

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



N° d'ordre :
Série :

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE
Option : Chimie Inorganique

Par

M^{me} Amira BOUHALI épouse ABDELJELIL

Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de plomb, de strontium et de lanthane

Soutenue le : 14/ 05/ 2014 devant la commission d'examen :

Mr.H. MERAZIG	Professeur, Université de Constantine 1	Président
Mr.C. BOUDAREN	Professeur, Université de Constantine 1	Rapporteur
Mr.A. BENMOUSSA	Professeur, Université d'Annaba	Examineur
Mr.T. BATAILLE	Chargé de Recherche, Université de Rennes 1	Examineur
Mr.B. BOUDINE	Professeur, Université de Constantine 1	Examineur
Mr.S. BOUACIDA	Maître de conférences A, Université d'Oum El Bouaghi	Examineur

AVANT TOUT,

*Louange à Dieu, Seigneur des mondes,
Le très Miséricordieux, le tout Miséricordieux,
Maître du jour de la Rétribution,
C'est toi que nous adorons, et c'est toi dont nous implorons secours,
Guide-nous dans le chemin droit,
Le chemin de ceux que tu as comblés de bienfaits,
Non pas de ceux qui ont encouru colère, ni de ceux qui s'égarent.
Que la paix et la bénédiction d'Allah soient sur notre prophète Mohammed, ses compagnons, sa
famille et sur tous ceux qui le suivent sur le bon chemin jusqu'au dernier jour.*

Amen

DÉDICACES

*A cœur vaillant rien d'impossible
A conscience tranquille tout est accessible*

*Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre
Malgré les obstacles qui s'opposent
En dépit des difficultés qui s'interposent
Les études sont avant tout
Notre unique et seul atout
Espérant des lendemains épiques
Un avenir glorieux et magique*

*Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis
Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri
Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,
Nous prions dieu que cette soutenance
Fera signe de persévérance
Et que nous serions enchantés
Par notre travail honoré
Tout d'abord, je remercie Dieu de m'avoir aidée à élaborer ce travail.*



Je dédie cette thèse ...

A la mémoire de mon Père

Tu as dépensé toute ta vie pour assurer une éducation exemplaire à tes enfants. J'espère être digne de l'éducation et des précieux conseils que tu m'as toujours prodigués. Sept ans déjà que tu nous as quittés pour une vie meilleure. Et quelle tristesse, je ressens aujourd'hui encore à constater ton absence !

Tu nous manqueras toujours et le temps n'effacera jamais le vide que tu as laissé. J'aurai tellement voulu que tu sois là pour partager ce moment...

Puisse Dieu t'accueillir dans son vaste paradis en récompense de toutes les bonnes actions réalisées sur terre.

Repose en paix Papy!

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher mari

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur et la lumière de mon chemin. Ma vie à tes côtés est remplie de belles surprises. Tes sacrifices, ton soutien moral et ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études. Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A mes très chers frères et sœurs

En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent, ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour.

A Mon Très Cher Petit Poussin «Mohamed Anès»

C'est à toi mon adorable ange, ma joie, mon petit trésor que maman dédie ce travail pour te dire que tu resteras pour toujours le rayon du soleil qui égaye ma vie. Je t'aime mon bébé et je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A mes beaux-parents

Vous m'avez accueillie à bras ouverts dans votre famille. En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et vous procurer une longue vie.

A mes beaux-frères et belles -sœurs

Merci de m'avoir accueillie parmi vous. Je vous prie de trouver dans ce travail le témoignage de ma profonde affection et de ma sincère estime. Que Dieu vous comble de ses bienfaits.

A mes Nièces «Chaïma ,Hind» et mon Neveux «Abderahmène»

Aucun mot ne pourrait exprimer l'attachement, l'amour et la tendresse que j'éprouve pour vous. Je prie le bon Dieu de vous réserver tout le bonheur et la réussite.

A ma belle-sœur et mon beau-frère

Trouvez à travers ces quelques lignes l'expression de ma grande affection et mon profond respect.

A la mémoire de mes grands parents

Qui ont été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.

A ma chère amie

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la volonté d'achever cette thèse et je lui rends grâce.

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, de l'université de Constantine.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur H.Merazig, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et de juger ce travail.

C'est avec émotion que j'achève ce travail avec Monsieur C.Boudaren, Professeur à l'Université de Constantine 1, envers qui j'éprouve une profonde sympathie et une sincère reconnaissance. Veuillez trouver dans ce modeste manuscrit l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur A. Benmoussa, Professeur à l'Université d'Annaba, pour avoir mobilisé son temps afin d'accepter de participer à mon jury de thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à monsieur T. Bataille, chargé de Recherche à l'Université de Rennes 1, pour son accueil chaleureux au laboratoire Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS) de l'Université de Rennes 1, pour les études cristallographiques et les analyses ATG/TDXD.

Toute ma gratitude revient à Monsieur B. Boudine, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour avoir bien voulu examiner ce travail et pour l'étude spectroscopique RAMAN effectuée au sein de son laboratoire de cristallographie, département de physique, université de Constantine 1.

Que Monsieur S. Bouacida, Maître de Conférences à l'Université d'Oum El Bouaghi, reçoit l'expression de ma reconnaissance pour son aide et ses conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail.

Mes vifs remerciements a monsieur **Thierry ROISNEL** responsable du centre de diffractométrie X de Rennes 1 (CDIFX) pour *ses compétences et sa disponibilité en matière de diffraction.*

*Enfin, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M^{elle} **Trifa Chahrazed** pour ses encouragements et les merveilleux moments que nous avons passé ensemble pendant toutes ces années.*

A speech bubble with a double-line border, containing the word "SOMMAIRE" in a serif font.

SOMMAIRE

Sommaire

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

CHAPITRE I *Généralités et Techniques Expérimentales*

I.1- INTRODUCTION.....	3
I.2- DIFFRACTION DES RAYONS X	3
I.2.1- Nature des rayons X	3
I.2.2- Absorption des rayons X	5
I.2.3- Propriétés des rayons X	5
I.2.4- Notions de diffraction des rayons X	6
I.3- DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL.....	6
I.3.1- Choix du monocristal.....	7
I.3.2- Conditions d'enregistrement et réduction des données	7
I.3.3- Résolution Structurale	8
I.4- DIFFRACTION X SUR POUDRE	9
I.4.1- Définition et préparation d'une poudre	10
I.4.2- Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre.....	11
I.4.3- Enregistrement des données de diffraction.....	13
I.4.4- Consultation de la base de données	15
I.4.5- Les méthodes de fitting.....	15
a- Modélisation d'une raie de diffraction	15
b- Modélisation d'un diagramme de diffraction	17
*Les méthodes de décomposition	18
*La méthode de Rietveld.....	18
I.4.6- Résolution structurale ab initio à partir des données de diffraction par la poudre .	21
a- Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre.....	22
b- Extraction des composantes de Bragg	24
c- Détermination d'un modèle structural.....	24
d- Affinement par la méthode de Rietveld	24
I.5- MÉTHODE MONTE-CARLO : LOGICIEL FOX	24
I.6- ANALYSE THERMIQUE	26
I.6.1- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	27
I.6.2- Analyse thermodiffractométrique (TDXD)	28
I.7- DIFFRACTOMÈTRE BRUKER AXS D5005.....	30
I.8- SPECTROSCOPIE RAMAN	30
I.8.1- Principe général	30
I.8.2- Structure d'un spectromètre Raman	33
I.8.3- Analyse spectrale	33
a- Domaines d'applications de la spectroscopie Raman.....	34
b- Avantages de la technique.....	34
c- Principaux inconvénients	34
I.9- SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE	35
BIBLIOGRAPHIE	39

Sommaire

CHAPITRE II *La Chimie des Squarates*

II.1- GÉNÉRALITÉ SUR L'ACIDE SQUARIQUE ET SES ANIONS	43
II.2- LES MODES DE COORDINATION DE L'ION SQUARATE	46
II.3- LES SQUARATES DE PLOMB.....	48
a- Squarate de plomb tetrahydraté $Pb(C_4O_4)(H_2O)_4$	48
b- 1,10-Phénanthroline Squarate de plomb hydraté $[Pb(C_4O_4)(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$	48
II.4- LES SQUARATES DE STRONTIUM	49
a- $SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$ (type I)	49
b- $SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$ (type II).....	49
c- $SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$ (type III).....	49
II.5- LES SQUARATES DE LANTHANE.....	49
a- Squarate de lanthane hydraté $La_2(H_2O)_{11}(C_4O_4)_3 \cdot 2H_2O$	49
b- Squarate mixte de lanthane et de potassium hydraté $[La(H_2O)_6]K(H_2C_4O_4)(C_4O_4)_2$	50
c- Squarate mixte de lanthane et de potassium anhydre $LaK(C_4O_4)_2$	51
d- Sulfato-squarate de lanthane tetrahydraté $La_2(H_2O)_4(SO_4)_2(C_4O_4)$	51
e- Sulfato-squarate de lanthane trihydraté $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$	52
f- Squarate de lanthane, acide squarique hydraté $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4 \cdot H_2C_4O_4 \cdot 2H_2O$	52
g- Oxalato-Squarate de lanthane dihydraté $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$	53
II.6- LES LIAISONS CHIMIQUES	53
II.6.1- Les liaisons cation – oxygène.....	54
II.6.2- La liaison hydrogène	54
BIBLIOGRAPHIE	56

CHAPITRE III

Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

III.1- INTRODUCTION	58
III.2- PRÉPARATION DE $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ et $Pb(C_4O_4)$ (3)	58
III.3- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ et $Pb(C_4O_4)$ (3)	59
III.4- COMPORTEMENT THERMIQUE DE $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$	63
III.4.1- Déshydratation du précurseur	65
III.4.2- Résolution ab initio de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)	65
III.4.2.1- Indexation du diagramme de diffraction	67
III.4.2.2- Résolution structurale	67
III.4.2.3- Affinement de la structure par la méthode de Rietveld	67
III.4.2.4- Description de la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)	71
a- Le polyèdre de coordination du plomb	76
b- Le groupement squarate	77
c- Les molécules d'eau	78
III.4.3- La formation de PbC_4O_4 (2)	79
III.4.3.1- Indexation du diagramme de diffraction.....	80
III.4.3.2- Affinement de la structure de PbC_4O_4 (2)	80
III.4.4- La décomposition thermique de PbC_4O_4 (2)	84
III.5- ETUDE STRUCTURALE DE $Pb(C_4O_4)$ (3)	84
III.5.1- Résolution et affinement de la structure	84

Sommaire

III.5.2- Description de la structure de $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_4)$ (3)	87
a- Le polyèdre de coordination du plomb	89
b- Le groupement squarate	91
III.5.3- Indexation du diagramme de poudre de la structure de $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_4)$ (3)	92
III.6- LA FORMATION DES POLYMORPHES	93
III.7- ÉVOLUTION DES STRUCTURES LORS DE LA DÉSHYDRATATION	95
III.8- CONCLUSION	97
BIBLIOGRAPHIE	98

CHAPITRE IV

Hydrogénosquarate de strontium $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$

IV.1- INTRODUCTION	100
IV.2- PRÉPARATION DE $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$	100
IV.3- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	100
IV.4- RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE	102
IV.5- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	106
IV.5.1- Le polyèdre de coordination de strontium	110
IV.5.2- Le groupement hydrogénosquarate	112
IV.5.3- Les molécules d'eau	113
IV.5.4- Les liaisons hydrogène	115
IV.6- INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDDRE DE LA STRUCTURE DE $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$	117
IV.7- COMPORTEMENT THERMIQUE DE $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$	118
IV.8- CONCLUSION	119
BIBLIOGRAPHIE	121

CHAPITRE V

Squarate de lanthane tétrahydraté $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$

V.1- INTRODUCTION	122
V.2- PRÉPARATION DE $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$	122
V.3- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	122
V.4- RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE	124
V.5- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	128
V.5.1- Le polyèdre de coordination de lanthane	131
V.5.2- Le groupement squarate	133
V.5.3- Les molécules d'eau	135
V.5.4- Les liaisons hydrogène	136
V.6- INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDDRE DE LA STRUCTURE DE $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$	136
V.7- CONCLUSION	138
BIBLIOGRAPHIE	139
CONCLUSION GÉNÉRALE	140
ANNEXES	142
PUBLICATION ET COMMUNICATIONS	
RÉSUMÉS	



INTRODUCTION
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'essor considérable des sciences chimiques, et de la chimie du solide en particulier, au cours des quatre dernières décennies est dû à la puissance des techniques de détermination structurale à partir de monocristaux. En effet, la connaissance de la structure, associée à des concepts cristallographiques, a toujours aidé le chimiste à comprendre la formation des solides à partir d'entités données et a, par voie de conséquence, attisé son imagination pour construire de nouvelles combinaisons variées. Toutefois, l'élaboration d'un monocristal reste la condition nécessaire. C'est pourquoi des familles de composés obtenus seulement à l'état microcristallin (par des voies douces, de précipitation, minéralogiques ou par décomposition) sont restées longtemps à l'écart de la cristallographie et leur chimie est demeurée bien pauvre. La chimie de ces solides connaît toutefois un essor considérable grâce aux développements spectaculaires de la cristallographie des poudres survenus depuis une dizaine d'années, lesquels ont été analysés en détail dans un article de synthèse par Langford et Louër ^[1]. Il a suffi de peu d'année pour que la méthode explose (à ce jour, quelques 400 structures ont été résolues *ab initio* à partir des données de la poudre) ^[1-7].

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

Après avoir situé les motivations de ce travail, la thèse s'articule autour de cinq chapitres. Une présentation détaillée des développements modernes de la diffraction des rayons X par les poudres et par monocristal, et un résumé des autres techniques employées dans ce travail sont exposés dans le **Chapitres I**.

Chapitres II est consacré à Un rappel bibliographique concernant la chimie des squarates de plomb, de strontium et de lanthane.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_4)$ hydrates et polymorphes constituera l'objectif du **Chapitres III**.

L'étude structurale d'Hydrogénosquarate de strontium $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$ ^[8] est abordé au **Chapitre IV**.

Enfin le dernier chapitre (**Chapitre V**) est consacré à la synthèse et l'étude structurale du squarate de lanthane tétrahydraté $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Langford, J. I. & Louër, D., *Rep. Progr. Phys.*, **1996**, 59, 131-234.
- [2] Bataille, T. ; Auffrédic, J.-P. & Louër, D., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 7, 1707-1711.
- [3] Bataille, T.; Louër, M.; Auffrédic, J.-P. & Louër, D., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 81-95.
- [4] Boudaren, C. ; Auffrédic, J.-P. ; Bernard-Rocherullé, P. & Louër, D., *Solid State Science*, **2001**, 3, 847-858.
- [5] Boudaren, C. ; Auffrédic, J.-P. ; Louër, M. & Louër, D., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2324-2333.
- [6] Boudaren, C. ; Louër, M. ; Auffrédic, J.-P. & Louër, D., *Powder Diffraction* **2003**, 18 [3] , 205-213.
- [7] Mahé, N.; Bataille, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8379-8386.
- [8] Bouhali, A. ; Trifa, C. ; Bouacida, S. ; Boudaren, C. & Bataille, T., *Acta Cryst.*, **2011**, E67, m1130-m1131.



CHAPITRE I:
Généralités et Techniques
Expérimentales

I.1 - INTRODUCTION

En 1895, le savant allemand Röntgen découvre un rayonnement possédant des propriétés inhabituelles qu'il nomme rayons X. En 1912, un autre allemand, Von Laue, reconnaît la nature électromagnétique de ce rayonnement et parvient à mesurer la longueur d'onde grâce aux interférences obtenues par diffraction à travers un cristal de blende (ZnS). Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant ^[1].

Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre ^[1].

I.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

I.2.1- Nature des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, tout comme la lumière, mais de longueur d'onde beaucoup plus petite (figure I-1). On les produit dans un tube à deux électrodes. Un filament, chauffé par un courant faible, "évapore" des électrons qui sont fortement accélérés grâce à une différence de potentiel très élevée (quelques dizaines de kilovolts) établie entre la cathode (filament) et l'autre électrode, nommée *anticathode* (figure I-2). Le choc des électrons avec l'anticathode provoque l'émission de rayons X. Il faut souligner que le rendement est très faible et que seulement 1 % de l'énergie est transformé en rayons X. Le reste de l'énergie est

dissipé sous forme de chaleur qu'il faut évacuer au moyen d'une circulation d'eau à travers l'anticathode.

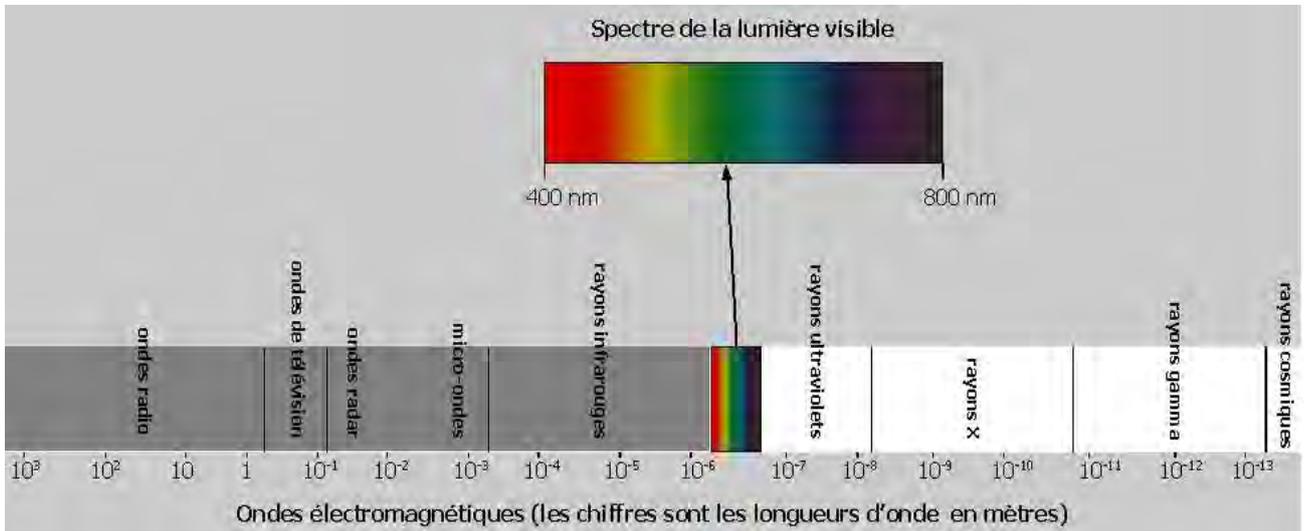


Figure I-1 : Spectre des ondes électromagnétiques

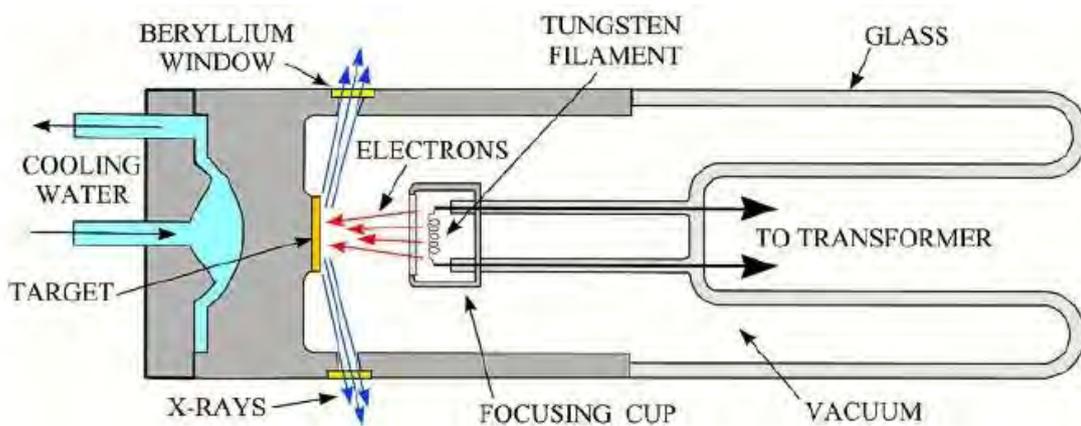


Figure I-2 : schéma d'un tube à rayons X

1.2.2- Absorption des rayons X

Malgré leur réputation de traverser les corps opaques, les rayons X sont toujours plus ou moins absorbés par la matière. D'une manière générale, l'absorption croît avec le numéro atomique de la substance absorbante. C'est ainsi que les organes du corps humain, constitués de tissus différents, absorbent différemment les rayons X, et ils apparaissent en plus ou moins sombre sur une radiographie. L'absorption varie aussi suivant la longueur d'onde utilisée. Les rayons de courte longueur d'onde sont les plus énergétiques et sont donc très pénétrants.

1.2.3- Propriétés des rayons X

Les principales caractéristiques des rayons X sont les suivantes :

- ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote) ; ils sont facilement absorbés par la "matière dure" (matière solide dense constituée d'éléments lourds) ;

C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner) : ils traversent la chair et sont arrêtés par les os ;

- ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère;

de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient ;

- l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux;

ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie) ;

- du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ;

ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes, une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures mais aussi des cancer ; les personnels travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique, être protégés et suivis médicalement (ces mesures peuvent être contraignantes si l'appareil est bien "étanche" aux rayons X).

1.2.4- Notions de diffraction des rayons X

D'un point de vue géométrique, la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire hkl ne se produit que si la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin\theta_0 = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires (hkl) adjacents, θ_0 l'angle d'incidence du faisceau avec le plan (hkl), λ la longueur d'onde du rayonnement X et n l'ordre de la réflexion. A chaque famille de plans (hkl) correspond un angle θ_0 . D'après l'équation précédente, l'intensité diffractée n'est différente de zéro que lorsque la condition de Bragg est vérifiée. Dès lors un diagramme de diffraction devrait être une succession de pics de Dirac localisés aux angles $2\theta_0$.

I.3 - DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. Les cristaux les plus communs sont les sels, le sucre, les roches, les métaux, les pierres précieuses. Certains objets sont composés d'un seul cristal (par exemple les pierres précieuses), on parle alors de « monocristal ». Mais la plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites), on parle de « polycristaux ».

La diffraction des rayons X par les cristaux est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules^[2-3]. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces

intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calculs, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques. Les intensités sont mesurées par des diffractomètres à monocristal munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation) ^[4]. Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre.

1.3.1- Choix du monocristal

Après avoir obtenu des cristaux, la difficulté pour effectuer la collecte des intensités consiste à sélectionner au microscope sous lumière polarisée un échantillon dépourvu de macles, ayant une forme géométrique régulière avec des contours nets et une coloration uniforme. En général, il est donc recommandé de faire en sorte que le cristal choisi soit le plus gros possible, mais pas trop pour éviter les phénomènes d'absorption et pour qu'il soit entièrement baigné par le faisceau de RX. On détermine la morphologie et l'indexation des faces du cristal à l'aide du diffractomètre automatique qui est équipé d'une caméra de contrôle.

1.3.2- Conditions d'enregistrement et réduction des données

Les études par DRX sur monocristal ont été effectuées sur :

- ✓ Un diffractomètre quatre cercles automatique équipé d'un détecteur bidimensionnel incluant un microprocesseur CCD (Charge Coupled Device), NONIUS Kappa CCD (figure I-3). Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda_{K\alpha}=0,71073\text{Å}$) est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite. Il est composé de cellules (cristaux de Gd_2O_2S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible.
- ✓ Un diffractomètre quatre cercles automatique à détecteur bidimensionnel CCD AXS-Bruker Kappa APEXII ($\lambda_{K\alpha}=0,71073\text{Å}$).

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT ^[5]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK ^[6]. Le programme DENZO ^[6] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient donc la liste des intensités de réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-type 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.

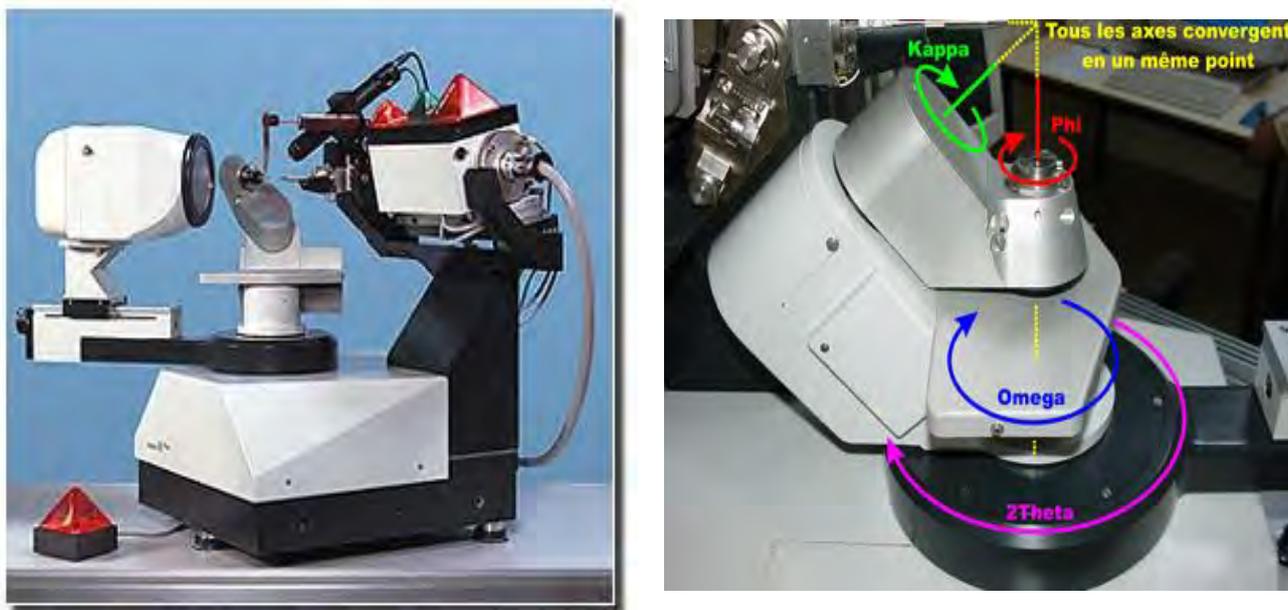


Figure I-3 : Diffractomètre Nonius Kappa CCD

I.3.3- Résolution Structurale

Les structures ont été résolues par les méthodes directes à l'aide du programme SIR2002 ^[7]. L'affinement des paramètres structuraux a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL-97 ^[8]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier différence ou alors calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme XHYDEX ^[9]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX ^[10]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Diamond ^[11] et Ortep ^[12].

Les principaux facteurs d'accord permettant de valider les résultats obtenus sont :

➤ *facteurs de confiance R (reliability factor ou R-factor) :*

$$R_1 = \frac{\sum \|F_{obs} - F_{calc}\|}{\sum |F_{obs}|}$$

➤ **facteurs de pondération wR (weighted R-factor) :**

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2},$$

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

La pondération w vient du fait que l'erreur réalisée sur la mesure des tâches fortes est plus petite sur les faibles, on peut donc accorder plus de confiance aux intensités les plus fortes et la prendre en compte pour l'affinement. De plus, les données sont corrigées des phénomènes d'absorption (nature des éléments, forme irrégulière du cristal). L'affinement final conduit habituellement à des valeurs de R comprises entre 0,02 et 0,06. Cela se traduit par une précision de quelques millièmes d'angström sur les distances.

➤ Le dernier facteur est connu sous le nom **Goodness of fit** « une estimé de variance»: GooF, Gof, ou simplement S.

$$G.O.F = S = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(N_{obs} - N_{var})} \right]^{1/2}$$

Dans cette équation, N_{obs} est le nombre de réflexions indépendantes et N_{var} le nombre de paramètres affinés (nombre de variable). Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de **S** doit être voisine de 1.

I.4 - DIFFRACTION X SUR POUDRE

L'obtention d'un monocristal de bonne qualité est souvent compliquée, parfois impossible: bien souvent le domaine de cohérence (domaine du cristal où tous les atomes appartiennent à un même réseau) est limité en taille et on ne peut travailler en diffraction sur monocristal. Il faut alors se résoudre à travailler en diffraction sur poudre c'est à dire sur un échantillon constitué de très nombreux petits monocristaux. Il est parfois également plus

intéressant de travailler sur poudre que sur monocristal, notamment lorsque l'échantillon requiert une préparation spécifique: la préparation d'un monocristal, qui nécessite des conditions physiques ou chimiques spécifiques de croissance cristalline, annulerait cette première préparation. La poudre est aussi très pratique dans le cas simple d'étude de phases, c'est à dire quand la structure du cristal est connue. Par contre pour des déterminations de structure, le monocristal est à privilégier. En effet, l'information fournie par un diagramme de poudre est de moins bonne qualité que pour un monocristal.

1.4.1- Définition et préparation d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres [13-16]:

- *La statistique de comptage* : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- *La taille des grains* : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [17]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm . Une taille trop petite engendre, néanmoins, un élargissement de raie de diffraction, phénomène préjudiciable à l'évaluation précise des positions de raies.
- *L'orientation des grains* : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonnes qualités, voici globalement quelques précautions à prendre :

- ◆ Il faut si possible avoir un produit monophasé (éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (Porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et fine. La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral).
- ◆ La poudre est soigneusement broyée et tamisée afin de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites. Différents types de porte échantillons sont utilisés. Le plus souvent rencontré est celui où le chargement s'effectue par le côté, la poudre étant déposée entre le porte échantillon et une plaque de verre plus ou moins dépolie.

1.4.2- Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre et les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Le profil de raie de diffraction est une courbe qui représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ (figure I-4).

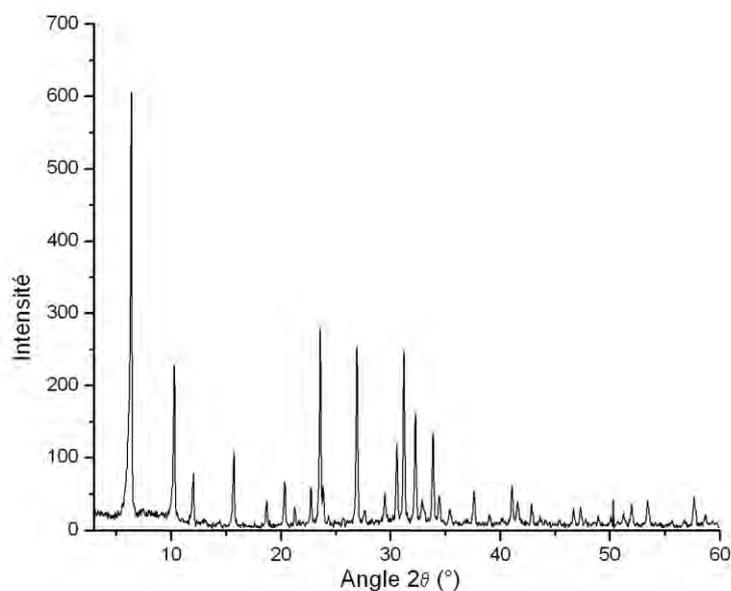


Figure I-4 : mesure de l'intensité en fonction de l'angle 2θ

La distribution d'intensité $I(2\theta)$ se définit à partir des paramètres suivants :

(i) **l'intensité** : elle est représentée soit par l'intensité maximale I_{\max} du profil de raie, soit par l'intensité intégrale I , au dessus du fond continu, définie par la relation :

$$I = \int I(2\theta) d(2\theta)$$

(ii) **la position**: elle est généralement définie par l'angle $2\theta_0$ où l'intensité est maximale. Puisque le profil de raie correspond à une distribution d'intensité.

(iii) **la dispersion**: l'élargissement des profils de raie est mesuré à l'aide de plusieurs paramètres :

**la largeur à mi hauteur* noté dans ce mémoire *FWHM* (Full Width at Half Maximum), qui est la différence :

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$$

Où $2\theta_1$ et $2\theta_2$ sont les angles pour lesquels l'intensité diffractée vaut la moitié de I_{\max} ;

**la largeur intégrale* qui est le rapport de l'aire de la raie à l'intensité I_{\max} :

$$\beta = I / I_{\max} = \int I(2\theta) d(2\theta) / I_{\max}$$

Elle correspond en fait à la largeur d'un rectangle de même hauteur que le profil de la raie de diffraction ;

(iv) **la forme** : cette grandeur est spécifique de la fonction utilisée lors de la modélisation du profil de raie. D'une manière générale le facteur de forme de la distribution d'intensité est défini par :

$$\phi = FWHM / \beta$$

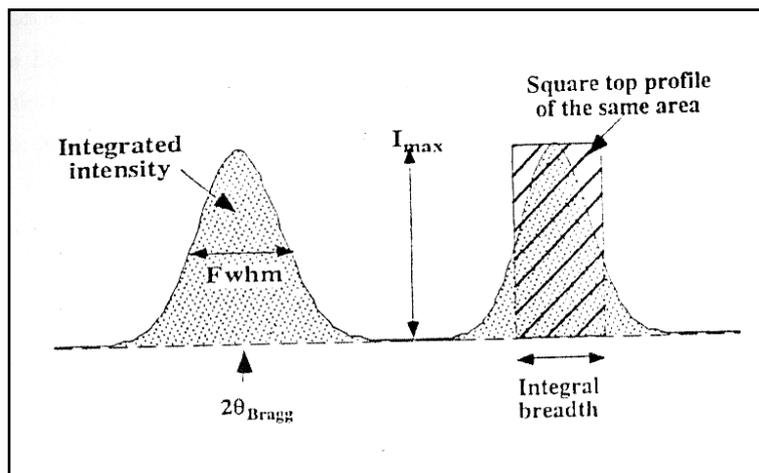


Figure I-5: caractérisation d'un pic de diffraction de poudre : position, largeur et intensité

1.4.3- Enregistrement des données de diffraction

L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de $0,02^\circ$ (2θ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique. L'analyse radiocristallographique des échantillons dans ce présent travail a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano schématisée sur la figure I-6.

Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

(i) La source de rayons X produits par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur fonctionnant sous 1200 W (40 kV, 30 mA). L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° ;

(ii) La radiation $K\alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur en germanium, localisé avant l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 124$ mm, longue distance focale $b = 216$ mm) ;

(iii) L'échantillon plan est placé au centre du goniomètre de diamètre 401 mm ;

(iv) Un compteur à scintillations muni d'un discriminateur d'impulsions permet l'acquisition des données. La fente d'analyse, d'une ouverture de $0,05^\circ$, est placée à

l'intersection du cercle goniométrique et du cercle de focalisation, correspondant au point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .

(v) Le diffractomètre est associé à un ensemble informatisé, le système de diffraction étant exploité par le logiciel DIFFRAC-AT développé par SOCABIM.

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

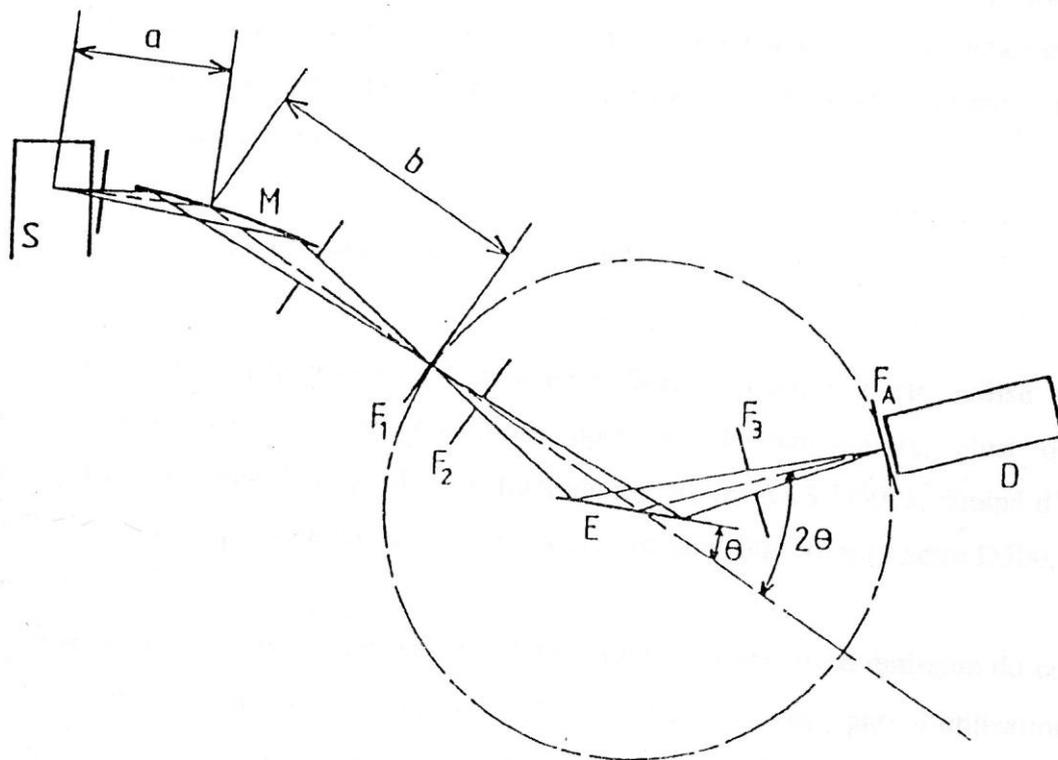


Figure I-6: Diffractomètre Siemens D500 Bragg-Brentano

1.4.4- Consultation de la base de données

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF commercialisée par ICDD [18] peut mettre en évidence un composé isostructural dont la structure servira comme modèle pour l'affinement.

1.4.5- Les méthodes de fitting

Le *fitting* est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction. Deux types de méthodes peuvent être différenciés :

- L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raies de diffraction où d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural. Elle est appelée méthode de décomposition.
- L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée méthode de Rietveld [19 -20]. Dans cette approche l'hypothèse d'un modèle structural de départ est nécessaire.

a -Modélisation d'une raie de diffraction

Les diagrammes de diffraction ont en commun l'allure générale du profil des raies. Les fonctions de Gauss (ou Gaussienne) et de Cauchy-Lorentz (ou Lorentzienne) ont été initialement utilisées pour décrire analytiquement un tel profil de raie de diffraction. Ces fonctions étant rigides, d'autres fonctions plus adaptées et plus souples sont aujourd'hui utilisées. Ce sont des combinaisons de deux formes limite Gaussienne et Lorentzienne. Les fonctions les plus utilisées, notées G(x) [21-22].

$$G(x) = \exp\left(\frac{-\pi x^2}{\beta_G^2}\right) \longrightarrow \text{Expression de fonction Gauss}$$

$$G(x) = \frac{1}{1 + \left[\frac{\pi x}{\beta_L} \right]^2} \longrightarrow \text{Expression de fonction Cauchy- Lorentz}$$

La fonction de Pearson VII introduite par *Hall et al.* ^[23] est une fonction flexible dérivée d'une Lorentzienne. Le paramètre ajustable m est le facteur de forme. La fonction de Pearson VII devient une Lorentzienne quand m est égale à 1 et une Gaussienne quand m tend vers l'infini (en pratique $m > 5$).

$$G(x) = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{2^{\frac{1}{m}} - 1}{\omega^2} \right) x^2 \right]^m} \longrightarrow \text{Expression de fonction Pearson VII}$$

La fonction de Voigt proposée par *Longford* ^[24] est une convolution de deux distributions limites : une Lorentzienne de largeur intégrale β_L et une Gaussienne de largeur intégrale β_G .

$$G(x) = \int L(y)G(x - y)dy \longrightarrow \text{Expression de fonction voigt}$$

Elle est caractérisée par le facteur de forme $\phi_v = (FWHM_v / \beta_v)$ qui donne la fraction des deux composantes de la fonction de voigt ^[24-25] comme suit :

Lorentzienne	$\phi_v = 2/\pi$	=0,6366
Gaussienne	$\phi_v = 2 (\ln 2/\pi)^{1/2}$	=0,9394

La fonction pseudo-voigt a été introduite par *Wertheim et al* ^[26], elle correspond à une sommation des composantes Lorentzienne et Gaussienne, avec un facteur de mélange η . Ce paramètre de forme est compris entre les valeurs limites 0 et 1, qui correspondent respectivement à des fonctions purement Gaussienne et purement Lorentzienne.

$$G(x) = \eta L + (1 - \eta)G \quad \longrightarrow \quad \text{Expression de Pseudo-voigt}$$

Les profils de raies pour lesquels le paramètre ϕ est inférieur à $\phi_L (= 2/\pi)$ sont théoriquement possibles, ils sont appelés super-Lorentzienne ^[26]. Les paramètres de forme η et m peuvent alors être supérieurs à 1 ou inférieurs à 1. Le caractère super-lorentzienne s'explique par la dispersion de la distribution de tailles des cristallites dues à la présence importante de cristallites de faibles dimensions dans l'échantillon ^[27].

b -Modélisation d'un diagramme de diffraction

L'intensité calculée à un angle $2\theta_i$ du diagramme, tenant compte des contributions de chaque réflexion intervenant en ce point, s'exprime comme suit :

$$y(2\theta_i) = b(2\theta_i) + \sum h_k(2\theta_i)$$

Où $b(2\theta_i)$ représente la contribution du fond continu et $h_k(2\theta_i)$ l'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion individuelle de Bragg à l'angle $2\theta_i$.

Chaque composante élémentaire peut s'exprimer par le produit de l'intensité intégrée :

$$I_k = \left[\int h(x) d(x) \right]$$

et de l'une des fonctions normalisées $G(x)$ décrites dans le paragraphe précédent. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$h_k(2\theta_i) = I_k G(2\theta_i, 2\theta_k)$$

La quantité qui est minimisée au cours de l'ajustement des paramètres de la fonction analytique au profil observé est le résidu χ^2 , obéissant à la loi de variation des moindres carrés :

$$\chi^2 = \sum \omega_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{cal}}]^2$$

Où $y(2\theta_i)_{obs}$ et $y(2\theta_i)_{calc}$ sont respectivement l'intensité observée et calculée à l'angle $2\theta_i$

$$y(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + \sum_k I_k P_k G(2\theta_i - 2\theta_k)$$

P_k fonction dérivant éventuellement l'orientation préférentielle des cristallites.

ω_i est le facteur de pondération attribué à la $i^{ième}$ mesure d'intensité.

LES MÉTHODES DE DÉCOMPOSITION

Les applications modernes de la diffraction par les poudres intéressant les caractéristiques de la haute résolution instrumentale, la précision de l'indexation d'un diagramme de poudre, la résolution structurale par les méthodes classiques et l'affinement d'une structure, l'interprétation microstructurale de la forme des raies, ne peuvent se réaliser qu'au moyen d'un traitement numérique de l'information sur ordinateur. Les méthodes de décomposition ont pour objet de restituer, sans faire appel à un modèle structural, les paramètres de profil des composantes de Bragg, à savoir : la position angulaire $2\theta_i$, les largeurs FWHM et β , l'intensité maximale et la forme du profil. Ces grandeurs sont restituées après utilisation du programme PROFILE, élaboré par la société SOCABIM et distribué antérieurement par *Siemens* (maintenant *Bruker*).

LA MÉTHODE DE RIETVELD

Cette méthode a été proposée par Rietveld ^[19-20]. La méthode fut initialement développée pour l'analyse de diffraction de neutrons et puis elle a été intensivement appliquée aux données de diffraction de rayons X par Malmros et Taylor en 1977. Le domaine où elle est le plus utilisée est l'affinement à partir de données de diffraction des rayons X conventionnel ou de données de diffraction des rayons X synchrotron.

La méthode de Rietveld est désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres. Elle peut être utilisée pour plusieurs phases en même temps, dans le cas où l'échantillon en comporte plusieurs.

Cette méthode repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diagramme observé et ceux d'un diagramme calculé sur la base d'une hypothèse structurale. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les

raies individuelles. Cela est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. L'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg est donnée par l'expression :

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2$$

Avec S facteur d'échelle.

M_k la multiplicité de la réflexion.

L_k le facteur de Lorentz-polarisation.

F_k le facteur de structure tel que :

$$F_k = \sum_j N_j f_{oj} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

Où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées atomiques de l'atome j dans la maille.

B_j le facteur de déplacement atomique.

f_{oj} le facteur de diffusion atomique.

N_j le taux d'occupation de cet atome.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld sont :

(i) Paramètres structuraux, qui regroupent :

- les coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j des atomes j contenus dans la maille.
- les facteurs de déplacement atomique global (Q), isotrope (B_j) ou anisotrope (b_{ij}).
- le taux d'occupation N_j .
- le facteur d'échelle S .

(ii) Paramètres de profil de raies "non structuraux", relatif au diagramme :

- l'origine de diagramme (zéro).
- U, V et W paramètres de variation de la largeur à mi hauteur sont donnés par

la relation de *caglioti et al* ^[28] :

$$(\text{FWHM})^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

- les paramètres de la maille.
- les coefficients q_n du polynôme décrivant le fond continu défini par l'expression suivante :

$$b(2\theta_i) = \sum_{n=0}^5 q_n (2\theta_i)^n$$

Les facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalie et d'indications sur les corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

➤ **Les facteurs d'accord de profil :**

$$R_{\text{PATTERN}} \longrightarrow R_p = \frac{\sum_N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_N y_{iobs}}$$

$$R_{\text{WEIGHTED PATTERN}} \longrightarrow R_{WP} = \left[\frac{\sum_N w_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{\sum_N w_i [y_{iobs}]^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Goodness of Fit} \longrightarrow G_{OF} = \left[\frac{\sum_N \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{\frac{1}{2}}$$

➤ **Les facteurs d'accord de structure :**

$$R_{\text{Bragg factor}} \longrightarrow R_B = \frac{\sum_N |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_N I_{\text{obs}}}$$

$$R_{\text{structure factor}} \longrightarrow R_F = \frac{\sum_N \left| I_{\text{obs}}^{\frac{1}{2}} - I_{\text{calc}}^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum_N I_{\text{obs}}^{\frac{1}{2}}}$$

Avec N le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

P le nombre de paramètres ajustés.

C le nombre des contraintes appliquées.

$y_{i \text{ obs}}$ et $y_{i \text{ calc}}$ sont les intensités observées au point $2\theta_i$.

Le facteur pondéré R_{wp} et le facteur GoF (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu χ^2 qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique R_{exp} ($= R_{wp} / \text{GoF}$).

1.4.6- Résolution structurale *ab initio* à partir des données de diffraction par la poudre

La résolution d'une structure cristalline doit aboutir à la connaissance complète de l'arrangement des atomes dans l'espace. Pour cela, il faut déterminer les paramètres de maille du cristal, son groupe d'espace (symétries particulières de l'arrangement atomique), et enfin la position des atomes dans la maille cristalline. La résolution d'une structure cristalline *ab initio*, ne nécessite comme information de départ que la connaissance de la formule chimique du composé et une idée de la conformation. La détermination *ab initio* des structures cristallines à partir des données de diffraction par la poudre a connu un essor spectaculaire ces dernières années. Ceci peut s'expliquer par les progrès considérables réalisés notamment dans le domaine de la résolution instrumentale et des méthodes de modélisation des diagrammes et d'indexation.

a- Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire et des indices de MILLER hkl de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme d'une phase permet de démontrer que celle-ci est pure. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale *ab initio*. Contrairement aux données du monocristal, où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre est la projection des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale.

L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs d^*_{hkl} . Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller :

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2lhc^*a^* + 2hka^*b^*$$

Les développements modernes de l'indexation ont été décrits par Louër ^[29]. Il existe actuellement trois grandes procédures d'indexation :

- la méthode de Runge- Ito - de Wolff ^[30-32], basée sur la recherche de relations particulières dans le réseau réciproque. Le premier programme (ITO15 est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser ^[33]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
- la méthode de Werner ^[34] fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais –erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 ^[35].
- la méthode dichotomique fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D. Louër et M. Louër ^[36] utilisant le programme DICVOL91 écrit par Boulfif et Louër ^[37]. Dans ce mémoire c'est le DICVOL04 ^[38] qui a été utilisé.

Lors de l'indexation avec le programme DICVOL04 ^[38], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0,03 (2 θ) est imposée, sont considérées. La fiabilité du résultat obtenu est jugée à partir des facteurs de qualité M_N ^[39] et F_N (Smith et Synder) ^[40] dont les expressions sont les suivantes :

$$M_N = \frac{Q_N}{2\langle\Delta Q_N\rangle N_{POSS}}$$

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

Où Q_N est la valeur de $Q(=1/d^2)$ pour la $N^{\text{ième}}$ raie observée, N_{poss} le nombre de raies théoriques possibles jusqu'à la $N^{\text{ième}}$ observée, $\langle\Delta Q\rangle$ et $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ respectivement l'écart absolu moyen entre Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{\text{obs}}$ et $2\theta_{\text{calc}}$. La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart angulaire moyen solution $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté.

$$F_N = \text{valeur} (\langle\Delta(2\theta)\rangle ; N_{\text{poss}}).$$

Les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs de facteurs de qualité étaient supérieures à vingt.

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme NBS*AIDS83 ^[41] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Les groupes d'espace possibles sont déduits à partir des extinctions systématiques. La consultation des bases de données NIST-CDF (ICDD) ^[18] permet ensuite de détecter l'existence éventuelle d'un composé isostructural qui servirait alors de modèle de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

b- Extraction des composantes de Bragg

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail ^[42]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structures observés $|F_{\text{obs}}|$.

Cette opération s'effectue avec l'option *'pattern matching'* du programme FULLPROF ^[43], lequel est introduit dans le logiciel WinPLOTR ^[44].

c- Détermination d'un modèle structural

Le modèle structural est déterminé sur la base des techniques traditionnelles de résolution structurale utilisée avec des données du monocristal. Les méthodes directes et la fonction de Patterson permettent de trouver, au moins, les atomes lourds. Le modèle structural est ensuite complété par des synthèses de Fourier différence et des cycles d'affinement. Le logiciel FOX ^[45] a été utilisé dans le présent travail.

d- Affinement par la méthode de Rietveld

Cette étape consiste, après avoir choisi la fonction analytique $G(x)$ la plus appropriée, à affiner successivement les paramètres de profil et les paramètres structuraux. Toutes les variables sont ensuite libérées afin d'obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle calculé. L'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé, dans ce travail, à l'aide du programme FULLPROF ^[43].

I.5- MÉTHODE MONTE-CARLO : LOGICIEL FOX

Le logiciel travaille dans l'espace direct basé sur la méthode Monte-Carlo essai des positions différentes pour les atomes, calcul le diagramme de diffraction associé, et garde la meilleure configuration (celle qui minimise le facteur d'accord). L'inconvénient majeur ici est la lenteur de ce logiciel, car il doit explorer de façon systématique toutes les configurations : il faut donc un nombre très importants d'essais pour avoir une bonne configuration. Dans ce logiciel, il y a la possibilité d'utiliser comme modèle structural, soit un ensemble d'atomes n'ayant aucune

relation entre eux, soit l'utilisation de molécules permettant d'imposer des contraintes sur les distances, les angles de liaison et de torsion entre atomes.

La procédure à chaque cycle de la méthode Monte-Carlo est la suivante (figure I-7) :

- ✚ Commencer à partir d'une structure de départ aléatoire (atomes placés au hasard dans la maille ou molécules introduites par l'utilisateur placées au hasard dans la maille) par générer une structure d'essai.
- ✚ L'accord entre le diagramme de diffraction calculé pour la structure d'essai et le diagramme expérimental est évalué en utilisant un critère tel que le facteur de reliabilité de profil pondéré R_{wp} .
- ✚ La structure d'essai est donc acceptée ou rejetée en considérant la différence Z entre le R_{wp} de la structure d'essai et celui de la structure de départ :

$$Z = R_{wp}(\text{structure d'essai}) - R_{wp}(\text{structure de départ})$$

Si Z est négatif la structure d'essai est acceptée comme structure de référence (nouvelle structure d'essai). Si Z est positif, la structure d'essai est acceptée avec une probabilité $\exp(-Z/s)$ qui permet de sortir d'un minimum relatif (où s est le facteur d'échelle convenable). Si la structure d'essai est rejetée, la structure de référence restera la même (même structure de départ).

FOX^[45] permet de faire varier la position des molécules, ainsi que certaines distances, ou certains angles de liaison ou de torsion dans les molécules suivant la volonté de l'utilisateur. Ces contraintes permettent de garder une structure proche de la réalité. FOX peut faire varier, en plus les facteurs d'agitation thermique pour chaque espèce atomique ou encore corriger certains effets importants de modification d'intensité. Il est néanmoins indispensable d'avoir réussi l'étape précédente d'affinement en «*profile matching*» et d'avoir obtenu de bonnes valeurs pour les points du fond continu, les paramètres de maille, et les paramètres de profil U, V, W pour que FOX puisse calculer le diagramme de poudre avec les modèles structuraux essayés et ainsi le comparer au diagramme expérimental. Il faut également essayer les différents groupes d'espace possibles pour avoir la solution structurale.

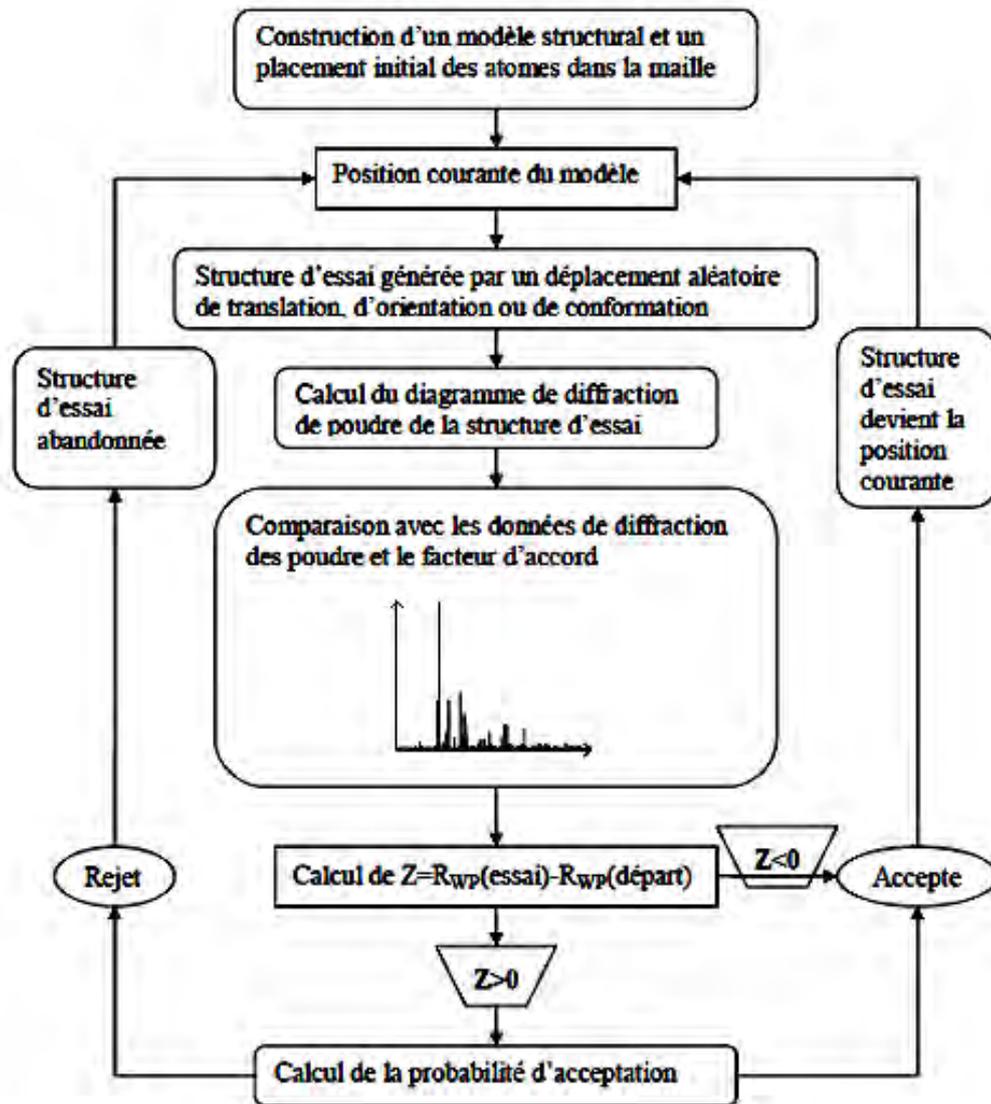


Figure I-7: Représentation schématique des étapes nécessaires pour un cycle de Monte Carlo

I.6 – ANALYSE THERMIQUE

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

I.6.1- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Consiste à mesurer la variation du poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermobalance qui comporte trois parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement.

Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation des poids. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température T_i , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à T_f désignant la fin de la réaction ^[46] (figure I-8).

***Applications :**

- Variation de masse (émission de vapeurs ou fixation de gaz) d'un matériau avec la température (20 à 1600°C) sous atmosphères inertes ou réactives ;
- Déshydratation et décomposition de produits minéraux et organiques ;
- Caractérisation des matériaux polymères par dégradation ;
- Étude du frittage et de la fusion des matériaux ;
- Corrosion de matériaux organiques et minéraux.

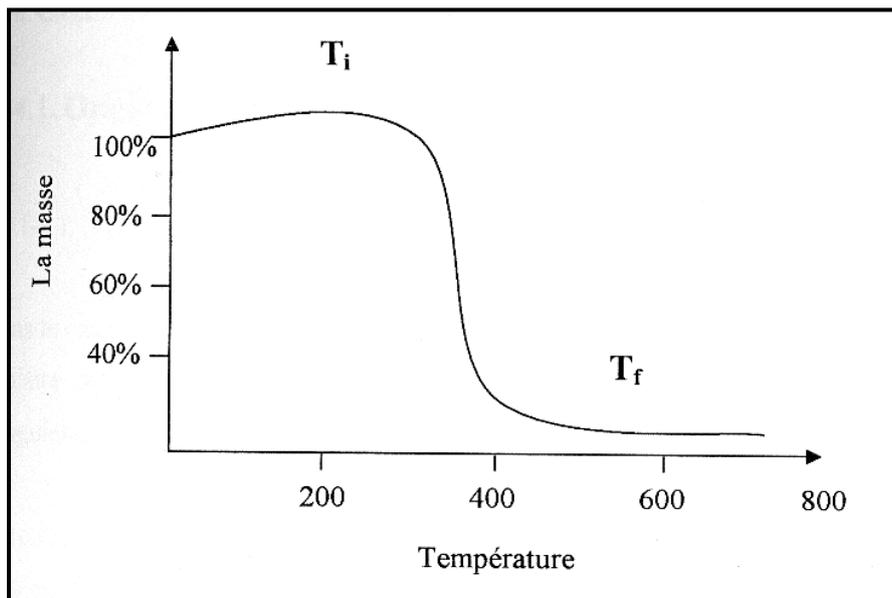


Figure I-8: L'allure simple d'une courbe thermogravimétrique

1.6.2- Analyse thermodiffractométrique (TDXD)

L'analyse par diffractométrie séquentielle a été réalisée à l'aide d'un détecteur courbe à localisation spatiale INEL (CPS 120), permettant l'acquisition simultanée d'un diagramme de poudre sur une zone angulaire de 120° (2θ). Les études de transformations structurales intervenant lors de la mise hors équilibre des solides étudiés ont été réalisées dans une configuration semi-focalisante avec des échantillons plans. La figure I-9 illustre schématiquement le montage utilisé. Les caractéristiques d'un tel dispositif, qui ont été décrites par ailleurs ^[47], sont les suivantes :

(i) le générateur de rayons X alimente sous 1800 W (45 kV, 40 mA) un tube à anticathode de cuivre. L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° ;

(ii) la radiation $K\alpha_1$ du cuivre est sélectionnée au moyen d'un monochromateur « avant » en quartz, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 130$ mm, longue distance focale $b = 510$ mm) ;

(iii) l'échantillon plan est fixe au centre d'un goniomètre de rayon 250 mm. L'angle d'incidence entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon est généralement compris entre 5° et 10° . Lors des études thermodiffractométriques présentées dans cette thèse un angle de 6° a été choisi. Dans cette géométrie les intensités diffractées sont très sensibles aux effets d'orientation préférentielle des cristallites ^[48] ;

(iv) le détecteur INEL (PSD), constitué de 4096 canaux, possède une ouverture angulaire de 120° , ce qui correspond à un pas de discrétisation voisin de $0,03^\circ$ (2θ). Le détecteur est impérativement placé sur le cercle goniométrique. Une calibration angulaire est nécessaire afin d'effectuer la correspondance canal- 2θ .

La calibration de la position angulaire en fonction du canal pour chaque diagramme de poudre enregistré lors de l'expérience thermodiffractométrique s'effectue à l'aide d'un polynôme, les distances réticulaires du diagramme théorique permettant de calculer une formule de calibration.

L'échantillon est chauffé dans un four RIGAKU, équipé de fenêtres en mylar aluminisé et muni d'une programmation en température. Un écran thermique en aluminium (pour les températures inférieures à 630°C), d'épaisseur 0,01 mm, placé à l'intérieur de l'enceinte assure l'homogénéité de la température. Le bloc chauffant est constitué d'un ensemble en alumine autour duquel s'enroulent les spires d'une résistance en fil de platine. Des écrans de protection en nickel permettent d'atteindre des températures voisines de 800°C . Enfin, la régulation de la

température s'effectue à l'aide de deux thermocouples Pt/Pt-Rh (10 %), dont l'un, inséré dans le porte échantillon en platine, est en contact avec la poudre.

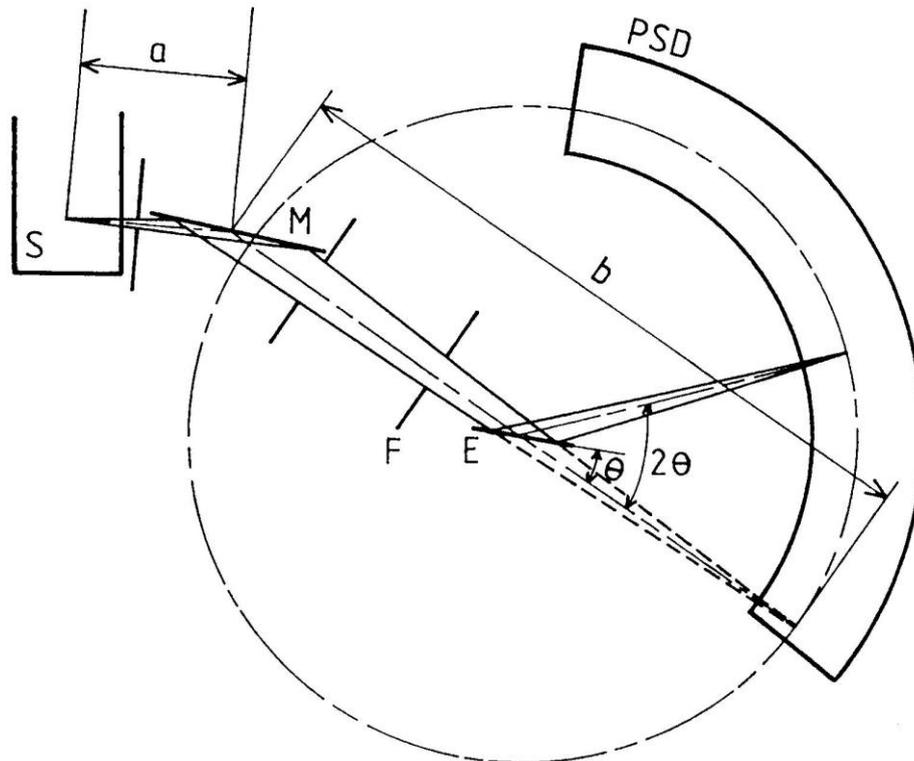


Figure I-9: Représentation schématique de la géométrie 'semi-focalisante' en rayonnement monochromatique utilisant un détecteur à localisation spatiale (PSD) INEL (CPS 120).

S : source de rayons X, M : monochromateur, F : fente antidiifusante, E : échantillon.

La représentation tridimensionnelle des diagrammes de diffraction successifs enregistrés en fonction de la température sera appelée dans la suite de cette thèse thermodiffraction.

I.7 – DIFFRACTOMÈTRE BRUKER AXS D5005

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

- la radiation du cuivre n'est pas monochromatique. Le spectre d'émission du cuivre est cependant réduit aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ par l'utilisation d'un monochromateur à lame de graphite situé à l'arrière de l'échantillon.

- L'échantillon plan est placé au centre du goniomètre de diamètre 435 mm, à l'intérieur du four. Il est autorisé à se déplacer manuellement suivant une translation normale à la surface de l'échantillon, pour l'ajustement de celui-ci au faisceau de rayons X incident.

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

I.8 – SPECTROSCOPIE RAMAN

I.8.1-Principe général

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman (prix Nobel de physique en 1930) a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique*.

Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident (diffusion élastique ou diffusion *Rayleigh*), mais aussi des photons de fréquences différentes (approximativement 1 photon sur 1 million (0,0001%) émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente (diffusion inélastique) (figure I-10). Le changement de fréquence est ainsi appelé effet *Raman*.

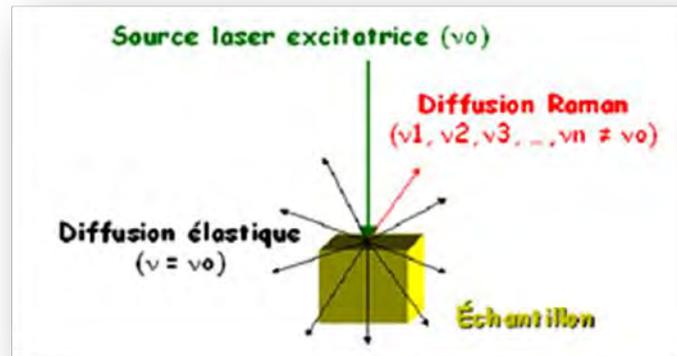


Figure I-10: Rayonnement émis par un échantillon bombardé

Après la Seconde Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, car plus facile à utiliser, vu le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, le système nécessitant d'être constamment surveillé et calibré, les échelles de longueur d'onde utilisées dépendant largement des conditions ambiantes, la fiabilité des analyses exigeant des données bibliographiques peu répandues à l'époque. De plus, la spectroscopie Raman souffrait fortement du phénomène de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse venant de l'échantillon qui interfère avec - et souvent noie complètement - le faible effet Raman. Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Ce n'est qu'en rapprochant la longueur d'onde de l'infrarouge (longueurs d'onde d'environ 1 micron) pour éliminer la fluorescence.

En 1986, un interféromètre commercial Infrarouge/Transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci présente beaucoup d'avantages :

- ◆ L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants.
- ◆ La base de données d'interférométrie obtenues par transformée de Fourier et spectroscopie Raman est maintenant comparable à celles obtenues par infrarouge. Ceci facilite l'identification des raies.

◆ Ainsi, il est possible d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et d'obtenir un grand nombre de spectres avec une haute résolution en une seule mesure.

En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » (figure I-11). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés :

- ✚ La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- ✚ La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- ✚ La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

L'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes se fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes. La probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable, les bandes Stokes sont donc plus intenses que les anti-Stokes, et sont préférentiellement enregistrées ^[49].

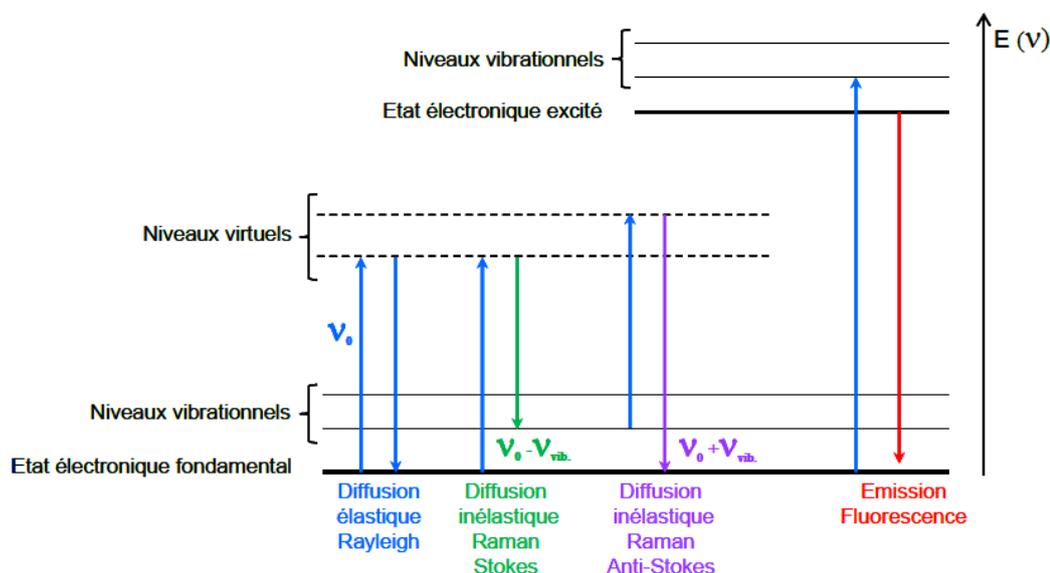


Figure I-11 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée

I.8.2- Structure d'un spectromètre Raman

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

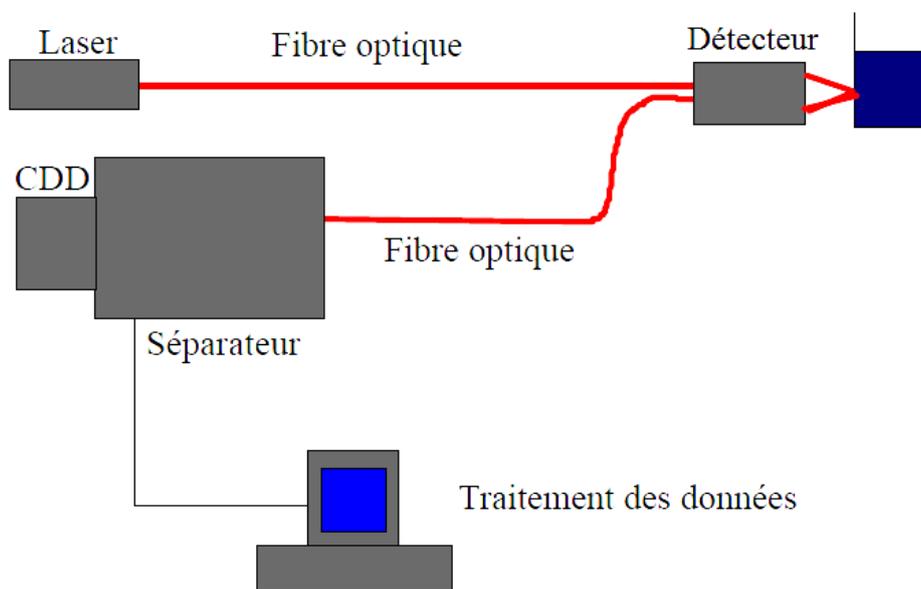


Figure I-12: Schéma de principe d'un spectromètre Raman

I.8.3- Analyse spectrale

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près les mêmes informations que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages.

a - Domaines d'applications de la spectroscopie Raman

Les principaux domaines d'application concernent l'étude des symétries et des structures d'édifices polyatomiques (molécules, ions, réseaux cristallins), ainsi que l'analyse non destructive de matériaux minéraux, organiques ou biologiques. Parmi les principales applications :

- ✚ Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc).
- ✚ Détermination de la configuration (cis, trans), pour les polymères.
- ✚ Etude de la conformation (arrangement planaire, en hélice α , β , ... etc en feuillets) (domaine de la biologie).
- ✚ Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- ✚ Etude de l'orientation des molécules (polarisation).
- ✚ Analyses de traces (police scientifique : drogues, explosifs, sang, peinture dans les œuvres d'art).

b - Avantages de la technique

- ✚ Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux.
- ✚ Non destructive et non intrusive, l'échantillon analysé n'étant ni dégradé ni modifié.
- ✚ Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- ✚ Observable entre 50 à 4000 cm^{-1} sans changement de l'instrumentation (analyse aisée des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$).
- ✚ Particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux.
- ✚ Facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytiques.
- ✚ Se prête bien aux mesures *in situ* et/ou sous contraintes (température élevée, hautes pressions, atmosphère contrôlée, radioactivité, etc).

c - Principaux inconvénients

- ✚ Echantillon au moins épais de 100 μm .
- ✚ Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- ✚ Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

- ✚ Faiblesse du signal Raman : l'augmentation du signal Raman est possible par augmentation de la puissance laser mais entraîne souvent une dégradation de l'échantillon par échauffement.
- ✚ Fluorescence : elle peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement.

Le spectrophotomètre Raman utilisé dans ce travail de thèse est de type SENTERRA (BRUKER) muni d'un microscope Olympus BX51 (figure I-13), laboratoire de cristallographie, département de physique, université de Constantine I.

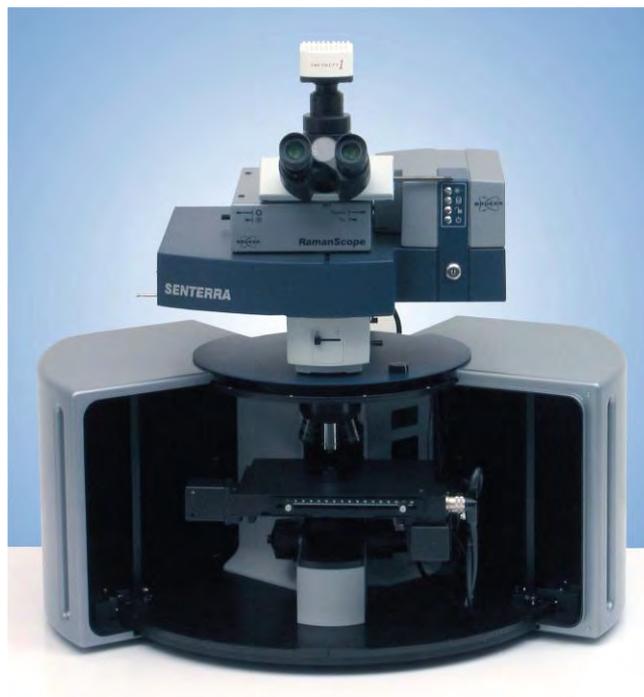


Figure I-13: Raman SENTERRA (BRUKER)

I.9 – SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE

Le terme Hydrothermale est introduit en 1840 par le géologue britannique Sir Roderick Murchison (1792-1871) définissant “action of water at elevated temperature and pressure ... leading to formation of various rocks and minerals”.

Les hautes pressions et températures peuvent être également utilisées pour faciliter la cinétique de cristallisation de phases difficilement cristallisables sous des conditions de température et d'atmosphère standard ou pour précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces mêmes conditions. Il s'agit de la synthèse hydrothermale.

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

- ✓ La dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau, c'est-à-dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle.
- ✓ La masse maximale de réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1 g.
- ✓ La masse maximale de réactifs organiques ne doit pas dépasser 0,1 g.
- ✓ Le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température.
- ✓ La solution préparée est placée dans une nacelle de Téflon. Celle-ci est alors introduite dans une bombe Parr (figure I-14). Le tout est porté à une température allant de 100 à 250°C dans une étuve pour une durée allant d'un jour à plusieurs semaines, voir même de quelques heures ^[50] à quelques mois ^[51].
- ✓ Le produit synthétisé pure ou mélange qui se présente alors sous forme de poudre ou de cristaux peut être, selon le cas, filtré, lavé (eau et éthanol) puis séché (air ambiant ou étuve).

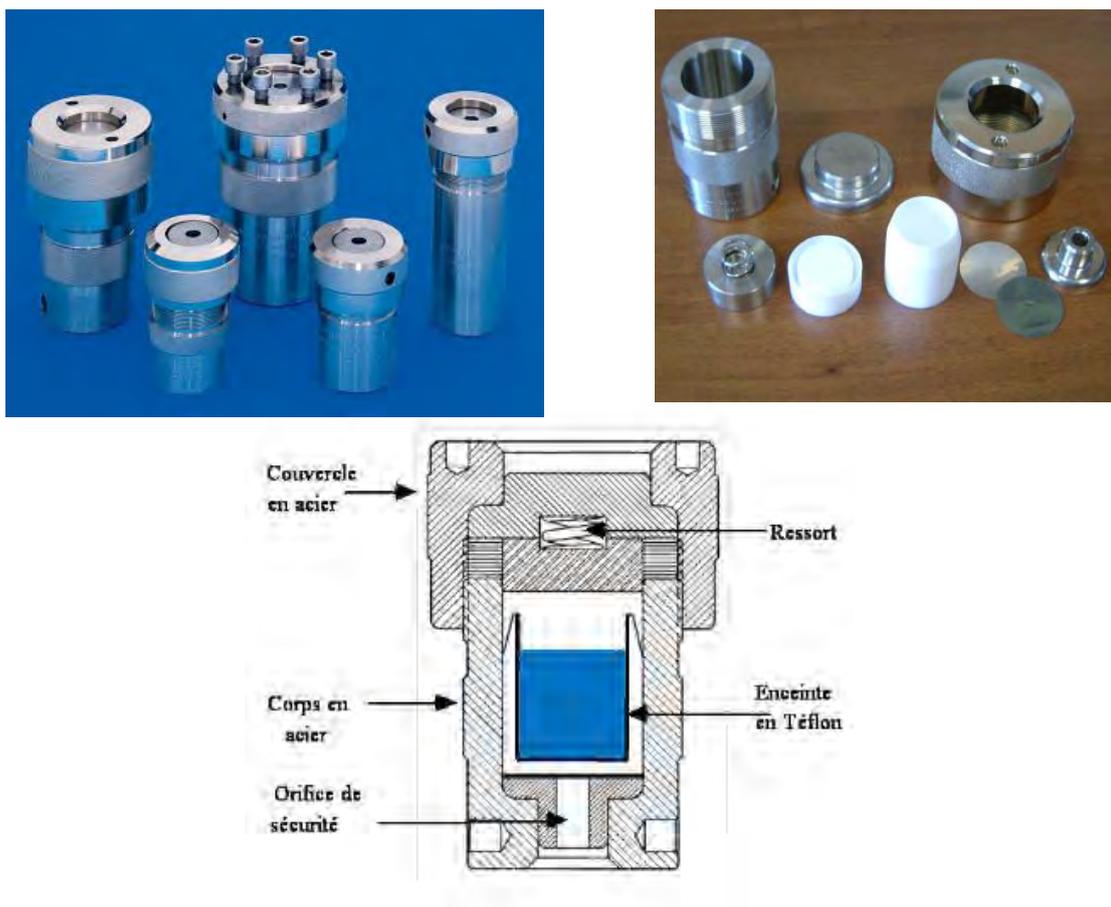


Figure I-14: bombes hydrothermales utilisées lors des synthèses

Il peut y avoir une ou plusieurs étapes préliminaires, avant d'entamer la synthèse hydrothermale, afin de préparer les produits de départ.

Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux correspondent aux températures et aux pressions supérieures à 100 °C et 1 bar respectivement.

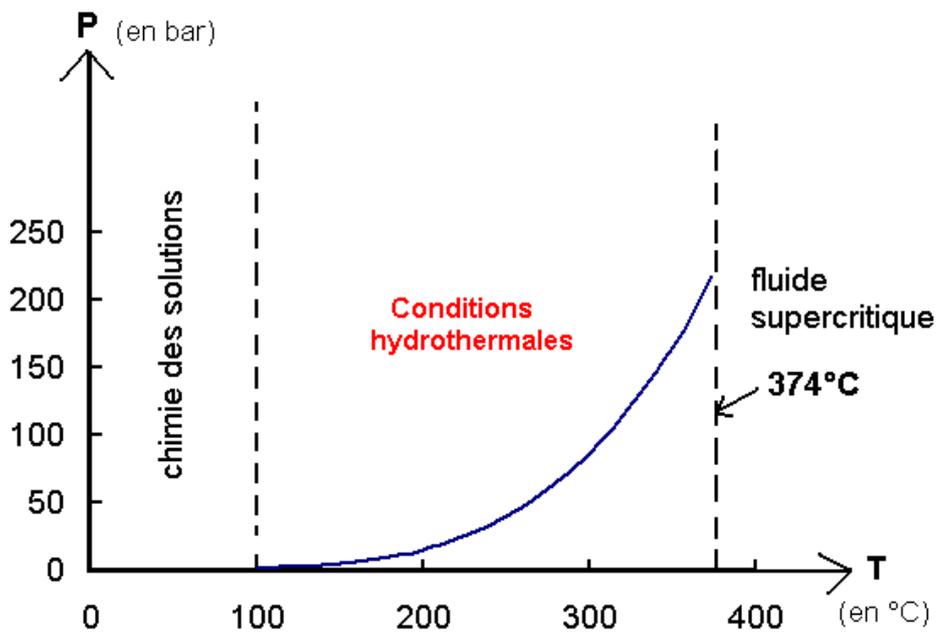


Figure I-15: Propriétés de l'eau sous conditions hydrothermales

✚ **Avantages de la synthèse hydrothermale**

- Très bonne cristallinité
- Grande pureté chimique
- Très bonne homogénéité chimique
- Très bonne homogénéité granulométrique
- Synthèse de nouvelles phases ou stabilisation de nouveaux complexes
- Croissance (mono)cristalline de composés inorganiques

 ***inconvénients de la synthèse hydrothermale***

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu, ... du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques [52]. Un travail important doit être alors mené pour obtenir des produits purs avec des rendements aussi élevés que possible.

Les paramètres les plus évidents à moduler sont le temps, la température, le pH initial et la nature des réactifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fransen, M., Faster X-ray powder diffraction measurements, **2002**, 42-49.
- [2] Jelsch, C.; Teeter, M.; Lamzin, V.; Pichon-Pesme, V.; Blessing, R. H. & Lecomte, C.,
Proc. Nat. Acad. Sci. USA., **2000**, 97, 3171-5176.
- [3] Lamzin, V.; Morris, R. S.; Douer, Z.; Wilson, K. S. & Teeter, M., *J. Biol. Chem.*,
1999, 274, 20753-20755.
- [4] Rousseau, J-J., Cristallographie géométrique et radiocristallographie, **2000**.
- [5] Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands, **1998**
- [6] Otwinowski, Z.; Minor, W., " Processing of X-ray Diffraction Data Collected in
Oscillation Mode ", *Methods in Enzymology*, Volume 276: Macromolecular
Crystallography, part A, p.307-326, **1997**, C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet, Eds., Academic
Press.
- [7] Burla, M. C; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.;
Spagna, R., *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1103.
- [8] Sheldrick, G. M. (**2008**). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
- [9] Orpen, A.G., XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal Complexes. School of
Chemistry, University of Bristol, England., **1997**.
- [10] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837–838.
- [11] Brandenburg, K. & Berndt, M., **2001**, DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact, Bonn,
Germany.
- [12] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- [13] Powder diffraction techniques. Pannetier J., cours de la formation doctorale
HERCULES. Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies.
Vol.1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer-Verlag 207, **1994**.

- [14] Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres. Pannetier J., Formation permanente du CNRS, Nantes, **1995**.
- [15] Powder diffraction. Langford J. I. & Louër D., *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, 59, 131.
- [16] Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre : application à quelques oxydes. Tancret N., Thèse, Université de Lille, **1995**.
- [17] Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Caglioti G., Paoletti A., Ricci F.P., *Nuclear Instruments*, **1958**, 3, 223.
- [18] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File, Newtown Square, P.A. (USA), **1994**.
- [19] Rietveld, H.M., *Acta Cryst.*, **1967**, 6, 266.
- [20] Rietveld, H.M., *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65.
- [21] Langford, J.I. & Louër, D., *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, 59, 131.
- [22] Young, R. & Wiles, D.B., *J. Appl. Cryst.*, **1982**, 15, 430.
- [23] Hall, M.M.; Veeraghavan, V.G.; Rubin, H. & Winghell, P.G., *J. Appl. Cryst.*, **1977**, 10, 66.
- [24] Langford, J.I., *J. Appl. Cryst.*, **1978**, 11, 10.
- [25] De Keijser, T.H ; Langford, J.I. ; Mittemeijer, E.J. & Vogels, A.B.P. , *J. Appl. Cryst.*, **1982**, 15, 308.
- [26] Wertheim, G.K.; Butler, M.A.; K.M.W & Buchanan, D.N.E., *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, 45, 1369.
- [27] Plévert, J. & Louër, D., *J.Chim. Phys.*, **1990**, 87, 1427.
- [28] Caglioti, G. ; Paoletti, A. & Ricci, F.P., *Nucl.Instr.Meth.*, **1958**, 35, 223.
- [29] Louër, D., « Accuracy in Powder Diffraction » Ed.E.Prince J.K.Stalick, NIST Special Publ., **1992**, 846 92.
- [30] Runge, C., *Phys.Z.*, **1917**, 18, 509.
- [31] Ito, T., *Nature*, **1949**, 164, 755.

- [32] De Wolff, P.M., *Acta Cryst.*, **1957**, 10, 590.
- [33] Visser, J.W., *J.Appl.Cryst.*, **1969**, 2, 89.
- [34] Werner, P.E., *Zeits.Krist.*, **1964**, 120, 375.
- [35] Werner, P.E.; Erikson, L. & Westdahl, M., *J.Appl.Cryst.*, **1985**, 18, 367.
- [36] Louër, D. & Louër, M., *J.Appl.Cryst.*, **1972**, 5, 271.
- [37] Boultif, A. & Louër, D., *J.Appl.Cryst.*, **1991**, 24, 987.
- [38] Boultif, A. & Louër, D., *J.Appl.Cryst.*, **2004**, 37, 724-731.
- [39] DeWolff, P.M., *J.Appl.Cryst.*, **1968**, 1, 108.
- [40] Smith, G.S. & Synder, R.L., *J.Appl.Cryst.*, **1979**, 12, 60.
- [41] Mighell, A.D.; Hubbard, C.R. & Stalick, J.K., **1981**. NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [42] Le Bail, A. ; Duroy, H. & Fourquet, J.F., *Mat. Res. Bull.*, **1988**, 23, 447.
- [43] Rodriguez-Carvajal, J., Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, **1990**, Toulouse (France), P.127.
- [44] Rodriguez-Carvajal, J. & Roisnel, T., Commission on Powder Diffrac., Inter. Union of Crystallo.,Newsletter, **1998**, 20, 35.
- [45] Favre-Nicolin, V.; Cerny, R., *J. Appl. Crystallogr.*, **2002**, 35, 734-743.
- [46] Lynch, J., *Analyse Physico-chimique des Catalyseurs Industriels*, **2001**.
- [47] Plévert, J. ; Auffrédic, J.-P. ; Louër, M. & Louër, D., *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, 1913-1918.
- [48] Plévert, J., Thèse, Université de Rennes I (France), **1990**.
- [49] Long, D. A., **1977**. Raman Spectroscopy, Eds., Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, 276
- [50] Price, J. D.; Powell, A. K. & Wood, P. T., *Polyhedron*, **1999**, 18, 2499.
- [51] Trombe, J.-C. ; Petit, J.-F. & Gleizes, A., *Inorg. Chem. Acta*, **1990**, 167, 69.

- [52] Warren, C. J.; Rijissenbeek, J. T. ; Rose, D. J. ; Haushalter, R. C. & Zubieta, J.,
Polyhedron, **1998**, 17, 2599.

CHAPITRE II:

La chimie des squarates

II.1 – GÉNÉRALITÉ SUR L'ACIDE SQUARIQUE ET SES ANIONS

Le 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione, aussi appelé « acide squarique » (figure II-1) est un composé organique de formule brute $C_4H_2O_4$. Il est formé de quatre atomes de carbone disposés approximativement en carré ("square" en anglais).

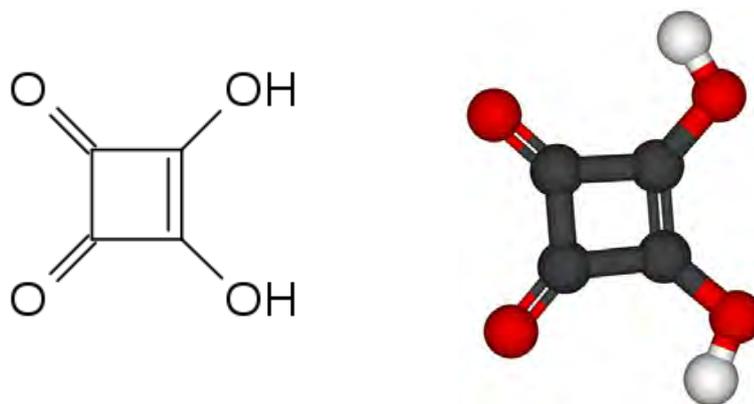


Figure II-1 : Structure de l'acide squarique

L'acide squarique est une poudre cristalline blanche qui a été synthétisé pour la première fois par COHEN, LACHER et PARK ^[1] qui ont remarqué son pouvoir complexant. TEDESCO et al. ^[2] ont souligné la ressemblance structurale entre les dianions squarate et oxalate (figure II-3). Sa structure ne contient pas un carré parfait car les longueurs de ses liaisons carbone-carbone ne sont pas exactement égales. La forte acidité ($pK_{a1} = 1,5$ et $pK_{a2} = 3,4$) de ses protons est attribuable à la stabilisation par résonance des anions.

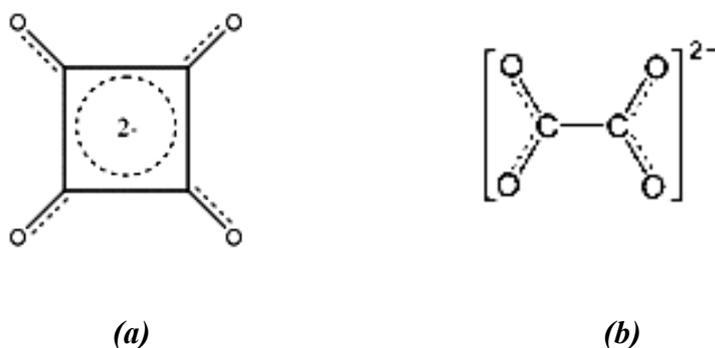


Figure II-2 : Dianions : squarate (a) et oxalate (b)

La première base conjuguée de l'acide squarique est l'anion hydrogénosquarate, $C_4HO_4^-$ et la suivante est l'anion divalent squarate, $C_4O_4^{2-}$ (figure II-3).

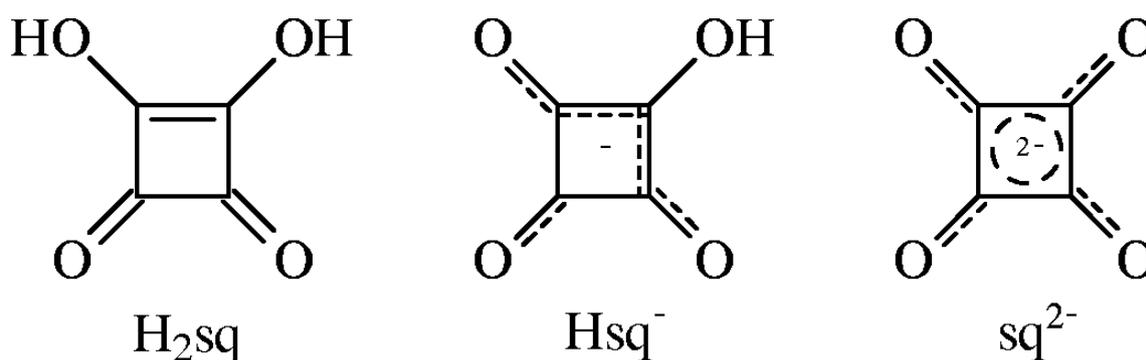


Figure II-3 :L'acide squarique et ses anions

Le H_2sq possède deux groupements OH^- donneurs et deux carbonyles accepteurs, le Hsq^- a un groupement OH^- donneur et trois carbonyles accepteurs, et dans le sq^{2-} , pas de groupements donneurs. Les trois espèces possèdent un certain degré de délocalisation, mais le plus prononcé est dans le dianion qui est considéré comme aromatique.

Les monoanions ou hydrogénosquarate $[HSQ]^-$ peuvent s'aligner pour former une chaîne qui se tient de la tête jusqu'au bas par la liaison hydrogène $O-H \cdots O$ comme présenté dans la figure II-4, ou tête à tête dimère cyclique comme dans la figure II- 5, ou en tétramère figure II-6.

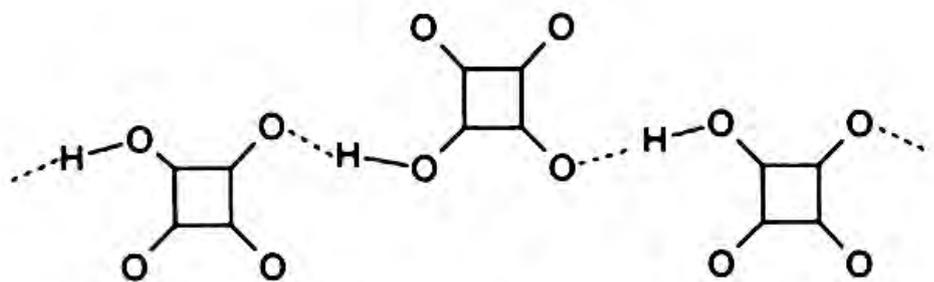


Figure II-4 : Arrangement de Hsq^- en chaîne linéaire

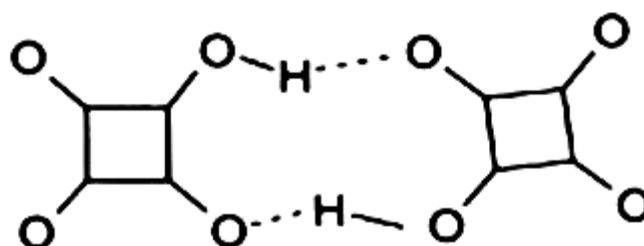


Figure II-5 : Arrangement de Hsq^- en forme dimère

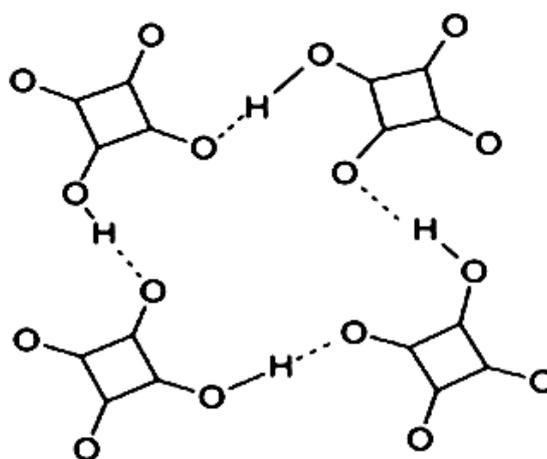
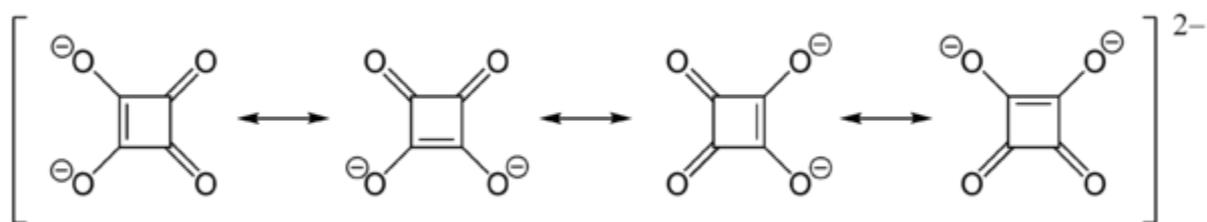


Figure II-6 : Arrangement de Hsq^- en forme tétramère

Dans le dianion, les charges négatives sont délocalisées équitablement entre les quatre atomes d'oxygène, ainsi l'ion squarate est totalement symétrique -contrairement à l'acide squarique lui-même- avec toutes les longueurs de liaisons C-C et C-O identiques :



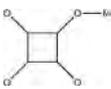
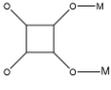
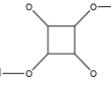
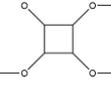
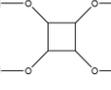
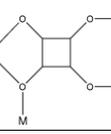
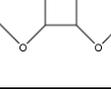
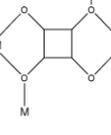
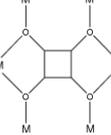
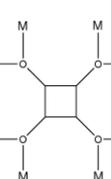
II.2 – LES MODES DE COORDINATION DE L'ION SQUARATE

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

La littérature montre que ce groupement cyclique de squarate présente plusieurs modes de coordination. Le tableau II-1 regroupe les principaux modes de coordination de l'ion squarate à travers de quelques exemples tirés de la littérature.

CHAPITRE II: La Chimie des Squarates

Tableau II-1: Principaux mode de coordination du squarate

Mode de coordination	Figure	Structure (exemple)	Référence
$\mu-1$ unimonodentate		$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{O}_4)_2\text{H}$ (Ln=Eu,Gd,Tb,Dy,Yb,Lu)	[5]
$\mu-2$ cis bimonodentate		$\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH}), 3\text{H}_2\text{O}$	[6]
$\mu-2$ trans bimonodentate		$\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ (M=Mn,Fe,Co,Ni,Zn)	[7]
$\mu-3$ trimonodentate		$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La,Ce,Pr,Nd)	[5]
$\mu-4$ tetramonodentate		$\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	[8]
$\mu-4$ tri-mono et bidentate		$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	[9]
$\mu-2$ bis-bidentate		RbHC_4O_4	[10]
$\mu-4$ bimono et bis-bidentate		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	[11]
$\mu-6$ tetramono et bis-bidentate		$[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_5, 0,6 \text{H}_2\text{O}$	[12]
$\mu-8$ octamonodentate		$\text{YK}(\text{C}_4\text{O}_4)_2$	[13]

II.3 - LES SQUARATES DE PLOMB

a- *Squarate de plomb tetrahydraté* $Pb(C_4O_4)(H_2O)_4$

Dans un premier temps, une solution de départ qui contient : le di-*n*-propylamine $[(CH_3)_2CH]_2NH$ et le diméthyl squarate $(CH_3)_2C_4O_4$ a été agitée pendant 2 heures et recristallisée dans l'éthanol. Une deuxième solution aqueuse de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ a été ajoutée à la solution précédente. Deux types de cristaux ont été isolés : $Pb[(C_2H_5)_2NC_4O_3]_2, H_2O$ et le squarate de plomb tetrahydraté $Pb(C_4O_4)(H_2O)_4$ ^[14]. Ce dernier cristallise dans le système monoclinique de paramètres de maille : $a= 6,466 (2) \text{ \AA}$, $b= 7,898 (3) \text{ \AA}$, $c=8,307(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92,88 (3)^\circ$ et le groupe d'espace $P2_1$.

b- *1,10-Phénanthroline, Squarate de plomb hydraté* $[Pb(C_4O_4)(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)], 2H_2O$

La solution aqueuse d'acide squarique neutralisée par l'hydroxyde de sodium NaOH a été ajoutée à une solution aqueuse chaude de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2, 2H_2O$. Le mélange a été porté à 333 K pendant 12 heures. Après refroidissement et évaporation à l'air, il conduit à la formation des cristaux blancs de $PbC_4O_4, 2H_2O$ qui ont été lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés à l'air. Une solution qui contient le 1, 10 –phénanthroline (0,36 g dissout dans 50 ml de méthanol) a été ajoutée goutte à goutte à la solution aqueuse de $PbSq, 2H_2O$ (0,35g dissout dans 50 ml d'eau distillée). Le mélange a été porté sous agitation continue pendant 2 heures et l'évaporation de la solution à température ambiante a conduit à l'obtention des cristaux blancs. La structure de $[Pb(C_4O_4)(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)], 2H_2O$ ^[15] a été résolue à partir des données de diffraction des rayons X par monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a= 18,5438 (10) \text{ \AA}$, $b= 7,2746 (3) \text{ \AA}$, $c= 19,8774 (11) \text{ \AA}$, $\beta = 106,578 (4)^\circ$ et le groupe d'espace $P2_1/c$.

II.4 - LES SQUARATES DE STRONTIUM

Trois phases de types I, II et III ont été synthétisées et rapportées dans la littérature :

- $\text{SrC}_4\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ (type I) ^[16] : la structure a été résolue avec une maille triclinique, groupe d'espace $P1$ ($R=3,13\%$).
- $\text{SrC}_4\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ (type II) ^[17] : la structure a été résolue avec une maille monoclinique, groupe d'espace $C2/c$ ($R=0,0263$). La coordinence de l'atome de strontium est égale à neuf. Cet atome est lié à six atomes d'oxygène de groupements squarate et trois atomes d'oxygène de molécules d'eau. Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée déformé.
- $\text{SrC}_4\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ (type III) ^[18] : la structure a été résolue avec une maille triclinique, groupe d'espace $P1$ ($R=0,026$).

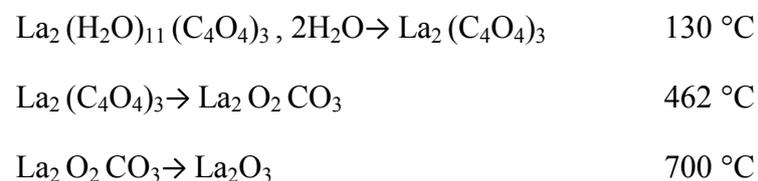
II.5 - LES SQUARATES DE LANTHANE

a- Squarate de lanthane hydraté $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$

Les deux solutions de départ contiennent, l'une, 0,3 mmol d'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ dans 10 ml d'eau distillée et l'autre 0,3 mmol de chlorure de lanthane $\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ dans 10 ml d'eau distillée. Le mélange a été réalisé à 40-50 °C, puis agité quelques minutes. Après refroidissement et évaporation à l'air pendant quelques heures voir quelques jours, il conduit à la formation d'un précipité microcristallin. Ce composé ^[5] cristallise dans le système monoclinique de paramètres de maille : $a= 9,687(1) \text{ \AA}$, $b= 7,632(1) \text{ \AA}$, $c=16,423(1) \text{ \AA}$, $\beta = 89,95(1)^\circ$ et le groupe d'espace $P2/c$.

CHAPITRE II: La Chimie des Squarates

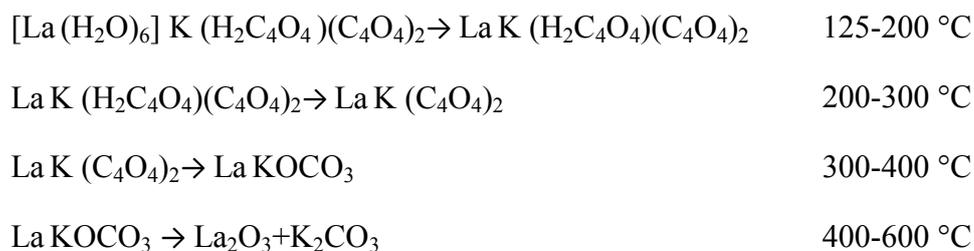
La décomposition thermique de ce précurseur se fait en effet selon la séquence suivante :



b- Squarate mixte de lanthane et de potassium hydraté
 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{K}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$

Dans un premier temps, 1 mmol de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 mmol de nitrate de potassium KNO_3 ont été dissout dans une solution contenant 20 ml d'eau distillée. Sous agitation continue, une solution aqueuse d'acide squarique a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité a été filtré, lavé et séché à température ambiante. Ce composé ^[13] a une solution monoclinique de paramètres de maille : $a = 8,3341(2) \text{ \AA}$, $b = 37,7094(9) \text{ \AA}$, $c = 11,7195(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,3959(9)^\circ$ et le groupe d'espace $C2/c$.

Le mécanisme de la décomposition de ce composé peut être représenté schématiquement de la façon suivante :



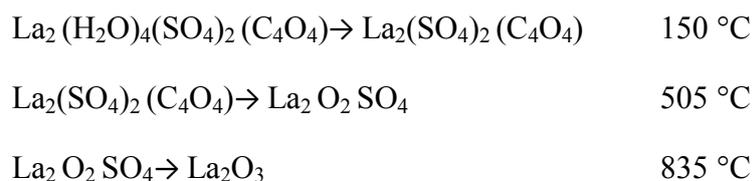
c- Squarate mixte de lanthane et de potassium anhydre La K (C₄O₄)₂

Ce composé ^[13] a été obtenu par la décomposition du précurseur [La (H₂O)₆] K (H₂C₄O₄)(C₄O₄)₂. Ce dernier qui a été chauffé jusqu'à 240°C pendant 36 heures et réalisé sous courant d'air et vitesse de chauffage de 10°C/h. La phase La K (C₄O₄)₂ cristallise dans le système quadratique dont les paramètres de maille sont les suivants : a= b= 6,2010 (5) Å, c=11,639(1) Å et le groupe d'espace *P4/mcc*.

d- Sulfato-squarate de lanthane tetrahydraté La₂ (H₂O)₄ (SO₄)₂(C₄O₄)

Dans une bombe hydrothermale, un mélange : de sulfate de lanthane (III) La₂ (SO₄)₃,8H₂O, d'acide squarique H₂C₄O₄ et d'eau distillée avec un rapport molaire de 1/1/704 (pH=2,5), a été chauffé à 180 °C pendant 4 jours. Après refroidissement lent, les cristaux ont été lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés à l'air. Ce composé ^[19] cristallise dans le système monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants : a= 6,5965 (1) Å, b= 10,9595(3) Å, c= 9,6633(2) Å, β = 96,457(1) ° et le groupe d'espace *P2₁/n*.

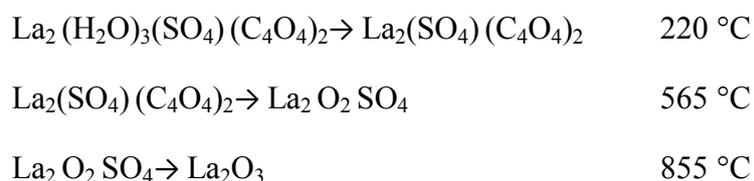
La première étape de la décomposition thermique de ce composé concerne la déshydratation du précurseur à 150°C. La phase La₂ (SO₄)₂(C₄O₄) est stable jusqu'à la formation de l'oxysulfate de lanthane La₂O₂SO₄ à 505°C. Cette dernière phase se transforme en La₂O₃ avec un dégagement d'oxyde de soufre SO₃ à 835°C.



e- Sulfato-squarate de lanthane trihydraté $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$

Il était obtenu ^[20] par addition de 0,2946 g de chlorure de lanthane (III) $LaCl_3, 7H_2O$ à 0,09g d'acide squarique $H_2C_4O_4$ qui ont été dissoutes dans un minimum d'eau distillée. La solution est complétée à 10 ml et acidifiée par l'ajout de 0,02 ml d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 (le rapport molaire $LaCl_3, 7H_2O/ H_2C_4O_4/ H_2SO_4/$ eau distillée est de 2/2/1/704). Le mélange a été homogénéisé et introduit dans une bombe hydrothermale et porté à 180 °C pendant 4 jours. Des cristaux transparents ont été filtrés, lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, séchés à température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique dont les paramètres de maille: $a= 9,3445 (1) \text{ \AA}$, $b= 7,8899(1) \text{ \AA}$, $c= 19,8873(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92,332 (1)^\circ$ et le groupe d'espace $P2_1/c$.

Le sulfato-squarate de lanthane trihydraté est stable au-delà de 120°C (pas de perte de masse avant 220°C). La première perte de masse correspond bien à la perte de trois molécules d'eau. La décomposition thermique du précurseur sulfato-squarate de lanthane à l'oxysulfate de lanthane est achevée vers 565°C. La perte de masse à 855°C est en accord avec la formation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .



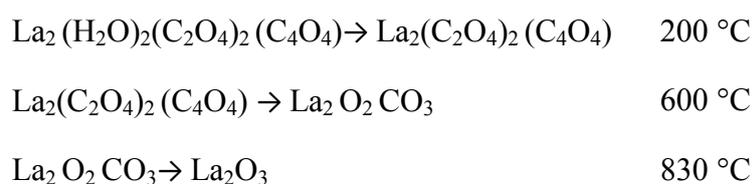
f- Squarate de lanthane, acide squarique hydraté $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$

Une nouvelle phase de squarate de lanthane $[La(H_2O)_5]_3(HC_4O_4)(C_4O_4)_4, H_2C_4O_4, 2H_2O$ a été trouvée simultanément avec les cristaux de sulfato-squarate de lanthane trihydraté $La_2(H_2O)_3(SO_4)(C_4O_4)_2$. Le composé ^[20] cristallise dans le système monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a= 18,8940 (3) \text{ \AA}$, $b= 13,9407(2) \text{ \AA}$, $c= 15,9074 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 97,994 (1)^\circ$ et le groupe d'espace $P2_1/c$.

g- Oxalato-Squarate de lanthane dihydraté $La_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2(C_4O_4)$

Il a été synthétisé à partir de chlorure de lanthane $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, d'acide squarique $H_2C_4O_4$, d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ et de 10ml d'eau distillée avec un rapport molaire de 2/2/1/704 (pH=1). La solution colloïdale a été homogénéisée et introduite dans une bombe téflon liner (Parr) et portée à 150°C pendant 2 jours. Le pH après traitement est resté inchangé. Les cristaux obtenus ont été filtrés, lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, séchés à température ambiante. Ce composé ^[21] cristallise dans le système orthorhombique dont les paramètres de maille: $a= 7,7326 (1) \text{ \AA}$, $b= 18,2553 (2) \text{ \AA}$, $c= 18,3299 (2) \text{ \AA}$ et le groupe d'espace $Cmca$.

La déshydratation du précurseur à 200°C conduit à une phase anhydre. La dégradation des groupements dicarboxylates vers 600°C entraîne la formation d'une phase de faible cristallinité oxocarbonate de lanthane $La_2O_2CO_3$. La dernière étape correspond probablement au dégagement de CO_2 et la formation de phase finale de l'oxyde de lanthane vers 830°C.



II.6 - LES LIAISONS CHIMIQUES

Une attention particulière a été portée tout au long de cette thèse à l'environnement des cations et au rôle des molécules d'eau dans les structures rencontrées. Il est donc nécessaire d'apporter des précisions quant à la bibliographie traitant de ces considérations.

II.6.1- Les liaisons cation – oxygène

La méthode empirique de la valence de la liaison, permet de calculer les distances des atomes d'oxygène aux cations à partir de leur degré d'oxydation. Dans cette méthode, la valence d'un atome est distribuée entre les liaisons qu'il forme. Chaque valence de liaison est liée à la longueur de celle-ci au travers de la relation suivante :

$$v = e^{-\frac{(R-R_0)}{B}},$$

où v est la valence de liaison, R la longueur de la liaison et R_0 la longueur d'une liaison de valence 1. La constante B est déterminée à partir de données expérimentales. Le calcul des distances théoriques se fait en considérant que la somme des valences de liaison est égale à la valence atomique. Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme VALENCE [22].

II.6.2- La liaison hydrogène

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans la cohésion du réseau structural des squarates décrits dans ce mémoire, d'une part comme ligand pour les cations et, d'autre part, parce qu'elles participent aux liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des groupements squarates. Le terme de liaison hydrogène est donné à un système de deux liaisons, une liaison entre un atome donneur et un atome d'hydrogène D–H et une liaison entre un atome accepteur et un atome d'hydrogène A···H (figure II-7), dans lequel la liaison D–H est plus courte et plus forte que la liaison A···H.

La force de la liaison augmente avec la diminution de la distance D···A et l'augmentation de l'angle D–H···A vers une valeur optimale de 180° [23,24]. En effet, la force de l'interaction O···O est généralement déterminée par la longueur de la liaison accepteuse, puisque la longueur de la liaison donneuse est considérée comme étant la distance O–H observée pour une molécule d'eau libre. Il est donc admis qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre les deux atomes d'oxygène est inférieure à 2,73 Å [25]. Lorsque les atomes d'hydrogène ne sont pas localisés, il est habituel d'admettre que l'environnement d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau est tétraédrique [26].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Cohen, S.; Lacher, J. R. & Park, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3480.
- [2] Tedesco, P. H. & Walton H.F., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 932.
- [3] Weiss, A.; Riegler, E.; Alt, I. & Robl, C., *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 18.
- [4] West, R. & Niu, H. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2589
- [5] Petit, J.-F. ; Gleizes, A. & Trombe, J.-C., *Inorg. Chem. Acta*, **1990**, 167, 51-68.
- [6] Chesik, J.P. & Doany, F., *acta cryst.*, **1981**, B37, 1076.
- [7] Robl, C. & Weiss, A., *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 1341.
- [8] Habenschuss, M. & Gerstein, B.C., *J. Chem. Phys.*, **1974**, 61, 852.
- [9] Trombe, J.-C. ; Petit, J.-F. & Gleizes, A., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 669.
- [10] Georgopoulos, S. L.; Diniz, R. ; Rodrigues, B. L. & De Oliveira, L. F. C., *J. Mol. Struct.*, **2005**, 741, 61.
- [11] Trombe, J.-C. ; Petit, J.-F. & Gleizes, *New J. Chem.*, **1988**, 12, 197.
- [12] Trombe, J.-C. ; Petit, J.-F. & Gleizes, A., *Inorg. Chem. Acta*, **1990**, 167, 69.
- [13] Mahé, N. & Bataille, T., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8379-8386.
- [14] Hall, L. A.; Williams, D.J.; Menzer, S. & White, A. J. P., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3096-3101.
- [15] Uçar, I.; Bulut, A. & Kazak, C., *Acta Cryst.*, **2005**, C61, m428-m431.
- [16] Robl, C. & Weiss, A., SrC₄O₄. 3H₂O Typ I, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 1490.
- [17] Robl, C.; Gnutzmann, V. & Weiss, A., SrC₄O₄. 3H₂O Typ II, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1987**, 549, 187-194.
- [18] Robl, C., SrC₄O₄. 3H₂O Typ III, *Z. Naturforsch.*, **1988**, 43b, 99-103.

CHAPITRE II: La Chimie des Squarates

- [19] Akkari, H.; Bénard-Rocherullé, P.; Merazig, H. ; Roisnel, T. & Rocherullé, J., *Solid State Sciences*, **2006**, 8 ,704-715.
- [20] Akkari, H., Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Constantine, **2007**.
- [21] Bénard-Rocherullé, P. & Akkari, H., *Acta Cryst.*, **2005**, A61, C333-C334.
- [22] Brown, I.D., *J. Appl. Crystallogr.*, **1996**, 29, 479.
- [23] Steiner, T. & Saenger, W., *Acta Cryst.*, **1992**, B48, 819.
- [24] Desirajuet, R. & Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, IUCr/OUP, **1999**.
- [25] Brown, I. D., *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 24-31.
- [26] Ferraris G. & Franchini-Angela M., *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 3572-3583.

CHAPITRE III:

Caractérisation structurale et
comportement thermique du
squarate de plomb $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_4)$
hydrates et polymorphes

III.1- INTRODUCTION

La détermination *ab initio* des structures cristallines à partir des données de diffraction par la poudre a connu un essor considérable ces dernières années. Ceci peut s'expliquer par la conjonction des progrès réalisés dans le domaine de la résolution instrumentale, des méthodes de modélisation, des procédures d'indexation et de l'usage banalisé de la méthode de Rietveld.

Le troisième chapitre de ce travail concerne la formation de trois nouveaux squarates de plomb, $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ **(1)** et deux polymorphes $Pb(C_4O_4)$ **(2),(3)**. Les composés **(1)** et **(2)** ont été obtenus à partir de la déshydratation thermique de $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ ^[1], tandis que le second polymorphe **(3)** a été préparé par voie hydrothermale.

III.2- PRÉPARATION DE $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ et $Pb(C_4O_4)$ **(3)**

Le précipité blanc de $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ a été obtenu par la précipitation des cations de plomb par une solution d'acide squarique. Pour cela, 1,5 mmol de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (Prolabo, rectapur) a été dissout dans 20 ml d'eau distillée. Sous agitation continue, une solution d'acide squarique de concentration 0,1 mol.l⁻¹ a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

$Pb(C_4O_4)$ **(3)** a été obtenu par voie hydrothermale à partir d'un mélange : de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (Prolabo, rectapur), d'acide squarique $H_2C_4O_4$ (Acros-Organis 99%) et d'eau distillée avec un rapport molaire de 1 /4 /370, qui a été homogénéisé pendant 20 minutes et porté à 180 °C pendant 28 heures. Après refroidissement lent, les cristaux blancs obtenus ont été lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés à température ambiante. Le diagramme de diffraction par la poudre a montré que le produit était un matériau nouveau et pur.

III.3- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE Pb(H₂O)₄(C₄O₄) ET Pb(C₄O₄) (3)

L'utilisation de la spectroscopie RAMAN a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques des deux composés synthétisés. Les figures III-1 et III-2 représentent simultanément les spectres RAMAN de Pb(H₂O)₄(C₄O₄) et Pb(C₄O₄) (3), et les résultats de l'interprétation sont représentés dans les tableaux III-1 et III-2 respectivement.

Le spectre du composé Pb(H₂O)₄(C₄O₄) présente des pics à 2858,5 et 2272 cm⁻¹ qui sont probablement dus à l'élongation de la liaison O-H, alors que celui à 1785 cm⁻¹ aux liaisons C=O. Le pic à 1551,5 cm⁻¹ est dû à des liaisons C=C. Les pics à 1315, 1128 et 1018,5 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de valence ν_{C-C} et ν_{C-O} . Il est caractérisé aussi par : * des pics de déformation hors du plan γ_{C-O} , γ_{C-C} , $\gamma_{C=O}$ et γ_{O-H} à 736 ; 646,5 ; 266 et 72,5 cm⁻¹ respectivement, * des pics de déformation dans le plan δ_{O-H} (à 1426 cm⁻¹), $\delta_{C=O}$ (à 303 cm⁻¹) et δ_{C-C} (à 185 cm⁻¹).

Le spectre du composé Pb(C₄O₄) (3) présente un pic à 1808 cm⁻¹ dû à des liaisons C=O, alors que celui à 1648 cm⁻¹ aux liaisons C=C. Un pic à 1136 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence ν_{C-C} et ν_{C-O} . Il est caractérisé aussi par : * deux pics de déformation hors du plan γ_{C-O} et γ_{C-C} à 737 et 647,5 cm⁻¹ respectivement, * deux pics de déformation dans le plan δ_{C-C} (à 180 et 140 cm⁻¹).

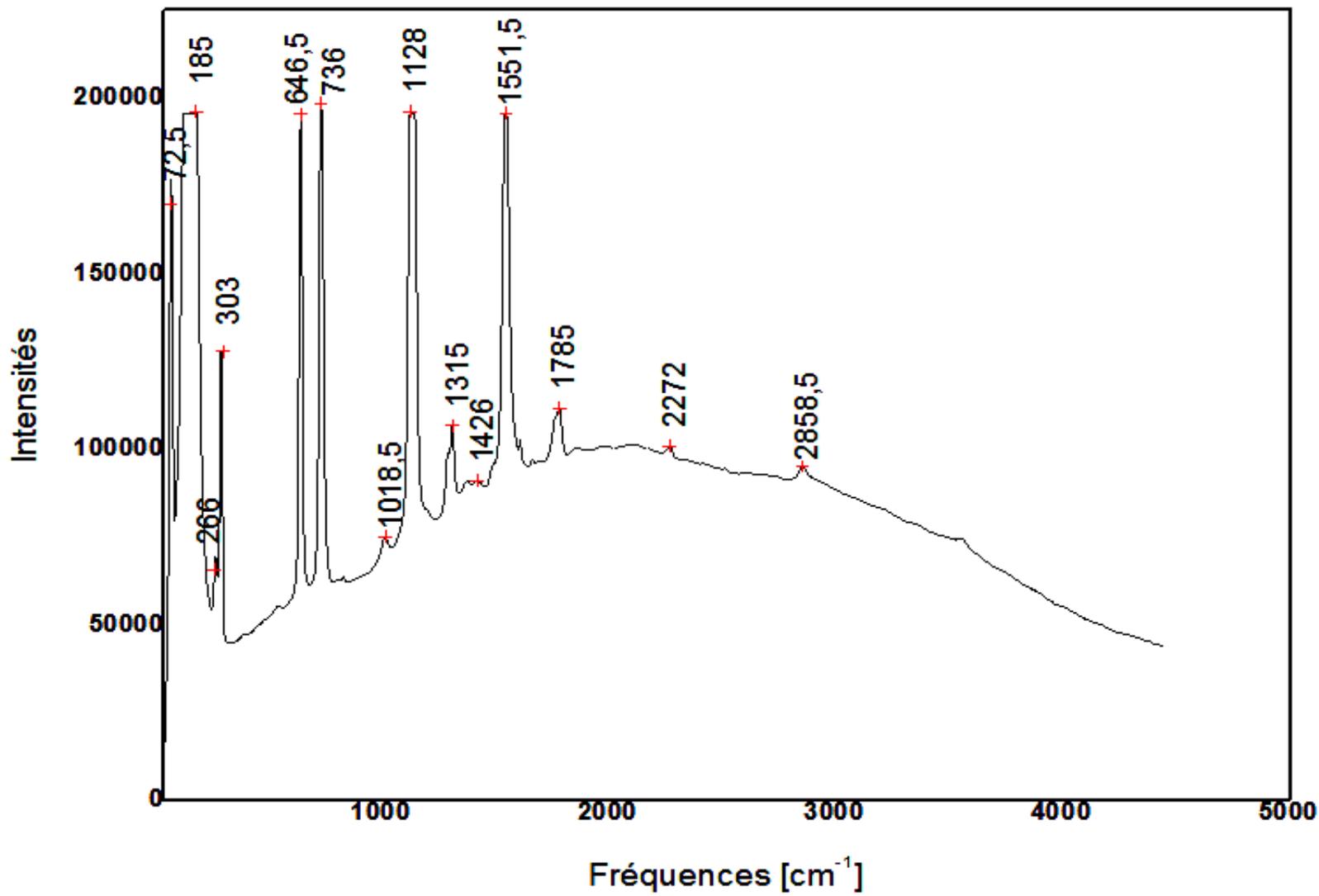


Figure III-1 : Spectre RAMAN du composé $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

Tableau III-1 : Les bandes RAMAN (cm^{-1}) du composé $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$

Fréquences observées (cm^{-1})	Mouvements
2858,5 2272	ν_{O-H}
1785	$\nu_{C=O}$
1551,5	$\nu_{C=C}$
1426	δ_{O-H}
1315 1128 1018,5	$\nu_{C-C} + \nu_{C-O}$
736	γ_{C-O}
646,5	γ_{C-C}
303	$\delta_{C=O}$
266	$\gamma_{C=O}$
185	δ_{C-C}
72,5	γ_{O-H}

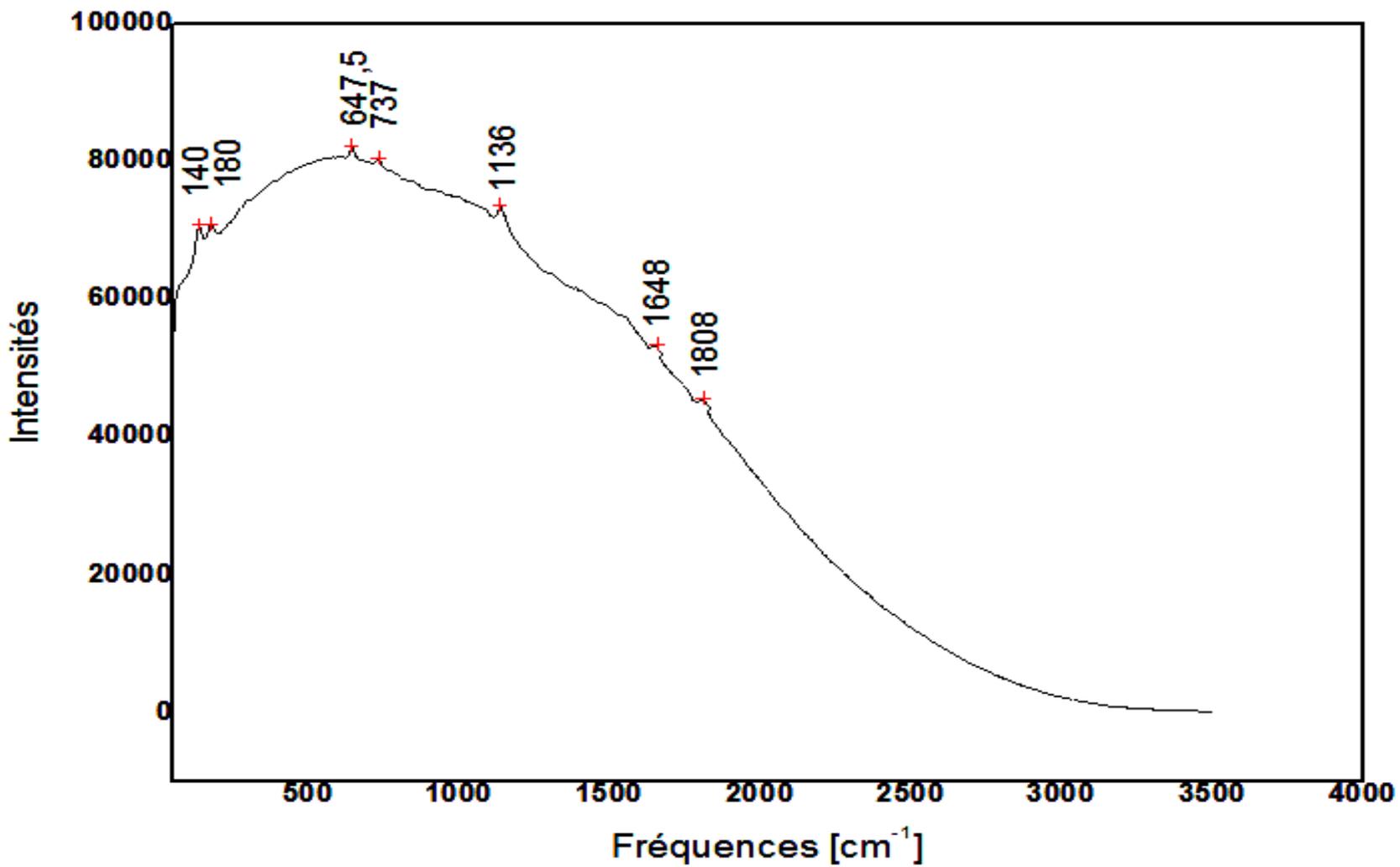


Figure III-2 : Spectre RAMAN du composé $Pb(C_4O_4)$ (3)

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

Tableau III-2 : Les bandes RAMAN (cm^{-1}) du composé $Pb(C_4O_4)$ (3)

Fréquences observées (cm^{-1})	Mouvements
1808	$\nu_{C=O}$
1648	$\nu_{C=C}$
1136	$\nu_{C-C} + \nu_{C-O}$
737	γ_{C-O}
647,5	γ_{C-C}
180 140	δ_{C-C}

III.4- COMPORTEMENT THERMIQUE DE $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$

La décomposition thermique de $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ a été étudiée par l'analyse thermodiffractionométrique (figure III-3) et thermogravimétrique (figure III-4), sous air entre la température ambiante et 600°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/h. Les deux étapes principales de cette décomposition sont les suivantes : la première au cours de laquelle se produit la déshydratation du précurseur avec la formation d'un composé anhydre et la seconde qui est relative à la destruction des groupements squarates et à la production d'oxydes.

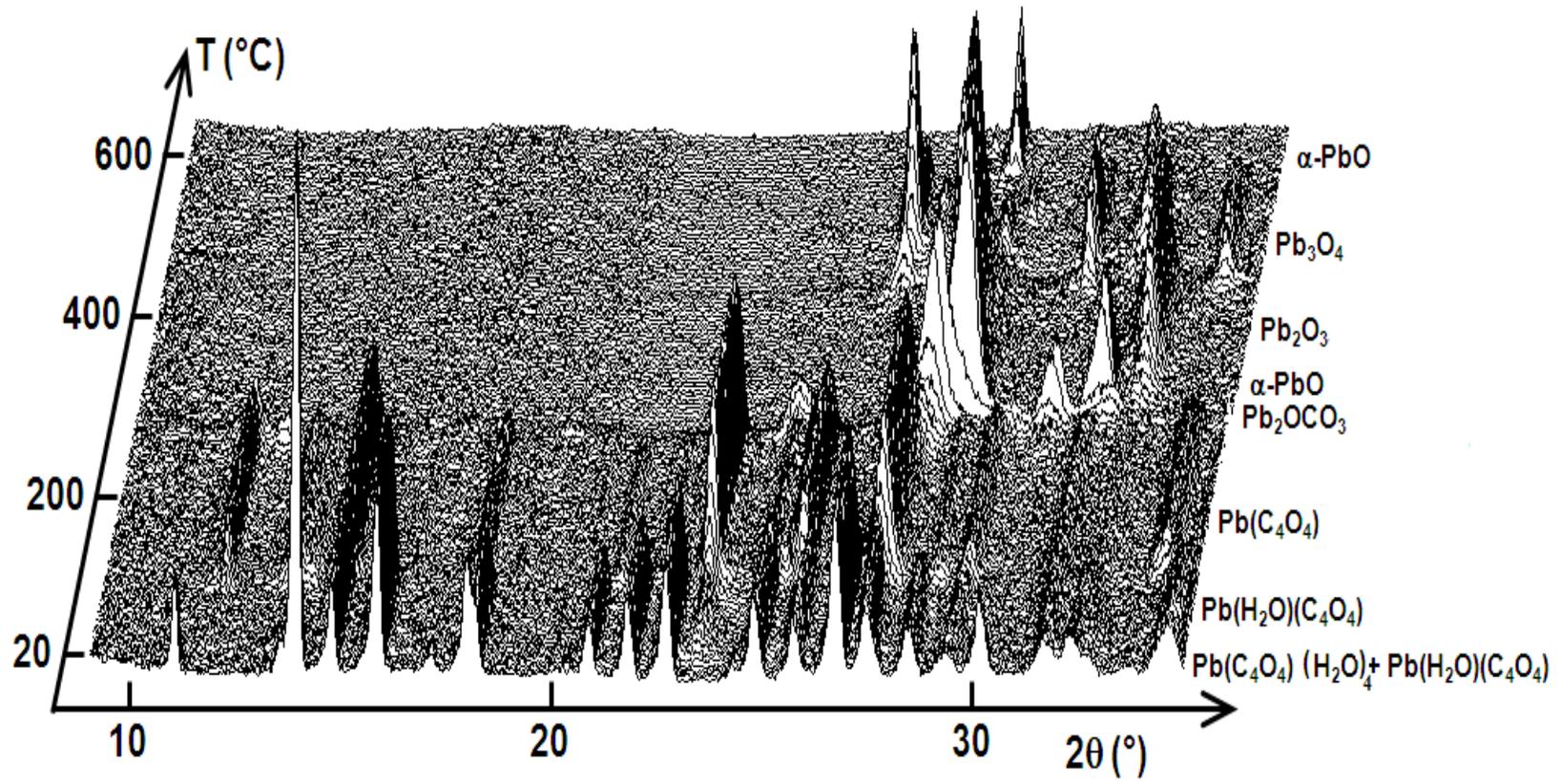


Figure III-3 : Thermodiffractogramme obtenu au cours de la décomposition thermique de $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ sous air (temps de comptage 1800 s, vitesse de chauffage : $10\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$)

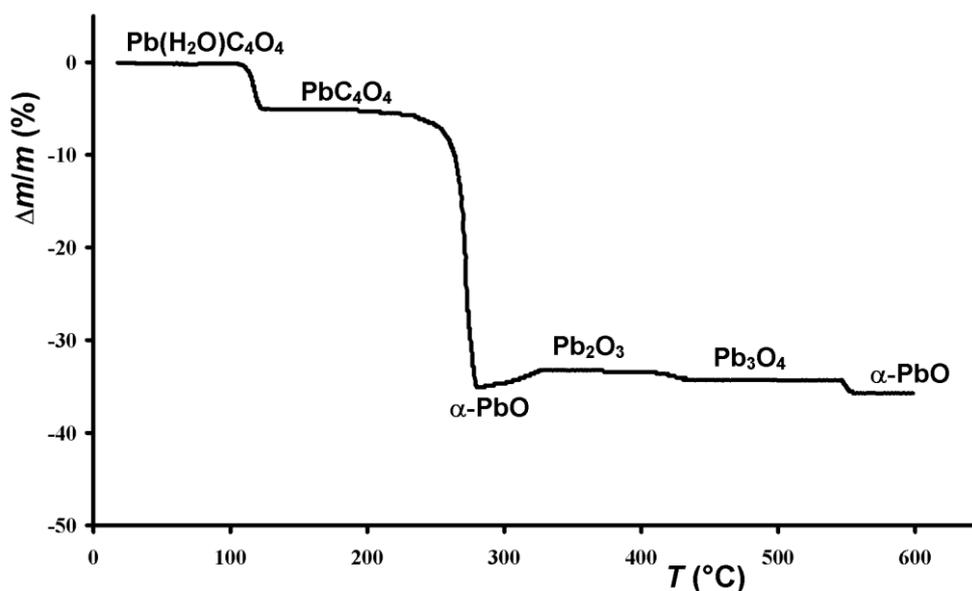


Figure III-4 : Courbe thermogravimétrique issue de la décomposition thermique de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1) sous air (vitesse de chauffage : $10\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$)

III.4.1- Déshydratation du précurseur

Le thermodiffractogramme obtenu (figure III-3) montre la présence de deux squarates de plomb hydratés : $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ [1] et $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1) à température ambiante. La déshydratation lente du précurseur conduit à la formation du squarate de plomb monohydraté. Sa formule chimique a été confirmée par l'analyse thermogravimétrique (figure III-4) et la détermination de sa structure.

III.4.2- Résolution ab initio de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 10° - 130° (2θ) avec un pas de $0,02$ (2θ) et temps de comptage de 40 secondes par pas (figure III-5).

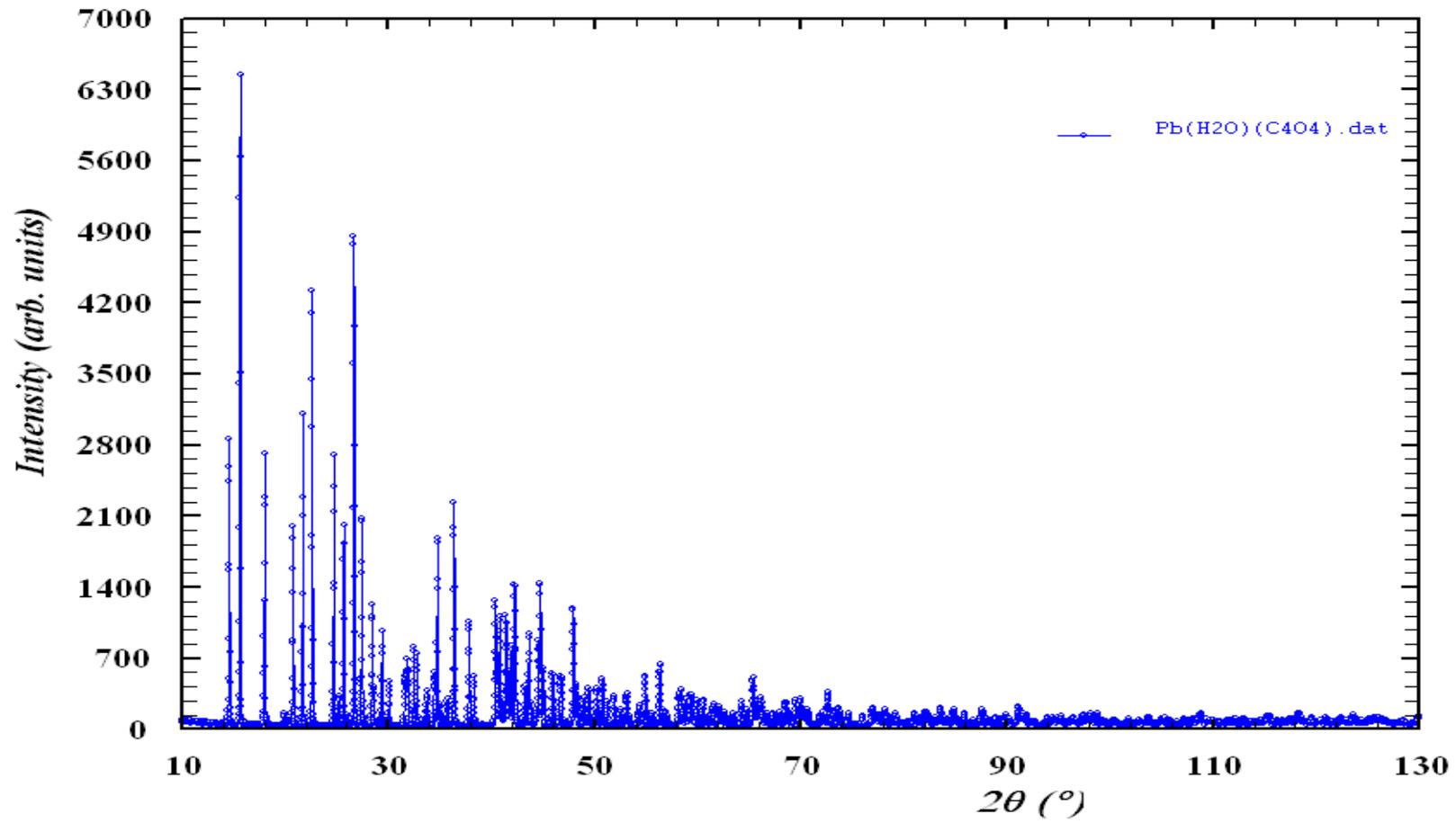


Figure III-5: Spectre de diffraction du composé $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

III.4.2.1- Indexation du diagramme de diffraction

L'indexation du diagramme de poudre à l'aide du programme DICVOL04 ^[2] a conduit à une maille de symétrie monoclinique, dont les paramètres, après affinement par moindre carrés, sont : $a = 7,366 (1) \text{ \AA}$, $b = 11,305 (2) \text{ \AA}$, $c = 6,685 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 102,49 (1)^\circ$ et $V = 543,4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ [$M_{20} = 115$, $F_{20} = 169(0,0033;45)$]. L'extinction systématique des réflexions $h0l$ avec $l = 2n+1$ et $0k0$ avec $k = 2n+1$, a permis de retenir le groupe d'espace $P2_1/c$. Les données du diagramme de diffraction de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ **(1)** sont rapportées dans l'Annexe A-1.

III.4.2.2- Résolution structurale

Le programme FOX ^[3] a permis de placer l'atome de plomb, le groupement squarate et la molécule d'eau dans la maille cristalline. Au bout de plusieurs millions de cycles en utilisant l'algorithme de recuit simulé « *parallel tempering* », FOX arrive à une solution acceptable de facteur d'accord de 11,25%.

III.4.2.3- Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

Le modèle structural obtenu par le programme FOX ^[3] a été affiné par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF ^[4]. La présence des raies de diffraction de $Pb(C_4O_4)$ **(3)** a conduit à un affinement du diagramme bi-phasique. Les profils de raies ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt. L'affinement de la structure a conduit à l'ajustement de 40 paramètres structuraux incluant les 30 positions atomiques et les 10 facteurs de déplacement atomique isotropes, 2 facteurs d'échelle, l'origine du diagramme, 4 paramètres de maille pour $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ **(1)** et 2 pour $Pb(C_4O_4)$ **(3)**, 2 jeux de 3 paramètres de largeur à mi-hauteur définissant la fonction de Caglioti. Le fond continu a été interpolé entre 12 points. L'affinement des 67 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_{wp} = 0,109$ et $R_F = 0,0234$.

Le diagramme représenté sur la figure III-6, montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé. Les détails de l'affinement de Rietveld sont donnés dans le tableau III-3. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotropes sont indiqués dans le tableau III-4. Le tableau III-5 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaisons.

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

Tableau III-3 : Données cristallographique et détails de l'affinement de la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

Formule chimique	$Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Z	4
Longueur d'onde Cu $K\alpha$ (Å)	1,5406
a (Å)	7,36353(8)
b (Å)	11,3014(1)
c (Å)	6,68066(8)
β (°)	102,4985(7)
V (Å ³)	542,78(1)
Masse molaire (g mol ⁻¹)	337,26
Densité calculée (g cm ⁻³)	4,13
Domaine angulaire 2 θ (°)	10-130
Pas (°2 θ)	0,02
Nombre de réflexions	934
Nombre de variables	67
Nombre d'atomes par unité asymétrique	10
R_B	0,0358
R_F	0,0234
R_p	0,0813
R_{wp}	0,109

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

Tableau III-4. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes (\AA^2) de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

Atome	x	y	z	B_{iso}
Pb	0,2675(1)	0,40903(9)	0,6127(2)	0,0072(6)
Ow	0,460(2)	0,056(1)	0,785(2)	0,002(4)
O1	0,119(2)	0,895(1)	0,968(2)	0,005(2)
O2	-0,124(2)	0,700(1)	0,764(2)	0,005(2)
O3	0,202(2)	0,502(1)	0,940(2)	0,005(2)
O4	0,467(2)	0,721(1)	0,141(2)	0,005(2)
C1	0,155(3)	0,796(2)	0,972(3)	0,001(3)
C2	0,036(3)	0,698(2)	0,870(3)	0,001(3)
C3	0,185(3)	0,613(2)	0,942(3)	0,001(3)
C4	0,296(3)	0,708(2)	0,031(3)	0,001(3)

Tableau III-5. Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) dans la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

Polyèdres de plomb			
Pb–O1 ^I	2,56(1)	Pb–O3	2,56(1)
Pb–O1 ^{II}	2,79(1)	Pb–O4 ^V	2,70(1)
Pb–O2 ^{III}	2,80(1)	Pb–Ow ^{VI}	2,88(1)
Pb–O2 ^{IV}	2,79(1)	Pb–Ow ^{VII}	2,58(1)
Groupements squarate			
C1–C2	1,485(1)	O1–C1–C2	127,6(6)
C2–C3	1,463(1)	O1–C1–C4	146,3(7)
C3–C4	1,404(1)	O2–C2–C1	130,2(5)
C4–C1	1,430(1)	O2–C2–C3	138,9(7)
C1–O1	1,146(1)	O3–C3–C2	135,9(6)
C2–O2	1,233(1)	O3–C3–C4	136,2(6)
C3–O3	1,260(1)	O4–C4–C1	128,7(5)
C4–O4	1,320(1)	O4–C4–C3	135,5(5)
		C4–C1–C2	85,8(4)
		C1–C2–C3	90,9(5)
		C4–C3–C2	87,6(4)
		C1–C4–C3	95,7(5)

Codes de symétrie : **I** : $x, 3/2-y, z-1/2$; **II** : $-x, y-1/2, 3/2-z$; **III** : $-x, 1-y, 1-z$; **IV** : $-x, y-1/2, 3/2-z$; **V** : $1-x, 1-y, 2-z$; **VI** : $x, 1/2-y, z-1/2$; **VII** : $1-x, 1/2+y, 3/2-z$.

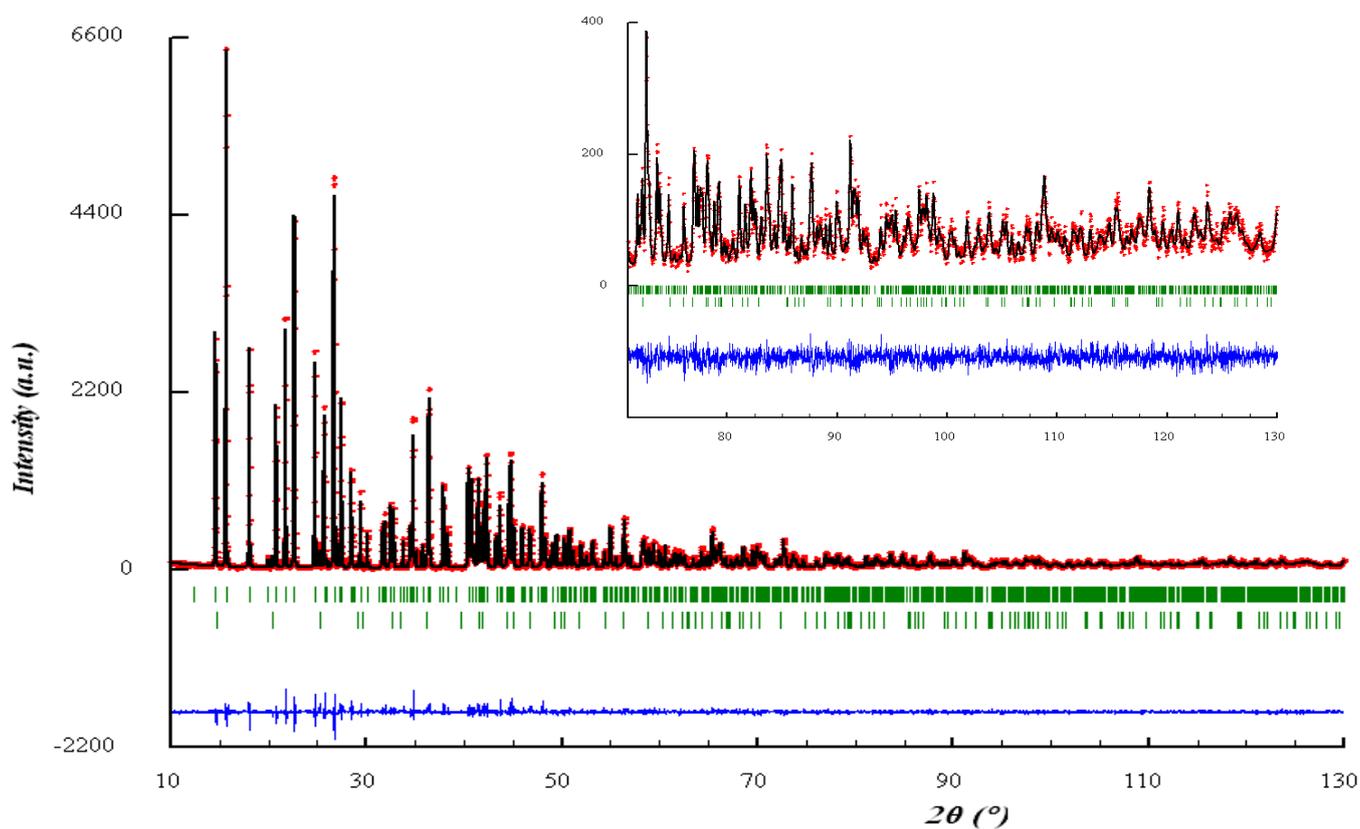


Figure III-6 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé



CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

III.4.2.4- Description de la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

L'unité asymétrique est constituée d'un atome de plomb, une molécule d'eau et un anion squarate (figure III-7), reliés entre eux pour former une structure tridimensionnelle (figure III-8). Les polyèdres de plomb partagent deux arêtes à travers deux atomes d'oxygène des molécules d'eau ou deux atomes d'oxygène O1 (figure III-9), pour former des chaînes en zigzag suivant l'axe a (figure III-10, les squarates ne sont pas représentés par souci de clarté).

La connexion entre les chaînes adjacentes est assurée par les sommets des polyèdres PbO_8 à travers les atomes d'oxygène des groupements squarates (figure III-11).

La figure III-12 montre que les petites ouvertures sous forme d'anneaux qui apparaissent entre six polyèdres de plomb sont occupées par les groupements squarates.

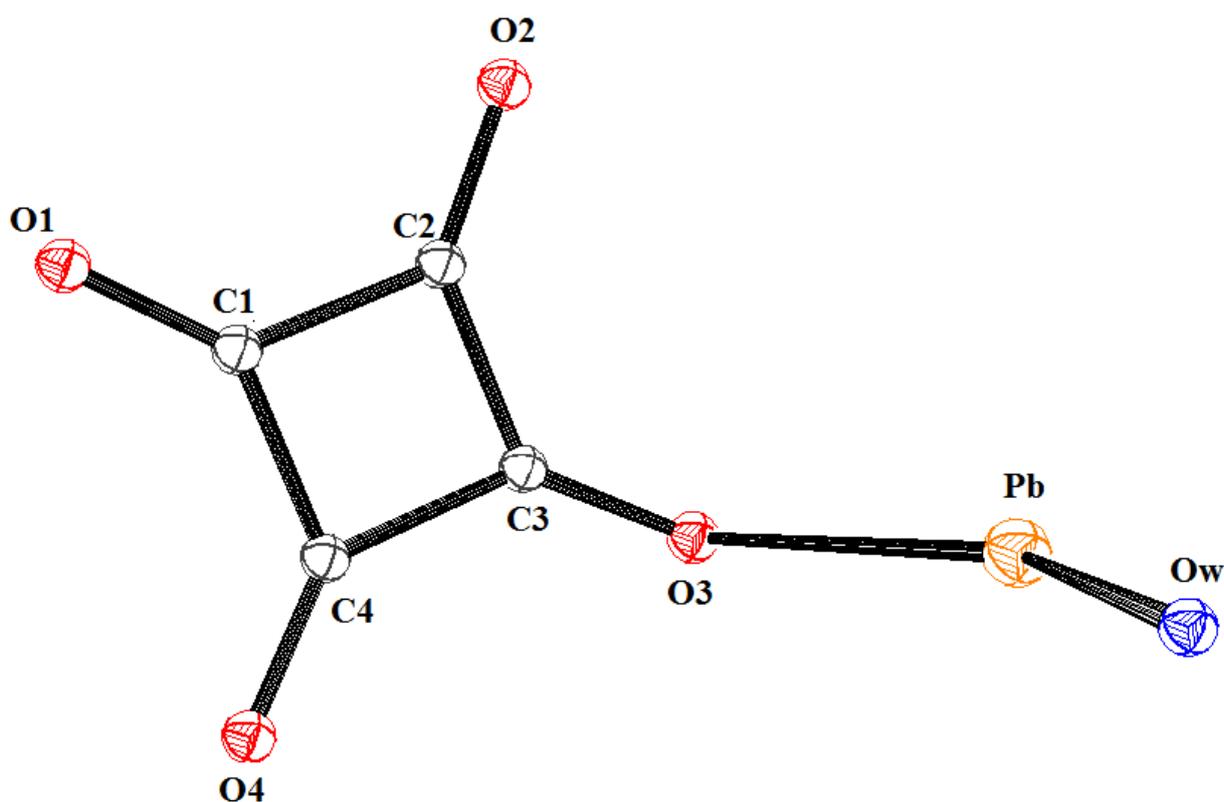


Figure III-7 : ORTEP de l'unité asymétrique de la structure $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

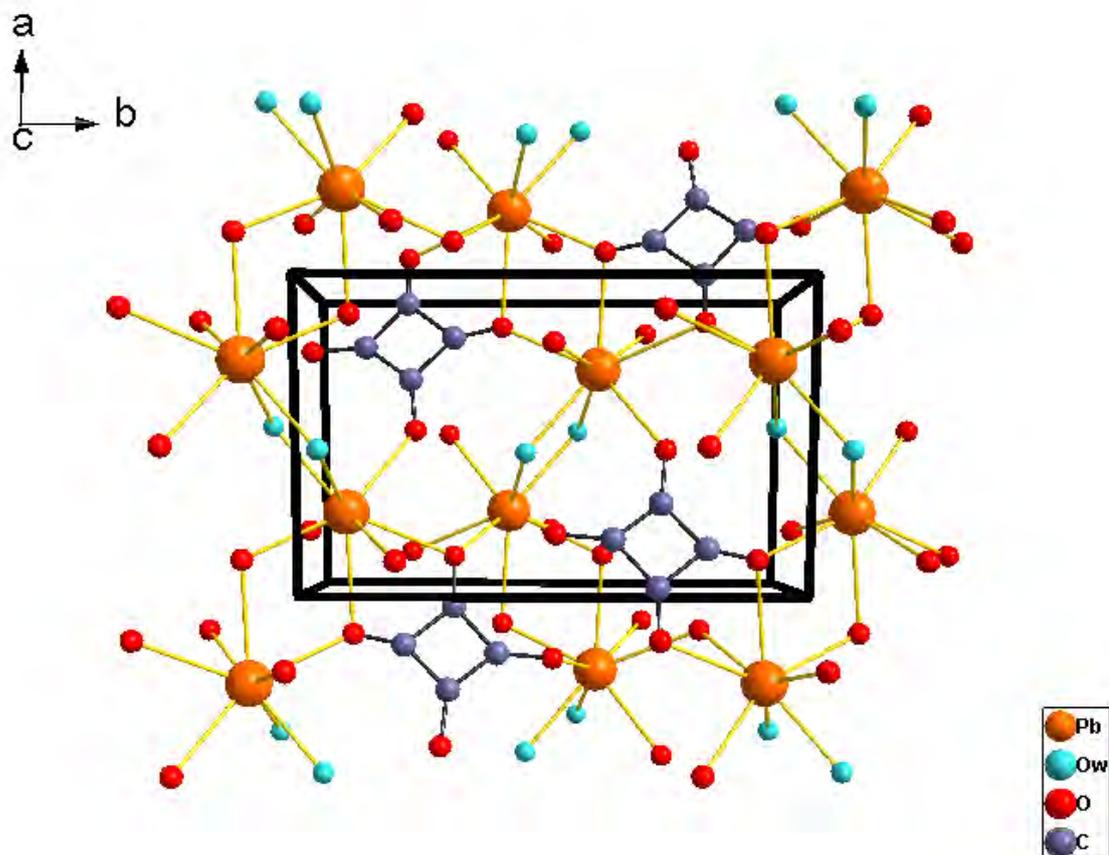


Figure III-8: Architecture en 3D de la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1) (vue sur le plan (a,b))

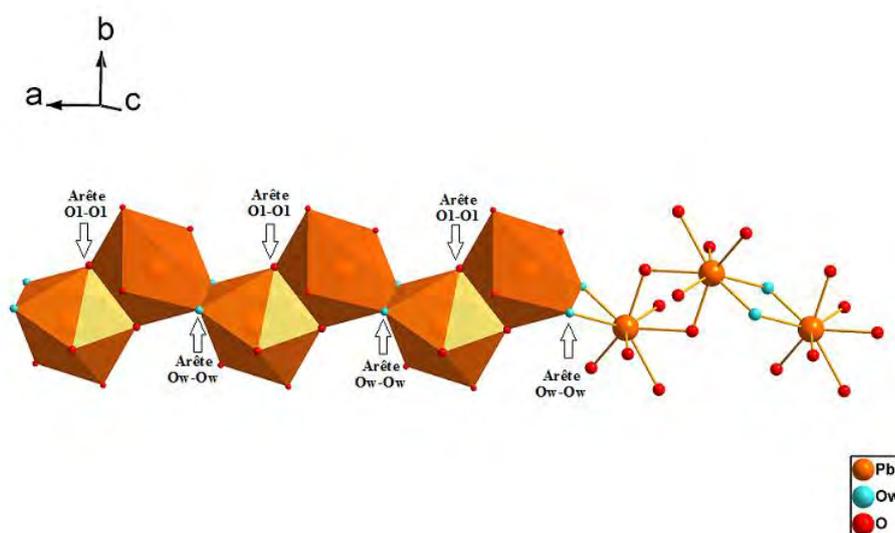


Figure III-9 : Connexion entre les polyèdres PbO_8 par les arêtes $Ow-Ow$ et $O1-O1$

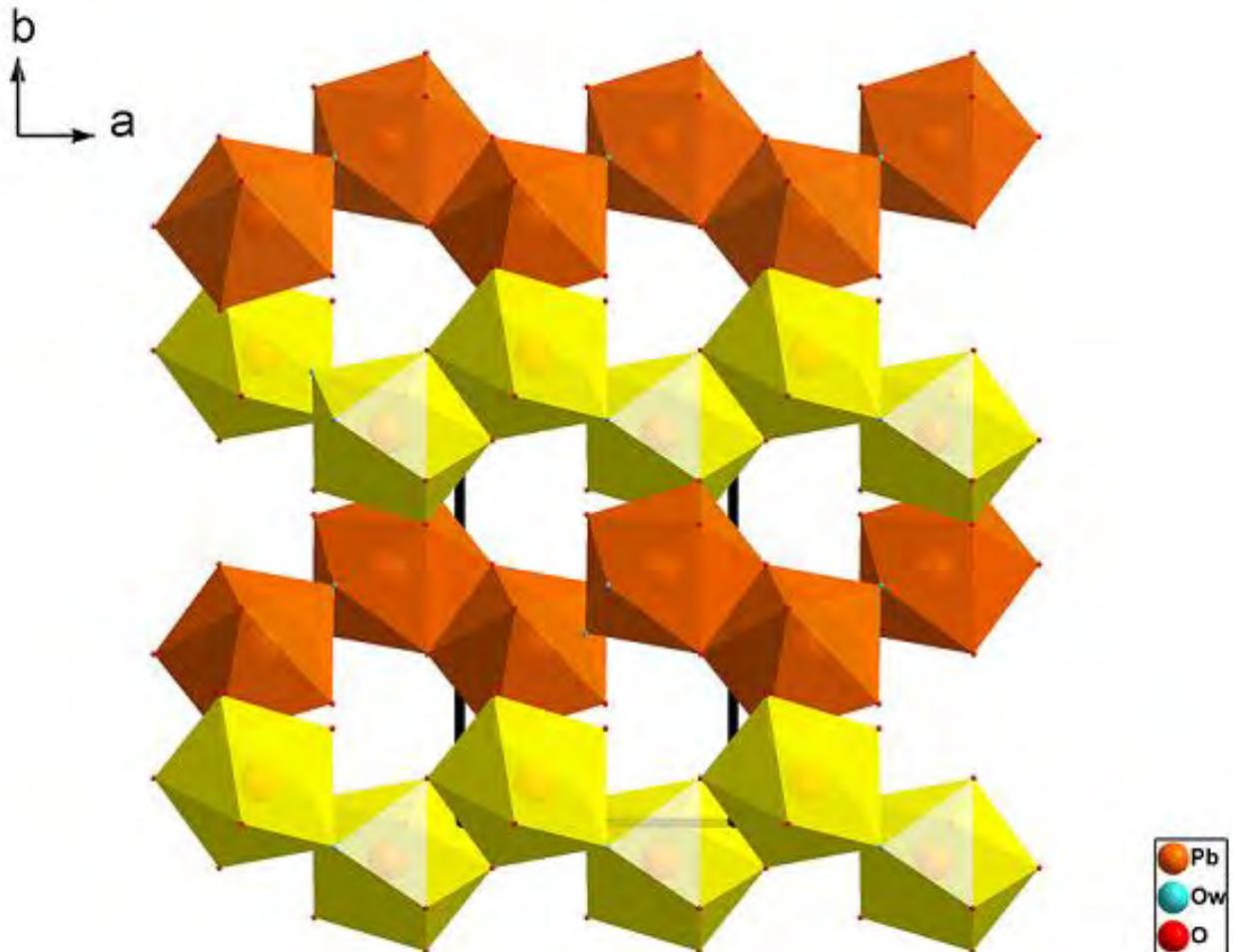


Figure III-10: Projection de la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1) selon la direction $[001]$. Les polyèdres PbO_8 ont été représentés par des couleurs alternées afin de mettre en évidence les chaînes en zigzag le long de a

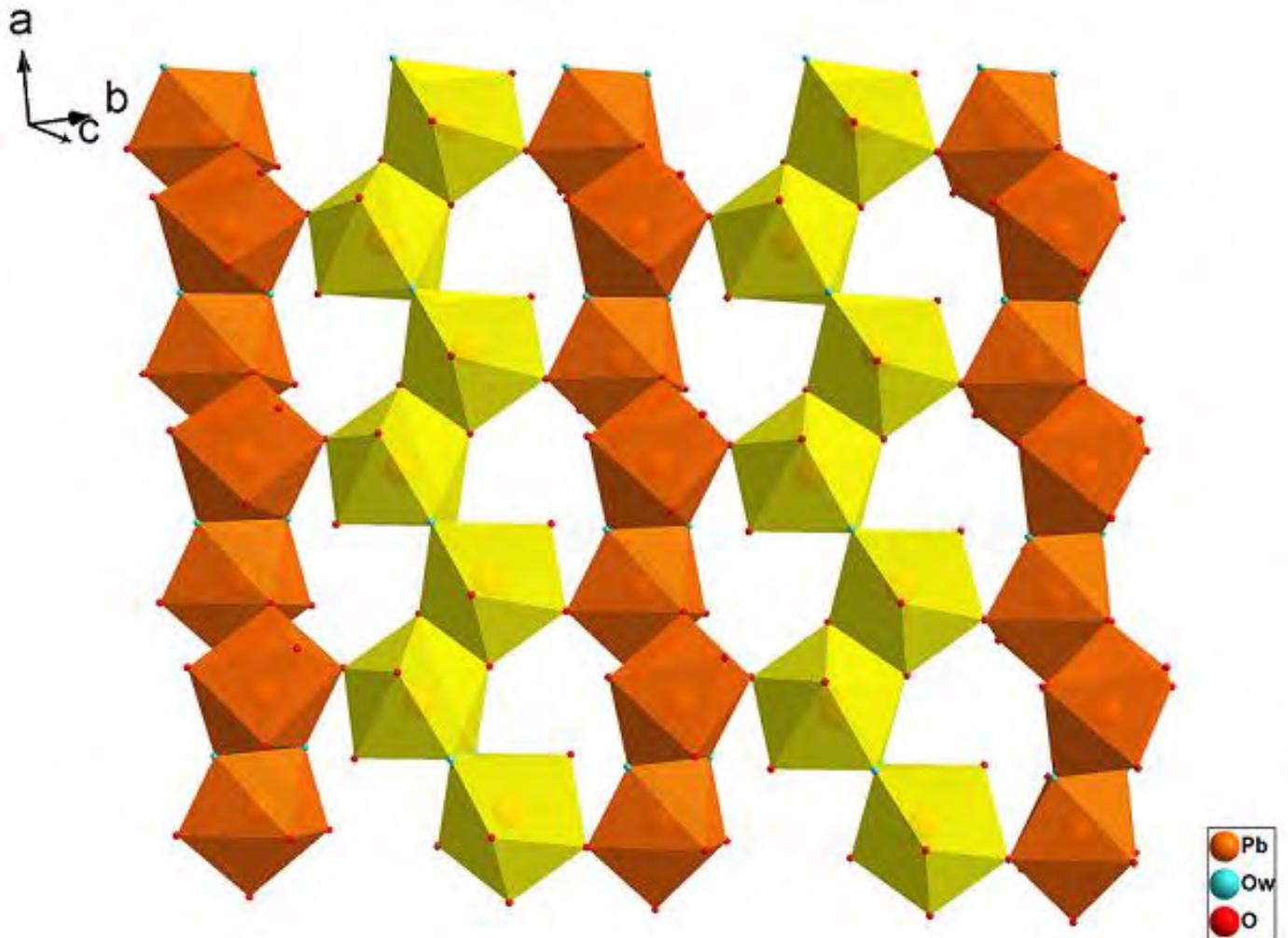


Figure III-11 : Enchaînement des polyèdres de plomb liés par les sommets

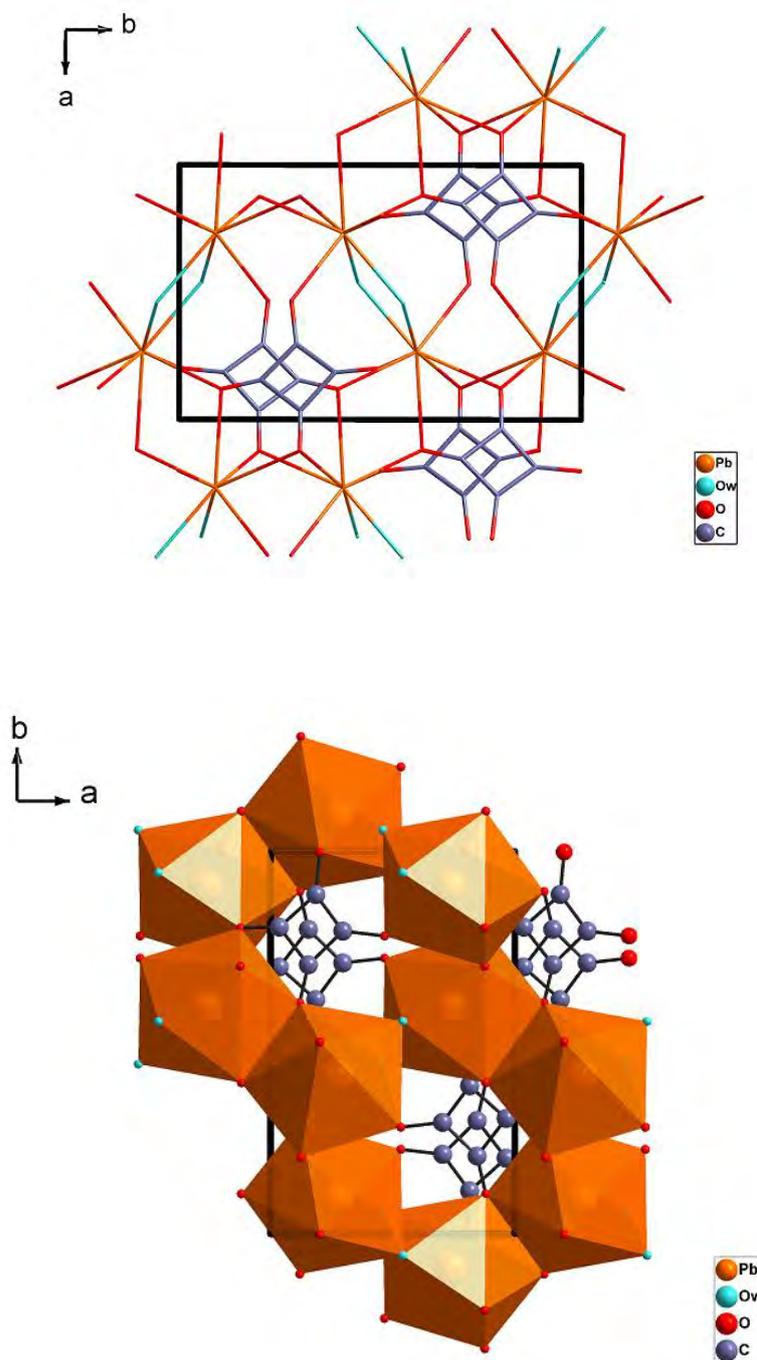


Figure III-12: Projection de la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1) indiquant la présence des groupements squarates à l'intérieur des anneaux

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

a - Le polyèdre de coordination du plomb

L'atome de plomb est au centre d'un dodécaèdre régulier (figure III-13a) formé par deux molécules d'eau, quatre atomes d'oxygène qui proviennent de quatre groupements squarate monodentates et deux atomes d'oxygène appartenant à un groupement squarate bidentate (figure III-13b). Les distances entre l'atome de plomb et les atomes d'oxygène sont comprises entre 2,56 (1) Å et 2,88 (1) Å et la distance moyenne Pb-O est égal à 2,71 Å, en accord avec la valeur observée dans les complexes de Pb^{II} [1, 5, 6]. Il convient de noter que la distance Pb-Ow (2,88 (1) Å) est très nettement supérieure à celle qui est observée pour les autres distances Pb-O.

La distance entre l'atome de plomb et le plan triangulaire est de 2,07Å, contre 0,70 Å lorsque le plan est carrée. Le plomb est donc très proche du deuxième plan car il est, en quelque sorte, «tiré» par la molécule d'eau «capante». L'angle diédrale entre les deux plans est de 2,1°. La distance entre les deux bases est de 2,764Å. La déviation standard de planéité de la face carrée est 0,096Å et l'angle de torsion est de 5,97°.

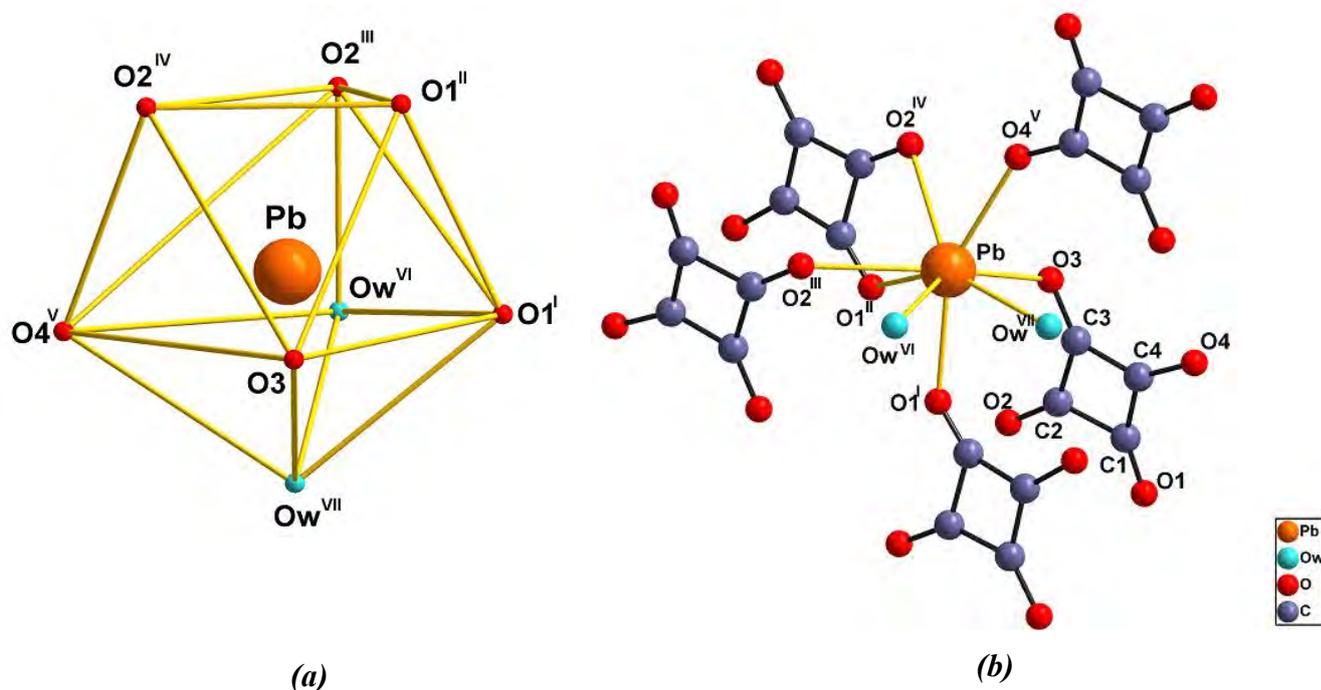


Figure III-13: (a) polyèdre de coordination de plomb décrit comme un dodécaèdre, (b) Environnement de l'atome de plomb dans la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

b - Le groupement squarate

Dans la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1), il y a un seul groupement squarate dianion $C_4O_4^{2-}$ dans l'unité asymétrique. Il est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Chacun des deux atomes d'oxygène O1 et O2 sont doublement liés à Pb. Les deux atomes d'oxygène O3 et O4 sont liés avec deux atomes de plomb cristallographiquement indépendants. En mode de coordination, l'ion SQ qui relie cinq atomes de plomb, se présente comme un ligand μ -5 tetra-mono et bidentate (figure III-14) à travers ses quatre atomes d'oxygène O1, O2 et O3, O4.

La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C-O est de 1,24 Å et la distance moyenne C-C est de 1,45 Å. Les angles O-C-C et C-C-C moyens, respectivement égaux à 135° et 90°, sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [7-11].

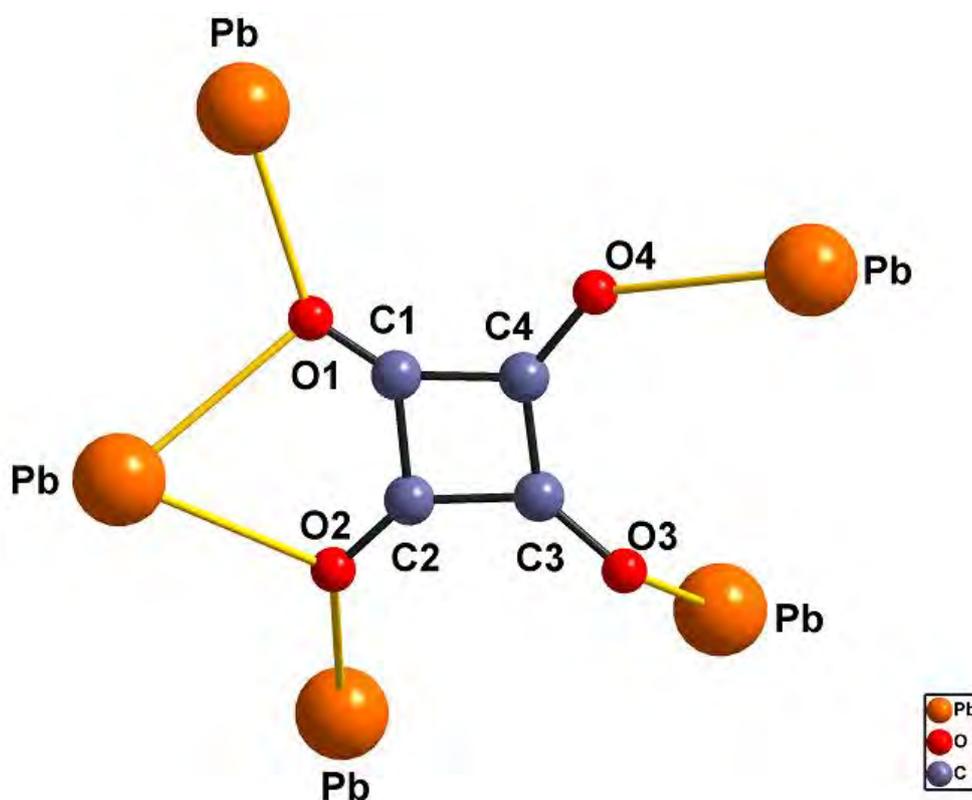


Figure III-14: Mode de coordination du groupement squarate dans la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

c – Les molécules d'eau

La molécule d'eau O_w est liée à deux atomes de plomb et à deux atomes d'oxygène O3 et O4 des groupements squarates, qui forment pratiquement un tétraèdre (figure III-15). Les grandeurs caractéristiques des molécules d'eau sont rassemblées dans le tableau III-6.

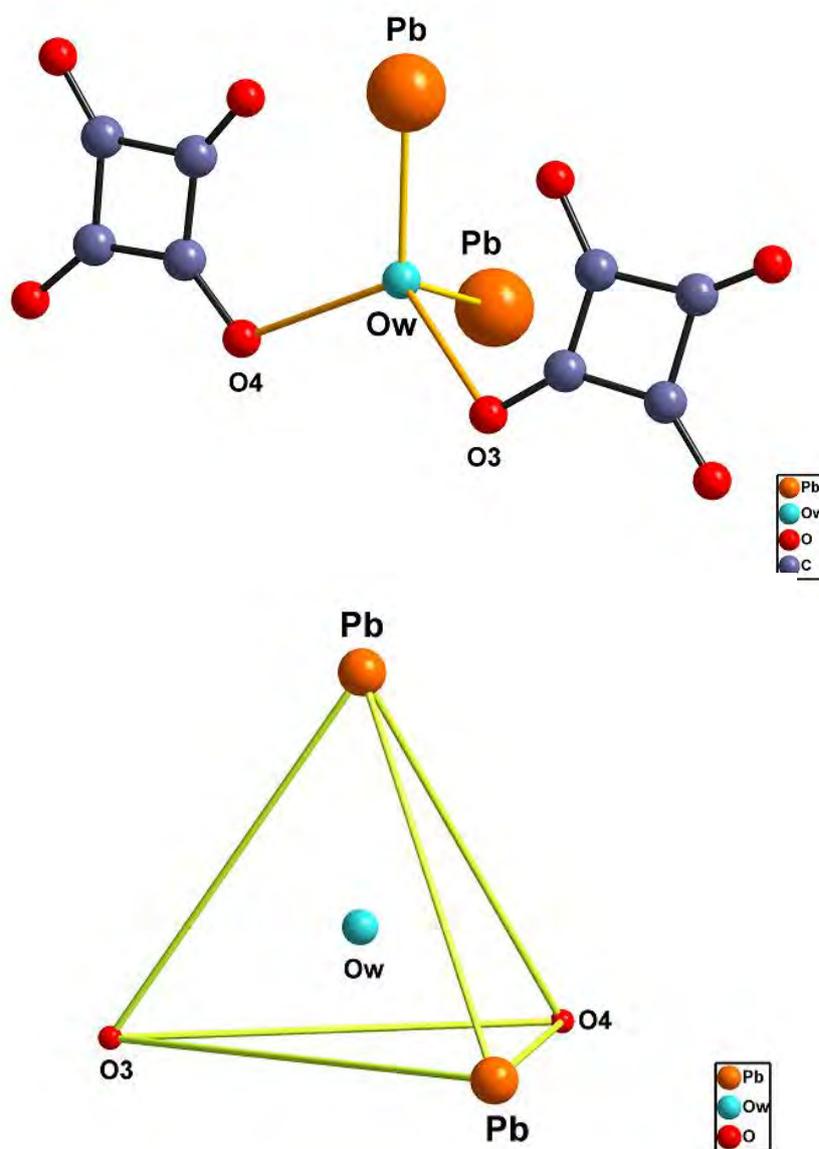


Figure III-15: La coordination de l'eau dans la structure de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb Pb (C₄O₄) hydrates et polymorphes

Tableau III-6 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) relatifs à la géométrie de la molécule d'eau dans la structure de Pb(H₂O)(C₄O₄) (1)

Ow-O3 ^I	2,73(1)	Pb ^{IV} -Ow-O3 ^I	115,5(2)
Ow-O4 ^{II}	2,60(1)	Pb ^{IV} -Ow-O4 ^{II}	117,0(3)
Ow-Pb ^{III}	2,88(1)	Pb ^{III} -Ow- Pb ^{IV}	111,7(2)
Ow-Pb ^{IV}	2,58(1)	Pb ^{III} -Ow-O3 ^I	107,9(2)
		Pb ^{III} -Ow-O4 ^{II}	80,8(2)
		O3 ^I -Ow-O4 ^{II}	117,9 (2)

Codes de symétrie : **I** : x, 1/2-y, z-1/2; **II** : 1-x, 1-y, 2-z; **III** : x, 1/2-y, 1/2+z; **IV** : 1-x, y-1/2, 3/2-z.

III.4.3- La formation de PbC₄O₄ (2)

La première perte de masse observée à 110°C (expérimentale 5,5 %, théorique 5,3%) correspond au départ d'une molécule d'eau et la formation du squarate anhydre PbC₄O₄ (2). L'état de cristallinité et la stabilité de cette phase, déduits de la figure III-3, ont permis d'envisager l'indexation de son diagramme de poudre à partir de données de diffraction enregistrées *in situ* à 140 °C à l'aide du diffractomètre D5005. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 5°-120° (2θ) avec un pas de 0,02 (2θ) et temps de comptage de 70 secondes par pas (figure III-16).

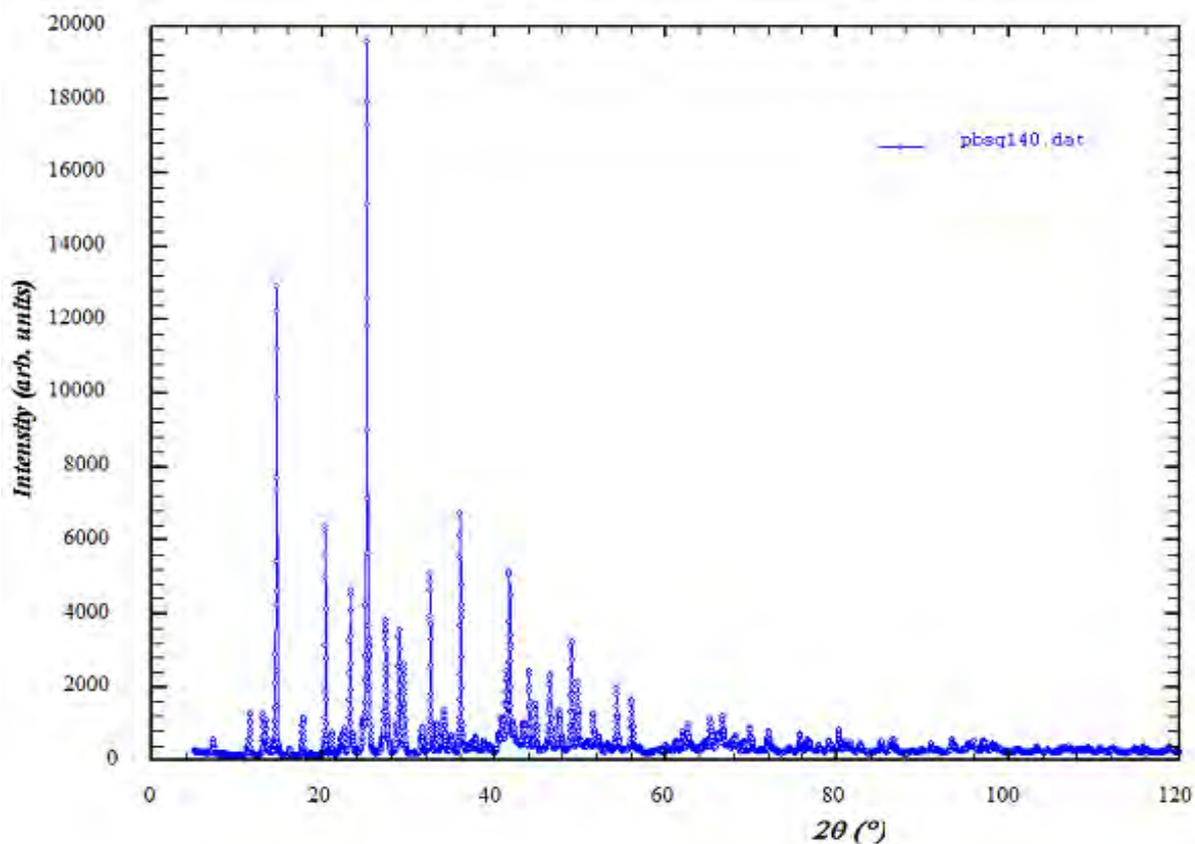


Figure III-16: Spectre de diffraction du composé $Pb(C_4O_4)$ (2)

III.4.3.1- Indexation du diagramme de diffraction

L'indexation du diagramme de poudre a conduit à une maille de symétrie orthorhombique, dont les paramètres, après affinement par moindres carrés, sont : $a = 24,268(4) \text{ \AA}$, $b = 15,270(3) \text{ \AA}$, $c = 7,854(1) \text{ \AA}$ et $V = 2910,6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ [$M_{20} = 26$, $F_{25} = 48$ (0,0053;98)]. L'extinction systématique des réflexions hkl avec $h+k = 2n+1$ et $hk0$ avec $h = 2n+1$, a permis de retenir le groupe d'espace $Cmma$. Les données du diagramme de diffraction de $Pb(C_4O_4)$ (2) sont rapportées dans l'Annexe A-2.

III.4.3.2- Affinement de la structure de PbC_4O_4 (2)

Malgré la qualité suffisante du diagramme de diffraction pour une résolution *ab initio* de la structure du squarate de plomb anhydre, une résolution structurale partielle a été tentée. Les

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

atomes de plomb ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme FOX^[3]. Une synthèse de Fourier différences n'a pas révélé des pics au voisinage de l'atome de plomb permettant de définir les groupements squarates. La figure III-17 donne une information partielle de l'arrangement de la structure de ce polymorphe. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau III-7. Les positions atomiques sont consignées dans le tableau III-8. Le tableau III-9 indique les distances de liaisons et la figure III-18 présente l'environnement de Pb1, Pb2 et Pb3 dans la structure de $Pb(C_4O_4)$ (2).

Tableau III-7 : Données cristallographique et détails de l'affinement de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (2)

Formule chimique	PbC_4O_4 (2)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Cmma</i>
Longueur d'onde Cu $K\alpha$ (Å)	1,5406/1,5444
<i>a</i> (Å)	24,276(6)
<i>b</i> (Å)	15,261(3)
<i>c</i> (Å)	7,851(2)
<i>V</i> (Å ³)	2908,4
Masse molaire (g mol ⁻¹)	319,24
Domaine angulaire 2 θ (°)	5-120
Pas (°2 θ)	0,02
Nombre de réflexions	1163

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

Tableau III-8 : Coordonnées atomiques de plomb dans la maille $Pb(C_4O_4)$ (2)

Atome	x	y	z
Pb1	0,4059(4)	¼	0,177(1)
Pb2	0,9108(4)	0	½
Pb3	0,1625(4)	½	0

Tableau III-9 : Distances de liaisons dans la structure de $Pb(C_4O_4)$ (2)

Distances plomb.....plomb (Å)			
Pb1...Pb1 ^I	4,43	Pb2...Pb2 ^{VI}	4,02
Pb1...Pb2 ^{II} , Pb2 ^{III}	4,54	Pb2...Pb3 ^I , Pb3 ^{IX}	4,34
Pb2...Pb1 ^{VII} , Pb1 ^{VIII}	4,54	Pb3...Pb2 ^{XII} , Pb2 ^{XIII}	4,34
Pb1...Pb3 ^V , Pb3 ^{IV}	4,41	Pb3...Pb3 ^{IV}	4,42
Pb3...Pb1 ^X , Pb1 ^{XI}	4,41		

Codes de symétrie : **I** : $1-x, 1/2-y, z$; **II** : $x-1/2, y+1/2, z$; **III** : $x-1/2, y, 1-z$; **IV** : $1/2-x, 1-y, z$; **V** : $1/2-x, 1/2-y, -z$; **VI** : $2-x, -y, 1-z$; **VII** : $1/2+x, y-1/2, z$; **VIII** : $1/2+x, 1/2-y, 1-z$; **IX** : $1-x, 1/2-y, 1+z$; **X** : $1/2-x, y, -z$; **XI** : $1/2-x, 1-y, z$; **XII** : $1-x, 1/2-y, z$; **XIII** : $1-x, 1/2-y, z-1$.

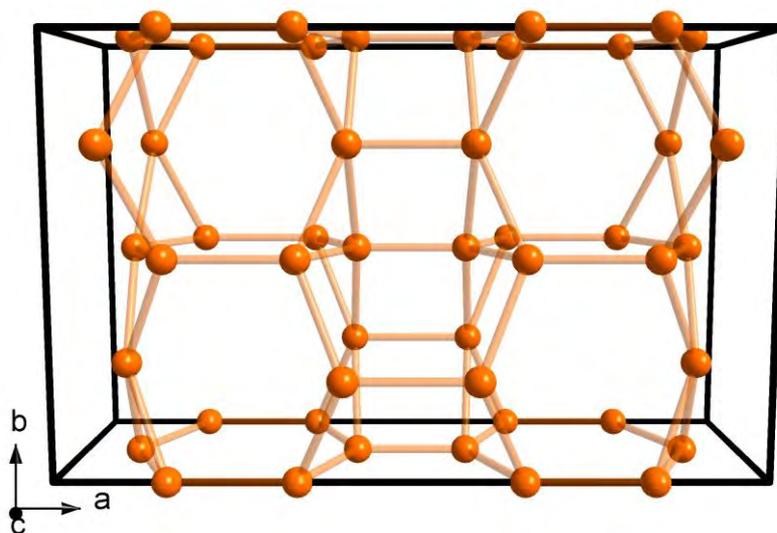


Figure III-17 : La structure partielle de $Pb(C_4O_4)$ (2)

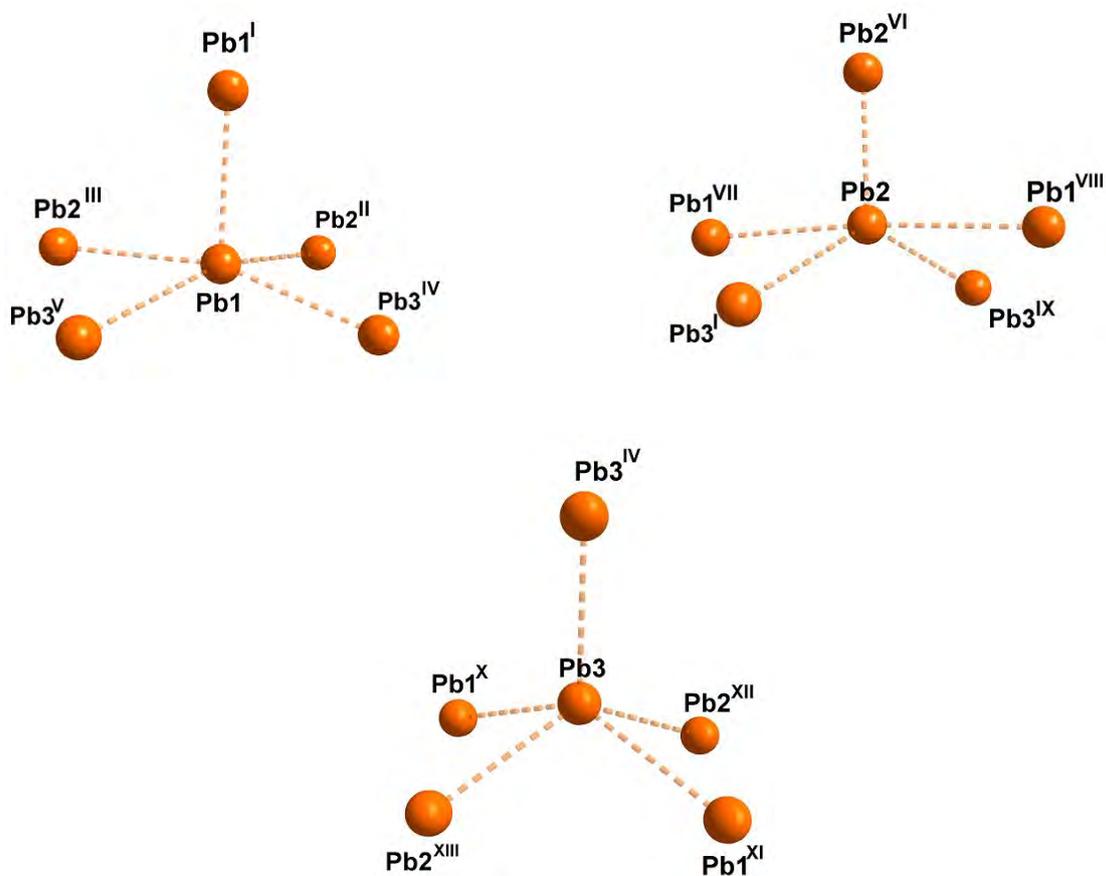


Figure III-18 : Environnement de $Pb1$, $Pb2$ et $Pb3$ dans la structure de $Pb(C_4O_4)$ (2).

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb Pb (C₄O₄) hydrates et polymorphes

III.4.4- La décomposition thermique de Pb(C₄O₄) (2)

Le thermodiffractogramme obtenu (figure III-3) a clairement montré l'existence de l'oxy-carbonate de plomb Pb₂OCO₃ (PDF2 : fiche N° 00-48-1888) entre 285°C et 305°C observée au cours de la décomposition de PbC₄O₄. La perte de masse observée sur la courbe thermogravimétrique entre 305 °C et 330°C est 35,1%, ce qui est en bon accord avec la perte théorique, 34,8%, associée à la formation de α-PbO litharge (PDF2 : fiche N° 03-65-0400) qui est instable à cette température, suivie ultérieurement de l'oxydation de α-PbO en Pb₂O₃ (PDF2 : fiche N° 01-76-1832) observée entre 330°C et 460°C (perte de masse expérimentale 33,3%, théorique 31,9%). Les raies de diffraction de l'oxyde de plomb Pb₃O₄, résultat de l'amphotérisation de Pb₂O₃ et PbO, apparaissent entre 460°C et 575°C avec une perte de masse de 34,3% observée sur la courbe thermogravimétrique (perte de masse théorique 32,8%). Enfin, la courbe thermodiffractométrique montre que le composé final étant l'oxyde de plomb α-PbO.

III.5- ETUDE STRUCTURALE DE Pb(C₄O₄) (3)

III.5.1-Résolution et affinement de la structure

Un cristal blanc de dimensions 0,112×0,091×0,043 mm³ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles automatique Nonius Kappa CCD. La structure a été résolue dans le système quadratique avec le groupe d'espace I4/mcm (No. 140) et de paramètres a = b = 6,1640(2) Å, c = 12,0526(8) Å et V = 457,94(4) Å³. L'atome de plomb a été localisé par les méthodes directes et de la fonction de Patterson grâce au programme SIR2002 [12]. Les atomes restants ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives par l'intermédiaire du programme SHELXL-97 [13]. Les coordonnées atomiques et les facteurs de déplacement atomiques anisotropes ont été affinés pour tous les atomes lors des derniers cycles d'affinement. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau III-10. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes B_{iso} sont présentés dans le tableau III-11. Le tableau III-12 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison.

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

Tableau III-10 : Données cristallographique et détails de l'affinement de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3)

Données cristallographiques			
Système cristallin	Quadratique	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Groupe d'espace	$I4/mcm$	Domaine d'indexation ($^\circ\theta$)	2,91-27,48
a (Å)	6,1640(2)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	4,85
c (Å)	12,0526(8)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	319,24
V (Å ³)	457,94(4)	Densité calculée ($g\ cm^{-3}$)	4,63
Z	4		
Acquisition des données			
Correction d'absorption	ψ -scan	T_{min}	0,374
Réflexions mesurées	2449	T_{max}	0,645
		Réflexions enregistrées	$-7 \leq h \leq 7$
Réflexions indépendantes	1687		$-8 \leq k \leq 7$
			$-15 \leq l \leq 15$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	1427		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	15	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0,001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0281	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-0,458
$wR(F^2)$	0,0774	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0,494
GoF	1,138		

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb Pb (C₄O₄) hydrates et polymorphes

Tableau III-11 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope équivalents de Pb(C₄O₄) (3), $U_{eq.} = (\frac{1}{3}) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

Atome	x	y	z	U _{eq}
Pb	0	0	1/4	0,0143(4)
O	0,3154(4)	0,1846(4)	0,1354(3)	0,0187(9)
C	0,4158(6)	0,0842(6)	0,0605(5)	0,012(1)

Tableau III-12 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans la structure de Pb (C₄O₄) (3)

Polyèdres de plomb			
Pb–O	2,643(2)	Pb–O ^{IV}	2,643(2)
Pb–O ^I	2,643(2)	Pb–O ^V	2,643(2)
Pb–O ^{II}	2,643(2)	Pb–O ^{VI}	2,643(2)
Pb–O ^{III}	2,643(2)	Pb–O ^{VII}	2,643(2)
Groupements squarate			
C–C ^{VIII} , C ^{IX} –C ^X	1,464(1)	O–C–C ^{VIII}	135,6(3)
C–C ^X , C ^{VIII} –C ^{IX}	1,459(1)	O–C–C ^X	134,4(3)
C–O, C ^{VIII} –O ^{VIII}	1,257(7)	O ^{VIII} –C ^{VIII} –C	135,6(3)
C ^{IX} –O ^{IX} , C ^X –O ^X	1,257(7)	O ^{VIII} –C ^{VIII} –C ^{IX}	134,4(3)
		O ^{IX} –C ^{IX} –C ^{VIII}	134,4(3)
		O ^{IX} –C ^{IX} –C ^X	135,6(3)
		O ^X –C ^X –C ^{IX}	135,6(3)
		O ^X –C ^X –C	134,4(3)
		C ^X –C–C ^{VIII}	90,0(1)
		C ^{IX} –C ^{VIII} –C	90,0(1)
		C ^X –C ^{IX} –C ^{VIII}	90,0(1)
		C ^{IX} –C ^X –C	90,0(1)

Codes de symétrie : **I** : y, -x, z; **II** : -y, x, z; **III** : -x, -y, z; **IV** : x, -y, 1/2-z; **V** : y, x, 1/2-z;
VI : -y, -x, 1/2-z; **VII** : -x, y, 1/2-z; **VIII** : 1/2 -y, 1/2 -x, -z; **IX** : 1/2 +y, x-1/2, -z;
X : 1-x, -y, z.

III.5.2-Description de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3)

L'unité asymétrique de ce composé contient un atome de plomb (II) et un quart du groupement squarate (figure III-19).

La figure III-20 montre que la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3) possède un arrangement tridimensionnel. Celle-ci est construite à partir des couches inorganiques de polyèdres de plomb PbO_8 , en partageant une arête (O-O) avec chaque polyèdre voisin (figure III-21). Ces couches sont reliées entre elles par les groupements squarate suivant l'axe c (figure III-22).

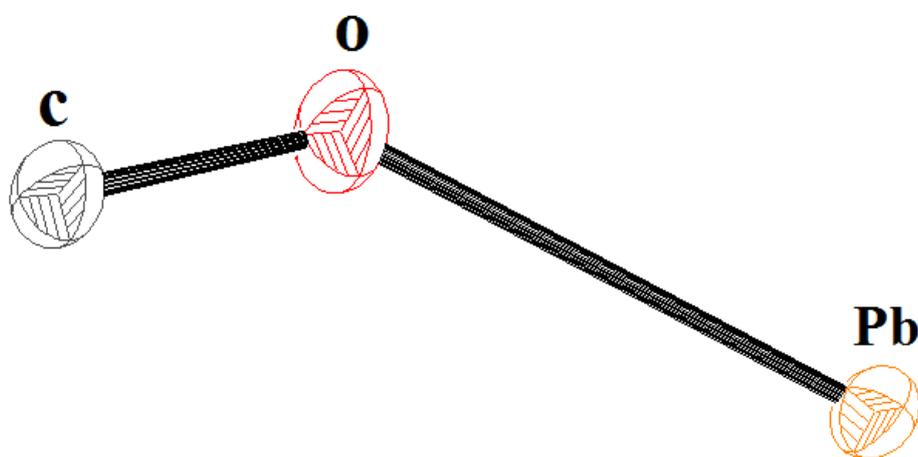


Figure III-19 : ORTEP de l'unité asymétrique de la structure $Pb(C_4O_4)$ (3)

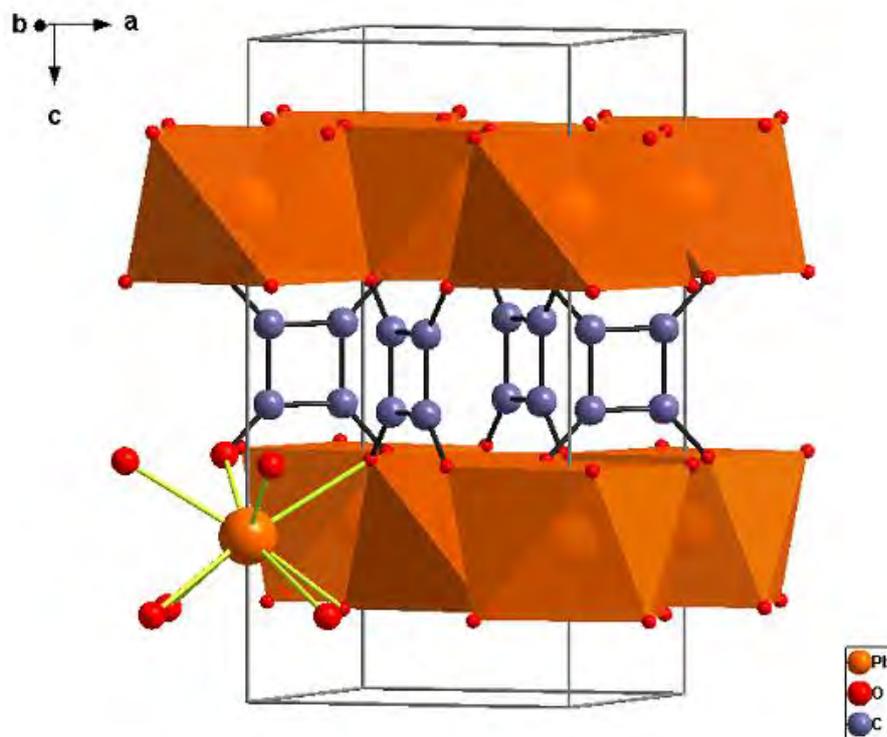


Figure III-20: Architecture en 3D de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3)

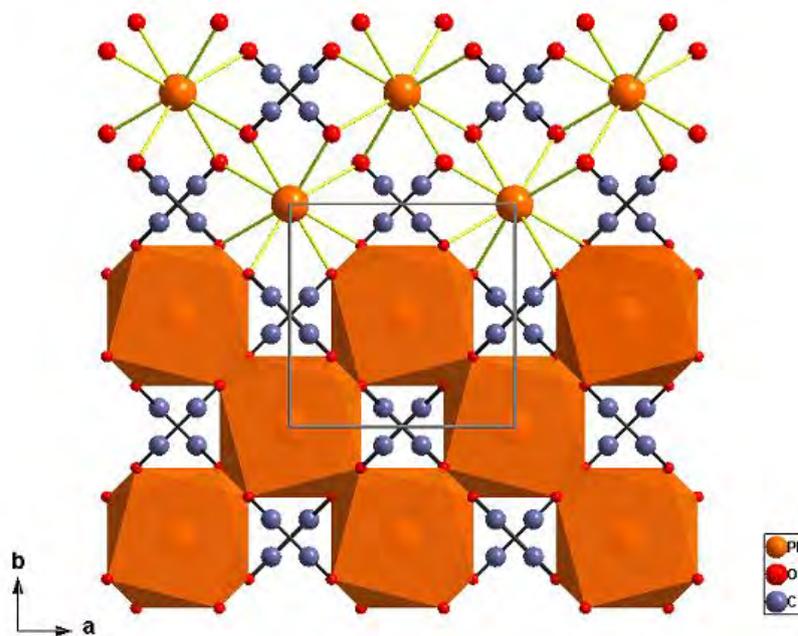


Figure III-21: Projection de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3) suivant l'axe c montrant les arêtes communes des polyèdres PbO_8

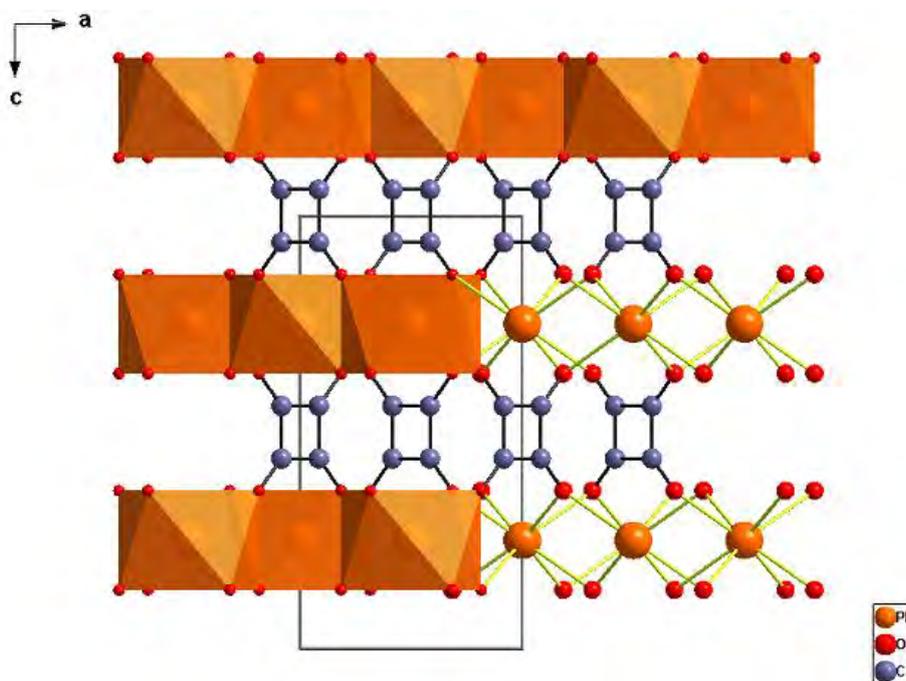


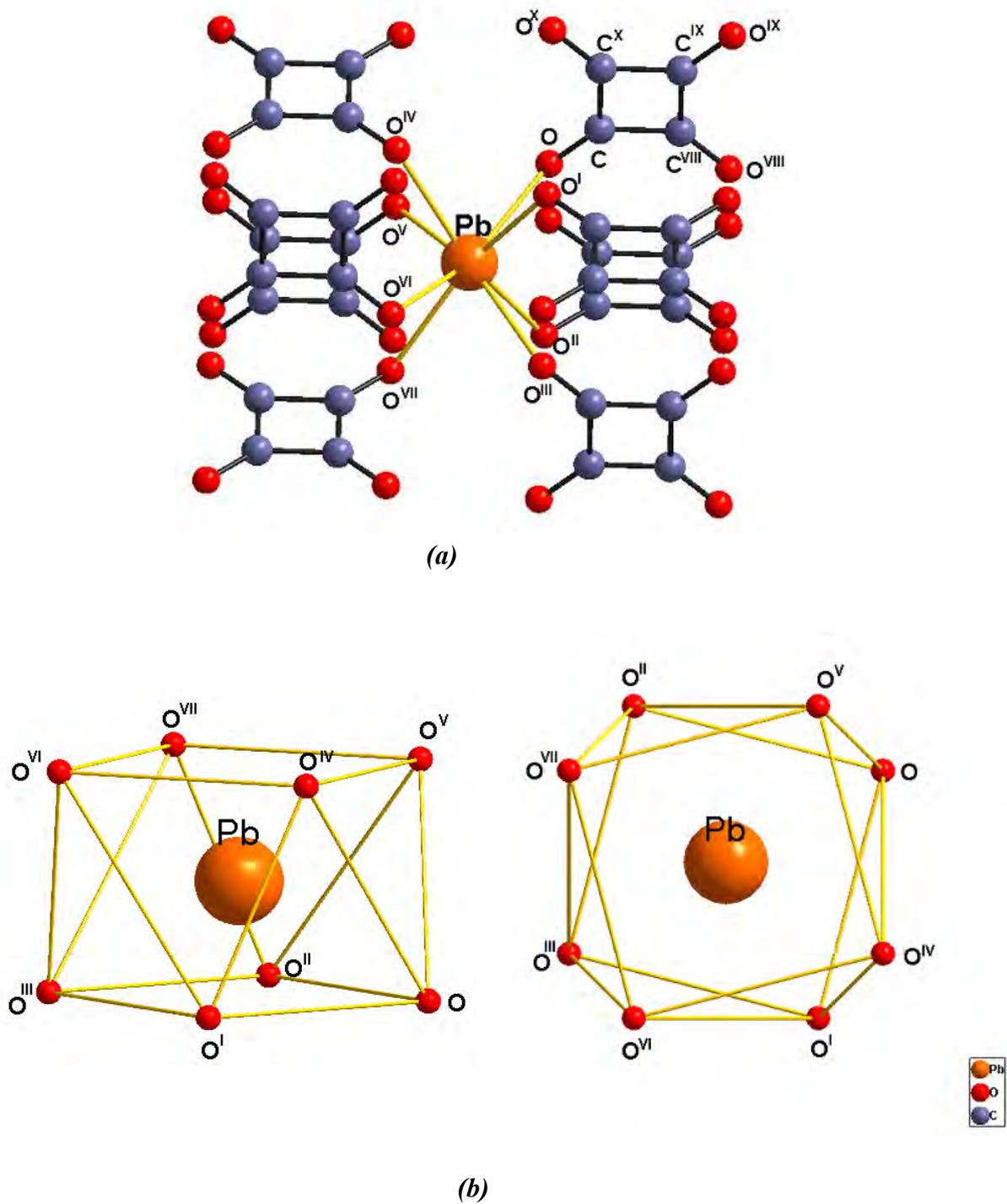
Figure III-22: Projection de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3) suivant l'axe b montrant les couches des polyèdres PbO_8 reliées par les groupements squarate

a - Le polyèdre de coordination du plomb

La coordinence de l'atome de plomb est égale à 8. Cet atome est entouré par huit atomes d'oxygène provenant de huit groupements squarate monodentates (figure III-23a). Le polyèdre peut être décrit comme un antiprisme à bases carrées (figure III-23b).

La distance Pb-O, 2,643(2) Å, en accord avec la valeur calculée par la méthode de valence ^[14] pour le plomb (II) en coordinence huit, c'est-à-dire 2,625 Å.

La valence des liaisons Pb-O est égale à 0,238 *u.v.* Ainsi la somme des valences autour de l'atome de plomb déterminée par la méthode de valence ^[14], de 1,904 *u.v.*, est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 du plomb. La distance entre l'atome de Pb et les deux bases carrées est de 1,382 Å. L'angle de torsion entre les deux faces carrées est de 45° attendu pour un antiprisme idéal.



*Figure III-23: (a) Environnement de l'atome de plomb dans la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3)
 (b) polyèdre de coordination de plomb décrit comme un antiprisme à bases carrées*

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb $Pb(C_4O_4)$ hydrates et polymorphes

b - Le groupement squarate

Dans la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3), il y a un seul groupement squarate dianion $C_4O_4^{2-}$ dans l'unité asymétrique. Le groupement cyclique est constitué de quatre atomes de carbone (C, C^{VIII} , C^{IX} , C^X) et de quatre atomes d'oxygène (O, O^{VIII} , O^{IX} , O^X). Chacun des quatre atomes d'oxygène sont doublement liés à Pb. En mode de coordination, l'ion SQ qui relié huit atomes de plomb, se présente comme un ligand μ -8 octa-monodentate (figure III-24) à travers ses quatre atomes d'oxygène O, O^{VIII} et O^{IX} , O^X .

La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C-O est de 1,25 Å et la distance moyenne C-C est de 1,46 Å. Les angles O-C-C et C-C-C moyens, respectivement égaux à 135° et 90°, sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [7-11].

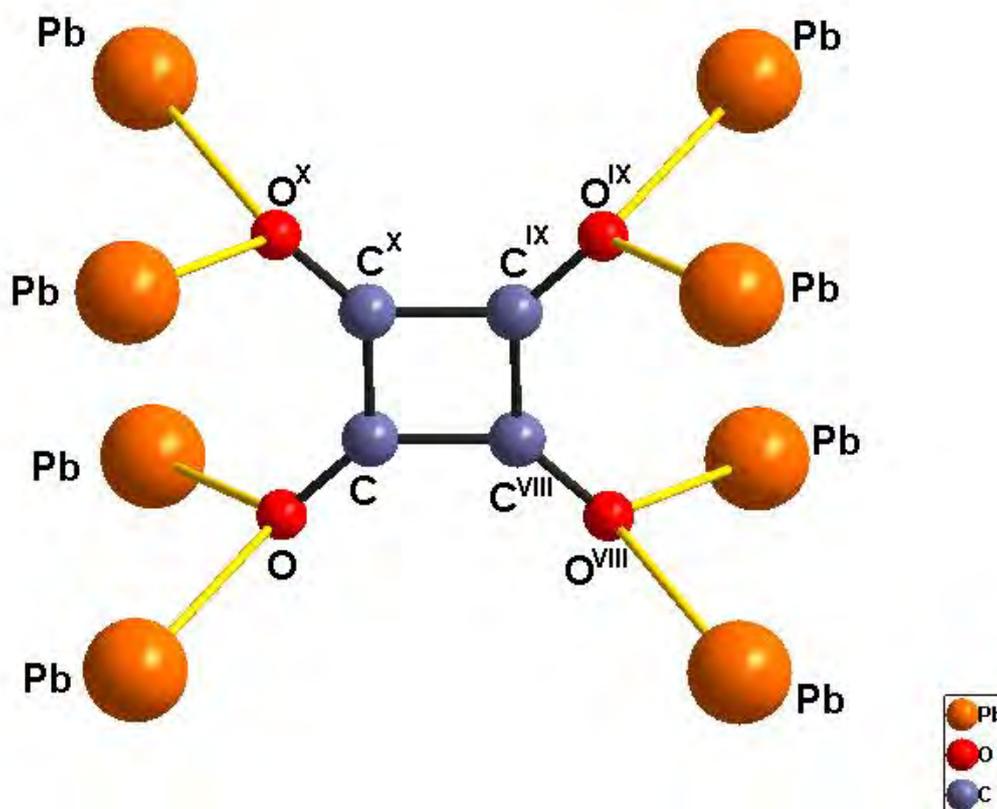


Figure III-24: Mode de coordination du groupement squarate dans la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3)

III.5.3-Indexation du diagramme de poudre de la structure de $Pb(C_4O_4)$ (3)

Les données de diffraction des rayons X par poudre, issue du broyage des cristaux du composé $Pb(C_4O_4)$ (3), ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre D500. L'enregistrement des données s'effectue sur le domaine angulaire 5° - 60° avec un pas de $0,02$ (2θ) et temps de comptage de 50 secondes par pas (figure III-25).

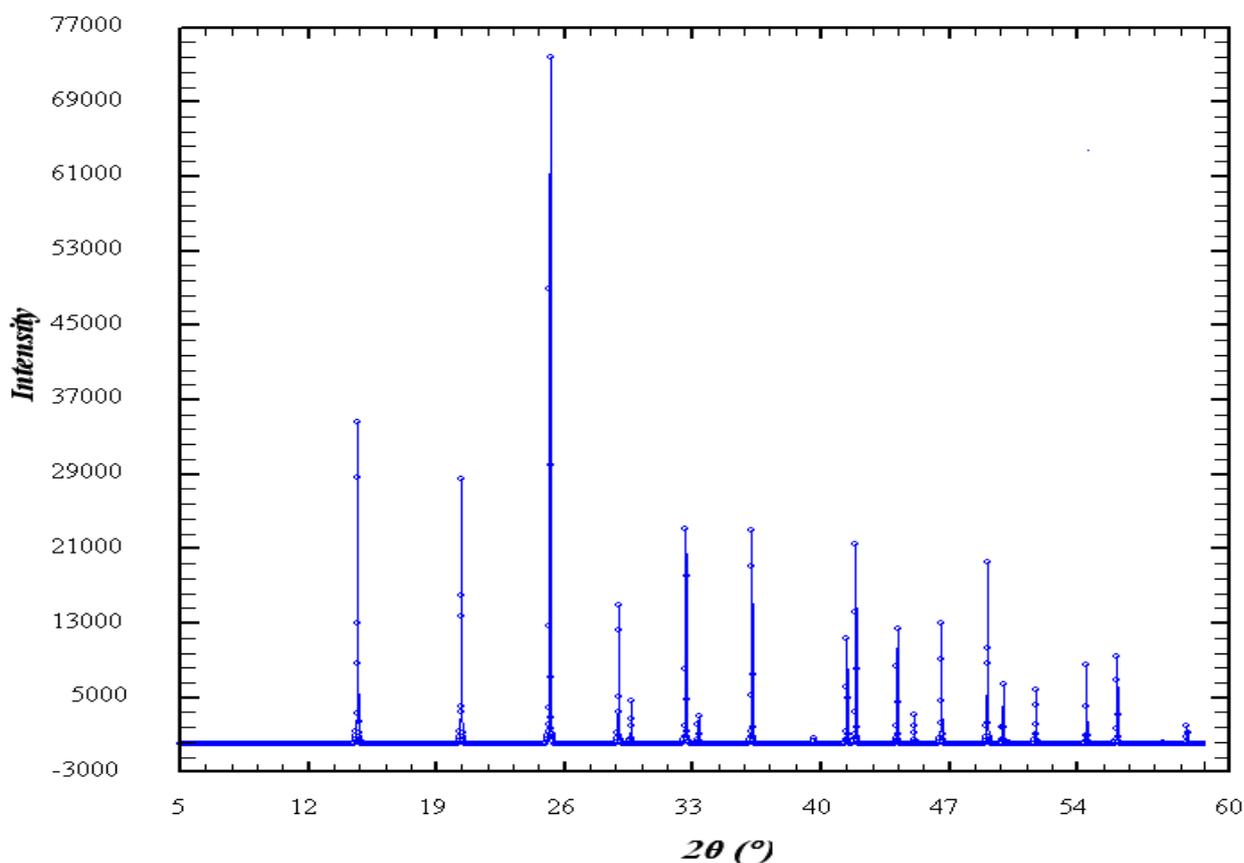


Figure III-25: Spectre de diffraction du composé $Pb(C_4O_4)$ (3)

L'indexation du diagramme de poudre du composé $Pb(C_4O_4)$ (3) réalisée à l'aide du programme DICVOL04 [21] a conduit à une maille de symétrie quadratique de paramètres : $a = b = 6,1641(2) \text{ \AA}$, $c = 12,0531(6) \text{ \AA}$ et $V = 457,97 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites $M_{19} = 96$ et $F_{19} = 81$ ($0,004$; 59). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [15].

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb Pb (C₄O₄) hydrates et polymorphes

Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement : $a = b = 6,1639$ (2) Å, $c = 12,0526$ (6) Å et $V = 457,925$ (3) Å³. Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(19) = 231$ et $F(19) = 191$ (0,0043 ; 23). L'extinction systématique des réflexions hkl avec $h+k+l = 2n+1$ et $h0l$ avec $l = 2n+1$ est compatible avec le groupe d'espace : $I 4/mcm$. Les données du diagramme de diffraction de Pb (C₄O₄) **(3)** sont rapportées dans l'Annexe A-3.

III.6- LA FORMATION DES POLYMORPHES

Le diagramme de poudre de Pb(C₄O₄) **(2)**, identifié par la TDXD entre 120°C et 285°C, pourrait être obtenu entre 120°C et 150°C à partir du chauffage d'un échantillon de poudre de Pb(H₂O)₄(C₄O₄). Il a été observé que trois phases peuvent coexister (figure III-26) dans ce domaine de température.

Le chauffage rapide (environ 30°C/h) favorise la déshydratation complète du précurseur en Pb(C₄O₄) **(2)** avec la présence de quelques raies de diffraction du polymorphe anhydre Pb(C₄O₄) **(3)** (figure III-26c).

Avec chauffage lent (<10°C/h), la quantité du polymorphe **(3)** pourrait être diminuée de façon significative, mais pas entièrement supprimée, tandis que Pb(H₂O) (C₄O₄) **(1)** reste comme une phase mineure (figure III-26d).

Pour une meilleure acquisition des données du polymorphe **(2)** c'est de faire chauffer l'échantillon du squarate monohydraté avec une vitesse de 28,8°C/h jusqu'à une température de 140°C, afin d'éliminer les raies de diffraction de Pb(H₂O) (C₄O₄) **(1)**.

Le polymorphe **(3)** est facilement obtenu par la déshydratation de Pb(H₂O)₄(C₄O₄) à basses températures (entre la température ambiante et 40°C), comme il a été observé comme impureté dans le diagramme de poudre de Pb(H₂O) (C₄O₄) **(1)**.

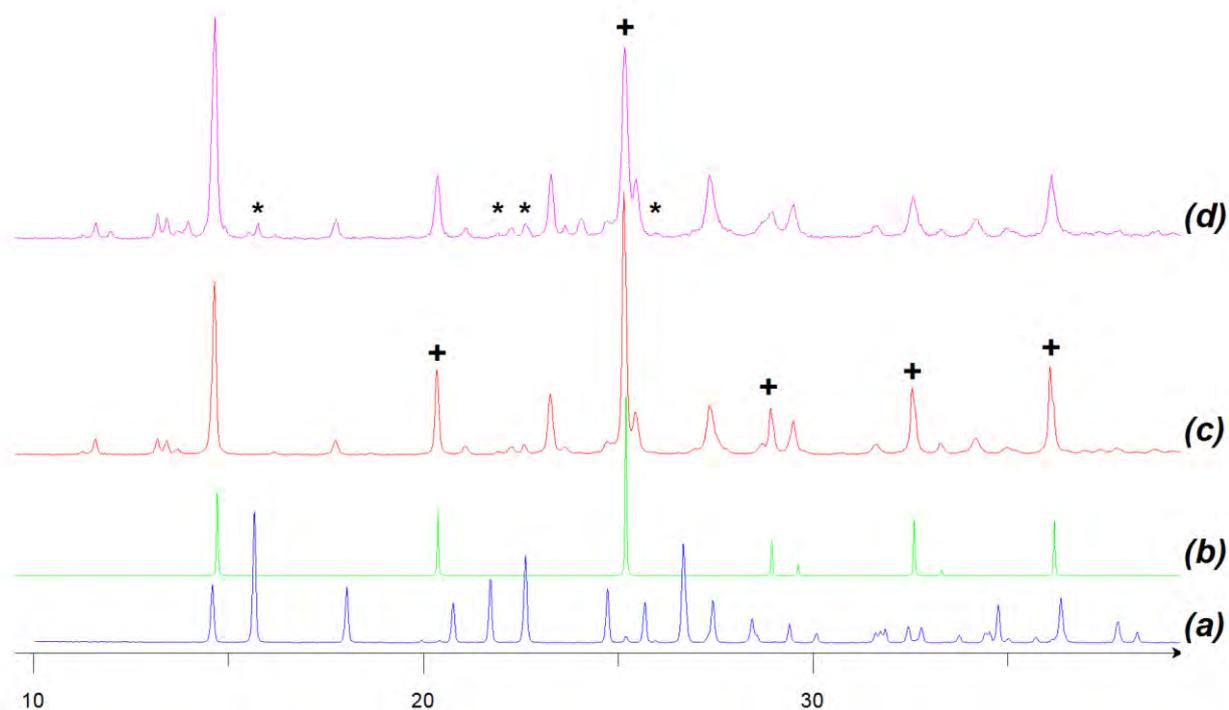


Figure III-26: Diagrammes de diffraction de poudre de (a) $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1), contenant une petite quantité de PbC_4O_4 (3), pour lequel le diagramme de poudre (b) est calculé à partir des données de DRX sur monocristal; (c) PbC_4O_4 (2), obtenu après chauffage du précurseur à environ 30 °C h^{-1} , qui contient une quantité importante de (3) (+); (d) PbC_4O_4 (2) après chauffage doux, qui contient une petite quantité de (1) (*) et négligeable polymorphe (3)

III.7-ÉVOLUTION DES STRUCTURES LORS DE LA DÉSHYDRATATION

La figure III-27 montre les modifications de l'environnement de l'atome de plomb au cours du processus de déshydratation de $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$ en PbC_4O_4 **(3)**. La partie inorganique, symbolisée par des liaisons entre les atomes de plomb, est liée par les anions squarate pour montrer les topologies de toutes les structures.

Dans la structure de $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$, les atomes de plomb sont octacoordinés par quatre molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène appartenant : aux deux groupements squarate monodentates et un groupement squarate bidentate.

Le départ de trois des quatre molécules d'eau conduit à la connexion de deux groupements squarate monodentates dans $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ **(1)**, tandis que la molécule d'eau restante est deux fois liée de manière symétrique à l'atome de plomb.

La structure du précurseur tétrahydraté pourrait être décrite comme des chaînes inorganiques $[PbO_2]_n$ reliées entre elles par de l'eau et des ligands organiques (figure III-27a), le processus de déshydratation donne lieu à la condensation de ces chaînes dans un arrangement inorganique tridimensionnel dans $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ **(1)** (figure III-27b). Considérant les distances Pb-Pb, les atomes de plomb sont séparés à travers l'arête commune du polyèdre (4,43Å) dans le précurseur tétrahydraté. Dans $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ **(1)**, les chaînes sont liées entre elles par les sommets des polyèdres de plomb, avec une grande distance de 4,91Å, représentées en pointillés sur la figure III-23b. Les distances Pb-Pb sont les mêmes à travers les arêtes communes de 4,41Å et 4,52Å.

Le départ de la dernière molécule d'eau conduit au squarate de plomb anhydre PbC_4O_4 , soit **(2)** ou **(3)**. Dans **(3)**, un arrangement structural se produit, la partie inorganique est clairement bidimensionnelle (figure III-27c), dans lequel les atomes de plomb sont reliés uniquement par les arêtes des polyèdres, avec une distance Pb-Pb de 4,36Å. Dans le composé anhydre **(2)**, tous les atomes de plomb sont séparés par des distances entre 4,34Å et 4,54Å, sauf une distance Pb2-Pb2 est très courte par rapport aux autres distances, égale à 4,02Å, cette valeur peut être comparée avec celles observées dans $PbSeO_3$ ^[16] $PbCrO_3$ ^[17]. Ensuite, la partie inorganique est clairement 3D (figure III-27d).

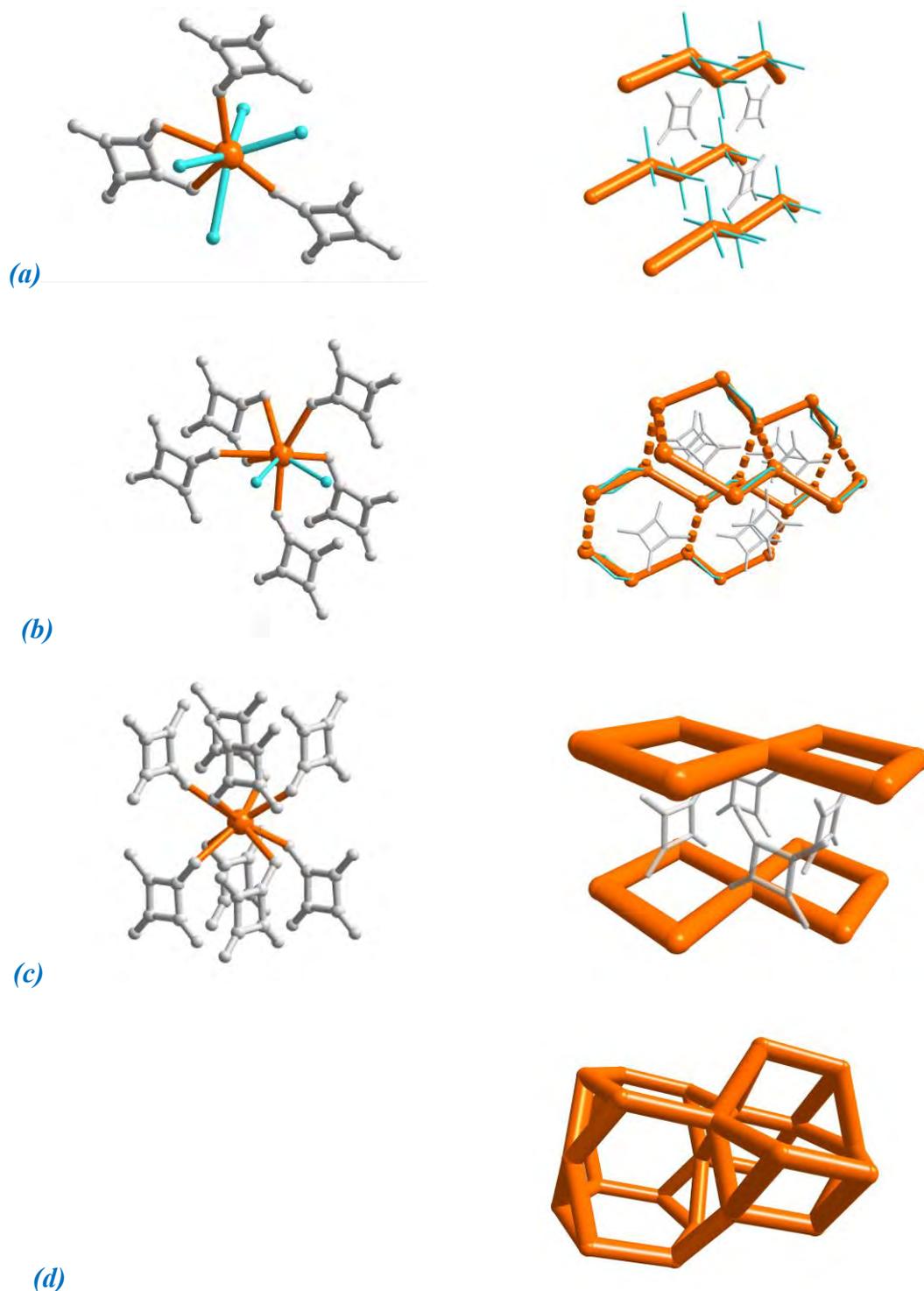


Figure III-27: Représentation Simplifiée de l'environnement de Pb et l'arrangement structural de toutes les phases obtenue au cours de la déshydratation de (a) $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$, soit, (b) $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1), (c) PbC_4O_4 (3) et (d) PbC_4O_4 (2). Les plus courtes distances $Pb \cdots Pb$ sont représentées par des lignes oranges et les bonds bleues sont données pour les molécules d'eau.

III.8- CONCLUSION

La présente étude a permis une interprétation détaillée du processus de déshydratation du squarate de plomb tétrahydraté Pb(H₂O)₄(C₄O₄) et l'identification d'une nouvelle phase monohydratée Pb(H₂O) (C₄O₄) **(1)** et deux polymorphes de son état anhydre. Les transformations entre chaque phase a permis la préparation du polymorphe Pb C₄O₄ **(3)** sous forme monocristalline. Les structures cristallines des phases observées résolues à partir des données de diffraction par monocristal ou par poudre pourraient fournir de bonnes informations sur la description détaillée des arrangements structuraux qui se produisent lors de la déshydratation.

La séquence des transformations qui ont lieu à la suite de l'étape de déshydratation du précurseur est la suivante :

Pb(H ₂ O) ₄ (C ₄ O ₄) → Pb(H ₂ O) (C ₄ O ₄) (1)	20-40 °C
Pb(H ₂ O) (C ₄ O ₄) (1) → PbC ₄ O ₄ (2)	120-285 °C
PbC ₄ O ₄ (2) → Pb ₂ OCO ₃	285-305 °C
Pb ₂ OCO ₃ → α-PbO	305-330 °C
α-PbO → Pb ₂ O ₃	330-460 °C
Pb ₂ O ₃ → Pb ₃ O ₄	460-575 °C
Pb ₃ O ₄ → α-PbO	575-600 °C

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hall, L. A.; Williams, D. J.; Menzer, S.; White, A. J. P. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3096-3101.
- [2] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724-731.
- [3] Favre-Nicolin, V.; Cerny, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 734-743.
- [4] Rodriguez-Carvajal, J. in: FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstract of the Meeting Powder Diffraction, Toulouse, France, **1990**, pp.127-128.
- [5] Dale, S. H.; Elsegood, M. R. J.; Kainth, S. *Acta Crystallogr.* **2004**, C 60, m76-m78.
- [6] Furutachi, H.; Fujinami, S.; Okawa, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2761-2769.
- [7] C.-R. Lee, C.-C. Wang, Y. Wang, *Acta Crystallogr.* **1996**, B 52, 966-975.
- [8] Louër, D.; Rius, J.; Bénard-Rocherullé, P.; Louër, M. *Powder Diff.* **2001**, 16, 86.
- [9] Trombe, J.-C.; Sabadie, L.; Millet, P. *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1199.
- [10] Millet, P.; Sabadié, L.; Galy, J.; Trombe, J.C. *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 49.
- [11] Mahé, N.; Bataille, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8379-8386.
- [12] Burla, M. C.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1103.
- [13] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.

CHAPITRE III : Caractérisation structurale et comportement thermique du squarate de plomb Pb (C₄O₄) hydrates et polymorphes

[14] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 479.

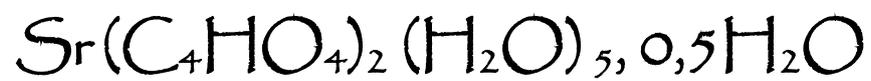
[15] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).

[16] Lahtinen, M.; Valkonen, *J. Chem. Mater.* **2002**, 14, 1812-1817.

[17] Arevalo-Lopez, A. M.; Alario-Franco, M. A. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 3271-3279.

CHAPITRE IV:

Hydrogénosquarate de strontium



IV.1- INTRODUCTION

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil pour l'investigation des architectures moléculaires (structures cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe. Ceci conduit à un modèle partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode des moindres carrés. Au cours des affinements le facteur de reliabilité R doit être minimisé.

Dans ce chapitre sont exposées la synthèse, la résolution et l'affinement structural par diffraction des RX par monocristal d'hydrogénosquarate de strontium de formule $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$.

IV.2- PRÉPARATION DE $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

1mmol de chlorure de strontium (II) $SrCl_2, 6H_2O$ (Merck) et 1 mmol d'acide squarique $H_2C_4O_4$ (Acros-Organis 99%) ont été dissout dans 6 ml d'eau distillée. Le mélange a été homogénéisé et introduit dans une bombe hydrothermale et porté à 120 °C pendant 3 jours. Après refroidissement lent, les cristaux incolores ayant la forme de plaquettes ont été lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés à température ambiante.

IV.3- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

L'utilisation de la spectroscopie RAMAN a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques de ce composé synthétisé. La figure IV-1 représente le spectre RAMAN de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ et les résultats de l'interprétation sont représentés dans le tableau IV-1.

Les pics à 2819 et 2683 cm^{-1} sont probablement dus à l'élongation de la liaison O-H, alors que celui à 1818 cm^{-1} aux liaisons C=O. Les pics à 1655 ; 1593,5 et 1558 cm^{-1} sont dus à des liaisons C=C. Le spectre de ce composé présente des pics à 1321, 1151 et 1075,5 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence ν_{C-C} et ν_{C-O} . Il est caractérisé aussi par : * des pics de déformation hors du plan γ_{C-O} (à 723 cm^{-1}), γ_{C-C} (à 641 cm^{-1}) et γ_{O-H} (à 117 et 88 cm^{-1}), * des pics de déformation dans le plan δ_{O-H} à 1493 cm^{-1} et $\delta_{C=O}$ à 344 cm^{-1} .

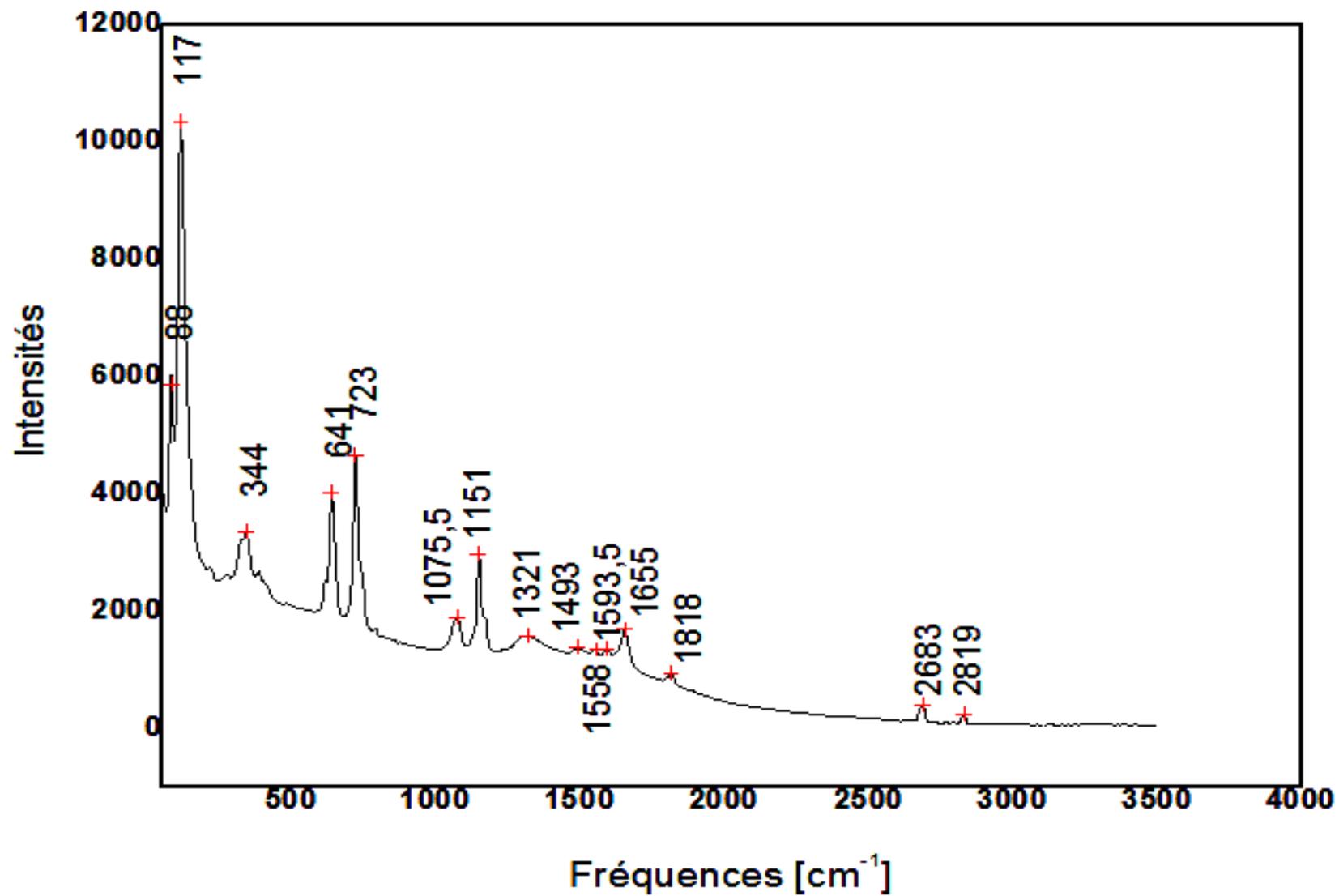


Figure IV-1 : Spectre RAMAN du composé $Sr(C_4H_9O_4)_2(H_2O)_5,0,5H_2O$

Tableau IV-1 : Les bandes RAMAN (cm^{-1}) du composé $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

Fréquences observées (cm^{-1})	Mouvements
2819 2683	ν_{O-H}
1818	$\nu_{C=O}$
1655 1593,5 1558	$\nu_{C=C}$
1493	δ_{O-H}
1321 1151 1075,5	$\nu_{C-C} + \nu_{C-O}$
723	γ_{C-O}
641	γ_{C-C}
344	$\delta_{C=O}$
117 88	γ_{O-H}

IV.4- RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Un cristal de dimensions $0,57 \times 0,27 \times 0,10 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII. La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c (No. 15). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-2. L'atome de strontium a été localisé par les méthodes directes grâce au programme SIR2002 ^[1]. Les atomes restants, à l'exclusion des atomes d'hydrogène, de l'eau et de l'unité organique ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97 ^[2]. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par Fourier différence, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions

atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène de l'anion hydrogénosquarate ont été calculés géométriquement et fixés à une distance de 0,82 Å de leur atome d'oxygène porteur. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-2. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques équivalents sont consignés dans le tableau IV-3. Le tableau IV-4 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison.

Tableau IV-2 : Données cristallographiques et détails de l'affinement de la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

Données cristallographiques			
Système cristallin	Monoclinique	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Groupe d'espace	$C 2/c$	Domaine d'indexation ($^\circ\theta$)	2,5- 27,5
a (Å)	24,885(3)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	4,15
b (Å)	8,8026(9)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	412,81
c (Å)	13,8918(17)	Z	8
β ($^\circ$)	119,609(4)	Densité calculée ($g\ cm^{-3}$)	2,073
V (Å ³)	2645,7(5)		
Acquisition des données			
Correction d'absorption	ψ -scan	T_{min}	0,365
Réflexions mesurées	9165	T_{max}	0,660
Réflexions indépendantes	3006	Réflexions enregistrées	$-32 < h < 32$ $-8 < k < 11$ $-17 < l < 18$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	2243		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	239	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0,001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,028	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-0,51
$wR(F^2)$	0,068	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0,42
GoF	1,03		

Tableau IV-3 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents (Å^2) de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

Atome	x	y	z	$U_{\text{éq}}$
Sr	0,911042(8)	0,99774(2)	0,338611(16)	0,00988(8)
O1	0,80095(7)	0,40021(18)	0,20800(14)	0,0166(4)
H1	0,8005	0,3073	0,2116	0,025*
O2	0,84872(7)	0,73793(16)	0,29979(14)	0,0144(4)
O3	0,95937(8)	0,5984(2)	0,52759(16)	0,0318(5)
O4	0,91536(7)	0,25641(17)	0,43112(15)	0,0207(4)
O5	0,74969(7)	0,76209(17)	0,11403(15)	0,0170(4)
H5	0,7835	0,763	0,1706	0,025*
O6	0,80135(7)	1,10726(17)	0,20264(13)	0,0145(4)
O7	0,68196(8)	1,24431(17)	-0,01295(14)	0,0167(4)
O8	0,63364(7)	0,90554(19)	-0,10260(15)	0,0236(4)
C1	0,84871(10)	0,4537(3)	0,2975(2)	0,0135(5)
C2	0,86769(10)	0,6055(3)	0,3350(2)	0,0130(5)
C3	0,91914(11)	0,5446(3)	0,4401(2)	0,0206(6)
C4	0,89846(10)	0,3877(3)	0,3960(2)	0,0165(5)
C5	0,73365(10)	0,9012(3)	0,0776(2)	0,0126(5)
C6	0,75625(10)	1,0501(3)	0,1175(2)	0,0114(5)
C7	0,70216(10)	1,1153(3)	0,0187(2)	0,0130(5)
C8	0,67972(11)	0,9580(3)	-0,0218(2)	0,0159(5)
Ow1	0,83711(7)	1,00426(19)	0,42892(15)	0,0142(3)
Ow2	0,98788(9)	0,7809(2)	0,35213(18)	0,0294(5)
Ow3	1,02876(8)	1,0958(2)	0,44716(15)	0,0192(4)
Ow4	0,92432(9)	1,2071(3)	0,21578(19)	0,0426(7)
Ow5	0,88485(10)	0,8965(3)	0,14660(16)	0,0272(5)
Ow6	1	1,4700(3)	0,25	0,0446(9)
H11	0,8113(17)	1,062(4)	0,401(3)	0,05*
H12	0,8227(16)	0,926(4)	0,432(3)	0,05*
H21	1,0251(15)	0,776(4)	0,417(3)	0,05*
H22	0,9798(16)	0,719(4)	0,316(3)	0,05*
H31	1,0298(15)	1,201(4)	0,453(3)	0,05*
H32	1,0439(16)	1,072(4)	0,414(3)	0,05*
H41	0,8953(17)	1,219(4)	0,158(3)	0,05*
H42	0,9498(16)	1,284(4)	0,241(3)	0,05*
H51	0,8711(17)	0,934(5)	0,094(3)	0,05*
H52	0,8812(15)	0,796(5)	0,134(3)	0,05*
H61	1,0225(13)	1,513(3)	0,3020(13)	0,05*

*Fixé

Tableau IV-4 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Polyèdre de strontium			
Sr–Ow1	2,691(2)	Sr–O6	2,6179(18)
Sr–Ow2	2,642(2)	Sr–O2	2,6646(16)
Sr–Ow3	2,690(2)	Sr–O4 ^I	2,5906(16)
Sr–Ow4	2,641(3)	Sr–Ow3 ^{II}	2,7154(19)
Sr–Ow5	2,572(2)		
Groupements hydrogéo-squarate HSQ1			
O1–C1	1,311(3)	C2–C1–C4	93,3(2)
O2–C2	1,262(3)	O1–C1–C2	131,6(2)
O3–C3	1,225(3)	O1–C1–C4	135,1(2)
O4–C4	1,244(3)	O2–C2–C3	133,6(2)
C1–C4	1,438(4)	O2–C2–C1	136,9(2)
C1–C2	1,427(4)	C1–C2–C3	89,4(2)
C2–C3	1,487(4)	O3–C3–C2	136,0(2)
C3–C4	1,495(4)	O3–C3–C4	135,3(2)
		C2–C3–C4	88,6(2)
		O4–C4–C3	135,7(2)
		C1–C4–C3	88,7(2)
		O4–C4–C1	135,5(2)
Groupements hydrogéo-squarate HSQ2			
O6–C6	1,265(3)	O6–C6–C7	133,8(2)
O7–C7	1,232(3)	O6–C6–C5	136,6(2)
O8–C8	1,231(3)	C7–C6–C5	89,6(2)
O5–C5	1,310(3)	O7–C7–C6	135,3(2)
C6–C7	1,483(4)	C6–C7–C8	89,4(2)
C6–C5	1,426(4)	O7–C7–C8	135,1(2)
C7–C8	1,495(4)	O8–C8–C7	134,2(2)
C8–C5	1,458(4)	O8–C8–C5	137,9(2)
		C7–C8–C5	87,9(2)
		C6–C5–C8	93,1(2)
		O5–C5–C6	136,3(2)
		O5–C5–C8	130,4(2)

Codes de Symétrie : **I** : $x, y + 1, z$; **II** : $-x+2, -y+2, -z+1$

IV.5- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'unité asymétrique de ce composé est constituée d'une molécule d'eau libre avec un taux d'occupation de 0,5 et d'un atome de strontium entouré par : deux anions hydrogénosquarate et cinq molécules d'eau. Ce qui conduit à un nombre total de molécules d'eau égal à 5,5 par unité formulaire (figure IV-2).

La structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ est construite à partir des chaînes infinies de groupements hydrogénosquarate reliant les atomes de strontium (figure IV-3).

Les polyèdres de strontium partagent une arête à travers deux atomes d'oxygène des molécules d'eau formant ainsi des couches suivant l'axe b, entre lesquelles sont insérés les molécules d'eau libres (figure IV-4).

La figure IV-5 montre que chaque couche résulte deux simples feuillets symétriques se partageant une arête ($Ow3-Ow3^{II}$) de polyèdres SrO_9 . Cette unité de liaison conduit à la formation d'un dimère $[Sr_2(H_2O)_{10}(HSQ)_6]$ à travers les groupements hydrogénosquarate ($Sr \dots Sr = 4,4825(5)\text{Å}$). Le rôle pontant de l'anion hydrogénosquarate dans la structure mérite d'être souligné.

La tridimensionnalité de la structure est assurée par les liaisons hydrogène O-H...O.

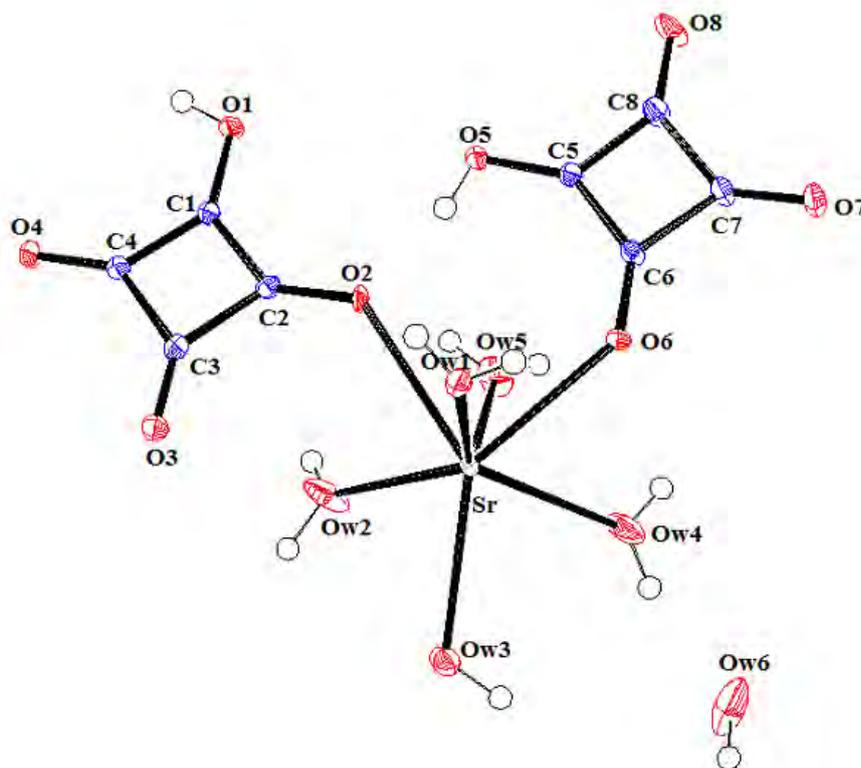


Figure IV-2 : ORTEP de l'unité asymétrique de la structure $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

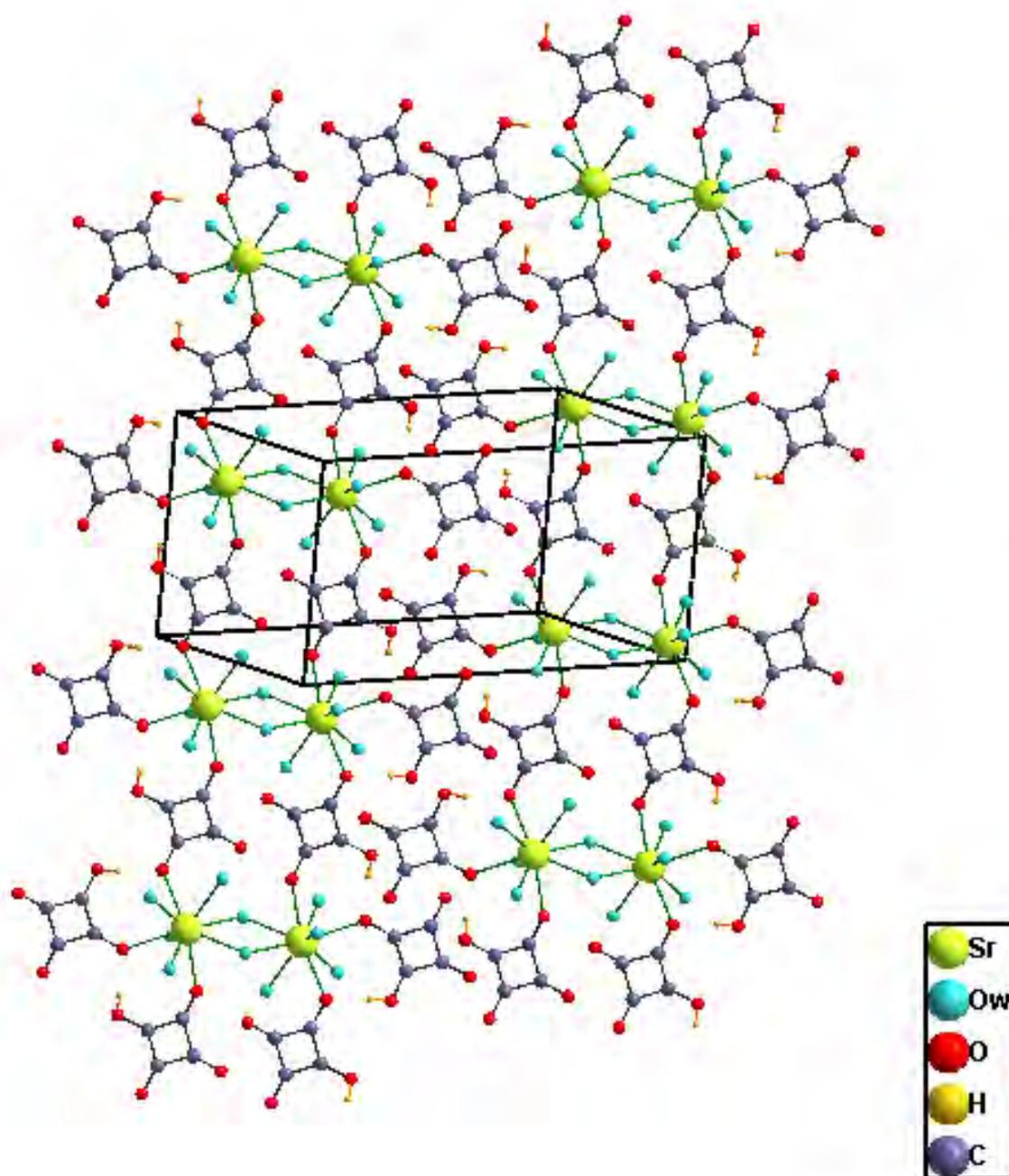


Figure IV-3 : Vue de la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5,0,5H_2O$ montrant les chaînes infinies de groupements hydrogénosquarate reliant les atomes de strontium (pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas été représentés)

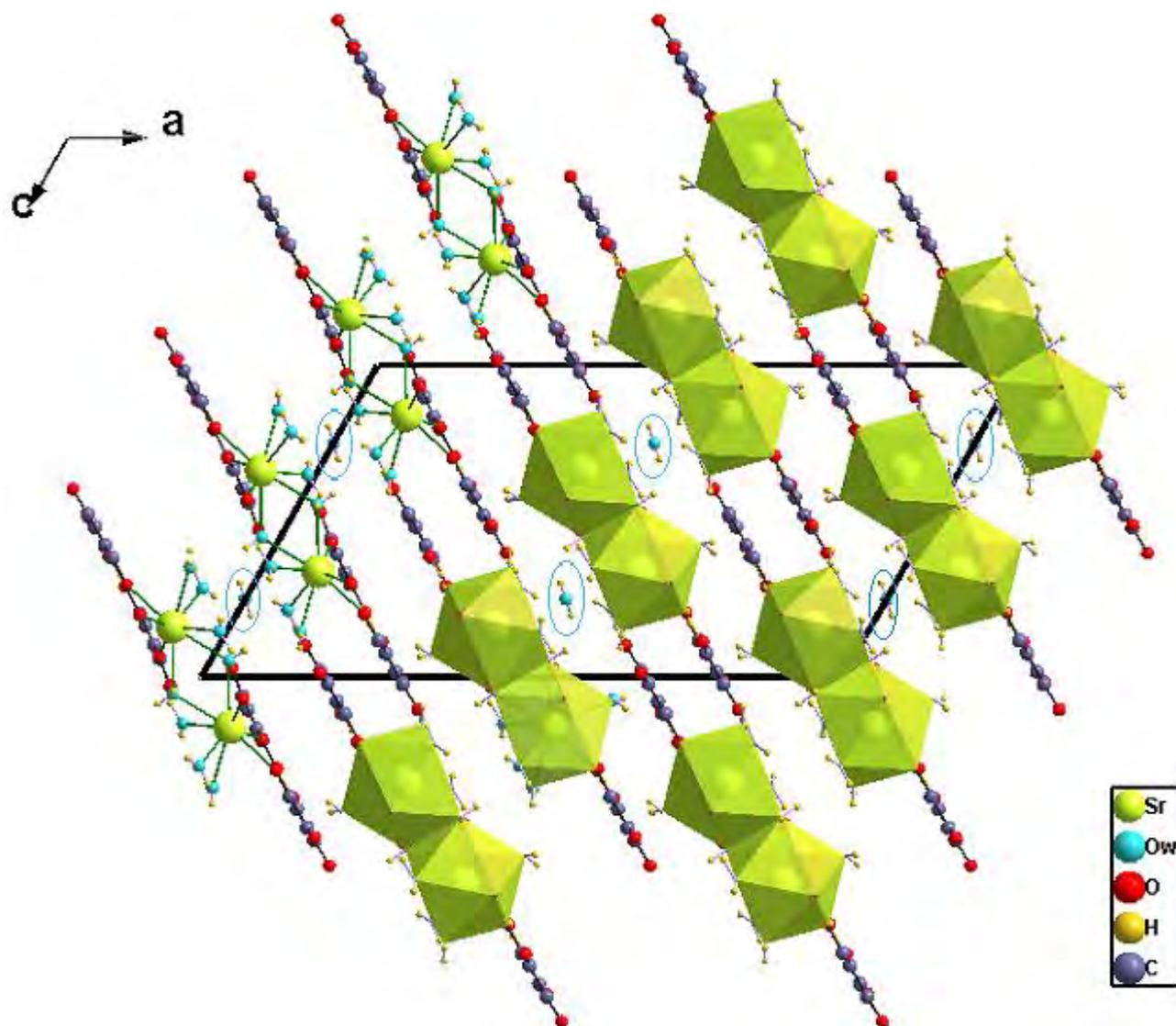


Figure IV-4 : Vue de la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5,0,5H_2O$ le long de l'axe b montrant l'empilement des couches dont lesquelles sont insérés les molécules d'eau libres

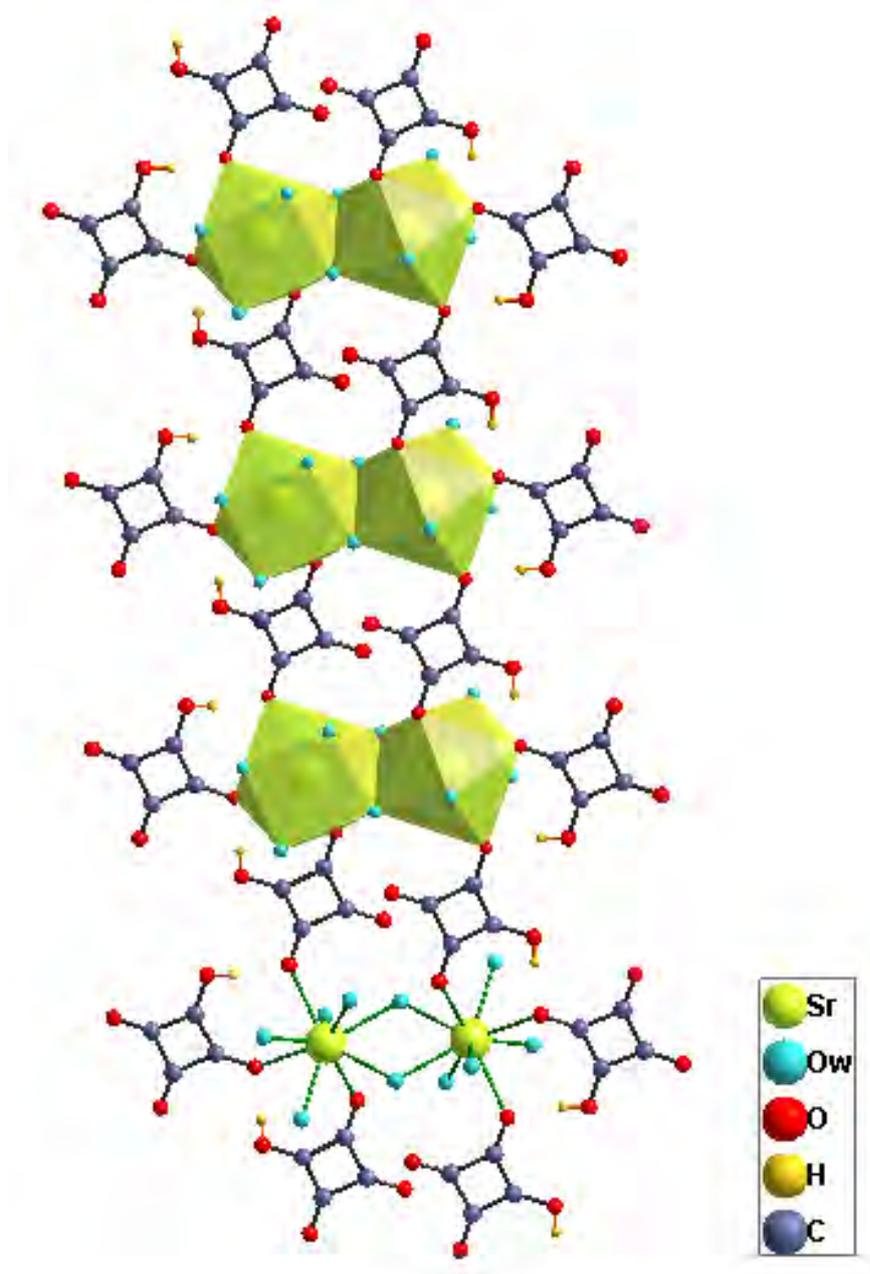


Figure IV-5 : Connexion entre les ligands hydrogénosquarate et les polyèdres de strontium (pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas été représentés)

IV.5.1 –Le polyèdre de coordination de strontium

La sphère de coordination de l'atome de strontium est constituée de neuf atomes d'oxygène (nonacoordiné) appartenant à six molécules d'eau ($Ow1, Ow2, Ow3, Ow4, Ow5, Ow3^{II}$) et trois groupements hydrogénosquarate monodentates ($O6, O2, O4^I$) (Figure IV-6) formant ainsi un polyèdre peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé, dont la position capée est occupé par l'atome d'oxygène $Ow1$, représenté sur la figure IV-7.

Les distances entre l'atome de strontium et les atomes d'oxygène dans le polyèdre de strontium ($SrO_3(H_2O)_6$) sont comprises entre 2,572(2) Å et 2,7154(19) Å et la distance moyenne Sr-O étant égale à 2,65 Å. Celle-ci est en bon accord avec la distance théorique de 2,675 Å calculée par la méthode de valence^[3] pour le strontium (II) en coordination neuf.

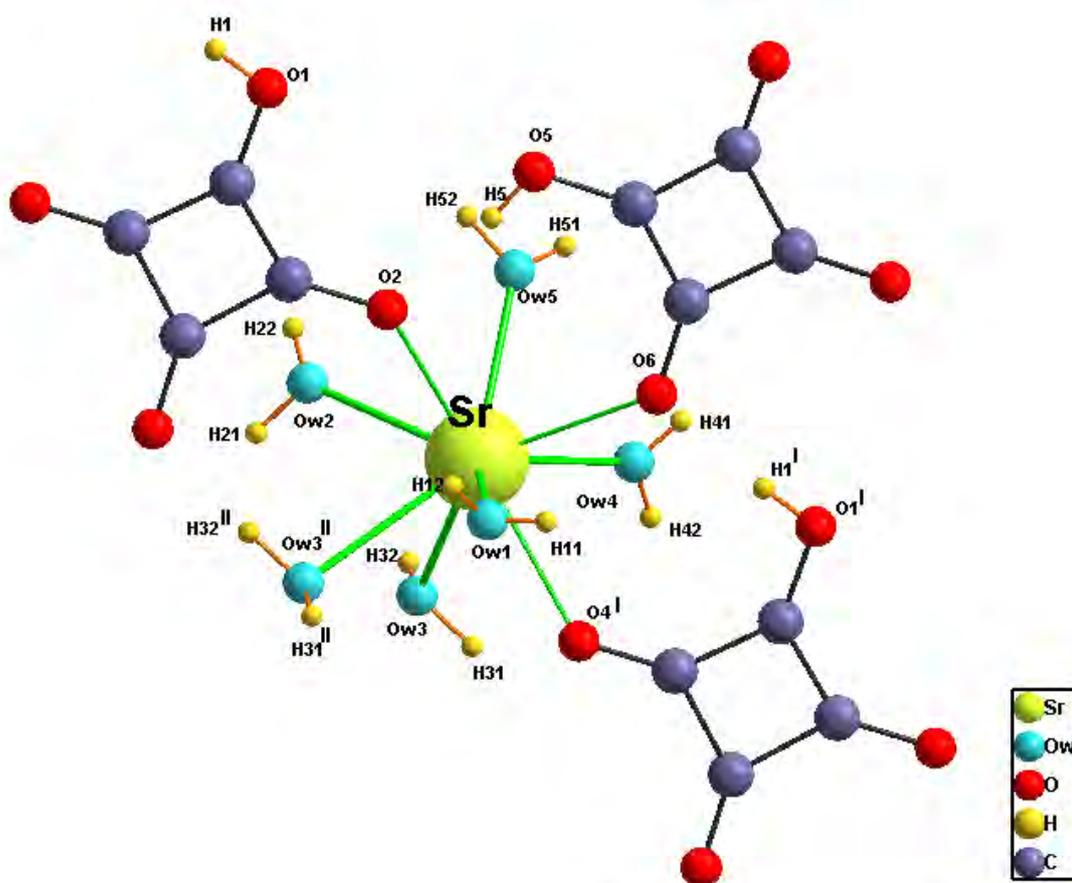


Figure IV-6 : Environnement de l'atome de strontium dans la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

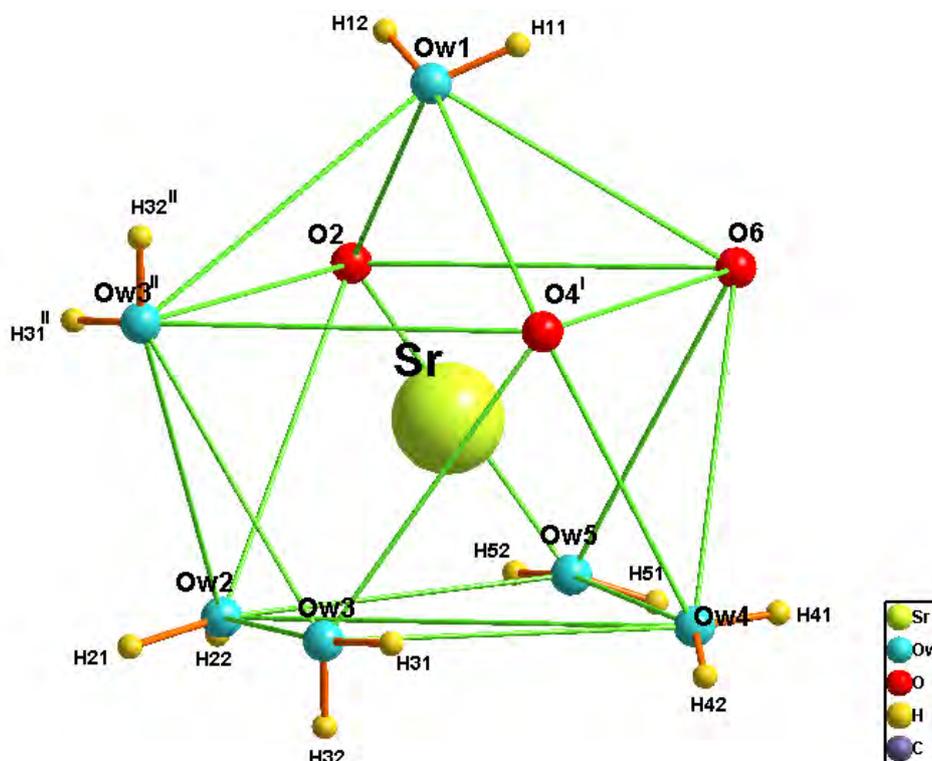


Figure IV-7: Polyèdre de strontium décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé

La valence des liaisons Sr-Ow1, Sr-Ow2, Sr-Ow3, Sr-Ow4 et Sr-Ow5 valent respectivement 0,213 ; 0,243 ; 0,213 ; 0,243 et 0,293 *u.v.* La valence des liaisons Sr-O6, Sr-O2, Sr-O4^I et Sr-Ow3^{II} sont respectivement égales à 0,259 ; 0,228 ; 0,279 et 0,199 *u.v.* Ainsi, la somme des valences autour de l'atome de strontium déterminée par la méthode de valence ^[3], à savoir 2,17 *u.v.*, est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 de strontium.

La déviation standard de planéité de la face [O2, O4^I, O6, Ow3^{II}] capée par Ow1 est 0,0203 Å contre 0,0627 Å pour la deuxième face [Ow2, Ow3, Ow4, Ow5]. La distance entre l'atome de strontium et cette dernière face carrée est de 1,57 Å, contre 0,98 Å pour la première face. L'angle diédral et la distance entre les deux bases valent respectivement 1,223° et 2,552 Å.

L'angle de torsion de la face carrée capée par Ow1 est de 1,403 Å contre 4,708 Å pour l'autre face.

IV.5.2 – Le groupement hydrogénosquarate

Dans la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$, il y a deux groupements hydrogénosquarate $HC_4O_4^-$ dans l'unité asymétrique.

Le premier groupement cyclique, HSQ1, est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Les deux atomes d'oxygène O2 et O4 sont liés avec deux atomes de strontium cristallographiquement indépendants. En mode de coordination, l'ion HSQ1 qui relie deux atomes de strontium, se présente comme un ligand μ -2 trans bimonodentate (figure IV-8a) à travers ses deux atomes d'oxygène O2 et O4.

Le deuxième groupement cyclique, HSQ2, est constitué de quatre atomes de carbone (C5, C6, C7, C8) et de quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8). En mode de coordination, l'ion HSQ2 qui relie un seul atome de strontium, se présente comme un ligand μ -1 unimonodentate (figure IV-8b) à travers l'atome d'oxygène O6.

La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C-O est de 1,26 Å et la distance moyenne C-C est de 1,46 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [4-8].

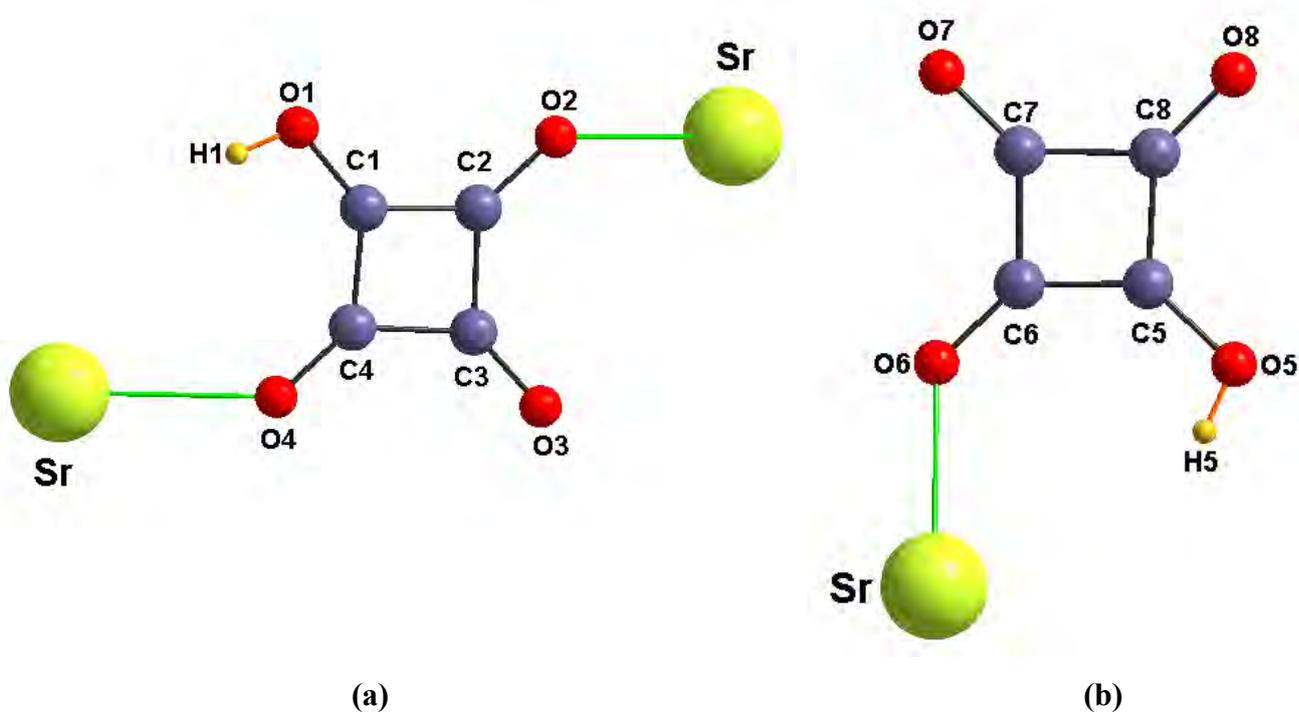


Figure IV-8 : (a) Mode de coordination du groupement hydrogénosquarate HSQ1 ; (b) Mode de coordination du groupement hydrogénosquarate HSQ2

IV.5.3 – Les molécules d'eau

Les grandeurs caractéristiques des molécules d'eau sont rassemblées dans le tableau IV-5. La Figure IV -9 montre l'environnement de ces molécules dans la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$. Les molécules d'eau de l'unité asymétrique peuvent se répartir en trois groupes, selon le rôle joué par chacune d'elles au sein de la structure. Il est auparavant nécessaire de rappeler que le terme de liaison hydrogène est donné à un système de deux liaisons, une liaison donneuse D-H et une liaison accepteuse $H \cdots A$ pour lequel la liaison donneuse est plus courte que la liaison accepteuse ^[9].

Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

- ✚ Ow1 est liée à un atome de strontium et accepte une liaison hydrogène par leur second doublet libre. Elle est donneuse de liaisons hydrogène vers deux atomes d'oxygène de deux groupements hydrogénosquarate.

- ✚ Ow2, Ow3, Ow4 et Ow5 sont liées à un atome de strontium et acceptent une liaison hydrogène par leur second doublet libre. Elles sont donneuses de liaisons hydrogène, d'une part, vers un atome d'oxygène d'un groupement hydrogénosquarate et, d'autre part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau.

- ✚ Ow6 est considérée comme étant «libre», puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation Sr^{2+} . Elle accepte deux liaisons hydrogène de deux molécules d'eau et donneuse de liaisons hydrogène vers deux atomes d'oxygène de deux groupements hydrogénosquarate.

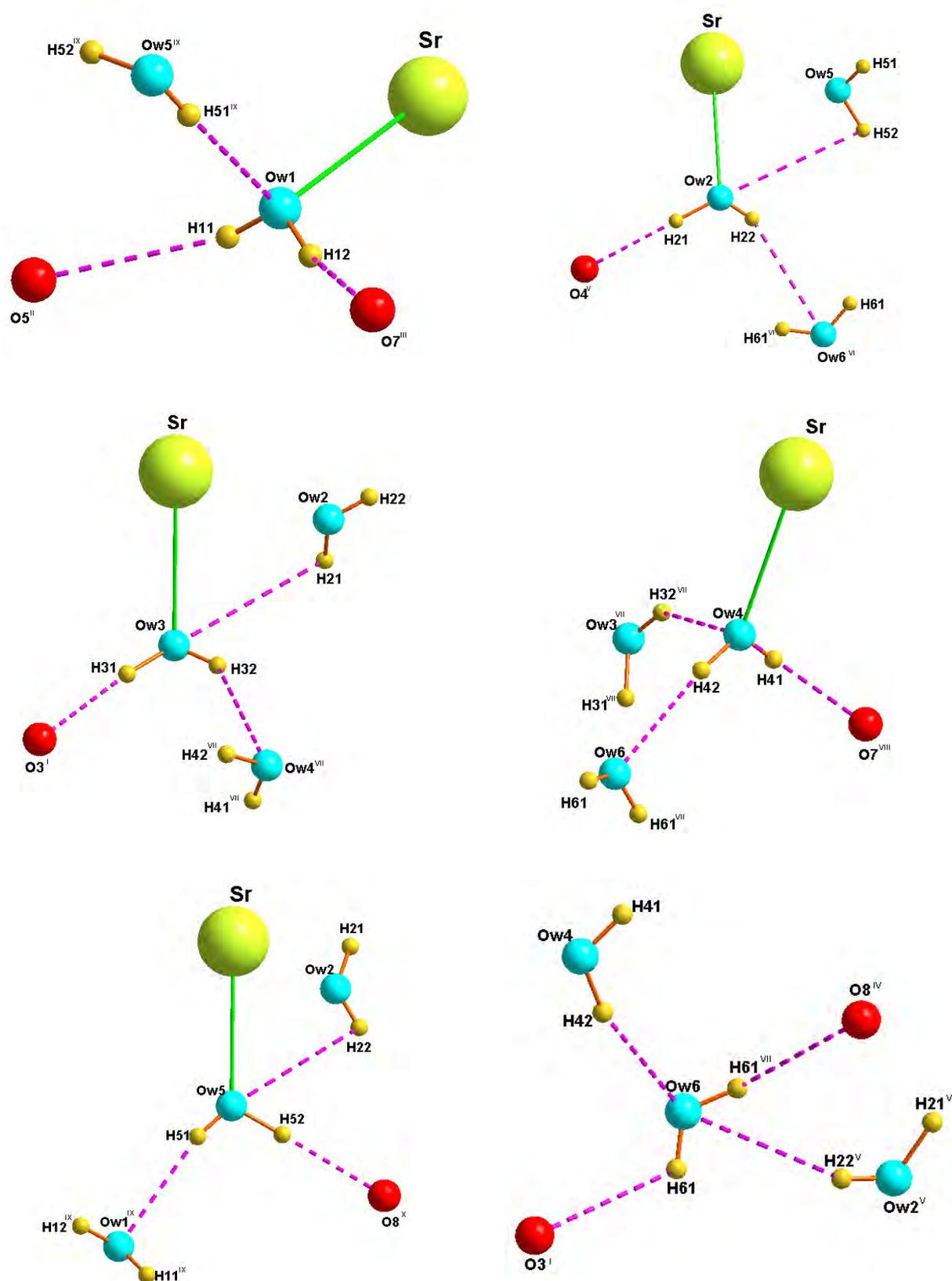


Figure IV-9 : La coordination de l'eau dans la structure de $Sr(C_4H_4O_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

Tableau IV-5 : Les liaisons hydrogène possibles dans $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$.

D : atome donneur, A : atome accepteur

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
Ow1–H11···O ^{II}	0,76(4)	2,27(4)	2,983(3)	158(4)
Ow1–H12···O ^{III}	0,79(4)	1,99(4)	2,715(2)	153(4)
Ow6–H61···O ^I	0,76(2)	2,39(2)	2,801(2)	115(2)
Ow6–H61 ^{VII} ···O ^{IV}	0,76(2)	2,51(3)	3,118(2)	138(3)
Ow2–H21···O ^V	0,92(4)	1,91(4)	2,794(3)	161(4)
Ow2–H22···Ow6 ^{VI}	0,70(4)	2,52(4)	3,165(3)	154(4)
Ow3–H31···O ^I	0,93(4)	1,79(4)	2,712(3)	174(3)
Ow3–H32···Ow4 ^{VII}	0,76(4)	2,59(4)	3,172(3)	136(3)
Ow4–H41···O ^{VIII}	0,78(4)	2,01(4)	2,785(3)	177(4)
Ow4–H42···Ow6	0,87(4)	2,03(4)	2,871(3)	163(3)
Ow5–H51···Ow1 ^{IX}	0,72(4)	2,09(4)	2,787(3)	166(4)
Ow5–H52···O ^X	0,90(4)	1,82(4)	2,716(3)	175(4)
O5–H5···O	0,82	1,74	2,548(3)	169
O1–H1···O ^{VI}	0,82	1,77	2,580(2)	172

Codes de Symétrie : **I**: $-x+2, -y+2, -z+1$; **II**: $-x+\frac{3}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; **III**: $-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; **IV**: $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{5}{2}, z+\frac{1}{2}$; **V**: $-x+2, -y+1, -z+1$; **VI**: $x, y-1, z$; **VII**: $-x+2, y, -z+\frac{1}{2}$; **VIII**: $-x+\frac{3}{2}, -y+\frac{5}{2}, -z$; **IX**: $x, -y+2, z-\frac{1}{2}$; **X**: $-x+\frac{3}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z$.

IV.5.4 – Les liaisons hydrogène

Brown^[9] a montré qu'une liaison hydrogène est faible lorsque la distance entre un atome d'oxygène donneur et un atome d'oxygène accepteur est supérieure à 2,73 Å. Dans le cas présent, les distances entre donneur et accepteur de liaisons hydrogène, Ow.....O, varient dans un domaine compris entre 2,712 (3) et 3,118 (2) Å. Ce résultat montre que les liaisons hydrogène de type Ow–H...O dans la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ sont faibles. Cette conclusion est validée par les valeurs des angles Ow–H...O, différentes de 180° et comprises entre 115(2)° et 177(4)°.

Le composé contient aussi deux liaisons hydrogène de type O–H...O qui se développent en zigzag suivant une chaîne infinie (figure IV-10). Les valeurs de distance O...O (D...A) sont égales à 2,548(3) et 2,580(2) Å. En basant sur le critère de Brown ^[9], on met en évidence deux liaisons hydrogène fortes.



Figure IV-10 : Les liaisons hydrogène de type O–H...O dans la structure de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ (XI: $x, y+1, z$)

IV.6- INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDRE DE LA STRUCTURE DE $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5,0,5H_2O$

Les données de diffraction des rayons X par poudre, issue du broyage des cristaux du composé $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5,0,5H_2O$, ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre D500. L'enregistrement des données s'effectue sur le domaine angulaire $5^\circ-80^\circ$ avec un pas de $0,02$ (2θ) et temps de comptage de 50 secondes par pas (figure IV-11).

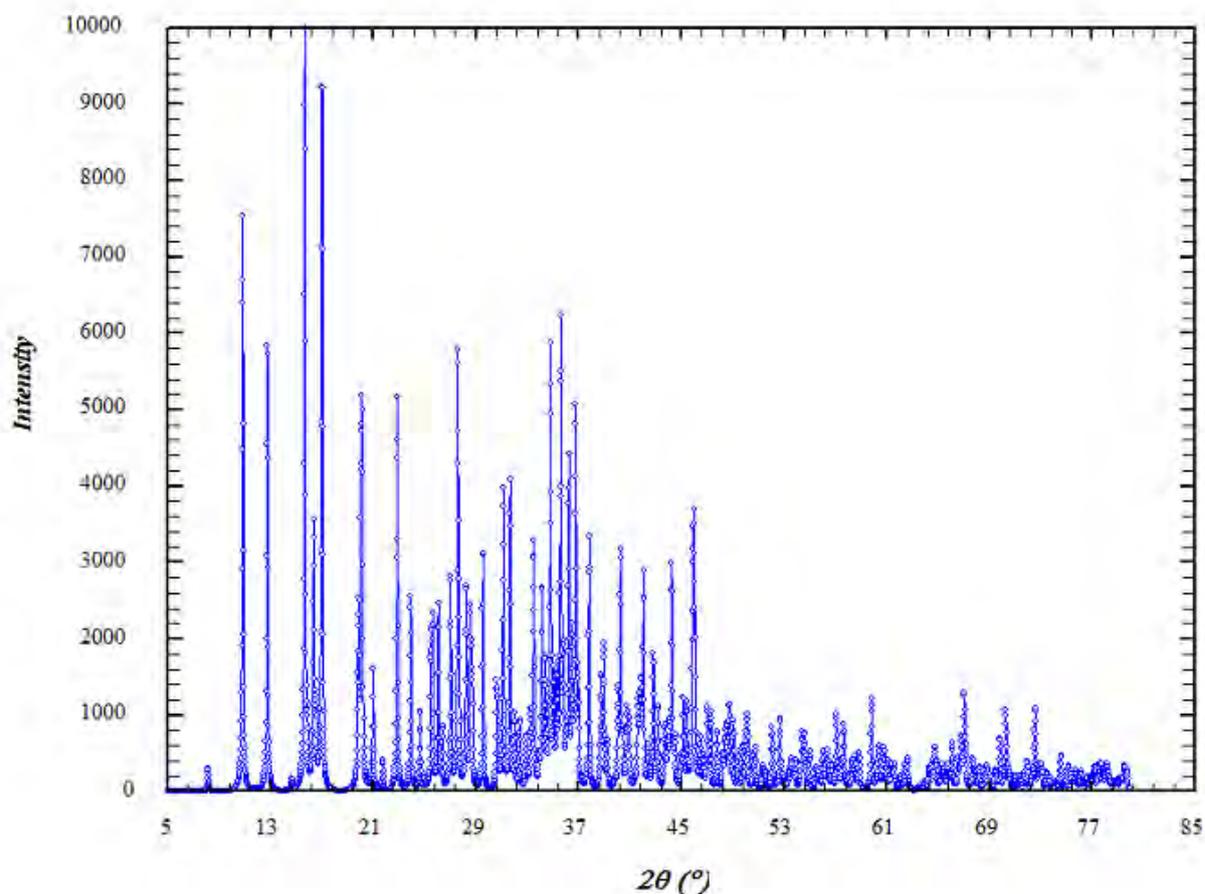


Figure IV-11: Spectre de diffraction du composé $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5,0,5H_2O$

L'indexation du diagramme de poudre du composé $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ réalisée à l'aide du programme DICVOL04^[10] a conduit à une maille de symétrie monoclinique de paramètres : $a = 24,886$ (1) Å, $b = 8,8022$ (5) Å, $c = 13,8934$ (6) Å, $\beta = 119,611^\circ$ (7) et $V = 2645,9$ Å³, avec les figures de mérites $M_{20} = 138$ et $F_{20} = 311$ (0,0014 ; 45). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83^[11]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement : $a = 24,884$ (2) Å, $b = 8,8020$ (5) Å, $c = 13,8930$ (1) Å, $\beta = 119,612^\circ$ (6) et $V = 2645,6$ Å³. Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(20) = 179$ et $F(20) = 400$ (0,0014 ; 35). L'extinction systématique des réflexions hkl avec $h+k = 2n+1$ et $h0l$ avec $l = 2n+1$ est compatible avec le groupe d'espace : $C2/c$. Les données du diagramme de diffraction de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ sont rapportées dans l'Annexe A-4.

IV.7- COMPORTEMENT THERMIQUE DE $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

La courbe TG obtenue lors de la décomposition de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ réalisée sous air entre la température ambiante et 800°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min est représentée sur la figure IV-12.

Une perte de masse de 23,9 % (perte de masse théorique : 24 %) observée à 202°C est en accord avec le départ de 5,5 molécules d'eau et conduit à un plateau stable jusqu'à 251°C, relatif à la formation de la phase anhydre.

La perte de masse observée à partir de 292°C, c'est-à-dire environ 35,4% correspond à la formation d'une phase de formule $Sr(C_4HO_4)(HCO_3)$ (perte de masse théorique : 36,5 %). La courbe présente un point d'inflexion vers 364°C où $Sr(HCO_3)_2$ est obtenu avec une perte de masse de 51% (perte de masse théorique : 49,2 %).

La dernière étape marquée par un point d'inflexion à 489°C conduit à la formation du carbonate de strontium $SrCO_3$ (expérimentale 63,2 %, théorique 64,2%).

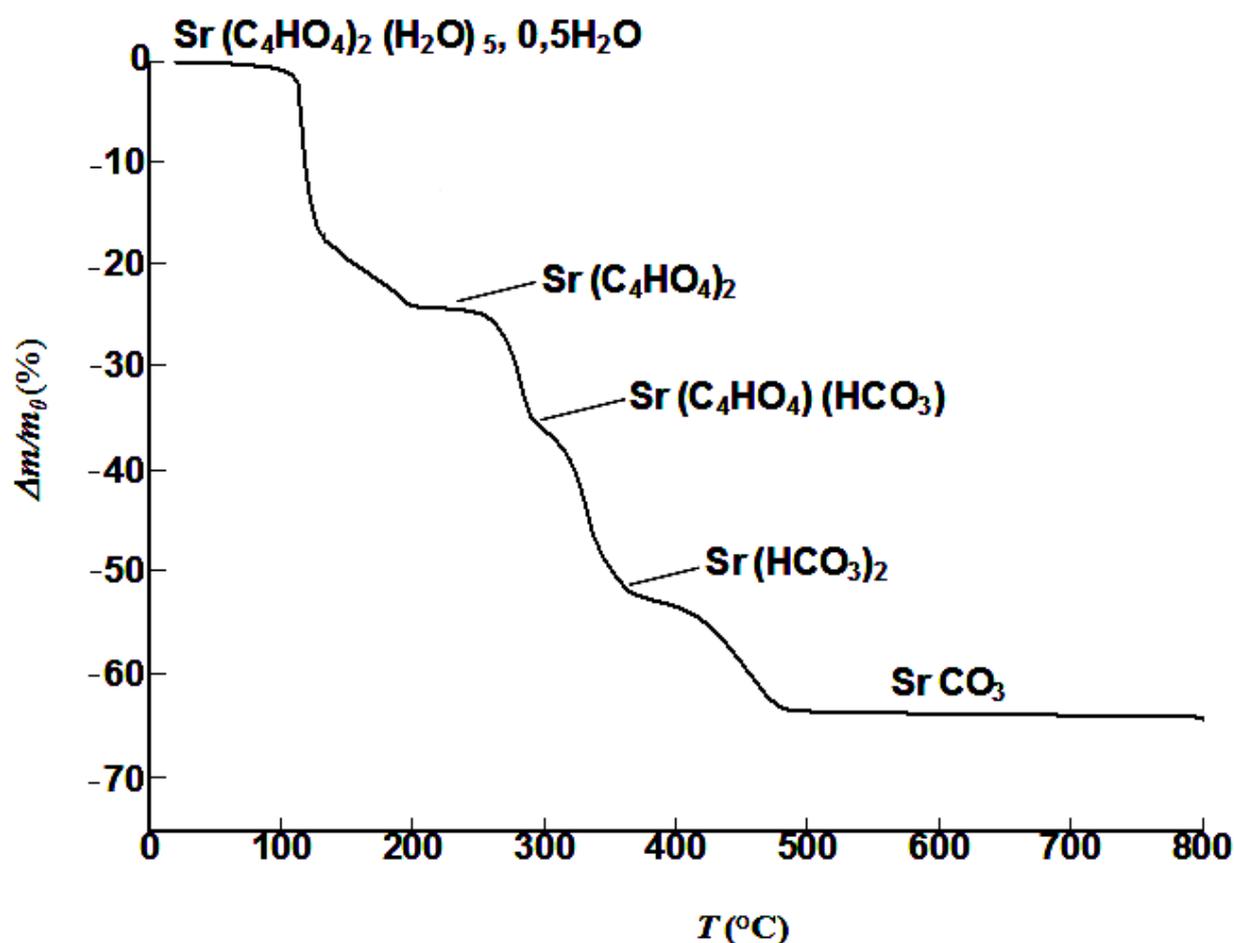


Figure IV-12 : Courbe thermogravimétrique issue de la décomposition thermique de $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$ sous air (vitesse de chauffage : $5\text{ }^\circ\text{C mn}^{-1}$)

IV.8- CONCLUSION

Une nouvelle variété d'hydrogénosquarate de strontium $Sr(C_4HO_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$, de symétrie monoclinique a été synthétisée par voie hydrothermale. Les paramètres de maille sont en accord avec ceux déterminés à partir de l'indexation du diagramme de poudre et affinés à l'aide du programme NBS*AIDS83.

Cette structure a été déterminée à partir des données de la diffraction des rayons X par un monocristal. Elle possède un caractère tridimensionnel présentant un enchaînement des dimères

de strontium liés les uns aux autres par les groupements hydrogénosquarate via une coordinence ($\mu-1$, $\mu-2$).

La courbe thermogravimétrique obtenue a montré que les trois étapes de la décomposition thermique de ce composé sont les suivantes :

- ✓ Déshydratation du précurseur
- ✓ Décomposition de la phase anhydre
- ✓ Décomposition des produits intermédiaires en carbonate.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Burla, M. C; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacobazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1103.
- [2] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
- [3] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 479.
- [4] C.-R. Lee, C.-C. Wang, Y. Wang, *Acta Crystallogr.* **1996**, B 52, 966–975.
- [5] Louër, D.; Rius, J.; Bénard-Rocherullé, P.; Louër, M. *Powder Diff.* **2001**, 16, 86.
- [6] Trombe, J.-C.; Sabadie, L.; Millet, P. *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1199.
- [7] Millet, P.; Sabadié, L.; Galy, J.; Trombe, J.C. *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 49.
- [8] Mahé, N.; Bataille, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8379-8386.
- [9] Brown, I.D., *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 24–31.
- [10] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724-731.
- [11] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).

CHAPITRE V:

Squarate de lanthane tétrahydraté



V.1- INTRODUCTION

Les premières études structurales et thermiques sur les squarates de lanthanides simples ont été entamées par l'équipe de I. TKATCHENKO [1]. Un effort considérable a été donné à la méthode et aux conditions de préparation. D'après la littérature, ils ont été les seuls squarates de lanthanides synthétisés.

Dans ce chapitre sont exposées la synthèse, la résolution et l'affinement structural par diffraction des RX par un monocristal du squarate de lanthane tétrahydraté de formule $\text{La}_2 (\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

V.2- PRÉPARATION DE $\text{La}_2 (\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Le nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (de Labosi) et de l'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (Acros-Organis 99%) avec un rapport molaire de 1/2 ont été dissout dans 10 ml d'eau distillée. Le mélange a été homogénéisé et introduit dans une bombe hydrothermale et porté à 180 °C pendant 4 jours. Après refroidissement lent, les cristaux transparents ayant la forme d'aiguilles ont été lavés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés à température ambiante.

V.3- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

L'utilisation de la spectroscopie RAMAN a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques de ce composé synthétisé. La figure V-1 représente le spectre RAMAN de $\text{La}_2 (\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ et les résultats de l'interprétation sont représentés dans le tableau V-1.

Un pic à 2582 cm^{-1} est probablement dû à l'élongation de la liaison O-H, alors que celui à 1808,5 cm^{-1} aux liaisons C=O. Les pics à 1665,5 et 1593,5 cm^{-1} sont dus à des liaisons C=C. Le spectre de ce composé présente des pics à 1169,5 et 1081 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$. Il est caractérisé aussi par : * des pics de déformation hors du plan $\gamma_{\text{C-O}}$ (à 746,5 cm^{-1}), $\gamma_{\text{C-C}}$ (à 652 cm^{-1}), $\gamma_{\text{C=O}}$ (à 273 cm^{-1}) et $\gamma_{\text{O-H}}$ (à 116 cm^{-1}), * des pics de déformation dans le plan $\delta_{\text{O-H}}$ à 1493,5 cm^{-1} , $\delta_{\text{C=O}}$ à 324 et 346 cm^{-1} et $\delta_{\text{C-C}}$ à 156,5 cm^{-1} .

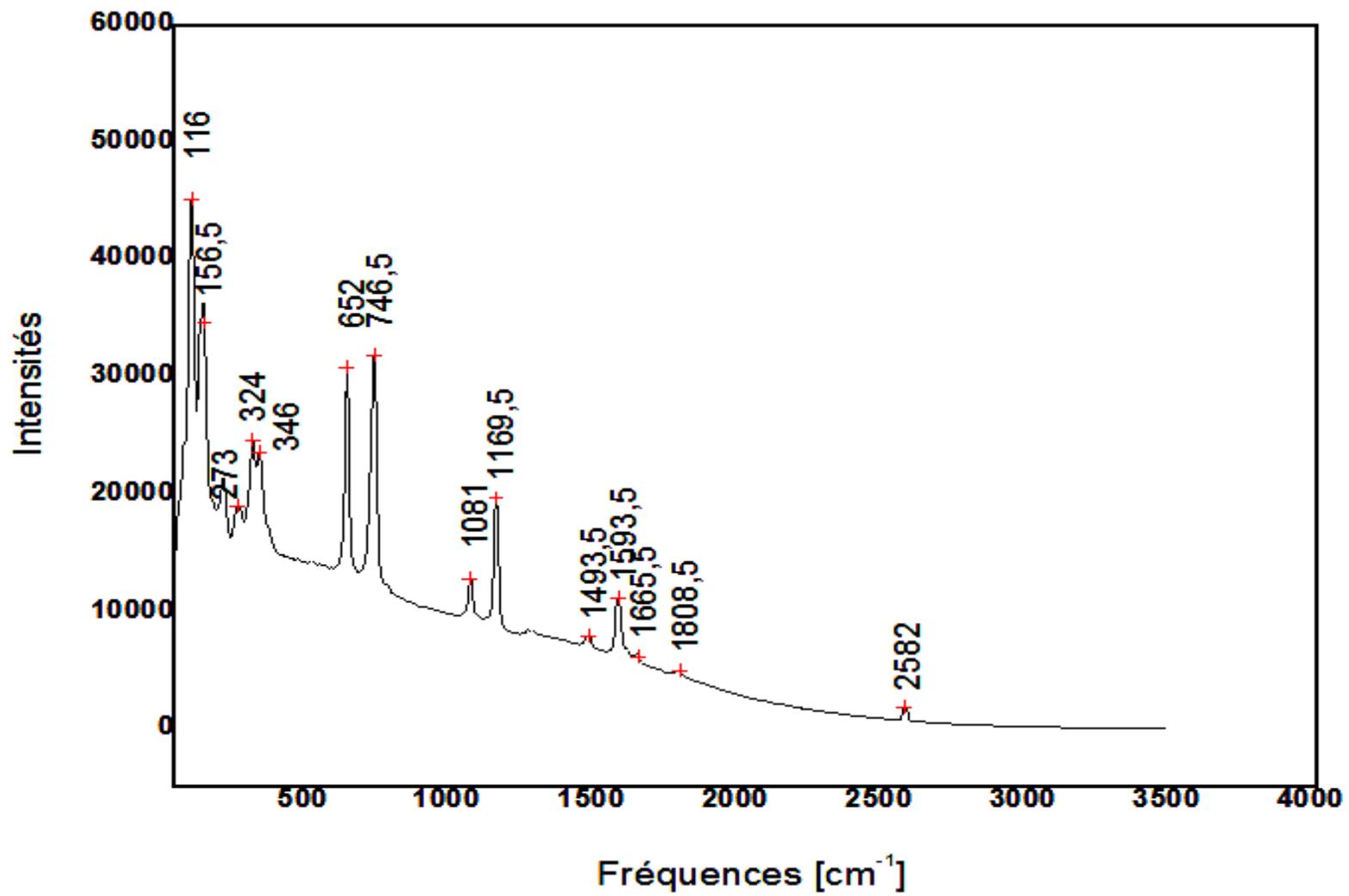


Figure V-1 : Spectre RAMAN du composé $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Tableau V-1 : Les bandes RAMAN (cm^{-1}) du composé $La_2(C_4O_4)_3(H_2O)_4$

Fréquences observées (cm^{-1})	Mouvements
2582	ν_{O-H}
1808,5	$\nu_{C=O}$
1665,5 1593,5	ν_{C-C}
1493,5	δ_{O-H}
1169,5 1081	$\nu_{C-C} + \nu_{C-O}$
746,5	γ_{C-O}
652	γ_{C-C}
346 324	$\delta_{C=O}$
273	$\gamma_{C=O}$
156,5	δ_{C-C}
116	γ_{O-H}

V.4- RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Un cristal de dimensions $0,05 \times 0,06 \times 0,07 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles automatique Nonius Kappa CCD. La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/a$ (No. 14). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-2. L'atome de lanthane a été localisé par les méthodes directes grâce au programme SIR2002 ^[2]. Les atomes restants, à

l'exclusion les atomes d'hydrogène de l'eau, ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97 [3]. Les atomes d'hydrogène ont été localisés par l'intermédiaire du programme XHYDEX [4], puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau V-2.

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques équivalents sont consignés dans le tableau V-3. Le tableau V-4 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison.

Tableau V-2 : Données cristallographiques et détails de l'affinement de la structure de $La_2(C_4O_4)_3(H_2O)_4$

Données cristallographiques			
Système cristallin	Monoclinique	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Groupe d'espace	P 2 ₁ /a	Domaine d'indexation (°θ)	2,91- 42,106
a (Å)	7,0251(2)	Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	5,09
b (Å)	17,0213(6)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	686
c (Å)	7,1874(2)	Z	2
β (°)	101,078(2)	Densité calculée (g cm ⁻³)	2,701
V (Å ³)	843,43(4)		
Acquisition des données			
Correction d'absorption	ψ -scan	T_{\min}	0,6035
Réflexions mesurées	17036	T_{\max}	0,8294
Réflexions indépendantes	5400	Réflexions enregistrées	-12 < h < 11 -30 < k < 30 -13 < l < 9
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	4404		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	153	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,001
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0541	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,39
$wR (F^2)$	0,0793	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,56
GoF	1,035		

Tableau V-3 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents (Å^2) de $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Atome	x	y	z	$U_{\text{éq}}$
La	0,50555(2)	0,42020(1)	0,25699(2)	0,01507(8)
O1	0,4427(5)	0,2867(2)	0,4028(4)	0,0259(5)
O2	0,3322(5)	0,1864 (2)	0,7696(4)	0,0285(6)
O3	0,3208(5)	0,3484 (2)	0,9876(4)	0,0257(5)
O4	0,4520(4)	0,4407 (2)	0,6177(4)	0,0221(4)
O5	0,6846(4)	0,4815(2)	0,0252(4)	0,0238(5)
O6	0,1341(4)	0,4304(2)	0,2659(4)	0,0243(5)
C1	0,4016(5)	0,2995 (2)	0,5639(4)	0,0196(5)
C2	0,3536(6)	0,2564(2)	0,7254(5)	0,0211(5)
C3	0,3507(5)	0,3318(2)	0,8269(4)	0,0191(5)
C4	0,4055(5)	0,3723(2)	0,6663(4)	0,0183(5)
C5	0,8606(5)	0,4900(2)	0,0174(5)	0,0196(5)
C6	0,0543(5)	0,4673(2)	0,1216(5)	0,0195(5)
Ow1	0,8351(5)	0,4152(2)	0,4780(5)	0,0288(6)
H11	0,84(1)	0,390(5)	0,57 (1)	0,05*
H12	0,94 (2)	0,421(5)	0,43(1)	0,05*
Ow2	0,7323(6)	0,3214(2)	0,1401(5)	0,0336(7)
H21	0,76(1)	0,325(4)	0,02(1)	0,05*
H22	0,78 (1)	0,282(6)	0,20 (1)	0,05*

*Fixé

Tableau V-4 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Polyèdre de lanthane			
La–O1	2,5764(3)	La–O5 ^{III}	2,7666(3)
La–O3 ^I	2,4412(3)	La–O6 ^{IV}	2,6282(3)
La–O4	2,7128(3)	La–Ow1	2,5450(3)
La–O4 ^{II}	2,5304(2)	La–Ow2	2,5663(4)
La–O5	2,5006(3)		
Groupements squarate SQ1			
C1–C2	1,4664(5)	C2–C1–C4	90,6(3)
C2–C3	1,4783(5)	O1–C1–C2	139,9(3)
C3–C4	1,4580(5)	O1–C1–C4	129,2(3)
C4–C1	1,4378(5)	C1–C2–C3	89,0(3)
C1–O1	1,2651(4)	O2–C2–C1	137,4(3)
C2–O2	1,2494(4)	O2–C2–C3	133,5(3)
C3–O3	1,2456(4)	C2–C3–C4	89,3(3)
C4–O4	1,2766(4)	O3–C3–C2	132,5(3)
		O3–C3–C4	138,1(3)
		C3–C4–C1	91,0(3)
		O4–C4–C3	140,2(3)
		O4–C4–C1	128,8(3)
Groupements squarate SQ2			
C5–C6 ^V	1,4537(5)	C6 ^V –C5–C6	91,1(3)
C6 ^V –C5 ^V	1,4732(5)	O5–C5–C6	140,2(3)
C5 ^V –C6	1,4537(5)	O5–C5–C6 ^V	128,8(3)
C6–C5	1,4732(5)	C5–C6–C5 ^V	88,9(3)
C5–O5	1,2567(5)	O6–C6–C5	141,0(3)
C6–O6	1,2498(4)	O6–C6–C5 ^V	130,1(3)
C5 ^V –O5 ^V	1,2567(5)	C6–C5 ^V –C6 ^V	91,1(3)
C6 ^V –O6 ^V	1,2498(4)	O5 ^V –C5 ^V –C6	128,8(3)
		O5 ^V –C5 ^V –C6 ^V	140,2(3)
		C5 ^V –C6 ^V –C5	88,9(3)
		O6 ^V –C6 ^V –C5 ^V	141,0(3)
		O6 ^V –C6 ^V –C5	130,1(3)

Codes de Symétrie : **I** : $x, y, z-1$; **II** : $-x+1, -y+1, -z+1$; **III** : $-x+1, -y+1, -z$; **IV** : $x-1, y, z$;
V : $-x+2, -y+1, -z$

V.5- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'unité asymétrique de ce composé contient un atome de lanthane (III), un groupement squarate SQ1, la moitié d'un deuxième groupement squarate SQ2 et deux molécule d'eau (figure V-2)

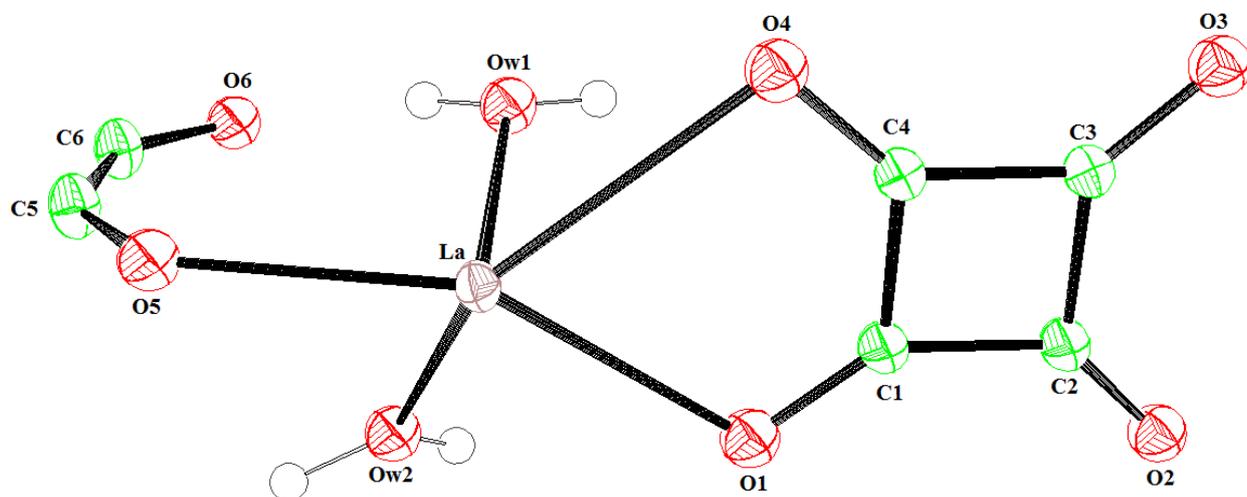


Figure V-2 : ORTEP de l'unité asymétrique de la structure $La_2 (C_4O_4)_3(H_2O)_4$

La structure de $La_2 (C_4O_4)_3(H_2O)_4$ est construite à partir des chaînes infinies de groupements squarate reliant les atomes de lanthane suivant l'axe a (figure V-3).

Les polyèdres de lanthane partagent deux arêtes à travers deux atomes d'oxygène O4 qui appartiennent au groupement squarate SQ1 et deux atomes d'oxygène O5 qui appartiennent au groupement squarate SQ2 (figure V-4), pour former des chaînes en zigzag suivant l'axe c (figure V-5).

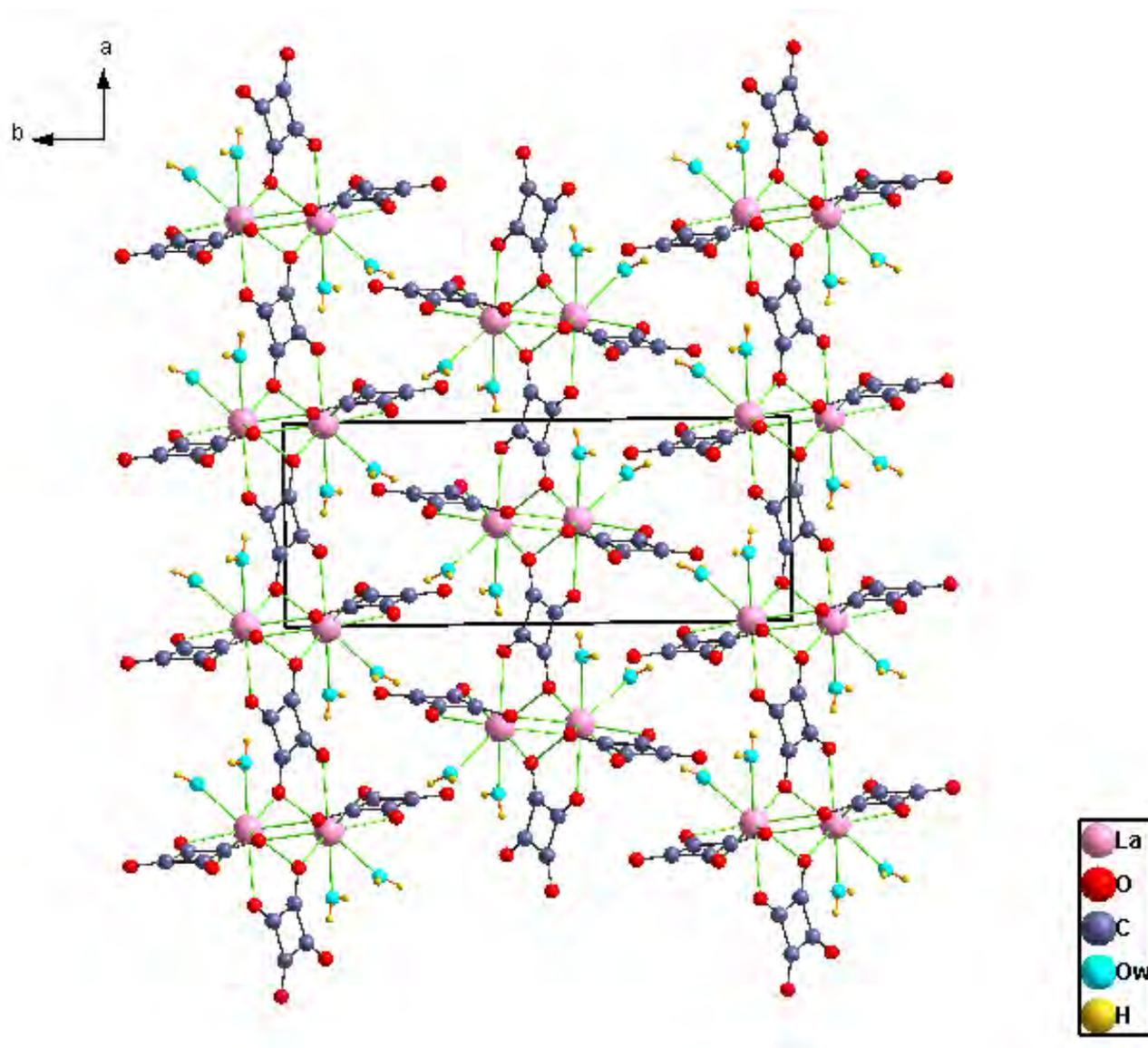


Figure V-3 : Vue de la structure de $La_2(C_4O_4)_3(H_2O)_4$ montrant les chaînes infinies de groupements squarate suivant l'axe a reliant les atomes de lanthane

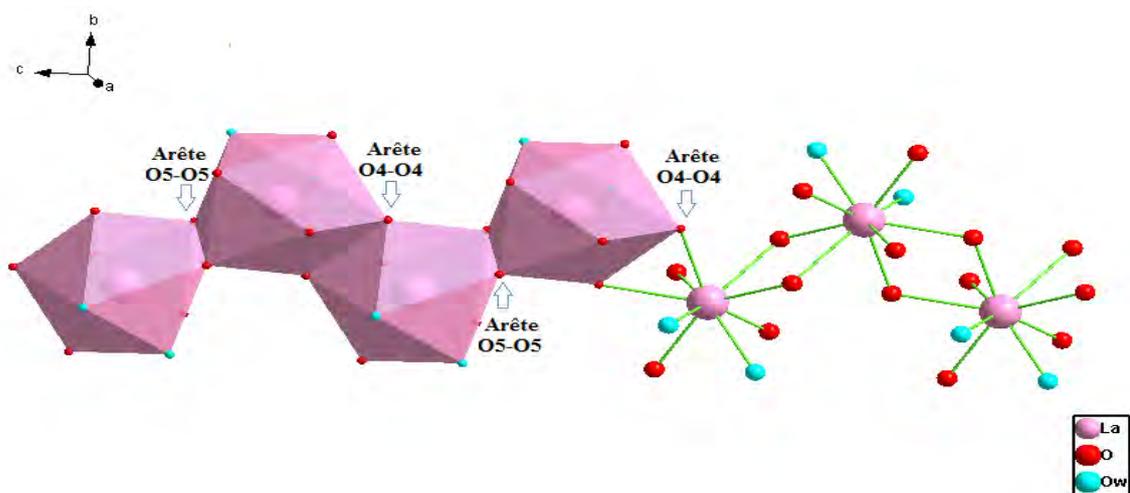


Figure V-4 : Connexion entre les polyèdres LaO_9 par les arêtes O4-O4 et O5-O5

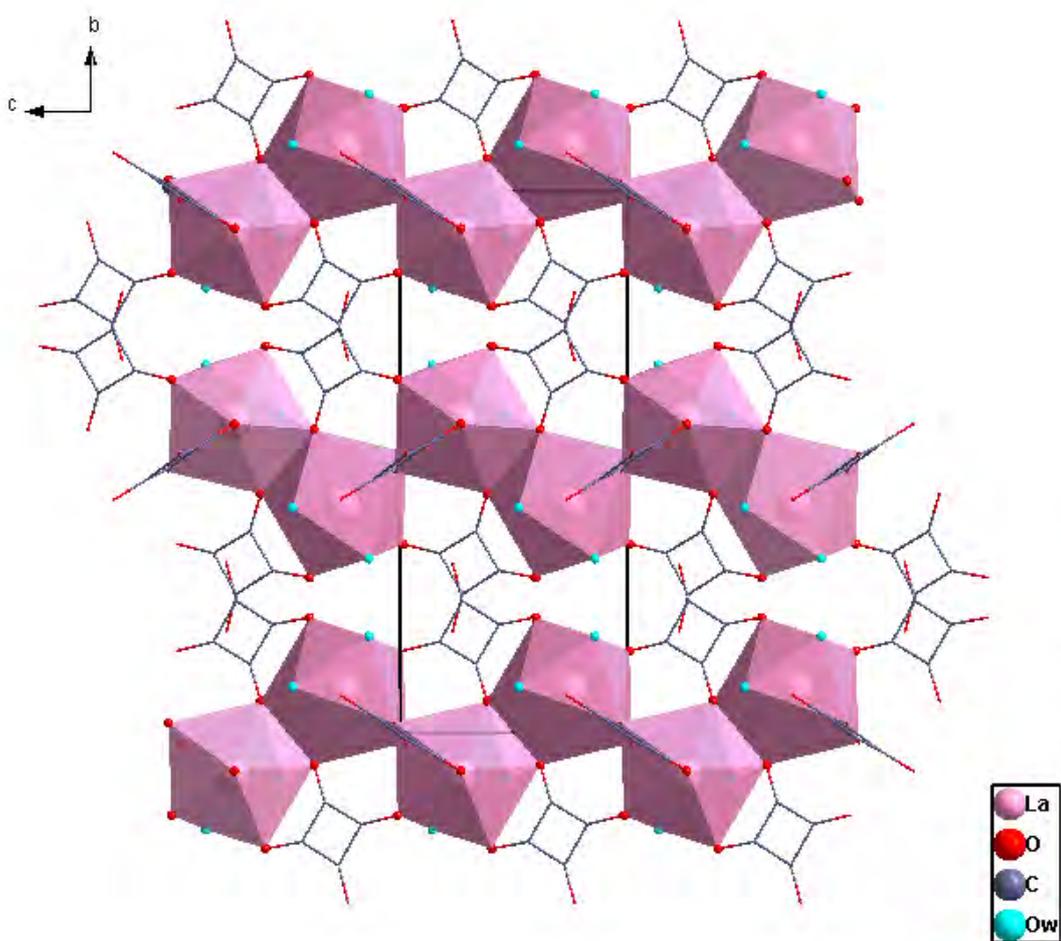


Figure V-5 : Projection de la structure de $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ selon la direction $[100]$ montrant les chaînes en zigzag le long de c

V.5.1 –Le polyèdre de coordination de lanthane

La sphère de coordinence de l'atome de lanthane est constituée de neuf atomes d'oxygène (nonacoordiné) appartenant à deux molécules d'eau (Ow1, Ow2), deux groupements squarate bidentates (O1, O4 et O5^{III}, O6^{IV}) et trois groupements squarate monodentates (O3^I, O4^{II}, O5) (Figure V-7) formant ainsi un polyèdre peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé, dont la position capée est occupé par l'atome d'oxygène O4, représenté sur la Figure V-6.

Les distances entre l'atome de lanthane et les atomes d'oxygène sont comprises entre 2,4412(3) Å et 2,7666(3) Å et la distance moyenne La-O étant égale à 2,59 Å. Celle-ci est en bon accord avec la distance théorique de 2,594 Å calculée par la méthode de valence ^[5] pour le lanthane (III) en coordinence neuf.

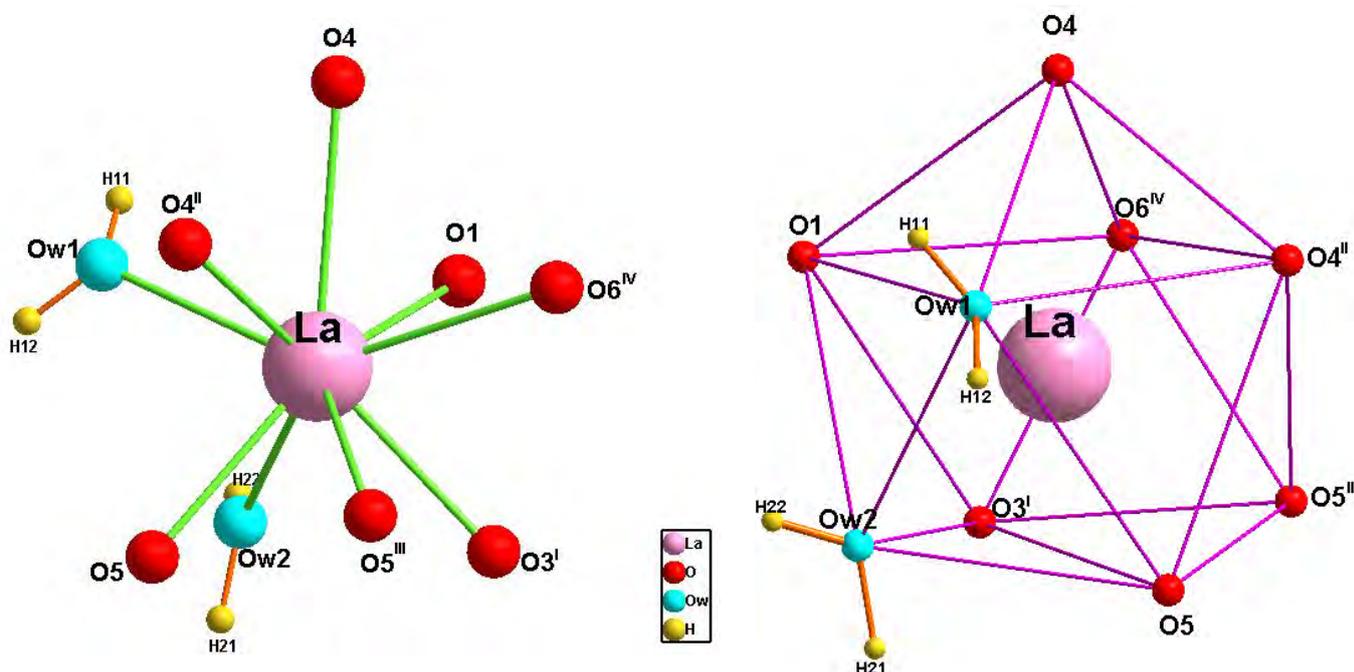


Figure V-6 : polyèdre de lanthane décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé

La valence des liaisons La-O1, La-O3^I, La-O4 et La-O4^{II} valent respectivement 0,350 ; 0,504 ; 0,242 et 0,396 u.v. La valence des liaisons La-O5, La-O5^{III}, La-O6^{IV}, La-Ow1 et La-Ow2 sont respectivement égales à 0,430 ; 0,209 ; 0,304 ; 0,381 et 0,360 u.v. Ainsi, la somme des valences autour de l'atome de lanthane déterminée par la méthode de valence ^[5], à savoir 3,17 u.v., est en bon accord avec le degré d'oxydation +3 de lanthane.

La déviation standard de planéité de la face [O1, O4^{II}, O6^{IV}, Ow1] capée par O4 est 0,0617 Å contre 0,1703 Å pour la deuxième face [O3^I, O5, O5^{III}, Ow2]. Cependant, les quatre atomes d'oxygène de cette dernière face carrée présentent des arêtes O-O moins régulières par rapport à la première face. La déformation de l'un des deux carrés est aussi observable à partir des angles autour des atomes d'oxygène. Notamment, la comparaison entre deux séries d'angle de torsion confirme une déformation beaucoup plus marquée dans la deuxième face carrée [15,0° contre 4,3° pour l'autre plan].

L'angle diédral et la distance entre les deux bases valent respectivement 5,53° et 2,575 Å. La distance entre l'atome de lanthane et la face capée par O4 est de 0,94 Å, contre 1,64 Å pour l'autre face.

V.5.2 – Le groupement squarate

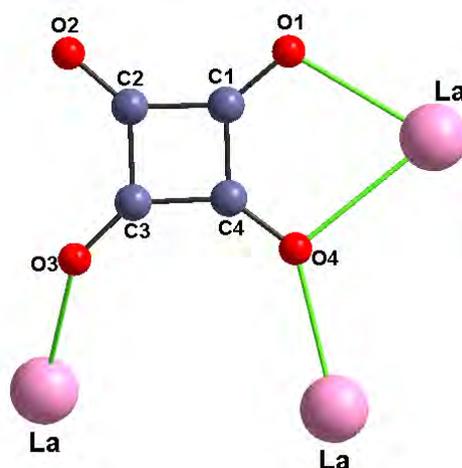
Dans la structure de $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$, il y a deux groupements squarates dianions $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ dans l'unité asymétrique.

Le premier groupement cyclique, SQ1, est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Le ligand squarate SQ1 a un seul atome d'oxygène non lié O2. L'atome d'oxygène O4 est doublement lié à La, les deux atomes d'oxygène O1 et O3 sont liés avec deux atomes de lanthane cristallographiquement indépendants. En mode de coordination, l'ion SQ1 qui relié trois atomes de lanthane, se présente comme un ligand μ -3 bimono et bidentate (Figure V-8a) à travers ses trois atomes d'oxygène O1, O3 et O4.

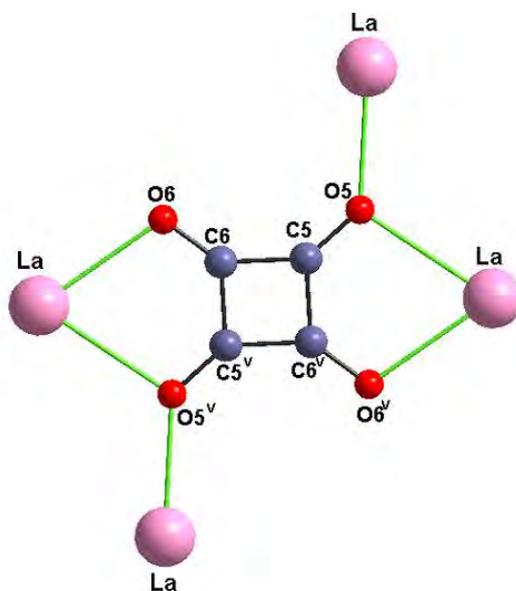
Le deuxième groupement cyclique, SQ2, est constitué de C5, O5 et C6, O6 ainsi que leurs équivalents symétriques C5^V, O5^V et C6^V, O6^V. Les deux atomes d'oxygène O5 et O5^V sont doublement liés à La, les deux atomes d'oxygène O6 et O6^V sont liés avec deux atomes de lanthane cristallographiquement indépendants. En mode de coordination, l'ion SQ2 qui relié

quatre atomes de lanthane, se présente comme un ligand μ -4 bimono et bis-bidentate (Figure V-8b) à travers ses quatre atomes d'oxygène O5, O5^V et O6, O6^V.

La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C-O dans les deux groupements squarate est de 1,26 Å et la distance moyenne C-C est de 1,46 Å. Les angles C-C-C et O-C-C moyens, respectivement égaux à 90° et 135°. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [6-10].



(a)



(b)

Figure V-8 : (a) Mode de coordination du groupement squarate SQ1 ; (b) Mode de coordination du groupement squarate SQ2

V.5.3 – Les molécules d'eau

Les grandeurs caractéristiques des molécules d'eau sont rassemblées dans le tableau V-5. La figure V-9 montre l'environnement de ces molécules dans la structure de $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

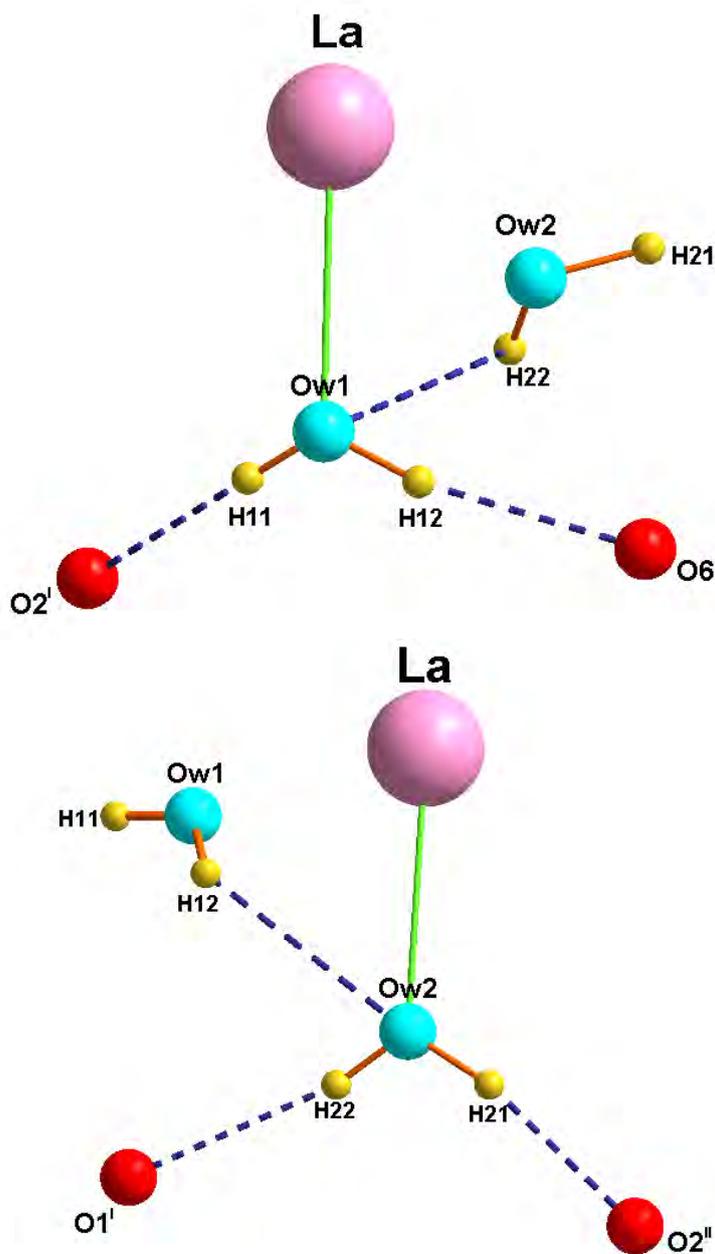


Figure V-9 : La coordination de l'eau dans la structure de $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Les molécules d'eau Ow1 et Ow2 sont liées à un atome de lanthane et acceptent une liaison hydrogène par leur second doublet libre. Elles sont donneuses de liaisons hydrogène vers deux atomes d'oxygène de groupements squarate.

Tableau V-5: Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) relatifs à la géométrie des molécules d'eau et des liaisons hydrogène

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
Ow1–H11···O ^I	0,80(1)	1,92(2)	2,720(5)	169(4)
Ow1–H12···O	0,89(1)	1,96(3)	2,834(5)	168(4)
Ow2–H21···O ^{II}	0,90(1)	1,95(2)	2,884(5)	170(5)
Ow2–H22···O ^I	0,84(1)	2,03(3)	2,839(5)	162(3)

Codes de Symétrie : I: $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$; II: $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - 1$

V.5.4 – Les liaisons hydrogène

Les distances entre donneur et accepteur de liaisons hydrogène, Ow....O, varient dans un domaine compris entre 2,720 (5) et 2,884 (5) Å. Ce résultat montre que les liaisons hydrogène de type Ow–H...O dans la structure de $La_2 (C_4O_4)_3(H_2O)_4$ sont faibles. Cette conclusion est validée par les valeurs des angles Ow–H...O, différentes de 180° et comprises entre 162(3) ° et 170(5) °.

V.6- INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDRE DE LA STRUCTURE DE

$La_2 (C_4O_4)_3(H_2O)_4$

Les données de diffraction des rayons X par poudre, issue du broyage des cristaux du composé $La_2 (C_4O_4)_3(H_2O)_4$, ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du

diffractomètre D500. L'enregistrement des données s'effectue sur le domaine angulaire 5° - 80° avec un pas de $0,02$ (2θ) et temps de comptage de 50 secondes par pas (figure V-10).

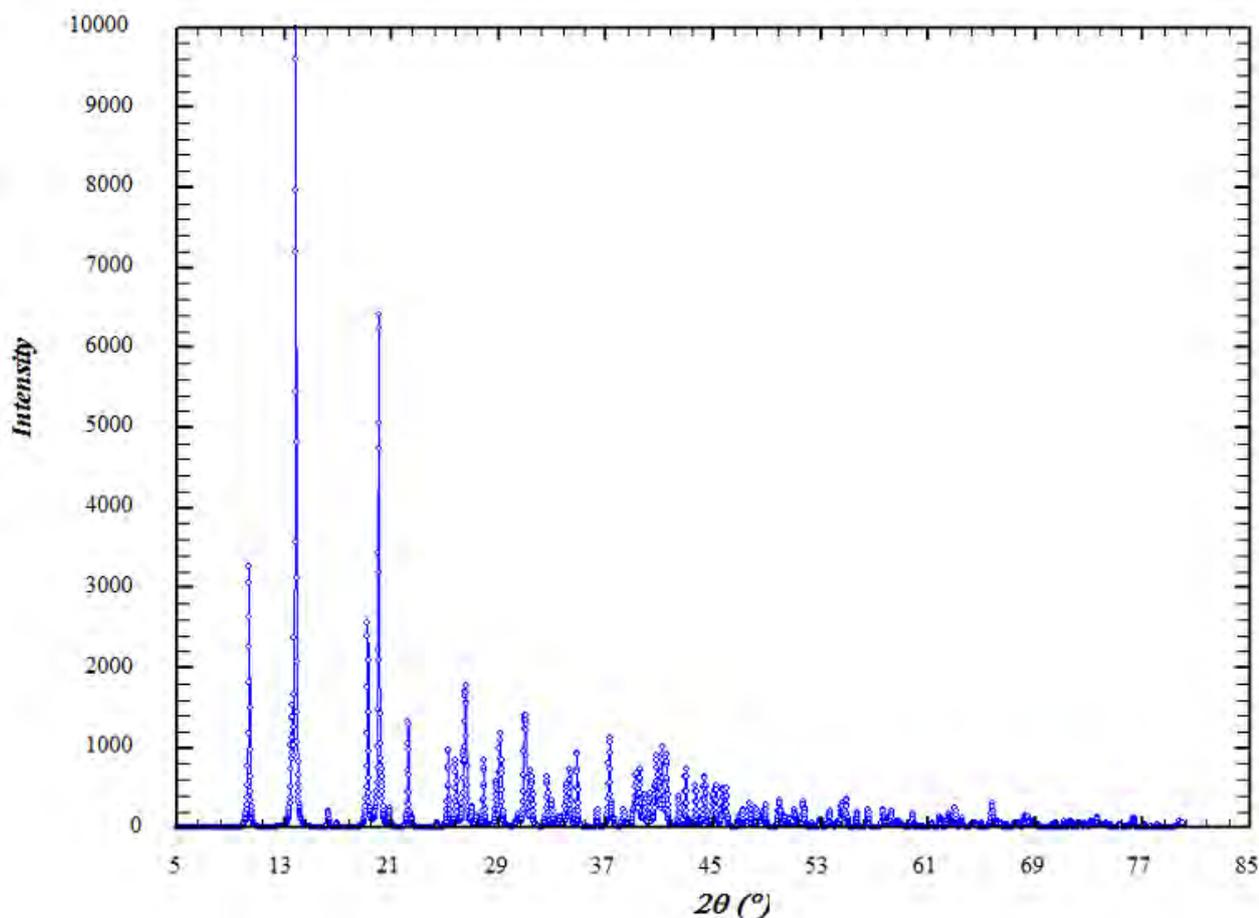


Figure V-10: Spectre de diffraction du composé $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$

L'indexation du diagramme de poudre du composé $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ réalisée à l'aide du programme DICVOL04 ^[11] a conduit à une maille de symétrie monoclinique de paramètres : $a = 7,0260$ (8) Å, $b = 17,021$ (3) Å, $c = 7,189$ (1) Å, $\beta = 101,125^\circ$ (2) et $V = 843,63$ Å³, avec les figures de mérites $M_{20} = 68$ et $F_{20} = 152$ (0,0039 ; 34). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 ^[12]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement : $a = 7,0258$ (8) Å, $b = 17,020$ (3) Å, $c = 7,189$ (1) Å, $\beta = 101,123^\circ$ (6) et $V =$

843,6 (2) Å³. Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(20) = 84$ et $F(20) = 185(0,004; 27)$. L'extinction systématique des réflexions $h0l$ avec $h = 2n+1$ et $0k0$ avec $k = 2n+1$ est compatible avec le groupe d'espace : $P 2_1/a$. Les données du diagramme de diffraction de $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ sont rapportées dans l'Annexe A-5.

V.7- CONCLUSION

La méthode de synthèse hydrothermale a permis l'obtention du composé $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$, dont il cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/a$ du système monoclinique. Il est constitué d'un cation La^{3+} , deux anions organiques $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ et deux molécules d'eau.

Sa structure est décrite par des chaînes infinies de groupements squarate reliant les atomes de lanthane le long de l'axe a .

La spectroscopie RAMAN a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements squarate et les molécules d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Petit ,J-F., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse (1988).
- [2] Burla, M. C; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1103.
- [3] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
- [4] Orpen.A.G.,XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal Complexes. School of Chemistry,University of Bristol, England. (1997)
- [5] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 479.
- [6] C.-R. Lee, C.-C. Wang, Y. Wang, *Acta Crystallogr.* **1996**, B 52, 966–975.
- [7] Louër, D.; Rius, J.; Bénard-Rocherullé, P.; Louër, M. *Powder Diff.* **2001**, 16, 86.
- [8] Trombe, J.-C.; Sabadie, L.; Millet, P. *Solid State Sci.* **2002**, 4 ,1199.
- [9] Millet, P.; Sabadié, L.; Galy, J.; Trombe, J.C. *J. Solid State Chem.* **2003**,173 ,49.
- [10] Mahé, N.; Bataille, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8379-8386.
- [11] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724-731.
- [12] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).



CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce présent travail reposait sur la synthèse et la caractérisation des nouveaux squarates microcristallins et monocristallins, à base de plomb, de strontium et de lanthane, de faible stabilité thermique. La préparation de ces composés a été réalisée par deux voies principales, la synthèse par voie aqueuse et la synthèse par voie hydrothermale. Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre et l'analyse thermique (ATG, TDXD).

◆ Trois nouvelles variétés de squarates de plomb ont été mises en évidence :

✚ La phase originale $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)$ **(1)** de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) a été déterminée *ab initio* à partir des données de la diffraction par la poudre où l'atome de plomb est en coordinence 8. C'est une structure tridimensionnelle composée de polyèdres de plomb qui partagent deux arêtes à travers deux atomes d'oxygène des molécules d'eau ou deux atomes d'oxygène O1, pour former des chaînes en zigzag suivant l'axe a . La connexion entre les chaînes adjacentes est assurée par les sommets des polyèdres PbO_8 à travers les atomes d'oxygène des groupements squarates.

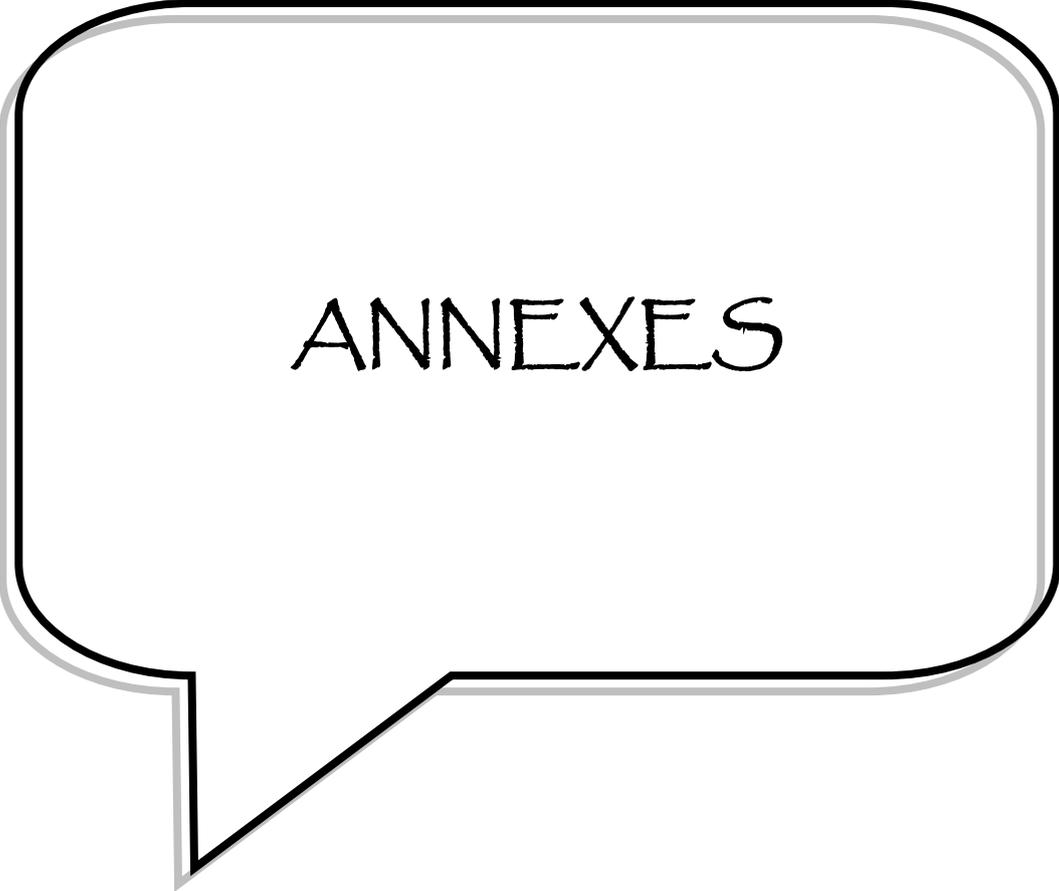
✚ Les études thermodiffractométriques et thermogravimétriques ont conduit à la conclusion que la réaction prépondérante de la première étape de la déshydratation du précurseur $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)$ **(1)** à 110°C est la formation de la phase anhydre $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(2)**. L'état de cristallinité et la stabilité de cette phase ont permis d'envisager l'indexation de son diagramme de poudre à partir de données de diffraction enregistrées *in situ* à 140°C à l'aide du diffractomètre D5005. Le diagramme a été indexé à l'aide du programme DICVOL04 avec une maille orthorhombique, groupe d'espace $Cmma$. Malgré la qualité suffisante du diagramme de diffraction pour une résolution *ab initio* de la structure du squarate de plomb anhydre $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(2)**, une résolution structurale partielle a été tentée. Les atomes de plomb ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme FOX. Une synthèse de Fourier différences n'a pas révélé des pics au voisinage de l'atome de plomb permettant de définir les groupements squarates.

CONCLUSION GÉNÉRALE

✚ Le troisième composé $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_4)$ (3) possède un arrangement tridimensionnel est synthétisé par voie hydrothermale. L'analyse des données de diffraction des rayons X par un monocristal a révélé la symétrie quadratique et le groupe d'espace $I4/mcm$. Les paramètres de maille sont en accord avec ceux déterminés à partir de l'indexation du diagramme de poudre et affinés à l'aide du programme NBS*AIDS83. La structure est construite à partir des couches inorganiques de polyèdres de plomb PbO_8 , en partageant une arête (O-O) avec chaque polyèdre voisin. Ces couches sont reliées entre elles par les groupements squarate suivant l'axe c .

◆ En effet, la méthode de synthèse hydrothermale à permet l'obtention d'un composé inconnu dans la littérature $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$, dont la structure est composée de deux simples feuillet symétriques se partageant une arête ($\text{Ow}3\text{-Ow}3^{\text{II}}$) de polyèdres SrO_9 . Cette unité de liaison conduit à la formation d'un dimère $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{HSQ})_6]$ à travers les groupements hydrogénosquarate. La tridimensionnalité de la structure est assurée par les liaisons hydrogène O-H...O.

◆ Le composé $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ est aussi synthétisé par voie hydrothermale et sa structure a été déterminée à partir de la diffraction des rayons X par un monocristal. Les polyèdres de lanthane LaO_9 partagent deux arêtes à travers deux atomes d'oxygène O4 qui appartiennent au groupement squarate SQ1 et deux atomes d'oxygène O5 qui appartiennent au groupement squarate SQ2, pour former des chaînes en zigzag suivant l'axe c . Les molécules d'eau Ow1 et Ow2 sont liées à un atome de lanthane et acceptent une liaison hydrogène par leur second doublet libre. Elles sont donneuses de liaisons hydrogène vers deux atomes d'oxygène de groupements squarate.

A speech bubble with a double-line border, containing the word ANNEXES in a serif font.

ANNEXES

Annexe A-1. Diagramme de diffraction de $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (1)

$2\theta_{EXP}$ (degrés)	I/I_0	d_{EXP} (Å)	$h k l$	$\Delta 2\theta$ (degrés)
14,560	44,7	6,0787	1 1 0	0,018
15,640	100,0	5,6613	0 2 0	0,017
			0 1 1	0,019
18,020	41,9	4,9186	-1 1 1	0,009
20,758	32,1	4,2756	0 2 1	0,005
21,714	51,9	4,0894	1 1 1	0,002
22,618	70,4	3,9280	-1 2 1	0,003
24,721	42,2	3,5984	2 0 0	0,003
26,670	74,5	3,3397	-1 3 0	0,001
27,429	34,0	3,2490	-1 0 2	0,000
28,435	17,5	3,1363	0 1 2	0,001
29,397	13,2	3,0358	2 2 0	0,001
30,089	7,1	2,9675	-2 2 1	-0,001
31,616	7,1	2,8276	0 4 0	0,000
			0 2 2	0,004
31,738	9,1	2,8170	-1 2 2	-0,002
31,859	9,2	2,8066	2 1 1	0,000
32,452	12,8	2,7566	1 0 2	0,000
32,786	11,8	2,7293	-2 0 2	-0,001
33,758	5,6	2,6529	-2 1 2	-0,004
34,430	7,3	2,6027	-2 3 0	-0,003
34,543	9,2	2,5944	0 4 1	-0,004
34,768	31,2	2,5781	2 2 1	-0,005
35,028	3,1	2,5596	-2 3 1	-0,001
35,732	4,2	2,5108	-1 4 1	0,000
36,376	35,0	2,4678	0 3 2	0,000
37,830	16,7	2,3765	1 4 1	-0,005
			-3 1 1	0,009
38,330	7,7	2,3463	3 1 0	-0,003
40,404	18,6	2,2305	-3 2 1	0,008
40,791	17,5	2,2103	-2 3 2	0,005
41,077	3,5	2,1956	-2 4 1	-0,007
41,419	16,8	2,1782	-1 1 3	-0,004
41,929	10,9	2,1528	2 1 2	0,004
42,285	20,5	2,1355	0 1 3	0,005
43,264	6,1	2,0895	-1 5 1	-0,001
43,650	14,8	2,0719	-2 0 4	0,006
44,599	13,3	2,0300	0 2 3	-0,011
44,759	21,8	2,0231	2 4 1	-0,009
45,068	8,6	2,0100	1 5 1	-0,007
45,939	8,6	1,9738	1 4 2	0,004
47,951	18,7	1,8956	2 3 2	0,004
48,252	6,0	1,8845	0 3 3	0,002
48,980	4,7	1,8582	0 5 2	-0,007
49,451	6,4	1,8416	3 3 1	-0,006
49,832	1,1	1,8284	3 4 0	0,011

Annexe A-2. Diagramme de diffraction de Pb (C₄O₄) (2)

$2\theta_{\text{EXP}}$ (degrés)	I/I ₀	d _{EXP} (Å)	h k l	$\Delta 2\theta$ (degrés)
7,257	4,5	12,1715	2 0 0	0,019
11,253	2,8	7,8567	0 0 1	0,002
11,571	10,1	7,6415	0 2 0	0,013
13,180	10,0	6,7120	1 1 1	-0,001
13,397	8,6	6,6038	2 0 1	0,018
13,686	4,1	6,4650	2 2 0	0,008
14,595	100	6,0643	4 0 0	0,020
16,162	2,5	5,4797	0 2 1	0,016
16,755	<1	5,2871	3 1 1	-0,001
17,755	9,1	4,9915	2 2 1	0,040
18,446	<1	4,8060	4 0 1	0,014
21,106	5,9	4,2060	1 3 1	-0,001
21,953	2,7	4,0456	6 0 0	0,002
22,283	5,3	3,9864	5 1 1	-0,001
22,622	6,9	3,9274	0 0 2	-0,001
23,290	35,9	3,8163	0 4 0	-0,001
23,537	<1	3,7768	3 3 1	0,012
23,658	5,8	3,7577	1 1 2	0,001
23,793	2,5	3,7367	2 0 2	0,001
24,431	2,3	3,6405	2 4 0	0,001
24,734	8,9	3,5966	6 0 1	0,001
24,890	7,7	3,5744	6 2 0	0,002
25,485	25,8	3,4923	0 2 2	0,000
25,862	<1	3,4423	3 1 2	-0,001
25,936	<1	3,4326	0 4 1	0,001
26,538	<1	3,3561	2 2 2	-0,003
26,972	4,5	3,3031	2 4 1	0,001
27,021	4,0	3,2972	4 0 2	0,001
27,391	29,1	3,2535	6 2 1	0,004
27,589	11,8	3,2306	4 4 0	0,001
27,800	3,9	3,2065	5 3 1	-0,001
28,720	7,0	3,1059	7 1 1	0,013
28,929	27,3	3,0839	1 3 2	0,001
29,487	20,3	3,0268	8 0 0	0,014
29,817	3,3	2,9941	4 2 2	-0,002
30,784	1,8	2,9022	3 3 2	0,001
31,585	6,2	2,8304	8 0 1	0,002
31,632	6,9	2,8263	1 5 1	-0,001
32,692	39,4	2,7370	0 4 2	0,001
33,255	7,8	2,6920	7 3 1	-0,002
33,882	3,0	2,6436	6 2 2	0,002
34,219	10,5	2,6183	0 0 3	-0,002
35,031	5,0	2,5594	2 0 3	0,001
35,656	2,0	2,5160	9 1 1	-0,002
36,040	51,5	2,4901	2 6 0	0,001
36,242	31,6	2,4766	0 2 3	0,001
36,517	3,4	2,4584	3 1 3	-0,001
37,016	3,4	2,4266	2 2 3	0,002
37,464	3,7	2,3986	1 5 2	0,004

ANNEXES

37,873	4,9	2,3737	2 6 1	0,002
38,331	2,6	2,3463	4 6 0	0,006
38,826	4,1	2,3176	1 3 3	-0,008
39,258	3,1	2,2931	4 2 3	0,005
39,729	2,2	2,2669	6 4 2	-0,001
40,075	1,9	2,2482	4 6 1	0,001
40,630	5,4	2,2187	10 2 1	0,006
41,032	9,1	2,1979	6 0 3	0,005
41,920	23,2	2,1534	6 6 0	0,007
42,300	7,9	2,1349	0 6 2	0,009
42,501	5,0	2,1253	2 4 3	0,019
43,182	3,4	2,0933	1 7 1	0,003
43,540	8,0	2,0769	6 6 1	0,003
44,189	12,2	2,0479	10 4 0	-0,020
44,500	3,8	2,0343	3 7 1	-0,012
44,772	4,3	2,0226	12 0 0	-0,018
44,971	12,0	2,0141	4 6 2	0,004
45,740	2,6	1,9820	10 4 1	-0,027
46,319	4,2	1,9586	12 0 1	-0,021
47,049	2,8	1,9299	3 5 3	0,008
47,711	10,3	1,9047	6 4 3	0,004
48,701	<1	1,8682	4 0 4	0,006
49,099	25,0	1,8540	0 8 1	0,007
49,705	16,3	1,8328	2 8 1	-0,020
49,880	10,0	1,8268	1 3 4	0,004
49,948	10,5	1,8245	0 6 3	0,007

Annexe A-3. Diagramme de diffraction de Pb (C₄O₄) (3)

2θ_{EXP} (degrés)	I/I₀	d_{EXP} (Å)	h k l	Δ2θ (degrés)
14,680	49,2	6,0293	0 0 2	0,006
20,358	39,0	4,3587	1 1 0	0,004
25,198	100	3,5314	1 1 2	0,000
28,950	21,3	3,0816	2 0 0	0,002
29,625	6,3	3,0129	0 0 4	-0,005
32,615	32,5	2,7432	2 0 2	-0,005
33,320	4,1	2,6868	2 1 1	0,000
36,192	33	2,4799	1 1 4	0,020
41,405	15,4	2,1789	2 2 0	0,001
41,905	29,1	2,1541	2 0 4	-0,008
44,162	16,8	2,0491	2 2 2	0,000
45,094	4,2	2,0089	0 0 6	-0,003
46,564	17,8	1,9488	3 1 0	-0,001
49,079	26,8	1,8547	3 1 2	0,010
49,944	10,2	1,8246	1 1 6	0,003
51,732	8,1	1,7656	2 2 4	-0,002
54,485	11,9	1,6827	2 0 6	-0,006
56,160	13,0	1,6364	3 1 4	0,000
59,999	2,8	1,5406	4 0 0	-0,005

Annexe A-4. Diagramme de diffraction de $Sr(C_4H_9O_4)_2(H_2O)_5, 0,5H_2O$

$2\theta_{EXP}$ (degrés)	I/I_0	d_{EXP} (Å)	$h k l$	$\Delta 2\theta$ (degrés)
8,167	2,6	10,8173	2 0 0	0,002
10,842	70,2	8,1536	1 1 0	-0,001
12,769	55,5	6,9271	-2 0 2	0,000
14,657	1,3	6,0388	0 0 2	0,000
15,676	100	5,6485	-4 0 2	0,000
15,873	9,2	5,5788	3 1 0	0,000
16,376	32,8	5,4086	4 0 0	0,004
16,540	9,9	5,3553	-1 1 2	-0,008
17,010	87,1	5,2084	-3 1 2	0,000
19,845	26,3	4,4703	1 1 2	0,003
20,053	50,7	4,4233	2 0 2	-0,001
20,163	46,7	4,4016	0 2 0	0,002
20,990	15,1	4,2289	-5 1 2	0,002
21,782	3,5	4,0769	2 2 0	0,002
22,882	51,6	3,8834	-5 1 0	0,002
23,934	24,7	3,7150	-2 2 2	-0,002
24,670	10,1	3,6058	6 0 0	0,005
25,524	19,2	3,4871	3 1 2	0,000
25,642	20,8	3,4716	-4 2 2	0,002
26,080	22,1	3,4140	4 2 0	-0,001
26,415	6,4	3,3717	-2 0 4	0,000
27,031	26,0	3,2960	5 1 1	0,002
27,594	68,6	3,2300	-6 0 4	0,005
28,251	27,2	3,1564	-5 1 4	0,002
28,581	24,0	3,1207	2 2 2	-0,005
28,717	18,8	3,1062	-8 0 2	0,006
29,551	31,4	3,0204	-1 1 4	0,002
30,630	11,5	2,9164	-7 1 0	0,002
31,135	37,5	2,8703	-7 1 4	0,003
31,658	37,9	2,8240	-8 0 4	0,003
32,060	8,0	2,7895	6 2 0	0,000
32,447	7,8	2,7571	5 1 2	0,002
32,923	5,7	2,7183	-3 3 0	0,011
33,279	9,9	2,6901	-1 3 2	0,003
33,500	40,0	2,6728	-3 3 2	-0,018
33,938	<1	2,6393	4 2 2	-0,005
34,152	20,2	2,6233	-9 1 2	0,007
34,406	12,3	2,6045	-6 2 4	-0,004
35,101	11,9	2,5545	1 3 2	-0,005
35,345	13,3	2,5374	-8 2 2	0,010
35,809	19,7	2,5056	-8 2 3	0,013
36,051	6,9	2,4893	0 2 4	0,007
36,517	21,6	2,4586	-10 0 2	0,008
36,754	53,2	2,4433	-1 1 5	0,019
36,974	16,4	2,4293	-5 3 0	-0,013
37,821	32,9	2,3768	-8 2 4	0,002
38,753	17,0	2,3218	3 3 2	0,001
38,962	22,8	2,3098	-6 0 6	-0,012
39,253	6,2	2,2933	-3 0 6	-0,008
39,834	<1	2,2612	5 3 1	0,019
40,090	13,6	2,2474	7 1 2	0,005
40,268	32,7	2,2378	-3 3 4	0,011
40,427	8,4	2,2294	6 6 2	-0,012

ANNEXES

40,752	9,5	2,2124	4 0 4	0,011
40,873	8,4	2,2061	-7 1 6	-0,006
40,978	7,7	2,2007	0 4 0	-0,004
41,648	11,6	2,1668	-1 3 4	0,009
41,809	12,3	2,1588	2 4 0	-0,012
41,913	9,9	2,1537	-11 1 2	0,000
42,061	27,0	2,1465	-10 2 2	-0,011
42,443	3,9	2,1281	-7 3 0	0,000
42,826	16,3	2,1099	-7 3 4	0,001
43,092	4,1	2,0975	-2 4 2	-0,006
43,214	9,7	2,0919	-9 1 6	0,001
43,718	7,6	2,0689	0 4 2	-0,012
43,898	3,6	2,0608	-12 0 4	-0,015
44,003	4,8	2,0562	-11 1 1	-0,010
44,134	7,0	2,0504	-4 4 2	0,000
44,260	27,4	2,0448	-6 2 6	-0,002
44,392	5,1	2,0390	4 4 0	-0,007
44,516	5,3	2,0336	-4 2 6	-0,004
45,011	2,7	2,0124	0 0 6	0,010
45,171	11,2	2,0057	-9 3 2	0,007
45,461	10,3	1,9935	5 1 4	0,002
45,875	35,6	1,9765	4 2 4	0,012
46,033	39,2	1,9701	2 4 2	0,003
46,501	5,9	1,9514	4 4 1	-0,009
46,748	2,9	1,9416	-10 2 0	-0,008
47,058	10,9	1,9295	-11 1 6	0,004
47,312	8,7	1,9198	11 1 0	-0,016
47,762	5,7	1,9027	8 2 2	0,013
47,854	2,3	1,8993	6 0 4	-0,009
48,253	4,7	1,8845	9 1 2	0,004
48,425	6,8	1,8782	-6 4 0	0,006
48,555	9,9	1,8735	-10 2 6	-0,009
48,757	13,1	1,8662	-12 2 4	-0,015
49,047	9,6	1,8558	-9 3 5	0,016
49,415	4,4	1,8429	-2 4 4	-0,005
49,769	5,5	1,8306	0 2 6	-0,001

Annexe A-5. Diagramme de diffraction de $La_2(C_4O_4)_3(H_2O)_4$

$2\theta_{EXP}$ (degrés)	I/I_0	d_{EXP} (Å)	$h k l$	$\Delta 2\theta$ (degrés)
10,386	32,3	8,5106	0 2 0	0,000
13,584	15,1	6,5133	0 1 1	0,007
13,847	100	6,3902	-1 1 0	0,000
16,308	2,0	5,4310	0 2 1	0,000
16,969	< 1	5,2209	-1 2 0	0,002
19,235	25,4	4,6106	-1 2 1	0,002
20,068	64,6	4,4211	0 3 1	0,000
20,263	8,2	4,3790	-1 3 0	0,010
20,857	2,5	4,2556	0 4 0	-0,001
22,269	14,5	3,9889	1 2 1	0,000
22,511	1,0	3,9465	-1 3 1	-0,015
24,410	< 1	3,6436	0 4 1	0,001
25,231	10,0	3,5269	0 0 2	0,001
25,824	8,4	3,4472	2 0 0	0,000
26,359	9,0	3,3785	-2 1 0	0,001
26,481	15,9	3,3632	-2 0 1	-0,003
26,560	16,2	3,3534	-1 1 2	-0,020
27,003	2,7	3,2993	-2 1 1	-0,003
27,352	1,0	3,2580	0 2 2	0,002
27,902	8,4	3,1950	-2 2 0	0,000
28,806	5,8	3,0968	1 4 1	0,001
29,107	11,5	3,0655	0 5 1	0,005
29,224	8,4	3,0535	1 5 0	-0,009
29,802	< 1	2,9955	0 3 2	-0,001
30,323	< 1	2,9452	-2 3 0	0,009
30,515	1,2	2,9271	-1 3 2	0,005
30,874	9,1	2,8939	-2 3 1	-0,012
30,954	13,8	2,8866	2 0 1	-0,007
31,051	12,8	2,8778	1 1 2	0,007
31,428	6,9	2,8442	2 1 1	0,014
31,508	5,2	2,8371	0 6 0	-0,002
32,619	6,4	2,7430	-2 0 2	0,000
32,936	3,4	2,7173	1 5 1	0,013
33,429	1,0	2,6783	-2 4 0	0,003
33,605	1,2	2,6647	-1 4 2	0,000
34,035	5,5	2,6320	0 6 1	0,001
34,321	7,3	2,6108	-2 2 2	0,000
34,849	9,5	2,5724	2 3 1	-0,001
35,599	< 1	2,5199	-1 6 1	0,001
36,353	2,2	2,4693	-2 3 2	0,003
37,257	11,1	2,4115	-1 5 2	0,008
37,392	2,7	2,4031	1 6 1	-0,014
37,556	< 1	2,3930	-2 5 1	-0,009
38,332	2,3	2,3463	-1 1 3	0,002
38,623	< 1	2,3293	0 1 3	-0,001
39,046	2,9	2,3050	-2 4 2	0,010
39,253	6,8	2,2933	1 7 0	-0,002
39,527	7,2	2,2781	3 1 0	-0,010
39,728	1,1	2,2670	0 2 3	-0,010

ANNEXES

39,895	4,2	2,2579	2 0 2	-0,002
40,254	4,4	2,2386	-3 2 1	0,003
40,642	5,1	2,2181	-3 2 0	0,011
40,784	8,9	2,2107	0 6 2	-0 ,002
40,961	5,6	2,2016	2 5 1	-0,003
41,177	10,0	2,1905	-2 6 0	0,001
41,342	4,0	2,1821	2 2 2	0,003
41,542	9,2	2,1721	0 3 3	0,002
42,456	3,9	2,1274	0 8 0	0,006
42,940	7,3	2,1046	-3 1 2	0,004
43,680	5,3	2,0706	-1 4 3	0,008
44,012	< 1	2,0558	3 1 1	0,001
44,287	6,4	2,0436	1 2 3	0,000
44,433	5,3	2,0373	-3 4 1	0,001
45,016	4,1	2,0122	3 2 1	0,001
45,179	5,3	2,0053	-2 3 3	0,004
45,438	< 1	1,9945	2 4 2	-0,001
45,699	4,9	1,9837	-1 8 1	0,001
46,013	5,1	1,9709	-2 7 1	-0,011
47,182	2,3	1,9248	1 8 1	0,000
47,708	3,1	1,9048	3 5 0	0,000
48,187	2,4	1,8869	1 4 3	0,000
48,690	2,0	1,8686	1 7 2	0,003
48,872	2,9	1,8621	3 4 1	0,002
49,884	3,4	1,8267	0 9 1	0,004

A speech bubble with a black outline and a light gray drop shadow, containing the text "Les travaux scientifiques réalisés".

Les travaux
scientifiques réalisés

Les travaux scientifiques réalisés

Publication

1- A. BOUHALI, C.TRIFA, S. BOUACIDA, C. BOUDAREN & T. BATAILLE
«Poly[[μ -aqua-tetraaquabis(μ -2-hydroxy-4-oxocyclobut-1-ene1,3 diolato)strontium] hemihydrate]». *Acta Cryst.* (2011), E67, m1130-m1131.

Communications

1- C. BOUDAREN, A. BOUHALI, C. TRIFA, S. LIFA, M. DIB & T. BATAILLE.
First United Arab Emirates Conference on Pure and Applied Chemistry (ECPAC11), March 1-3, **2011**.

2- A. BOUHALI, C.TRIFA, S.LIFA, M.E. DIB, A.BENSADDEK & C.BOUDAREN.
«Crystal structure and characterization of Lanthanum (III) squarate tetrahydrate».
9^{ème} journées de chimie théorique et computationnelle-Constantine, 7-9 Novembre **2010**.

3- A. BOUHALI, C. TRIFA, A. BENSADDEK, C.BOUDAREN, T. BATAILLE & N.AUDEBRAND
VII^{èmes} Journées Internationale de Chimie- Constantine, 7 -9 Décembre **2009**.

4- A. BOUHALI, C. TRIFA, C.BOUDAREN, N.AUDEBRAND & T. BATAILLE
11th European Powder Diffraction Conference- Poland, September 19th -22nd **2008**.

5- A. BOUHALI, C.TRIFA, S.BOUNOUA, C.BOUDAREN, T.BATAILLE & N.AUDEBRAND
3rd Crystallographic Algerian Congress- Oran, 20-22 Avril **2008**.

6 - A. BOUHALI, C.TRIFA, C.BOUDAREN, T.BATAILLE & N.AUDEBRAND
8^{èmes} Journées de Chimie Théorique- Alger, 30-31 octobre **2007**.

7- A. BOUHALI, C. TRIFA, T. BATAILLE & C.BOUDAREN
2nd French-Syrian Meeting on Chemistry- Toulouse, July 9th -13th **2005**.

8 - A. BOUHALI, C.TRIFA, S.BOUHROUM, H. MERAZIG & C.BOUDAREN.
VI^{èmes} Journées de Chimie- Constantine, 13-15 Avril **2004**.



RÉSUMÉS

RÉSUMÉ

Le thème principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux squarates simples de plomb, strontium et de lanthane. La synthèse par voie hydrothermale de plusieurs phases constitue la particularité de ce travail. Les structures cristallines ont été résolues à partir des données de la diffraction des rayons X par poudre et par monocristal.

Trois nouvelles variétés de squarate de plomb ont été mises en évidence : $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)$ **(1)**, $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(2)** de symétrie orthorhombique et $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(3)** de symétrie quadratique. Une autre phase originale d'hydrogénosquarate de strontium $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée. Le squarate de lanthane tétrahydraté $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ de symétrie monoclinique est aussi synthétisé. Plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir :

- La spectroscopie RAMAN qui a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements squarate et les molécules d'eau.
- L'analyse Thermodiffraction (TDXD) et thermogravimétrie (ATG) qui ont permis une interprétation détaillée du processus de déshydratation de $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)$ et l'identification d'une nouvelle phase monohydratée $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)$ **(1)** et un polymorphe de son état anhydre $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(2)**. Le mécanisme de décomposition thermique du précurseur étudié a montré que le composé final étant l'oxyde de plomb $\alpha\text{-PbO}$.

Les diagrammes de diffraction par la poudre des phases rencontrées ont été indexés.

Mots-clés :

- Synthèse hydrothermale
- Structure cristalline
- Décomposition thermique
- Squarate de plomb
- Squarate de lanthane
- Hydrogénosquarate de strontium

ABSTRACT

The principal topic of this thesis bases on the synthesis and characterization of new simple squarates of lead, strontium and lanthanum. The hydrothermal reaction of novel phases until now make the originality of this work. Crystalline structures were solved from the data of the powder and single-crystal X-rays diffraction.

Three new phases of lead squarate were obtained: $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)$ **(1)**, $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(2)** of the orthorhombic system and $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(3)** of the quadratic system. Another original phase of strontium hydrogen squarate $\text{Sr}(\text{C}_4\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5, 0,5\text{H}_2\text{O}$ was studied. Lanthanum squarate tetrahydrate $\text{La}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ of the monoclinic system was also synthesized. Several analysis methods were used:

- RAMAN spectroscopy made it possible in a preliminary stage to confirm the existence of squarate groups and water molecules.
- The TDXD (Thermal Dependent X-ray Diffraction) and Thermogravimetric analysis (TG) allowed a detailed interpretation of the dehydration process of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)$ and identification of a new monohydrate phase and one of its anhydrous state $\text{Pb C}_4\text{O}_4$ **(2)**. The final stage of the thermal decomposition mechanisms of the studied precursor led to the formation of lead oxide $\alpha\text{-PbO}$.

The powder diffraction diagrams of the phases find were indexed.

Key words:

- Hydrothermal synthesis
- Crystal structure
- Thermal decomposition
- Lead squarate
- Lanthanum squarate
- Strontium hydrogen squarate

ملخص

ان ضُع الأساس. زيذه الأ طرْحَتِيبن ع ح حَض زُ وَاست س كُارات جَذَنفَس ظَن هز طَبص لِن س خُنَس وُ لَنخُيُن ح حَض زُ عذة أطارَق طرْقَتانخ وُ وِلحزا رُ. لُ وُلُهَيِنِي عُلْبَت لِعزاج الاشعَلِن سُرُت ع هَ أُنسب حُ ق أنبُرات حُ جِي عِفَتان يُبِثان بهُرُتَنه تُلُغِبَت.

الدا طار جَذة ن س كُارات لِنز طَبص حِي ا ن حَظَل عِيُوبُ : (1) $Pb(H_2O)(C_4O_4)$, (2) $Pb C_4O_4$ ان دُ حَبهُر فِلِظَبو ان عُن ان سَخِي اُ (3) $Pb C_4O_4$ ان دُ حَبهُر فِلِظَبو لِن زَبب ع. يَزكِب جَذد آخز $Sr (C_4HO_4)_2 (H_2O)_5, 0,5H_2O$ ح جُ وَا سَخو س كُارات لِنخُيُن وُ $La_2 (C_4O_4)_3 (H_2O)_4$ ان دُ حَبهُر فِلِظَبو أ ح ب انبُ و ح ح حَض زُ مَن قَدِج اس خُ عِل عذة تُبِثان وَا سِتَظَبِي ض ي ذهان تُلُغِبَت هِيُوبُ:

- اُنظَبفُ RAMAN قذ س ح حَب طرْقَت ح يُنْتِي ن ا ح أ ك ذِي ن ح لِن س كُارات جُ عِيُوبُ ثانُ بء
- ان خزِي لِعزاج TDXD اُنخ ه م لِحزا رُ بِلِطت ATG س ح ب وَا سِت ج ف ا ف $Pb(H_2O)_4(C_4O_4)$
- ا ن حَظَل ع هِي زكِب ن جَذدَن (1) $Pb(H_2O)(C_4O_4)$ (2) $Pb C_4O_4$. اُنْبِت اُنخ ك ك لِحزا رُ اُنْبِي ن ه زكِب ان دُر س اد اُنخ شُر ك مَطَس ذلِز طَبص α -PbO.
- ن قذ ح حِي ز قِي ي خ طَبت لِعزاج الاشعَت ع كَا سِب ح ن ال طاران طَبفَت.

للإلمامات المهمّة

- طرْقَتانخ وُ وِلحزا رُ
- انبُ بَثان بهُرُت
- اُنخ ك ك لِحزا رُ
- س كُارات لِنز طَبص
- س كُارات لِنخُيُن وُ
- ي دُر جُ س كُارات لِن س خُنَس وُ