

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE PRESENTE**

Par **Hamza BOUKERMA**

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : CRISTALLOCHIMIE

**Synthèse et caractérisation structurale de  
phosphates métalliques à charpente organique**

*Soutenue le 27/04/2011*

Devant le jury :

**Mr. C. BOUDAREN**

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Président

**Mr. M. BOUDRAA**

Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine

Rapporteur

**Mme L. BENDJEDDOU**

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Examinatrice

**Mr. B. BOUDINE**

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Examineur

---

***Dédicaces :***

***A mes parents,***

***A Mes frères et Sœurs,***

***A toute ma famille,***

***A Ramzi, et tous mes amis.***

---

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de recherche Chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) du département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. BOUDRAA, maître de conférences à l'université Mentouri Constantine pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ce mémoire.

Je remercie Monsieur M. BOUDAREN, Professeur à l'université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à madame L. BENDJEDDOU, Professeur à l'université Mentouri -Constantine d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur B. BOUDINE, Professeur à l'université Mentouri -Constantine d'avoir accepté de juger ce travail.

Le travail de ce mémoire s'inscrit aussi dans la vie sociale des chercheurs de l'URCHEMS, je tiens à remercier toute l'équipe et en particulier Mehdi, Issam, Sofiane, Mohamed, Ali, Hasna, Insaf et Asma.

En fin, que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

---

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	6
Références .....	9

### **Chapitre 01 : Généralités**

<b>I- Introduction :</b> .....	11
<b>II- Les métaux de transition :</b> .....	11
II-1- Introduction .....	11
II-2- Les Propriétés des métaux : .....	12
<b>III- Ligand (chimie) :</b> .....	16
III-1- Les différents types de ligands .....	16
III-2- Formation de complexes .....	17
III-3- Ligands particuliers .....	17
<b>IV- Généralités sur les phosphates :</b>	
IV-1- Rappel historique .....	17
IV-2- Les domaines d'applications .....	18
IV-3- Acide phosphorique : .....	20
IV-3-a- Préparation et propriétés générales .....	20
IV-3-b-Utilisations de l'acide phosphorique .....	21
IV-3-c- Classification des anions phosphoriques .....	21
<b>V- La liaison hydrogène :</b>	
1- Introduction .....	27
2- Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène .....	27
3- Nature de la liaison hydrogène .....	29
4- Les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène .....	31
5- Conditions pour former une liaison hydrogène .....	31
6- Propriétés de la liaison hydrogène .....	31
a- Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur .....	31
b- Directivité de la liaison .....	32
c- D'autres propriétés de la liaison hydrogène .....	32
7- Importance de la liaison hydrogène .....	33
Références .....	35

### **Chapitre 02 : Diffraction des rayons et synthèse hydrothermale**

<b>I - diffraction des rayons:</b>	
1- Introduction .....	39
2- Production des rayons X .....	40
3- Diffraction des R X et détermination structurale sur monocristal .....	41
3-a- Choix du monocristal : .....	41
3-b-Collecte des intensités : .....	42
4- Détermination du groupe d'espace .....	45
5- Résolution structurale .....	45
6- Affinement .....	47
7- Corrections d'absorption et d'extinction secondaire .....	48
8- Vérification de la résolution structurale .....	48

---

## II- Synthèse hydrothermale

1. Introduction .....	49
2. Définition .....	49
3. Principe de la synthèse hydrothermale .....	51
Références .....	52

### **Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation structurale du composé $Fe_4F_2(PO_4)_2$**

Introduction .....	54
1- Synthèse .....	54
2- Choix du cristal .....	55
3- Etude cristallographique .....	55
3-1- Etude préliminaire .....	55
3-2- Enregistrement des données .....	55
3-3- Réduction des données et correction d'absorption .....	55
3-4- Résolution structurale .....	56
4- Description de la structure .....	58
5- Conclusion .....	69
Références .....	70

### **Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation structurale du composé p- $(H_2NSO_2)C_6H_4(NH_2)$**

Introduction .....	72
1- Synthèse .....	72
2- Etude cristallographique .....	72
2-1- Etude préliminaire .....	72
2-2- Enregistrement des données .....	73
2-3- Résolution structurale .....	73
3- Description de la structure .....	75
Conclusion .....	86
Références .....	87

<b>Conclusion générale</b> .....	88
<b>Résumé</b> .....	91

---

# ***Introduction générale***

---

Le phosphore est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéros atomique 15. Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge, et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées. Le nom dérive du mot grec fosforos qui signifie porteur de lumière. Le nom a été attribué au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air.

Les propriétés des phosphates sont directement corrélées à la nature et au degré d'oxydation des cations M introduits dans la charpente, quel que soit son degré d'ouverture, elles peuvent être magnétiques dans les phosphates d'éléments de transition [1-2] par exemple, dans l'industrie pétrochimique, principalement en raison de leur caractère acide, certains phosphates d'éléments de transition sont également utilisés comme catalyseurs d'oxydoréduction [3-4].

Les phosphates métalliques ont une grande habilité à stabiliser les différents états d'oxydation, vu la grande charge négative du groupement tétraédrique  $\text{PO}_4^{-3}$  de haute symétrie qui favorise la formation d'une charpente anionique avec un degré de stabilité mécanique, chimique et thermique important [5-6]. C'est pour cela que les phosphates métalliques connaissent actuellement et depuis des décennies un vif engouement dans tous les domaines. Les phosphates des terres par exemple sont utilisés dans le domaine des céramiques techniques: cet intérêt est basé sur leurs propriétés intrinsèques, une stabilité thermique et une inertie chimique qui conduisent à une réfractivité élevée [7-10].

Les phosphates métalliques à charpente organique sont très intéressants, ils offrent un nombre considérable de structures qui peuvent donner des propriétés physiques originales [11-12]. Ces matériaux sont très intéressants non seulement pour leurs propriétés magnétiques qui sont fonction du mode d'arrangement des différents cations mais aussi pour leur énorme utilisation dans la catalyse hétérogène et également en optique non linéaire. Ces composés favorisent les échanges d'ions, la conduction ionique et l'absorption surfacique... [13-14].

Nous proposons dans ce mémoire la synthèse de nouveaux phosphates métalliques à charpente organique et la caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal.

---

La synthèse par voie hydrothermale est la méthode la plus adéquate pour la préparation des phosphates métalliques et organométalliques. Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau).

Après cette introduction sur les motivations de ce travail, il convient que le présent mémoire est structuré de la façon suivante :

- **Chapitre I** : Généralités
- **Chapitre II** : Diffraction des rayons X et synthèse hydrothermale
- **Chapitre III** : Synthèse et étude structurale du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$
- **Chapitre IV** : Synthèse et étude structurale du composé para-  
 $(\text{H}_2\text{NSO}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$

Enfin nous terminerons par une conclusion générale.

---

### ***Références:***

- [1] Y. HoonLee, J.K. Clegg, L.F. Lindoy,G.Q. Max Lu, Y. ChulPark, YangKim. ActaCryst.(2008). E64, i67–i68.
- [2] R. Essehli, B. El Bali, M. Lachkar, M. Bolte. ActaCryst.(2009). E65, i3.
- [3] J.M. Thomas, Angew. Chem, Intl. Ed. Engl. 33 (1994) 913.
- [4] W. Massa, Crystal Structure Determination, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004).
- [5] D.E.C. Cobridge, The structural Chemistry of Phosphorus, Amterdam. Elsevier, (1974).
- [6] R.C. Haushliteret L.A Mundi. Chem. Mater. (1992)4-31.
- [7] K. Amezewa.et H. Maekawa, Solid State Ionics 145(2001)233-240.
- [8] J.W. Anthony. Amer. Mineral. (1957) 42- 904.
- [9] N. Arul-Dhas. Russian Journal of Applied Chemistry 202 (1993) 137-141.
- [10] A.K. Cheetham, G. Fery et T.A. Loiseau. Chem. Int. Ed. 38(1999) 3268-3292.
- [11] A. Riou, Y. Cudennecet Y. Gerault. ActaCryst.C, 43 (1987) 821-823
- [12] P. Lightfoot et A.K. Cheethem, ActaCryst. C, 44(8),(1988). 1331-1334
- [13] B.C. Zhou, Y.W. Yao et R.J. Wang, ActaCryst. 58, (2002).109-110
- [14] A. Aranzabe, A.S.J. Wery, S. Martin, P. Gutierrez-Zorrilla, Inorg. Chim.Acta, 255, (1997).35-45.

---

# ***Chapitre I***

## **Généralités**

---

## **I- Introduction :**

La chimie du phosphore est une science très ancienne vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal. Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires [1]. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore.

Il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

Le terme phosphate peut être utilisé pour décrire tous les composés qui contiennent la liaison P-O, tandis que les orthophosphates sont construits à partir d'unité tétraédrique  $\text{PO}_4$ . [2]

Les fonds marins constituent une excellente source de phosphates, on en extrait des roches riches en phosphore qu'on raffine et qu'on épure afin d'obtenir des produits qui serviront d'ingrédients de base dans maintes industries, dont les détergents, les levains, les pâtes de dentifrice, le traitement des viandes et des fromages, le lait concentré non sucré, les boissons non alcooliques, les produits pharmaceutiques, les adoucissants, les engrais etc.

Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80% d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoro-apatite  $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ .

## **II- Les métaux de transition**

### **II-1- Introduction**

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Les cinquante-six éléments chimiques dits de transition actuellement connus comportent tous, soit à l'état d'élément simple, soit dans un état oxydé stable, une sous-

---

couche électronique d ou f partiellement remplie. L'existence de niveaux profonds incomplets leur confère des propriétés voisines. À l'état de corps simples, ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles). Fortement électropositifs, les éléments de transition, à l'exception des métaux nobles, se dissolvent généralement dans les acides minéraux. Leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques. L'existence simultanée de valences multiples explique leur tendance à la formation de phases non stœchiométriques, ainsi que les propriétés physiques particulières [3-4].

## **II-2- Les Propriétés des métaux**

- Propriétés atomiques :

Les éléments de transition se caractérisent par une participation des orbitales d à la liaison chimique. Cette définition englobe donc tous les atomes et les ions qui possèdent une sous-couche d incomplète : 3d du scandium au cuivre, 4d de l'yttrium à l'argent et 5d du lanthane à l'or. Le remplissage progressif des sous-couches 4f et 5f conduit aux séries des « éléments de transition interne » : les lanthanides (du cérium au lutétium) et les actinides (de l'actinium au lawrencium). On répertorie ainsi, sous l'expression d'éléments de transition, 56 des 117 éléments connus (au début de 2008) de la classification périodique.

L'évolution de leur cortège électronique se traduit par une variation du nombre d'électrons dans les couches profondes  $(n - 1)$  d ou  $(n - 2)$  f, la couche externe ne comportant au maximum que deux électrons ns, à l'exclusion de tout électron np. Il en résulte de grandes analogies entre tous ces éléments de transition [5].

- Propriétés structurales :

Ayant une symétrie essentiellement sphérique, presque tous les éléments de transition cristallisent avec des structures à coordinence élevée (hexagonal compact, cubique à faces centrées, cubique centré). Ils forment soit entre eux, soit avec d'autres métaux des solutions solides, continues ou non, selon leurs structures et leurs rayons atomiques. La nature des phases intermétalliques susceptibles d'apparaître découle des règles de Hume-

---

Rothery, en considérant comme nul le nombre d'électrons de valence des groupes du fer et du platine.

Hydrures, borures, carbures et nitrures des éléments de transition correspondent généralement à des phases d'insertion de l'élément léger dans le réseau métallique.

Les éléments de transition forment avec l'oxygène et les halogènes de nombreux composés binaires ou ternaires. Le réseau anionique imposant la structure par suite de la forte covalence des liaisons, il n'est donc pas surprenant d'observer l'existence de séries isostructurales pour ces composés (les oxydes MO sont tous de type NaCl alors que les sulfures correspondants appartiennent souvent au type NiAs). Ces séries s'avèrent importantes pour les applications industrielles dans la mesure où elles permettent de moduler à la demande les propriétés [6-7].

- Propriétés physiques :

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ( $T_F = 3\ 400\ ^\circ\text{C}$  pour W), propriété qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection). Ce sont en outre des matériaux particulièrement denses ( $d = 22,7$  pour Os). Ils ont une dureté considérable (+ 9 de l'échelle de Mohs pour le carbure de tungstène).

À l'état d'éléments simples, ils constituent de bons conducteurs électroniques dont quelques-uns sont ferromagnétiques (Fe, Co) et d'autres supraconducteurs (V, Nb) à très basse température (réalisation de hauts champs magnétiques).

Si l'existence d'électrons f non appariés confère le plus souvent aux composés des lanthanides les propriétés des électrons localisés (paramagnétisme de Curie, isolant de bandes), la présence d'électrons d célibataires provoque chez les composés de transition des effets différents selon les cas : les électrons sont soit localisés, soit collectifs (paramagnétisme de Pauli, conduction métallique). Une transition isolant-métal peut même se produire lorsque s'élève la température ( $T_t = 340\ \text{K}$  pour  $\text{VO}_2$ ). Au sein d'u [8-9].

- Propriétés chimiques :

La chimie des éléments de transition s'avère très riche puisqu'elle englobe la chimie de coordination et la chimie du solide. Très fortement électropositifs, les éléments de transition sont des réducteurs puissants qui réagissent facilement avec la plupart des agents chimiques. Leur oxydation mène à plusieurs stades de stabilité variable, ce qui provoque parfois leur dismutation :



L'oxyde supérieur correspond à un anhydride d'acide si sa charge est supérieure à + 5 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ). Les métaux de transition passent en solution, à l'exception des métaux nobles (Au, Pt), sous l'action des acides. En solution basique, l'ion formé s'hydrolyse par suite de son caractère acide ; le stade final est l'hydroxyde  $\text{M}(\text{OH})_n$  insoluble dans l'eau. La tendance à la condensation des anions complexes semble générale ; elle s'accompagne d'un abaissement du pH.

Dans un complexe, à tout ligand peut être substitué un ligand plus fort. La symétrie du complexe dépend de la configuration électronique [10].

Parmi les éléments de transition les plus abondants dans la terre est le fer. On le trouve généralement sous forme de sels minéraux tels que  $\text{FeCl}_2$ .

Il compose environ 5 % (en masse) de la croûte terrestre. Au centre de la terre, Il se trouve combiné au nickel en formant un alliage fer-nickel et constituant ainsi 35 % de la masse de la Terre.

Environ 1 météorite sur 20 comprend de la tanite unique alliage de minéral de fer-nickel (fer 35-80 %) et la kamacite (fer 90-95 %). Bien que rares, les météorites de fer sont la forme principale de fer natif (métallique) sur la surface terrestre.

Le fer pur est un métal mou (davantage plus que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

Lorsqu'il se combine à l'oxygène, il forme trois oxydes :  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$  (oxyde ferreux),  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  (oxyde ferrique),  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  (oxyde magnétique).

A l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ . La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable.

---

En solution aqueuse, il présente deux valences principales :

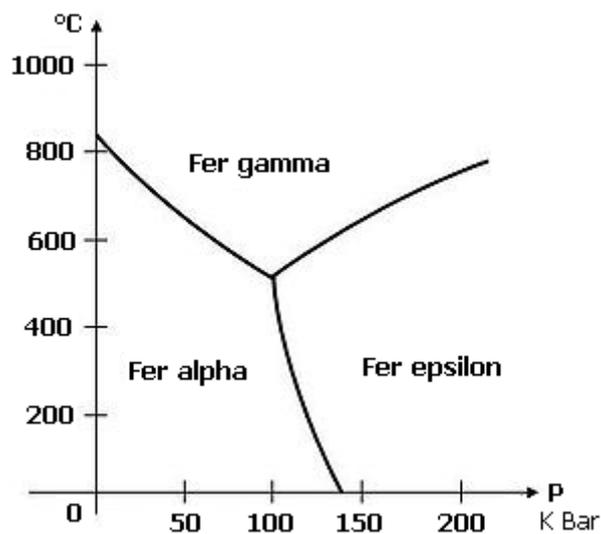
- $\text{Fe}^{2+}$  (le fer ferreux) qui présente une faible couleur verte ;
- $\text{Fe}^{3+}$  (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

Il se trouve aussi dans l'hémoglobine du sang, qui permet aux globules rouges de transporter l'oxygène.

En fonction de la température, le fer se présente sous plusieurs formes allotropiques:

- Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (fer  $\alpha$  ou ferrite).
- À partir de 912 °C, il devient cubique à faces centrées (fer  $\gamma$  ou austénite).
- Au-delà de 1394 °C, il redevient cubique centré (fer  $\delta$ ).
- Il fond à 1535 °C.

La transformation en  $\text{Fe}_\epsilon$  (structure hexagonale compacte) ne se rencontre qu'à des pressions supérieures à 110 k bar.



**Figure 01** : Diagramme de phases solides du fer.

Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ.

---

### **III- Ligand organique**

Un ligand est un atome, ion ou molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique).

L'interaction métal/ligand est du type acide de Lewis/base de Lewis. Dans ce cadre l'association d'un ou de cation(s) (ou atome) métallique(s) central(aux) avec un/des ligands(s) est un édifice qui se nomme complexe de coordination (ou complexe organométallique s'il contient au moins une liaison métal-carbone).

Le mot français désignant un ligand est « coordinat ». En effet, ligand est un mot anglais, bien que très employé en chimie française.

#### **III-1- Les différents types de ligands :**

Les ligands sont de nature très variée. Parmi les plus courants on trouve des molécules comme l'eau  $H_2O$  ou l'ammoniac  $NH_3$  ou des anions comme les chlorures  $Cl^-$ , les cyanures  $CN^-$ , les hydroxydes  $OH^-$ .

Les molécules portant plusieurs fonctions chimiques pouvant se lier au cation métallique sont des ligands poly dentés ou poly dentes (l'anglicisme polydentate est parfois utilisé, à tort) : leur denticète, c'est-à-dire le nombre d'atomes susceptibles de se lier au métal, est supérieure à 1. La liaison des ligands polydentés est favorisée entropiquement par rapport à celle des ligands monodentés (ou monodentes, denticète=1). En effet, dans les réactions de déplacement de n ligands monodentés (souvent, des molécules de solvant) autour d'un ion central par 1 ligand polydenté il y a augmentation du nombre de molécules total de n-1, ce qui est favorable entropiquement.

- Quelques exemples de ligands monodentés neutres:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $CO$  et  $NO$ .
- Quelques exemples de ligands monodentés ioniques:  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$  et  $OH^-$ .

---

### III-2- Formation des complexes :

La capacité d'un ligand à se lier à un métal est corrélée approximativement à sa nucléophilie dans les réactions organiques

Si des ligands au minimum bidentés (ou bidentes) peuvent former des cycles à 5 ou 6 avec le cation central (ces cycles sont, comme en chimie organique, favorisés thermodynamiquement), la stabilité du complexe est améliorée. Il s'agit de l'effet chélate. L'étymologie de ce mot révèle son sens : en effet il dérive du grec khêlê : « pince ». La stabilisation supplémentaire due à l'effet chélate tire son origine du fait que la liaison au cation central de la première fonction pouvant servir de ligand place à proximité du cation les autres doublets libres de la molécule, ce qui est favorable entropiquement.

### III-3- Ligands particuliers :

- L'EDTA (l'acide éthylène diamine tétra acétique)[11] ligand hexadentate très utilisé en chimie des solutions. Il sert pour traiter les empoisonnements aux métaux lourds.
- Les cryptands et éthers couronnes utilisés pour solubiliser des ions en milieu organique.
- Le monoxyde de carbone toxique à cause de son affinité pour le fer de l'hémoglobine, comme les ions cyanures.
- Le cyclopentadiényle forme des complexes par interaction de son système pi avec le cation central pour former des complexes sandwichs comme les ferrocène.

## IV- Généralités sur les phosphates

### IV-1- Rappel historique :

Il semble que l'alchimiste arabe Alchid Bechil, (XII<sup>e</sup> siècle) connaissait déjà le phosphore. Officiellement il a été découvert en 1669 dans l'urine humaine par Henning Brand, un alchimiste allemand également à la recherche de la pierre philosophale. Il a isolé cet élément en traitant une grande quantité d'urine par évaporations et distillations successives. Enfin par chauffage prolongé, il a constaté la présence d'une matière solide déposée sur les parois de ses cornues. Ce dépôt présentait la caractéristique d'émettre une lumière blanchâtre dans le noir en présence d'air (d'où le nom de phosphore : du grec phos, lumière et phoros, celui qui porte). Vers 1690, l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé : l'adjonction de silicate donne des scories, à partir desquelles il était plus facile d'obtenir le phosphore. Il est maintenant extrait de roches ayant un fort contenu en phosphates. Ces

---

roches existent partout dans le monde et le phosphore représente quantitativement le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre [12].

Il existe sous 3 formes allotropiques : le phosphore blanc ou jaune, très toxique qui s'enflamme spontanément à 34°C en présence d'oxygène, le phosphore rouge obtenu à partir du précédent par chauffage prolongé et le phosphore noir ou violet par chauffage très intense sous pression élevées ; les dernières formes ne sont pas toxiques [13].

#### **IV-2- Les domaines d'applications**

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel:

##### **IV-2- a- Dans la biologie:**

- Ils sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- $P_2O_5$  constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières; par exemple les salmonelles pour la volaille.
- Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

##### **IV-2- b- Dans l'écologie et l'hydraulique:**

- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre.
- Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité.
- Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.
- Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal.

---

- Les phosphates sont une source de nourriture pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

**IV-2- c- Dans l'alimentation:**

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.

- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.

- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage.

**IV-2- d- Dans l'industrie:**

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau).

L'actualité des études sur les phosphates peut s'analyser en examinant les publications majeures qui ont jalonné les cinquante dernières années ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. Pour baliser cette démarche, il faut citer en premier lieu les livres de J.R. Van Wazer (1958) [14], D.E.C. Corbridge (1974) [15], M.T. Averbuch-Pouchot et A. Durif (1966) [16] et autres. [17-20]

La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier ces dernières années à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes [21-22], sorbants et échangeurs d'ions. [23-24]

Dans cette branche de phosphates métalliques, existent plusieurs systèmes différents tels que: V-P-O, Zn-P-O, Fe-P-O, Co-P-O, Mo-P-O, M-Co-P-O (avec M= Na, K, Rb, Cs et  $\text{NH}_4^+$ ) et autres. [25]

Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années. La grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre  $\text{PO}_4^{3-}$  qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilités mécanique, chimique et thermique. [26]

---

### **IV-3- Acide phosphorique :**

L'acide phosphorique ou acide orthophosphorique (o-phosphorique) est un oxacide à base de phosphore de formule  $H_3PO_4$ . C'est un triacide. Il intervient souvent en minéralogie et a une importance capitale en biochimie. C'est un acide minéral obtenu par traitement du minerai de phosphate ou par combustion du phosphore.

A température ambiante, l'acide phosphorique est un solide cristallin de densité 1,83, qui fond à 42,35 °C. Il est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution finale. Il constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphatés).

#### **IV-3-a- Préparation et propriétés générales :**

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé est par voie humide, dans lequel l'acide est obtenu par attaque directe du phosphate minéral par un acide fort (acide sulfurique). Il est largement utilisé dans le monde car il présente l'avantage de produire un acide ayant un faible prix de revient. Les principaux procédés par voie humide ont pour nom: Rhône-Poulenc, Prayon, Nissan, Mitsubishi. Les trois principales phases comprennent :

- ✓ Le broyage : le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.
- ✓ L'attaque filtration : Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 98,5% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de  $P_2O_5$ ) en milieu aqueux. Le mélange donne une bouillie. La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 29%  $P_2O_5$  du phosphogypse via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.
- ✓ La concentration : La fonction de la concentration de l'acide phosphorique est de permettre l'évaporation de l'eau pour obtenir un acide tirant 54% de  $P_2O_5$ .

Il existe un deuxième procédé appelé "la voie sèche", basée sur l'hydratation de l'anhydride phosphorique, ce procédé est plus coûteux et ne sert qu'à obtenir un acide phosphorique pur nécessaire pour les laboratoires de recherche, pour la fabrication de produits alimentaires et des produits pharmaceutiques.

---

A l'état cristallin l'acide phosphorique existe en tant que  $H_3PO_4$  et comme hémihydrates,  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . Un autre hydraté,  $10 H_3PO_4 \cdot H_2O$ , a également été signalé, mais son existence n'a pas été confirmée [27].

#### **IV-3-b-Utilisations de l'acide phosphorique :**

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est utilisé dans :

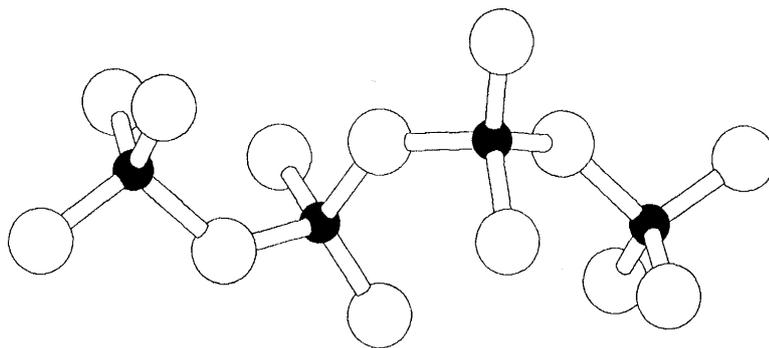
- La fabrication d'engrais superphosphates (la matière première peut alors être sous forme d'acide super phosphorique)
- La synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates
- Le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal
- Le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine
- Le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire
- Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques
- Les produits de nettoyage tels que les détartrants pour cuvettes et urinoirs et les produits à polir le métal
- L'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola
- Le traitement des eaux usées
- La synthèse d'ignifugeants pour textiles
- La coagulation du latex de caoutchouc
- Les catalyses acides en pétrochimie
- La synthèse de produits pharmaceutiques.

#### **IV-3-c- Classification des anions phosphoriques:**

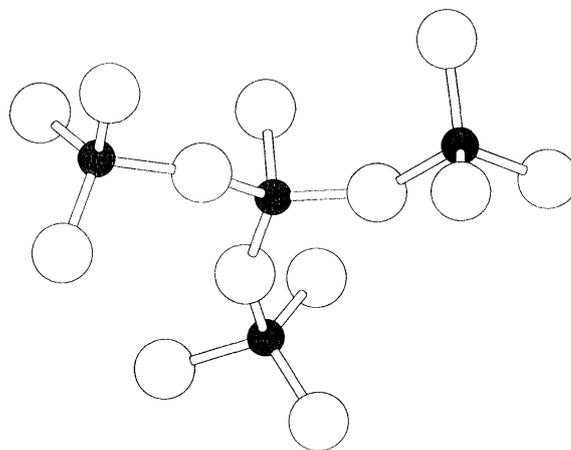
Les phosphates se divisent en deux catégories principales: les phosphates non condensés ou monophosphates et les phosphates condensés. Les premiers sont caractérisés

par un anion unique formé d'un simple tétraèdre  $\text{PO}_4$  isolé, tandis que dans les seconds les anions renferment les liaisons P-O-P. Les processus de condensation qui conduisent à ce deuxième type d'anions sont très variés et donnent quatre classes principales d'anions condensés :

- 1- Les oligophosphates: caractérisés par des chaînes finies de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , la formule générale décrivant ces anions est  $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  (figures 02 et 03). Les groupements  $\text{PO}_4$  sont monodentates.



**Figure 02:** Représentation en perspective du groupement anionique  $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$  linéaire.



**Figure 03:** Représentation en perspective du groupement anionique  $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$  ramifié.

Nomenclature:

Nombre d'atomes de P	Anions	Nomenclature Ancienne	Nomenclature Actuelle
2	$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	Pyrophosphates	Diphosphate

3	$[P_3O_{10}]^{5-}$	Tripolyphosphates	Triphosphates
4	$[P_4O_{13}]^{6-}$	Tetrapolyphosphates	Tetra phosphates IsoTetra phosphates
5	$[P_5O_{16}]^{7-}$	Pentapolyphosphates	Pentaphosphates

2- Les polyphosphates à chaînes infinies: caractérisés par un anion de même type que celui des oligophosphates mais renfermant un grand nombre (1000 à 10000).

Un autre type de condensation conduit aux anions cycliques.

3- Les cyclophosphates dont la formule générale du cycle est  $P_nO_{3n}$  actuellement connus pour  $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$  et  $12$ .

Nomenclature:

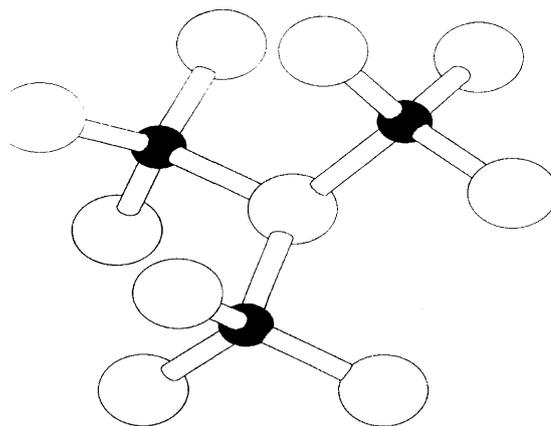
Nombre d'atomes de P	Anions	Nomenclature Ancienne	Nomenclature Actuelle
3	$[P_3O_9]^{3-}$	Trimétaphosphates	Cyclotriphosphates
4	$[P_4O_{12}]^{4-}$	Tétramétaphosphates	Cyclotétraphosphates
5	$[P_5O_{15}]^{5-}$	Pentamétaphosphates	Cyclopentaphosphates
6	$[P_6O_{18}]^{6-}$	Héxamétaphosphates	Cyclohexaphosphates
8	$[P_8O_{24}]^{8-}$	Octamétaphosphates	Cyclooctophosphates
9	$[P_9O_{27}]^{9-}$	Nonamétaphosphates	Cyclononaphosphates
10	$[P_{10}O_{30}]^{10-}$	Decamétaphosphates	Cyclodécaphosphates
12	$[P_{12}O_{36}]^{12-}$	Dodécamétaphosphates	Cyclododécaphosphates

4- Les ultraphosphates: très riches en acide phosphorique dont les anions peuvent être décrits par la formule générale:  $[P_{n+2}O_{3n+5}]^{n-}$ .

Nomenclature:

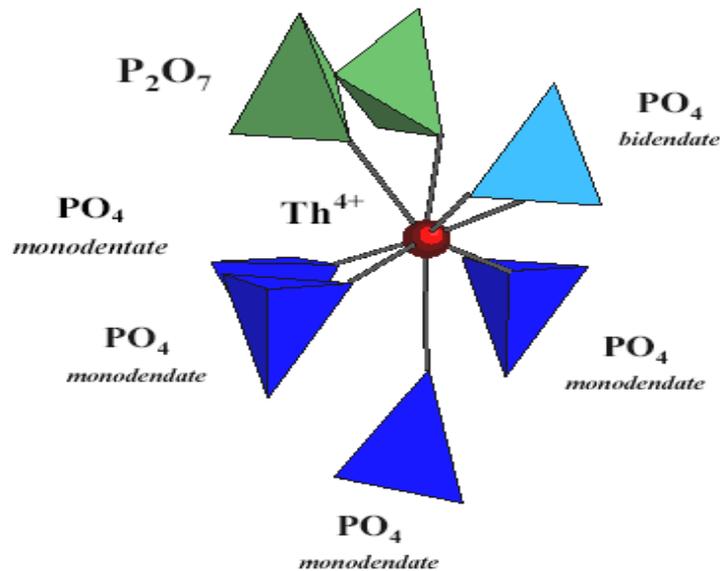
<i><b>n</b></i>	<i><b>anions</b></i>	<i><b>Sels correspondants</b></i>
<b>1</b>	$[P_3O_8]^-$	Mono-ultraphosphates
<b>2</b>	$[P_4O_{11}]^{2-}$	Di-ultraphosphates
<b>3</b>	$[P_5O_{14}]^{3-}$	Tri-ultraphosphates
<b>4</b>	$[P_6O_{14}]^{4-}$	Tetra-ultraphosphates
<b>5</b>	$[P_7O_{20}]^{5-}$	Penta-ultraphosphates
<b>6</b>	$[P_8O_{23}]^{6-}$	Hexa-ultraphosphates

Toute classification n'est pas parfaite. L'apparition d'anions phosphoriques substitués dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygènes d'un tétraèdre  $PO_4^{3-}$  sont substitués par d'autres atomes ou groupements d'atomes conduit à observer des types d'anions qui ne sont pas décrits par la classification donnée ci-dessus (figure 4).



**Figure 4:** Le groupement  $N(PO_3)_3$  observé dans  $Na_3Al_3[N(PO_3)_3]$ . Les cercles noirs représentent le phosphore, Le cercle entre les atomes de P est un atome de N, les autres atomes sont des O.

Les groupements phosphates peuvent être monodentates ou bidentés et forment avec les métaux des structures à trois dimensions (figure 5).

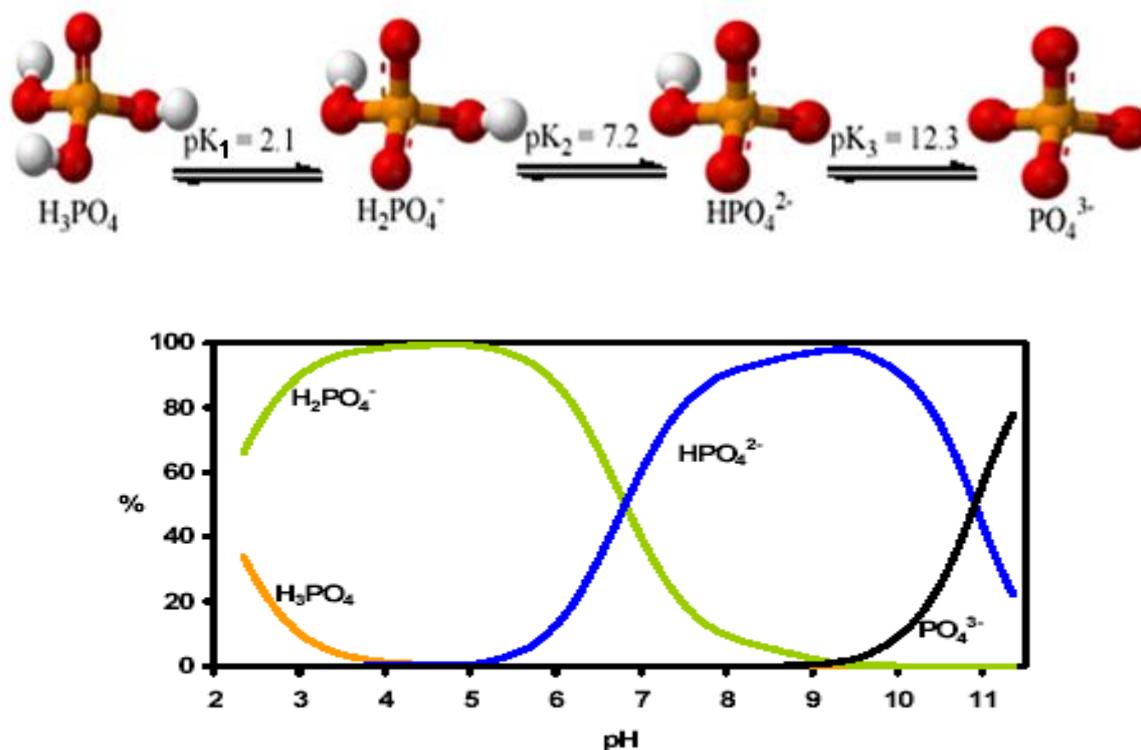


**Figure 5:** Polyèdres de coordination du thorium dans  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

L'un des composés les plus importants du phosphate est l'acide ortho phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{PO}(\text{OH})_3$ , connu depuis très longtemps.  $\text{PO}_4^{3-}$  est tribasique (triacide); à 25 °C,

$\text{pK}_1 = 2.1$ ,  $\text{pK}_2 = 7.2$ ,  $\text{pK}_3 = 12.3$ . Un grand nombre de complexes de phosphate de métaux sont connus [28]. L'acide orthophosphorique et les phosphates forment des complexes avec beaucoup d'ions des éléments de transition [29]. Les ions phosphates  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  sont des types de ligands monodentates, chélates ou de pont [30].

En solution aqueuse, la prédominance de l'une ou l'autre des formes du phosphate dépend du pH de la solution et leur concentration est gouvernée par la relation d'équilibre:  $\text{pK}_i = -\log K_i$  (figure 6).



**Figure 6:** Distribution des ions phosphates en fonction du pH de la solution.

Les structures microporeuses des éléments de transition ont été l'objet d'un grand nombre de recherche à travers le monde entier ces dernières années au vu de leurs propriétés physiques et chimiques: catalyse, échange d'ions, conduction ionique et magnétisme.

Dans ce contexte, les phosphates des éléments de transition ont été les plus étudiés. Un grand nombre d'orthophosphates a été caractérisé ces dernières deux décennies, initié par la découverte de la grande diversité dans les structures des phosphates d'aluminium [31], de béryllium [32] et de zinc [33].

En effet l'activation des solides est fréquemment induite en substituant certains cations par des éléments de transitions: on leur confère de cette manière des propriétés physiques telle que la luminescence ou chimiques telle que l'activité catalytique. C'est ainsi que l'introduction d'ions comme  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  dans un réseau de phosphate métallique est utilisée pour l'élaboration de phosphates catalyseurs [34].

---

## V- La liaison hydrogène

### 1- Introduction :

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle est particulièrement connue pour être responsable de la structure 3D de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau.

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'AND [35].

Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

### 2- Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène

#### a) Variations anormales des constantes physiques [36,37]

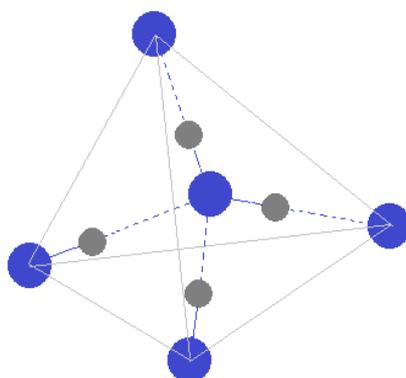
La règle selon laquelle les constantes physiques (températures d'ébullition et de fusion, chaleurs latente de changement d'état,...) augmentent avec la masse molaire (en raison des forces de London), connaît une exception en ce qui concerne les composés hydrogénés des colonnes Va (azotides), VIa (sulfurides) et VIIa (halogènes) du tableau périodique des éléments (tableau 1). La comparaison des chaleurs de changement d'état montre les mêmes anomalies. Ces écarts montrent l'existence d'interactions importantes entre les molécules  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et HF qui sont dues à un type de liaison plus énergétique que les liaisons de Van der Waals, entre les atomes d'azote (d'oxygène ou de fluor), et un d'hydrogène d'une molécule voisine.

**Tableau 1 :** Températures d'ébullition (Handbook of Chemistry and Physics 63rd edition) et variations des constantes physiques pour les composés hydrogénés des colonnes IV, Va, VIa et VIIa du tableau périodique des éléments.

IV	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub>	SnH <sub>4</sub>
T eb.( °C)	-164	-111,8	-88,5	-52
Va	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>
T eb.( °C)	-33,5	-87,7	-55	-17,1
VIa	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	HeSe	HeTe
T eb.( °C)	100	-61	-42	-2
VIIa	HF	HCl	HBr	HI
T eb.( °C)	19,54	-84,9	-67	-35,38

*b) Formation d'édifices particuliers [36,37]*

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons ont permis de prouver, par mesures d'angles et de longueurs de liaisons, l'existence d'assemblages moléculaires comme ceux provenant de la dimérisation des acides carboxyliques (liaison intermoléculaire), ou du phénomène de chélation pour certains dérivés du phénol (liaison intramoléculaire). L'étude de la structure de l'eau à l'état solide a mis en évidence que l'oxygène d'une molécule était au centre d'un tétraèdre régulier de quatre autres oxygènes (figure 1), et d'un tétraèdre irrégulier de quatre hydrogènes. Cet édifice a trouvé une explication grâce à la liaison hydrogène entre molécules d'eau, en attribuant à l'oxygène deux liaisons hydrogène intermoléculaires en plus de deux liaisons covalentes.



**Figure 1 :** Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons hydrogène.

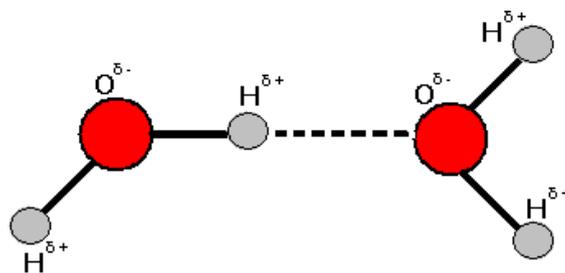
c) Par méthodes spectroscopiques [37,38]

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H, entraînant une diminution de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  le nombre d'onde de la vibration d'étirement, ainsi qu'une augmentation importante de l'intensité. Nous avons par exemple lors de la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool, affaiblissement de la liaison O-H et par conséquent une diminution du nombre d'onde en spectroscopie infrarouge, qui dans le cas d'une fonction alcool non associée par liaison H est de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , et qui en fonction du degré d'association, peut atteindre  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . La liaison hydrogène influence également le spectre Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires.

En spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, la formation de la liaison hydrogène réduit la densité électronique autour des protons, entraînant un déplacement du signal RMN vers les basses fréquences de quelque ppm.

### **3-Nature de la liaison hydrogène**

La liaison hydrogène est une interaction attractive de basse intensité (20 fois plus faible que la liaison covalente classique) entre un donneur de proton «D» fortement électro-négatif tels que l'azote (électro-négativité :  $c = 3$ ), l'oxygène ( $c = 3,5$ ) et le fluor ( $c = 4$ ) et un accepteur de proton «A» d'une même molécule ou de deux molécules différentes [38-40]. La liaison hydrogène s'établit quand l'atome d'hydrogène est engagé entre un hétéroatome électro-négatif « D » comme N, O et F, et un atome « A » présentant un excès d'électrons par rapport à l'atome « D » [41-46] (figure 2).



- Pour la liaison  $\sigma$ :  $d_{\text{O-H}} = 1 \text{ \AA}$  et  $E_{\text{cov}} = 460 \text{ KJ/mole}$ .
- Pour la liaison Hydrogène:  $d_{\text{O} \cdots \text{H}} = 1,8 \text{ \AA}$ . et  $E_{\text{h}} = 24 \text{ KJ/mole}$ .

**Figure 2** : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Cependant, l'expérience et les résultats théoriques ont montré que, même C-H peut être impliquée dans les liaisons hydrogène et les électrons  $n$  peuvent agir en tant qu'accepteurs de protons dans de nombreux systèmes chimiques [40-42, 47].

La liaison hydrogène est définie par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit.

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faible. Les propriétés de ces trois types sont mentionnées dans le tableau I.

**Tableau 2** : Caractéristiques générales des liaisons hydrogène. Les informations numériques donnent seulement des intervalles de valeurs [48].

<b>Paramètres de la liaison hydrogène</b>	<b>Forte</b>	<b>Modéré</b>	<b>Faible</b>
Type d'interaction	Fortement covalente	Essentiellement électrostatique	Electrostatique
Longueur de la liaison H...A (Å)	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
A-H par rapport à H...A	A-H $\sim$ H...D	A-H < H...D	A-H $\ll$ H...D
Longueur de la liaison D – A (Å)	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
Angles des liaisons hydrogène(°)	170 – 180	> 130	> 90
Energies de la L.H (Kcal/mol)	15 - 40	4 - 15	< 4
Valence Vs en IR (cm <sup>-1</sup> )	25%	10 – 25%	< 10%

---

#### **4- Les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène**

La stabilité d'un cristal est caractérisée par son énergie réticulaire  $E_r$ , qui est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse. Plus  $E_r$  est importante, plus le solide est stable.

#### **5- Conditions pour former une liaison hydrogène**

Pour qu'une interaction dipôle-dipôle ait lieu et favorise la formation de la liaison hydrogène il faut que :

- L'atome d'hydrogène doit être lié à un atome très électronégatif tel que F, O ou N. Ainsi, quand l'électronégativité de l'atome porteur est grande, la force de la liaison hydrogène est grande. Par exemple, électronégativité de F, O et N, diminue de la façon  $F > O > N$ , par conséquent, les forces de liaisons H diminue dans le sens :

$F - H \dots F$  [46] >  $O - H \dots O$  [47] >  $N - H \dots N$  [49].

- La taille de l'atome électronégatif ne doit pas dépasser une certaine limite car la force d'attraction de l'atome diminue quand sa taille augmente. Par exemple N et Cl ont la même électronégativité mais la liaison hydrogène formée dans le cas de H-Cl est plus faible que celle formée dans le cas de N-H à cause de la grande taille de l'atome de Cl.

#### **6-Propriétés de la liaison hydrogène**

##### **a- Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur**

Dans le cas de la liaison hydrogène, les atomes se rapprochent plus que ne le permet la somme de leurs rayons de Vans Der Waals, ceci implique une distance plus courte que celle d'une interaction type Van Der Waals. La distance H...O est par exemple d'environ 1,9 Å dans la liaison  $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$ , alors que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å. Les résultats sont résumés dans le tableau II.

**Tableau II** : Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.

	<b>Distance D...A (Å)</b>		<b>Exemples</b>
$\text{-O-H...O}$ 	$2.8 \pm 0.1$	Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.	A new chain-like cadmium(II) coordination polymer containing chains of water molecules [50].
$\text{O-H...O=C}$ 	$2.8 \pm 0.1$	Liaisons hydrogène entre molécule et l'eau.	Redétermination of guaninium chloridedihydrate [51].
$\text{>N-H...O}$ 	$2.9 \pm 0.1$		
$\text{>N-H...O=C}$ 	$2.9 \pm 0.1$	Liaisons très importantes dans Les structures des molécules biologiques.	A chain of edge-fused rings built from a three-centre N-H... (N, O) hydrogen bond [52].
$\text{N-H...N}\equiv$ 	$3.1 \pm 0.2$		

### **b-Directivité de la liaison :**

L'angle de liaison est proche de  $180^\circ$ . Le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur. Cette directionnalité est une conséquence des 2 contributions attractives majeures que sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulières telles que les protéines ou l'ADN.

### **c- D'autres propriétés de la liaison hydrogène :**

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entraînant les dipôles de

molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues, à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créé par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kJ/mole (22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau), alors que celle d'une liaison de Van der Waals est entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes.

Cette énergie de liaison hydrogène est de l'ordre de celles mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (300 K), ce qui explique son rôle essentiel dans les processus biologiques dont la réactivité est souvent conditionnée par l'évolution dynamique du réseau de liaisons hydrogène [50].

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les solvants, et possède une énergie intermédiaire entre celle des liaisons dipôle-dipôle, et celle des liaisons covalentes. Le tableau III suivant donne quelques valeurs de cette énergie pour les molécules dont un atome d'oxygène, d'azote ou de fluor interagit avec l'hydrogène [51].

**Tableau III :** énergies intermédiaire de différentes liaisons hydrogènes.

Liaison	O-H...O	C-H...O	N-H...O	O-H...N	N-H...N	N-H...F
Energie (Kj/mol)	24	11	10	20	25	21

La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H<sup>+</sup> entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives.[52]

### **7-L'importance de la liaison hydrogène :**

La réalisation de l'importance des liaisons hydrogène pour l'organisation structurale de macromolécules biologique est venu bien avant la détermination à résolution atomique de protéine et les structures d'acides nucléiques qui ont été rendue possible par les méthodes de cristallographie aux rayons X. Basée sur la combinaison de la diffraction de fibre de

---

rayons X et les résultats des analyses de petites molécules de la structure cristalline, Watson, Crick et Franklin ont dérivé de la topologie de la double hélice d'ADN de la même manière que Huggins, puis Pauling, Corey, Branson avaient modélisé le repliement spatial des polypeptides à partir des résultats d'analyses de la structure cristalline des acides aminés.

Les liaisons hydrogène paires de bases de Watson-Crick ont ensuite été montrées à être une caractéristique de toutes les structures de doubles hélices connues d'origine naturelle des acides nucléiques et la base pour le codage des génériques dans tous les organismes vivants. De même, parmi les liaisons hydrogène polypeptide proposées des régimes de conformation, la  $\alpha$ -hélice et  $\beta$ -feuillet plissé, se sont révélés être les caractéristiques les plus récurrentes qui stabilisent les structures secondaires des protéines.

Toutes les recherches structurales ultérieurement faites sur les protéines et acides nucléiques ont renforcé le concept que, bien que les liaisons hydrogène sont des interactions faibles, ils sont la plus importante d'interaction atomique déterminant le pliage en trois dimensions de ces macromolécules biologiques.

Les liaisons hydrogène ont des propriétés fonctionnelles qui sont indispensables aux processus vitaux. Ils sont des interactions faibles par rapport aux liaisons covalentes ou ioniques, et peuvent donc être mis sous tension (activé) ou hors tension (désactivé) avec des énergies qui sont dans la fourchette des fluctuations thermiques à des températures de vie.

Cela signifie que les processus qui exigent une reconnaissance et réaction rapide d'intermoléculaires peuvent se produire facilement. Les interactions fortes, avec des énergies de collage bien au-delà de ceux qui sont atteints par des liaisons hydrogène, entraverait sérieusement la circulation de l'information biologique et événements.

D'autre part, la faiblesse de la liaison individuelle est telle qu'il n'est souvent pas suffisant pour assurer la force et la spécificité nécessaire pour les processus biologiques. Si les donneurs et les accepteurs des liaisons hydrogène sont disposés dans des géométries particulières, l'interaction des liaisons hydrogènes deviennent très spécifiques, avec des points forts additif et souvent coopérative.

Pour la description de ces propriétés, les notions de la structure de liaison hydrogène sont importants, et pour tout cela les liaisons hydrogène sont essentiels pour maintenir les molécules à l'état actif pour que les réactions biologiques se réalisent.[53]

---

## Références:

- [1] J.C. Fardeau, C. Morel, Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), mars 2002.9-11.
- [2] D.E.C. Cobridge Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 94,(1971).271-278.
- [3] F. BASOLO, Transition Metal Chemistry, 2 vol., Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1973-1977
- [4] F. BASOLO & J.L. BBURMEISTER dir., On being well-coordinated : a half-century of research on transition metal complexes, World Scientific, New Jersey, 2003
- [5] J.M. BREGEAULT, Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition, Masson, Paris, 1992
- [6] P.A. COX, Transition Metal Oxides : An Introduction to their Electronic Structures and Properties, Oxford Univ. Press, New York, 1992
- [7] J.B. GOODENOUGH, Les Oxydes des éléments de transition (Metallic Oxides, 1971), trad. A. Casalot, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
- [8] Chimie moléculaire des éléments de transition, cours de l'École d'été, C.N.R.S., Paris, 1981
- [9] Ferrites, Transition Elements, Luminescence, Springer, New York, 1981
- [10] B.N. FIGGIS, Introduction to Ligand Fields Theory, Interscience, New York, 1966, rééd. Krieger, Melbourne (Fla.), 1986
- [11] ACIDE EDETIQUE , fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques , consultée le 9 mai 2009
- [12] J.R. Van Wazer. Phosphorus and its compounds,Interscience Publishers,(1961)93.
- [13] S.S. Zumdahl, J.M. Gagnon, M. Rouleau, Chimie générale, Ed. De BoeckUniversité, (1999)444 .
- [14] J.R. Van Wazer "Phosphorus and its Compounds" Interscience, New York.(1958).
- [15] D.E.C. Corbridge "The structural Chemistry of Phosphorus" Elsevier, Amsterdam, (1974).
- [16] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif ."Topics in Phosphates Chemistry" World scientific, Singapour, (1994).
- [17] Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Toulouse 16-20 mai 1967 in Bull. Soc. Chim. (France),(1968). pp.1663-1847,
- [18] European Journal of Inorganic and Solid State Chemistry, (1981).
- [19] Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem), Eur. J.Solid State Inorg.Chem., (1991). 28, 1.

- 
- [20] Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars 2002.
- [21] G. Centi (1993). *Catal. Today* 16, 1.
- [22] I.J. Ellison, G.J. Hutchings, M.T. Sananes, J.C. Volta *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994). 1093-1095.
- [23] A. Clearfield, *Chem. Rev.* 88,(1988). 125-128.
- [24] S.L.Suib, *Chem. Rev.* 93,(1993). 803-807.
- [25] S.L. Edurne, L.M.José, L.P.José, I.A. Maria &R.J.Teofilo, *solid State Chem.* 180, (2007).1686-1697.
- [26] R.C. Haushalter, L.A.Mundi, *Chem. Mater.* 4,(1992). 31-35.
- [27] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *topics in phosphate chemistry*, Ed. World Scientific Publishin Co. (1996)21.
- [28] K. Abu-Shandi, C. Janiak & B. Kersting, *ActaCrystallogr.* C57,(2001).1261-1263.
- [29] R. Finn & J. Zubieta, *Chem. Commun.* (2000).1321-1322.
- [30] S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38, (1999).3480-3483.
- [31] S.T. Wilson, B.M. Loc, C.A. Messin, T.R. Cannan & E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104,(1982). 1146-1151.
- [32] G. Harvey & W.M. Meier, *Stud. Surf.Sci. Catal*, A, 49, (1989).411-414.
- [33] T.E. Gier & G.D. Stucky, *Nature (London)*, 349, (1991).508-510.
- [34] E.C. Brittonm, A.J. Bietzler & C.R. Noddings, *Ind. And Ing. Chem.*, 43.(1951).2871-2874.
- [35] J.D. WATSON and F.H.C. CRICK, *Nature*, May 30, 1953, No. 4501.
- [36] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Oxford Science Publications, seconde edition (1986) volume 2.
- [37] B.T.M. Willis (édité par), *Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering*, Oxford University Press, (1973).
- [38] I. Hargittai, M. Hargittai (édité par), *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction*, VCH Publishers, (1988).
- [39] G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford University Press, troisième édition (1975).
- [40] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Oxford Science Publications, seconde edition (1986) volume 1.
- [41] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, Oxford. 1997.

- 
- [42] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* Cornell University Press, Ithaca, New York. 1960.
- [43] G.R. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford. 1999.
- [44] G.A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biology and Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin. 1991.
- [45] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York. 1997.
- [46] A.D. Buckingham, A. C. Legon, and S. M. Roberts, *Principles of Molecular Recognition*. Blackie Academic & Professional, London. 1993.
- [47] J. Slawomirgrabowski, *Hydrogen Bonding New Insights*. Department of Physics and Chemistry University of Łódź, Poland.
- [48] T. Steiner, *The hydrogen bond in the solid state*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 : 2002. 48–76.
- [49] A. Czapik, H. Konowalska and M. Gdaniec. *Acta Cryst.* C66, (2010). o128-o132.
- [50] F. Cavillon. *Thèse de doctorat*. Université des Sciences et Technologies de Lille. France.
- [51] F. Elie : *Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques* : août 2004.
- [52] Y. Maréchal (CEA Grenoble). *Propriété des liaisons hydrogène*.
- [53] W. Saenger, *Principles of nucleic acid structure*, Springer-Verlag, New York. (1984).

---

# ***Chapitre II***

Diffraction des rayons X et  
synthèse hydrothermale

---

## I- Diffraction des rayons X

### 1- Introduction :

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen découvrit de mystérieux rayons capables de passer au travers du corps humain [1]. Du fait de leur nature inconnue, il les appela rayons X. Les rayons X sont, en fait, des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est à dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques.

Laüe suggéra que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique. Ceci fut vérifié expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants, P. Knipping et W. Friedrich, qui obtinrent le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur du sulfate de cuivre [2]. Cette expérience permit de montrer que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et révéla la nature périodique des cristaux.

L'étape majeure suivante fut l'œuvre de Sir William Henry Bragg qui dessina et construisit le spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. A la suite de l'expérience de Laüe de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir William Lawrence Bragg comprit la dualité onde corpuscule des rayons X [3]. Cette vision lui permit de déterminer en 1912 la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction X [4].

L'association du père, développant la méthode de bombardement de monocristaux avec des rayons X par des tubes sous vide construits spécialement, et du fils, capable d'établir des relations mathématiques fondamentales entre la structure cristalline atomique et son spectre de diffraction, leur permit de résoudre les premières structures cristallines dont celles du sel (NaCl), du KCl, et du diamant. Les rayons X purent alors être utilisés comme un instrument pour la caractérisation systématique de la structure des cristaux et ont ainsi fondé une nouvelle branche de grande importance de la science.

La méthode de diffraction X a été ensuite développée indépendamment par Debye &

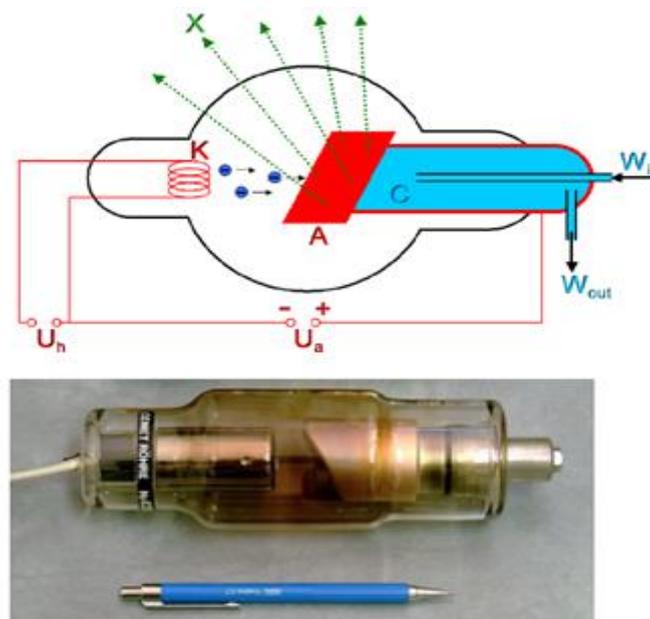
Scherrer (1916) [5] et par Hull (1917,1919) [6,7] et donc souvent appelée la méthode Debye-Scherrer-Hull. Leurs articles classiques ont donné les bases de la méthode d'exploitation des diagrammes de diffraction sur poudre.

## 2- Production des RX :

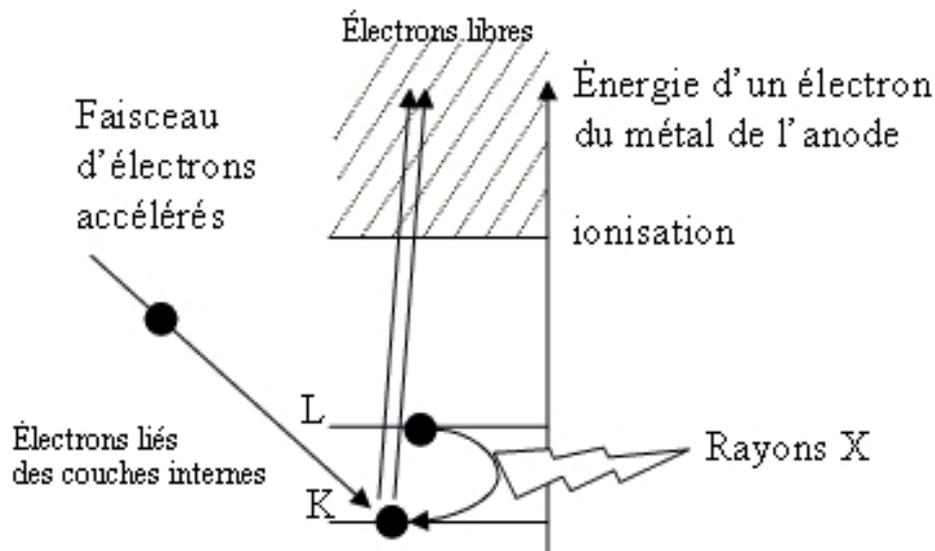
Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (figure 01). Le principe est le suivant : des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- 1- le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X.
- 2- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental. (figure 02).

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.



**Figure 01-** Tube de Coolidge



**Figure 02-** Transitions électroniques responsables de la production de rayons X

### 3- Diffraction des R X et détermination structurale sur monocristal :

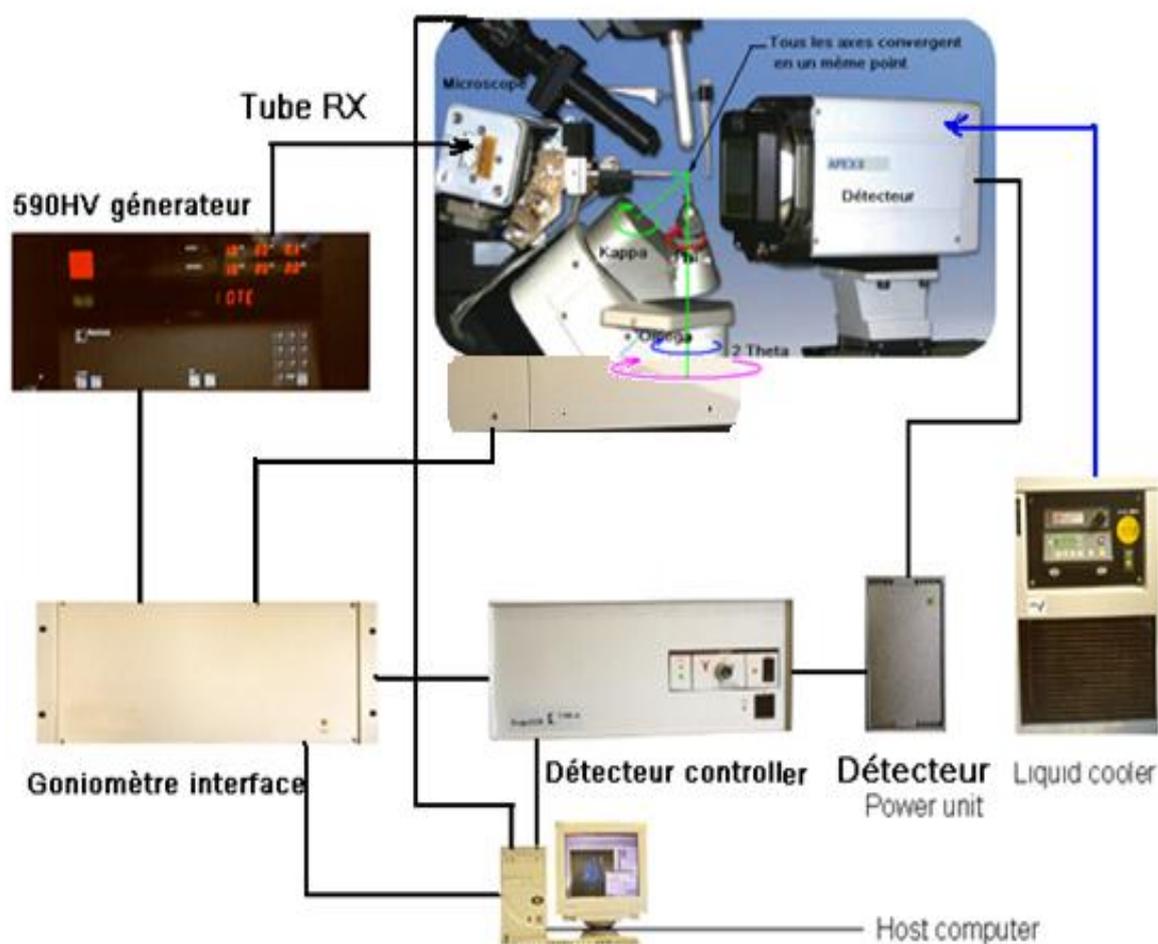
#### 3-a- Choix du monocristal :

Pour obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, les monocristaux doivent satisfaire à des critères de dimensions et de forme

- **Monocristallinité**: le cristal choisi doit être monocristallin. Pour cela, il doit présenter des contours nets et transmettre uniformément la lumière polarisée d'un microscope polarisant.
- **Dimensions du cristal** : quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée par absorption. Par conséquent, le phénomène d'absorption impose de limiter la taille du cristal. Un cristal suffisamment gros permet d'augmenter l'absorption et d'avoir des taches de réflexion de grande taille, par contre un cristal trop mince ne diffracte pas suffisamment. Pour cela une certaine épaisseur optimale est imposée.

### 3-b-Collecte des intensités :

Pour la collecte des intensités, le cristal est collé sur une baguette spéciale avec une pâte visqueuse. La collecte a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Brüker APEXII CCD (figure 03). Après avoir choisi la vitesse de balayage et le domaine angulaire, la mesure des intensités des taches de diffraction peut être effectuée. Ces dernières sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuation liés à l'angle de diffraction  $\theta$  et à l'absorption par le cristal du faisceau de rayons X. Des corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été appliquées aux données à l'aide du programme SCALEPACK [8].



**Figure 03-** Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius.

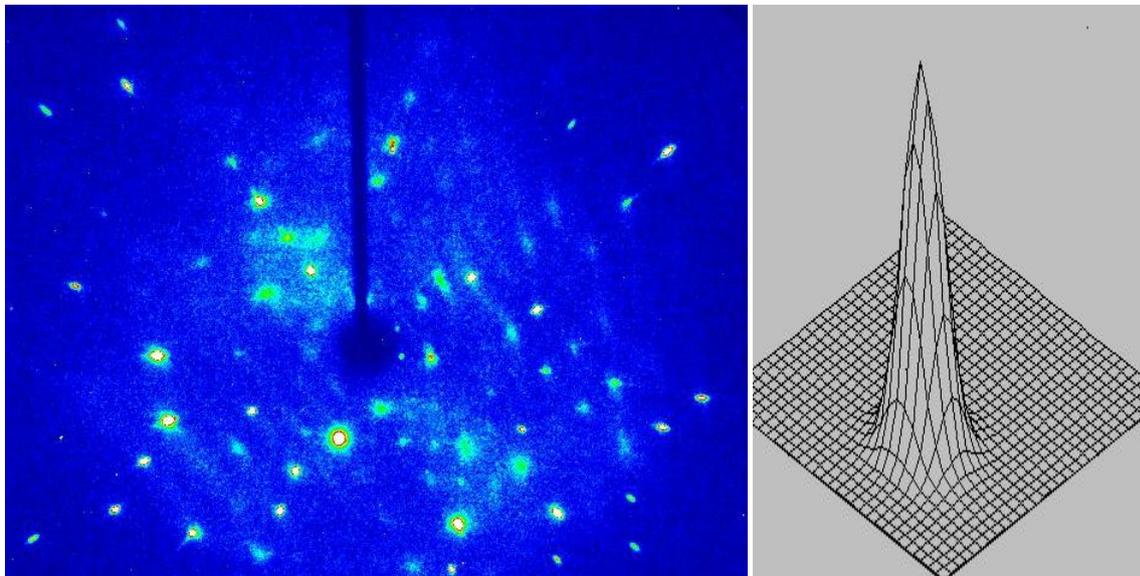
Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés phosphate mixte de fer(II) et de fluor, sulfanilamide.

---

L'avènement des détecteurs bidimensionnels a permis à la cristallographie de faire un saut qualitatif et quantitatif, en effet, les temps de mesure jadis très lent sont écourtés d'une manière spectaculaire, quelques minutes suffisent pour enregistrer une structure dont la collecte des données demande des journées sinon des semaines avec les détecteurs ponctuels. L'enregistrement se fait plan par plan (CCD) au lieu de tâche par tâche (Figure 04).

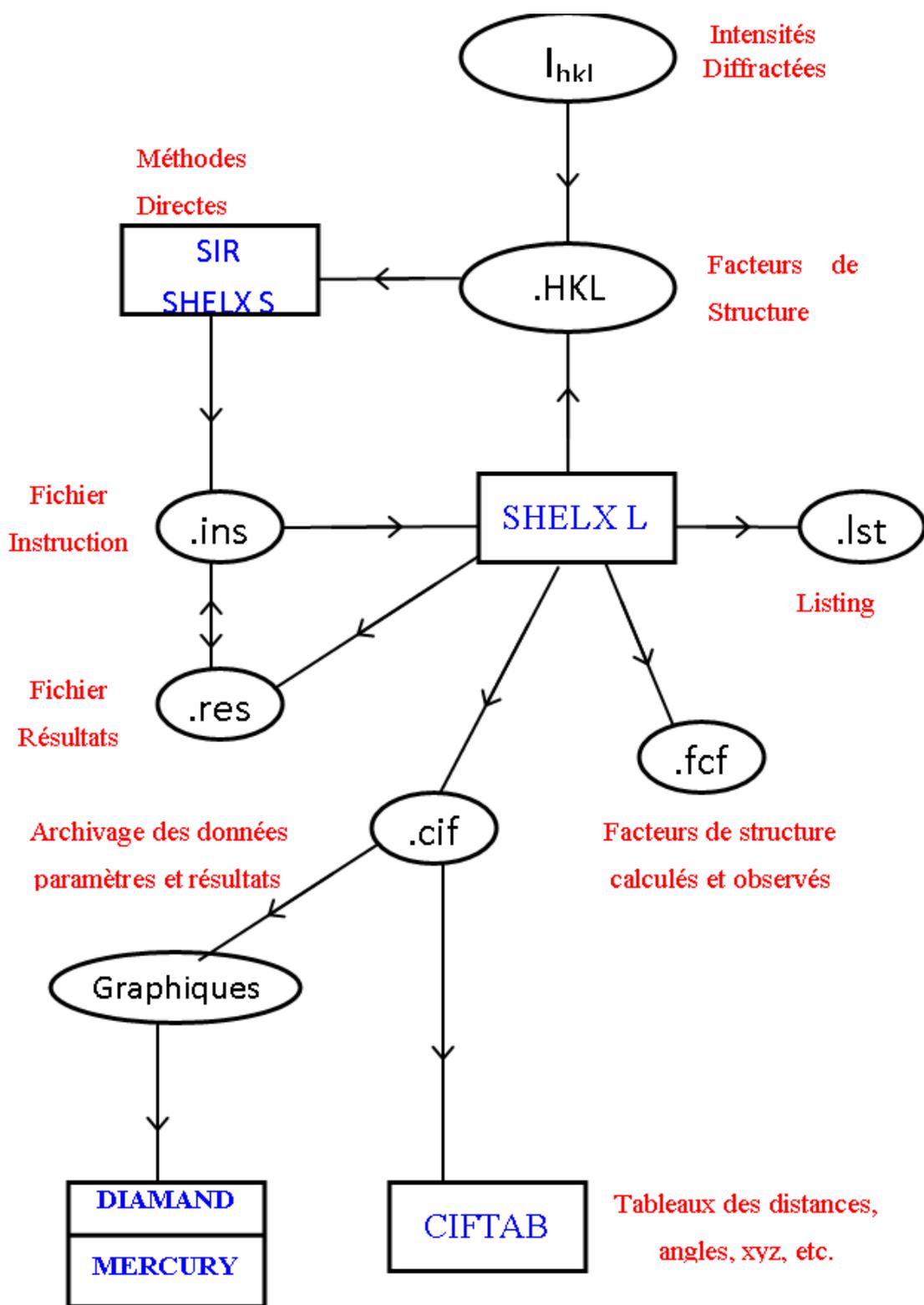
Ce facteur temps a fait qu'un nombre de structures résolues est en croissance exponentielle depuis l'utilisation de ce type de détecteurs.

La collecte des données avec un détecteur bidimensionnel est indépendante de tout facteur géométrique concernant le composé étudié, et le balayage utilisé est simple. Alors qu'avec les détecteurs ponctuels il est primordial de déterminer la maille, en déduire le réseau réciproque et calculer une matrice d'orientation qui servira à piloter les quatre cercles du diffractomètre pour ramener chaque plan hkl en position de diffraction, si la maille déterminée est incorrecte, la matrice l'est aussi et le pilote automatique des cercles va permettre d'enregistrer des intensités ne correspondant pas à des hkl entiers d'où l'impossibilité de résoudre par la suite la structure en question et ce qui explique le nombre considérable de structures enregistrées qui gisent sans solution dans les tiroirs des cristallographes.



**Figure 04-** Image obtenue avec un détecteur bidimensionnel.

Le traitement des données collectées est effectué à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WINGX [9]. (Figure 05)



**Figure 05-** Organigramme général de Détermination Structurale par WinGX.

---

#### 4- Détermination du groupe d'espace :

Un point critique de la résolution structurale est la détermination du groupe d'espace. Elle se fait d'ailleurs parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les clichés de précession reconstitués et on détermine les conditions d'extinctions systématiques. On peut aussi s'attacher à l'examen de la fonction de Patterson (décrite dans le paragraphe suivant). En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes.

#### 5- Résolution structurale :

Le traitement des intensités enregistrées permet, à travers diverses opérations détaillées ci-dessous, d'accéder à la répartition de la densité électronique  $(x, y, z)$  dans la maille, c'est-à-dire aux positions atomiques  $(x_j, y_j, z_j)$ .

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Ou : V : le volume de la maille

L'intensité de diffraction  $I_{hkl}$  d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer selon :

$$I_{\text{exp}} = F_{hkl} \times F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2 \text{ si la structure est centrosymétrique.}$$

$F_{hkl}$  (facteur de structure) : un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \times e^{i\alpha}$$

Les mesures de  $I_{hkl}$  données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure  $|F_{hkl}|$ , mais le terme de phase  $e^{i\alpha}$  reste inconnu, car il dépend des coordonnées des positions atomiques  $(x_j, y_j, z_j)$ . Afin de résoudre les structures

des cristaux étudiés, nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. Dans un premier temps, on détermine les coordonnées des atomes les plus lourds de la maille à l'aide de la fonction de Patterson :

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \times e^{-2i\pi(hu+kv+lw)}$$

Cette fonction passe par un maximum chaque fois que  $(u,v,w)$  correspond à un vecteur interatomique : pour  $N$  atomes, il y aura donc  $N(N-1)$  maxima à partir du groupe d'espace et des tables internationales de cristallographie, on détermine les pics de Harker.

Ils correspondent aux vecteurs entre deux atomes en positions équivalentes, c'est à dire reliés par un élément de symétrie du groupe d'espace. La hauteur d'un pic est proportionnelle au nombre d'électrons de la paire d'atomes. On accède aux positions des atomes lourds  $(x_j, y_j, z_j)$  en déconvoluant les premiers pics de la fonction de Patterson. Ces coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$  sont alors utilisées pour calculer les valeurs des facteurs de structure

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \times e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{avec } f_j = (f_{0,j} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j) \times \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

où  $f_{0,j}$  est le facteur de diffusion de l'atome  $j$ .  $\Delta f'_j$  et  $\Delta f''_j$  sont des termes correctifs correspondant à la diffusion anormale et  $B_j$  est le paramètre de déplacement atomique (ADP en anglais) en  $\text{\AA}^2$ . Il peut être isotrope (ADP du 1<sup>er</sup> ordre) si l'agitation de l'atome est sphérique (typiquement pour les atomes d'hydrogène), anisotrope (ADP 2<sup>ème</sup> ordre) si l'agitation est elliptique. On peut rendre compte de formes de la densité électronique plus complexe en y ajoutant des composantes anharmoniques (ADP du 3<sup>ème</sup> ordre ou supérieur). En général, on exprime les ADP sous la forme d'une agitation isotrope équivalente.

La valeur de  $f_{0,j}$  dépend de la nature de l'atome considéré et du  $\sin \theta/\lambda$  associé à la réflexion d'indice  $hkl$ . Plus l'atome est lourd, plus son  $f_{0,j}$  est grand. L'atome lourd va donc « imposer sa phase », ce qui permet d'amorcer le calcul de la densité électronique. Les positions des autres atomes de la maille sont ensuite déterminées à l'aide du calcul de

séries de Fourier observées et différences successives.

## 6- Affinement :

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais Il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité P suivante par moindres carrés sur tous les facteurs de structures observés  $F_o$  et calculés  $F_c$ .

$$P = \sum_{hkl} w (|F_c| - |F_o|)^2$$

$$w = \frac{1}{\sigma (F_o)^2 + 1 \cdot 10^{-4} F_o^2}$$

est le schéma de pondération. Il tient compte de l'importance de l'erreur  $\sigma$  associée à chaque  $F_o$ .

Le modèle structurale du composé  $Fe_4F_2(PO_4)_2$  a été résolu par le programme SHELXS [10]. L'affinement final des structures en utilisant le programme SHELXL97 [11] conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R et pondéré Rw minimum avec une estimée correcte de la variance (GOF), exprimés par les relations suivantes.

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{et} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}}$$

$$G.O.F. = S = \{ \sum [ w (F_o^2 - F_c^2)^2 ] / (n-p) \}^{1/2} .$$

L'agitation thermique anisotrope est donnée par la relation :

$$T = \exp\left[-2\pi\left(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23}\right)\right]$$

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques ont été élaborés par différents programmes informatiques; Diamand [12] et Mercury [13] sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective de la molécule.

---

## 7- Corrections d'absorption et d'extinction secondaire :

A la fin de l'affinement, les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire sont également effectuées si nécessaire. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation  $I = I_0 \cdot e^{-\mu \ell}$  où  $\ell$  représente le chemin en mm parcouru par les RX à travers le cristal et  $\mu$  le coefficient d'absorption en  $\text{mm}^{-1}$  qui dépend de la composition atomique du cristal. Plus  $\mu$  est élevé, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère  $x$  comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption à partir du facies (i.e. en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si  $\mu \cdot x > 3$  et acceptable si  $1 < \mu \cdot x < 3$ . Une correction empirique (par le logiciel SADABS par exemple) est suffisante si  $\mu \cdot x < 1$ . Aucune correction n'est requise si  $\mu \cdot x < 0,1$ .

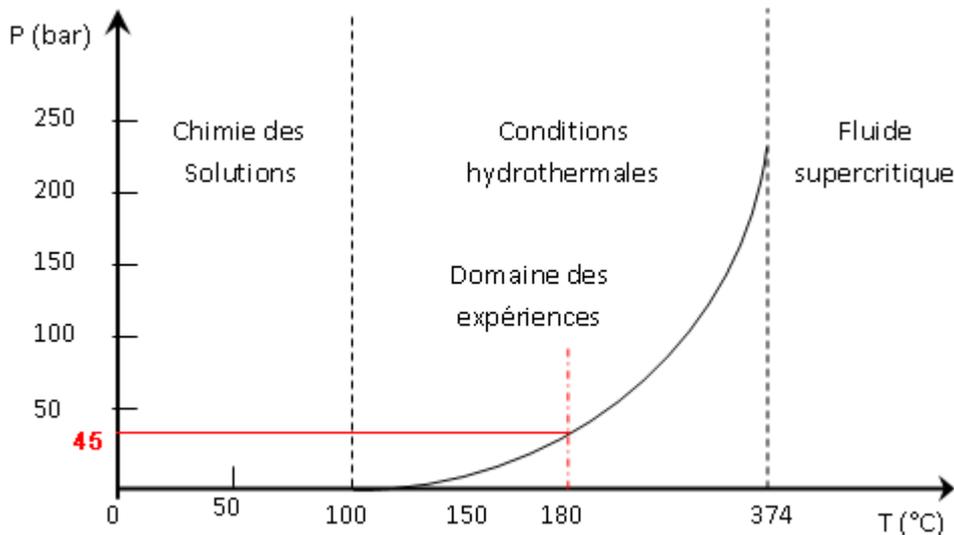
## 8- Vérification de la résolution structurale :

On considère que la résolution structurale est achevée si  $R$  et  $R_w$ , calculés avec les valeurs de  $F$  pour lesquels  $I \geq 3 \sigma(I)$ , sont inférieurs à 5%. Il faut aussi s'assurer que l'affinement converge (erreurs sur les paramètres inférieures à 1%) et qu'il n'y a pas de corrélation excessive entre les paramètres. Pour cela, il faut au minimum 10 réflexions indépendantes par paramètres affines. Il faut également que les résidus électroniques soient situés autour des atomes de l'élément le plus lourd de la structure et soient d'une intensité inférieure à 10% de la masse atomique de cet élément. Dans le cas où ces résidus sont encore élevés à la fin de l'affinement, nous avons parfois introduit des paramètres de déplacement atomique anharmonique (3ème ordre) afin de prendre en compte une forme du nuage électronique plus complexe que l'ellipsoïde anisotrope (ADP du 2ème ordre). Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en terme d'électroneutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence) et de distances interatomiques. Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevée, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de qualité insuffisante : mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre.

## VI- La synthèse hydrothermale :

### 1- Introduction :

La synthèse hydrothermale à température modérée et sous pression autogène est utilisée depuis longtemps, pour la précipitation ou la cristallisation de poudres alors que son emploi pour le dépôt de films n'est apparu que depuis une dizaine d'années. Les températures couramment utilisées sont dans la gamme 100-374°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 1). Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation :  $P=P_0.(T_0/T)^4$ . Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète.



**Figure 1** : Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale.

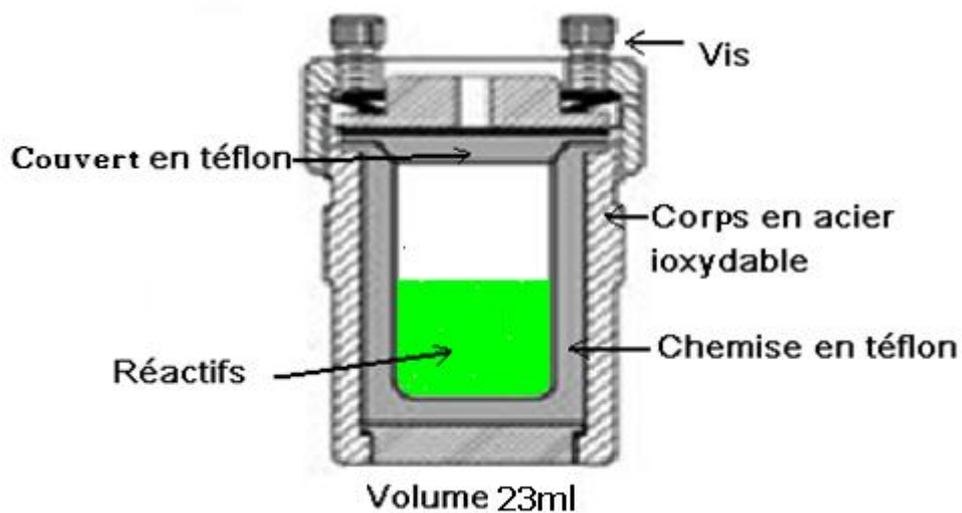
### 2- Définition :

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition[14], 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, composition... ) [15]. Ce type de synthèse se fait dans une autoclave à téflon (figure 2,3).L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales.

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".



**Figure 02**-Schéma d'une autoclave



**Figure 03**- Autoclave locale de 23 ml de fabrication locale.

---

### 3- Principe de la synthèse hydrothermale :

Paramètres intervenant lors de la synthèse :

Plusieurs paramètres interviennent dans une synthèse de ce type et on peut les résumer dans le tableau suivant :

Paramètres thermodynamiques	<ul style="list-style-type: none"><li>- la température</li><li>- la pression</li></ul>
Paramètres physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"><li>- la nature des solvants</li><li>- la nature du précurseur</li><li>- la nature des adjuvants au solvant</li><li>- le pH du milieu réactionnel</li><li>- la solubilité du soluté dans le solvant</li></ul>
Paramètres Cinétiques	<ul style="list-style-type: none"><li>- la durée de synthèse</li><li>- la cinétique de solution</li><li>- la cinétique de recristallisation</li></ul>

La synthèse par voie hydrothermale est la méthode la plus utilisée pour la préparation des phosphates métalliques et organométalliques.

Les phosphates que nous avons synthétisés ont été obtenus à une température de maintien de 180°C (sous pression d'environ 45 bars) pendant 3-4 jours suivie d'un refroidie rapide jusqu'à température ambiante. Nous avons utilisé des autoclaves 23 ml (figure 03).

Les composés étudiés ont été synthétisés au laboratoire de l'URCHEMS de l'université de Constantine.

---

## Référence :

- [1] P.E. Werner. *Chemica Scripta*. 26A (1986)57-64.
- [2] R.A. Young et D.B. Wiles. *J. Appl. Cryst.* 15 (1982).430-438
- [3] W.H. Bragg. *Nature* 78. 271(1908)293-294.
- [4] R.J. Hill. et R.X. Fisher, *J. Appl. Cryst.* 23 (1990).462-468
- [5] R.A. Young., E. Prince. et R.A. Sparks, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982)357-359 .
- [6] K. Sudaranan. et R.A. Young. *ActaCryst.*B25(1969) 1534.
- [7] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71.
- [8] Z. Otwinowski, W. Minor, C.W. Carter, R.M. Sweet , *Methods inEnzymology Macromolecular Crystallography*,. Academic Press . (1997) 307–326.
- [9] D.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXS97, A programs for Crystal solution, University of Gottingen, Germany(1997).
- [11] G.M. Sheldrick, SHELXL97, A program for Crystal Structure refinement University of Gottingen. Germany (1997).
- [12] G. Bergerhoff, M. Berndt et K. Brandenburg, *J. Res. Natl Inst. Stand. Technol.*, 101 (1996) 221
- [13] Mercury.
- [14] C.R. Demazeau, *Acad. Sci. Paris, T, 2. IIc* (1999) 685.
- [15] R.E. Riman, W.L. Suchanek, M.M. Lencka. *Ann, Chem. Sci Mat.* 27(2002) 15.

---

## ***Chapitre III***

# Synthèse et caractérisation structurale du composé



**Phosphate mixte de fer(II) et fluor**

---

## Introduction :

Les phosphates mixtes de type  $AMPO_4$  ont été l'objet de nombreux travaux de recherche durant ces dernières décennies [1-3]. L'intérêt des phosphates mixtes vient principalement de la grande charge négative du groupement  $PO_4^{3-}$  qui leur donne une grande capacité de stabiliser les différents états d'oxydation aussi que sa haute symétrie qui favorise la formation des charpentes anioniques avec un degré de stabilité mécanique, chimique et thermique important [4-5].

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliage. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

Les phosphates de fer sont de plus en plus intéressants en raison de leurs applications dans divers domaines allant de la catalyse [6] à la conductivité ionique [7]. En outre ces matériaux sont très intéressants en termes de recherches fondamentales parce qu'ils présentent une chimie structurale riche due à la valence mixte possible (+2/+3) du fer et de sa tendance à présenter des polyèdres de coordination différents.

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse par voie hydrothermale, l'étude structurale du phosphate mixte de fer(II) et fluor  $Fe_4F_2(PO_4)_2$ .

### 1- Synthèse :

Le composé  $Fe_4F_2(PO_4)_2$  a été synthétisé par voie hydrothermale à partir de chlorure de fer  $FeCl_2$ , fluorure de cadmium  $CdF_2$ , en milieu acide phosphorique. Après une bonne homogénéisation, le mélange réactionnel est transféré dans un contenant en téflon de 23 ml de volume qui est lui-même introduit dans une autoclave en acier inoxydable. Cette autoclave est chauffée dans une étuve à 180°C pendant 3 jours puis refroidie rapidement jusqu'à température ambiante. Ils se forment alors des cristaux transparents. Après un pick up, nettoyage avec de l'huile de paraffine, les cristaux sont prêts à être analysés.

---

## **2- Choix du cristal :**

Des cristaux propres et secs adéquats de dimensions 0,10 x 0,10 x 0,1-0,15 mm<sup>3</sup> ont été sélectionnés à l'aide d'un microscope optique (grossissement 40x). La qualité du cristal (morphologie, taille et homogénéité) garantie l'obtention d'une diffraction assez intense et 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.

## **3- Etude cristallographique :**

### **3-1- Etude préliminaire :**

Un premier traitement des 25 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre automatique Brüker APEXII CCD permet de mesurer les paramètres de maille ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). Sur la base de ces données, une recherche sur l'originalité du composé est entamée en consultant la banque des données ICSD (Inorganique Crystal Structure Data base).

### **3-2- Enregistrement des données:**

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un Kappa CCD de Bruker-Nonius équipé d'une camera CCD à détecteur bidimensionnel et muni d'une anticathode en molybdène ( $\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$  [8], implanté au Centre de Diffraction des rayons X du laboratoire de chimie de coordination LCC CNRS Toulouse. La collection des données a été menée sur un cristal de couleur rose foncé et de dimension 0,021x0,022x0,019mm<sup>3</sup>.

### **3-3-Réduction des données et correction d'absorption :**

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT [9]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [10]. Le programme DENZO [10] 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 de 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 [11]. 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 [12], a été appliquée.

### **3-4-Résolution structurale :**

La structure cristalline de composé ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide des programmes SIR97 [13] et SHELXS-97 [14]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques  $x, y, z$ , paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) et occupation statique des sites cristallographiques) 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 [15]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond [16].

L'affinement final de la structure conduit aux facteurs d'accord pondéré  $R_w = 8,57 \%$  et non pondéré  $R = 3,33 \%$  avec une estimée de la variance de 1,075.

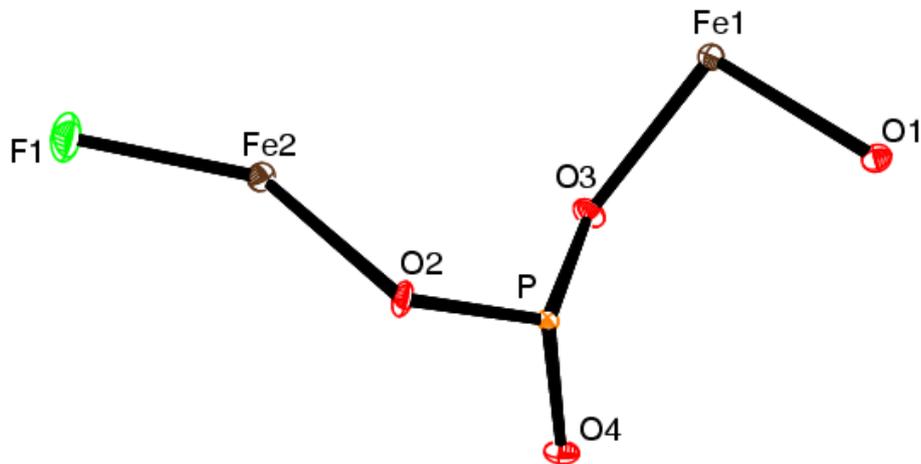
Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau-1.

**Tableau 1:** Données Cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé  $Fe_4F_2(PO_4)_2$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$Fe_4F_2(PO_4)_2$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	I 2 <sub>1</sub> /a
Masse molaire	451,34
Paramètres de la maille	a= 9,876(10)Å b=6,466(8) Å c =11,995(13)Å β= 107,72(8)°
Volume de la maille	729,58(14)Å <sup>3</sup>
La multiplicité Z, Z'	8, 4
Densité calculée d <sub>cal</sub>	4,109
Facteur d'absorption	8,302
F(000)	864
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Brüker APEXII CCD
Réflexions mesurées	6513
Réflexions utilisées	1386
Réflexions pour I>2δ	1342
Mo Kα (Å)	0,71073
Mode de balayage	ω/2θ
θ <sub>min</sub> - θ <sub>max</sub>	3,57 - 33,14
h,k,l	-15/15, -9/9, -18/18
<b>Affinement de la structure</b>	
Paramètres	73
R(%)	3,33
Rw(%)	8,57
GOOF	1,075

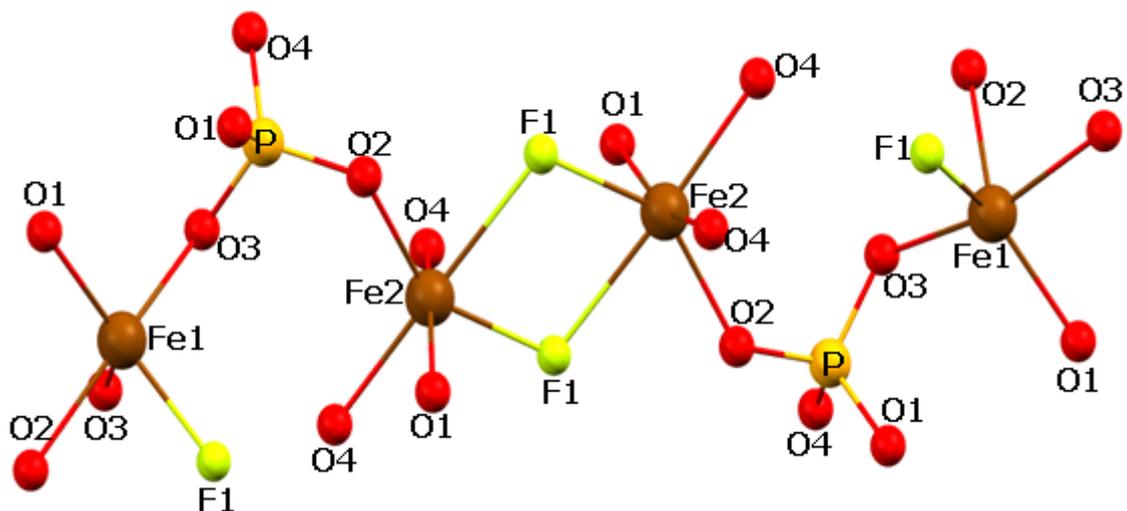
#### 4- Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$  est constituée de deux atomes de fer : Fe1 et Fe2, un atome de fluor(F1) et un groupement  $\text{PO}_4$  liés entre eux selon la figure1.



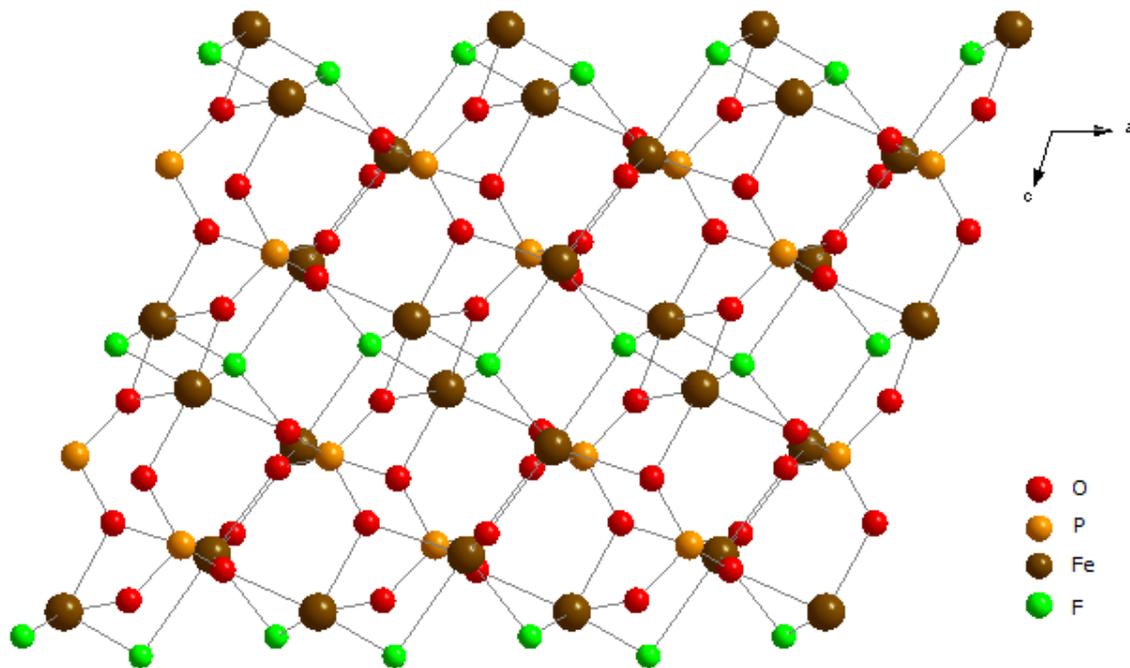
**Figure 1:** Représentation Ortep d'unité asymétrique du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$

L'assemblage des deux unités asymétriques nous donne notre composé qui est le  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$  selon la figure2.

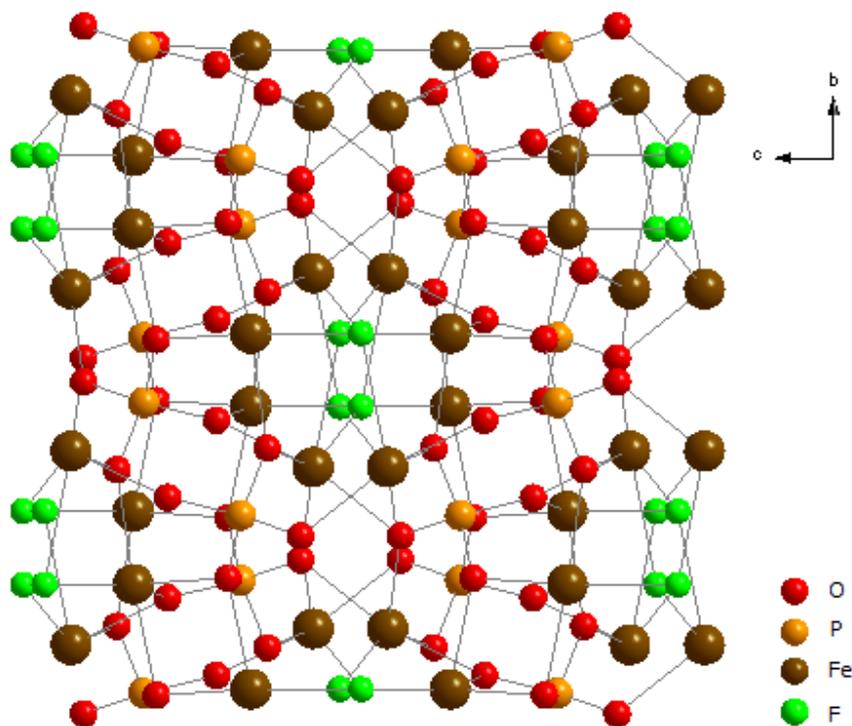


**Figure 2 :** Une paire d'unités asymétriques formant le motif

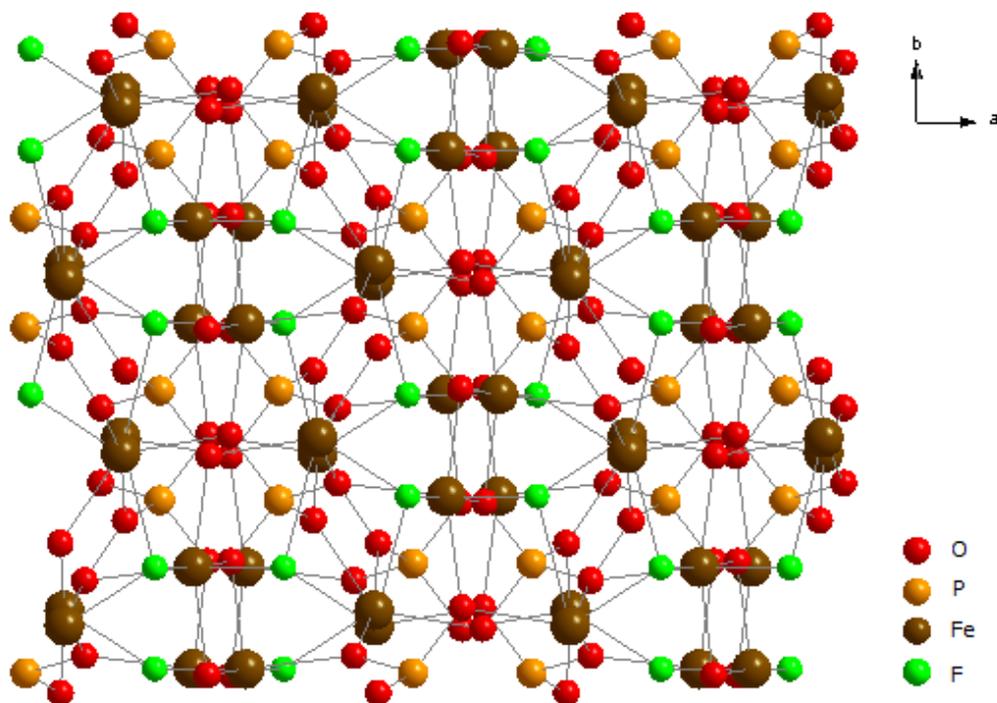
Les paires d'unités asymétriques (motifs) sont liées entre elles dans les trois directions du réseau pour former une structure tridimensionnelle (Figure 3-4-5).



**Figure 3 :** Vue selon l'axe b de la structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$



**Figure 4 :** Vue selon l'axe a de la structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$

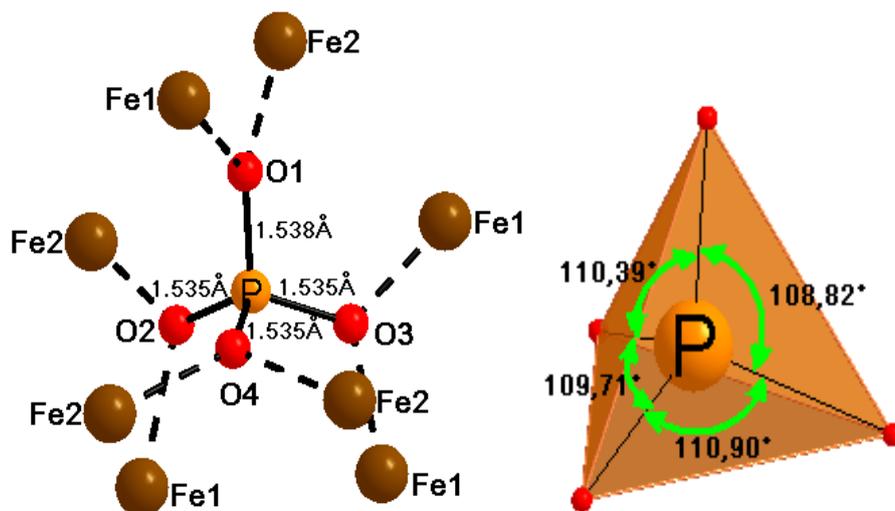


**Figure 5 :** Vue selon l'axe c de la structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$

La charpente inorganique est construite à partir de trois types de polyèdres  $\text{PO}_4$ ,  $\text{FeF}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeFO}_4$ .

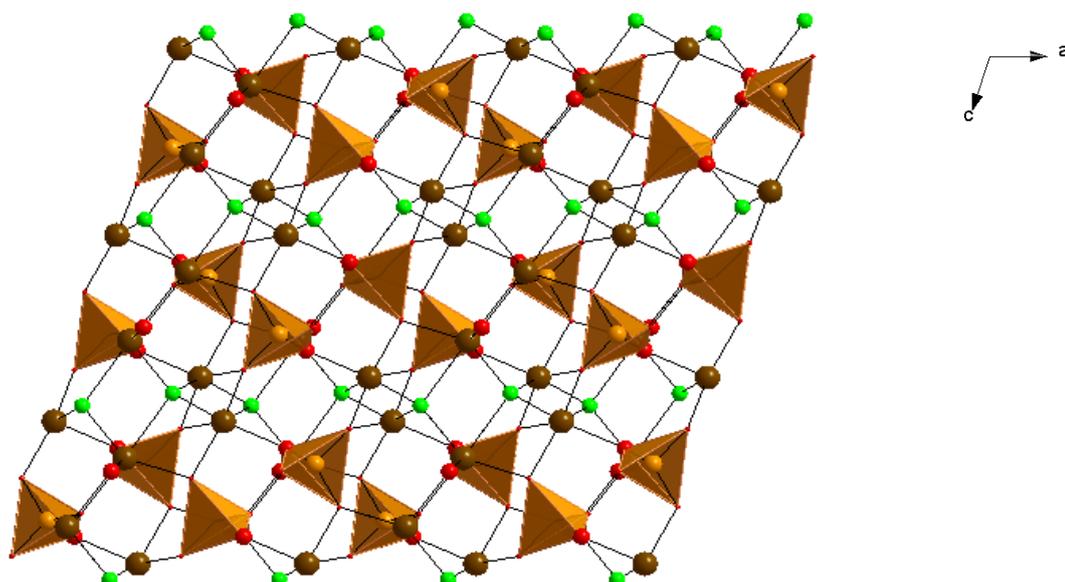
### **Le groupement $\text{PO}_4$**

L'atome du phosphore est entouré par quatre atomes d'oxygènes il est représenté sous forme d'un tétraèdre. Les distances P-O sont de l'ordre de  $1,53 \text{ \AA}$ , ces distances sont en bon accord avec la littérature [17,18], et chaque atome d'oxygène de cette groupement entouré par deux atomes de fer. Les angles O-P-O sont situés entre  $107,25(9)^\circ$  et  $110,90(10)^\circ$ .



**Figure 7 :** Représentation du groupement  $\text{PO}_4$  tétraédrique.

La disposition de ce groupement donné comme suit la figure 8.

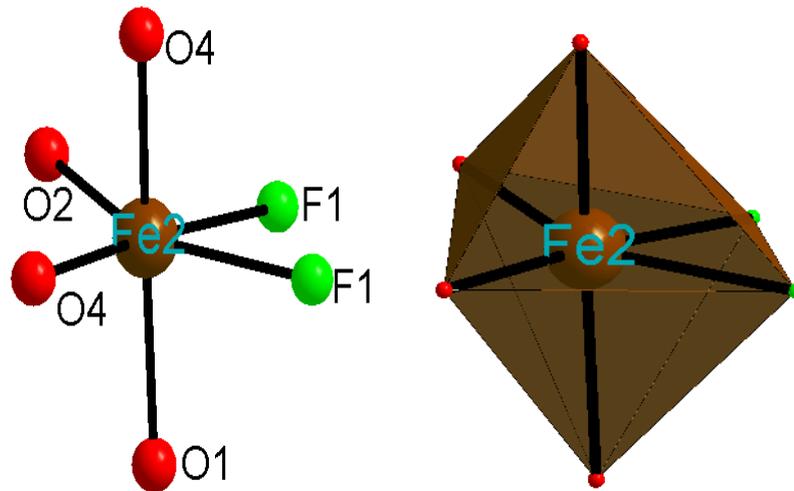


**Figure 8 :** La disposition du groupement  $\text{PO}_4$  dans la structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$

### Le polyèdre de $\text{Fe}_2\text{F}_2\text{O}_4$

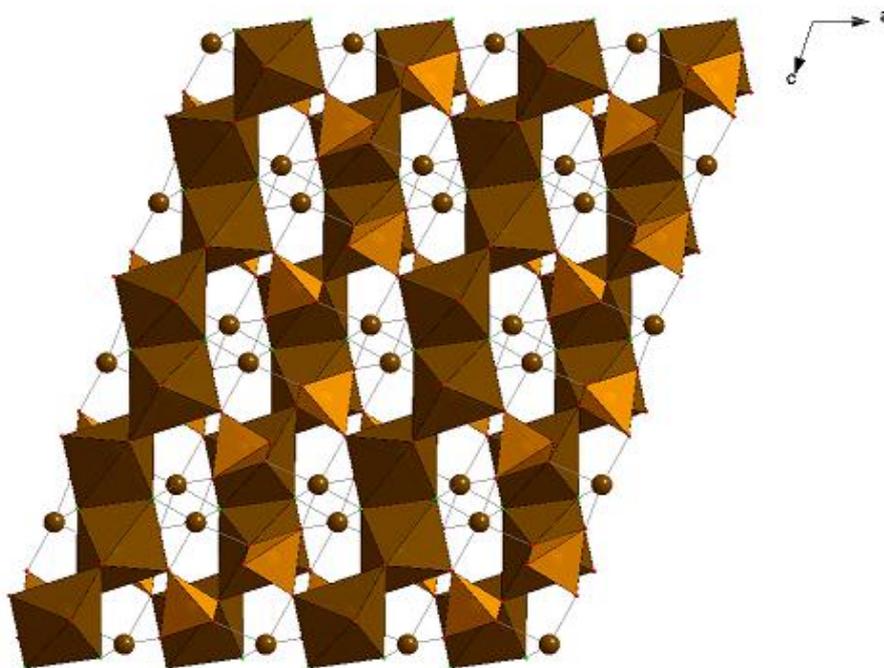
L'atome de fer ( $\text{Fe}_2$ ) est entouré par quatre atomes d'oxygènes et deux atomes de fluor. Il est représenté sous forme d'un octaèdre. Les distances  $\text{Fe}_2\text{-O}$  varient entre  $2,040 \text{ \AA}$  et  $2,137 \text{ \AA}$ , et les distances  $\text{Fe}_2\text{-F}$  sont  $2,0343 \text{ \AA}$  et  $2,4249 \text{ \AA}$ .

Ces distances sont déjà connues dans la littérature[17, 19, 20].



**Figure 9:** Représentation du groupement  $\text{Fe}(2)\text{F}_2\text{O}_4$

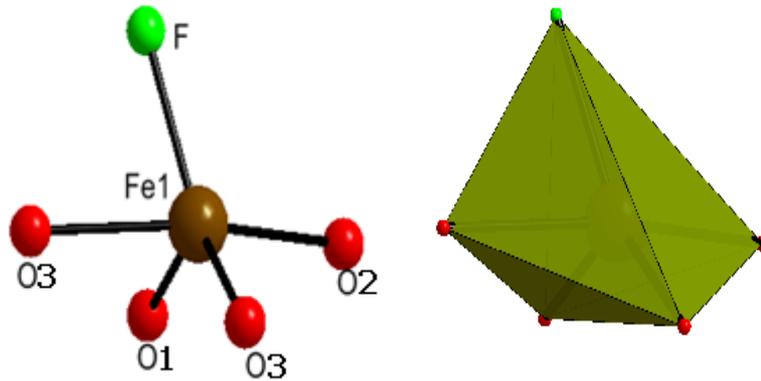
Les octaèdres  $\text{FeF}_2\text{O}_4$  sont liés entre eux par les arêtes : deux fluors d'un cote et deux oxygènes de groupement phosphate de l'autre cote et forment ainsi des chaines infinies parallèles à l'axe c (figure 10).



**Figure 10:** Enchainement du groupement  $\text{Fe}(2)\text{F}_2\text{O}_4$  dans structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$  sur le plan (010).

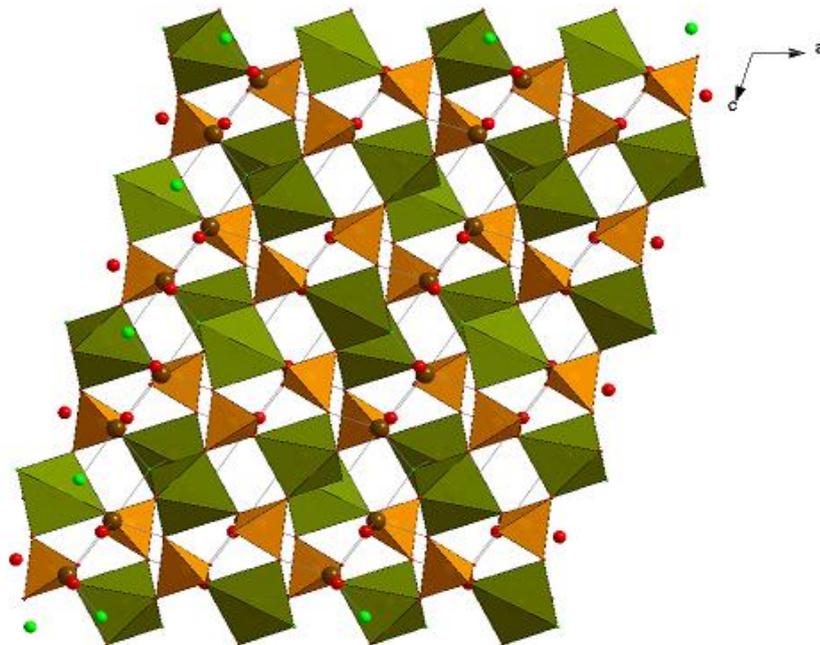
## Le polyèdre de Fe(1)FO<sub>4</sub>

La géométrie autour le fer (Fe1) est bipyramide trigonale, l'atome du fer (Fe1) est entouré par quatre atomes d'oxygènes et un atome de fluor (figure 11). Les distances Fe1-O varient entre 2,059 Å et 2,160 Å, et les distances Fe1-F : 2,040 Å. Ces distances sont déjà connues dans la littérature [17].



**Figure 11:** Représentation du groupement Fe(1)FO<sub>4</sub>

Les polyèdres FeFO<sub>4</sub> s'enchaînent deux par deux par les arêtes en partageant deux atomes d'oxygènes, l'enchaînement de ces groupements représenté dans la (figure 12).

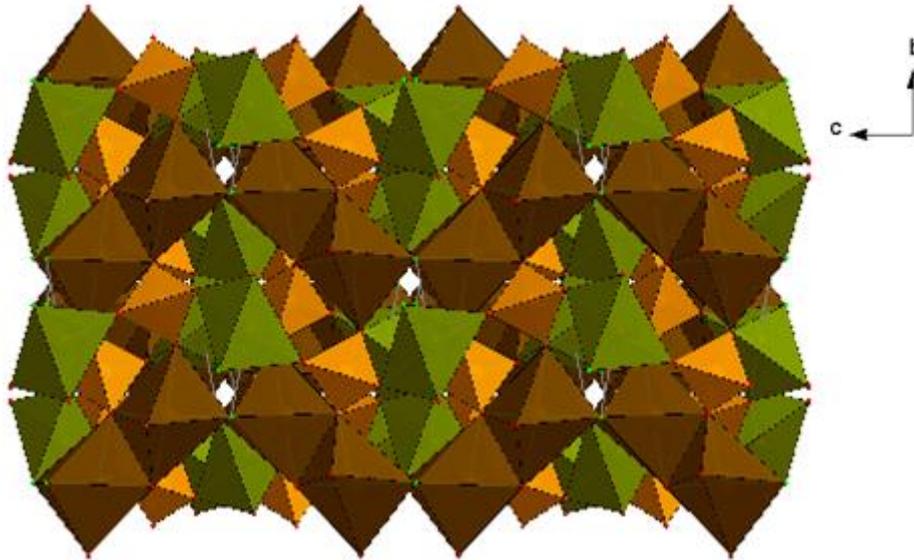


**Figure 12:** Enchaînement du groupement FeFO<sub>4</sub> sur le plan (010).

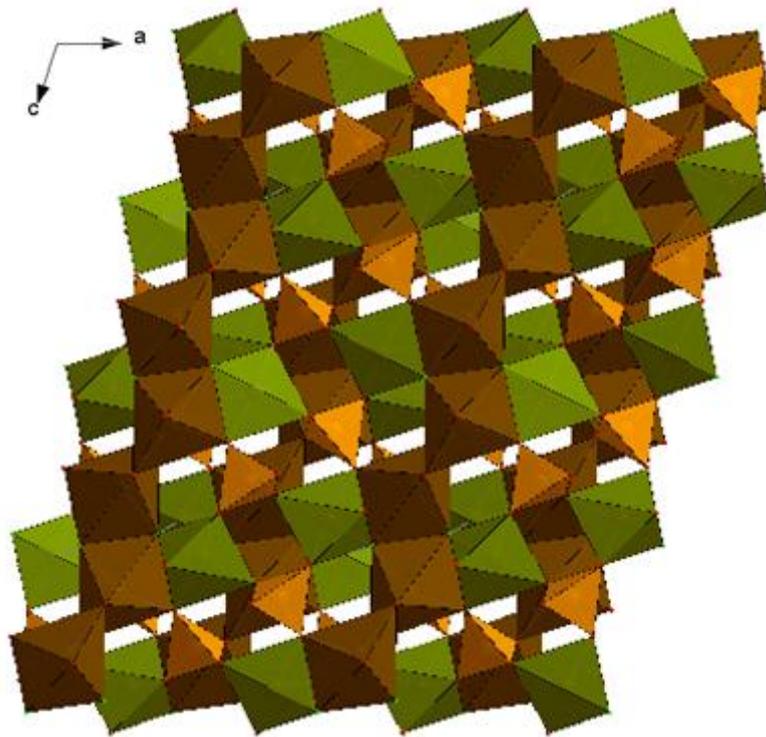
---

### Structure tridimensionnelle :

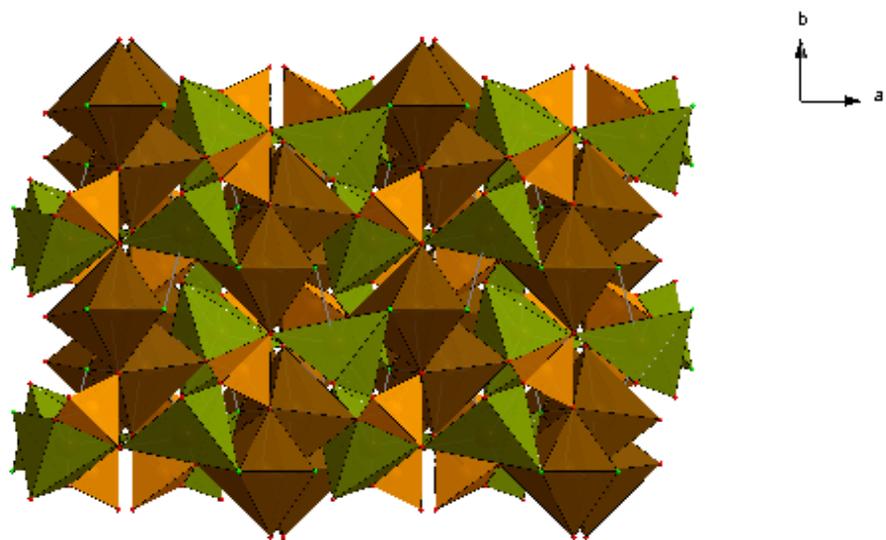
La structure est tridimensionnelle, elle est constituée de trois types de polyèdres  $\text{FeFO}_4$ ,  $\text{FeF}_2\text{O}_4$  et  $\text{PO}_4$ , qui sont tous liés entre eux par les atomes d'oxygènes du groupement phosphate et les atomes du fluor (figure 13, 14, 15, 16).



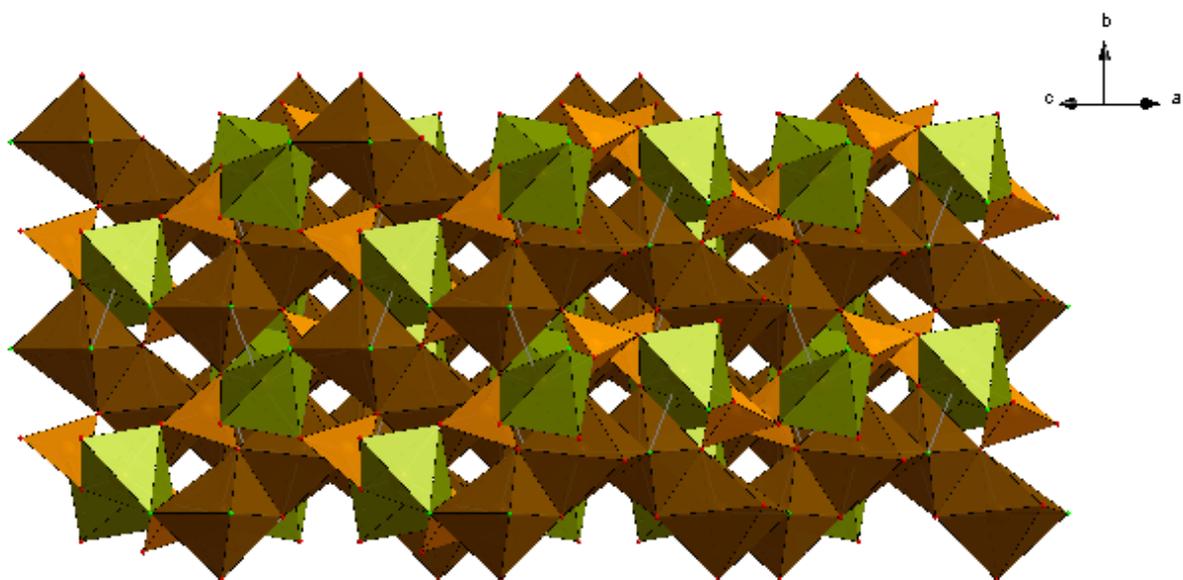
**Figure13:**Projection sur le plan (100)



**Figure14:**Projection sur le plan (010)



**Figure15:** Projection sur le plan (001)



**Figure16:**Projection sur le plan (101)

Les positions atomiques, les distances interatomiques, les angles entre liaisons et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont consignés respectivement dans les tableaux 2, 3, 4 et 5.

**Tableau 2 :** Positions atomiques du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ 

<b>Atome</b>	<b><i>x/a</i></b>	<b><i>y/b</i></b>	<b><i>z/c</i></b>
<b>Fe1</b>	1,05598(3)	0,27247(5)	1,05884(3)
<b>Fe2</b>	0,80115(3)	0,39740(5)	0,65730(3)
<b>P</b>	1,13257(5)	0,40854(8)	0,82648(4)
<b>F1</b>	0,6227(2)	0,3968(3)	0,51678(15)
<b>O1</b>	1,27044(17)	0,2198(2)	1,13154(14)
<b>O2</b>	1,01635(16)	0,3588(3)	0,71153(13)
<b>O3</b>	1,06397(17)	0,4665(3)	0,92113(13)
<b>O4</b>	1,22635(18)	0,5853(2)	0,80650(14)

**Tableau 3 :** Distances interatomiques dans le composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ 

<b>Atomes</b>	<b>Distances (Å)</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances(Å)</b>
Fe1—O1	2,0586(18)	Fe2—O4_h	2,0992(14)
Fe1—O2_l	2,1597(17)	Fe2—F1	2,0343(19)
Fe1—O3	2,0947(17)	Fe2—F1_a	2,4251(19)
Fe1—O3_c	2,1173(19)	P—O1_b	1,5384(16)
Fe1—F_j	2,040(2)	P—O2	1,5358(16)
Fe2—O1_f	2,1157(14)	P—O3	1,5351(17)
Fe2—O2	2,0397(17)	P—O4	1,5351(17)
Fe2—O4_d	2,1367(17)		

**Tableau 4 :** Les angles de liaisons dans la structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ 

<i>Atomes</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angle (°)</i>
O1--- Fe1--- O3	98,76(7)	F1_a ---Fe2--- O4_d	176,43(6)
O1--- Fe1 ---O3_c	128,52(6)	F1_a ---Fe2--- O4_h	105,67(7)
O1--- Fe1---O2_l	90,25(6)	O1_b --- P --- O2	110,39(10)
O2_l---Fe1-- O3	164,61(7)	O1_b --- P --- O3	108,82(10)
O2_l ---Fe1---O3_c	88,00(7)	O1_b --- P --- O4	107,25(9)
O3--- Fe1 ---O3_c	76,63(7)	O2--- P --- O3	109,73(9)
F1_j ---Fe1-- O1	137,64(7)	O2--- P --- O4	109,71(9)
F1_j--- Fe1--- O2_l	79,09(7)	O3 --- P --- O4	110,90(10)
F1_j ---Fe1 ---O3	101,88(7)	Fe1_j --- F1--- Fe2	141,58(10)
F1_j ---Fe1 ---O3_c	92,29(7)	Fe1_j--- F1---Fe2_a	94,07(7)
O1_f --- Fe2 ---O2	104,85(7)	Fe2 --- F1--- Fe2_a	107,21(9)
O1_f ---Fe2---O4_d	90,00(6)	Fe1--- O1 --- P_b	117,72(8)
O1_f ---Fe2---O4_h	162,87(7)	Fe1 --- O1--- Fe2_g	107,95(7)
O2--- Fe2 ---O4_d	109,36(7)	Fe2_g --- O1--- P_b	133,36(10)
O2--- Fe2 ---O4_h	90,24(7)	Fe1_k ---O2--- Fe2	102,58(7)
O4_d ---Fe2---O4_h	77,15(6)	Fe1_k ---O2--- P	124,39(10)
F1 --- Fe2 ---O1_f	80,29(7)	Fe2 ---O2--- P	133,01(10)
F1--- Fe2--- O2	145,06(7)	Fe1--- O3--- Fe1_c	103,37(7)
F1--- Fe2--- O4_d	105,12(7)	Fe1--- O3--- P	124,61(11)
F1 --- Fe2--- O4_h	92,04(7)	Fe1_c---O3--- P	131,81(10)
F1--- Fe2 --- F1_a	72,79(7)	Fe2_e---O4---P	123,27(9)
F1_a --- Fe2---O1_f	86,79(7)	Fe2_e---O4---Fe2_i	102,85(6)
F1_a ---Fe2--- O2	73,04(6)	Fe2_i---O4---P	124,14(10)

$$\begin{aligned}
 a &= 3/2-x, y, 1-z & b &= 5/2-x, y, 2-z & c &= 2-x, 1-y, 2-z & d &= -1/2+x, 1-y, z & e &= 1/2+x, 1-y, z \\
 f &= -1/2+x, 1/2+y, -1/2+z & g &= 1/2+x, -1/2+y, 1/2+z & h &= 2-x, -1/2+y, 3/2-z \\
 i &= 2-x, 1/2+y, 3/2-z & j &= 3/2-x, 1/2-y, 3/2-z & k &= x, 1/2-y, -1/2+z & l &= x, 1/2-y, 1/2+z \\
 m &= 2-x, -y, 2-z & n &= 5/2-x, 1/2-y, 5/2-z & o &= 1-x, 1-y, 1-z & p &= -1/2+x, -1/2+y, -1/2+z \\
 q &= 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z & r &= 5/2-x, 3/2-y, 3/2-z
 \end{aligned}$$

**Tableau 5 :** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure du composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$

Atome	U_11	U_22	U_33	U_12	U_13	U_23
<b>Fe1</b>	0,0066(2)	0,0126(2)	0,0089(2)	0,0034(1)	0,0022(1)	0,0009(1)
<b>Fe2</b>	0,0074(2)	0,0073(2)	0,0092(2)	0,0008(1)	0,0020(1)	0,0012(1)
<b>P</b>	0,0051(2)	0,0050(2)	0,0044(2)	0,0001(1)	0,0015(2)	0,0000(1)
<b>F1</b>	0,0264(9)	0,0250(9)	0,0170(7)	0,0051(6)	-0,0087(6)	-0,0150(7)
<b>O1</b>	0,0086(6)	0,0069(6)	0,0095(6)	-0,0006(5)	0,0018(5)	-0,0023(5)
<b>O2</b>	0,0067(6)	0,0145(7)	0,0060(6)	-0,0038(5)	-0,0011(4)	-0,0001(5)
<b>O3</b>	0,0117(6)	0,0111(7)	0,0083(6)	0,0014(5)	0,0061(5)	0,0034(5)
<b>O4</b>	0,0112(6)	0,0076(6)	0,0118(6)	0,0002(5)	0,0063(5)	-0,0025(5)

---

## Conclusion

Le phosphate mixte de fer (II) et fluor de formule  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$  a été synthétisé par voie hydrothermale. La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace  $I 2_1/a$  du système monoclinique.

L'assemblage des deux unités asymétriques nous donne notre composé qui est le  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ .

La structure est tridimensionnelle constituée de différents types de polyèdres  $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$  octaédrique,  $[\text{FeO}_4\text{F}]$  bipyramide trigonale et  $[\text{PO}_4]$  tétraédriques et sont tous liés entre eux par les atomes d'oxygène de groupement phosphate et les atomes des fluors.

La structure est compacte et ne présente pas de tunnels.

---

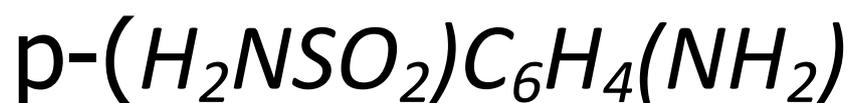
## **Références:**

- [1] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed, World Scientific Publishing Co, London-Singapore (1996).
- [2] A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed, Plenum Press, London (1995).
- [3] T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messino, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, J. Amer, Chem, Soc, 104 (1982) 1146.
- [4] R.C. Haushalter, L.A. Mundi, Chem, Mater, 4 (1992) 31-48.
- [5] B. Raveau, Proc, Indian Acad, Sci, (Chem, Sci,), 96 (1986) 419-448.
- [6] J.B. Moffat, Catal, Rev, Sci, Eng, 18 (1978) 199-258.
- [7] A. Padhi, K. Nanjundaswamy, et J. Goodenough, J. Electrochem, Soc, 144 (1997) 1188-1194.
- [8] Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1998).
- [9] Z. Otwinowski, & W. Minor, Methods Enzymol, (1997), 276, 307.
- [10] N.W. Alcock, Cryst, Computing, (1970), 271.
- [11] R.H. Blessing, ActaCryst, A51, (1995), 33.
- [12] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori & M.J. Camalli, Appl, Cryst, (1994), 27, 435.
- [13] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gnagliardi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, J.Appl. cryst., 27 (1994) 435.
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXS97, A programs for Crystal solution, University of Gottingen, Germany (1997).
- [15] M.J. Nardelli, Appl, Cryst, 32, (1999), 563.
- [16] G. Bergerhoff, M. Berndt & K.J. Brandenburg, Res, NatlInst, Stand, Technol,, (1996), 101, 221.
- [17] O.V. Yakubovich, M.A. Simonov, E.N. Matvienko, N.V. Belov, Doklady Akademii Nauk SSSR 238, (1978), 576-579.
- [18] F. Hatert, Journal of Solid State. 181(2008)1258-1272.
- [19] M. Hidouri, H. Jerbi et M. Ben Amara, ActaCryst, E64 (2008) i51 .
- [20] B. Lajmi, M. Hidouri and M. Ben Amara, ActaCryst. C58(2002) i156-i158.

---

# Chapitre IV

Synthèse et caractérisation  
structurale du composé



---

## Introduction

Les sulfanilamides sont des molécules contenant le groupe fonctionnel sulfonamide ( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) lié à l'aniline.

Le sulfanilamide a été synthétisé pour la première fois en 1908 [1], ses propriétés thérapeutiques antibactérienne ont été remarquées en 1935 [2]. Depuis, la sulfanilamide est devenu un produit de base pour la synthèse des médicaments sulfamidés [3].

Le polymorphisme de sulfanilamide présente un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène dominé par une infrastructure plane des anneaux  $R_2^2(8)$  qui proviennent des interactions dimériques N—H... O entre les groupements adjacent du sulfonamide

Il nous semble d'après une recherche bibliographique que le sulfanilamide ( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$  existe sous une seule forme isomérique qui est la forme para ou 4-aminobenzenesulfonamide. Cette forme cristallise dans deux systèmes cristallins. La forme alpha dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pbc<sub>a</sub>) [4], les phases  $\beta$  et  $\gamma$  dans le système monoclinique (groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c) [5,6].

Dans ce chapitre nous présentons une redétermination structurale du composé  $\beta$ -sulfanilamide ( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ . Cette phase a été structurellement étudiée pour la première fois en 1965 par M. Alleaume et all [5].

### 1. Synthèse :

Le cristal du composé étudié a été obtenu lors de la synthèse par voie hydrothermale d'un complexe organométallique phosphaté ou on a utilisé comme ligand organique le p- ( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$  commercial.

### 2. Etude cristallographique :

#### 2-1. Etude préliminaire :

Un premier traitement de 25 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS-MACH3 permet de mesurer les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

---

## 2-2. Enregistrement des données:

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide de Brüker APEXII CCD et muni d'une anticathode en molybdène ( $\lambda K\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

## 2-3. Résolution structurale :

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX. Les paramètres de maille et le système cristallin sont indiqués dans le Tableau-1.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR92 (Semi Invariants Représentation). Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [7] ou XHYDEX [8]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [9]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond [10].

L'affinement final de la structure conduit aux facteurs d'accord pondéré  $R_w = 7,74\%$  et non pondéré  $R = 2,71\%$  avec une estimée de la variance de 1,055.

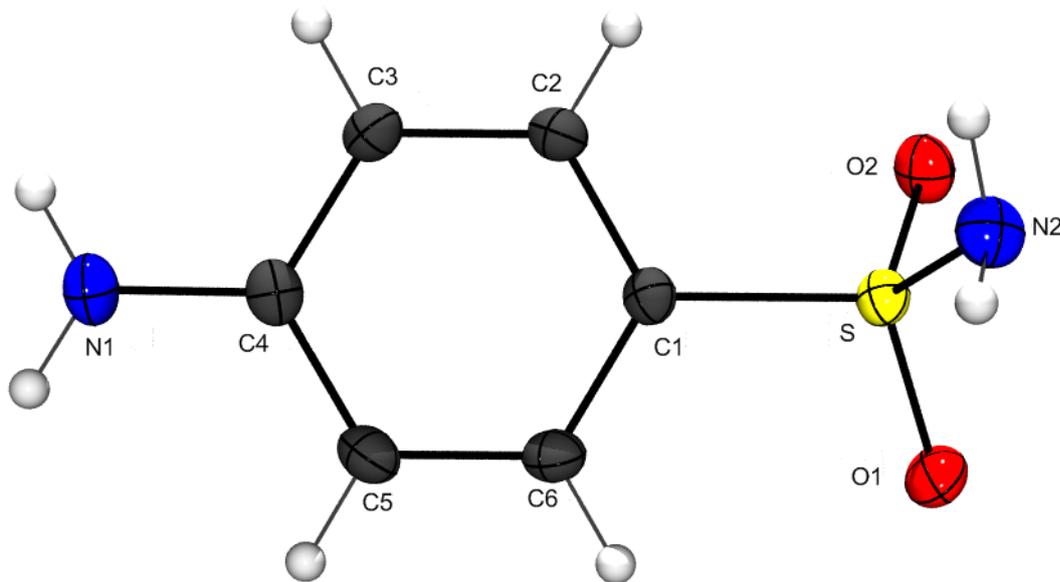
Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau-1.

**Tableau 1:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$ (No. 14)
Masse molaire	172,21
Paramètres de la maille	$a = 8,8689(10)\text{Å}$ $b = 8,8999(12)\text{Å}$ $c = 9,9431(5)\text{Å}$ $\beta = 110,729(6)^\circ$
Volume de la maille	$734,03\text{Å}^3$
La multiplicité Z	4
Densité calculée $d_{\text{cal}}$	1,558
F(000)	360
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Réflexions mesurées	8122
Réflexions utilisées	1727
Réflexions pour $I > 2\sigma$	1577
Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	3,2 – 28,4
h,k,l	-11/11, -11/11, -13/12
<b>Affinement de la structure</b>	
Paramètres	116
R(%)	2,71
Rw(%)	7,74
GOOF	1,055

### 3. Description de la structure :

La molécule est constituée de deux parties : le groupement sulfonamide-(H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>) et la partie aniline qui à son extrémité se trouve le groupement donneur amine NH<sub>2</sub> qui assure les liaisons hydrogène (figure 1).



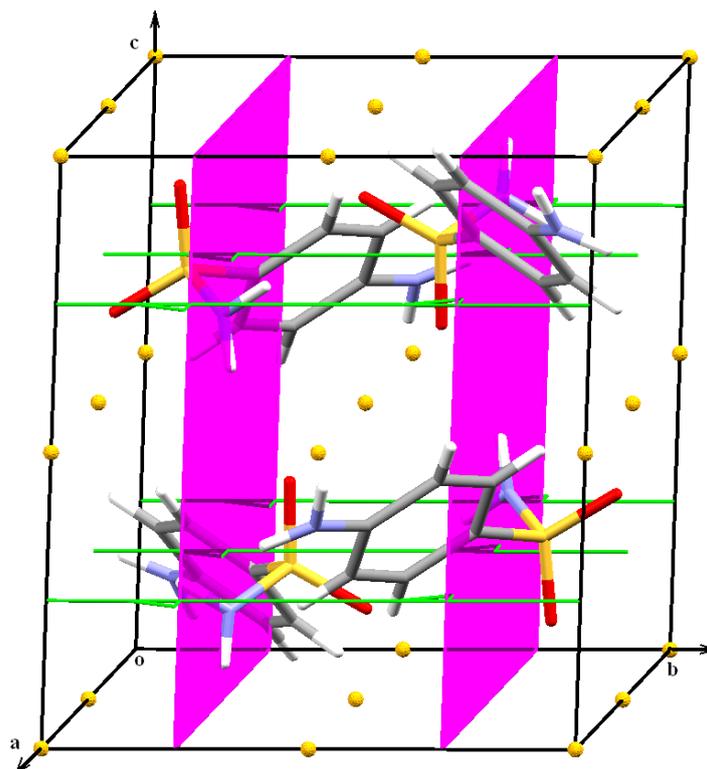
**Figure 1:** Unité asymétriquedu composé p-(H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>).

#### Eléments de symétrie :

Le composé p-(H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P 2<sub>1</sub>/c, ce dernier admet l'éléments de symétries:

- Plan de glissement de type  $c \perp \vec{b}$  à  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de  $\vec{b}$
- axe hélicoïdal  $2_{1//\vec{b}}$  à  $[0\ 0\ \frac{1}{4}][\frac{1}{2}0\ \frac{1}{4}][0\ 0\ \frac{3}{4}][\frac{1}{2}0\ \frac{3}{4}]$

Les éléments de symétrie sont représentés dans la figure 2.

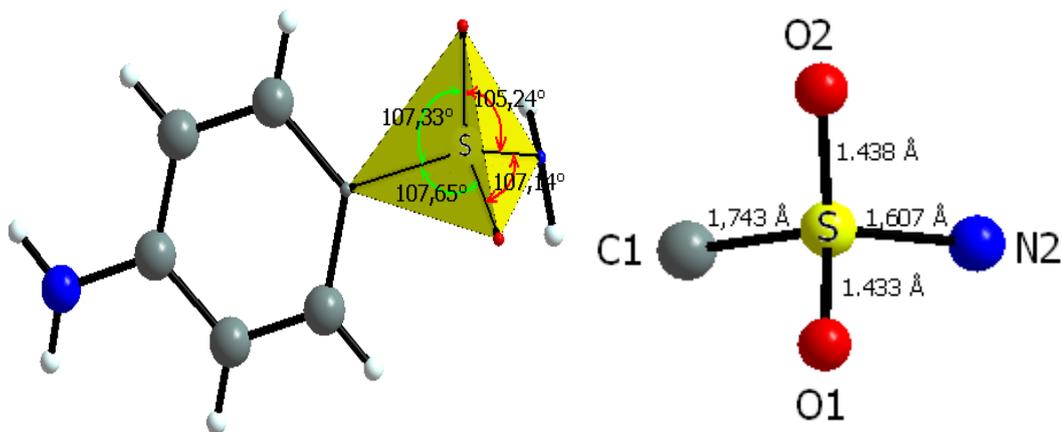


**Figure 2:** Les éléments de symétrie dans la maille de  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$

- L'axe de rotation  $2_1$  en vert.
- Les plans de glissements de type C en rose.

### **Le groupement sulfonamide-( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) :**

Dans la structure du composé étudié, le groupement sulfonamide-( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) est présent sous forme d'un tétraèdre représenté dans la figure 3, l'atome de soufre S est entouré par 4 atomes : 2 atome d'oxygène, un atome d'azote et un atome de carbone du cycle benzénique. La liaison simple S-C1 est plus grande que S-N2 du fait que N2 est plus électro-négatif que C1. Les deux liaisons S-O sont presque identiques et sont les plus courtes du fait que ces deux liaisons sont doubles. Les angles que fait le S du centre de tétraèdre avec ses sommets sont caractéristiques d'un tétraèdre non régulier.

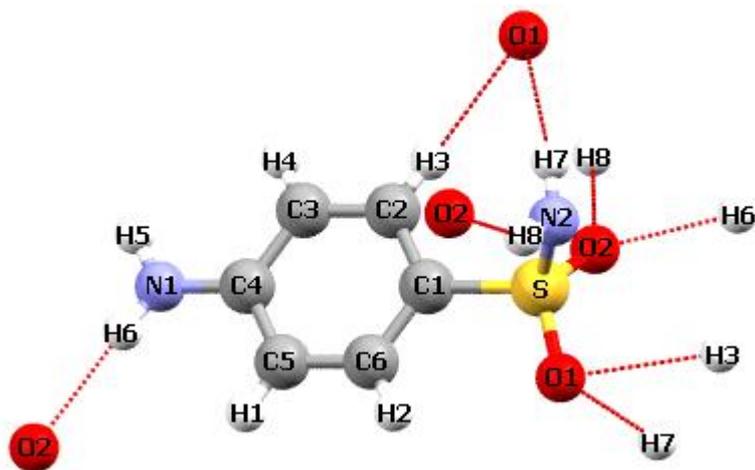


**Figure 3 :** Représentation du groupement SO<sub>2</sub>CN tétraédrique.

Le cycle benzénique de la partie aniline est assez régulier et est plan, les distances C-C sont presque identiques et mesurent entre 1,375 et 1,402 Å et sont des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Les angles du cycle hexagonal sont au voisinage de 120° (tableau 4).

#### **Environnement de l'unité asymétrique du composé p-(H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>) :**

d'unité asymétrique du composé p-(H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>) est environnée par six unités voisines, établissant ainsi huit liaisons hydrogène, dont six de type N-H...O moyennes, et deux liaisons faibles de type C-H...O (Figure 4).



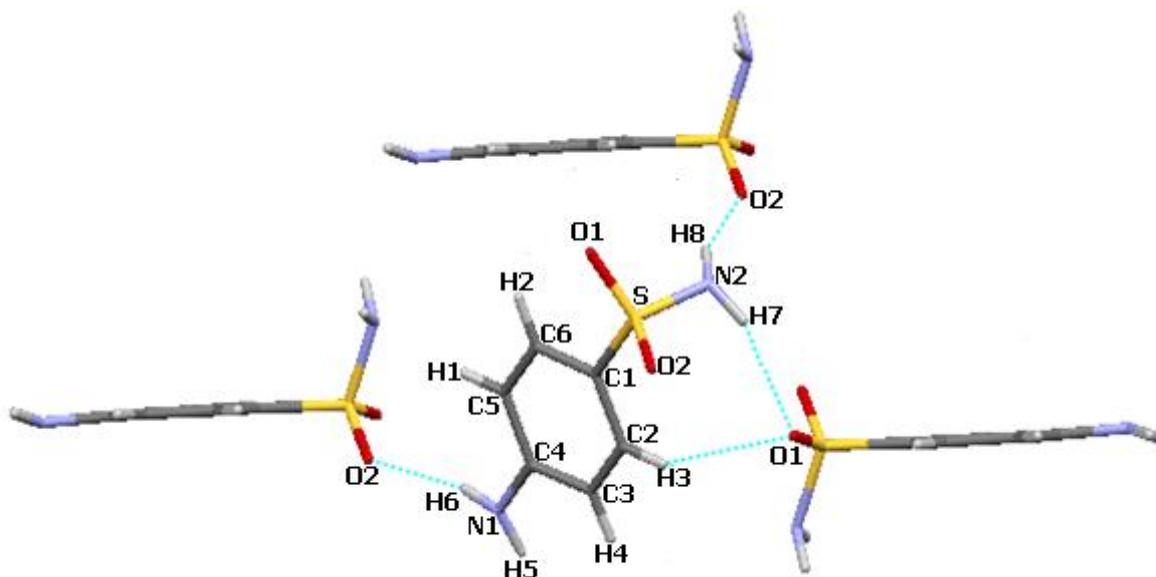
**Figure 4:** Environnement de l'unité asymétrique.

---

Chaque atome d'oxygène du groupement sulfonamide forme deux liaisons hydrogène. Le premier atome O1 pontage avec H3 du cycle benzénique en position ortho du groupement sulfonamide et avec H7 du groupement amine lié au soufre. Ces deux liaisons hydrogène sont formées avec une même molécule voisine (figure 4).

Pour l'atome O2, il forme lui aussi deux liaisons hydrogène mais avec deux autres molécules voisines, l'une avec H6 du groupement amine terminal et l'autre avec H8 de l'amine du sulfonamide d'une autre molécule.

Alors que ces deux oxygènes sont des centres accepteurs de liaisons hydrogène, les deux atomes d'azote des deux amines : du sulfonamide et terminale sont des centres donneurs de liaisons hydrogène. Chaque hydrogène du premier centre pontage à un atome d'oxygène d'une autre molécule tandis que pour le deuxième centre un seul hydrogène est utilisé pour former une liaison hydrogène avec une autre molécule voisine. C'est ainsi que la molécule étudiée fait quatre liaisons hydrogène avec trois molécules voisines (Figure 5).



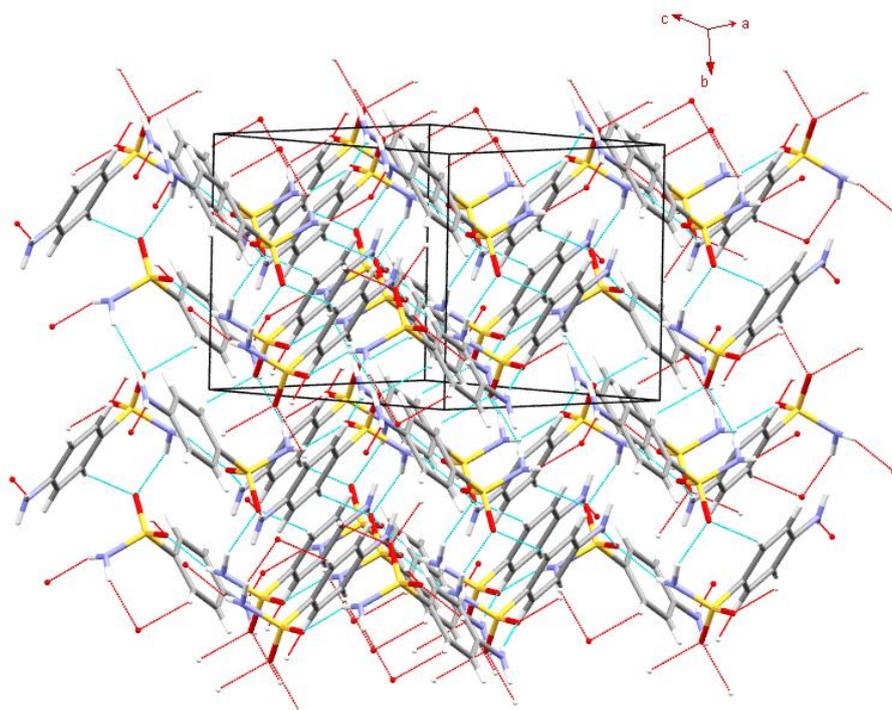
**Figure 5:** Environnement de l'unité asymétrique.

Les longueurs des liaisons hydrogènes du composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$  sont représentées dans le tableau 6, ces valeurs sont en bon accord avec ceux de la littérature [5,6].

**Tableau 6 :** Liaisons hydrogène dans le composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$  générées par PLATON [11]

D—H ... A	H ... A(Å)	D—A (Å)	D—H ... A (°)
N2 — H7 ... O1	2.28(2)	3.0934(16)	161.2(18)
N2 — H8 ... O2	2.207(19)	2.9975(16)	156.6(17)
N1 — H6 ... O2	2.172(19)	3.0246(17)	165.2(17)
C2 — H3 ... O1	2.5900	3.3854(18)	143.00

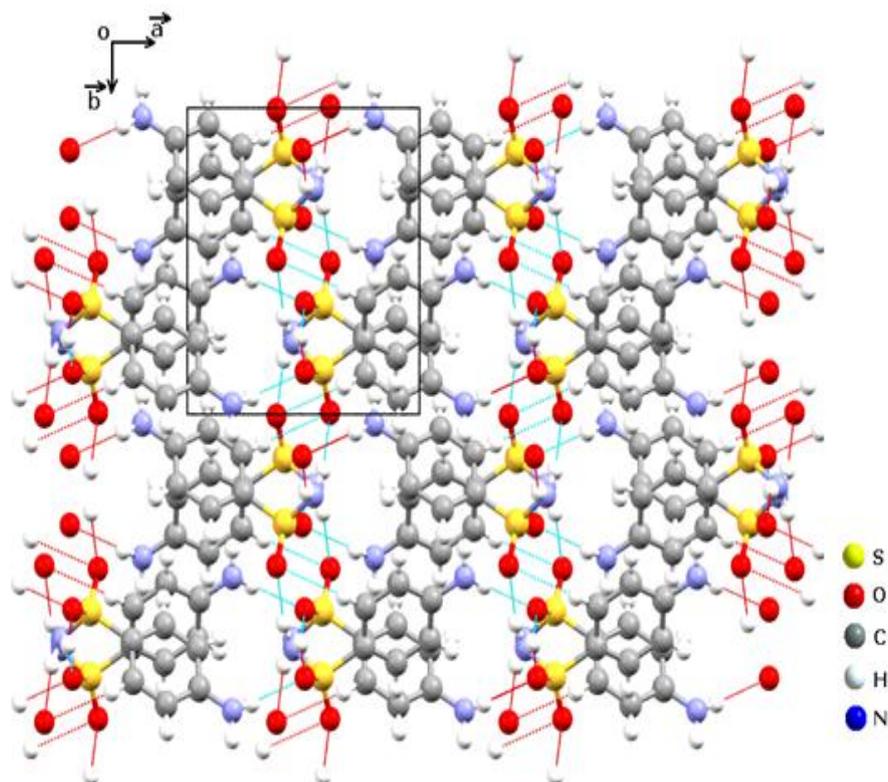
Il nous semble que la cohésion du cristal est attribuée aux liaisons hydrogène et que la majorité de ces liaisons sur assurées par le groupement sulfonamide, par conséquent c'est lui le responsable de l'orientation des cycles benzéniques des molécules voisines. Les figures suivantes montrent l'enchaînement des molécules du  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$ . Dans ces figures, les cycles benzéniques et les groupements sulfonamides formes des plans infinis parallèles au plan (100) (figures 5).



**Figure5:** Enchaînement des molécules du composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$ .

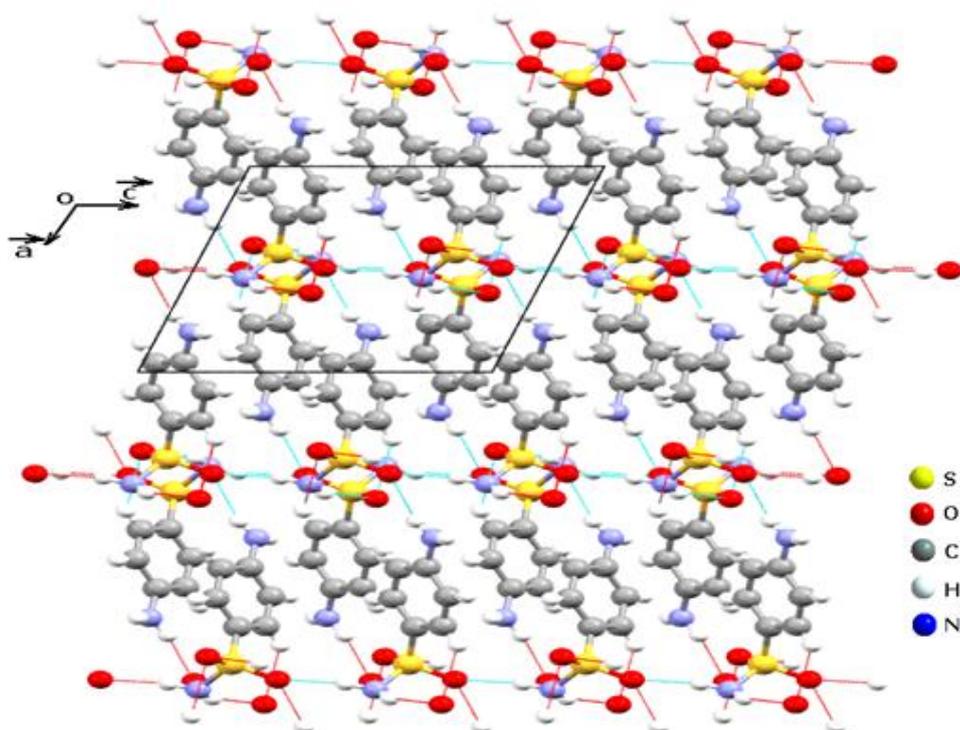
---

Cette figure montre l'environnement et les liaisons hydrogène selon l'axe a(Figure6).

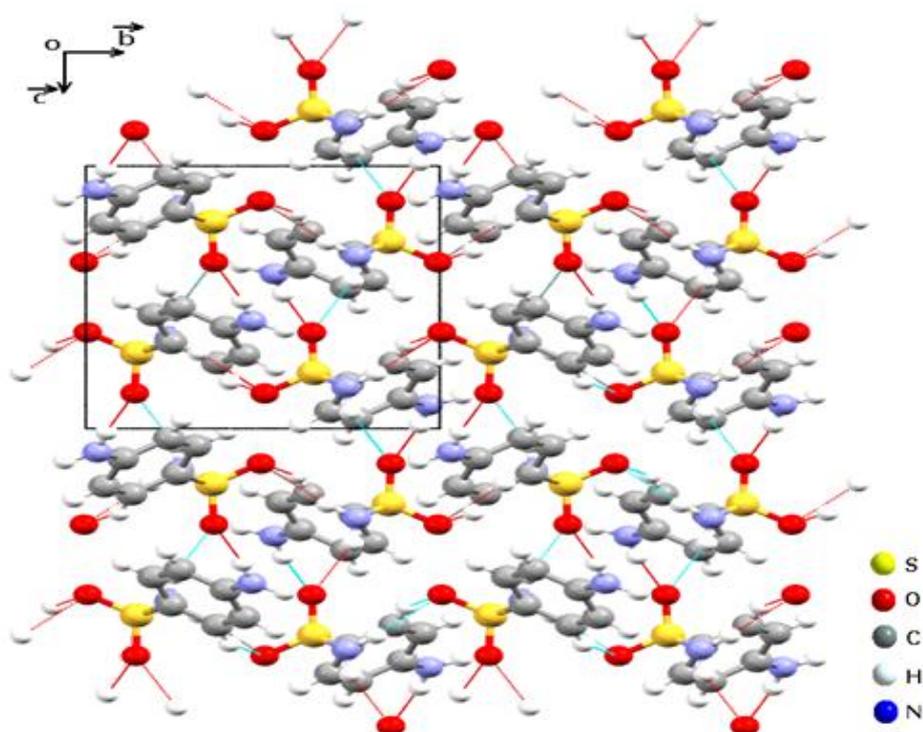


**Figure6:** Enchainement des molécules du composé p-(H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>) suivant le plan (001).

Dans les deux figures suivante les cycles benzéniques et les groupements sulfonamides forment des chaînes parallèles alternes selon les axe b et c (Figure7-8).



**Figure6:** Enchainement des molécules du composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$  suivant le plan (010).



**Figure7:** Enchainement des molécules du composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$  suivant le plan (100).

Les positions atomiques, les distances interatomiques, les angles entre liaisons et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont consignés respectivement dans les tableaux (2-5).

**Tableau2** : Positions atomiques du composé  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$ .

<b>Atome</b>	<b><i>x/a</i></b>	<b><i>y/b</i></b>	<b><i>z/c</i></b>
<b>S</b>	1.41946(4)	0.35587(3)	0.21175(3)
<b>O1</b>	1.38446(12)	0.49468(11)	0.13375(11)
<b>O2</b>	1.49428(12)	0.36185(11)	0.36570(10)
<b>N1</b>	0.80607(15)	0.03196(16)	0.09001(14)
<b>N2</b>	1.54390(15)	0.26508(14)	0.15752(14)
<b>C1</b>	1.23861(15)	0.25814(14)	0.17256(13)
<b>C2</b>	1.23367(16)	0.12887(14)	0.24951(14)
<b>C3</b>	1.09071(16)	0.05255(15)	0.21971(13)
<b>C4</b>	0.94880(15)	0.10484(15)	0.11425(14)
<b>C5</b>	0.95578(16)	0.23476(15)	0.03760(14)
<b>C6</b>	1.09940(15)	0.30980(15)	0.06585(13)
<b>H1</b>	0.862774	0.270702	-0.032919
<b>H2</b>	1.103364	0.395301	0.013430
<b>H3</b>	1.326704	0.094184	0.320845
<b>H4</b>	1.088111	-0.034840	0.270134
<b>H5</b>	0.810555	-0.057547	0.122022
<b>H6</b>	0.723237	0.055260	0.013951
<b>H7</b>	1.513533	0.252891	0.068249
<b>H8</b>	1.573623	0.183248	0.201349

**Tableau 3** : Distances interatomiques dans le composé  $p\text{-}(\text{H}_2\text{NSO}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ .

Atomes	Distances (Å)
S—O1	1.4331(10)
S—O2	1,4378 (10)
S—N2	1,6072 (14)
S—C1	1,7432 (14)
C1—C2	1,3909 (18)
C2—C3	1,375 (2)
C3—C4	1,4021 (19)
C4—C5	1,3982 (19)
C5—C6	1,376 (2)
C6—C1	1,3907 (18)
C4—N1	1,366 (2)
C5—H1	0.9300
C6—H2	0.9300
C2—H3	0.9300
C3—H4	0.9300
N1—H5	0.857(18)
N1—H6	0.873(19)
N2—H7	0.841(19)
N2—H8	0.84(2)

**Tableau 4** : Angles de liaisons dans la structure du composé p-( $H_2NSO_2$ ) $C_6H_4(NH_2)$ .

<b>Atomes</b>	<b>Angle (°)</b>
O1 — S — O2	118,31 (6)
O1 — S — N2	107,14 (7)
O2 — S — N2	105,24 (7)
O1 — S — C1	107,65 (6)
O2 — S — C1	107,33 (6)
N2 — S — C1	111,16 (7)
S — C1 — C2	119,70 (10)
S — C1 — C6	120,25 (10)
C2 — C1 — C6	120,05 (13)
C1 — C6 — C5	120,19 (12)
C1 — C2 — C3	119,75 (13)
C2 — C3 — C4	120,82 (12)
C3 — C4 — C5	118,75 (13)
C4 — C5 — C6	120,42 (13)
C3 — C4 — N1	120,33(13)
C5 — C4 — N1	120,91 (13)
C4 — C5 — H1	120.00
C6 — C5 — H1	120.00
C1 — C6 — H2	120.00
C5 — C6 — H2	120.00
C1 — C2 — H3	120.00

C3 — C2 — H3	120.00
C2 — C3 — H4	120.00
C4 — C3 — H4	120.00
C4 — N1 — H5	117.1(13)
H5 — N1 — H6	117.2(17)
C4 — N1 — H6	119.1(12)
S — N2 — H7	115.0(13)
H7 — N2 — H8	110.9(19)
S — N2 — H8	113.2(13)

**Tableau 5 :** Facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure  
du composé  $p\text{-}(H_2NSO_2)C_6H_4(NH_2)$ .

Atome	U_11	U_22	U_33	U_12	U_13	U_23
<b>S</b>	0.0181(2)	0.0152(2)	0.0199(2)	-0.0022(1)	0.0066(1)	-0.0012(1)
<b>O1</b>	0.0261(5)	0.0168(5)	0.0347(5)	0.0031(4)	0.0095(4)	-0.0013(4)
<b>O2</b>	0.0241(5)	0.0292(5)	0.0200(5)	-0.0057(4)	0.0056(4)	-0.0049(4)
<b>N1</b>	0.0195(5)	0.0301(7)	0.0325(7)	-0.0001(5)	0.0083(5)	-0.0045(5)
<b>N2</b>	0.0244(6)	0.0243(6)	0.0275(6)	-0.0026(5)	0.0121(5)	0.0027(5)
<b>C1</b>	0.0175(5)	0.0163(6)	0.0188(6)	-0.0025(4)	0.0060(4)	-0.0009(4)
<b>C2</b>	0.0194(6)	0.0198(6)	0.0186(6)	0.0008(5)	0.0047(5)	0.0018(5)
<b>C3</b>	0.0236(6)	0.0196(6)	0.0209(6)	0.0016(5)	0.0090(5)	-0.0012(5)
<b>C4</b>	0.0190(6)	0.0221(6)	0.0203(6)	-0.0047(5)	0.0089(5)	-0.0010(5)
<b>C5</b>	0.0192(6)	0.0234(6)	0.0223(6)	0.0003(5)	0.0032(5)	0.0028(5)
<b>C6</b>	0.0237(6)	0.0174(6)	0.0204(6)	0.0021(5)	0.0064(5)	0.0017(5)

---

## Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons synthétisé par voie hydrothermale le composé p- $(\text{H}_2\text{NSO}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ . La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique.

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires montre d'une part, qu'il existe des liaisons hydrogène moyennes et faibles respectivement de type N-H...O et C-H...O.

Le cycle benzénique de la partie aniline est assez régulier et est plan, les distances C-C sont presque identiques et sont des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Les angles du cycle hexagonal sont au voisinage de  $120^\circ$ .

La cohésion du cristal est attribuée aux liaisons hydrogène assurées en majorité par le groupement sulfonamide, responsable de l'orientation des cycles benzéniques des molécules voisines.

---

## **Références:**

- [1] P. Gelmo, « Über sulfamide der p.aminobenzolsulfonsäure », Journal für praktische Chemie, 77, 1908, p. 369.
- [2] G. Domagk, « Ein Beitrag zur Chemotherapie der bakteriellen Infektionen », Deutsch. Med. Wschr. 61, 15 février 1935, p. 250.
- [3] G. Domagk, « Chemotherapie der Streptokokkeninfektionen », Klin. Wschr., vol. 15, 31 oct. 1936, p. 1585.
- [4] T. Gelbrich, A.L. Bingham, T.L. Threlfall and M.B. Hursthouse, Acta Cryst. C64,(2008).o205- o207.
- [5] M. Alleaume and J. Decap, Acta Cryst. 18, (1965 a).731.
- [6] M. Alleaume and J. Decap, Acta Cryst.19, (1965 b). 934.
- [7] A.G. Orpen, XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal Complexes, School of Chemistry, University of Bristol, England, (1997)
- [8] L.J. Farrugia, Appl, Cryst, 32, (1999), 837
- [9] G. Bergerhoff, M. Berndt & K.J. Brandenburg, Res, Natl Inst, Stand, Technol, (1996), 101, 221
- [10] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori & M.J. Camalli, Appl, Cryst, (1994), 27, 435
- [11] A.L. Spek, J. Appl, Crystallogr. 36, (2003), 7.

---

# Conclusion générale

---

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis l'élaboration et la caractérisation de deux composés, l'un organique et l'autre un phosphate mixte de fer (II) et fluor de formule  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Le composé  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$  a été synthétisé par voie hydrothermale. La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $I 2_1/a$ .

La structure est tridimensionnelle constituée de différents types de polyèdres  $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$  octaédrique,  $[\text{FeO}_4\text{F}]$  bipyramidal et  $[\text{PO}_4]$  tétraédriques et sont tous liés entre eux par les atomes d'oxygène et les atomes de fluor. La structure est compacte et ne présente pas de tunnels.

Le deuxième composé organique étudié est  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$  et a été obtenu lors de la synthèse par voie hydrothermale d'un complexe organométallique de phosphate.

L'étude détaillée de la structure de ce composé par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P 2_1/c$ . La cohésion des molécules dans le cristal est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène moyennes et faibles respectivement de type  $\text{N-H}\dots\text{O}$  et  $\text{C-H}\dots\text{O}$ .

Le cycle benzénique de la partie aniline est assez régulier et plan, les distances C-C sont presque identiques et sont des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Les angles du cycle hexagonal sont au voisinage de  $120^\circ$ .

La cohésion du cristal est attribuée aux liaisons hydrogène assurées en majorité par le groupement sulfonamide, responsable de l'orientation des cycles benzéniques des molécules voisines.

D'après la littérature, le sulfanilamide  $(\text{H}_2\text{NSO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$  existe sous une seule forme isomérique qui est la forme para ou 4-aminobenzenesulfonamide. Cette forme cristallise dans deux systèmes cristallins. La forme  $\alpha$  dans le système orthorhombique (groupe d'espace  $P_{bca}$ ), les phases  $\beta$  et  $\gamma$  dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ). Bien que les paramètres de maille de la structure de notre composé sont proches de celle de la phase  $\beta$  étudiée en 1965, les différentes interactions intermoléculaires des deux structures sont différentes.

Enfin, les composés étudiés ont été élaborés au sein de notre laboratoire en utilisant des autoclaves de fabrications locales.

---

En perspective, on envisage de synthétiser des complexes organométalliques de phosphate et d'en étudier leurs propriétés physicochimiques qui sont intéressantes

---

## RESUME

Ce travail entre dans le cadre de la synthèse et la résolution structurale de phosphates métalliques par la synthèse hydrothermale. Nous avons réussi d'obtenir deux composés, le premier est un phosphate mixte de fer(II) et fluor: il s'agit de  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ , le deuxième est un composé organique ; le p-( $\text{H}_2\text{NSO}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ .

Le premier est un phosphate mixte qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{I } 2_1/a$ . La structure est tridimensionnelle selon les trois directions de l'espace.

Le deuxième cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P}2_1/c$ . L'étude détaillée des interactions intermoléculaires montre la présence des liaisons hydrogène moyennes et faibles respectivement de type N-H...O et C-H...O.

### Mots-clés

métaux de transition - Phosphates - synthèse hydrothermale - structure cristalline - analyse par DRX .

## ملخص

في هذا العمل ركزنا اهتمامنا على التحضير الهيدرو حراري و الدراسة البنيوية لمركبي مزيج فوسفات و معادن ذو درجات تأكسد مختلفة.

وتمكننا من الحصول على مركبين الأول مركب مختلط فوسفاتي يحتوي على الحديد و الفليور  $Fe_4F_2(PO_4)_2$ , والآخر عضوي هو  $p-(H_2NSO_2)C_6H_4(NH_2)$ .

الأول هو الفوسفات مختلطة يتبلور في نظام أحادي المحور في الزمرة الفضائية  $I 2_1/a$  كما أنها تشكل بنية ثلاثية الأبعاد على طول الاتجاهات الثلاثة من الفضاء.

أما الثاني يتبلور في الزمرة الفضائية  $P2_1/c$ . كما أن الدراسة المعمقة للروابط بين الجزيئات تظهر وجود روابط هيدروجينية متوسطة و ضعيفة هي على التوالي  $N-H...O$  و  $C-H...O$ .

## الكلمات الدالة:

المعادن الانتقالية، الفوسفات، التحضير الهيدرو حراري ، الدراسة البنيوية بانكسار الأشعة السينية.

---

## ABSTRACT

This work is part of the synthesis and structure determination of metal phosphates by hydrothermal synthesis. We managed to get two compounds, the first copper-based on iron and Fluor is the  $\text{Fe}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ , and the other is the  $p\text{-(H}_2\text{NSO}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}$ .

The first compound is a mixed metal phosphate crystallizes in the monoclinic system with space group  $I 2_1/a$ , it forms a three-dimensional structure along the three directions of space.

The second is a compound crystallizes in the monoclinic system with space group  $P2_1/c$ . The study of the intermolecular interactions shows existence of hydrogen bonds medium and weak respectively:  $\text{N-H}\dots\text{O}$  and  $\text{C-H}\dots\text{O}$ .

### Keywords

Transition metals - Phosphates - Hydrothermal synthesis - Crystal structure - Analysis by DRX.