge de l'atome central. Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme VALENCE [27].

II.4.2. La liaison hydrogène

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans les structures qui seront décrites dans cette thèse, que ce soit en tant que ligand des cations ou comme entité participant à la stabilité du réseau par liaisons hydrogène. Une liaison hydrogène peut être considérée comme étant formée d'une liaison courte entre un atome donneur et un atome d'hydrogène D-H, et d'une liaison plus longue avec un atome accepteur A...H. La force d'une liaison hydrogène va donc dépendre de deux facteurs, à savoir la distance entre atomes

•

donneur et accepteur et l'angle D–H...A. Dans le cas d'atomes d'oxygène, les critères généralement admis pour l'existence de liaisons hydrogène sont que la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur soit inférieure à 3,1 Å, que ces deux atomes n'appartiennent pas au même polyèdre de coordination et, enfin, que l'angle A–D–A ne dévie pas plus de 35° de l'angle tétraédrique [28,29]. La force de liaison augmente avec la diminution de la distance D...A et l'augmentation de l'angle D–H...A vers une valeur optimale de 180° [30,31]. En effet, la force d'interaction O...O est généralement déterminée par la longueur de la liaison accepteuse, puisque la longueur de la liaison donneuse est considérée comme étant la distance O–H observée pour une molécule d'eau libre. Il est donc admis qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre les deux atomes d'oxygène est inférieure à 2,73 Å. [22]

II.5. SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE

II.5.1. Introduction

Les réactions hydrothermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme, tant pour l'approfondissement des connaissances sur la formation des solides que pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie.

II.5.2. Définition

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant, au-delà de sa propre température d'ébullition [32]. D'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition) [33].

Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de « synthèse hydrothermale ». Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de « réactions solvothermales ».

II.5.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DES SYNTHÈSES EFFECTUÉES

Le protocole expérimental mis en œuvre lors de la préparation hydrothermale est bien déterminé. Il peut être décrit de la façon suivante :

•

-
- la dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau, c'est à dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle, soit environ 10 ml pour un Téflon de 23 mL.
- la masse maximale de réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1 g.
- la masse maximale de réactifs organiques ne doit pas dépasser 0,1 g.
- le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température
- La solution préparée est placée dans une nacelle de Téflon. Celle-ci est alors introduite dans une bombe Parr (Figure II-5). Le tout est porté à une température allant de 100 à 250 °C dans une étuve pour une durée allant d'un jour à plusieurs semaines, voire même de quelques heures [34] à quelques mois [14].
- Le produit synthétisé pure ou mélange qui se présente alors sous forme de poudre ou de cristaux peut être, selon les cas, filtré, lavé (eau et éthanol) puis séché (air ambiant ou étuve).

Il peut y avoir une ou plusieurs étapes préliminaires, avant d'entamer la synthèse hydrothermale, afin de préparer les produits de départ. La préparation des composés de Pr et Nd de la famille $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ illustre cette possibilité (cf. chapitre VI).



Figure II.5 : Schéma d'une bombe Parr (a) et d'une nacelle de téflon (b).

Sur la base du protocole de synthèse mentionné ci-dessus, plusieurs types de squarates de lanthanides à anions mixtes ont été ciblés. Les squarates de lanthanides à anion mixtes, à

•

savoir les anions sulfate, oxalate, malonate, maleate, fumarate et succinate ont été l'objet des synthèses réalisées. Afin d'optimiser les conditions des réactions, des synthèses ont été réalisées sur un même composition du mélange à des températures différentes.

II.5.4. CONDITIONS DE SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

La synthèse ou l'élaboration des matériaux par voie hydrothermale est principalement induite par la grande différence de solubilité des composés inorganiques et/ou organiques à l'état subcritique par rapport à l'état supercritique. Pour une température inférieure à la température critique T_c , la solubilité peut être gouvernée par la pression. En effet, la synthèse par voie hydrothermale a des conditions modérées par rapport à la synthèse par la voie de la chimie des solutions et le fluide supercritique.

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (figure II-6).

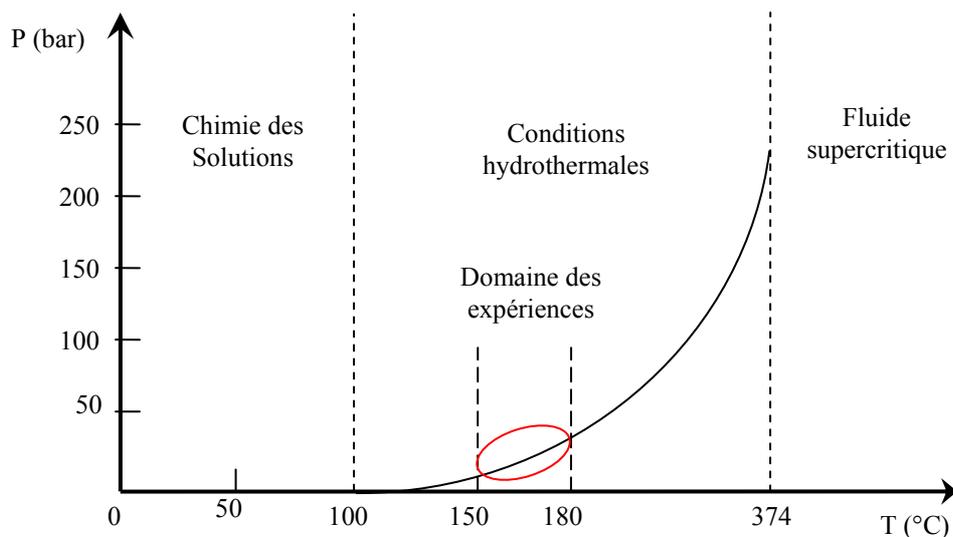


Figure II.6 Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale

Au cours des travaux que nous avons réalisés, les synthèses hydrothermales ont été effectuées à deux températures de 150°C et 180°C, ce qui correspond à un domaine de pression de 5 à 45 bar.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Cohen, J.R. Lacher et J.D. Park, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 3480
- [2] P.H. Tedesco et H.F. Walton, Inorg. Chem., 8 (1969) 932
- [3] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt et C. Robl, Z. Naturforsch, 41b (1986) 18
- [4] R. West et H.Y. Niu, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2589

-
- [5] J.-F. Petit, A. Gleizes et J.-C. Trombe, *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 51
- [6] X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 775
- [7] M. Dan C.N.R. Rao, *Solid State Sc.*, 5 (2003) 615
- [8] S.W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak & H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, E57 (2001) 28
- [9] A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecq et J.-C. Trombe, *Inorg. Chim. Acta*, 195 (1992) 193
- [10] H. Akkari, P. Bénard-Rocherullé, H. Merazig, T. Roisnel & J. Rocherullé, *Solid State Sci*, 8 (2006) 704
- [11] J.-C. Trombe, J.-F. Petit et A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 669
- [12] S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues L. F.C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 741 (2005) 61
- [13] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *New J. Chem.* 12 (1988) 197
- [14] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 69
- [15] N. Mahé et T. Bataille, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 8379
- [16] B. Wanda et O. Wanda, *Polish J. Chem.*, 32 (1987) 2001
- [17] B. Wanda et O. Wanda, *Polish J. Chem.*, 61 (1987) 323
- [18] A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 559
- [19] J. M. Thomas Philos; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38 (1999) 3588
- [20] J.-F. Petit, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse (1988)
- [21] J.-F. Petit, J.-C. Trombe, A. Gleizes et J. Galy, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 304 série II (1987) 1117
- [22] J.-C. Trombe et A. Gleizes, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 302 série II (1986) 21
- [23] J. Legendziewics, P. Gawryszewska, J. Cybińska et G. Oremek, *J. Alloys Comp.*, 380 (2004) 389
- [24] U. Heintl, P. Hinse, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 2173
- [25] I. D. Brown et K. K. Wu, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 1957
- [26] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganique Chemistry. The Bond Valence Model*, Oxford (2002) IUCr/OUP
- [27] I. D. Brown, *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996) 479
- [28] W. H. Baur et A. A. Khan, *Acta Cryst.*, B26 (1970) 1584
- [29] I. D. Brown, *Acta Cryst.* A32 (1976) 24
- [30] T. Steiner et W. Saenger, *Acta Cryst.*, B48 (1992) 819
-

•

[31] R. Desiraju et T. Steiner, *The Weak Hydrogène Bond in Structural Chemistry and Biology*, (1999), IUCr/OUP

[32] Demazeau, C. R. Acad. Sci. Paris, T. 2, Serie II c (1999) 685

[33] Riman et al., *Ann. Chim. Sci Mat.*, 27 (2002) 15

[34] J. D. Price, A. K. Powell et P. T. Wood, *Polyhedron*, 18 (1999) 2499

•

CHAPITRE III

SULFATO-SQUARATE DE LANTHANE TETRAHYDRATÉ :



III.1. INTRODUCTION

Par variation de température et de rapport molaires en utilisant la méthode solvothermale, un nouveau composé hydraté hybride de lanthane de formule $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ a été obtenu. A notre connaissance, il est le premier composé hybride basé sur l'association d'anions squarate et sulfate. Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la détermination structurale a par diffraction des rayons X. Le comportement thermique du sulfato-squarate de lanthane, qui constitue une phase pure, sera détaillé en fin de ce chapitre.

III.2. PRÉPARATION

$\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ a été synthétisé par réaction hydrothermale à partir d'un mélange de sulfate de lanthane(III) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (STREM), d'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (ACROS) et d'eau distillée avec un rapport molaire de 1/1/704 (pH = 2,5). La solution colloïdale obtenue a été homogénéisée et introduite dans une bombe Parr et portée à 180°C pendant quatre jours. Le pH après traitement a été diminué à 1,5. Les monocristaux obtenus, de forme quelconque, ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée et à l'éthanol, et laissé sécher à température ambiante.

Le rapport atomique La/S moyen de 1 : 1 dans le composé $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ a été déterminé par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). Sa formule chimique a été confirmée par la détermination de sa structure cristalline (voir plus loin).

La méthode de synthèse de ce composé est proche de celle du sulfato-oxalate de lanthane récemment étudié. [1]

III.3 INDEXATION DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE LA POUDRE

L'indexation du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre a conduit à une maille de symétrie monoclinique, dont les paramètres affinés à l'aide du programme

[#] H. Akkari *et al.*, Solid State Sciences **8** (2006) 704–715

•

NBS*AIDS83 [$a = 6.5909(9) \text{ \AA}$, $b = 10.940(1) \text{ \AA}$, $c = 9.653(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.45(1)^\circ$ et $V = 691.6(1) \text{ \AA}^3$ avec [$M_{20} = 38$, $F_{30} = 89$ (0.0080; 42)]. L'examen du diagramme de diffraction (figure III-1) a révélé l'absence des réflexions $h0l$ avec $h+l = 2n+1$ et $0k0$ avec $k = 2n+1$, compatible avec le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$. Les données de diffraction de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ ont été déposées auprès de la base de données [ICDD]. Ces données sont rapportées dans l'annexe A-1.

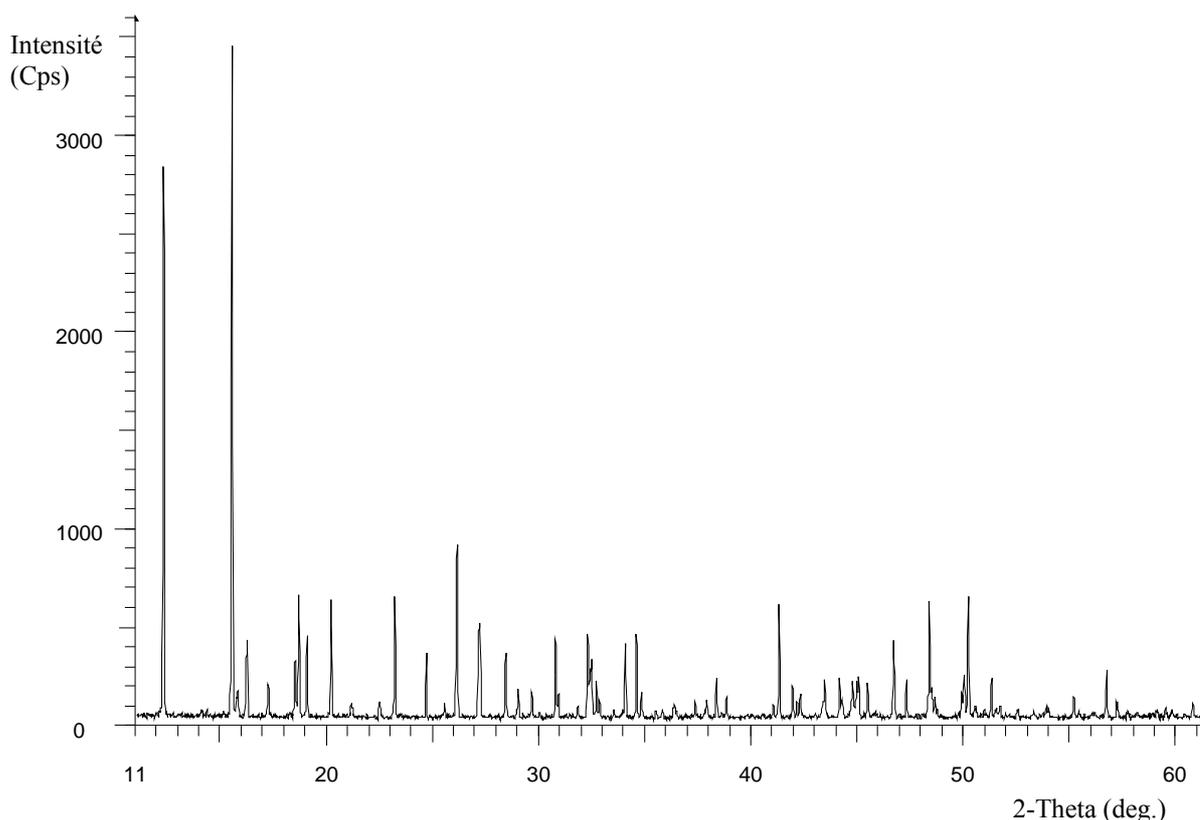


Figure III-1. Diagramme de diffraction de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$

III.4. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P2_1/n$ (No. 14). Les paramètres de maille (Tableau III-1) sont en accord avec ceux déterminés à partir de l'indexation du diagramme de poudre (Annexe A-1). A l'exception des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, le modèle structural complet a été obtenu par les méthodes directes à l'aide du programme SIR97, avec un facteur d'accord $R=2,5\%$ sur la base de 421 réflexions indépendantes. Les positions atomiques ont été introduites dans le programme SHELXL-97 et affinées par moindres-carrés. Les atomes d'hydrogène ont alors été introduites à l'aide du programme CALC-OH après la dernière synthèse de Fourier différence, puis ajoutés au

•

modèle pour l'affinement. Les géométries des deux molécules d'eau Ow1 et Ow2 ont été contraintes en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,96 Å et la distance H–H à 1,55 Å, afin que l'angle H–O–H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Après affinement, la formule chimique obtenue correspond à la formulation $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$. Les données cristallographiques sont rapportées dans le tableau III-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents sont consignés dans le tableau III-2. Le tableau III-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possible sont consignées dans le tableau III-4.

Tableau III-1: *Données cristallographiques de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$*

Données cristallographiques

Formule empirique	$\text{C}_4\text{H}_8\text{La}_2\text{S}_2\text{O}_{16}$
Système	monoclinique
Group d'espace	$P2_1/n$ (14)
a (Å)	6,5965(1)
b (Å)	10,9595(3)
c (Å)	9,6633(2)
β (°)	96,457(1)
V (Å ³)	694,17(3)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	654,04
Z	2
Dimensions du cristal (mm ³)	0,099 × 0,065 × 0,034
Densité calculée (g.cm ⁻³)	3,129
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	6,464
$F(000)$	612
<i>Collection de données</i>	
Température (°C)	20
Diffractomètre	4-cercle Enraf Nonius Kappa CCD
Longueur d'onde Mo(K α) (Å)	0,71073
Domaine de θ (°)	3,62 – 41,99
Limites des indices de Miller	$-12 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 20, -18 \leq l \leq 14$

Réflexions mesurées/uniques	14927/4821 [$R_{\text{int}} = 0,0755$]
<i>Affinement structural</i>	
Méthode d'affinement	moindres-carrés sur $ F^2 $
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	3883
Rapport réflexions/paramètres	32
$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0297 (0,0473)
$\omega R_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0606 (0,0675)
GoF	1,079
Coefficient d'extinction	0,0025(4)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e } \text{\AA}^{-3}$)	2,298, -1,741

Tableau III-2. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, $U_{\text{éq}} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq.}}$
La	0,67169(2)	0,15782(1)	0,10657(1)	0,00928(3)
S	0,20009(7)	0,17673(5)	-0,03451(6)	0,01032(8)
O1	0,3339(3)	0,2691(2)	0,0399(2)	0,0187(3)
O2	0,3244(3)	0,0625(2)	-0,0300(2)	0,0152(3)
O3	0,0190(3)	0,1579(2)	0,0361(3)	0,0246(4)
O4	0,1414(3)	0,2120(2)	-0,1798(2)	0,0225(4)
O5	0,4533(3)	0,0531(2)	0,2699(2)	0,0194(3)
O6	0,2375(3)	0,1257(2)	0,5429(2)	0,0228(4)
C1	0,4805(3)	0,0252(2)	0,3967(2)	0,0130(3)
C2	0,3827(3)	0,0577(2)	0,5192(2)	0,0134(3)
Ow1	0,6520(4)	0,1792(2)	-0,1618(2)	0,0281(4)
Ow2	0,9234(3)	0,0591(2)	0,2929(2)	0,0248(4)
H1	0,770(4)	0,195(4)	-0,206(4)	0,0337(4)
H2	0,603(6)	0,101(2)	-0,192(5)	0,0337(4)
H3	0,993(6)	0,102(3)	0,368(3)	0,0298(4)

H4	0,898(7)	-0,019(2)	0.325(4)	0,0298(4)
----	----------	-----------	----------	-----------

Tableau III-3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs déviations standard du $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$

Polyèdre de lanthane			
La – O1	2,558(2)	La – O5	2,529(2)
La – O2	2,720(2)	La – O6 ^{IV}	2,501(2)
La – O2 ^I	2,527(2)	La – Ow1	2,593(2)
La – O3 ^{II}	2,462(2)	La – Ow2	2,549(2)
La – O4 ^{III}	2,536(2)		
Groupement sulfate			
S – O1	1,476(2)	O1 – S – O2	105,3(1)
S – O2	1,494(2)	O1 – S – O3	110,3(1)
S – O3	1,455(3)	O1 – S – O4	111,4(1)
S – O4	1,466(2)	O2 – S – O3	110,1(1)
		O2 – S – O4	109,5(1)
		O3 – S – O4	110,1(1)
Groupement squarate			
C1 – O5	1,256(3)	O5 – C1 – C2	134,9(2)
C2 – O6	1,255(3)	O5 – C1 – C2 ^V	134,9(2)
C1 ^V – O5 ^V	1,256(3)	O6 – C2 – C1	135,4(2)
C2 ^V – O6 ^V	1,255(3)	O6 – C2 – C1 ^V	134,8(2)
C1 – C2	1,455(3)	O5 ^V – C1 ^V – C2 ^V	134,9(2)
C1 – C2 ^V	1,461(3)	O5 ^V – C1 ^V – C2	134,9(2)
C2 – C1 ^V	1,461(3)	O6 ^V – C2 ^V – C1	135,4(2)
C1 ^V – C2 ^V	1,455(3)	O6 ^V – C2 ^V – C1 ^V	134,8(2)
		C2 – C1 – C2 ^V	90,1(2)
		C1 ^V – C2 – C1	89,9(2)
		C1 – C2 ^V – C1 ^V	89,9(2)
		C2 – C1 ^V – C2 ^V	90,1(2)
		Distance La – La ^{III} la plus courte	4.504(1)

Code de symétrie: (I) 1-x, -y, -z; (II) 1+x, y, z; (III) 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; (IV) 1/2+x, 1/2
1/2+z; (V) 1-x, -y, 1-z.

III.5. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

III.5.1. Structure tridimensionnelle

Les résultats des analyses structurales par les rayons X montre clairement la formation d'un nouveau composé hybride de sulfato-squarate de lanthane tetrahydraté, où sa structure cristalline tridimensionnelle est formée par des polyèdres de lanthane nonacoordinés par des atomes d'oxygène de sulfate, de squarate et de molécules d'eau. La figure III-2 montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

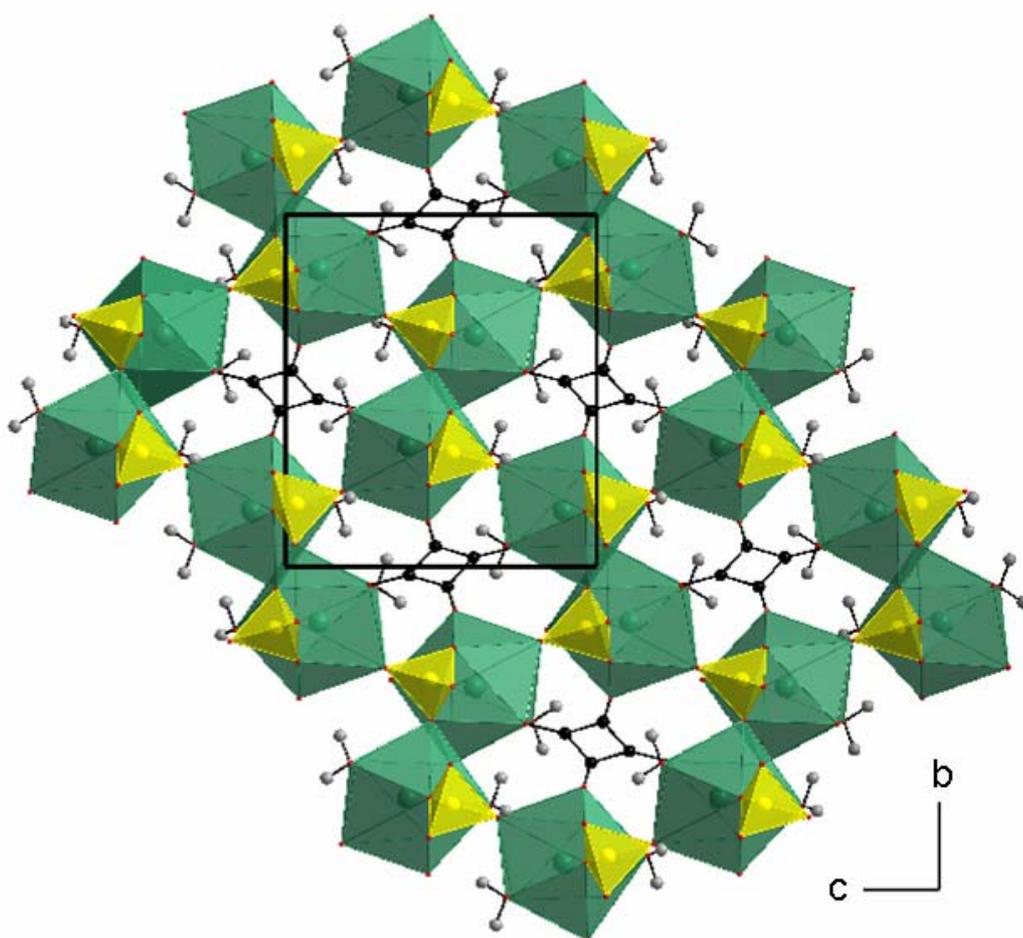


Figure III-2. Projection des polyèdres de la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ le long de l'axe *a* montrant la direction des canaux qui résultent de l'empilement des couches inorganiques parallèle au plan $(1\ 0\ \bar{1})$ constituées des entités de $\text{LaO}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ (vert), de SO_4 (jaune) et de squarate qui occupent le centre des canaux.

Si les squarates ne sont pas représentés (figure III-3), on peut voir que la structure est constituée des entités binucléaires de La(III) pontées par des arrêtes ($O_2-O_2^1$) et liées au moyen de groupement sulfate. Les interconnexions centrosymétriques La- $[O_2]_2$ -La ont des distances La-La de 4,504 Å avec des angles de 118,24°. Ces dernières valeurs sont très proches de celles observées dans l'oxalato-squarate d'euporium $Eu_2(H_2O)_4(C_4O_4)_2(C_2O_4)$ [Eu(O)₂-Eu : 4,482 Å et 118,85°] [2] ainsi qu'avec celles récemment décrites dans le polymère organique de métal, $M_2(H_2O)_4[(1,2BDC)_2(1,4BDC)]$ (M = La, Pr, Gd, Dy, Y et BDC=acide dicarboxylique de benzène-) [3]. Dans le cas présent l'enchaînement des dimères de $[La_2O_{16}]$ est assuré par les anions SO_4^{2-} donnant naissance a des 'pseudo' couches parallèles au plan (1 0 $\bar{1}$).

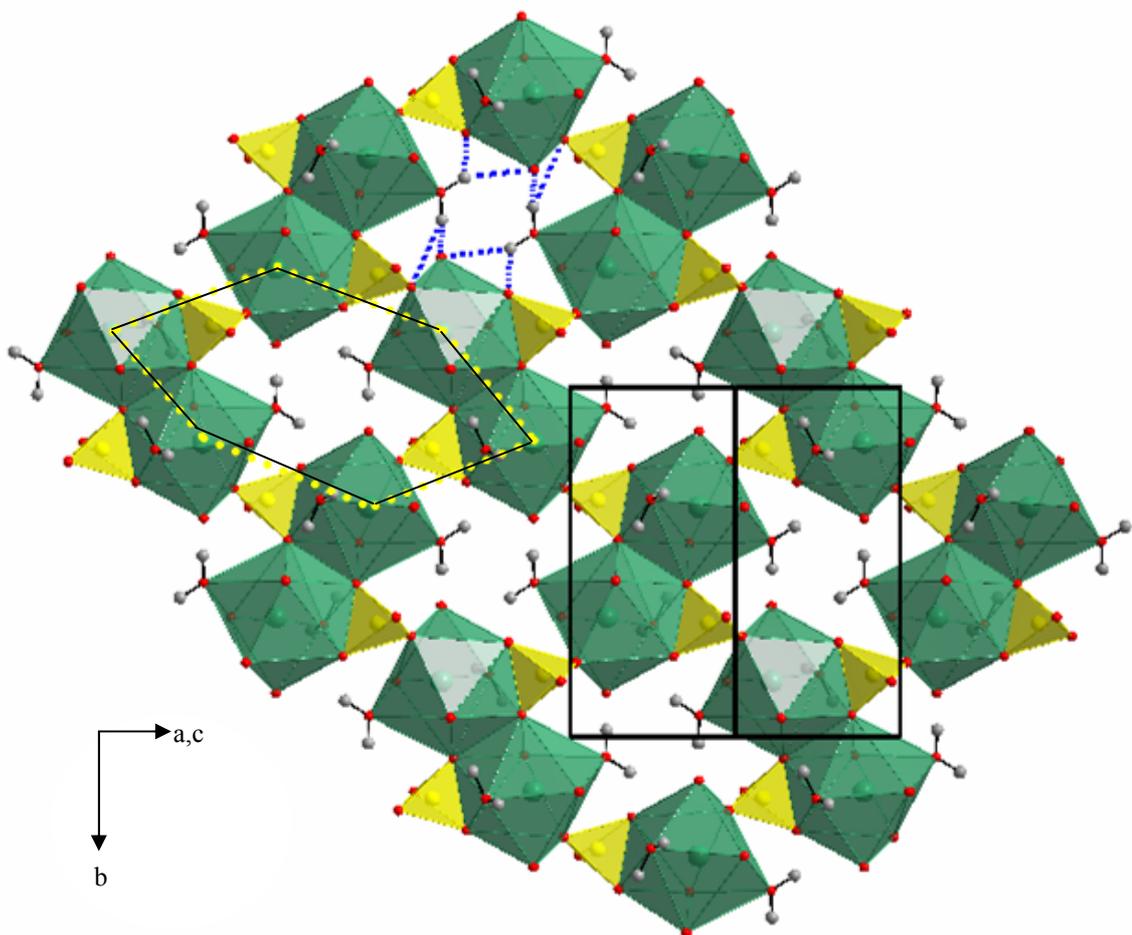


Figure III-3. Vue partielle de l'enchaînement 2D des polyèdres de $LaO_7(H_2O)_2$ (vert) et de tétraèdres SO_4 (jaune) le long de $[10\bar{1}]$. Les squarates ne sont pas représentés.

L'arrangement des pseudo-couches constituées des entités hexamères centrosymétriques est clairement représenté dans la figure III-3, où les squarates ne sont pas représentés par souci de clarté. Les couches peuvent être décrites comme des cycles à six entités 'hexagonal' de $[La_6(SO_4)_4]$, qui sont eux même constituées de six atomes de lanthane et quatre ligands de sulfate. Leur séquence d'enchaînement est : $[-(La-O_{2/2}-La)-SO_4-(La-O_{2/2}-La)_{1/2}-SO_4-]_2$, où les atomes d'oxygène (O1, O2, O4) du groupement sulfate sont mis en jeux. Deux atomes d'oxygène de ces trois derniers (O1, O4) avec un atome d'oxygène du groupement squarate sont liés par les liaisons hydrogène à une molécule d'eau Ow2 (Figure III-4 et Tableau III-4) qui sont orienté vers les cavités (en traits pointillés bleu sur la figure III-3). Là encore, on peut remarqué le rôle important du ligand sulfate en formant une structure 3D poreuse avec les atomes de lanthane en mode de coordination monodentate-bidentate.

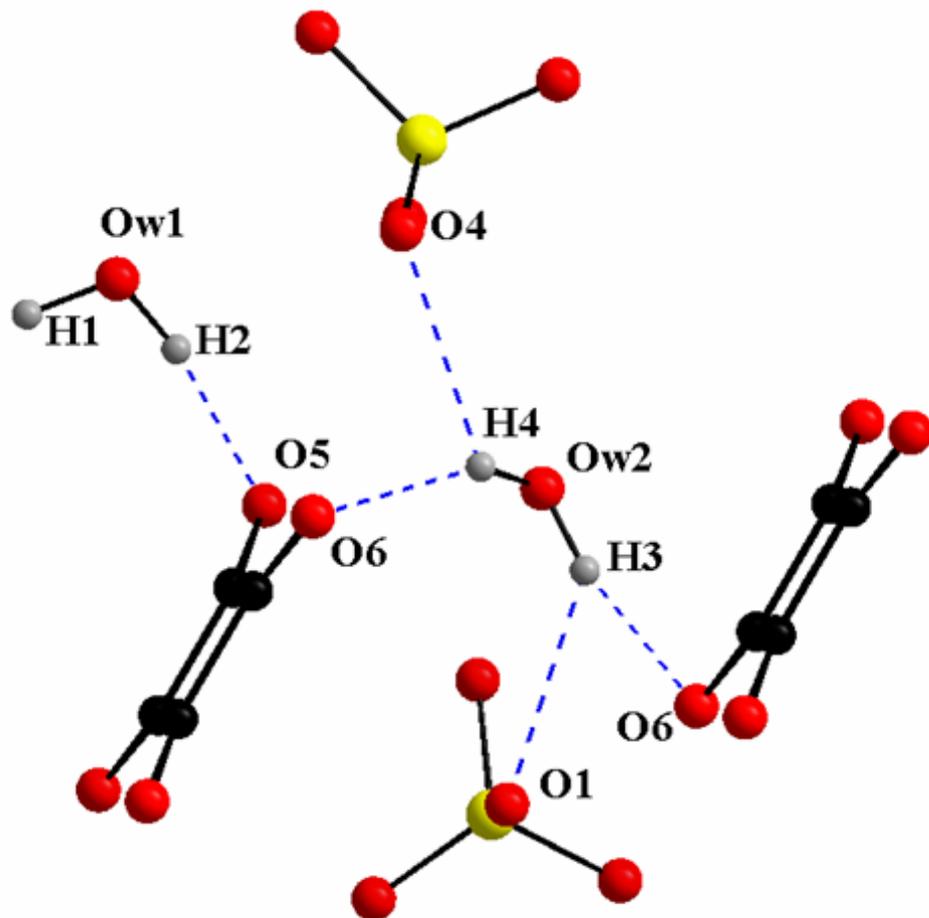


Figure III-4. Les liaison hydrogène possible dans $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$.

•

Tableau III-4. Les liaisons hydrogènes possibles dans $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$. D : atome donneur ; A : atome accepteur.

D–H...A ^a	d(D–H) (Å)	d(H...A) (Å)	∠ D–H...A (°)	d(D...A) (Å)
Ow1 – H2...O5 ^I	0,95(3)	1,87(3)	169(5)	2,81(3)
Ow2 – H3...O6 ^{II}	0,94(3)	2,21(5)	153(4)	3,08(3)
Ow2 – H3...O1 ^{II}	0,94(3)	2,49(6)	126(4)	3,14(2)
Ow2 – H4...O6 ^{III}	0,93(3)	2,01(3)	148(5)	2,85(3)
Ow2 – H4...O4 ^{III}	0,93(3)	2,52(4)	126(4)	3,17(4)

Code de symétrie: (I), 1-x, -y, -z ; (II), 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z ; (III), 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z.

Selon la figure III-3, chaque unité de base à ouverture hexagonale est connectée aux six autres unités voisines dans la couche en partageant ces six atomes de lanthane, par contre aux entités binucléaires de lanthane qui sont commun pour quatre unités de base. La distance entre deux atomes de lanthane liés par les anion sulfate est de 5,892 Å qui est une valeur intermédiaire si on la comparant avec celles observés [4,51-6,93 Å] dans les couches anioniques $[La(SO_4)_2]_n^-$ de la structure β -(NH₄)La(SO₄)₂ [4]. Les trois distances entre les centres des lanthanes centrosymétriques dans une cavité sont 8,036, 9,008 et 14,302 Å, ainsi le contact O...O le plus court est de 4,185 Å. Ces dimensions donnent une idée sur le degré d'ouverture des unités hexagonales en permettant, de ce fait, la projection de la moitié des ligands d'eau (Ow2). A travers ces ouvertures et à cause de la superposition des couches inorganiques adjacentes le long de l'axe *a* (Figure III-2), un système de canaux à petits pores est formé le long de la direction [1 0 0] dont la taille n'est pas en accord avec la surface du groupe de squarate estimée à 6 × 6 Å². C'est probablement la raison pour laquelle le groupement aromatique, parallèle à (1 2 0) et (1 $\bar{2}$ 0), n'est pas localisé dans la couche inorganique et que ces deux orientations opposées dans la structure sont tout à fait différentes de celle des couches parallèle au plan (1 0 $\bar{1}$).

Une vue schématique selon la direction [1 0 1] montre la superposition des couches ondulées (Figure III-5). La tridimensionnalité de la structure est partiellement assurée par un atome d'oxygène de sulfate (O3) qui est orienté vers l'espace vacant, avec la molécule d'eau

•

restante (Ow1) et de ce fait détermine les limites de la couche inorganique. Il est important de noter que la connectivité entre deux couches adjacentes n'est pas renforcée réellement par les liaisons hydrogène à travers la molécule d'eau Ow1, qui forme de forte interaction avec l'oxygène du squarate O5 (Figure III-4) le long des couches ondulées (Figure III-5). Là encore, on remarque le rôle notable de l'anion squarate dans la propagation de la structure dans une direction parallèle au plan $(1\ 0\ \bar{1})$, en pontant quatre polyèdres différents $\text{LaO}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ de deux couches inorganique adjacentes selon un mode de coordination tetramonodentate.

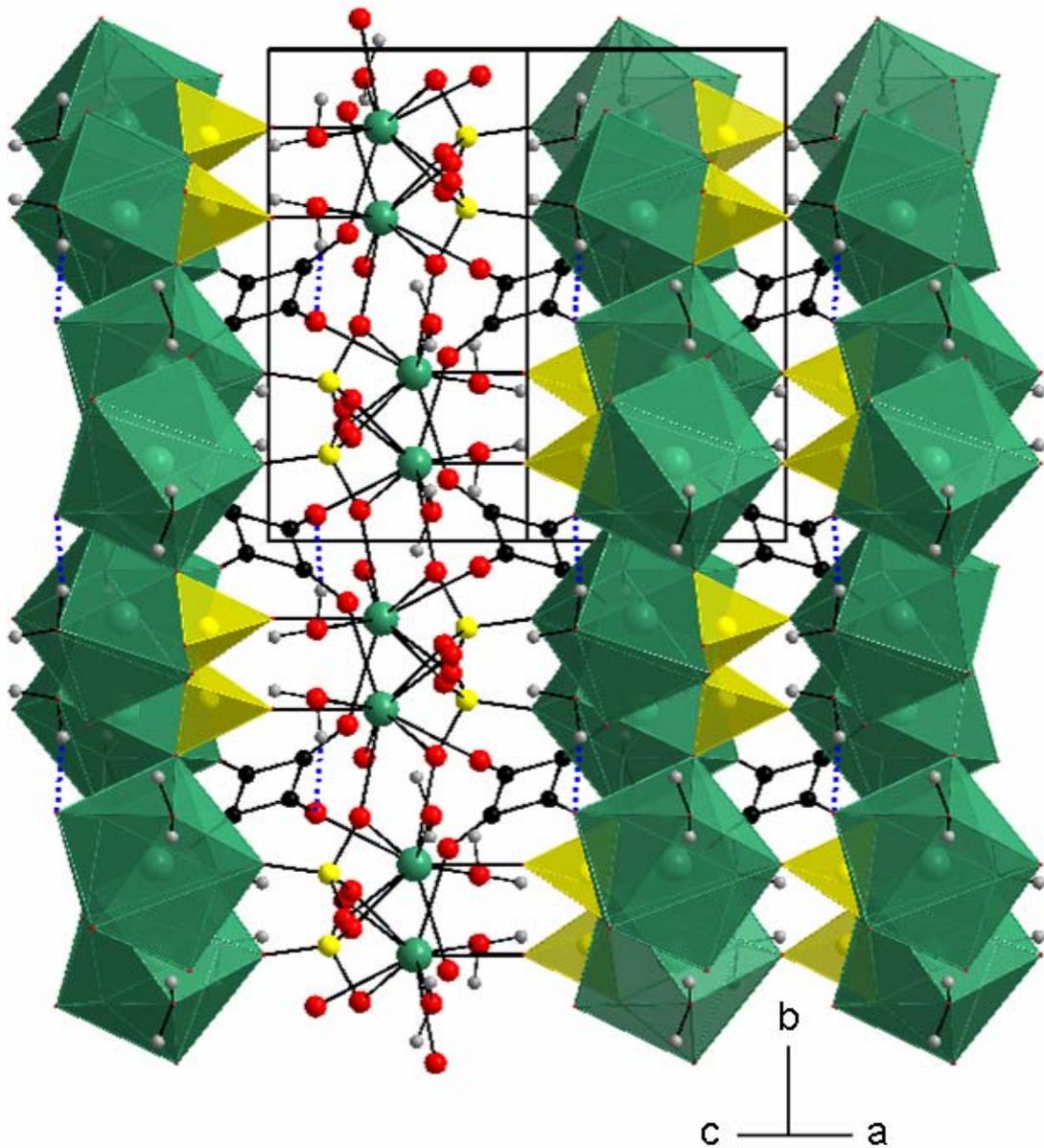


Figure III-5. *Projection perpendiculaire à la direction $[101]$ de la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$*

•

La figure III-5 montre que la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ n'est qu'un empilement de couches comparables à celles de sulfate de terre rares, à savoir β - $(\text{NH}_4)\text{La}(\text{SO}_4)_2$ [4], $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2$ [5] et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6]. Dans la structure $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ l'espace entre les couches est très limité à cause du groupe de sulfate et la nature de l'entité organique qui peuvent être insérés. Les distances La...La les plus courtes entre deux couches successives sont comprises entre 6,081 Å et 6,597 Å. la plus longue interaction (6,597 Å) apparue le long de la direction [1 0 0] entre deux centres de lanthane superposés séparés par le groupe sulfate. Ceci est comparable à celle observée dans la structure 3D de $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (6.630 Å) [1], de structure en couches $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CN}_3\text{H}_6)$ (6.618 Å) [26] et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})\text{K}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.530 Å) [24].

III.5.2. *Le polyèdre de coordination de lanthane*

L'atome du lanthane est entouré de cinq atomes d'oxygène de groupement sulfate (O1, O2, O2^I, O3^{II}, O4^{III}) de quatre groupes de symétrie équivalente avec des modes de coordination mono- et bidentate. La sphère de coordination est complétée à neuf par deux atomes d'oxygène de squarate indépendants (O5, O6^{IV}) et deux molécules d'eau fortement liées (Ow1, Ow2) (Tableau III-3). L'arrangement des atomes d'oxygène autour de l'atome du lanthane est montré sur la figure III-6a. Comme dans le cas du complexe $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4$ [9], le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocappée (Figure III-6b), dont la position capée est occupée par un oxygène de symétrie équivalente de O(2), et à une distance de l'atome de lanthane égale à 2,720 Å et du premier plan carré à 1,544 Å. La géométrie du polyèdre LaO_9 est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale ($D_{4d}\bar{8}2m$). Ceci est peut être due au nombre de coordinence élevé qui provient de différents ligands et fonctions.

•

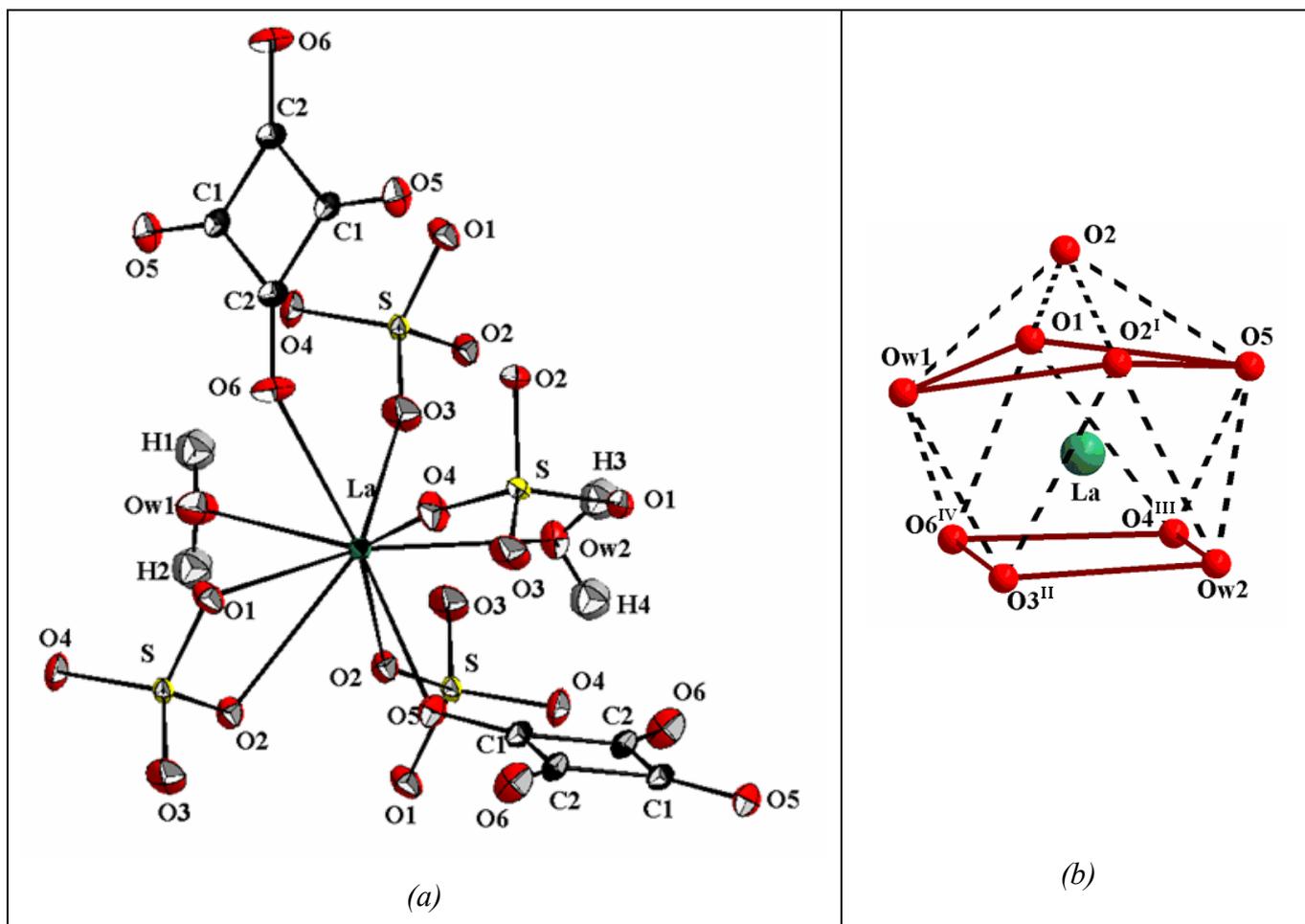


Figure III-6 : (a) Environnement de l'atome de lanthane dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$; (b) Antiprisme d'Archimède monocapée représente l'environnement du lanthane..

Les distances La–O sont des même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de lanthane avec les sulfates [4, 5, 6] ou avec les dicarboxylates [1, 7-10]. Ils sont comprises entre 2,462(2) – 2,720(2) Å (avec une distance moyenne de 2,553 Å). Les interactions La–O les plus faibles et les plus fortes sont celles de La–O_{sulfate} avec une distance moyenne de 2,561 Å (cf. Tableau III-3). Les distances de La–O_{squarate} [2,501(2) Å et 2,529(2) Å] du groupement squarate tetramonodentate sont comparables. Cependant, la variation dans les distances La–O_{sulfate} [entre 2,462(2) Å et 2,720(2) Å] est significative, et par conséquent, reflète la présence des atomes d'oxygène du groupement sulfate avec des modes de coordination très différents. Comme dans le cas de la structure ouverte de lanthane avec mixité anionique d'oxalate et acide aliphatique, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\Delta_{\text{La-O}} = 0,221$ Å) [10], la dispersion des neuf distances La–O ($\Delta_{\text{La-O}} = 0,258$ Å) dans le polyèdre $\text{LaO}_7(\text{H}_2\text{O})_2$

est plus ou moins large, mais une dispersion dans l'antiprisme ($\Delta_{\text{antiprisme}} = 0,131 \text{ \AA}$, moyenne $2,531 \text{ \AA}$) est observée. La comparaison avec le polyèdre LaO_9 , dans la structure $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CN}_3\text{H}_6)$ [7] qui présente la géométrie d'un prisme trigonal tricapé, les distances La–O les plus longues sont celles des positions capées. La distance moyenne La–O de $2,553 \text{ \AA}$, est en très bon accord avec la distance théorique ($2,546 \text{ \AA}$) déterminée par la méthode de valence [11]. La somme de valence de $3,24 \text{ uv}$ est comparable à l'état d'oxydation +3 de l'atome de lanthane. Là encore, il est intéressant de noter ici que la distance moyenne La–O et leur dispersion dans le composé $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sont plus petites que celles observées dans le composé $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [1] ($\text{La}(1)\text{--O}_{(\text{moyenne})} = 2,576 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{La1-O}} = 0,314 \text{ \AA}$). D'autre parts, le composé $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CN}_3\text{H}_6)$ présente une distance moyenne de $2,558 \text{ \AA}$ et une dispersion $\Delta_{\text{La-O}} = 0,135 \text{ \AA}$ [7], valeurs proches de celles obtenues dans le complexe tridimensionnel $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{NH}_4$ ($\text{La}\text{--O}_{(\text{moyenne})} = 2,569 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{La-O}} = 0,120 \text{ \AA}$) [9]. Par contre, des valeurs plus élevées (moyenne $2,670 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{La-O}} = 0,370 \text{ \AA}$) ont été observées dans le polyèdre LaO_9 du composé $\beta\text{-(NH}_4\text{)La}(\text{SO}_4)_2$ [4].

On peut toutefois mesurer la déviation de la symétrie 'idéale' de l'antiprisme d'Archimède monocapée $\text{LaO}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ dans la structure $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ par analyse de ces deux faces carrés de l'antiprisme. Premièrement, la déviation standard de planéité de la face [O1, O2^I, O5, Ow1] capée par O2 est $0,186 \text{ \AA}$ contre $0,036 \text{ \AA}$ pour la deuxième face [O3^{II}, O4^{III}, O6^{IV}, Ow2]. Cependant, les quatre atomes d'oxygène de cette dernière face carré présentent des arrêtes O–O moins régulières [$2,842\text{--}3,152 \text{ \AA}$] par rapport à la première face [$3,146\text{--}3,282 \text{ \AA}$]. La déformation de l'un des deux carrés est aussi observable à partir des angles autour des atomes d'oxygène. Notamment, la comparaison entre deux séries d'angle de torsion confirme une déformation beaucoup plus marquée dans la face carrée capée par O2 [$\pm 13,5$ contre $\pm 3,0^\circ$ pour l'autre plan]. En plus, les distances de l'atome central de lanthane aux centres de chaque face carrée ont une différence entre eux ($\Delta = 0,165 \text{ \AA}$). Les déviations des angles de 90° dans les deux carrés est inférieur à $6,4^\circ$ par contre l'angle diédrale entre les deux plans est de $4,1^\circ$, valeur plus petite que celle reportée pour le polyèdre LaO_9 ($5,24^\circ$) dans la structure $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{NH}_4$ [8]. Cependant, cette distorsion dans l'antiprisme $\text{LaO}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ peut être due aux contraintes induite par la position capée et les deux arrêtes opposées O1–O2 et O2–O2^I les plus courtes de la pyramide [$2,361 \text{ \AA}$ et $2,698 \text{ \AA}$, respectivement]. La première arrête est liée par le groupement sulfate bidentate par contre la deuxième est commun entre deux antiprismes d'Archimède monocapées.

III.5.3. Les ligands.

(i) Le groupement sulfate

Il n'y a qu'un seul atome de soufre dans l'unité asymétrique entouré de quatre atomes d'oxygènes indépendants (O1, O2, O3, O4). Il adopte, ainsi, une configuration tétraédrique. Les distances S–O sont comprises entre 1,455(3) Å et 1,494(2) Å, ce qui indique une légère déformation du groupement sulfate. La distance moyenne S–O de 1,473 Å (avec un angle moyen O–S–O de 109,2°), est en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfates de métaux [4-6, 12-13] en général.

Dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, ce groupement est un ligand pontant et il partage ses quatre atomes d'oxygène avec quatre atomes de lanthane en mode de coordination bimonodentate. Il agit comme un ligand bidenté à travers l'arête O1–O2 impliquant l'un des atomes d'oxygène de l'arête commune O2–O2^I entre deux polyèdres $\text{LaO}_7(\text{H}_2\text{O})_2$. De ce fait, il renforce la connexion dans les unités binucléaires du lanthane de la couche inorganique. Comme on peut le prédire, l'angle correspondant, O1–S–O2, est le plus petit avec 105,3(1)°. Particulièrement, l'oxygène du sulfate O2, qui occupe la position cappée du polyèdre, à la distance la plus longue avec l'atome de lanthane avec 2,720(2) Å, et, en plus, il a une liaison S–O la plus longue aussi, 1,494(2) Å.

L'entité tétraédrique adopte un mode de coordination bimonodentate par deux atomes d'oxygène restant O3 et O4. L'un des deux (O4) permet la connexion entre deux dimères de lanthane. De ce fait, il participe directement dans la formation de la couche inorganique ainsi que dans l'arrangement des polyèdres de lanthane ce qui engendre des canaux de forme pseudo-hexagonale le long de la direction [1 0 0] (hexagone noir sur la figure III-3). La plus courte distance S–O [1,455(3) Å] provient du quatrième atome d'oxygène de sulfate O3, qui a la distance la plus courte aussi avec l'atome La [2,462(2) Å]. Cet atome d'oxygène de sulfate joue deux rôles différents par rapport aux autres atomes d'oxygène du sulfate. En effet, il aide par sa fonction pontante dans une direction normale aux couches 2D de sulfate de lanthane, à l'interconnexion des couches adjacentes (Figure III-5) et par conséquent, il participe fortement à la formation de l'architecture tridimensionnelle de cette nouvelle structure, $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$.

•

(ii) Le groupement squarate

Il y a deux anions squarate par maille. Ils sont empilés l'un sur l'autre en formant des canaux qui se développent le long de l'axe a (Figure III-2). La distance interplanaire entre deux cycles C_4 plan est de 6,595 Å. Les équivalents du groupement squarate générés par symétrie conduisent à deux orientations opposées dans la structure. La moitié des squarates sont parallèles au plan (110), le reste au plan ($\bar{1}10$) et ils sont centrés dans la maille à $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et à $(0, \frac{1}{2}, 0)$, respectivement (*cf.* Figure III-2). L'unique squarate centrosymétrique est constitué de deux atomes de carbone (C1, C2) et de leurs paires générées symétriquement ($C1^V$, $C2^V$) qui sont liés, à leurs tours, aux quatre atomes d'oxygène (O5, O6, $O5^V$, $O6^V$). Tous ces atomes d'oxygène participent dans les faces carrés de l'antiprisme monocapé, $LaO_7(H_2O)_2$.

Le groupement cyclique est très régulier et quasiment plan (Tableau III-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0,013 Å [moyen 0,009 Å]. En mode de coordination, l'anion squarate se présente comme un ligand $\mu-4$ tetramonodentaté, qui est très courant dans la chimie des squarates de métaux [14-16]. C'est la raison pour laquelle il n'y a pas de différence significative dans les deux paires de liaison C–C [1,45(3) et 1,46(1) Å] et C–O [1,255(3) et 1,256(3) Å]. L'angle moyen C–C–C de 90° est aussi en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [13-21]. En fait, la géométrie du squarate et les distances La–O usuelles ne reflètent pas l'effet de chelation, qui est associé généralement à une large déformation des angles O–C–C. Dans le cas présent, l'anion squarate, qui est relié à quatre atomes de lanthane, est non-chélatant et, par conséquent, présente une géométrie très régulière. Les angles O–C–C ne dévient pas plus de 0,4° de la valeur idéale de 135,0° dans les squarates des métaux non chélatant. Dans la structure de $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$, les valeurs observées dans le groupement sont représentatives d'une entité aromatique très régulière avec symétrie probable de D_{4h} idéale. Il est important de noter que les squarate sq(2), sq(1) et sq(4) engagés en mode de liaison $\mu-4$ dans leurs structures de type squarate respective 1b-Ce et 1c-Ce, ainsi nommés par Trombe *et al.* [18] présentent aussi des aspects similaires.

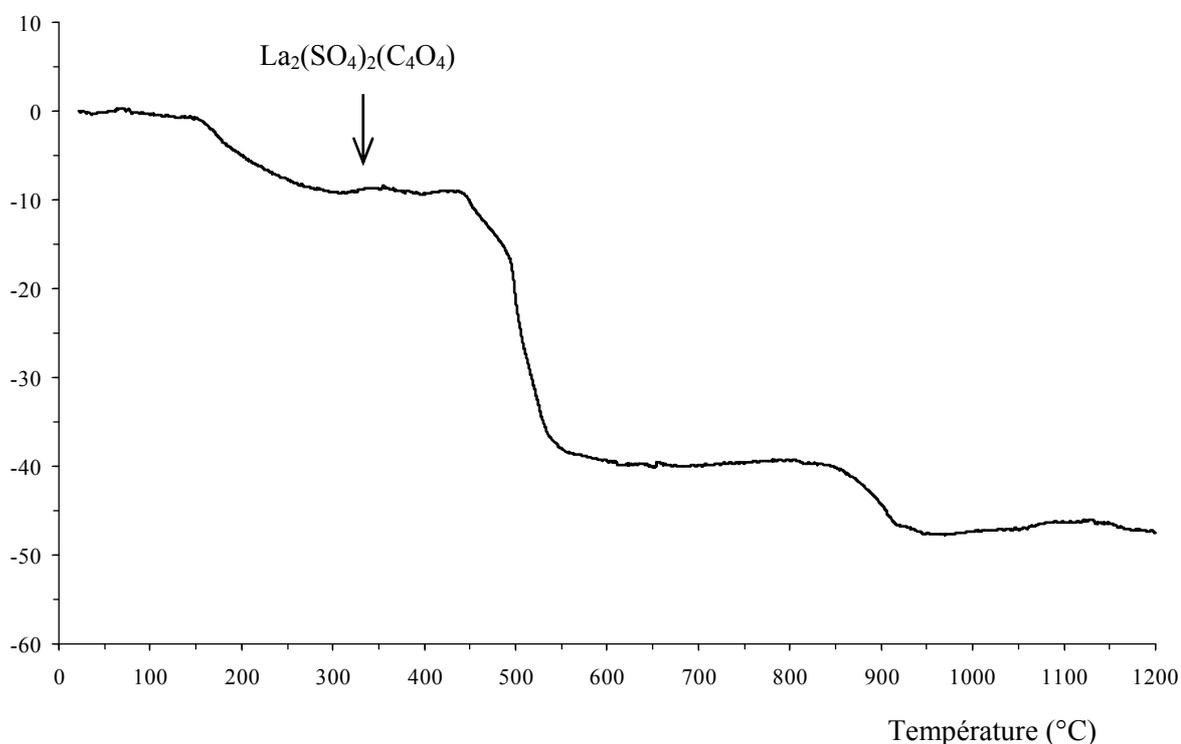
Les distances La–O_{squarate} [2,501(2) et 2,529(2) Å] sont les plus courtes après celle formée par l'atome d'oxygène de sulfate O3 [La–O_{sulfate} = 2,462(2) Å]. Les distances La–O_{squarate} sont plus courtes par rapport à celles de La–O_{eau} [2,593(2) et 2,549(2) Å] qui se

•

•
trouvent dans les métaux de squarate $M(C_4O_4)(H_2O)_2$ de type (3) quand $M = Fe$ [14] et aussi dans les composés de squarate hétéronucléaires $Cu(II):2Ln(III)$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd$) en présence des molécules d'eau ligands [22-25].

III.6. DECOMPOSITION THERMIQUE DE $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$

La stabilité thermique du nouveau composé squarato-sulfate de lanthane tetrahydraté a été étudiée sous air par thermogravimétrie (TG), par thermogravimétrie différentielle (TD) et par thermodiffraction. La courbe TG peut être décrite selon un processus à trois étapes significatives entre les températures de 20°C et de 1200°C (Figure III-7). La perte totale de masse (47,7 %) correspond à une masse théorique (49,8 %) et ainsi, en accord avec la composition déterminée à partir de la structure, c'est à dire $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$. La détermination de phases cristallines formées durant la calcination dans les différents domaines de températures ainsi que l'identification des phases amorphes ont été très utiles pour évaluer la stabilité thermique des matériaux. Pour cela, un plot 3D d'un diffractogramme dans un domaine de température allant de 20°C jusqu'à 600°C (Figure III-8) montre que la température finale correspond bien au deuxième plateau observé dans la courbe TG.



•
Figure III-7. Analyse thermogravimétrie de $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$ sous flux d'air (régime thermique : $10^\circ C \cdot h^{-1}$ entre 20°C et 1200°C).

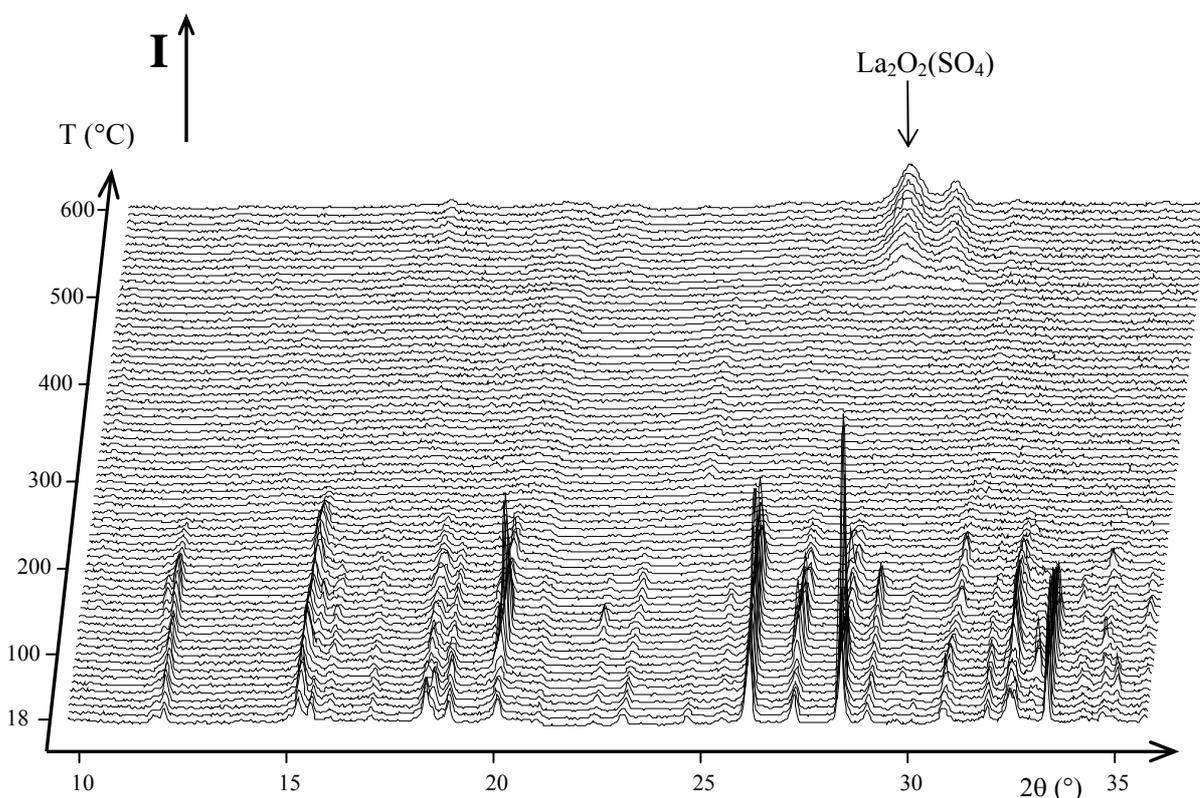


Figure III-8. Thermodiffractogramme de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sous flux d'air (Temps d'acquisition par diagramme : 2700 s ; régime thermique : $10^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ entre 20°C et 600°C)

Comme il est structuralement proche du composé $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [1], le nouveau sulfato-squarate de lanthane tetrahydraté est stable jusqu'à 100°C , ce qui est en accord avec sa structure cristalline 3D. Ici, il n'y a pas de perte de masse avant 150°C (contre 125°C pour l'oxalate avec une vitesse de chauffage plus élevée). Cette première perte de masse correspond bien à la perte de quatre molécules d'eau. Le thermodiffractogramme confirme la stabilité du précurseur et montre que sa cristallinité reste jusqu'à 280°C sans aucun changement visible excepté une diminution de l'intensité de quelques raies de diffraction à partir de 200°C ainsi que quelques effets d'orientation préférentielle. Avec l'augmentation de la température, l'absence de raies de diffraction indique l'effondrement de la structure cristalline avec le départ des molécules d'eau structurales (appartenant au polyèdre de coordination de l'atome de lanthane). Cet état amorphe du solide persiste sur le diffractogramme jusqu'à la formation de la phase cristalline, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, vers 505°C . Un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre enregistré *ex-situ* de cette phase stable a confirmé la formation de l'oxysulfate de Lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, variété monoclinique [PDF2 n°

•

85-1534]. L'aspect intéressant lié à la décomposition thermique du précurseur sulfato-squarate en oxysulfate est que cette phase intermédiaire, premièrement apparaisse beaucoup plus rapide que dans le cas des composés de sulfate de lanthane β -(NH₄)La(SO₄)₂ [8], La₂(H₂O)₂(C₄H₁₂N₂)₂(SO₄)₄ et La₂(H₂O)₂(C₄H₁₀N₂)₃(SO₄)₆.4H₂O [6] (c'est à dire, après 700 °C sous air avec la même vitesse de chauffage) et deuxièmement, ils provient de la transformation de La₂(SO₄)₃ [PDF2 n° 45-0904]. L'état amorphe dans le thermodiffractogramme s'étale sur un large domaine de température (vers 225 °C) durant lequel aucune perte significative de masse n'est observée sur la courbe TG.

En agrément avec l'expérience de thermodiffraction, le second changement important de masse sur la courbe TG correspond au départ simultané de quatre molécules de monoxyde de carbone (CO) et une molécule de dioxyde de soufre (SO₂), ce qui conduit à la formation de la phase La₂O₂(SO₄) stable jusqu'à 835 °C (perte de masse observée : 39,8 % contre une perte de masse théorique : 37,9 %). Cependant, cette partie de la courbe TG peut être divisée en deux étapes. Ainsi, dans le but de détecter des événements thermiques qui peuvent apparaître dans ce domaine de transformation, une deuxième expérience ATG-ATD a été effectuée sous air à un régime thermique de 10°C.min⁻¹. La courbe TG de celle-ci (Figure III-9) montre une ambiguïté sur un point d'inflexion vers 575 °C, qui indique probablement le départ successif des groupements anioniques. Parallèlement, le signal ATD présente clairement un événement exothermique étendu sur un large domaine de température entre 470°C et 570 °C. Cela est probablement du au départ total du groupement squarate sous forme de monoxyde de carbone qui est oxydé complètement au dioxyde de carbone sous air dans ces températures. Après ce point d'inflexion, la courbe ATD représente un deuxième événement thermique, vers 591 °C, qui provient de la décomposition endothermique du groupement sulfate reporté dans la littérature [26].

•

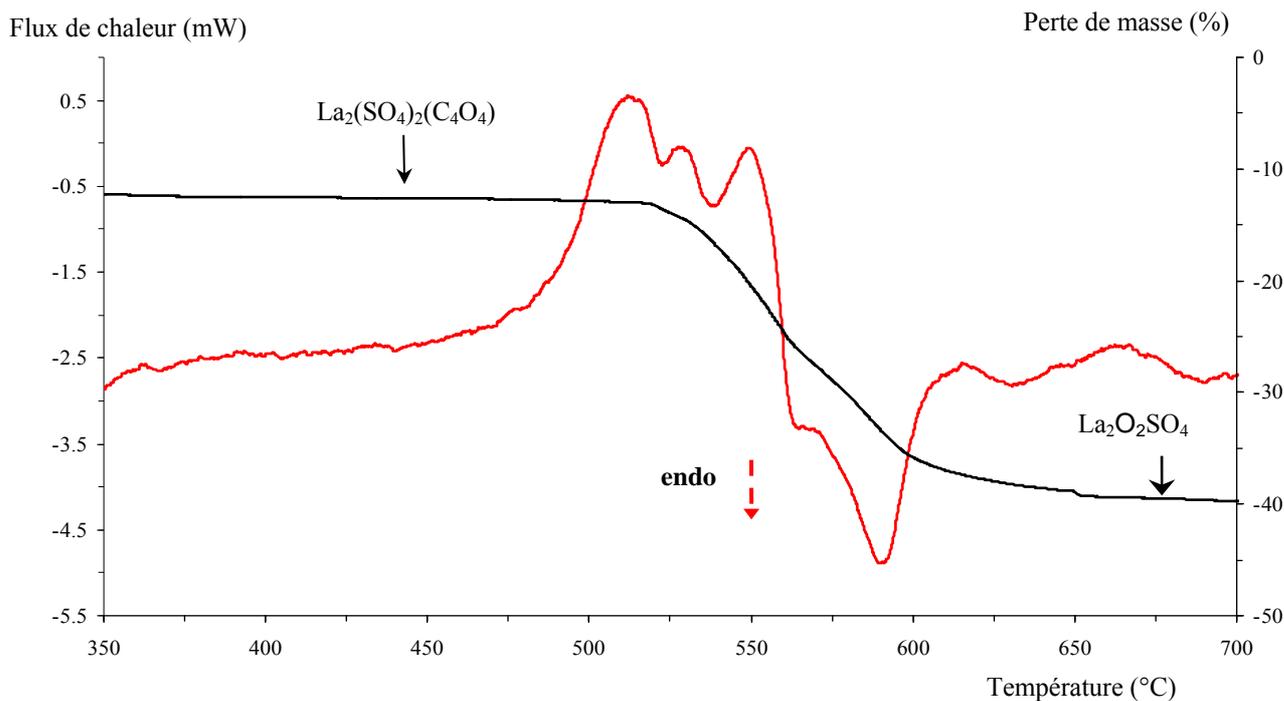


Figure III-9. Partie d'analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentiel (TD) de la décomposition de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sous flux d'air (régime thermique : $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 20°C et 1000°C).

Durant la dernière partie de la courbe TG (Figure III-7) l'oxysulfate $\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ se transforme en La_2O_3 avec un dégagement d'oxyde de soufre SO_3 , ce qui ne représente aucune différence avec ceux de la structure en couche de sulfate de lanthane et d'amine qui ont fait l'objet de plusieurs études [4, 6, 27]. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que la décomposition de ce nouveau composé à mixité anionique, $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, est achevée vers 950°C qui est une température beaucoup moins basse par rapport à ceux de mixité cationique [4, 27] soumis au même régime thermique.

III.7. CONCLUSION

Ce troisième chapitre de cette thèse a rassemblé tous les résultats issus de l'association pour la première fois des deux anions squarate et sulfate avec un atome d'un lanthanide. En effet, la méthode de synthèse hydrothermale systématique a permis l'obtention de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, dont la structure consiste en une sub-structure inorganique de sulfate de lanthane créée par les entités binucléaires La(III) avec une arête commune et liés les un par rapport à l'autre par les groupements sulfates. Le groupement squarate et l'un des atomes

•

d'oxygène de sulfate assurent la tridimensionnalité de la structure. Les analyses thermiques de thermodiffraction et TG-ATD ont permis de montrer la formation La_2O_3 avant $1000\text{ }^\circ\text{C}$, après le départ du groupement sulfate en deux étapes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.-P. Yuan, J.-L. Song & J.-G. Mao, *Inorg. Chem. Comm.*, 7 (2004) 24.
- [2] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 669
- [3] A. Thirumurugan & S. Natarajan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 762.
- [4] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel & D. Louër, *Powder Diffr.*, 17 (2002) 1.
- [5] S. Govindarajan, K.C. Patil, H. Manohar & P.-E. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 119.
- [6] T. Bataille & D. Louër, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3487.
- [7] F. Fourcade-Cavillou & J.-C. Trombe, *Solid State Sc.*, 3 (2002) 1199.
- [8] T. Bataille, M. Louër, J.-P. Auffrédic, D. Louër, *J. Solid State Chem.*, 150 (2000) 81.
- [9] J.C. Trombe, P. Thomas & C. Brouca-Cabarrecq, *Solid State Sc.*, 3 (2001) 309.
- [10] M. Dan, G. Cottureau, C.N.R. Rao, *Solid State Sc.*, 7 (2005) 437.
- [11] I. D. Brown, *J. Appl. Crystallogr.*, 29 (1996) 479.
- [12] D. Gascoigne, S.E. Tarling, P. Barnes, C.F. Pygall, P. Bénard & D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 27 (1994) 399
- [13] D. Louër, J.Rius, P. Bénard-Rocherullé & M. Louër, *Powder Diffr.*, 16 (2001) 86.
- [14] C.-R. Lee, C.-C Wang & Y. Wang, *Acta Crystallogr.*, B52 (1996) 966.
- [15] D. Dan & C.N.R. Rao, *Solid State Sc.*, 5 (2003) 615.
- [16] P. Millet, L. Sabadié, J. Galy & J.-C. Trombe, *J. Solid State Chem.*, 173 (2003) 49.
- [17] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *New J. Chem.*, 12 (1988) 197.
- [18] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 69.
- [19] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 669.
- [20] J.-F. Petit, A. Gleizes & J.-C. Trombe, *Inorg. Chim. Acta*, 167 (1990) 51.
- [21] J.-C. Trombe, L. Sabadie & P. Millet, *Solid State Sc.*, 4 (2002) 1199.
- [22] A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecq & J.-C. Trombe, *Inorg. Chim. Acta*, 195 (1992) 193.
- [23] E. Huskowska & J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 300-301 (2000) 303.
- [24] J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, J. Cybińska & G. Oremek, *J. Alloys Comp.*, 380 (2004) 389.
- [25] S.W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak & H.-K. Fun, *Acta Crystallogr.*, E57 (2001) 28.

•

•

[26] S.A. Bondar', L.D. Iskhakova, S.D. Nikitina, R.A. Popova, N.L. Mikhailova & Yu.M. Gasanov, Z. Neorganicheskoi Khimii, 31 (1986) 1131.

[27] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel, D. Louër, Mater. Sci. Forum, 228-231 (2000) 325

•

CHAPITRE IV

SULFATO-SQUARATE DE LANTHANE TRIHYDRATÉ :



IV.1. INTRODUCTION

L'obtention de la nouvelle phase sulfato-squarate de lanthane tétrahydraté, décrite dans le chapitre précédent (chapitre III), nous a encouragé à continuer la synthèse hydrothermale dans le système lanthane/sulfate/squarate avec un rapport molaire inversé entre l'acide squarique et l'acide sulfurique par rapport à la phase déjà obtenue. En effet, un nouveau composé hybride trihydraté de lanthane de formule $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ a été obtenu. Le point remarquable dans ce composé par rapport au sulfato-squarate déjà obtenu repose sur le rôle fonctionnel où le mode de coordination du ligand squarate dans la structure. Ici, en plus d'un mode de coordination monodentate, les deux squarates sont chélatants et créent des ponts La–O–La.

Dans ce chapitre, seront successivement décrits la synthèse, la structure, ainsi que le comportement thermique de cette nouvelle phase $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$.

IV.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS PRÉLIMINAIRES

Compte tenu des conditions générales de synthèse des systèmes lanthanides–sulfates-squarates décrites au chapitre II, le mélange de phases monocristallines de squarates de lanthane à anions mixtes : sulfato-squarate $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$, composé **I**, et hydrogénosquarato-squarate $\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})_{15}(\text{C}_4\text{O}_4)_5, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, composé **II** également ont été obtenus par voie hydrothermale.

0,2946 g de chlorure de lanthane(III), $\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH) et de 0,09 g d'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (ACROS) ont été dissout dans un minimum d'eau distillée. La solution est complétée à 10 mL et acidifiée par l'ajout de 0,02 mL l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 (MERCK), pH 1,5. Le rapport molaire $\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{eau}$ est de 2/2/1/704. Le mélange a été homogénéisé et introduit dans une bombe et porté à 180°C pendant quatre jours. L'acidité de la solution a subi une légère baisse après le traitement, pH = 1. Des

-

cristaux transparents ont été collectés par filtration, lavés à l'eau et l'éthanol et finalement laissés séchés à l'air.

Un diagramme de poudre à enregistrement rapide a été réalisé à partir des cristaux broyés. Aucune phase isostructurale dans la base de données ICDD PDF n'a été détectée à l'aide du programme SEARCH/MATCH commercialisé par la société SOCABIM implanté dans la chaîne de programmes Diffrac^{plus} de Brucker AXS.

Par ailleurs, quelques cristaux du produit ont été sélectionnés sous un microscope binoculaire. La recherche de maille à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD, a permis la mise en évidence de deux types de cristaux. Les analyses ultérieures par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à sélection d'énergie (E.D.S.) ont permis de confirmer cette différence aussi bien par la forme des cristaux (figure IV.2b) que par les rapports atomiques.

Les figure IV.1 et IV.2 représentent respectivement des images MEB du mélange des deux types de cristaux et celles de chacun des deux composés I et II.

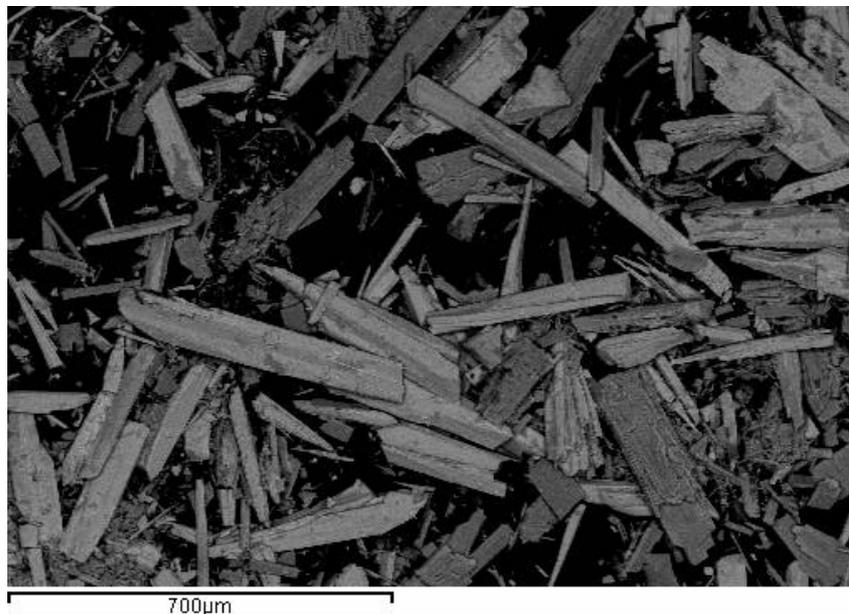


Figure IV.1 : Image de microscopie électronique à balayage du mélange des deux types de cristaux.

-

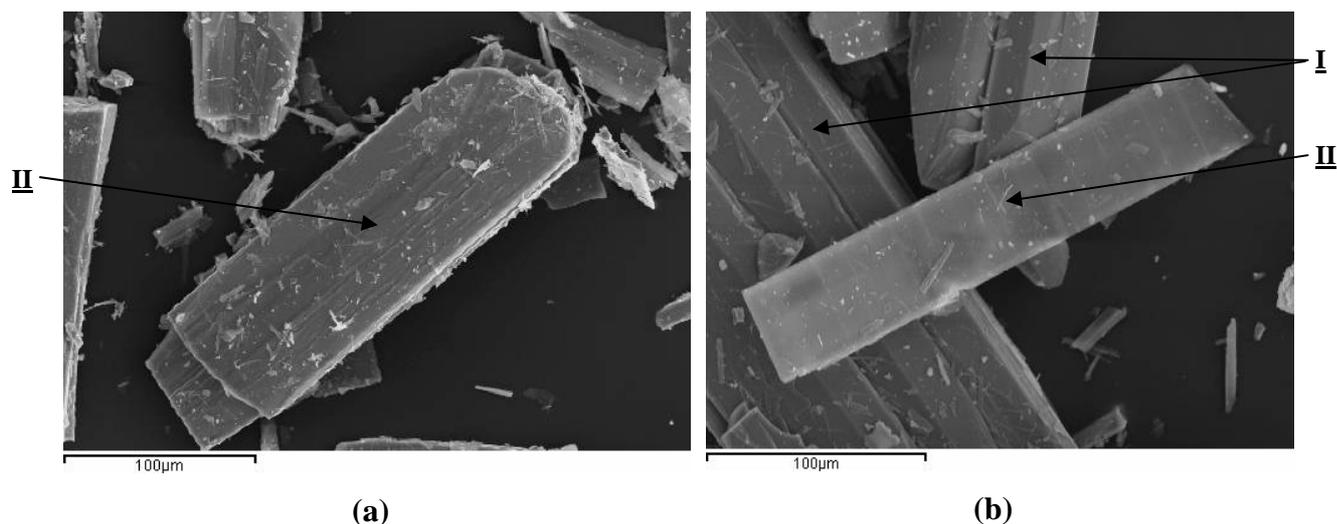


Figure IV.2 : (a) Image de microscopie électronique à balayage du composé I et (b) du composé II

Le rapport atomique La/S de 2 : 1 dans le composé I a été déterminé par E.D.S. Ainsi seuls des atomes de lanthane, de carbone et d'oxygène ont été détectés dans le composé II. Ses formules chimiques ont été confirmées par la détermination de ses structures (voir le chapitre V pour le composé II).

IV.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ (No. 14). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-1. Les atomes de lanthane et de soufre ont été localisés par les méthodes directes grâce au programme SHELXS-97. Les atomes restants, à l'exclusion des atomes d'hydrogène, de l'eau et de l'entité organique ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été localisés par l'intermédiaire du programme XHYDEX, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. La géométrie des trois molécules d'eau Ow1, Ow2 et Ow3 ont été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O-H à 0,96 Å et la distance H-H à 1,55 Å, afin que l'angle H-O-H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés

•

dans le tableau IV-2. Le tableau IV-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possible sont consignées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-1: *Données cristallographiques de $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$*

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule empirique	$C_8H_6La_2SO_{15}$
Système	monoclinique
Group d'espace	$P2_1/c$ (No. 14)
a (Å)	9,3445(1)
b (Å)	7,8899(1)
c (Å)	19,8873(3)
β (°)	92,332(1)
V (Å ³)	1465,02(3)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	652,01
Z	4
Dimensions du cristal (mm ³)	0,174 × 0,075 × 0,028
Densité calculée (g.cm ⁻³)	2,956
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	5,984
$F(000)$	1216
<i>Collection de données</i>	
Température (°C)	20
Diffractomètre	4-cercle Enraf Nonius Kappa CCD
Wavelength Mo(K α) (Å)	0.71073
Domaine de θ (°)	2,93- 34,65
Limites des indices de Miller	$-13 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 8, -31 \leq l \leq 31$
Réflexions mesurées/uniques	17227/6185 [$R_{int.} = 0,0519$]
<i>Affinement structural</i>	
Méthode d'affinement	moindres carrés sur $ F^2 $
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	5354
Rapport réflexions/paramètres	24

•

$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0311 (0,0366)
$\omega R_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0782 (0,0823)
GoF	1,052
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	2,155, -1,998

Tableau IV-2. *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$.*

Atomes	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
La1	0,39888(1)	0,35831(1)	0,774394(7)	0,00861(4)
La2	0,19733(1)	0,36222(1)	0,971282(7)	0,00866(4)
S	0,58405(6)	0,33711(7)	0,91367(3)	0,0117(1)
O1s	0,4233(2)	0,3490(2)	0,9046(1)	0,0152(3)
O2s	0,6335(2)	0,3397(2)	0,8431(1)	0,0149(3)
O3s	0,6355(2)	0,4886(3)	0,9497(1)	0,0197(4)
O4s	0,6258(3)	0,1813(3)	0,9474(1)	0,0251(4)
O1	0,4391(2)	-0,3336(2)	0,8060(1)	0,0153(3)
O2	0,2200(2)	-0,3375(2)	0,9358(1)	0,0155(3)
O3	0,2237(2)	0,0655(2)	0,9338(1)	0,0191(4)
O4	0,4360(2)	0,0472(2)	0,8022(1)	0,0152(3)
O5	-0,1662(2)	-0,1188(2)	0,6640(1)	0,0156(3)
O6	0,0507(2)	0,0264(2)	0,56624(9)	0,0152(3)
O7	0,2436(2)	0,1941(3)	0,6923(1)	0,0189(4)
O8	0,0382(3)	0,0050(4)	0,7958(1)	0,0342(6)
C1	0,3770(3)	-0,2316(3)	0,8448(1)	0,0118(4)
C2	0,2821(3)	-0,2322(3)	0,9016(1)	0,0119(4)
C3	0,2827(3)	-0,0437(3)	0,9005(1)	0,0133(4)
C4	0,3760(3)	-0,0508(3)	0,8433(1)	0,0122(4)
C5	-0,0465(3)	-0,0428(3)	0,6757(1)	0,0135(4)
C6	0,0526(3)	0,0270(3)	0,6299(1)	0,0127(4)

•

C7	0,1389(3)	0,0964(3)	0,6861(1)	0,0145(4)
C8	0,0422(3)	0,0136(4)	0,7341(1)	0,0186(5)
Ow1	0,2477(2)	0,5428(3)	0,6966(1)	0,0251(5)
Ow2	0,2760(4)	0,1620(3)	0,0645(1)	0,0419(8)
Ow3	-0,0323(3)	0,1771(3)	0,9703(2)	0,0417(8)
H11	0,146(2)	0,531(5)	0,693(2)	
H12	0,269(4)	0,646(3)	0,675(2)	
H21	0,312(4)	0,049(3)	0,063(2)	
H22	0,284(4)	0,194(5)	0,110(1)	
H31	0,018(4)	0,144(4)	0,011(1)	
H32	-0,122(3)	0,211(5)	0,988(2)	

$$U_{\dot{e}q} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tableau IV-3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs déviations standard dans $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$

Polyèdre de lanthane La(1)O₉			
La1 — O1 ^I	2,535(2)	La1 — O7	2,501(2)
La1 — O1 ^{III}	2,708(2)	La1 — O1s	2,590(2)
La1 — O4	2,537(2)	La1 — O2s	2,540(2)
La1 — O4 ^{III}	2,667(2)	La1 — Ow1	2,516(2)
La1 — O5 ^{II}	2,545(2)		
Polyèdre de lanthane La(2)O₉			
La2 — O2 ^I	2,484(2)	La2 — O1s	2,541(2)
La2 — O3	2,472(2)	La2 — O3s ^{IV}	2,469(2)
La2 — O5 ^{II}	2,699(2)	La2 — Ow2	2,522(3)
La2 — O6 ^{II}	2,732(2)	La2 — Ow3	2,595(3)
La2 — O6 ^V	2,535(2)		
Les distances La – La les plus courtes			
La1 — La1 ^{III}	4,497(0)	La2 — La2 ^{VI}	4,469(1)
La2 — La1	4,414(2)		
Groupe sulfate			
S — O1s	1,509(2)	O1s — S — O2s	103,3(1)

•

S — O2s	1,496(2)	O1s — S — O3s	108,3(1)
S — O3s	1,465(2)	O1s — S — O4s	110,9(1)
S — O4s	1,446(2)	O2s — S — O3s	109,9(1)
		O2s — S — O4s	111,0(1)
		O3s — S — O4s	112,9(1)

Groupement squarate SQ1

C1 — O1	1,272(3)	O1 — C1 — C2	140,6(2)
C2 — O2	1,233(3)	O1 — C1 — C4	128,5(2)
C3 — O3	1,231(3)	O2 — C2 — C1	137,8(2)
C4 — O4	1,273(3)	O2 — C2 — C3	133,2(2)
C1—C2	1,464(4)	O3 — C3 — C2	133,6(2)
C1—C4	1,427(3)	O3 — C3 — C4	137,7(2)
C2—C3	1,487(3)	O4 — C4 — C1	128,2(2)
C3—C4	1,462(4)	O4 — C4 — C3	140,3(2)
		C4 — C1 — C2	90,9(2)
		C1 — C2 — C3	89,0(2)
		C4 — C3 — C2	88,6(2)
		C1 — C4 — C3	91,4(2)

Groupement squarate SQ2

C5 — O5	1,282(3)	O5 — C5 — C6	130,2(2)
C6 — O6	1,267(3)	O5 — C5 — C8	138,2(2)
C7 — O7	1,248(3)	O6 — C6 — C5	130,5(2)
C8 — O8	1,230(4)	O6 — C6 — C7	138,8(2)
C5 — C6	1,434(4)	O7 — C7 — C6	135,7(2)
C5 — C8	1,468(4)	O7 — C7 — C8	134,4(2)
C6 — C7	1,456(4)	O8 — C8 — C5	137,1(3)
C7 — C8	1,492(4)	O8 — C8 — C7	134,9(3)
		C6 — C5 — C8	91,5(2)
		C5 — C6 — C7	90,6(2)
		C6 — C7 — C8	89,7(2)
		C5 — C8 — C7	87,9(2)

Code de symétrie: (I) x, 1+y, z; (II) -x, 1/2+y, 3/2-z; (III) 1-x, 1/2+y, 3/2-z; (IV) 1-x, 1-y, 2-z;

(V) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (VI) $-x, 1-y, 2-z$.

Tableau IV-4. Les liaisons hydrogène possibles dans $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$. D : atome donneur ; A : atome accepteur.

D-H...A	$d(D-H)$ (Å)	$d(H...A)$ (Å)	$\angle D-H...A$ (°)	$d(D...A)$ (Å)
Ow1 – H11...O8 ^I	0,95(2)	1,75(4)	169(5)	2,69(2)
Ow1 – H12...O2s ^{II}	0,95(3)	1,82(5)	158(4)	2,72(4)
Ow2 – H21...O4s ^{III}	0,95(3)	1,92(3)	174(5)	2,87(3)
Ow2 – H22...O7 ^{IV}	0,94(3)	2,21(5)	153(4)	3,08(3)
Ow2 – H22...Ow1 ^{IV}	0,94(3)	2,57(6)	116(4)	3,10(2)
Ow3 – H31...Ow3 ^V	0,95(3)	2,56(7)	114(4)	3,24(3)
Ow3 – H31...Ow2	0,95(3)	2,60(6)	138(5)	3,37(5)
Ow3 – H32...O2 ^{VI}	0,96(3)	2,06(4)	145(4)	2,90(4)
Ow3 – H32...O4s ^{VII}	0,96(3)	2,46(4)	133(4)	3,20(4)

Code de symétrie : (I), $-x, 1/2+y, 3/2-z$; (II), $1-x, 1/2+y, 3/2-z$; (III), $1-x, -y, 2-z$; (IV), $x, 1/2-y, 1/2+z$ (V), $-x, -y, 2-z$; (VI), $-x, -y, 2-z$; (VII), $-1+x, y, z$;

IV.4. DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

IV.4.1. Structure tridimensionnelle

Le composé $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$ possède un arrangement tridimensionnel. Cela est dû à l'interconnexion des polyèdres de lanthane et des tétraèdres de soufre (Tableau IV-3). La charpente est constituée de couches ondulées de polyèdres distordus de lanthane LaO_9 , reliés par le groupement squarate SQ1, parallèle au plan (102) (Figure IV-3 ; plan (102)). En fait, les polyèdres de lanthane La1 constitués de chaînes infinies en zigzag et parallèles à l'axe \vec{b} à travers les arêtes (O1, O4) qui provient du rôle chélateur et ponteur du groupement squarate SQ1 (figure IV-3). Ces chaînes sont liées alternativement par des dimères de lanthane La2 à l'aide de deux atomes d'oxygène ponteurs (O1s de SO4 et O5 de SQ2). Aussi, les dimères de La2 sont reliés par double ponts de deux atomes d'oxygène (O6^{II}, O6^V) de SQ2 chélatant et ponteurs par rapport aux atomes La2.

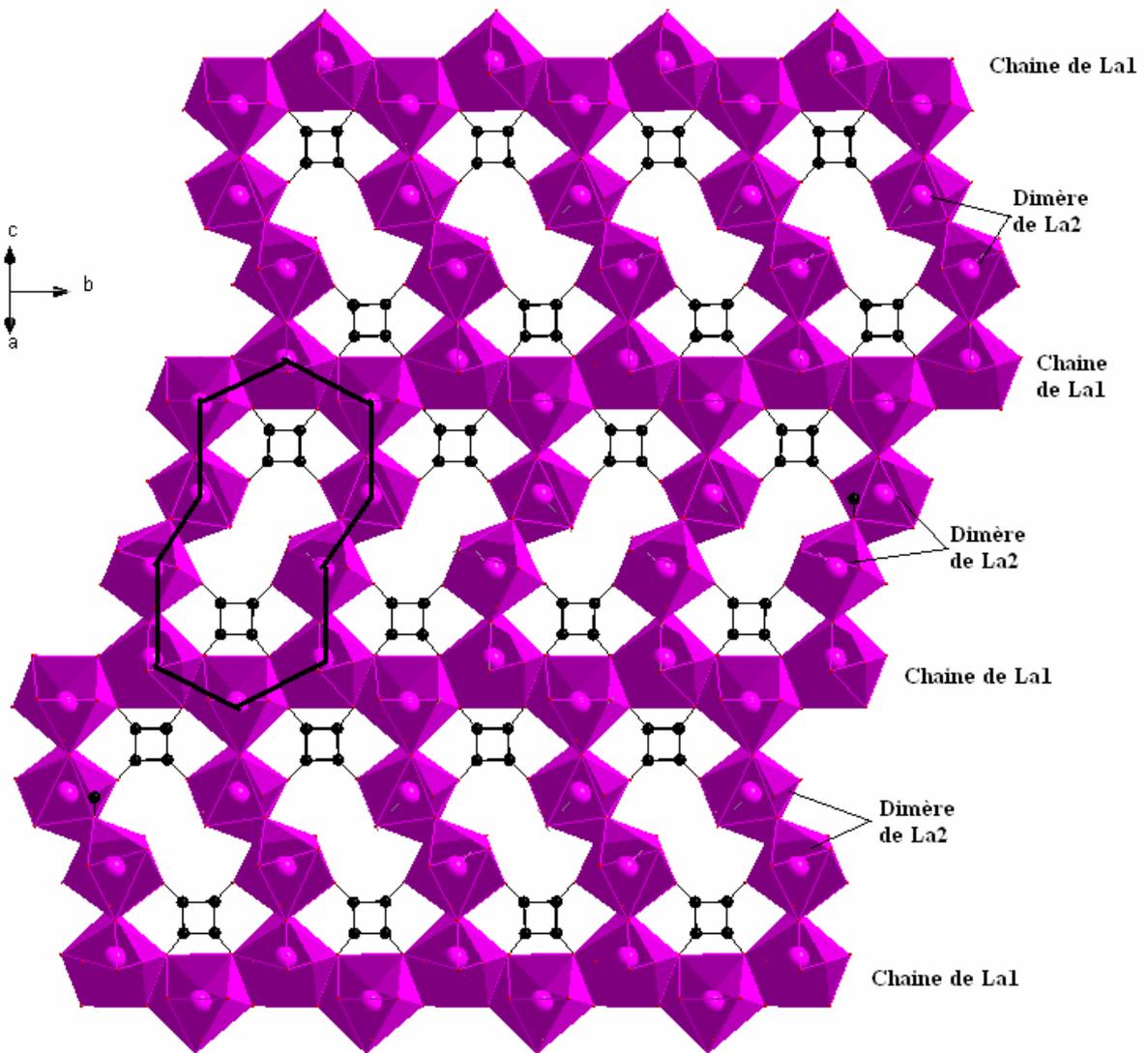


Figure IV-3. Projection d'une couche de la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ sur le plan (102) .

La figure IV-3 montre l'arrangement des couches de la structure $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ parallèle au plan (102) qui crée des ouvertures à section trapézoïdale de dix membres (six de La_1 et quatre de La_2) et ces espaces sont partiellement occupés par le groupement squarate SQ1.

La tridimensionnalité de la structure est assurée par l'interconnexion de ces couches avec une translation de $1/2$ selon l'axe \vec{c} grâce au deuxième groupement squarate SQ2 et le groupement sulfate (Figure IV-4 : plan B).

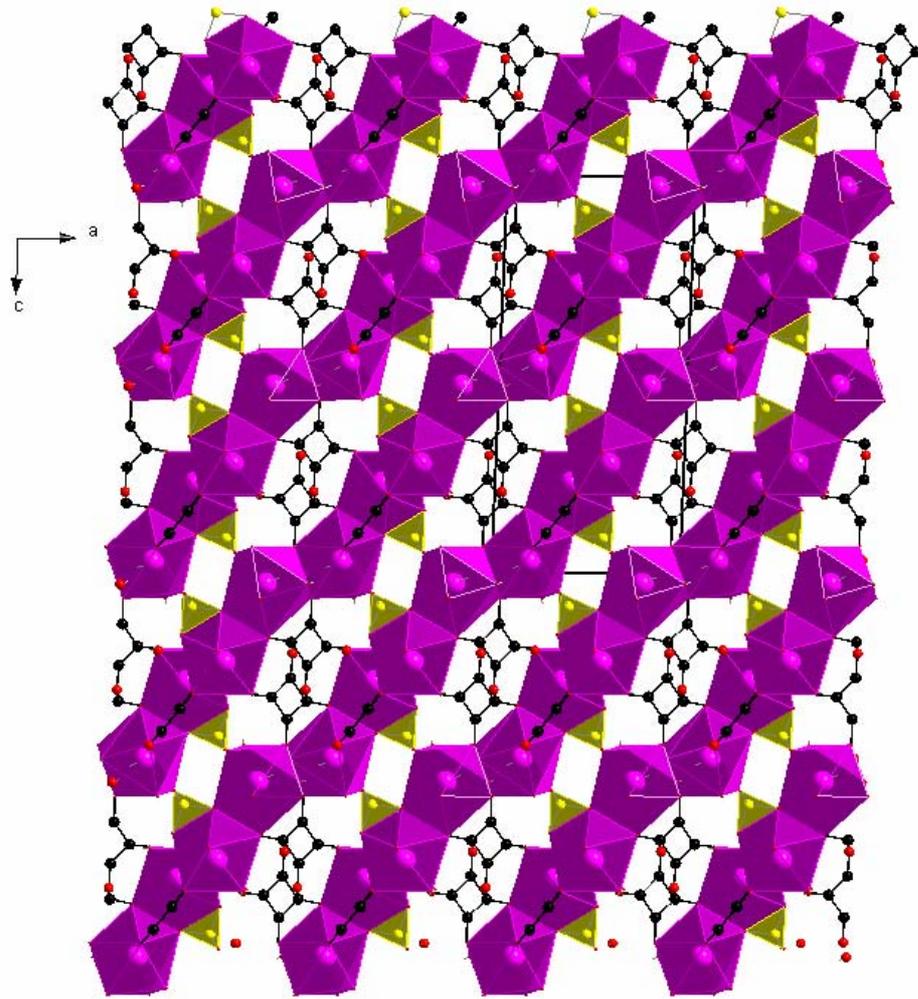


Figure IV-4. *Projection de la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ sur le plan (a,c).*

La cohésion de la structure est renforcée par des liaisons hydrogène (Tableau IV-4) beaucoup plus fortes que celles trouvées dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (chapitre III). Les liaisons les plus fortes sont celles observées entre les deux atomes d'oxygène (O2s, O4s) du groupement sulfate et l'oxygène (O8) non-coordiné de SQ2 ainsi que l'oxygène (O2) de SQ1 avec les hydrogènes des molécules d'eau Ow1 et Ow3 (tableau IV-3) (Figure IV-5).

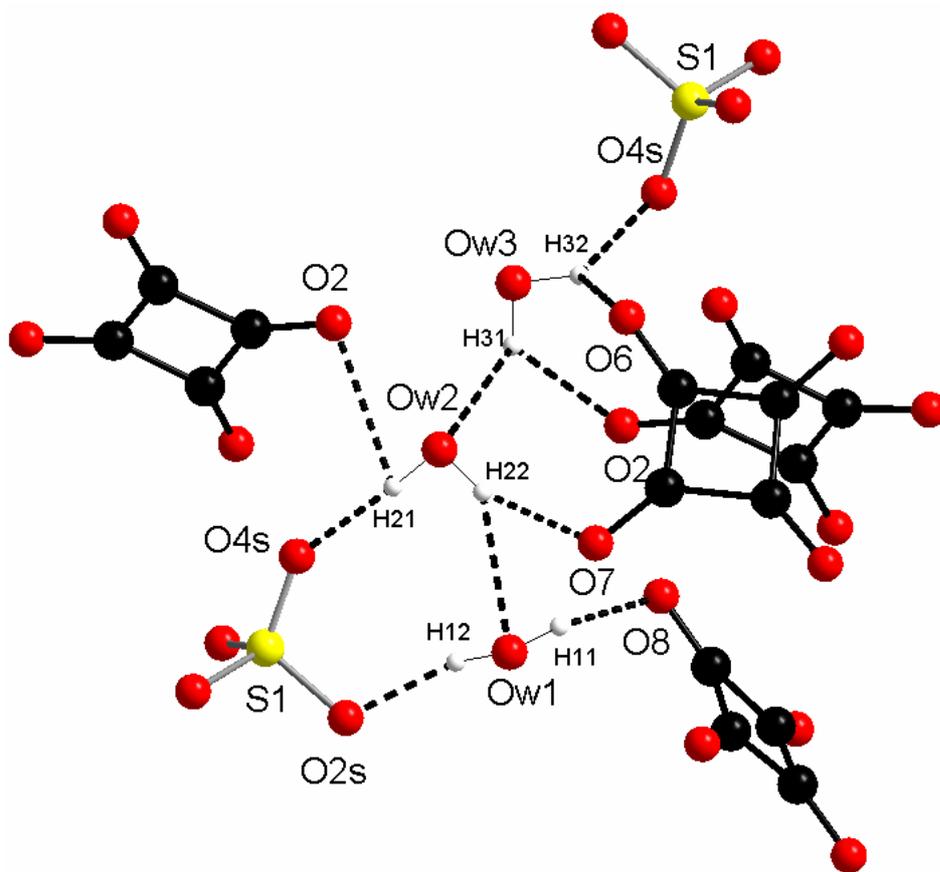


Figure IV-5. Les liaisons hydrogène dans $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$.

IV.4.2. Les polyèdres de coordination du lanthane

Il y a deux atomes de lanthane dans l'unité asymétrique, La1 et La2. Chacun de ces deux atomes est entouré par neuf atomes d'oxygène qui proviennent du groupement sulfate et des entités squarate, ainsi que des molécules d'eau.

L'atome de lanthane La1 est entouré par deux atomes d'oxygène de sulfate (O1s, O2s), quatre atomes d'oxygène de squarate SQ1 (O1^I, O1^{III}, O4, O4^{III}), deux atomes d'oxygène de squarate SQ2 (O5^{II}, O7) et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau (Ow1) (Tableau IV-3 et figure IV-6a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée (Figure IV-6b), dont la position capée est occupé par un atome d'oxygène du groupement sulfate O1s, et à une distante de l'atome de lanthane égale à 2,590(2) Å et du premier plan carré à 1,647(2) Å. La géométrie du polyèdre LaO₉ est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale ($D_{4d}-\bar{8}2m$). Cet écart à la géométrie

•
 idéale provient d'une coordinence élevée et constituée par des oxygènes de ligands différents présentant plusieurs modes de coordination.

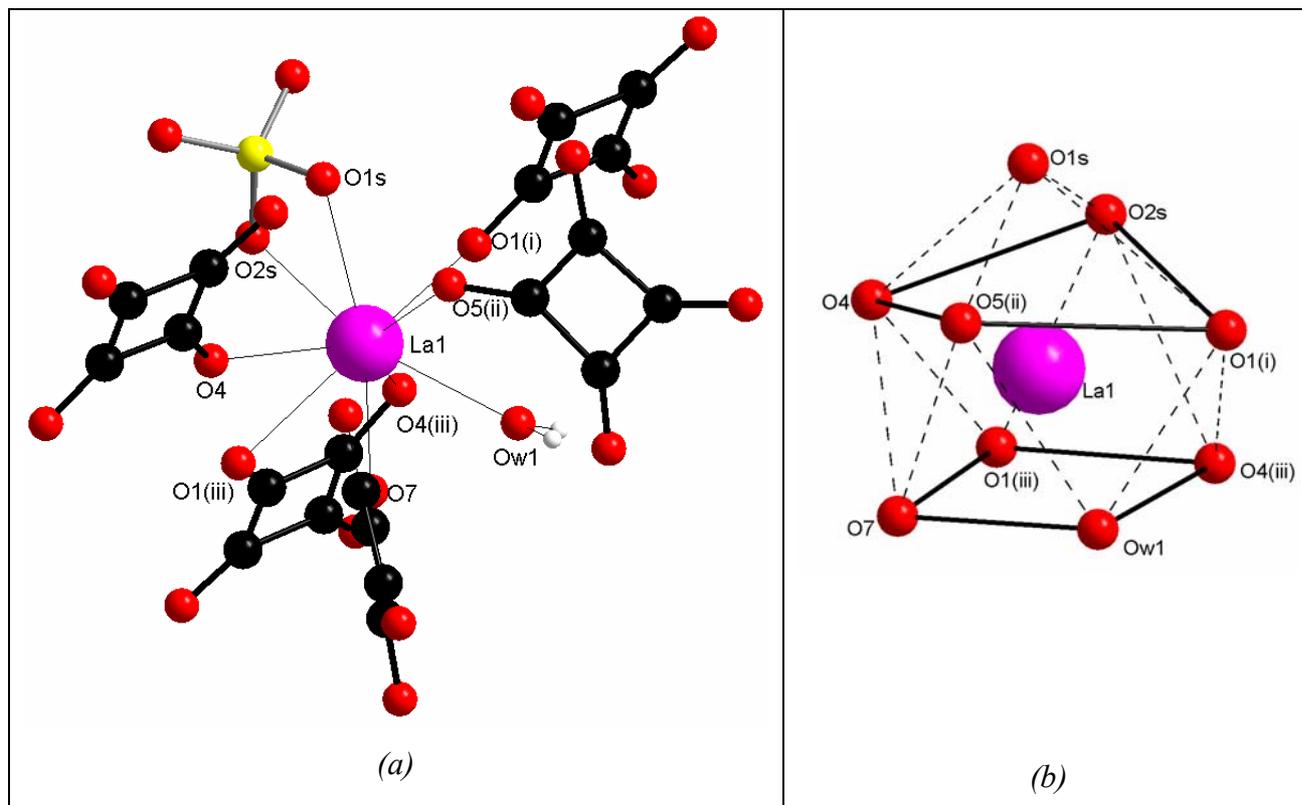


Figure IV-6. (a) L'environnement de l'atome de lanthane La1 dans la structure de $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$; (b) le polyèdre de lanthane décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée.

Les distances La–O comprises entre 2,501(2) – 2,708(2) Å (distance moyenne de 2,571(2) Å) avec une dispersion moins large ($\Delta_{La-O} = 0,207\text{Å}$) par rapport à la structure homologue de sulfato-squarate décrite dans le chapitre III ($\Delta_{La-O} = 0,258\text{Å}$). Ils ont le même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de lanthane avec les sulfates [1, 2, 3] ou avec les dicarboxylates [4, 5-8]. En fait, les deux atomes d'oxygène de SQ1 (O1^{III}, O4^{III}) chélatant (la pince du ligand) donnent deux distances beaucoup plus longues que les autres, 2,708(2) Å et 2,667(2) Å ; ces deux atomes d'oxygène créés deux ponts doubles non-centrosymétriques La–O₂–La. Cette observation sur les distances La–O des squarate chélatants a été rapportée dans les composés de squarate de lanthanide peu hydratés [9]. La somme de valence déterminée par la méthode de valence [10], de 3.109 uv, est comparable à l'état d'oxydation +3 de l'atome de lanthane.

•

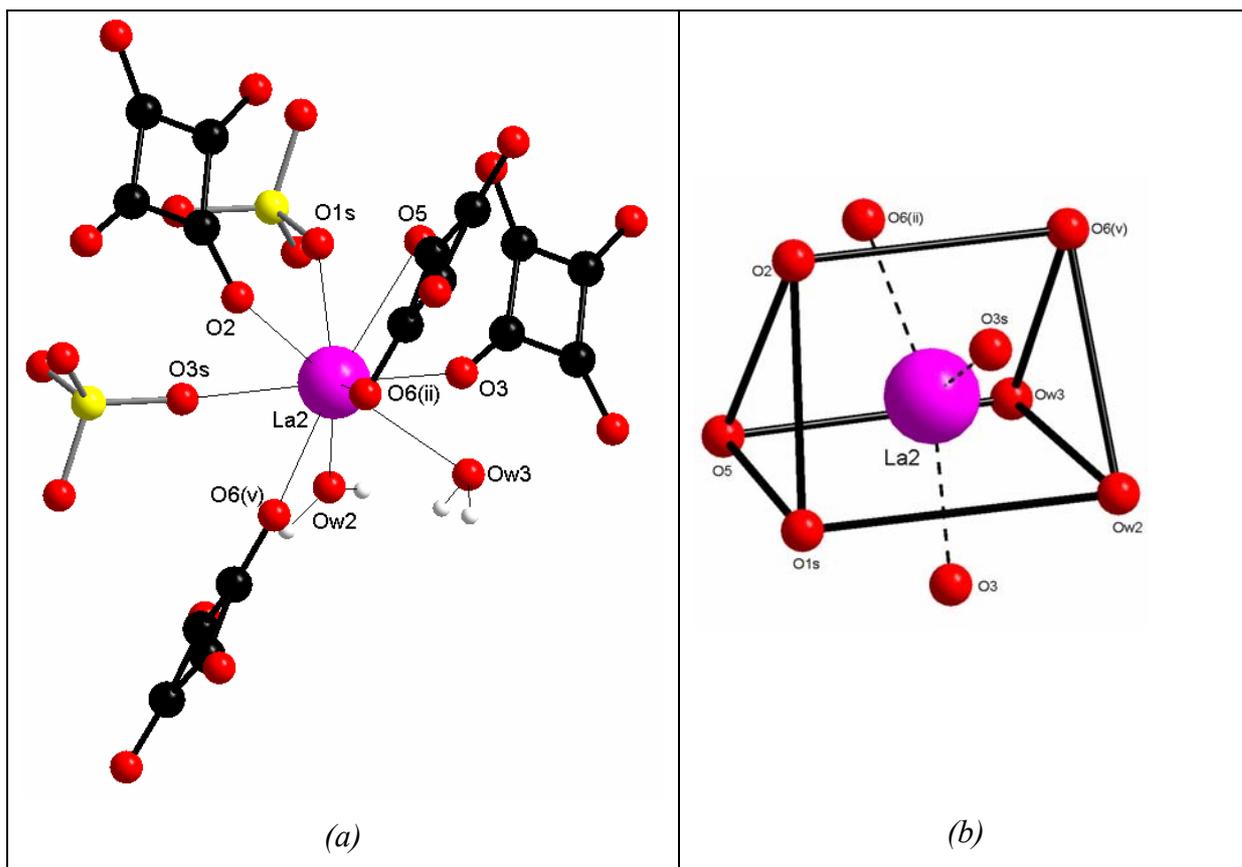


Figure IV-7. (a) L'environnement de l'atome de lanthane La2 dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$; (b) le polyèdre de lanthane décrit comme un antiprisme tricappée à bases triangulaire.

L'atome de lanthane La2 est entouré de deux atomes d'oxygène de sulfate (O1s, O3s^{IV}), de deux atomes d'oxygène de squarate SQ1 (O2^I, O3), de trois atomes d'oxygène de squarate SQ2 (O5^{II}, O6^{II} et O6^V) et deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau (Ow1, Ow2) (Tableau IV-3 et figure IV-7a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricapé (figure IV-7b). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes O3, O6^{II} et O3s occupent les trois positions cappées (figure IV-5b) et ils sont distants des faces latérales du prisme respectivement de 1.612(2) Å, 1.662(2) Å et 1.766(2) Å. Les distances La–O sont comprises entre 2.469(2) et 2.732(2) Å (distance moyenne de $d_{\text{La-O}} = 2,561(2)$ Å) avec une dispersion moins large ($\Delta_{\text{La-O}} = 0,263$ Å) (Tableau IV-3). Elles sont comparables à celles trouvées dans le polyèdre précédent de La1 ainsi que dans celui de la structure homologue de sulfato-squarate décrite dans le chapitre III ($\Delta_{\text{La-O}} = 0,258$ Å). La somme de valence déterminée par la

•
méthode de valence [10] de 3.156 *vu* est aussi comparable à l'état de l'oxydation +3 de l'atome de lanthane.

IV.4.3. Les ligands.

(i) Le groupement sulfate

Il n'y a qu'un seul atome de soufre dans l'unité asymétrique entouré de quatre atomes d'oxygène indépendants (O1s, O2s, O3s, O4s). Il adopte au vu des angles de liaison une configuration tétraédrique légèrement déformée. Les distances S–O sont comprises entre 1,446(2) Å et 1,509(2) Å, ce qui confirme la légère déformation du groupement sulfate (Tableau IV-3).

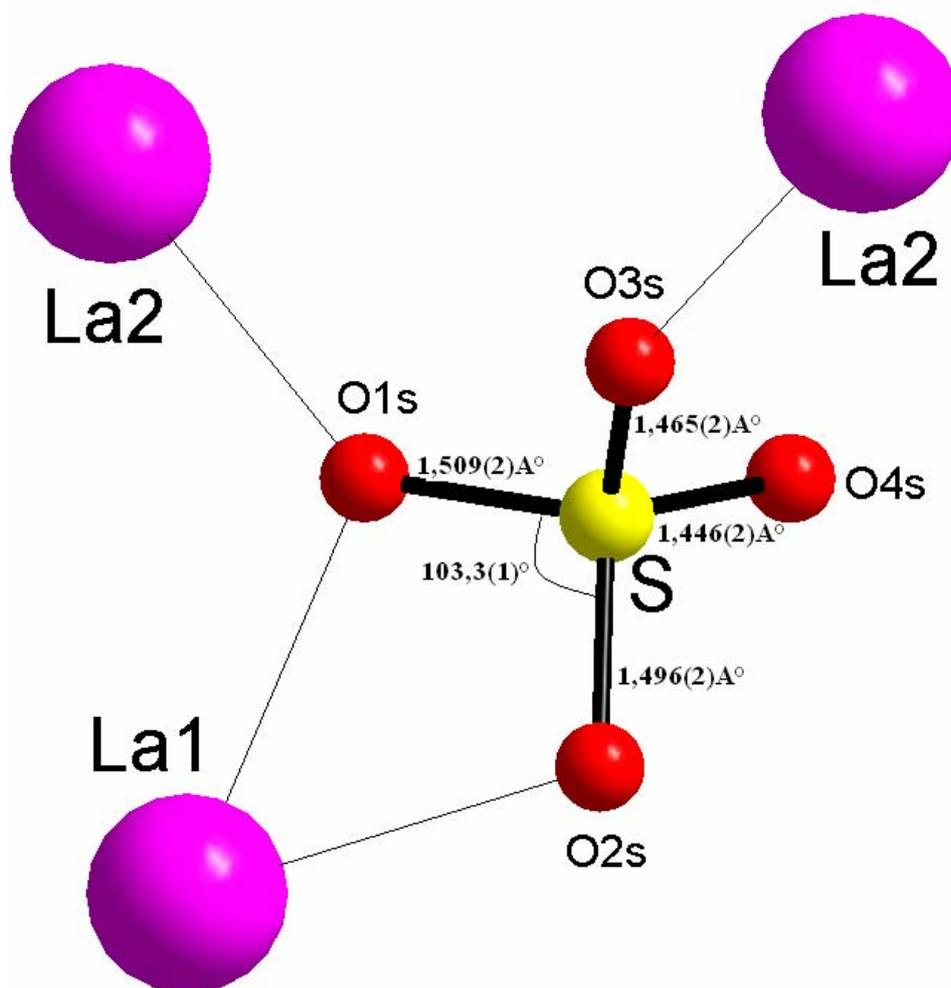


Figure IV-8. Coordination tétraédrique du groupement sulfate dans la structure de $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$.

•

La distance moyenne S–O de 1,479 Å (avec un angle moyen O–S–O de 109,4°), est en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfates de métaux [1-5, 11-12]. Ce groupement tétraédrique partage ses trois atomes d'oxygène (O1s, O2s, O3s) avec trois atomes de lanthane de la façon suivante : il chélate un atome de lanthane La1 par les deux atomes d'oxygène (O1s, O2s). Par ailleurs, l'atome d'oxygène O1s est engagé dans des liaisons avec les deux atomes de lanthane La1 et La2 (figure IV-8). Comme on peut le prédire, l'angle correspondant, O1s–S–O2s, est le plus petit avec une valence de 103,3(1)°, ainsi les distances S–O1s et S–O2s sont les plus longues. Un autre atome de lanthane La2 est lié au atome d'oxygène O3s avec un mode de coordination monodentate. Cependant, le quatrième atome d'oxygène du groupement sulfate (O4s) est un atome non lié et possède la liaison S–O la plus courte avec une distance de 1.446(2) Å.

Le rôle le plus important du groupement sulfate réside dans son mode de coordination ainsi que sa fonction d'interconnexion des couches inorganiques adjacentes conduisant à l'arrangement tridimensionnel.

(ii) Les groupements squarate

Il y a deux groupements squarate SQ1 et SQ2 cristallographiquement indépendant dans la structure.

Le premier groupement cyclique, SQ1, est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) (Tableau IV-3). Les deux atomes d'oxygène O1 et O4 pontent entre l'atome de La de l'antiprisme d'Archimède monocapé La(1)O₉ et deux atomes du cycle squarate SQ1 (figure IV-9a). Chacun des deux atomes d'oxygène O1 et O4 sont doublement liés à La1. Les deux atomes d'oxygène O2 et O3 appartiennent au prisme à base triangulaire tricappés La(2)O₉. O2 et O3 pontent chacun un lanthane et un carbone du cycle carbonique. Le groupement cyclique est régulier et quasiment plan (Tableau IV-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0,037 Å [moyenne 0,022 Å]. L'ion squarate SQ1 est chélatant à travers ses deux atomes d'oxygène O1 et O4 lient l'atome de lanthane La1, en même temps, chacun de ces atomes d'oxygène est lié à un autre atome de lanthane qui dépend symétriquement de La1. En plus, le groupement SQ1 est bis-monodentate à travers ses deux atomes d'oxygène O2 et O3 liés aux deux atomes de lanthane qui dépendent symétriquement de La2 (figure IV-9a). En mode de coordination, l'ion SQ1 qui relié cinq atomes de lanthane, se présente comme un ligand μ -5. Bien que les

•

•

deux longueurs de liaisons La–O de la pince [2.667(2) et 2.708(2) Å] soient peu différentes, la chélation est retenue en comparant les deux angles adjacent O–C–C qui montrant un gap de 11–12° sur le côté chélatant et seulement 4–5° sur le côté opposé (figure IV-9a) (Tableau IV-3). En relation avec cette chélation de côté, une légère déformation trapézoïdale du cycle carbonique ou la liaison C–C de la pince est de 0,06 Å plus petite (1,427(3) Å) que celle opposée (1,487(3) Å). Ainsi, les liaisons latérales du cycle ont des valeurs intermédiaires (1,462(4) Å et 1,464(4) Å) (Tableau IV-3). Cependant, celui-ci n'est pas un cas de pure chélation à cause de deux atomes d'oxygène de la pince (O1, O4), qui sont liés aussi aux deux autres atomes de lanthane plus proche à O1 et O2 par 0,173 et 0,130 Å, respectivement. Ce mode de coordination a été rapporté par Trombe *et al.* dans la série de composés de squarate de cérium peu hydratés [9, 13].

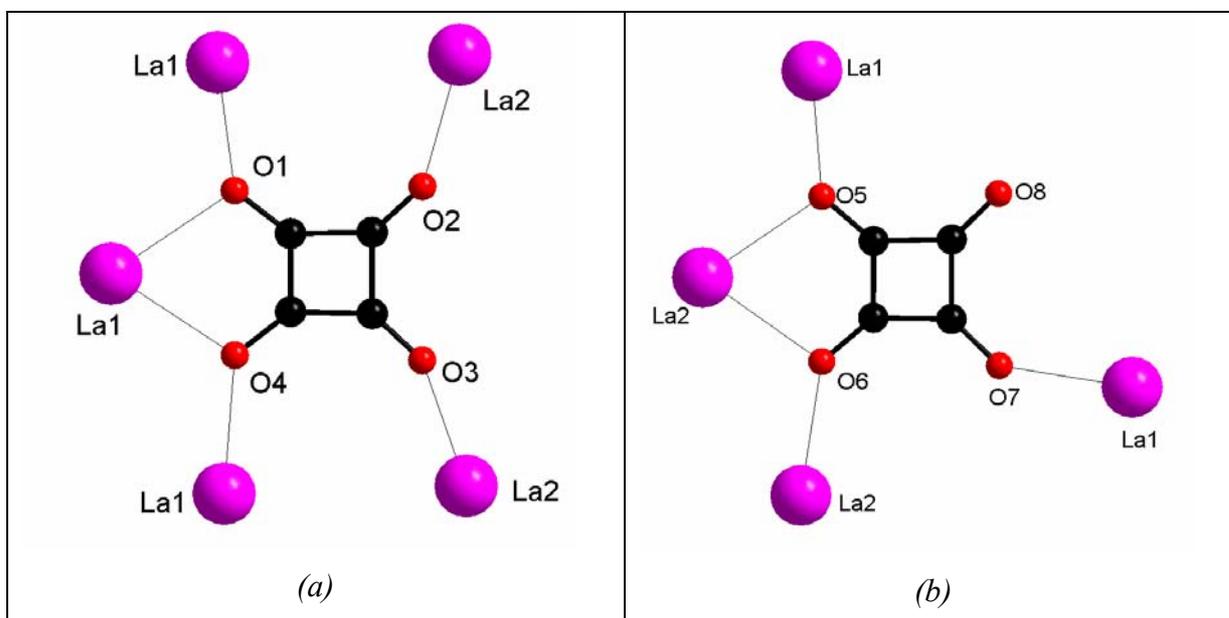


Figure IV-9. (a) Mode de coordination du groupement squarate SQ1; (b) Mode de coordination du groupement squarate SQ2.

Le deuxième groupement squarate, SQ2, est constitué de quatre atomes de carbone (C5, C6, C7, C8) et de quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8) (Tableau IV-3). Le groupement cyclique est régulier et plan, les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0,112 Å [moyenne 0,068 Å]. Le ligand squarate SQ2 a un seul atome d'oxygène non lié, O8. Cependant, il est chélatant à travers ses deux atomes d'oxygène O5 et O6, qui sont en même temps, des atomes d'oxygène ponteurs. D'ailleurs, le groupement squarate est monodentate avec l'oxygène O7, ce qui fait que SQ1 relie quatre atomes de lanthane, donc définit comme

•

•

un ligand $\mu-4$. La figure IV-9b montre le mode de coordination du groupement SQ2. Selon les critères de chélation établis par Slans *et al.* [14] sur des considérations des angles de la pince, la chélation dans le groupement SQ2 est peu prononcée. Bien que la déformation du groupement SQ2 est beaucoup plus prononcée par rapport au groupement SQ1, la chélation est peu remarquable en comparant les angles O–C–C adjacents qui montre un gap de 10° sur le côté chélatant du cycle carbonique et seulement $3-4^\circ$ sur le côté opposé (figure IV-b) (tableau IV-3). Les deux distances La–O de la pince de $2,699(2)$ Å et $2,732(2)$ Å sont très proches. Toujours en ce qui concerne la chélation de côté, une légère déformation trapézoïdale du cycle carbonique ou la liaison C–C de la pince est de $0,058$ Å plus petite ($1,434(4)$ Å) que celle opposée ($1,492(4)$ Å) ainsi les liaisons latérales du cycle ont des valeurs intermédiaires ($1,456(4)$ Å et $1,468(4)$ Å) (Tableau IV-3). Ici, encore une fois, ce mode de coordination, chélation de côté, a été rapporté par Trombe *et al.* dans la série de composés de squarate de cérium peu hydraté [9, 13].

IV.5. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$

Le comportement thermique du nouveau composé squarato-sulfate de lanthane tétrahydraté a été étudié sous air par thermogravimétrie (TG) et analyse thermique différentielle (ATD). En vue de détecter des événements thermiques qui peuvent apparaître lors de la décomposition de ce précurseur d'oxyde La_2O_3 , l'expérience ATG-ATD a été effectuée entre les températures de 20°C et de 1100°C avec un régime de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La courbe TG peut être décomposée selon un processus à trois étapes significatives (Figure IV-10). La perte totale de masse ($41,6\%$) est en accord avec une masse théorique ($42,8\%$) et ainsi, en agrément avec la formulation déterminé à partir de l'affinement structural, c'est à dire $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$. La détermination de phases cristallines formées au cours de cette décomposition ainsi que l'identification des phases amorphes sont très utiles pour évaluer la stabilité thermique de ce matériau.

•

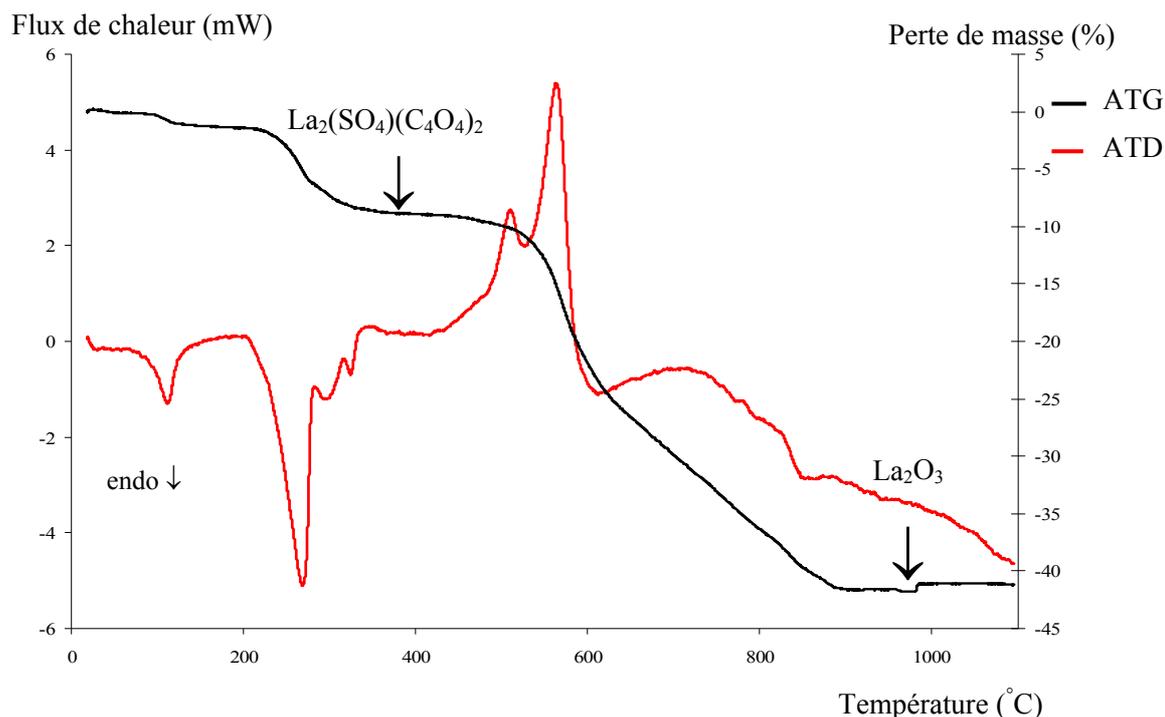


Figure IV-10. Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentiel (ATD) de la décomposition de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ sous flux d'air (régime thermique : $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 20°C et 1100°C).

Comme il est structuralement proche du composé $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [15], le nouveau sulfato-squarate de lanthane trihydraté est stable au delà de 120°C . Ici, il n'y a pas de perte de masse avant 220°C (contre 125°C pour l'oxalate avec une vitesse de chauffage plus élevée). Cette première perte de masse correspond bien à la perte de trois molécules d'eau. Un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre enregistré *ex-situ* de cette phase stable a confirmé la formation de l'oxysulfate de Lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, variété monoclinique [PDF2 n° 85-1534]. L'aspect intéressant lié à la décomposition thermique du précurseur sulfato-squarate au oxysulfate est que cette phase intermédiaire, premièrement apparaît beaucoup plus rapidement que dans le cas des composés de sulfate de lanthane $\beta\text{-(NH}_4\text{)La(SO}_4)_2$ [6], $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2(\text{SO}_4)_4$ et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_6,4\text{H}_2\text{O}$ [3] (c'est à dire, après 700°C sous air dans la même vitesse de chauffage) et deuxièmement, ils provient de la transformation de $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ [PDF2 n° 45-0904].

En accord avec l'expérience thermogravimétrique, la courbe ATD présente clairement deux principaux signaux. Le premier signal est un événement endothermique étendu sur un large domaine de température entre 200°C et 370°C . Cela est dû au départ total des trois

•

molécules d'eau. En fait, le pic le plus intense apparaît à 271°C. Le deuxième signal est un événement exothermique sur un domaine de température entre 420°C et 600°C où le pic le plus intense apparaît à 565°C. Ce qui est probablement due au départ total du deux groupements squarate sous forme de monoxyde de carbone qui est oxydé complètement en dioxyde de carbone sous air dans ces températures. Un dernier signal est un événement endothermique étendu sur un large domaine de température entre 616°C et 855°C qui provient de la décomposition endothermique du groupement sulfate en oxyde de soufre.

Il est intéressant de remarquer que la décomposition de ce nouveau composé à mixité anionique, $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$, est achevé vers 900°C qui est une température très proche a ceux de mixité cationique [1, 16] soumis au même régime thermique.

IV.6 CONCLUSION

Ce chapitre a rassemblé tous les résultats concernant le deuxième sulfato-squarate de lanthane. L'un des deux groupements squarates de sa structure assure, à travers une chélation de côté, la formation des couches parallèles aux plans (102). L'autre groupement squarate et le groupement sulfate assurent la connexion de ces couches en formant une structure tridimensionnelle. Les analyses thermiques TG-ATD ont permis de montrer la formation La_2O_3 avant 950 °C, après le départ successif de molécules d'eau, de groupement squarate et de sulfate en trois étapes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel & D. Louër, Powder Diffr., 17 (2002) 1.
 - [2] S. Govindarajan, K.C. Patil, H. Manohar & P.-E. Werner, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1986) 119.
 - [3] T. Bataille & D. Louër, J. Mater. Chem., 12 (2002) 3487.
 - [4] Y.-P. Yuan, J.-L. Song and & J.-G. Mao, Inorg. Chem. Comm., 7 (2004) 24.
 - [5] F. Fourcade-Cavillou & J.-C. Trombe, Solid State Sc., 3 (2002) 1199.
 - [6] T. Bataille, M. Louër, J.-P. Auffrédic, D. Louër, J. Solid State Chem., 150 (2000) 81.
 - [7] J.C. Trombe, P. Thomas & C. Brouca-Cabarrecq, Solid State Sc., 3 (2001) 309.
 - [8] M. Dan, G. Cottureau, C.N.R. Rao, Solid State Sc., 7 (2005) 437.
 - [9] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, Inorg. Chem. Acta, 167 (1990) 69.
 - [10] I. D. Brown, J. Appl. Crystallogr., 29 (1996) 479.
-

-
- [11] D. Gascoigne, S.E. Tarling, P. Barnes, C.F. Pygall, P. Bénard & D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 27 (1994) 399
- [12] D. Louër, J.Rius, P. Bénard-Rocherullé & M. Louër, *Powder Diff.*, 16 (2001) 86.
- [13] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *New J. Chem.*, 12 (1988) 197.
- [14] X. Slans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve & M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 775
- [15] Y.-P. Yuan, J.-L. Song and & J.-G. Mao, *Inorg. Chem. Comm.*, 7 (2004) 24.
- [16] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel, D. Louër, *Mater. Sci. Forum*, 228-231 (2000) 325
-

CHAPITRE V

SQUARATE DE LANTHANE ACIDE SQUARIQUE HYDRATÉ :



V.1. INTRODUCTION

Une nouvelle phase de squarate de lanthane, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_3(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ a été trouvée simultanément dans le batch de synthèse hydrothermale avec les cristaux du sulfato-squarate de lanthane trihydraté (figure V.1). Seuls des atomes de lanthane, de carbone et d'oxygène ont été détectés dans le composé **II** ($[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_3(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) par E.D.S. Leur synthèse est déjà décrite dans le chapitre IV (§2)

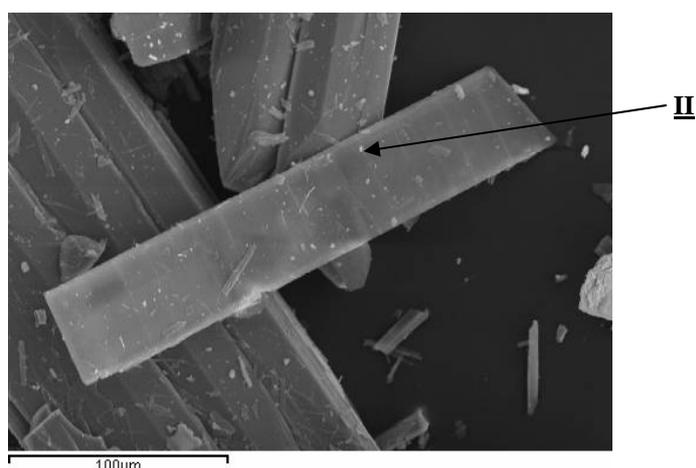


Figure V.1 : Image de microscopie électronique à balayage du composé **II**

Dans ce chapitre, seront successivement décrits la résolution et l'affinement structural ainsi que la description de cette nouvelle phase $[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})_3]_5(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

V.2. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ (No. 14). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-1. Les atomes de lanthane ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97. Les atomes restants, mis à part les atomes d'hydrogène, de l'eau et de l'entité organique ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées au moyen du programme

•

SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par l'intermédiaire du programme CALC-OH, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. Des contraintes ont été introduites aux molécules d'eau en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,96 Å et la distance H–H à 1,55 Å, afin que l'angle H–O–H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Les atomes d'hydrogène de l'anion hydrogénosquarate et ceux de l'acide squarique 'libre' ont été calculés géométriquement et fixés à une distance de 0,82 Å de leur atome d'oxygène porteur. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau V-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau V-2. Le tableau V-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possible sont consignées dans le tableau V-4.

Tableau V-1: *Données cristallographiques de [La(H₂O)₅]₃(HC₄O₄)(C₄O₄)₄, H₂C₄O₄, 2H₂O*

Données cristallographiques

Formule empirique	C ₂₄ H ₃₇ La ₃ O ₄₁
Système	monoclinique
Group d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)
<i>a</i> (Å)	18,8940(3)
<i>b</i> (Å)	13,9407(2)
<i>c</i> (Å)	15,9074(2)
β (°)	97,994(1)
<i>V</i> (Å ³)	4149,2(1)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1398,27
<i>Z</i>	4
Dimensions du cristal (mm ³)	0,199 × 0,043 × 0,007
Densité calculée (g.cm ⁻³)	2,238
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	3,165
<i>F</i> (000)	2720

Collection de données

•

Température (°C)	20
Diffractomètre	4-cercle Enraf Nonius Kappa CCD
Wavelength Mo(K α) (Å)	0.71073
Domaine de θ (°)	2.92 - 27.51
Limites des indices de Miller	$-24 \leq h \leq 23, -18 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$
Réflexions mesurées/uniques	54536/9530 [$R_{\text{int}} = 0.0942$]
<i>Affinement structural</i>	
Méthode d'affinement	moindres carrés sur $ F^2 $
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	7733
Rapport réflexions/paramètres	11
$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (tout les données)	0,0351 (0,0497)
$\omega R_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (tout les données)	0,0768 (0,0838)
GoF	1,050
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,796, -1,532

Tableau V-2. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å²) de $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_3(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a
La1	0,12253(1)	0,38035(2)	0,21022(1)	0,01604(6)
La2	0,38098(1)	0,87919(2)	0,05726(1)	0,01657(6)
La3	0,31657(1)	0,48519(2)	-0,09928(1)	0,01703(6)
O1	0,4400(2)	0,8608(2)	-0,2785(2)	0,0281(7)
O2	0,4323(2)	0,8570(2)	-0,0795(2)	0,0228(6)
O3	0,4076(2)	0,6237(2)	-0,0885(2)	0,0229(7)
O4	0,4307(2)	0,6283(2)	-0,2858(2)	0,0224(7)
O5	0,2518(2)	0,3905(2)	-0,2250(2)	0,0249(7)
O6	0,1995(2)	0,2263(2)	-0,3624(2)	0,0265(7)
O7	0,2472(2)	0,3536(2)	-0,5115(2)	0,0326(8)
O8	0,2925(2)	0,5264(2)	-0,3789(2)	0,0271(7)
O9	0,4070(2)	0,4719(2)	0,2577(2)	0,0347(8)

Hs9	0,4176	0,5241	0,2393	
O10	0,4048(2)	0,2453(2)	0,2598(2)	0,0389(9)
O11	0,3969(2)	0,2347(2)	0,0580(2)	0,0351(8)
O12	0,3905(2)	0,4682(2)	0,0479(2)	0,0300(7)
O13	0,3035(2)	0,7754(2)	0,1391(2)	0,0247(7)
O14	0,2622(2)	0,6327(2)	0,2865(2)	0,0350(9)
O15	0,2196(2)	0,4678(2)	0,1468(2)	0,0260(7)
O16	0,2721(2)	0,6047(2)	0,0015(2)	0,0233(7)
O17	0,0633(2)	0,3551(2)	0,3411(2)	0,0263(7)
O18	0,0743(2)	0,3643(2)	0,5432(2)	0,0316(8)
O19	0,0737(2)	0,1313(2)	0,5525(2)	0,0245(7)
O20	0,0606(2)	0,1225(2)	0,3481(2)	0,0290(7)
O21	0,1271(2)	0,7446(3)	0,7040(2)	0,048(1)
O22	0,0962(2)	0,5135(3)	0,6938(2)	0,0413(9)
O23	0,0978(2)	0,5243(2)	0,4893(2)	0,042(1)
Hs23	0,0921	0,4700	0,5069	
O24	0,1211(2)	0,7540(2)	0,5053(2)	0,0420(9)
Hs24	0,1166	0,7336	0,4565	
C1	0,4350(2)	0,7949(3)	-0,2254(2)	0,0178(8)
C2	0,4300(2)	0,7928(3)	-0,1349(2)	0,0187(8)
C3	0,4203(2)	0,6888(3)	-0,1392(2)	0,0176(8)
C4	0,4295(2)	0,6911(3)	-0,2294(2)	0,0172(8)
C5	0,2496(2)	0,3830(3)	-0,3041(3)	0,0185(8)
C6	0,2264(2)	0,3074(3)	-0,3649(3)	0,0200(9)
C7	0,2473(2)	0,3660(3)	-0,4339(3)	0,0215(9)
C8	0,2681(2)	0,4432(3)	-0,3730(3)	0,0194(8)
C9	0,4018(3)	0,4085(3)	0,1970(3)	0,0247(9)
C10	0,4014(3)	0,3051(3)	0,2031(3)	0,0252(9)
C11	0,3972(3)	0,3015(3)	0,1097(3)	0,0252(9)
C12	0,3959(2)	0,4074(3)	0,1053(3)	0,0205(9)

C13	0,2826(2)	0,6900(3)	0,1419(3)	0,0198(8)
C14	0,2629(3)	0,6272(3)	0,2079(3)	0,0225(9)
C15	0,2449(2)	0,5510(3)	0,1451(3)	0,0201(8)
C16	0,2677(2)	0,6129(3)	0,0797(3)	0,0174(8)
C17	0,0665(2)	0,2932(3)	0,3979(2)	0,0189(8)
C18	0,0710(2)	0,2966(3)	0,4892(3)	0,0210(9)
C19	0,0707(2)	0,1932(3)	0,4945(2)	0,0185(8)
C20	0,0651(2)	0,1877(3)	0,4014(3)	0,0212(9)
C21	0,1185(3)	0,6828(3)	0,6481(3)	0,030(1)
C22	0,1046(3)	0,5768(3)	0,6433(3)	0,029(1)
C23	0,1051(3)	0,5829(3)	0,5512(3)	0,028(1)
C24	0,1162(3)	0,6839(3)	0,5568(3)	0,030(1)
Ow1	0,1830(2)	0,5221(3)	-0,1333(2)	0,0294(7)
H11	0,154(2)	0,479(3)	-0,169(3)	
H12	0,163(3)	0,532(4)	-0,083(2)	
Ow2	0,1711(2)	0,4959(2)	0,3298(2)	0,0324(8)
H21	0,197(3)	0,554(2)	0,324(3)	
H22	0,149(3)	0,504(3)	0,378(2)	
Ow3	0,3315(2) -	1,0016(2)	0,0591(2)	0,0345(8)
H31	0,299(2)	1,050(3)	-0,048(3)	
H32	0,327(3)	0,988(3)	-0,118(1)	
Ow4	-0,0129(2)	0,4065(3)	0,1815(2)	0,0306(7)
H41	-0,039(2)	0,436(3)	0,220(2)	
H42	-0,035(3)	0,413(4)	0,125(1)	
Ow5	0,4056(2)	0,4575(2)	-0,2030(2)	0,0291(7)
H51	0,422(3)	0,504(3)	-0,239(3)	
H52	0,409(3)	0,399(2)	-0,233(3)	
Ow6	0,0647(2)	0,2110(2)	0,1981(2)	0,0298(7)
H61	0,065(3)	0,177(3)	0,250(2)	
H62	0,078(3)	0,167(3)	0,158(2)	

Ow7	0,4333(2)	0,7119(2)	0,0634(2)	0,0301(8)
H71	0,444(3)	0,676(3)	0,114(2)	
H72	0,467(2)	0,758(3)	0,055(3)	
Ow8	0,2778(2)	0,6183(3)	-0,2116(2)	0,0347(8)
H81	0,229(1)	0,626(4)	-0,211(3)	
H82	0,293(3)	0,623(4)	-0,265(2)	
Ow9	0,2468(2)	0,3749(3)	-0,0085(2)	0,0352(8)
H91	0,228(3)	0,402(3)	0,038(2)	
H92	0,243(3)	0,308(1)	-0,007(3)	
Ow10	0,2877(2)	0,7934(2)	-0,0491(2)	0,0296(7)
H101	0,281(3)	0,726(2)	-0,042(3)	
H102	0,290(3)	0,805(3)	-0,108(2)	
Ow11	0,4345(2)	1,0473(2)	0,0994(2)	0,0338(8)
H111	0,411(2)	1,107(2)	0,085(3)	
H112	0,484(1)	1,055(3)	0,097(3)	
Ow12	0,4345(2)	1,0473(2)	0,0994(2)	0,0338(8)
H121	0,210(3)	0,311(3)	0,377(2)	
H122	0,231(3)	0,233(2)	0,314(3)	
Ow13	0,0831(2)	0,5584(2)	0,1662(3)	0,0387(9)
H131	0,034(1)	0,572(3)	0,165(3)	
H132	0,112(2)	0,612(3)	0,186(3)	
Ow14	0,3585(2)	0,3136(2)	-0,0960(2)	0,0376(9)
H141	0,378(3)	0,283(3)	-0,140(2)	
H142	0,373(3)	0,277(3)	-0,047(2)	
Ow15	0,5216(2)	0,8891(3)	0,0812(2)	0,0356(8)
H151	0,558(2)	0,896(4)	0,048(3)	
H152	0,541(3)	0,882(4)	0,138(1)	
Ow16	0,0877(2)	0,7032(3)	0,3544(2)	0,047(1)
H161	0,039(1)	0,722(4)	0,349(3)	
H162	0,112(2)	0,734(3)	0,312(3)	

Ow17	0,0873(2)	0,9516(2)	0,4764(2)	0,0324(8)
H171	0,079(3)	1,007(2)	0,508(3)	
H172	0,096(3)	0,895(2)	0,508(3)	

$$a : U_{eq} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tableau V-3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs déviations standard du $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$

Polyèdre de lanthane La(1)O₉			
La1 — O6 ^I	2,475(3)	La1 — Ow4	2,561(4)
La1 — O15	2,526(3)	La1 — Ow6	2,597(3)
La1 — O17	2,522(3)	La1 — Ow12	2,532(4)
La1 — O19 ^{II}	2,555(3)	La1 — Ow13	2,657(3)
La1 — Ow2	2,563(3)		
Polyèdre de lanthane La(2)O₉			
La2 — O2	2,520(3)	La2 — Ow7	2,530(3)
La2 — O4 ^V	2,545(3)	La2 — Ow10	2,563(3)
La2 — O8 ^V	2,456(3)	La2 — Ow11	2,603(3)
La2 — O13	2,542(3)	La2 — Ow15	2,635(4)
La2 — Ow3	2,594(3)		
Polyèdre de lanthane La(3)O₉			
La3 — O3	2,576(3)	La3 — Ow5	2,544(4)
La3 — O5	2,561(3)	La3 — Ow8	2,609(4)
La3 — O12	2,565(3)	La3 — Ow9	2,592(4)
La3 — O16	2,534(3)	La3 — Ow14	2,518(3)
La3 — Ow1	2,559(3)		
Groupe ment squarate SQ1			
C1 — O1	1,261(5)	O1 — C1 — C4	135,1(4)
C2 — O2	1,253(5)	O1 — C1 — C2	134,3(3)
C3 — O3	1,259(5)	O2 — C2 — C1	132,9(3)
C4 — O4	1,256(5)	O2 — C2 — C3	137,2(4)

C1 — C4	1,452(6)	O3 — C3 — C2	135,9(4)
C1 — C2	1,456(5)	O3 — C3 — C4	134,4(3)
C2 — C3	1,462(6)	O4 — C4 — C1	135,9(4)
C3 — C4	1,469(5)	O4 — C4 — C3	134,3(3)
		C4 — C1 — C2	90,5(3)
		C1 — C2 — C3	89,9(3)
		C2 — C3 — C4	89,6(3)
		C1 — C4 — C3	89,8(3)

Groupement squarate SQ2

C5 — O5	1,257(6)	O5 — C5 — C6	133,6(4)
C6 — O6	1,243(5)	O5 — C5 — C8	136,5(4)
C7 — O7	1,247(6)	O6 — C6 — C5	136,4(4)
C8 — O8	1,256(5)	O6 — C6 — C7	133,3(4)
C5 — C6	1,456(6)	O7 — C7 — C8	136,1(4)
C5 — C8	1,461(7)	O7 — C7 — C6	134,5(4)
C6 — C7	1,466(7)	O8 — C8 — C5	135,6(4)
C7 — C8	1,465(6)	O8 — C8 — C7	134,1(4)
		C6 — C5 — C8	89,9(3)
		C5 — C6 — C7	90,4(4)
		C8 — C7 — C6	89,4(3)
		C5 — C8 — C7	90,2(4)

Groupement hydrogéo-squarate HSQ3

C9 — O9	1,303(5)	O9 — C9 — C10	128,9(4)
C10 — O10	1,223(5)	O9 — C9 — C12	137,9(4)
C11 — O11	1,242(5)	O10 — C10 — C9	136,8(4)
C12 — O12	1,240(5)	O10 — C10 — C11	135,1(4)
C9 — C10	1,445(6)	O11 — C11 — C10	133,3(4)
C9 — C12	1,448(7)	O11 — C11 — C12	136,0(4)
C10 — C11	1,478(7)	O12 — C12 — C9	136,2(4)
C11 — C12	1,478(6)	O12 — C12 — C11	135,8(4)
		C10 — C9 — C12	93,3(4)
		C9 — C10 — C11	88,1(4)
		C10 — C11 — C12	90,7(4)

C9 — C12— C11 88,0(3)

Groupement squarate SQ4

C13 — O13	1,257(5)	O13 — C13 — C14	135,2(4)
C14 — O14	1,255(6)	O13 — C13 — C16	134,8(4)
C15 — O15	1,256(5)	O14 — C14 — C13	136,2(4)
C16 — O16	1,264(6)	O14 — C14 — C15	133,6(4)
C13 — C14	1,455(7)	O15 — C15 — C16	135,3(4)
C13 — C16	1,462(6)	O15 — C15 — C14	135,0(4)
C14 — C15	1,465(6)	O16 — C16 — C13	134,5(4)
C15 — C16	1,462(7)	O16 — C16 — C15	135,5(4)
		C14 — C13 — C16	90,1(4)
		C13 — C14 — C15	90,2(3)
		C16 — C15 — C14	89,7(4)
		C13 — C16 — C15	90,0(3)

Groupement squarate SQ5

C17 — O17	1,245(5)	O17 — C17 — C18	134,2(3)
C18 — O18	1,272(5)	O17 — C17 — C20	136,1(4)
C19 — O19	1,258(5)	O18 — C18 — C17	134,0(4)
C20 — O20	1,238(5)	O18 — C18 — C19	134,6(4)
C17 — C18	1,444(6)	O19 — C19 — C18	136,7(4)
C17 — C20	1,472(6)	O19 — C19 — C20	133,7(3)
C18 — C19	1,444(6)	O20 — C20 — C19	135,7(4)
C19 — C20	1,472(6)	O20 — C20 — C17	135,0(4)
		C18 — C17 — C20	89,6(3)
		C17 — C18 — C19	91,5(3)
		C18 — C19 — C20	89,63(32)
		C19 — C20 — C17	89,3(3)

Groupement d'acide squarique 'libre' H2SQ6

C21 — O21	1,233(6)	O21 — C21 — C24	134,4(4)
C22 — O22	1,218(6)	O21 — C21 — C22	136,8(4)
C23 — O23	1,272(5)	O22 — C22 — C23	136,0(4)
C24 — O24	1,287(5)	O22 — C22 — C21	135,8(4)

C21 — C22	1,501(6)	O23 — C23 — C24	133,0(4)
C21 — C24	1,447(7)	O23 — C23 — C22	136,0(4)
C22 — C23	1,469(7)	O24 — C24 — C23	137,2(4)
C23 — C24	1,425(6)	O24 — C24 — C21	130,7(4)
		C24 — C21 — C22	88,8(3)
		C23 — C22 — C21	88,2(3)
		C24 — C23 — C22	90,9(4)
		C23 — C24 — C21	92,1(4)

Code de symétrie : (I) x, 1/2-y, 1/2+z; (II) x, 1/2-y, -1/2+z; (V) x, 3/2-y, 1/2+z.

V.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

V.3.1. Structure tridimensionnelle

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montre clairement la formation d'un nouveau composé de squarate de lanthane d'acide squarique hydraté, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_3(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. La figure V-1 montre le système d'interconnexion des entités LaO_9 , squarates et les molécules d'eau.

Pour des raisons de convenance, les cycles-C de (C1,C2,C3,C4), (C5,C6,C7,C8), (C9,C10,C11,C12), (C13,C14,C15,C16), (C17,C18,C19,C20) de (C21,C22,C23,C24) des atomes squarate sont nommées respectivement SQ1, SQ2, HSQ3, SQ4, SQ5 et H2SQ6. HSQ3 et H2SQ6 représentent respectivement l'anion hydrogénosquarate et la molécule de l'acide squarique libre.

La structure cristalline tridimensionnelle est formée par des entités mononucléaires indépendantes de polyèdres de lanthane nonacoordinés. Chacun des trois atomes de lanthane est entouré par cinq molécules l'eau et quatre atomes d'oxygène de squarate.

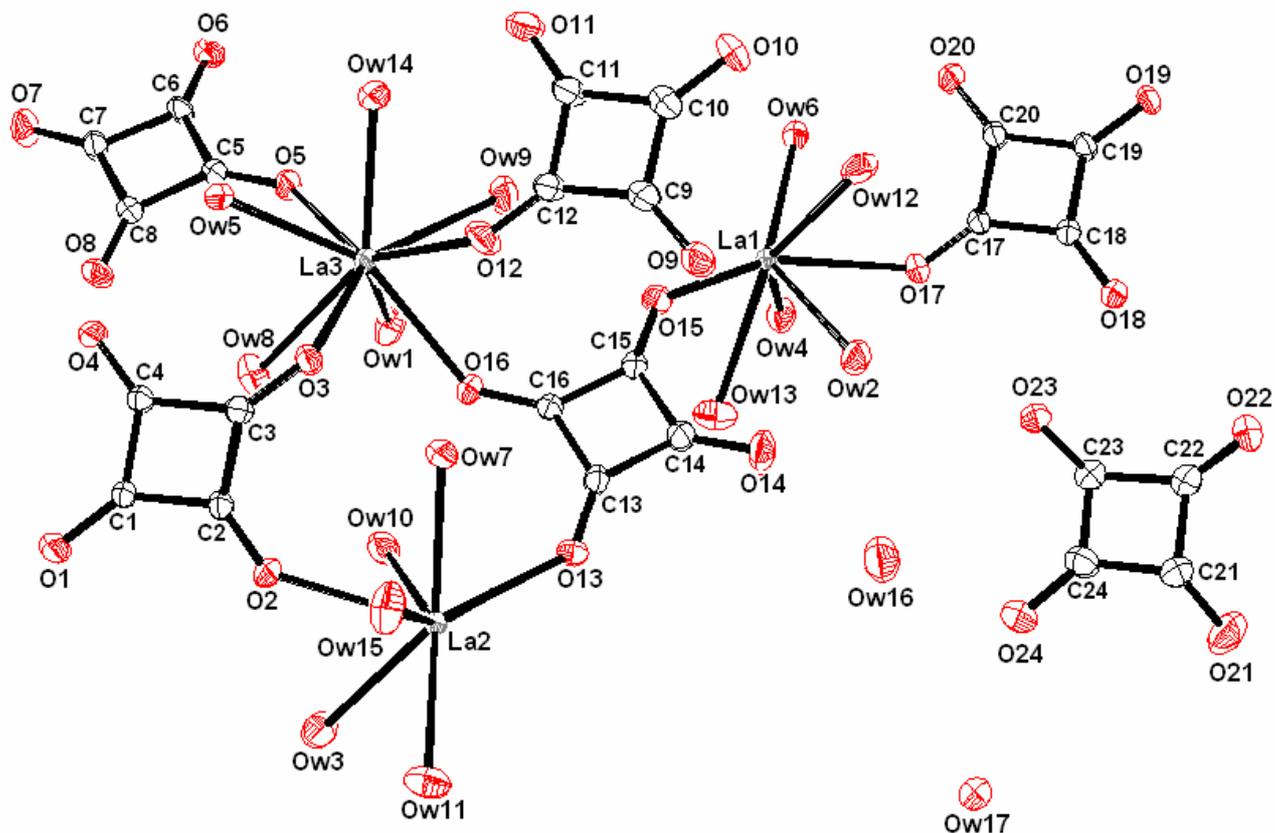


Figure V-1. ORTEP de l'unité asymétrique de la structure $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4$, $H_2C_4O_4$, $2H_2O$ (pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés)

Des couches polymériques ondulées de l'entité $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4$ se développent parallèlement au plans (b,c) s'empilent perpendiculairement à \vec{a} . Ces couches sont situées approximativement à $1/4$ et $3/4$ de \vec{a} . Cet arrangement de couches laisse apparaître des canaux qui se développent parallèlement à l'axe \vec{c} (figure V-2). Ces canaux sont situés à $[(1/8, 1/4) ; (5/8, 1/4) ; (3/8, 3/4) \text{ et } (7/8, 3/4)]$ et sont occupés par des molécules d'eau et des molécules d'acide squarique libre (H_2SQ6).

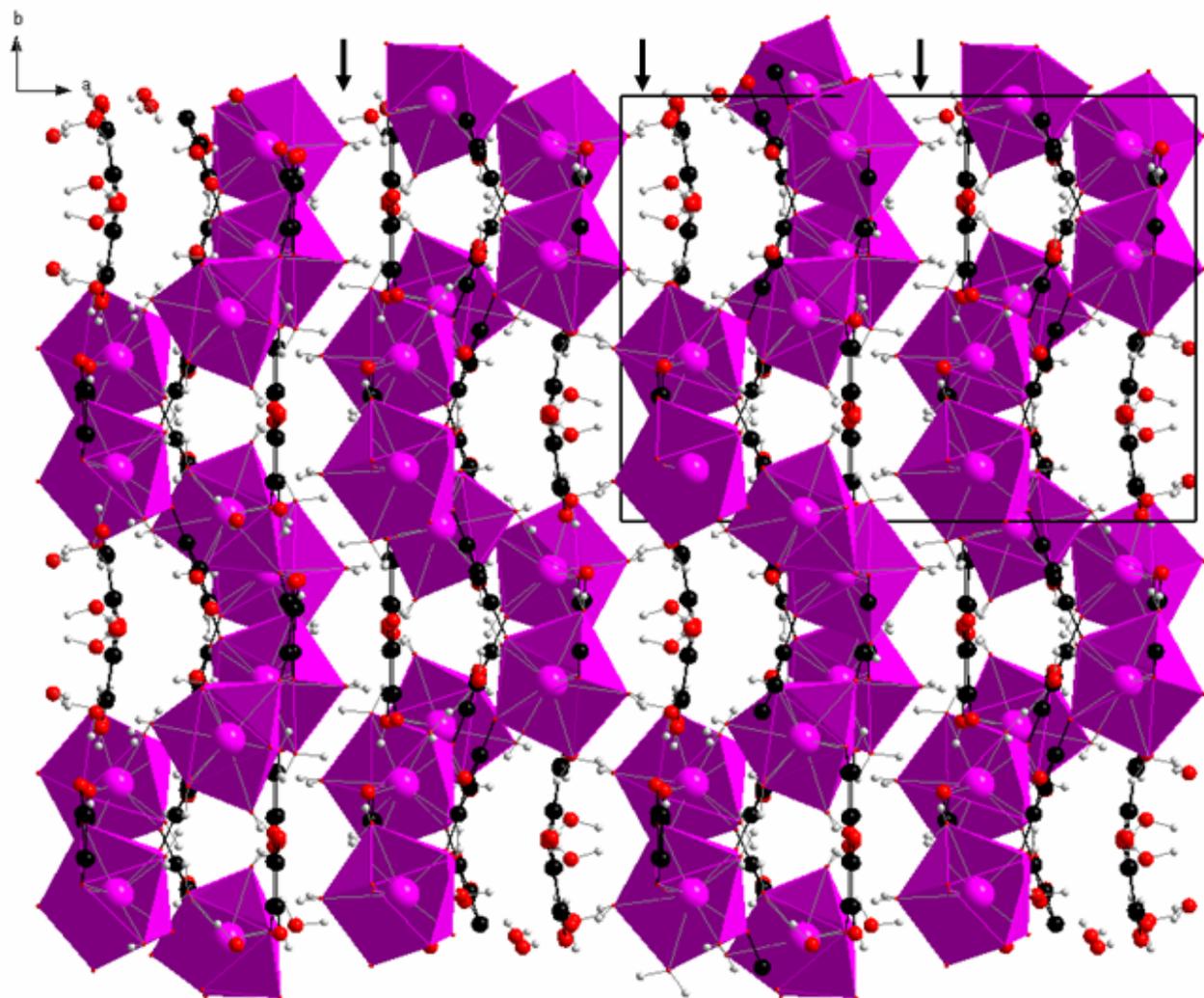


Figure V-2. *Vue partielle de l'enchaînement 3D de $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$ le long de $[001]$.*

Des liaisons H inter-couche assurent la cohésion de cette structure (flèches épaisses sur la figure V-2). Un réseau important de liaisons H relie entre elles les entités moléculaires comme le montrent les valeurs reportées dans le tableau V-4.

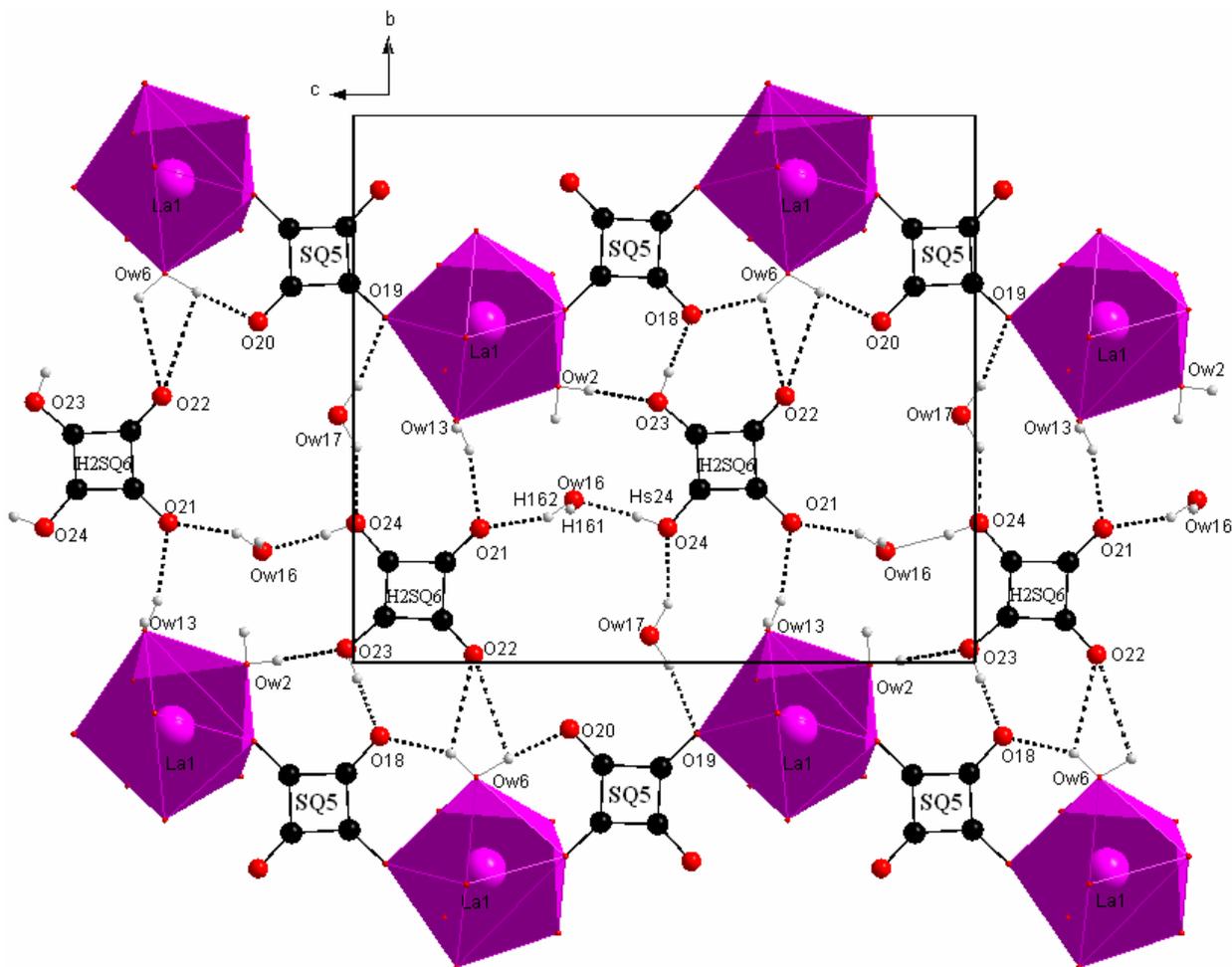


Figure V-3. Modes de coordination des squarates (SQ5 et H2SQ6) et les liaisons hydrogène possibles dans $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$.

La figure V-3 représente une des couches avec les différentes liaisons H intra entités de type O—H·····O modérées qui assurent la cohésion dans une même couche en reliant les polyèdres de lanthane aux squarates et aux molécules d'eau

On remarque que chaque molécule d'acide squarique libre (H2SQ6) assure huit liaisons hydrogène par l'intermédiaire des oxygènes : sept avec les hydrogènes d'eau et une avec l'hydrogène du (H2SQ6) et l'oxygène d'une autre molécule d'acide squarique. Cette dernière est la plus forte (la plus courte distance 1,63(3) Å avec un angle de 175(5) °) (tableau V-4). La molécule d'acide squarique (H2SQ6) est reliée au reste de la structure par des liaisons H uniquement.

•

Tableau V-4. Les liaisons hydrogène possibles dans $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$. D : atome donneur ; A : atome accepteur.

D-H...A	$d(D-H)$ (Å)	$d(H...A)$ (Å)	$\angle D-H \dots A$ (°)	$d(D...A)$ (Å)
O9 — Hs9...O1 ^I	0,820	1,69(3)	168(5)	2,50(3)
O23 — Hs23...O18	0,820	1,63(3)	175(5)	2,45(3)
O24 — Hs24...Ow16	0,820	1,69(3)	166(5)	2,50(3)
Ow1 — H11...O20 ^{II}	0,94(3)	2,31(5)	135(3)	3,05(5)
Ow1 — H11...O22 ^V	0,94(3)	2,35(5)	126(3)	3,00(5)
Ow1 — H12...Ow17 ^{IV}	0,94(3)	1,84(3)	153(4)	2,71(4)
Ow2 — H21...O14	0,96(3)	1,81(3)	157(4)	2,72(4)
Ow2 — H22...O23	0,94(3)	2,14(4)	179(5)	3,08(5)
Ow3 — H31...O7 ^I	0,94(3)	1,81(3)	171(5)	2,74(4)
Ow3 — H32...O14 ^{II}	0,94(3)	2,47(5)	136(3)	3,22(6)
Ow4 — H41...O22 ^V	0,93(3)	1,99(4)	174(5)	2,92(4)
Ow4 — H42...Ow17 ^{VI}	0,95(3)	1,84(3)	167(5)	2,78(4)
Ow5 — H51...O4	0,95(3)	1,90(3)	157(4)	2,79(4)
Ow5 — H52...O10 ^I	0,96(3)	2,01(4)	151(4)	2,89(4)
Ow6 — H61...O20	0,95(3)	1,75(3)	175(5)	2,70(4)
Ow6 — H62...O18 ^{II}	0,95(3)	1,86(3)	147(4)	2,71(4)
Ow6 — H62...O22 ^{II}	0,95(3)	2,59(5)	121(3)	3,19(6)
Ow7 — H71...O1 ^I	0,95(3)	1,80(3)	159(5)	2,70(4)
Ow7 — H72...Ow15	0,93(3)	2,12(4)	153(4)	2,97(5)
Ow7 — H72...O2	0,93(3)	2,55(5)	113(2)	3,04(5)
Ow8 — H81...Ow1	0,94(3)	2,16(4)	113(2)	2,68(4)

•

•

Ow8 — H82...O13 ^{IV}	0,94(3)	2,10(4)	141(4)	2,90(4)
Ow8 — H82...O8	0,94(3)	2,26(4)	135(4)	3,00(5)
Ow9 — H91...O15	0,94(3)	1,99(3)	163(5)	2,90(4)
Ow9 — H91...O6 ^{VII}	0,94(3)	2,49(5)	110(2)	2,96(5)
Ow9 — H92...O7 ^{VII}	0,94(3)	2,25(4)	172(5)	3,19(6)
Ow10 — H101...O16	0,95(3)	1,85(3)	165(5)	2,78(4)
Ow10 — H102...O14 ^{II}	0,96(3)	1,90(3)	154(4)	2,79(4)
Ow11 — H111...O11 ^{VV}	0,95(3)	1,84(3)	161(4)	2,76(4)
Ow11 — H112...O2 ^{IX}	0,95(3)	2,05(4)	149(4)	2,90(4)
Ow12 — H121...O7 ^X	0,94(3)	1,91(3)	162(4)	2,82(4)
Ow12 — H122...O5 ^{VII}	0,93(3)	1,89(3)	162(4)	2,79(4)
Ow13 — H131...O20 ^{XI}	0,95(3)	1,90(3)	169(5)	2,84(4)
Ow13 — H132...O21 ^{IV}	0,95(3)	2,04(4)	152(4)	2,91(4)
Ow14 — H141...O10 ^{II}	0,94(3)	1,78(3)	164(5)	2,70(4)
Ow14 — H142...O11	0,95(3)	1,76(3)	166(5)	2,69(4)
Ow15 — H151...Ow11 ^{IX}	0,93(3)	2,50(5)	135(4)	3,22(6)
Ow15 — H151...Ow3 ^{IX}	0,93(3)	2,52(5)	134(4)	3,23(6)
Ow15 — H152...O9 ^{XII}	0,94(3)	2,19(4)	138(4)	2,96(5)
Ow15 — H152...O10 ^{XII}	0,94(3)	2,62(5)	138(4)	3,37(6)
Ow16 — H161...Ow6 ^{XI}	0,95(3)	2,01(4)	154(4)	2,89(4)
Ow16 — H161...Ow4 ^{XI}	0,95(3)	2,65(5)	116(2)	3,18(6)
Ow16 — H162...O21 ^{IV}	0,96(3)	1,81(3)	153(4)	2,70(4)
Ow17 — H171...O19 ^{VV}	0,94(3)	1,89(3)	167(5)	2,81(4)
Ow17 — H172...O24	0,93(3)	2,03(4)	146(4)	2,85(4)

•

-

^a Code de symétrie : (I), x, -y+3/2, z+1/2; (II), x, -y+1/2, z-1/2; (V), x, y, z-1; (IV), x, -y+3/2, z-1/2; (V), -x, -y+1, -z+1; (VI), -x, y-1/2, -z+1/2; (VII), x, -y+1/2, z+1/2; (VV), x, y+1, z; (IX), -x+1, -y+2, -z; (X), x, y, z+1; (XI), -x, y+1/2, -z+1/2; (XII), -x+1, y+1/2, -z+1/2.

V.3.2. Les polyèdres de coordination de lanthane

Il y a trois atomes de lanthane La1, La2 et La3 dans l'unité asymétriques. Chacun des trois atomes de lanthane est entouré par cinq molécules l'eau et quatre atomes d'oxygène de squarate, c'est-à-dire que les polyèdres de lanthane sont nonacoordinés.

L'atome du lanthane La1 est lié à cinq molécules d'eau (Ow2, Ow4, Ow6, Ow12, Ow13) et à quatre oxygènes de trois squarates : SQ2 (O6^I), SQ4 (O15) et SQ5 (O17 et O19^{II} trans bi-monodentate) (Tableau V-3). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (Figure V-6a), dont la position capée est occupé par un oxygène d'un groupement squarate SQ2, O6^I, et à une distante de l'atome de lanthane égale à 2,475(3) Å et du premier plan carré à 1.602(3) Å. La géométrie du polyèdre La(1)O₉ est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale (D_{4d}- $\bar{8}2m$). Les distances La-O sont comprises entre 2.475(3) Å et 2.657(3) Å (distance moyenne de d_{La-O} = 2,554(3) Å) avec une dispersion moins large (Δ_{La-O} = 0.182 Å) (Tableau IV-3). La somme de valence de 3.230 uv, déterminée par la méthode de valence [1], est comparable à l'état d'oxydation 3+ de l'atome de lanthane.

De même, l'atome du lanthane La2 est lié à cinq molécules d'eau (Ow3, Ow7, Ow10 Ow11, Ow15) et à quatre oxygènes de trois squarates : SQ1 (O2 et O4^V trans bi-monodentate), SQ2 (O8^V) et SQ4 (O13) (Tableau V-3). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée (Figure V-6b), dont la position capée est occupé par un oxygène d'un groupement squarate SQ4, O13, et à une distante de l'atome de lanthane égale à 2,475(3) Å et du premier plan carré à 1.692(3) Å. La géométrie du polyèdre La(2)O₉ est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale (D_{4d}- $\bar{8}2m$). Les distances La-O sont comprises entre 2.456(3) Å et 2.635(4) Å (distance moyenne de d_{La-O} = 2,554(4) Å) avec une dispersion moins large (Δ_{La-O} = 0.179 Å) (Tableau IV-3). La somme de

-

valence de 3.233 uv , déterminé par la méthode de valence [1], est comparable à l'état d'oxydation +3 de l'atome de lanthane.

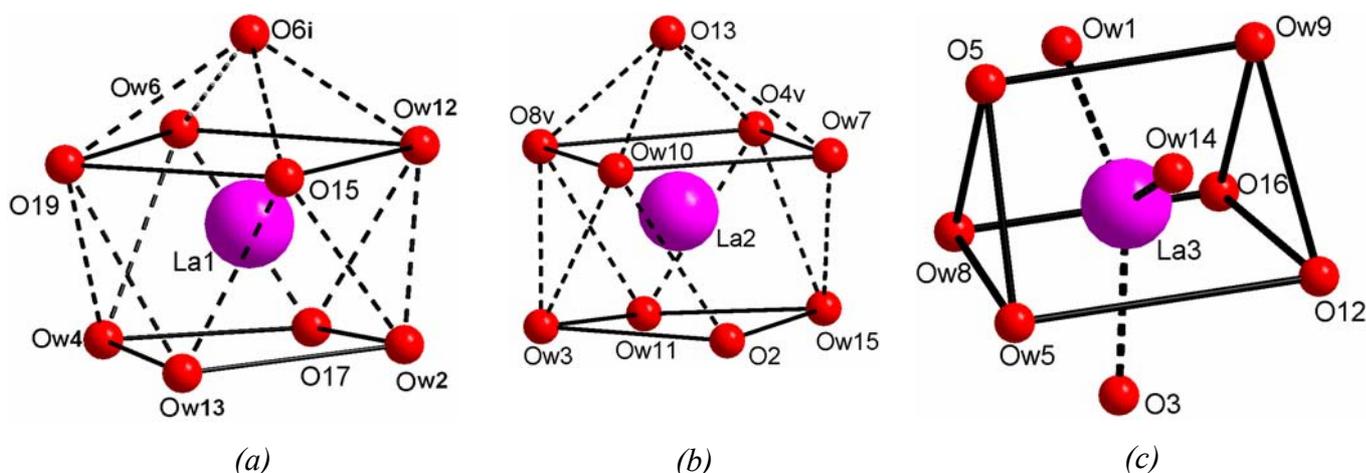


Figure V-4 : L'environnement des atomes de lanthane dans la structure de $[[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$; (a) et (b) les deux polyèdres La1 et La2 sont décrits comme un antiprisme d'Archimède monocapé ; (c) le polyèdre La3 est décrit comme un prisme à bases triangulaires tricapées.

L'atome du lanthane La3 est lié à cinq molécules d'eau (Ow1, Ow5, Ow8, Ow9, Ow14) et à quatre oxygènes de quatre squarates : SQ1 (O3), SQ2 (O5), HSQ3 (O12) et SQ4 (O16) (Tableau V-3). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricapées (Figure V-6c), dont les positions capées sont occupées par deux oxygènes de molécules d'eau (Ow1, Ow14) et par un oxygène du groupement squarate SQ1 (O3). La géométrie peu distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes Ow1, Ow14 et O3 occupent les trois positions capées (figure V-4c) et ils sont distants des faces latérales de prisme respectivement de 1.657(3) Å, 1.526(3) Å et 1.804(3) Å. Les distances La–O sont comprises entre 2.518(3) Å et 2.609(4) Å (distance moyenne de $d_{La-O} = 2,562(4)$ Å) avec une dispersion moins large ($\Delta_{La-O} = 0.091$ Å) (Tableau IV-3). La somme de valence de 3.145 uv , déterminé par la méthode de valence [1], est comparable à l'état d'oxydation +3 de l'atome de lanthane.

Les distances La–O dans les trois polyèdres de lanthane ($LaO_4(H_2O)_5$) ont même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de lanthane avec les dicarboxylates [2-5]. Ils sont comprises entre 2,462(2) – 2,720(2) Å (avec une distance moyenne de 2.553

•

Å). Comme dans le cas de structure ouverte de lanthane avec mixité anionique d'oxalate et acide aliphatique, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\Delta_{\text{La-O}} = 0,221 \text{ \AA}$) [5], la dispersion des neuf distances La–O ($0,091 \text{ \AA} < \Delta_{\text{La-O}} < 0,182 \text{ \AA}$) dans les polyèdre $\text{LaO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ est plus ou moins court, mais une dispersion dans l'antiprisme ($\Delta_{\text{antiprism}} = 0,131 \text{ \AA}$, moyenne $2,531 \text{ \AA}$) est observée. En plus et similairement au polyèdre LaO_9 dans la structure $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CN}_3\text{H}_6)$ [2], décrit comme un prisme trigonal tricapée, les distances La–O les plus longues sont celles des positions capées. La distance moyenne La–O, $2,553 \text{ \AA}$, est en très bon accord avec la distance théorique, $2,546 \text{ \AA}$, déterminée par la méthode de valence [11]. Là encore, il est intéressant de noter ici que la distance moyenne La–O et la dispersion dans les distances La–O dans le composé $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_3(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ sont plus petits que celles observés dans le composé $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [6] ($\text{La}(1)\text{--O}_{(\text{moyenne})} = 2,576 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{La1-O}} = 0,314 \text{ \AA}$). Pour comparer encore avec d'autres structure, $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CN}_3\text{H}_6)$ présente une distance moyenne de $2,558 \text{ \AA}$ et une dispersion $\Delta_{\text{La-O}} = 0,135 \text{ \AA}$ [2] qui sont des valeurs proche de celles obtenues dans le complexe tridimensionnel $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4$ ($\text{La}\text{--O}_{(\text{moyenne})} = 2,569 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{La-O}} = 0,120 \text{ \AA}$) [4].

V.3.3. Les ligands squarate, l'hydrogénosquarate et l'acide squarique libre.

(i) Les groupements squarates SQ1, SQ2, SQ4 et SQ5

Dans la structure de $[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})_3]_5(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, il y a quatre groupements squarates dianions $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ (SQ1, SQ2, SQ4 et SQ5) dans l'unité asymétrique.

Le premier groupement cyclique, SQ1, est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) (Tableau V-3). Les deux atomes d'oxygène O2 et O4 sont liés avec deux atomes de lanthane La2 cristallographiquement indépendants. Un atome d'oxygène O3 est lié a un atome de lanthane La3. Cependant, le ligand squarate SQ1 a un seul atome d'oxygène non lié, O1 (tableau V-3) (figure V-5). Chacun des deux atomes d'oxygène O2 et O4 sont appartient au polyèdre monocapé $\text{La}(2)\text{O}_9$. O3 appartient au prisme à base triangulaire tricapé $\text{La}(3)\text{O}_9$. Le groupement cyclique SQ1 est régulier et quasiment plan (Tableau V-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas $0,082 \text{ \AA}$ [moyenne $0,053 \text{ \AA}$]. En mode de coordination, l'ion squarate SQ1 est $\mu\text{-}3$ tri-

•

mondentate à travers ses trois atomes d'oxygène O2, O3 et O4, qui est courant dans la chimie des squarates de métaux [7].

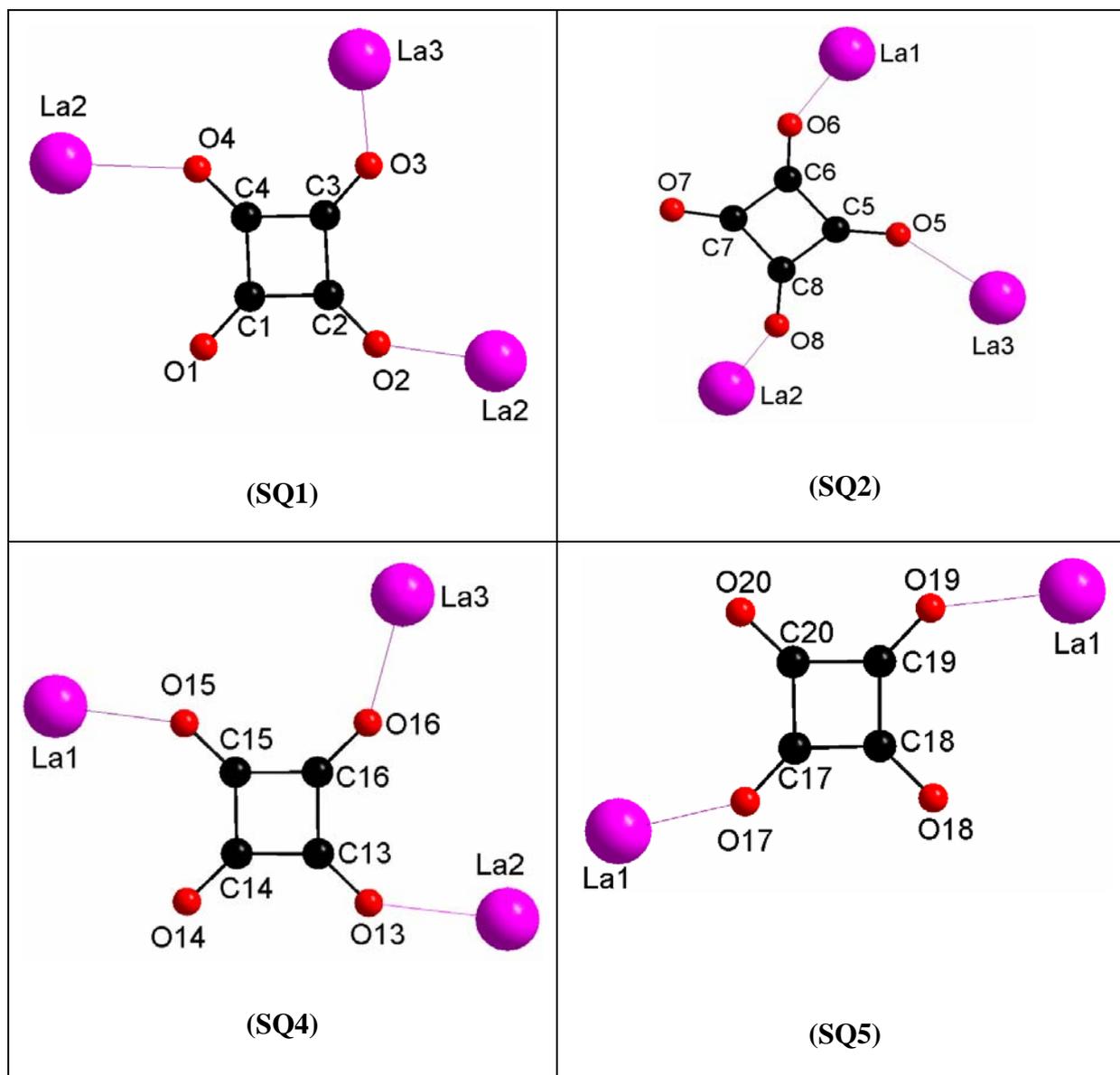


Figure V-5 : Le mode de coordination des squarates SQ1, SQ2, SQ4 et SQ5 dans la structure de $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$.

Le deuxième groupement cyclique, SQ2, est constitué de quatre atomes de carbone (C5, C6, C7, C8) et de quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8) (Tableau V-3). Les trois atomes d'oxygène O5, O6 et O8 sont liés, respectivement avec les trois atomes de lanthane La3, La1 et La2. Cependant, le ligand squarate SQ2 a un seul atome d'oxygène non lié, O7 (tableau V-3) (figure V-5). Chacun des trois atomes d'oxygène O5, O6 et O8 appartient respectivement aux trois polyèdres $La(3)O_9$, $La(1)O_9$ et $La(2)O_9$. Le groupement cyclique

•

SQ2 est régulier et quasiment plan (Tableau V-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0.0440 Å [moyenne 0,0313 Å]. En mode de coordination, l'ion squarate SQ1 est $\mu-3$ tri-mondentate à travers ses trois atomes d'oxygène O5, O6 et O8, qui est courant dans la chimie des squarates de métaux [7].

Le troisième groupement cyclique, SQ4, est constitué de quatre atomes de carbone (C13, C14, C15, C16) et de quatre atomes d'oxygène (O13, O14, O15, O16) (Tableau V-3). Les trois atomes d'oxygène O13, O15 et O16 sont liés, respectivement avec les trois atomes de lanthane La2, La1 et La3. Cependant, le ligand squarate SQ2 a un seul atome d'oxygène non lié, O14 (tableau V-3) (figure V-5). Chacun des trois atomes d'oxygène O13, O15 et O16 appartient respectivement aux trois polyèdres La(2)O₉, La(1)O₉ et La(3)O₉. Le groupement cyclique SQ4 est régulier et quasiment plan (Tableau V-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0.0582 Å [moyenne 0,0412 Å]. En mode de coordination, l'ion squarate SQ4 est $\mu-3$ tri-mondentate à travers ses trois atomes d'oxygène O13, O15 et O16, qui est courant dans la chimie des squarates de métaux [7].

Le quatrième groupement cyclique, SQ5, est constitué de quatre atomes de carbone (C17, C18, C19, C20) et de quatre atomes d'oxygène (O17, O18, O19, O20) (Tableau V-3). Les deux atomes d'oxygène O17 et O19 sont liés, respectivement avec deux atomes de lanthane La1, cristallographiquement indépendant. Cependant, le ligand squarate SQ5 a deux atomes d'oxygène non liés, O18 et O20 (tableau V-3) (figure V-5). Chacun des deux atomes d'oxygène O17 et O19 appartient respectivement aux deux polyèdres La(1)O₉ indépendant. Le groupement cyclique SQ5 est régulier et quasiment plan (Tableau V-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0.0136 Å [moyenne 0,0086 Å]. A la différence des trois squarates précédentes, l'ion squarate SQ5 est $\mu-2$ trans bimondentate à travers ses deux atomes d'oxygène O17 et O19, qui est courant dans la chimie des squarates de métaux [8].

(ii) Le groupement de l'hydrogénosquarate, [HC₄O₄]⁻

La présence du ligand hydrogénosquarate, [HC₄O₄]⁻ donne à cette structure un intérêt particulier, dans la mesure où moins d'une dizaine de structures le contenant a été décrite jusqu'à présent.

L'ion hydrogénosquarate, HSQ3, est constitué de quatre atomes de carbone (C9, C10, C11, C12) et de quatre atomes d'oxygène (O9, O10, O11, O12) (Tableau IV-3).

•

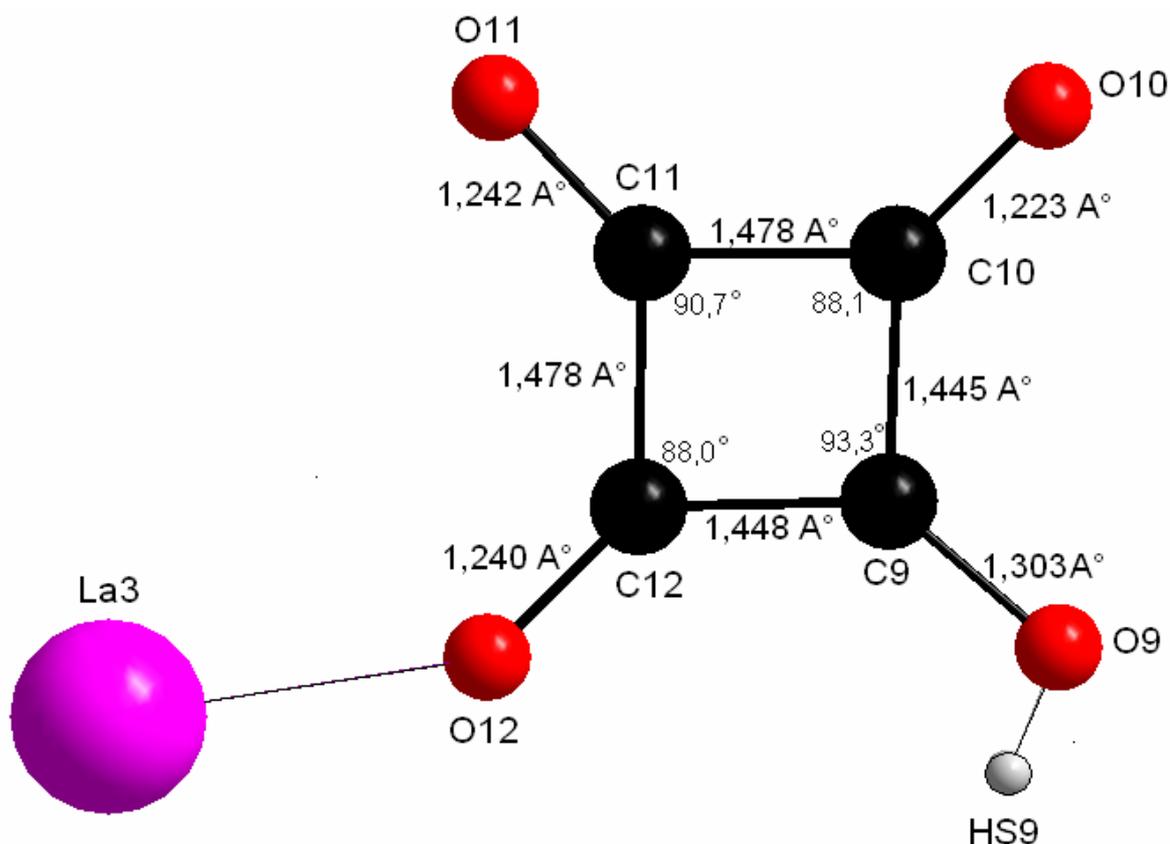


Figure V-6 : Le mode de coordination du groupement hydrogènesquarate (HSQ_3) dans la structure de $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$.

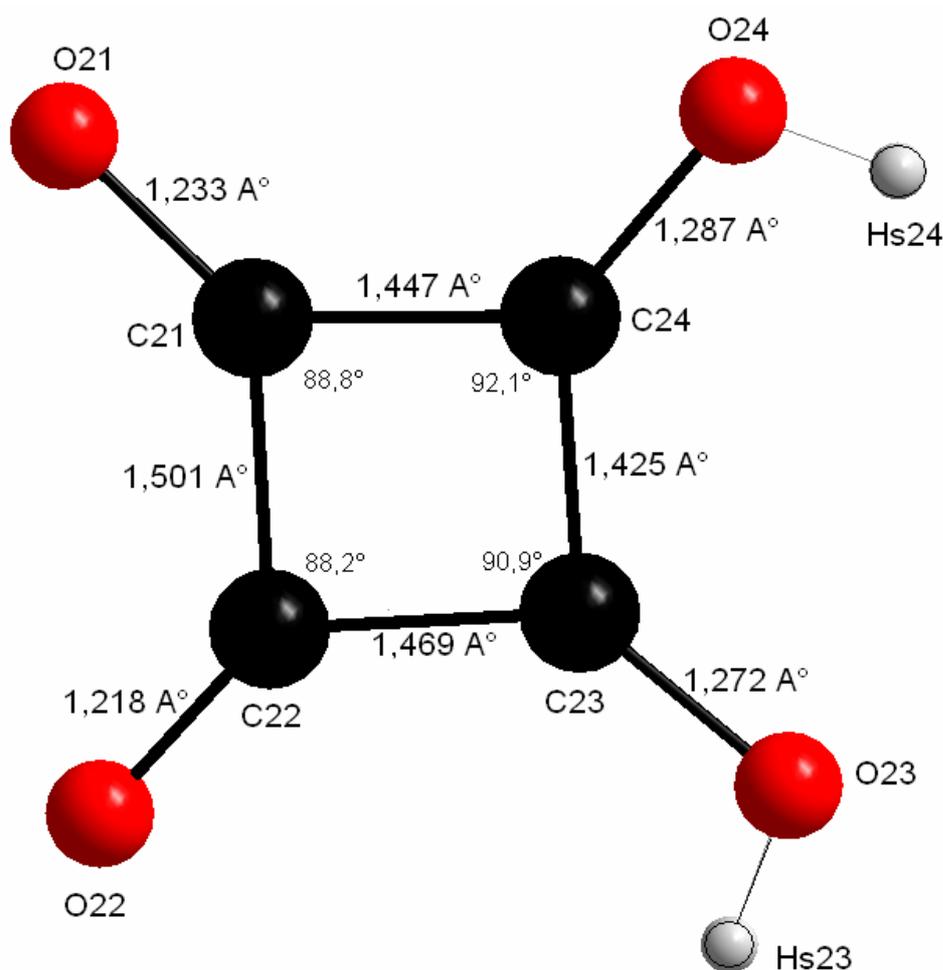
La fonction hydroxy est en O9 et, de ce fait, la liaison C9–O9 est la plus longue des liaisons C–O (1,303(5) Å) (figure V-6) ; (tableau V-3). Les longueurs des liaisons C–O et C–C sont distribuées selon une pseudo symétrie d’ordre 2 autour de la diagonale C9–C11 : en position cis par rapport à la plus longue liaison C–O, on trouve la plus courte : C10–O10 = 1,223(5) Å tandis que les deux autres : C11–O11 et C12–O12 sont intermédiaires, égales à 1,242(5) Å et 1,240(5) Å, respectivement. De chaque côté de liaison C11–O11 se trouvent deux liaisons C–C longues : C11–C10 = 1,478(7) Å et C11–C12 = 1,478(6) Å et de chaque côté de la plus longue C–O se trouvent deux liaisons C–C courtes : C9–C10 = 1,445(6) Å et C9–C12 = 1,448(7) Å (tableau V-3). Dans son ensemble l’anion est plan, puisque la plus grande distance atome-plan moyen vaut 0,045(3) Å [moyenne 0,028 Å]. En mode de coordination, l’ion hydrogènesquarate HSQ_3 est $\mu-1$ unimondentate à travers l’atome d’oxygène O9, qui est connue dans quelques autres structures rapportés dans la littérature [9].

•

(iii) L'acide squarique libre

L'acide squarique libre, H₂SO₆, est constitué de quatre atomes de carbone (C21, C22, C23, C24) et de quatre atomes d'oxygène (O21, O22, O23, O24) (Tableau V-3).

Les deux fonctions hydroxy sont en O23 et O24 et de ce fait, les deux liaisons C23–O23 et C24–O24 sont les plus longues des liaisons C–O (1,272(5) Å à 1,287(5) Å, respectivement) (figure V-6) ; (tableau V-3). Les longueurs des liaisons C–O et C–C sont distribuées selon une pseudo symétrie d'ordre 2 perpendiculaire aux liaisons C23–C24 et C22–C21 : en position trans par rapport aux plus longues liaison C–O, on trouve les plus courtes : C21–O21 = 1,233(6) Å et C22–O22 = 1,218(6) Å. La liaison C–C la plus longue : C21–C22 = 1,501(6) Å et la plus courte : C23–C24 = 1,425(6) Å tandis que les deux autres C21–C24 = 1,447(7) Å et C22–C23 = 1,469(7) Å.



•

Figure V-6 : La géométrie de l'acide squarique libre (H_2SQ_6) dans la structure de $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$.

Le groupement cyclique est très régulier et quasiment plan (Tableau V-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0,0446 Å [moyen 0,0267 Å].

Un réseau important de liaisons H relie entre elles la molécule de l'acide squarique et les deux molécules d'eau libres Ow16 et Ow17 comme le montrent la figure V-3.

III.4. CONCLUSION

Ce cinquième chapitre de cette thèse a présenté tous les résultats issus de l'association des deux anions squarate SQ^{2-} et hydrogénosquarate HSQ^- , en plus de l'acide squarique libre, pour la première fois dans la même structure cristalline. En effet, la méthode de synthèse hydrothermale a permis l'obtention d'un composé inconnu dans la littérature $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$, dont la structure consiste en un enchaînement de polyèdres indépendants de La(III) liés les uns aux autres par les groupements squarates via une coordinance simple ($\mu-1, \mu-2, \mu-3$). Ces mêmes groupements squarates avec les molécules d'eau (libres ou liés aux atomes de lanthane) assurent la tridimensionnalité de la structure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. D. Brown, J. Appl. Crystallogr., 29 (1996) 479.
- [2] F. Fourcade-Cavillou & J.-C. Trombe, Solid State Sc., 3 (2002) 1199.
- [3] T. Bataille, M. Louër, J.-P. Auffrédic, D. Louër, J. Solid State Chem., 150 (2000) 81.
- [4] J.C. Trombe, P. Thomas & C. Brouca-Cabarrecq, Solid State Sc., 3 (2001) 309.
- [5] M. Dan, G. Cottureau, C.N.R. Rao, Solid State Sc., 7 (2005) 437.
- [6] Y.-P. Yuan, J.-L. Song & J.-G. Mao, Inorg. Chem. Comm., 7 (2004) 24.
- [7] A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecq et J.-C. Trombe, Inorg. Chim. Acta, 195 (1992) 193
- [8] S.W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak & H.-K. Fun, Acta Cryst., E57 (2001) 28
- [9] J.-F. Petit, Thèse de doctorat, Chapitre II, université de Toulouse (1988)

•

CHAPITRE VI

LA FAMILLE DES OXALATO-SQUARATES DE LANTHANIDES

DIHYDRATÉS: $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (Ln : La, Ce, Pr, Nd)

VI.1. INTRODUCTION

Une nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanide dihydraté, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln : La, Ce, Pr, Nd) a été synthétisée par la méthode solvothermale.

Ce chapitre décrit la synthèse, la résolution et l'affinement structural de la structure $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$. La caractérisation thermique et spectrométrique de cette nouvelle famille est également étudiée à travers les deux composés à base de lanthane et de cérium.

VI.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

La nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanide (III) dihydraté, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (avec Ln : La, Ce, Pr, Nd) a été préparé. Selon la procédure générale de synthèse hydrothermale décrite dans le chapitre II, les quatre composés peuvent être classés en deux catégories selon leurs méthodes de préparation :

- Les deux premiers composés à base de lanthane et de cérium ont été synthétisés à partir de leurs sels de chlorure (ALDRICH), d'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (ACROS), d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (PROLABO) et de 10 mL d'eau distillée avec un rapport molaire de 2/2/1/704 (pH=1). La solution colloïdale a été homogénéisée et introduite dans une bombe Teflon liner (Parr) et portée à 150°C pendant deux jours. Le pH après traitement est resté inchangé.
- Les deux derniers composés à base de praséodyme et de néodyme ont été synthétisés à partir de leurs hydroxydes. Ces derniers, ont été préparés à partir des nitrates de Pr/Nd avec l'hydroxyde de sodium (PROLABO). L'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (ACROS) et l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (PROLABO) ont été ajoutés à l'hydroxyde de praséodyme (ou de néodyme) dans 10 mL d'eau distillée avec un rapport molaire de 2/2/1/704 (pH =1 pour le praséodyme et 1,5 pour le néodyme). La solution colloïdale a été homogénéisée et introduite dans une bombe Teflon liner (Parr) et portée à 150°C pendant trois jours. Le pH après traitement a augmenté à 2,5 pour le praséodyme et à 3 pour le néodyme.

Les monocristaux de ces quatre composés, ont été collecté par filtration, lavé à l'eau distillée et l'éthanol, et laissé sécher à température ambiante.

Seuls des atomes de lanthanide, de carbone et d'oxygène ont été détectés par E.D.S. dans les composés de cette nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanide (III) dihydraté, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (avec Ln : La, Ce, Pr, Nd).

Les diagrammes de poudre ont été indexés (dans le système orthorhombique) par comparaison avec le diagramme calculé pour l'échantillon représentatif de la famille. Les paramètres de maille correspondants à cette famille ont été affinés par les méthodes de diffraction des rayons X par les monocristaux (tableau VI-1).

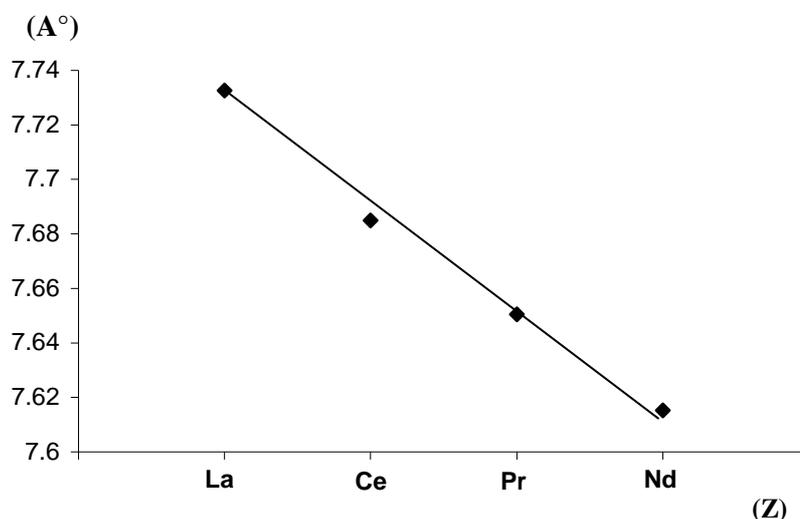


Figure VI-1. *Variation du paramètre de maille a en fonction du lanthanide*

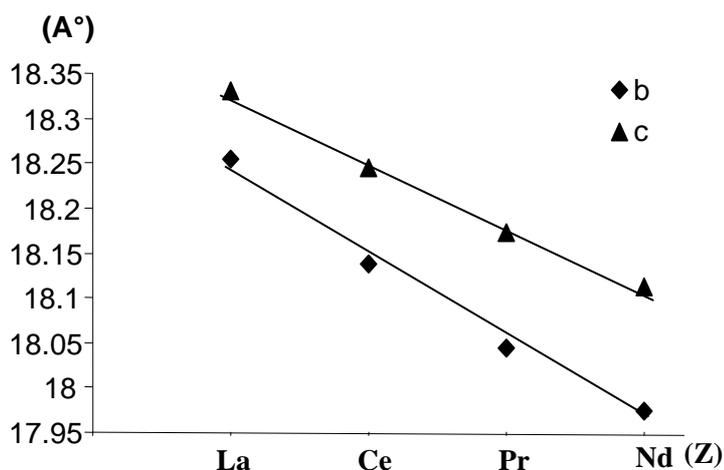


Figure VI-2. *Variation des paramètres de maille b et c en fonction du lanthanide*

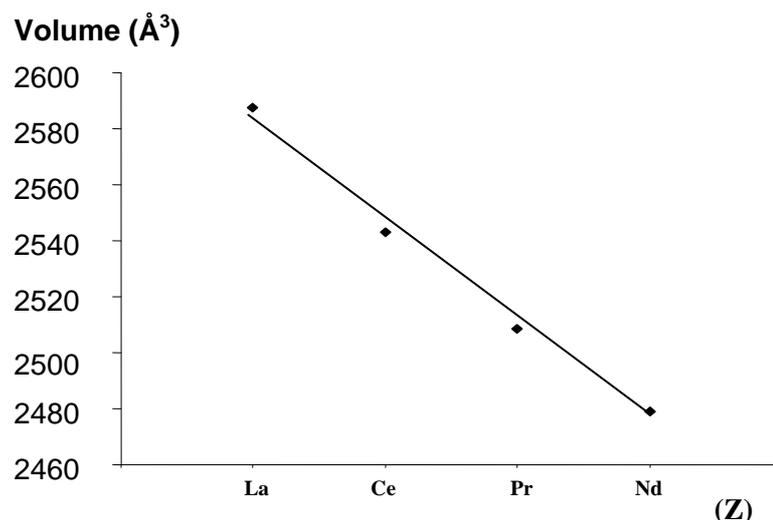


Figure VI-3. *Variation du volume de maille en fonction du lanthanide*

Ces graphes n'ont qu'une valeur indicative : l'évolution générale pour cette famille étudiée va dans le sens d'une diminution des paramètres (paramètres de maille et volume) en même temps que le rayon ionique du lanthanide.

VI.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DES STRUCTURES

La structure a été résolue dans la symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace *Cmca* (No. 64). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau VI-1. Les atomes de lanthane ont été localisés par les méthodes directes au moyen du programme SHELXS-97. Les atomes restants, à l'exclusion des atomes d'hydrogène, de l'eau et de l'entité organique ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par l'intermédiaire du programme CALC-OH, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. La géométrie des molécules d'eau ont été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,96 Å et la distance H–H à 1,55 Å, afin que l'angle H–O–H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau VI-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VI-2. Le tableau VI-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possibles sont consignées dans le tableau VI-4.

Tableau VI-1: Données cristallographiques de $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (Ln: La, Ce, Pr, Nd)

Données cristallographiques				
Formule empirique	C8 H4 Ln2 O14			
Lanthanide (Ln)	La	Ce	Pr	Nd
Système	Orthorhombique			
Group d'espace	<i>Cmca</i> (No. 64)			
<i>a</i> (Å)	7,7326(1)	7,6849(1)	7,6505(1)	7,6152(1)
<i>b</i> (Å)	18,2553(2)	18,1369(2)	18,0433(3)	17,9740(4)
<i>c</i> (Å)	18,3299(2)	18,2448(3)	18,1725(3)	18,1116(4)
<i>V</i> (Å ³)	2587,47(5)	2542,97(6)	2508,54(7)	2479,04(8)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	601,93	604,35	605,93	612,59
<i>Z</i>	8	8	8	8
Dimensions du cristal (mm)	0,166×0,097× 0,042	0,187×0,110× 0,018	0,087×0,045× 0,004	0,087×0,050 ×0,004
Densité calculée (g.cm ⁻³)	3,090	3,157	3,209	3,283
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	6,601	7,157	7,765	8,374
<i>F</i> (000)	2224	2240	2256	2272
Collection de données				
Température (°C)	20			
Diffractomètre	4-cercle Enraf Nonius Kappa CCD			
Longueur d'onde Mo(Kα) (Å)	0,71073			
Domaine de θ (°)	3,07 – 42,05	3,09 – 42,12	3,10 - 42,12	3,12 - 27,49
Limites des indices de Miller	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 33	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 34	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 33	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Réflexions mesurées	27623	26738	29125	17878
Réflexions uniques (<i>R</i> _{int})	4778 (0,0835)	4708 (0,0689)	4636 (0,0742)	1528 (0,1046)
Affinement structural				
Méthode d'affinement	moindres carrés sur $ F^2 $			
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	4289	4141	3697	1373
Rapport réflexions/paramètres	32	31	28	10
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> ²) pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0687 (0,0746)	0,0448 (0,0515)	0,0426 (0,0594)	0,0291 (0,0342)
$\omega R_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,1688 (0,1719)	0,1097 (0,1133)	0,1032 (0,1124)	0,0679 (0,0712)
GoF	1,148	1,160	1,052	1,184
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	2,32, -2,72	2,572, -2,198	2,828, -2,831	1,652, -1,582

•

Tableau VI-2. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, $U_{\text{éq}} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}} (\text{\AA}^2)$
La1	0	0,00940(2)	0,19726(2)	0,01095(9)
La2	0	0,30511(2)	0,01610(2)	0,01005(9)
O1	0	0,1252(4)	0,2631(5)	0,030(2)
O2	-0,3248(6)	-0,0215(2)	0,1832(2)	0,0141(6)
O3	0	0,4173(4)	-0,0628(4)	0,022(1)
O4	0,1779(6)	0,1850(2)	0,0286(2)	0,0153(7)
O5	0,1703(7)	0,0951(3)	0,1125(3)	0,0226(9)
O6	0	-0,0531(5)	0,0731(5)	0,026(1)
O7	0,1722(6)	0,3959(3)	0,0931(3)	0,0229(9)
O8	0	-0,1239(4)	0,2228(5)	0,027(2)
C1	-0,3997(7)	-0,0630(3)	0,1381(3)	0,0131(7)
C2	0,1003(7)	0,1402(3)	0,0711(3)	0,0137(8)
C3	0	-0,1920(5)	0,2255(5)	0,019(1)
C4	0	0,2527(4)	-0,1740(4)	0,017(1)
C5	0	0,1948(5)	0,2669(4)	0,019(2)
C6	0	0,2540(5)	0,2132(5)	0,019(2)
Ow1	0	0,2545(5)	-0,1060(4)	0,030(2)
H1	-0,097(3)	-0,086(2)	0,076(6)	0,023
Ow2	0	0,2576(4)	0,1453(4)	0,030(2)
H2	-0,098(3)	0,444(3)	-0,081(5)	0,023

•

Tableau VI-3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs déviations standard du $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Polyèdre de lanthane La(1)O₉			
La1 — O1	2,436(8)	La1 — O5 ^{IV}	2,637(4)
La1 — O3 ^I	2,478(7)	La1 — O7	2,569(5)
La1 — O5 ^I	2,637(4)	La1 — O7 ^V	2,569(5)
La1 — O5 ^{II}	2,587(5)	La1 — Ow1	2,546(9)
La1 — O5 ^{III}	2,587(5)		
Polyèdre de lanthane La(2)O₉			
La2 — O2	2,522(7)	La2 — O8 ^V	2,599(4)
La2 — O4 ^{VI}	2,422(8)	La2 — O8 ^{VII}	2,629(5)
La2 — O6	2,553(5)	La2 — O8 ^{VIII}	2,629(5)
La2 — O6 ^V	2,553(5)	La2 — Ow2	2,509(7)
La2 — O8	2,599(4)		
Groupement squarate SQ			
C1 — O1	1,271(6)	O1 — C1 — C4	134,7(4)
C2 — O2	1,245(6)	O1 — C1 — C2	134,5(4)
C3 — O3	1,244(6)	O2 — C2 — C1	135,4(4)
C4 — O4	1,247(5)	O2 — C2 — C3	135,8(4)
C1 — C4	1,448(6)	O3 — C3 — C4	137,3(4)
C1 — C2	1,463(6)	O3 — C3 — C2	133,5(4)
C2 — C3	1,496(6)	O4 — C4 — C3	132,0(4)
C3 — C4	1,454(6)	O4 — C4 — C1	136,9(3)
		C4 — C1 — C2	90,8(3)
		C1 — C2 — C3	88,8(4)
		C4 — C3 — C2	89,3(4)
		C3 — C4 — C1	91,1(3)
Groupement oxalate OX1			
C5 — O5	1,262(7)	O6 — C5 — O5	126,3(5)
C5 — O6	1,244(8)	O6 — C5 — C5 ^V	116,5(5)
C5 — C5 ^V	1,553(8)	O5 — C5 — C5 ^V	117,3(5)
Groupement oxalate OX2			
C6 — O7	1,243(8)	O7 — C6 — O8	126,2(5)
C6 — O8	1,278(7)	O7 — C6 — C6 ^V	115,8(5)
C6 — C6 ^V	1,551(8)	O8 — C6 — C6 ^V	118,0(5)

Code de symétrie : (I) x, -1/2+y, 1/2-z; (II) -1/2+x, -1/2+y, z; (III) 1/2-x, -1/2+y, z; (IV) -x, -1/2+y, 1/2-z; (V) -x, y, z; (VI) -x, 1/2-y, -1/2+z; (VII) -1/2+x, 1/2-y, -z; (VIII) 1/2-x, 1/2-y, -z;

VI.4. DESCRIPTION DES STRUCTURES (Ln = La)

VI.4.1. Structure tridimensionnelle

Les résultats des analyses structurales par les rayons X montrent clairement la formation d'une nouvelle famille de composés hybrides d'oxalato-squarates de lanthanides dihydratés, où sa structure cristalline tridimensionnelle est formée par des polyèdres de lanthane nonacoordinés par des atomes d'oxygène d'oxalate, de squarate et de molécules d'eau. La figure VI-4 montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

La structure cristalline du composé $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ possède un arrangement tridimensionnelle. Cela est du à l'interconnexion des polyèdres de lanthane La1 et La2 (Tableau VI-3). Chaque polyèdre $\text{LaO}_8(\text{H}_2\text{O})$ est entouré par six atomes d'oxygène d'oxalate, de deux atomes d'oxygène de squarate et une molécule d'eau.

La charpente est constituée par un enchaînement en zigzag de deux types de polyèdres $\text{La}(1)\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{La}(2)\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ le long de l'axe a, relié par les groupements squarates et oxalates. Les polyèdres de lanthane $\text{La}(1)\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ reliés en zigzag suivant l'axe a partagent des arêtes constituées des équivalents de l'atome d'oxygène O5, c'est-à-dire, O5^{I} , O5^{II} , O5^{III} et O5^{IV} qui appartient au groupement oxalate OX1. De même, Les polyèdres de lanthane $\text{La}(2)\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ reliés en zigzag suivant l'axe a partagent des arêtes constituées de l'atome d'oxygène O8 et ses équivalents, c'est-à-dire, O8^{V} , O8^{VII} et O8^{VIII} . Ces mêmes atomes d'oxygène appartiennent au groupement oxalate OX2 (figure VI-4) ; (tableau VI-3).

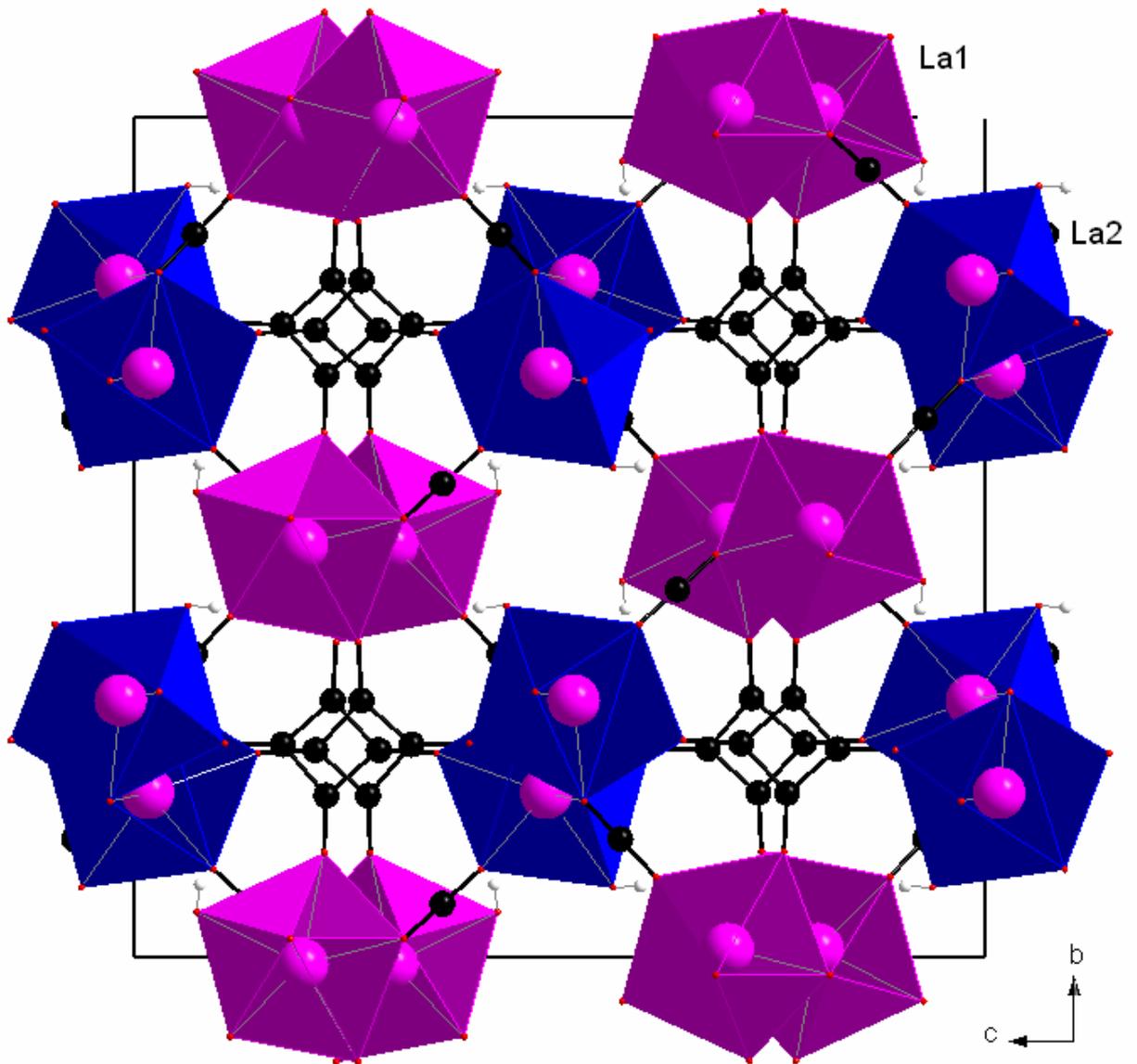


Figure VI-4. Projection de la structure de $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$ le long de l'axe a

La connexion des chaînes de polyèdres de $La(1)O_8(H_2O)$ et de $La(2)O_8(H_2O)$ est assuré par les groupement oxalates OX1 et OX2, ainsi que le groupement squarate SQ (figure VI-5). En effet, les deux groupements oxalates (OX1 et OX2) relient alternativement les deux types de chaîne de polyèdres $La(1)O_8(H_2O)$ et $La(2)O_8(H_2O)$ horizontalement et verticalement vu que chaque polyèdre est entouré par six atomes d'oxygène de groupement oxalate (figure VI-4) ; (figure VI-5). Le groupement squarate SQ également assure la jonction de chaîne de polyèdres par ces quatre atomes d'oxygènes comme le montre la figure VI-4. Le mode de coordination de ce groupement sera discuté plus loin.

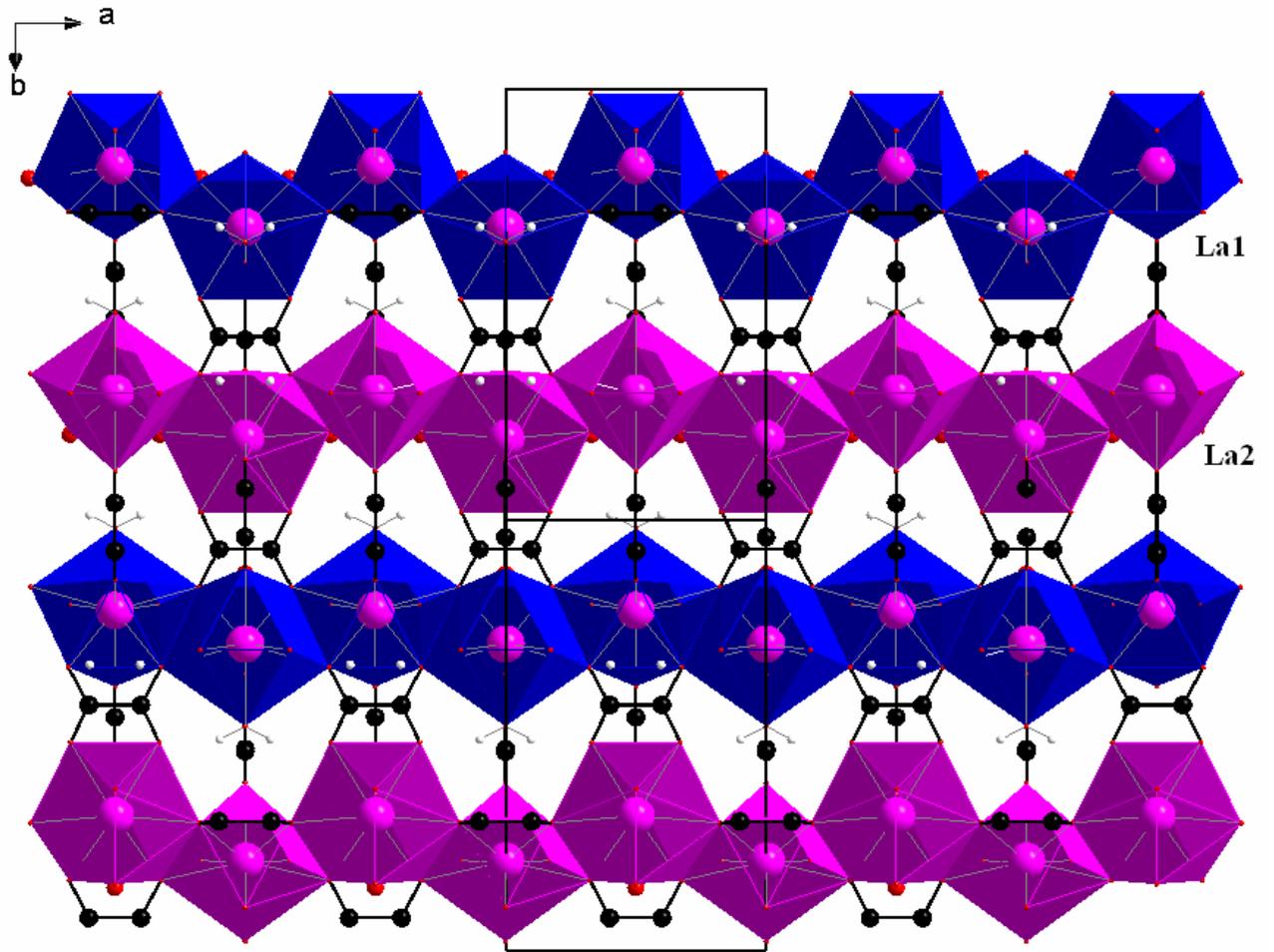


Figure VI-5. Enchaînement en zigzag des polyèdres de lanthane La1 et La2 le long de $[01\bar{1}]$

Les polyèdres La1 et La2 forment des files parallèles à l'axe a . En fait, ces files sont formées par des polyèdres à côté communs (figure VI-5). La figure VI-4 montre l'agencement des files La1 et La2 en projetant sur le plan (b, c) . Les canaux de grande taille qui apparaissent entre les files sont occupés par les groupement squarates qui maintiennent les files entre elles (figure VI-4).

•

Tableau VI-4. Les liaisons hydrogènes possible dans $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$. D : atome donneur ; A : atome accepteur.

D–H...A ^a	d(D–H) (Å)	d(H...A) (Å)	∠ D–H...A (°)	d(D...A) (Å)
Ow1–H1...O6 ^I	0,96(3)	1,84(3)	152(5)	2,73(3)
Ow1–H2...O7 ^{II}	0,96(3)	1,83(3)	153(5)	2,72(3)
Ow2–H2...O5 ^{III}	0,96(3)	2,60(5)	122(3)	3,21(6)

^a Code de symétrie: (I), -1/2+x, -1/2+y, z; (II), -1/2+x, 1/2-y, -z; (III), -x, 1-y, -z

La cohésion de la structure est renforcée par les liaisons hydrogène (Tableau VI-4) beaucoup moins fortes que celles trouvées dans les structures déjà décrites dans les chapitres précédents (chapitre III, IV et V). Certainement, ce là est du à la présence de peu de molécules d'eau dans la structure. Deux liaisons plus fortes sont celles observées entre les deux hydrogène H1 et H2 de la molécule d'eau Ow1 et les deux atomes d'oxygène (O6^I, O7^{II}) de groupement oxalates OX1 et OX2 respectivement. Aussi, une interaction faible entre l'hydrogène H2 de la molécule d'eau Ow2 et l'atome de l'oxygène O5^{III} du groupement oxalate OX1.

VI.4.2. Les polyèdres de coordination du lanthane

Les deux atomes de lanthane La1 et La2 sont entouré chacun de six atomes d'oxygène du groupement oxalate, de deux atomes d'oxygène du groupement squarate et d'une molécule d'eau.

L'atome de lanthane La1 est entouré de quatre atomes d'oxygène d'oxalate OX1 (O5^I, O5^{II}, O5^{III}, O5^{IV}), de deux oxygènes d'oxalate OX2 (O7, O7^V), de deux atomes d'oxygène de squarate SQ (O1, O3^I) et d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau (Ow1) (Tableau VI-3 et figure VI - 6a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricapées (figure IV-6b). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes O1, O5^{II} et O5^{III} occupent les trois positions capées (figure IV-5b) et ils sont distants des faces latérales de prisme respectivement de 1.844(8) Å, 1.846(5) Å et 1.846(5) Å. Les distances La–O sont comprises entre 2.436(8) et 2.637(4) Å (distance moyenne de $d_{La-O} = 2,560(8)$ Å) avec une dispersion moins large ($\Delta_{La-O} = 0.201$ Å) (Tableau VI-3).

•

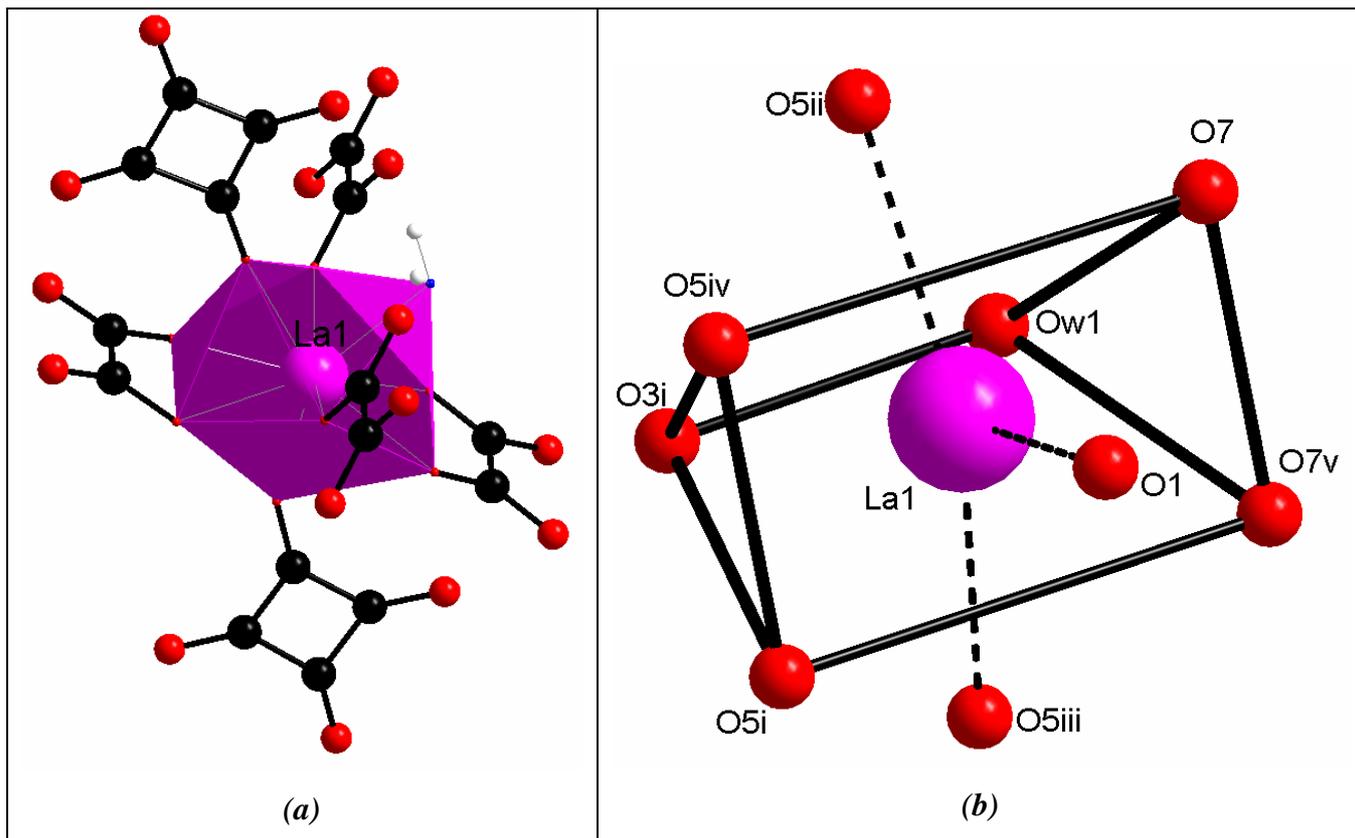


Figure VI-6 : (a) L'environnement de l'atome de lanthane La1; (b) le polyèdre de La1 décrit comme un prisme à base triangulaire tricapées dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$.

L'atome de lanthane La2 est entouré de quatre atomes d'oxygène d'oxalate OX2 (O8, O8^V, O8^{VII}, O8^{VIII}), de deux oxygènes d'oxalate OX1 (O6, O6^V), de deux atomes d'oxygène de squarate SQ (O2, O4^{VI}) et d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau (Ow1) (Tableau VI-3 et figure VI-7a). Le polyèdre de coordination $\text{La}(2)\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricapées (figure IV-7b). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes O2, O8^{VII} et O8^{VIII} occupent les trois positions capées (figure VI-7b) et ils sont distants des faces latérales de prisme respectivement de 1.660(7) Å, 1.841(5) Å et 1.841(5) Å. Les distances La–O sont comprises entre 2.422(8) et 2.629(5) Å (distance moyenne de $d_{\text{La-O}} = 2,557(8)$ Å) avec une dispersion moins large ($\Delta_{\text{La-O}} = 0.207$ Å) (Tableau VI-3).

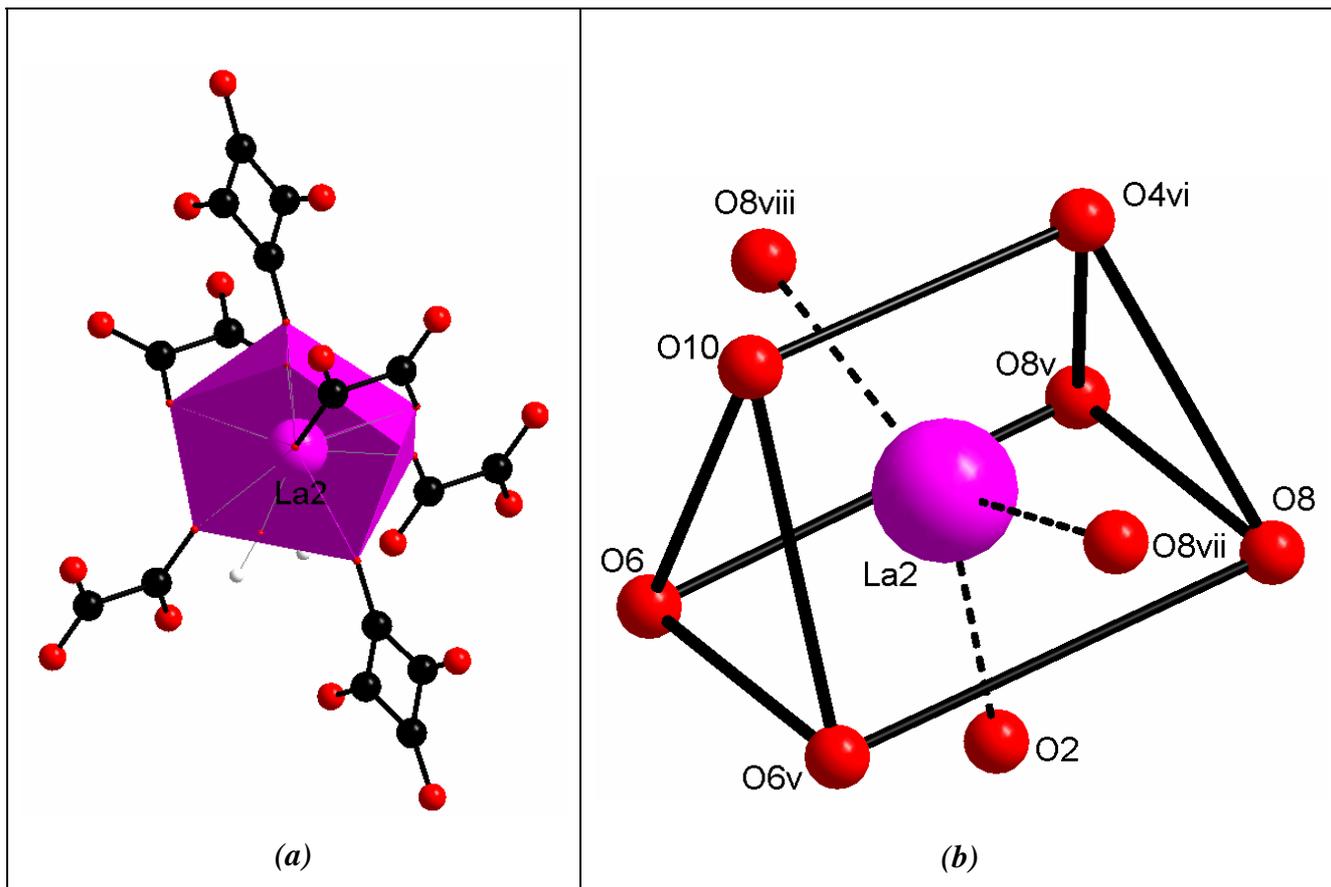


Figure VI-7 : (a) L'environnement de l'atome de lanthane La2 ; (b) le polyèdre de La2 décrit comme un prisme à base triangulaire tricapées dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$.

La somme de valence déterminée par la méthode de valence [1] de 3.196 *uv* pour La1 et de 3.226 *uv* pour La2 sont comparables aussi à l'état de l'oxydation 3+ de l'atome de lanthane.

VI.4.3. Les ligands.

(i) Le groupement squarate

Il y a un seul groupement squarate SQ dans l'unité asymétrique. Il est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) (Tableau VI-3) ;(figure VI-8). Les équivalents du groupement squarate, générée par symétrie d'un axe 2, conduit à deux orientations parallèles au plan *a*. La liaison C2–O2 recouvre le cycle carbonique du squarate voisin à une distance moyenne de 3.94 Å, révélatrice d'une interaction faible entre les deux systèmes π (figure VI-4).

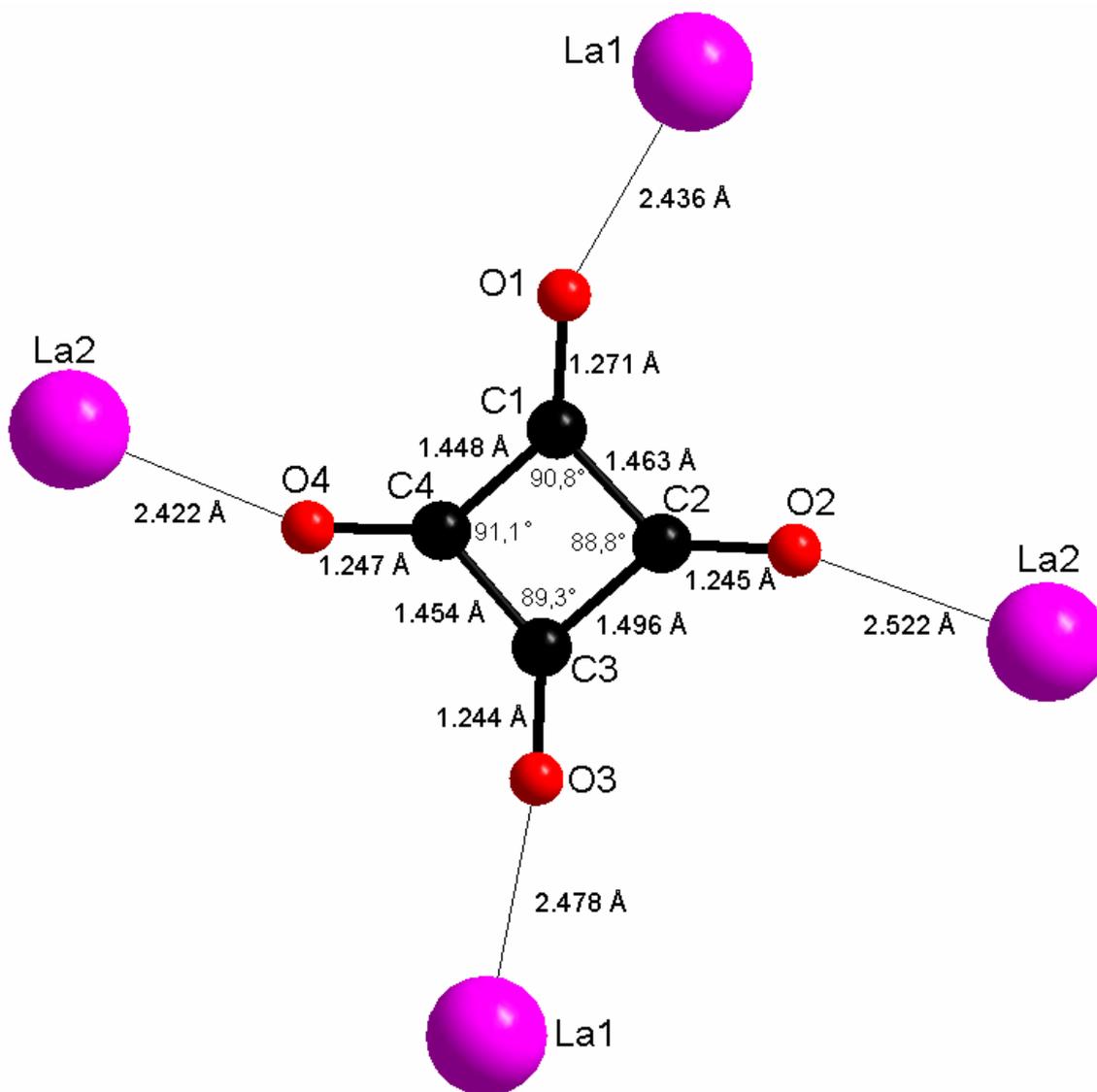


Figure VI-8 : *mode de coordination du squarate dans la structure de $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$*

Le groupement cyclique est très régulier et quasiment plan (Tableau VI-3), les écarts des atomes au plan moyen n'excèdent pas 0,033 Å [moyen 0,025 Å]. En mode de coordination, l'anion squarate se présente comme un ligand $\mu-4$ tetramonodentaté, qui est très courant dans la chimie des squarates de métaux [2-4]. C'est la raison pour laquelle il n'y a pas de différence significative dans les deux paires de liaison C-C [1,448(6) et 1,496(6) Å] et C-O [1,244(6) et 1,271(6) Å]. L'angle moyen C-C-C de 90° est aussi en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [5-9].

(ii) Les groupements oxalates

La structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ contient deux anions oxalates OX1 et OX2 cristallographiquement différents et perpendiculaire l'un sur l'autre. Ces deux liaisons C–C sont perpendiculaires à un plan miroir et, de ce fait, sont strictement plan (figures VI-9 et VI-10).

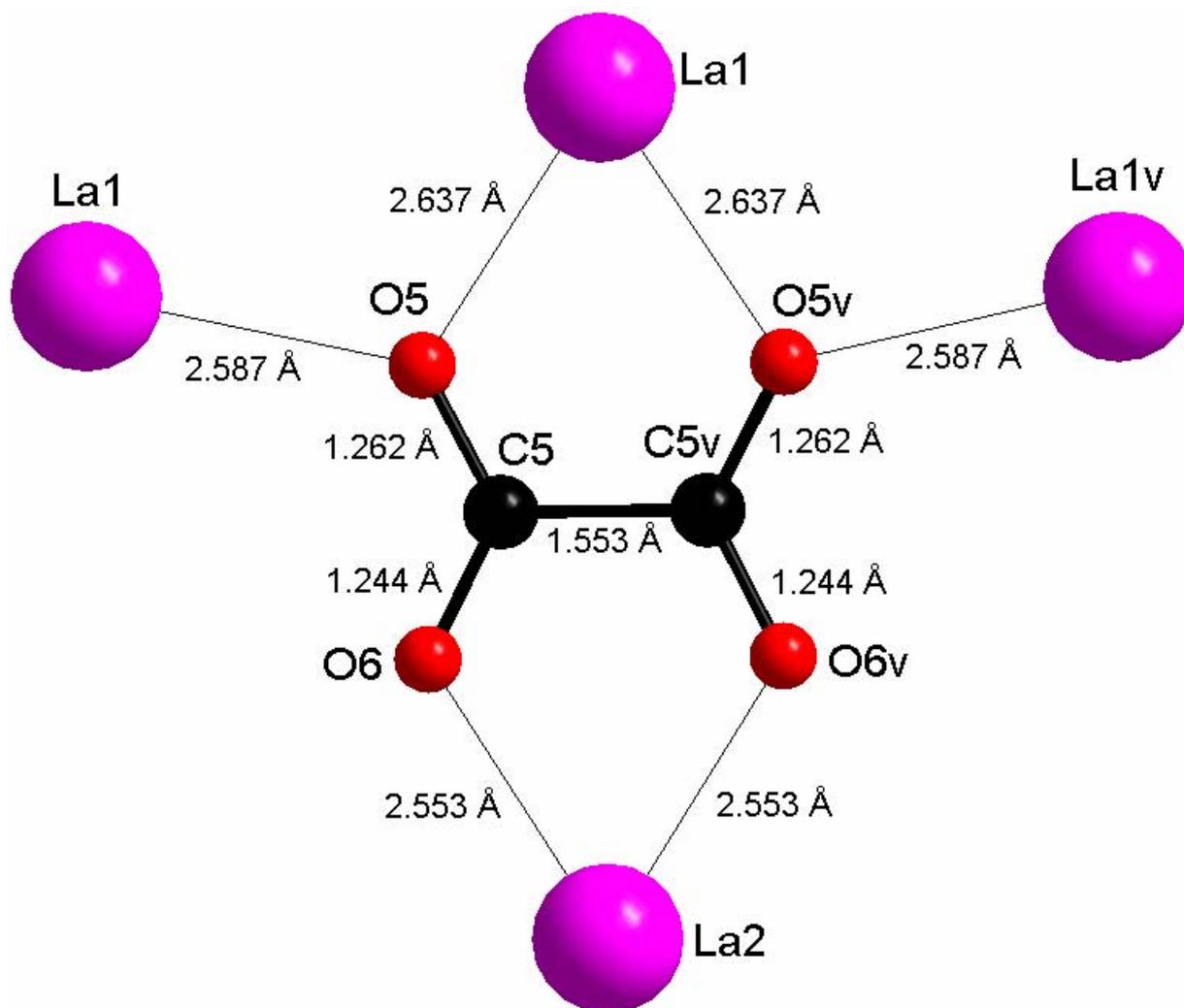


Figure VI-9 : mode de coordination du groupement oxalate OX1 dans la structure de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$

L'ion oxalate OX1 est formé par les atomes C5, O5 et O6 ainsi que leurs équivalents symétriques C5^v, O5^v et O6^v (tableau VI-3) ; (figures VI-9). De même, l'ion oxalate OX2 est constitué par les atomes C6, O7 et O8 ainsi que leurs équivalents symétriques C6^v, O7^v et O8^v (tableau VI-3) ; (figures VI-10).

Les équivalents symétriques des deux oxalates sont perpendiculaires, assurant la connexion des atomes de lanthane La1 et La2 selon les axes (b+c) et (b-c) (Cf. figures VI-4 et VI-5).

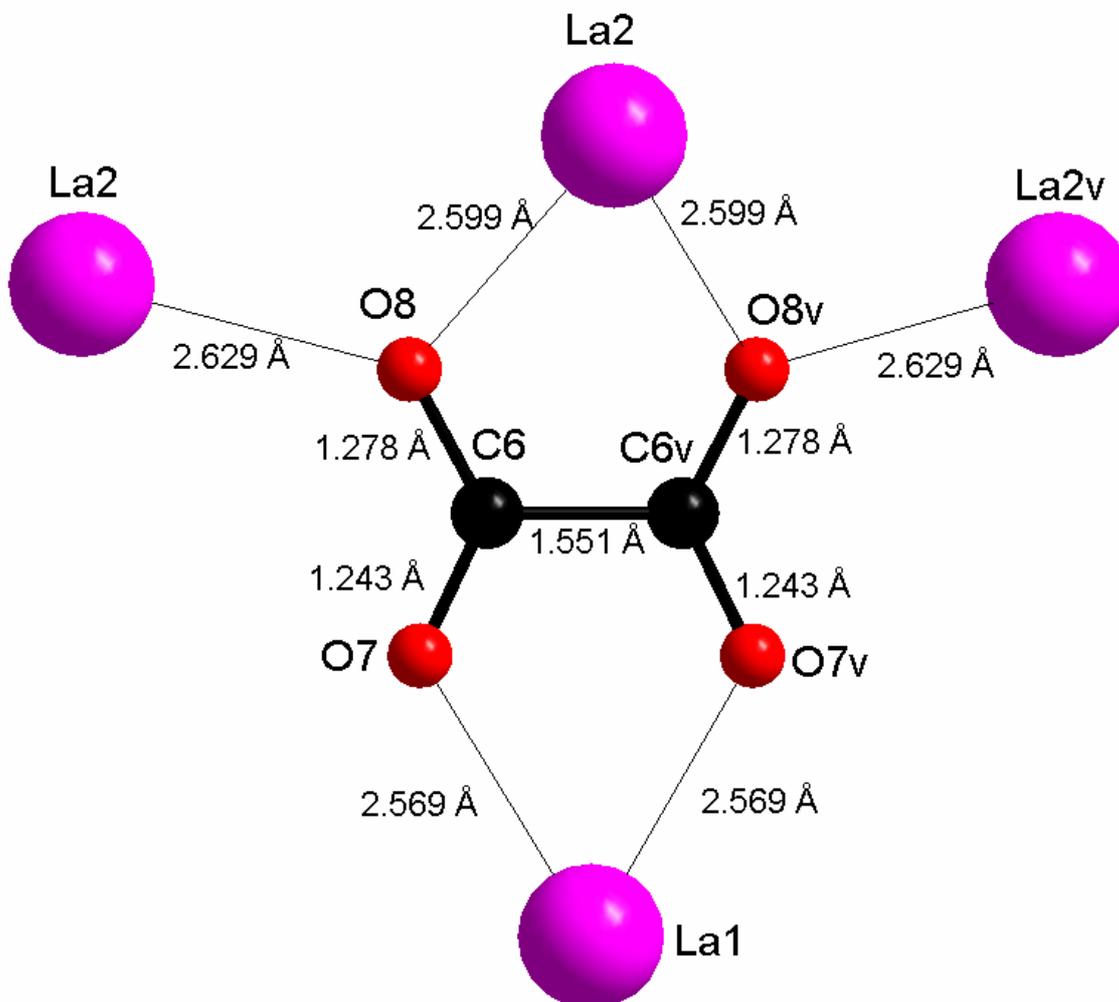


Figure VI-10 : mode de coordination du groupement oxalate OX2 dans la structure de $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Les distances C–C et la moitié des distances C–O dans les deux groupements oxalates (C5–O6 dans OX1 et C6–O7 dans OX2) sont en accord avec la valeur moyenne de 1,55 Å et de 1,24 Å, qui sont des valeurs courantes dans la chimie des oxalates de métaux. Cependant, la deuxième moitié des distances C–O et les angles O–C–C sont légèrement différents avec les valeurs moyennes 1,24 Å, 125° et 117° rapportées dans la littérature pour les groupements oxalate [10]. En fait, cet écart est dû au double rôle des atomes d'oxygène, O5 dans OX1 et O8 dans OX2. Le groupement OX1 chélate à la fois les atomes La1 et La2 de manière bidentate, alors qu'il relie deux autres atomes La1 de façon unidentate (figure VI-9). De

même, l'ion OX2 a la fois les atomes La2 et La1 de manière bidentate, alors qu'il relie deux autres atomes La2 de façon unidentate (figure VI-10). De ce fait, l'allongement des liaisons C–O (C5–O5 dans OX1 et C6–O8 dans OX2) devient inévitable.

VI.5. DÉCOMPOSITION THERMIQUE

La stabilité thermique de deux phases pures à base de lanthane et de cérium de cette nouvelle famille oxalato-squarates de lanthanide dihydratés a été étudiée sous air par la thermodiffraction, la thermogravimétrie (TG) et la thermogravimétrie différentielle (ATD). L'ATD a été également associée à la spectrométrie de masse (SM).

La courbe TG de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ peut être décrite selon un processus à trois étapes significatives entre les températures de 20 et de 1000 °C (Figure VI-11). La perte totale de masse (45,6 %) correspond à une masse théorique (45,9 %) et ainsi, en très bon accord avec la formulation déterminée à partir de l'affinement structural, c'est à dire $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$.

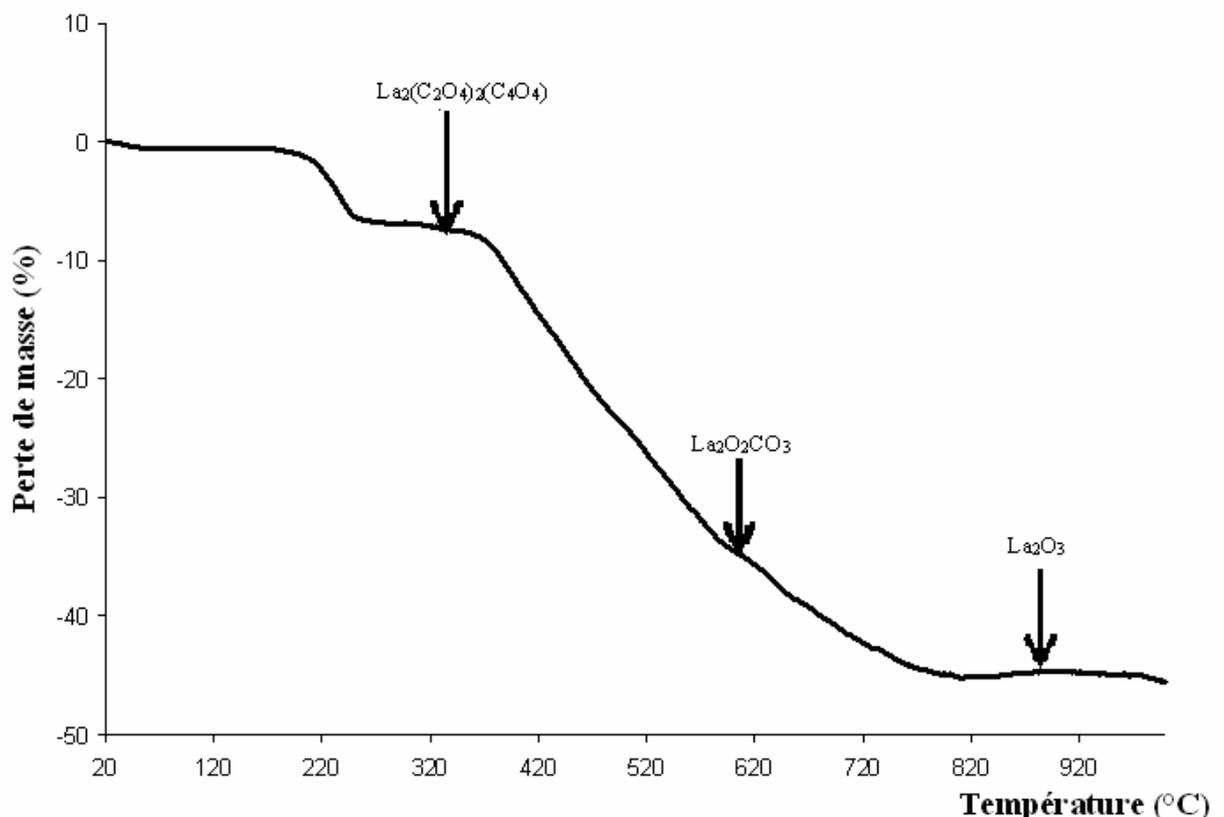


Figure VI-11 : Analyse thermogravimétrique de la décomposition de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sous flux d'air (régime thermique : $10^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ entre 20°C et 1000°C).

Le plot 3D du thermodiffractogramme dans un domaine de température allant de 20°C jusqu'à 650°C (Figure VI-12) montre que la température finale correspond bien au deuxième plateau observé dans la courbe TG.

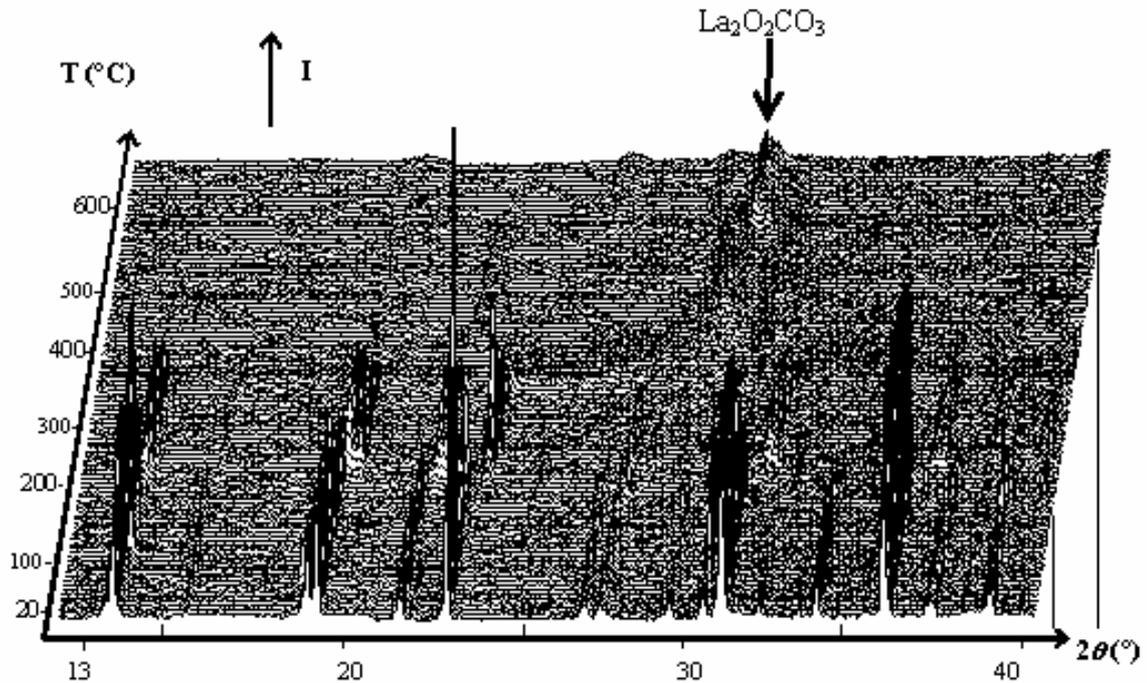
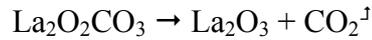


Figure VI-12 : Thermodiffractogramme de $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$ sous flux d'air (Temps d'acquisition par diagramme : 2700 s ; régime thermique : $10^\circ C h^{-1}$ entre 20°C et 650°C)

Il est clair que le nouveau composé à base de lanthane, $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$, est stable jusqu'à 200°C, ce qui est consistant avec sa structure cristalline. La première perte de masse (6,9 %) correspond à une masse théorique (6,0 %) bien à la perte de deux molécules d'eau ligands. Le thermodiffractogramme confirme la stabilité de la phase anhydre et montre que sa cristallinité s'étale sur un large domaine de température allant de 250 °C jusqu'à 370°C sans aucun changement visible excepté une diminution de l'intensité de quelques raies de diffraction à partir de 200°C ainsi que quelques effets d'orientation préférentielle. Avec l'augmentation de la température, l'absence de raies de diffraction indique l'effondrement de la structure cristalline avec la dégradation des groupements dicarboxylates, ce qui conduit à la formation d'une phase de faible cristallinité oxocarbonate de lanthane $La_2O_2CO_3$ (quadratique, PDF2 n°: 23-0320) vers 600°C. Cette dernière phase est observable sur la courbe TG entre 600°C et 680°C (figure VI-11) et conduit à la formation de la phase finale de

l'oxyde de lanthane (hexagonal, PDF2 n°: 05-0602) vers 830°C. L'étape finale correspond probablement au dégagement de CO₂ à partir de l'oxocarbonate de lanthane La₂O₂CO₃ selon la réaction suivante :



Le phénomène de la formation des oxocarbonates a été observé au cours de la décomposition des oxalates et les squarates [8,11]

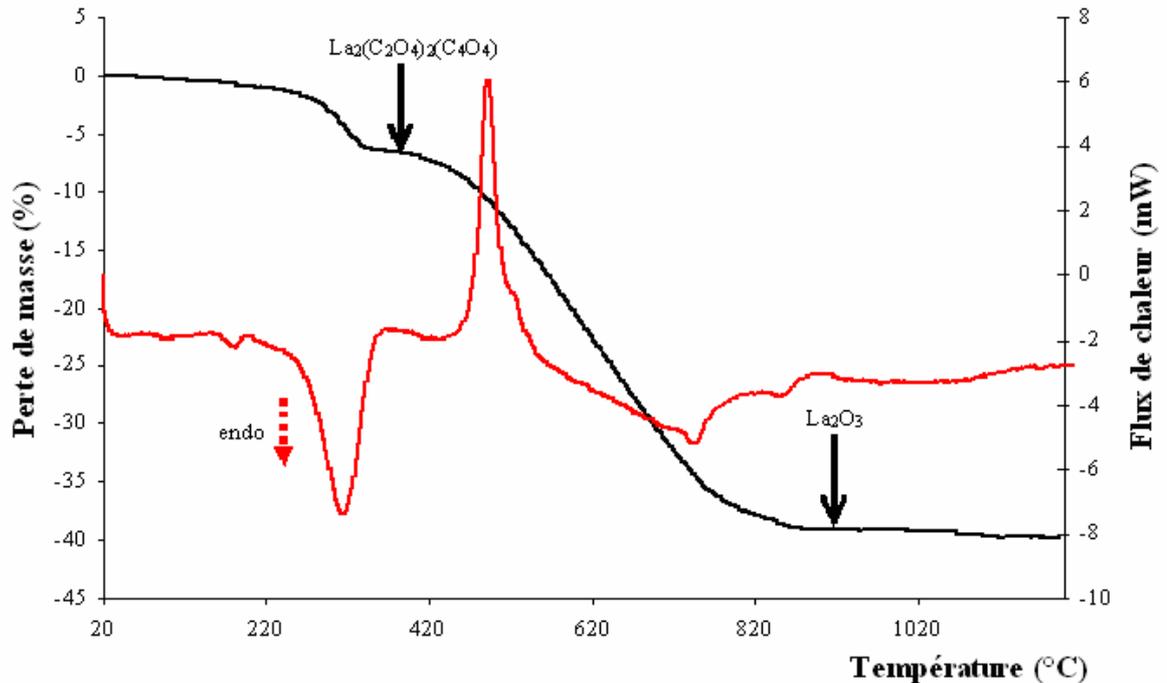


Figure VI-13 : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentiel (ATD) de la décomposition de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sous flux d'air (régime thermique : 10°Cmin^{-1} entre 20°C et 1100°C).

Les analyses complémentaires, à savoir TG-ATD et ATD-SM, ont été réalisées afin de confirmer la formulation de la structure. En accord avec l'expérience thermogravimétrique, la courbe ATD (figure VI-13) présente clairement trois principaux signaux. Le premier signal est un événement endothermique étendu sur un large domaine de température entre 160°C et 400°C ou le pic le plus intense apparaît à 320°C . Cela est dû au départ total des deux molécules d'eau ce qui est vérifié par un pic très intense à 350°C sur la courbe SM (figure V-14) correspond au départ de molécules d'eau.

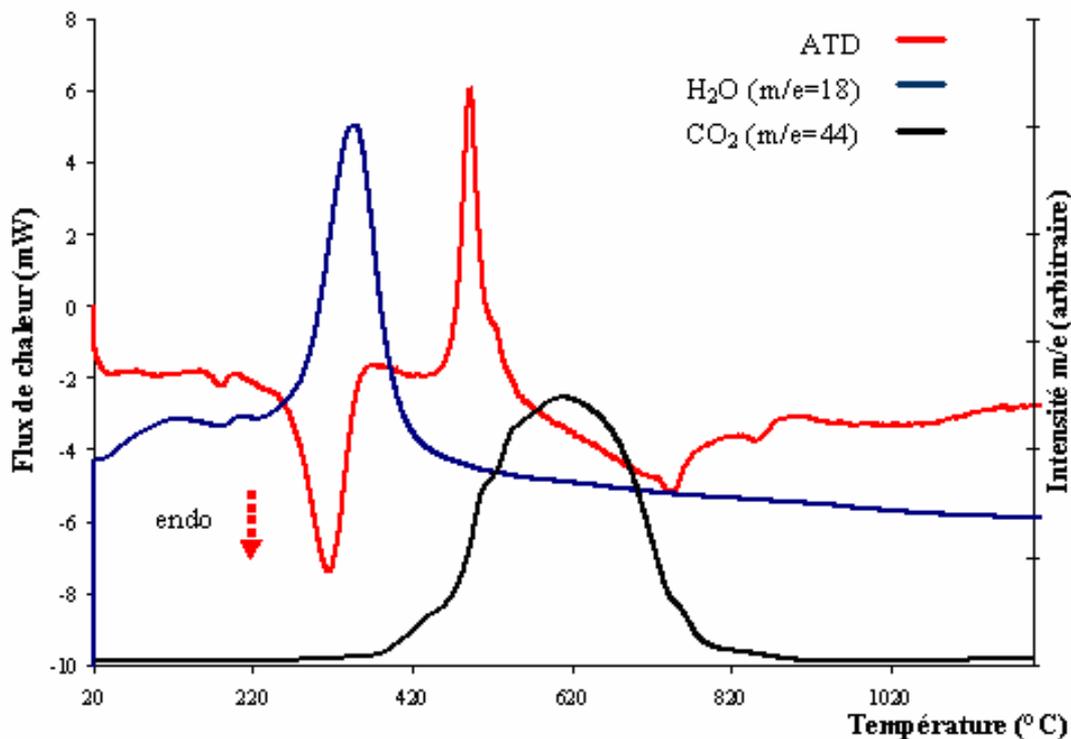


Figure VI-14 : Couplage de l'analyse thermique différentiel (ATD) avec la spectrométrie de masse (SM) de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$.

Le deuxième signal est un phénomène exothermique intense sur un domaine de température entre 420°C et 560°C où le pic le plus intense apparaît à 494°C suivi du troisième signal d'un phénomène endothermique faible allant jusqu'à 900°C. Cela est dû au départ des deux groupements oxalates et squarates sous forme de monoxyde de carbone qui est oxydé complètement en dioxyde de carbone sous air dans ces températures. La présence d'un pic endothermique (à 750°C) correspond au départ du dioxyde de carbone au cours de décomposition de la formation de la phase oxocarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Un large pic de dioxyde carbone sur la courbe SM (figure V-14) allant de 280°C jusqu'à 908°C.

En ce qui concerne la différence entre le comportement thermique du composé oxalato-squarate de cérium et celui de lanthane, leurs courbes ATG-ATD et ATD-SM ont approximativement la même allure (figure VI-15 et VI-16). Cependant, la formation de la phase intermédiaire d'oxocarbonate, dans le cas du lanthane, et l'effondrement de la structure cristalline avec le départ des molécules d'eau, dans le cas du cérium, sont les majeures différences.

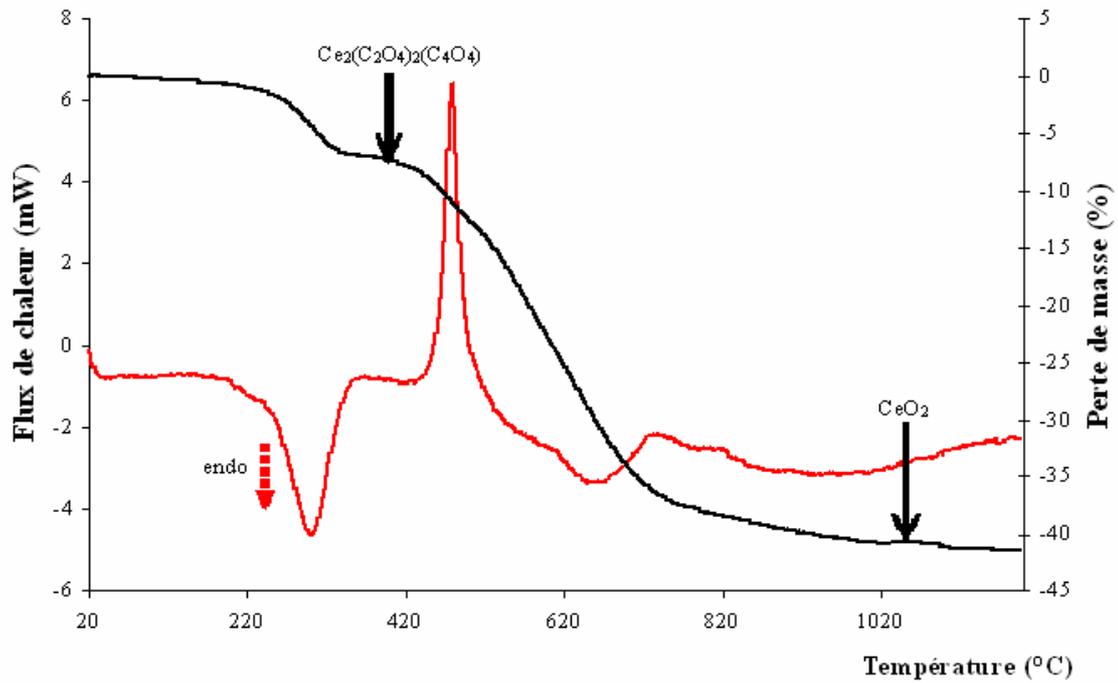


Figure VI-15 : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentiel (ATD) de la décomposition de $Ce_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$ sous flux d'air (régime thermique : $10^\circ Cmin^{-1}$ entre $20^\circ C$ et $1100^\circ C$).

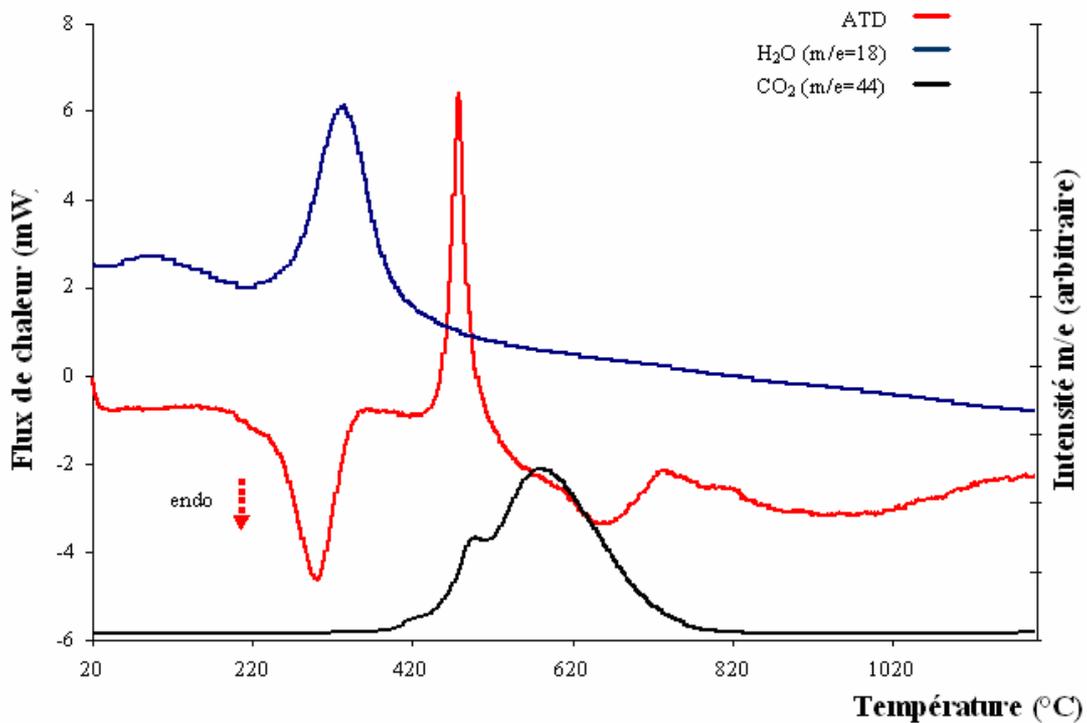


Figure VI-16 : Couplage de l'analyse thermique différentiel (ATD) avec la spectrométrie de masse (SM) de $Ce_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$.

Il est toute à fait claire les deux thermodiffractogrammes de lanthane et de cérium montrent cette différence (figure VI-12 pour le lanthane et VI-17 pour le cérium). En effet, l'effondrement de la structure cristalline du cérium avec le départ des molécules d'eau est du a l'oxydation exothermique du Ce(III) au Ce(IV).

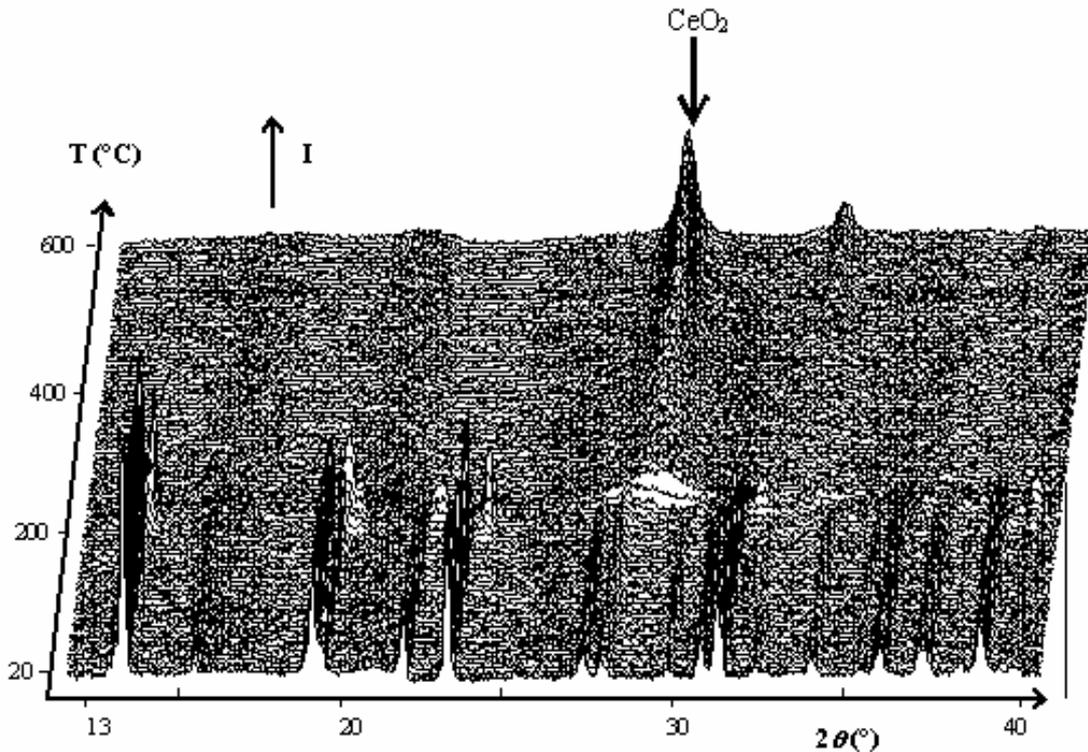


Figure VI-17 : Thermodiffractogramme de $Ce_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$ sous flux d'air (Temps d'acquisition par diagramme : 2700 s ; régime thermique : $10^\circ C h^{-1}$ entre $20^\circ C$ et $600^\circ C$)

L'oxalato-squarate de cérium est stable jusqu'à $100^\circ C$, ce qui est consistant avec sa structure cristalline. Ici, il n'y a pas de perte de masse avant $150^\circ C$ (contre $125^\circ C$ pour l'oxalate avec une vitesse de chauffage plus élevée). Cette première perte de masse correspond bien à la perte de quatre molécules d'eau ligands. Le thermodiffractogramme confirme la stabilité du précurseur et montre que sa cristallinité reste jusqu'à $250^\circ C$ sans aucun changement visible. Avec l'augmentation d'avantage de température l'absence de raies de diffraction indique l'effondrement de la structure cristalline avec le départ des molécules d'eau structurale (appartenant au polyèdre de coordination de l'atome de lanthane). Cette amorphisation du solide continue à apparaître sur le diffractogramme jusqu'à la formation de la phase cristalline, CeO_4 (cubique, PDF2 n°: 43-1002), vers $505^\circ C$.

VI.6. MAGNÉTISME :

Le paramagnétisme des composés des lanthanides provient des électrons non appariés occupant l'orbitale 4f. Compte tenu de sa position interne et de la protection qu'exerce le remplissage des orbitales 5s et 5p, vis-à-vis de l'environnement chimique extérieur, les propriétés magnétiques de ces composés sont considérées comme identiques à celles des ions libre.

Pour le Ce(III) et Nd(III), l'existence d'un couplage spin-orbite permet d'attendre pour $1/\chi$ une lois de variation de type Curie-Weiss en fonction de la température entre 2K et 300K.

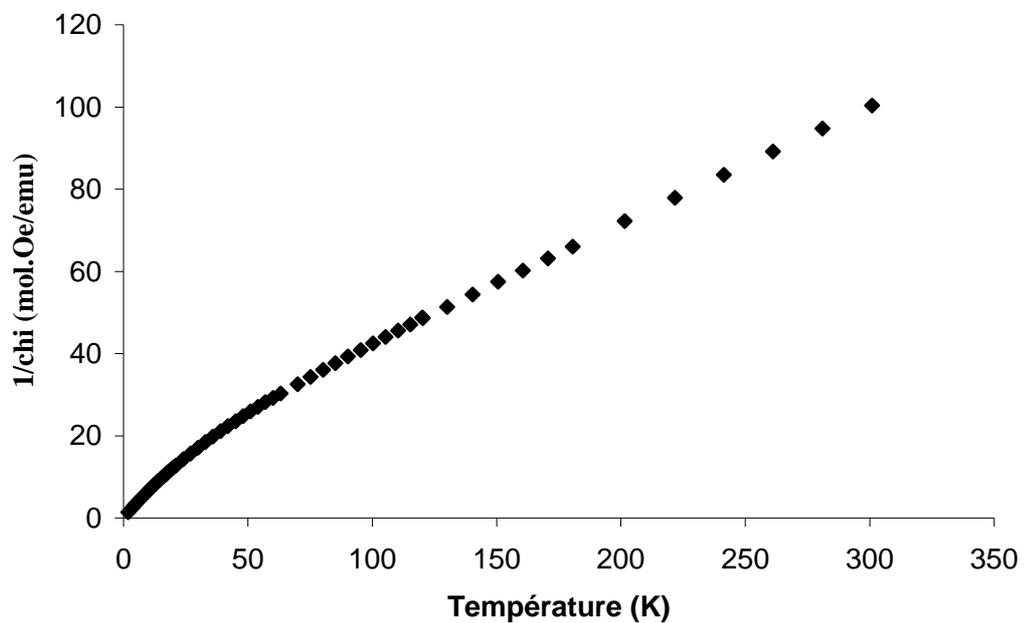


Figure VI-18 : Courbe $1/\chi = f(T)$ pour l'oxalato-squarate de néodyme.

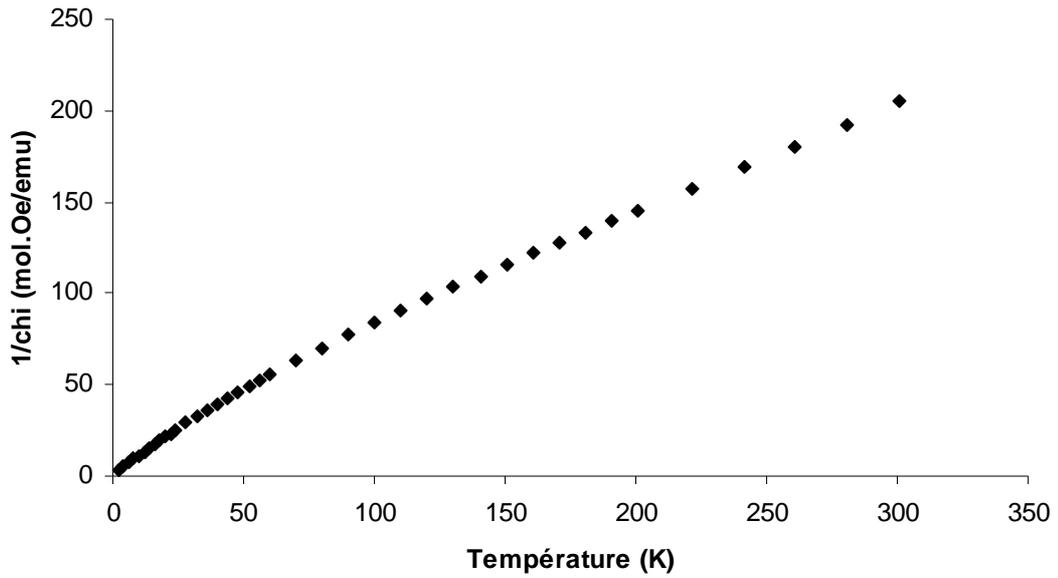


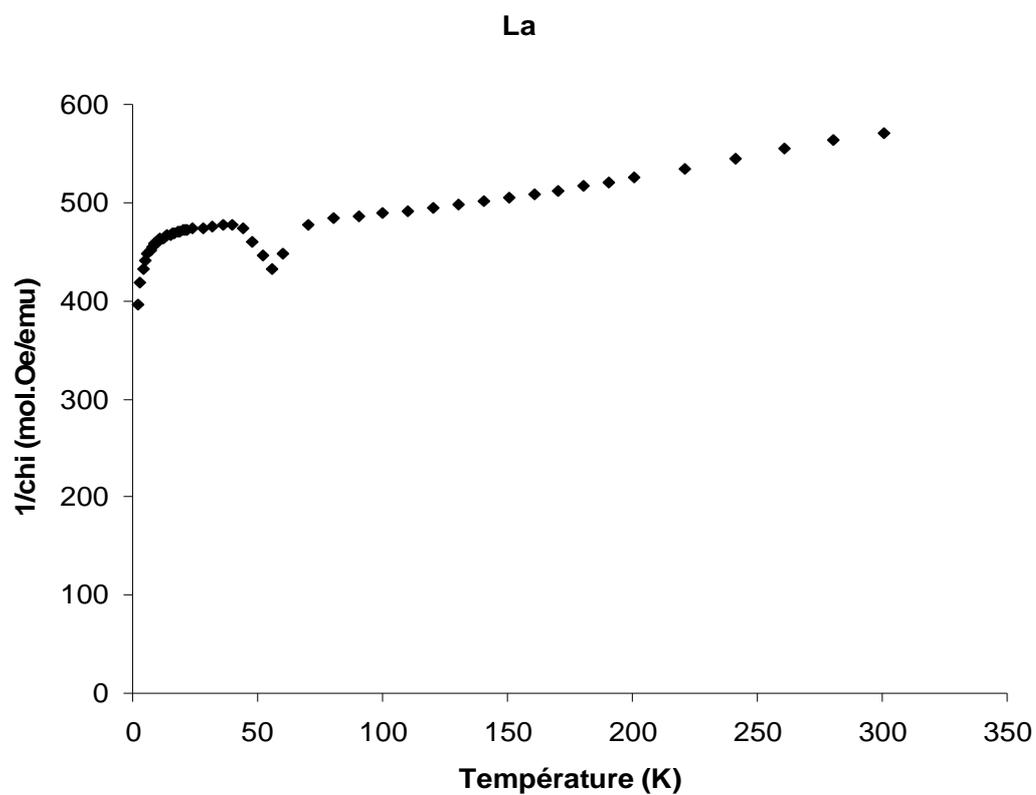
Figure VI-19 : Courbe $1/\chi = f(T)$ pour l'oxalato-squarate de cérium.

Pour Pr(III), l'absence d'un tel couplage dans cette gamme de température entraîne pour $1/\chi = f(T)$ une variation suivant la loi de Curie.

En ce qui concerne La(III), la différence d'énergie séparant les deux niveau J les plus bas est comparable à χT , l'énergie thermique, ceci entraîne une variation de $1/\chi$ en fonction de la température qui ne suit pas les lois précédents.

•

Figure VI-20 : Courbe $1/\chi = f(T)$ pour l'oxalato-squarate de praséodyme.



•

Figure VI-21 : Courbe $1/\chi = f(T)$ pour l'oxalato-squarate de lanthane.

VI.7. CONCLUSION

Une nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanides : $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$; (Ln : La, Ce, Pr, Nd) a été synthétisée et étudiée structuralement par les techniques de monocristaux. La thermodiffraction associée aux méthodes d'analyse thermique ATG-ATD, ont permis de décrire le mécanisme de décomposition thermique de ces oxalato-squarates de lanthanides (Ln : La, Ce). La spectrométrie de masse a été associée aussi aux deux techniques précédentes. Le mécanisme de décomposition thermique des phases étudiées a été simple et les stades finals ont conduits à la formation d'oxydes simples, La_2O et CeO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. D. Brown, *J. Appl. Crystallogr.*, 29 (1996) 479.
- [2] C.-R. Lee, C.-C Wang & Y. Wang, *Acta Crystallogr.*, B52 (1996) 966.
- [3] D. Dan & C.N.R. Rao, *Solid State Sc.*, 5 (2003) 615.
- [4] P. Millet, L. Sabadié, J. Galy & J.-C. Trombe, *J. Solid State Chem.*, 173 (2003) 49.
- [5] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *New J. Chem.*, 12 (1988) 197.
- [6] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 69.
- [7] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 669.
- [8] J.-F. Petit, A. Gleizes & J.-C. Trombe, *Inorg. Chim. Acta*, 167 (1990) 51.
- [9] J.-C. Trombe, L. Sabadie & P. Millet, *Solid State Sc.*, 4 (2002) 1199.
- [10] T. Hahn, *Z. Anorg. All. Chem.*, 109 (1957) 438.
- [11] M.J. Fuller and J. Pinkstone, *J. Less-Comm Metals* 70 (1980) 127.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans les années récentes, la méthode de synthèse hydrothermale est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveaux matériaux hybrides avec architecture cristalline originaux et qui répondent à des besoins aussi bien technologiques qu'industriels.

L'objectif principal de ce présent travail reposait sur la synthèse hydrothermale et la caractérisation de nouveaux composés à base de squarates de lanthanides, avec mixité anionique de sulfates, l'hydrogénosquarates et oxalates. L'utilisation de la méthode de synthèse hydrothermale, survenue au cours de la dernière décennie, constituée une méthode de choix pour créer de nouvelles charpentes à base de mixité anionique. Au-delà de la structure de plusieurs composés et famille, c'est bien sûr la chimie et la cristallographie de cette nouvelle famille de sulfato-squarates qui trouve sa place parmi les autres qui sont déjà connues ; les hydrogénosquarates et oxalato-squarates. Les efforts ont porté sur la synthèse hydrothermale et l'étude structurale en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux. Ainsi, la thermodiffraction, associée aux méthodes traditionnelles d'analyse thermique (ATG-ATD), est utilisée pour décrire le mécanisme de décomposition thermique de ces squarates de lanthanides à anions mixtes. La spectrométrie de masse associée aussi est utilisée aux deux techniques précédentes dans le cas de la famille de oxalato-squarate de lanthanides.

Deux phases originales de sulfato-squarates de lanthane : $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ cristallisent dans le système monoclinique ont été ainsi synthétisées, qui sont d'ailleurs, les premiers sulfato-squarates de terres rares.

En effet, la méthode de synthèse hydrothermale systématique permet l'obtention de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, dont la structure consiste en une sub-structure inorganique de sulfate de lanthane créée par les entités binucléaires $\text{La}(\text{III})$ avec un arrangement commun et liés les uns par rapport aux autres par les groupements sulfates. Le groupement squarate et l'un des atomes d'oxygène de sulfate assurent la tridimensionnalité de la structure. Les analyses thermiques de

- thermodiffraction et TG-ATD ont permis de montrer la formation La_2O_3 avant $1000\text{ }^\circ\text{C}$, après le départ du groupement sulfate en deux étapes.

Le deuxième composé sulfato-squarate de lanthane trihydraté $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ possède un arrangement tridimensionnel est synthétisé par voie hydrothermale. Les deux groupements squarates de sa structure assure, à travers une chélation de côté, une structure en couche. Les analyses thermiques TG-ATD ont permis de montrer la formation $\text{La}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ avant $950\text{ }^\circ\text{C}$, après le départ du groupement sulfate en deux étapes

L'association pour la première fois, dans la même structure cristalline, les deux anions squarate SQ^{2-} et HSQ^- en plus de l'acide squarique libre, a conduit, à travers la méthode de synthèse hydrothermale systématique, à l'obtention d'un composé inconnu dans la littérature $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_3(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, dont la structure consiste en un enchaînement de polyèdres indépendants de $\text{La}(\text{III})$ liés les uns par rapport aux autres par les groupements squarates via une coordination simple ($\mu-1, \mu-2, \mu-3$). Ces mêmes groupements squarates et les molécules d'eau, libres ou liées aux atomes de lanthane, assurent la tridimensionnalité de la structure.

Une nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanides : $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$; (où Ln : La, Ce, Pr, Nd) est aussi synthétisée et étudiée structuralement par les techniques de monocristaux. La thermodiffraction, associée aux méthodes traditionnelles d'analyse thermique (ATG-ATD), a permis de décrire le mécanisme de décomposition thermique de ces oxalato-squarates de lanthanides. La spectrométrie de masse a été associée aussi aux deux techniques précédentes. Le mécanisme de décomposition thermique pour les phases étudiées a été simple et les stades finals ont conduit à la formation d'oxydes simples, tel que La_2O_3 et CeO_2 .

-

Annexe A1 : Diagramme de poudre de la phase $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$

$2\theta_{\text{EXP}}$ (DEGREES)	I/I_0	d_{EXP} (Å)	hkl	$\Delta 2\theta$ (DEGREES)
12.289	82	7.20	0 1 1	-0.027
15.507	100	5.71	-1 0 1	-0.017
15.747	4	5.62	-1 1 0	0.011
16.207	11	5.465	0 2 0	-0.016
17.227	5	5.143	1 0 1	-0.010
			-1 1 1	
18.494	8	4.794	0 0 2	-0.009
18.670	16	4.749	0 2 1	-0.011
19.044	12	4.657	1 1 1	-0.001
20.198	18	4.393	0 1 2	0.002
21.147	2	4.198	1 2 0	-0.002
22.482	2	3.952	-1 2 1	-0.003
23.191	18	3.832	-1 1 2	-0.016
			1 2 1	
24.671	10	3.606	0 2 2	-0.004
25.548	2	3.484	1 1 2	-0.015
26.139	25	3.406	0 3 1	-0.018
27.195	15	3.277	-1 2 2	-0.014
			2 0 0	0.016
			-1 3 0	
28.438	10	3.136	2 1 0	-0.010
			-2 1 1	
29.040	3	3.072	-1 3 1	-0.019
			0 1 3	
			1 2 2	
29.660	4	3.010	-1 0 3	0.000
			1 3 1	
			0 3 2	
30.788	12	2.902	-1 1 3	0.001
30.909	4	2.891	2 1 1	-0.005
			-2 0 2	
31.830	2	2.809	-2 2 0	-0.006
32.300	12	2.769	-2 2 1	0.001
			-2 1 2	
32.409	7	2.760	0 2 3	-0.001
32.490	6	2.754	1 0 3	-0.003
32.713	5	2.735	0 4 0	0.003
32.859	2	2.724	-1 3 2	0.002
33.533	1	2.670	1 1 3	-0.003
33.964	1	2.637	-1 2 3	0.008
			0 4 1	
34.073	11	2.629	2 2 1	0.004
34.607	13	2.590	1 3 2	0.005

•

34.837	4	2.573	2 0 2 -2 2 2	0.002
35.535	1	2.524	1 4 0	0.007
35.821	1	2.505	2 1 2	0.000
36.381	2	2.4675	-1 4 1	0.005
36.496	1	2.4600	1 2 3 -2 3 0 1 4 1 -2 3 1	0.004
37.375	2	2.4041	0 3 3 0 0 4	0.000
37.824	1	2.3766	0 4 2	0.012
37.926	3	2.3705	-2 1 3	0.002
38.386	6	2.3431	0 1 4	0.013
38.625	1	3.3292	2 2 2 -1 3 3	0.014
38.857	3	2.3158	2 3 1 -1 1 4 -1 4 2 -2 3 2 -2 2 3 1 3 3	0.001
41.075	2	2.1957	0 2 4 1 4 2	-0.010 0.021
41.328	18	2.1829	-3 0 1	0.011
41.987	5	2.1501	-1 2 4 3 1 0 -3 1 1 0 5 1 1 1 4 2 1 3 2 3 2	0.002

•

Annexe B1 : données structurales de $Ce_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Tableau 1 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques*

équivalents (\AA^2) de $Ce_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)(H_2O)_2$, $U_{\acute{e}q} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^ a_j^* a_i a_j$.*

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\acute{e}q} (\text{\AA}^2)$
Ce1	0	0,00974(1)	0,19776(1)	0,01334(6)
Ce2	0	0,30483(1)	0,01670(1)	0,01153(6)
O1	0	0,1248(2)	0,2644(3)	0,028(1)
O2	0	0,2585(3)	0,1458(2)	0,032(1)
O3	0	0,3769(2)	0,2780(3)	0,029(1)
O4	0	0,2459(3)	0,3954(2)	0,0278(9)
O5	0,1761(4)	0,4783(2)	0,1832(2)	0,0172(4)
O6	0,1728(4)	0,3954(2)	0,0925(2)	0,0248(6)
O7	0,1710(4)	0,0954(2)	0,1139(2)	0,0252(6)
O8	0,1790(4)	0,1854(2)	0,0295(2)	0,0174(4)
C1	0	0,1943(3)	0,2671(3)	0,0193(8)
C2	0	0,2545(3)	0,2142(3)	0,0202(9)
C3	0	0,3084(3)	0,2746(3)	0,0193(8)
C4	0	0,2481(3)	0,3274(3)	0,0174(8)
C5	0,1005(4)	0,4367(2)	0,1379(2)	0,0158(5)
C6	0,1007(4)	0,1404(2)	0,0719(2)	0,0159(5)
Ow1	0	0,0520(3)	0,0733(3)	0,029(1)
H1	-0,098(2)	-0,083(2)	0,084(4)	0,029 (iso)
Ow2	0	0,4174(3)	-0,0615(3)	0,0245(8)
H2	-0,099(2)	0,424(4)	-0,093(2)	0,029 (iso)

Tableau 2 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs déviations standard de $Ce_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Polyèdre de cérium Ce(1)O₉			
Ce1 — O1	2,415(4)	Ce1 — O5 ^{IV}	2,622(3)
Ce1 — O3 ^I	2,450(4)	Ce1 — O7	2,545(3)
Ce1 — O5 ^I	2,567(3)	Ce1 — O7 ^V	2,545(3)
Ce1 — O5 ^{II}	2,567(3)	Ce1 — Ow1	2,532(5)
Ce1 — O5 ^{III}	2,622(3)		
Polyèdre de cérium Ce(2)O₉			
Ce2 — O2	2,501(4)	Ce2 — O8 ^V	2,577(3)
Ce2 — O4 ^{VI}	2,397(4)	Ce2 — O8 ^{VII}	2,613(3)
Ce2 — O6	2,525(3)	Ce2 — O8 ^{VIII}	2,613(3)
Ce2 — O6 ^V	2,525(3)	Ce2 — Ow2	2,491(5)
Ce2 — O8	2,577(3)		
Groupe ment squarate SQ			
C1 — O1	1,261(7)	O1 — C1 — C4	133,8(5)
C2 — O2	1,250(7)	O1 — C1 — C2	136,3(5)
C3 — O3	1,244(7)	O2 — C2 — C1	134,8(5)
C4 — O4	1,241(7)	O2 — C2 — C3	135,1(5)
C1 — C4	1,471(8)	O3 — C3 — C4	135,8(5)
C1 — C2	1,457(8)	O3 — C3 — C2	134,4(5)
C2 — C3	1,473(8)	O4 — C4 — C3	133,2(5)
C3 — C4	1,457(8)	O4 — C4 — C1	136,6(5)
		C4 — C1 — C2	89,9(4)
		C1 — C2 — C3	90,1(4)
		C4 — C3 — C2	89,8(4)
		C3 — C4 — C1	90,2(4)
Groupe ment oxalate OX1			
C5 — O5	1,261(5)	O6 — C5 — O5	126,1(4)
C5 — O6	1,247(5)	O6 — C5 — C5 ^V	116,5(3)
C5 — C5 ^V	1,545(4)	O5 — C5 — C5 ^V	117,4(3)
Groupe ment oxalate OX2			
C6 — O7	1,244(5)	O7 — C6 — O8	126,1(4)
C6 — O8	1,275(4)	O7 — C6 — C6 ^V	115,8(3)
C6 — C6 ^V	1,548(4)	O8 — C6 — C6 ^V	118,2(3)

Code de symétrie : (I) x, -1/2+y, 1/2-z; (II) -1/2+x, -1/2+y, z; (III) 1/2-x, -1/2+y, z; (IV) -x, -1/2+y, 1/2-z; (V) -x, y, z; (VI) -x, 1/2-y, -1/2+z; (VII) -1/2+x, 1/2-y, -z; (VIII) 1/2-x, 1/2-y, -z;

Annexe B2 : données structurales de $Pr_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Tableau 1 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $Pr_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)(H_2O)_2$, $U_{\text{éq}} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.*

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}} (\text{\AA}^2)$
Pr1	0	0,49059(1)	0,69776(1)	0,01113(6)
Pr2	0	0,19523(1)	0,51643(1)	0,01051(6)
O1	0	0,3766(2)	0,7646(2)	0,0245(8)
O2	0	0,2417(2)	0,6452(2)	0,0287(9)
O3	0	0,1228(2)	0,7778(2)	0,0235(7)
O4	0	0,2543(3)	0,8959(2)	0,0252(8)
O5	-0,1771(3)	0,0216(1)	0,6833(1)	0,0140(4)
O6	-0,1730(3)	0,1051(2)	0,5924(2)	0,0216(5)
O7	-0,1715(3)	0,4047(2)	0,6143(2)	0,0219(5)
O8	-0,1792(3)	0,3146(1)	0,5292(2)	0,0153(4)
C1	0	0,3068(2)	0,7667(3)	0,0171(8)
C2	0	0,2462(3)	0,7139(3)	0,0183(8)
C3	0	0,1919(2)	0,7742(3)	0,0147(7)
C4	0	0,2524(3)	0,8276(3)	0,0163(7)
C5	-0,1011(4)	0,0637(2)	0,6380(2)	0,0136(5)
C6	-0,1009(4)	0,3596(2)	0,5722(2)	0,0135(4)
Ow1	0	0,5520(2)	0,5748(2)	0,0230(7)
H1	0,102(2)	0,583(2)	0,575(3)	0,028 (iso)
Ow2	0	0,0827(2)	0,4385(2)	0,0216(7)
H2	-0,102(2)	0,082(3)	0,408(2)	0,028 (iso)

Tableau 2 : Distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$) avec leurs déviations standard de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$

Polyèdre de praséodyme Pr(1)O₉			
Pr1 — O1	2.389(4)	Pr1 — O5 ^{IV}	2.611(2)
Pr1 — O3 ^I	2.427(4)	Pr1 — O7	2.534(3)
Pr1 — O5 ^I	2.611(2)	Pr1 — O7 ^V	2.534(3)
Pr1 — O5 ^{II}	2.546(2)	Pr1 — Ow1	2.494(4)
Pr1 — O5 ^{III}	2.546(2)		
Polyèdre de praséodyme Pr(2)O₉			
Pr2 — O2	2.486(4)	Pr2 — O8 ^V	2.564(2)
Pr2 — O4 ^{VI}	2.372(4)	Pr2 — O8 ^{VII}	2.597(2)
Pr2 — O6	2.511(3)	Pr2 — O8 ^{VIII}	2.597(2)
Pr2 — O6 ^V	2.511(3)	Pr2 — Ow2	2.476(4)
Pr2 — O8	2.564(2)		
Groupe ment squarate SQ			
C1 — O1	1.260(5)	O1 — C1 — C4	133.3(4)
C2 — O2	1.251(7)	O1 — C1 — C2	137.0(4)
C3 — O3	1.249(5)	O2 — C2 — C1	135.0(5)
C4 — O4	1.242(7)	O2 — C2 — C3	134.9(5)
C1 — C4	1.479(7)	O3 — C3 — C4	135.4(4)
C1 — C2	1.455(7)	O3 — C3 — C2	134.8(4)
C2 — C3	1.470(7)	O4 — C4 — C3	133.2(5)
C3 — C4	1.461(7)	O4 — C4 — C1	136.9(5)
		C4 — C1 — C2	89.7(4)
		C1 — C2 — C3	90.5(4)
		C4 — C3 — C2	89.8(4)
		C3 — C4 — C1	89.9(4)
Groupe ment oxalate OX1			
C5 — O5	1.263(4)	O6 — C5 — O5	126.3(3)
C5 — O6	1.243(4)	O6 — C5 — C5 ^V	116.3(3)
C5 — C5 ^V	1.547(4)	O5 — C5 — C5 ^V	117.4(3)
Groupe ment oxalate OX2			
C6 — O7	1.241(4)	O7 — C6 — O8	126.2(3)
C6 — O8	1.276(4)	O7 — C6 — C6 ^V	115.8(3)
C6 — C6 ^V	1.544(4)	O8 — C6 — C6 ^V	118.0(3)

Code de symétrie : (I) x, -1/2+y, 1/2-z; (II) -1/2+x, -1/2+y, z; (III) 1/2-x, -1/2+y, z; (IV) -x, -1/2+y, 1/2-z; (V) -x, y, z; (VI) -x, 1/2-y, -1/2+z; (VII) -1/2+x, 1/2-y, -z; (VIII) 1/2-x, 1/2-y, -z;

Annexe B3 : données structurales de $Nd_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Tableau 1 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $Nd_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)(H_2O)_2$, $U_{\text{éq}} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.*

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}} (\text{\AA}^2)$
Nd1	0	0.00945(2)	0.19786(2)	0.0132(1)
Nd2	0	0.30462(2)	0.01662(2)	0.0116(1)
O1	0	0.1238(3)	0.2644(3)	0.026(1)
O2	0	0.2577(3)	0.1446(3)	0.030(1)
O3	0	0.3771(3)	0.2781(3)	0.025(1)
O4	0	0.2456(3)	0.3965(3)	0.024(1)
O5	0.1779(5)	0.4786(2)	0.1835(2)	0.0159(7)
O6	0.1734(5)	0.3943(2)	0.0922(2)	0.0216(8)
O7	0.1727(5)	0.0954(2)	0.1148(2)	0.0228(8)
O8	0.1795(5)	0.1857(2)	0.0295(2)	0.0159(7)
C1	0	0.1930(4)	0.2673(4)	0.019(2)
C2	0	0.2538(4)	0.2143(4)	0.020(2)
C3	0	0.3079(4)	0.2741(4)	0.016(2)
C4	0	0.2480(4)	0.3275(4)	0.017(2)
C5	0.1031(7)	0.4363(3)	0.1384(3)	0.016(1)
C6	0.1008(7)	0.1412(3)	0.0724(3)	0.016(1)
Ow1	0	0.0510(3)	0.0747(3)	0.025(2)
H1	-0.100(2)	-0.083(2)	0.079(4)	0.026 (iso)
Ow2	0	0.4176(3)	0.0603(3)	0.022(1)
H2	-0.098(2)	0.416(3)	-0.094(2)	0.026 (iso)

Tableau 2 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs déviations standard de $Nd_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Polyèdre de Néodyme Nd(1)O₉			
Nd1 — O1	2.383(5)	Nd1 — O5 ^{IV}	2.600(4)
Nd1 — O3 ^I	2.418(5)	Nd1 — O7	2.526(4)
Nd1 — O5 ^I	2.600(4)	Nd1 — O7 ^V	2.526(4)
Nd1 — O5 ^{II}	2.528(4)	Nd1 — Ow1	2.481(5)
Nd1 — O5 ^{III}	2.528(4)		
Polyèdre de Néodyme Nd(2)O₉			
Nd2 — O2	2.467(5)	Nd2 — O8 ^V	2.547(4)
Nd2 — O4 ^{VI}	2.355(5)	Nd2 — O8 ^{VII}	2.585(4)
Nd2 — O6	2.493(4)	Nd2 — O8 ^{VIII}	2.585(4)
Nd2 — O6 ^V	2.493(4)	Nd2 — Ow2	2.463(5)
Nd2 — O8	2.547(4)		
Groupe ment squarate SQ			
C1 — O1	1.245(9)	O1 — C1 — C4	134.6(7)
C2 — O2	1.264(9)	O1 — C1 — C2	136.3(7)
C3 — O3	1.246(9)	O2 — C2 — C1	134.5(7)
C4 — O4	1.250(9)	O2 — C2 — C3	134.9(7)
C1 — C4	1.47(1)	O3 — C3 — C4	134.7(7)
C1 — C2	1.46(1)	O3 — C3 — C2	135.3(7)
C2 — C3	1.46(1)	O4 — C4 — C3	133.9(7)
C3 — C4	1.45(1)	O4 — C4 — C1	135.8(7)
		C4 — C1 — C2	89.1(6)
		C1 — C2 — C3	90.6(6)
		C4 — C3 — C2	90.0(6)
		C3 — C4 — C1	90.3(6)
Groupe ment oxalate OX1			
C5 — O5	1.253(7)	O6 — C5 — O5	127.5(5)
C5 — O6	1.248(7)	O6 — C5 — C5 ^V	115.4(5)
C5 — C5 ^V	1.570(8)	O5 — C5 — C5 ^V	117.0(5)
Groupe ment oxalate OX2			
C6 — O7	1.252(7)	O7 — C6 — O8	125.8(5)
C6 — O8	1.266(6)	O7 — C6 — C6 ^V	115.9(5)
C6 — C6 ^V	1.535(8)	O8 — C6 — C6 ^V	118.2(5)

Code de symétrie : (I) x, -1/2+y, 1/2-z; (II) -1/2+x, -1/2+y, z; (III) 1/2-x, -1/2+y, z; (IV) -x, -1/2+y, 1/2-z; (V) -x, y, z; (VI) -x, 1/2-y, -1/2+z; (VII) -1/2+x, 1/2-y, -z; (VIII) 1/2-x, 1/2-y, -z;

ABSTRACT

This thesis deals with synthesis and characterization of new lanthanide squarates with anionic mixture of: sulfate, hydrogen squarate and oxalate. The structural study was done by X-ray single-crystal diffraction techniques. The hydrothermale reaction of novel phases unknown until now make the originality of this work. Two original phases of lanthanum sulfato-squarates: $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ and $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ was then synthesized which are the first rare earth sulfato-squarates. Another original phase of lanthanum squarate hydrogen squarate with free squaric acid and two water molecules: $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3]_5(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. A novel family of lanthanide oxalato-squarates: $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$; (where Ln : La, Ce, Pr, Nd) was also synthesized. The TDXD (Thermal Dependent X-ray Diffraction), coupled to traditional methods of thermal analysis (TGA/DTA), has allowed us to describe the mechanism of thermal decomposition of these lanthanide squarates with anions mixture. In addition, Mass spectrometry has been coupled to the previous techniques at some stage in the study of lanthanide oxalato-squarates. The thermal decomposition mechanisms for the most investigated phases are straightforward and the final steps have conducted to oxides of La_2O_3 and CeO_2 .

Keywords

- Lanthanide squarates with anions mixture
- Lanthanum sulfato-squarates
- Lanthanide oxalato-squarates
- Hydrothermale synthesis
- Crystal structure
- Thermal decomposition

RÉSUMÉ

L'objet principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux squarates de lanthanides mixtes avec les anions : sulfate, hydrogénosquarate et oxalate. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux. La synthèse par voie hydrothermale de plusieurs phases inédites constitue la particularité de ce travail. Deux phases originales de sulfato-squarates de lanthane : $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ ont été ainsi synthétisées, qui sont d'ailleurs, les premiers sulfato-squarates de terres rares. Une autre phase originale de squarate de lanthane mixte avec l'hydrogénosquarate contient une molécule d'acide squarique et deux molécules d'eau libres : $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3]_5(\text{HC}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_4, \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Une nouvelle famille d'oxalato-squarate de lanthanides : $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$; (où Ln : La, Ce, Pr, Nd) est aussi synthétisée. La thermodiffraction, associée aux méthodes traditionnelles d'analyse thermique (ATG-ATD), a permis de décrire le mécanisme de décomposition thermique de ces squarates de lanthanides à anions mixtes. La spectrométrie de masse a été couplée aussi aux deux techniques précédentes dans le cas de la famille des oxalato-squarates de lanthanides. Le mécanisme de décomposition thermique pour la majorité des phases étudiées a été simple et les stades finals ont conduit à la formation d'oxydes simples tels que La_2O_3 et CeO_2 .

Mots-clés :

- Squarates de lanthanides à anions mixte
- Sulfato-squarates de lanthane
- Oxalato-squarates de lanthanides
- Synthèse hydrothermale
- Structure cristalline
- Décomposition thermique