

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme

DE DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

Option : CHIMIE INORGANIQUE

THÈME

**Synthèse, caractérisation et étude structurale des
précurseurs de faible stabilité thermique à base de
baryum, de strontium et de sodium**

Présentée Par : **Chahrazed TRIFA**

Soutenue le : **15/05/ 2014**

Devant la commission d'examen:

S. E. BOUAOUD

Président

Professeur, Université Larbi ben M'hidi- Oum el Bouaghi

C. BOUDAREN

Directeur de thèse

Professeur, Université Constantine 1

T. BATAILLE

Examineur

Chargé de Recherche, Université de Rennes 1- France

A. BOUTARFAIA

Examineur

Professeur, Université Kasdi Merbah- Ouargla

A. BOUDJAADA

Examineur

Professeur, Université Constantine 1

S. BOUACIDA

Examineur

Maître de Conférences, Université Larbi ben M'hidi- Oum el Bouaghi

« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait;

on ne voit que ce qui reste à faire. »

Marie Curie

DEDICACE



Je dédie ce travail à ... ✍️

A la mémoire de mon défunt père

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que tu as consenti pour mon instruction et mon bien être.

Que ce modeste travail soit l'exhaucement de tes vœux tant formulés, le fruit de tes innombrables sacrifices, bien que je ne t'en acquitterai jamais assez.

Combien j'ai souhaité ta présence parmi nous afin de voir ce rêve exhaucé. Or le destin était plus fort que nous, tu as préféré nous quitter à l'éternel. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde!

A ma très chère mère

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

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.

Que Dieu tout puissant te garde et te procure santé, bonheur et longue vie pour que tu demeures le flambeau illuminant le chemin de tes enfants.

A mes frères et mes sœurs

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A mes neveux et mes nièces

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

A mes beaux frères et mes belles sœurs

A ma chère amie Amira

A toute ma grande famille

Remerciements

La fameuse page des remerciements. On y pense beaucoup pendant la rédaction, mais il y a beaucoup de travail avant d'y arriver. C'est enfin le moment d'exprimer ma gratitude envers toutes celles et tous ceux qui ont contribué à ce travail, qui m'ont aidée ou soutenue pendant ces quelques années qui sont passées si rapidement. Mais je souhaite aussi remercier certaines personnes sans qui je ne serai jamais arrivée jusqu'ici.

Cette thèse a été réalisée à l'unité de recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), de la Faculté des Sciences Exactes à l'université Constantine 1.

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Mr. **Chaouki Boudaren**, Professeur à l'Université Constantine 1, qui pendant ces années n'a fait que du bien pour encadrer ma thèse. Il m'a laissé beaucoup de liberté et d'initiative et s'est toujours soucié de mes projets aussi bien scientifiques que professionnels. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour l'aide qu'il m'a apporté à découvrir le monde de la recherche, pour la passion avec laquelle il m'a fait l'honneur de partager ses connaissances.*

*Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement mon co-directeur de thèse Mr. **Thierry Bataille**, Chargé de Recherche à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche. Toutes ces qualités ainsi que son savoir dans les domaines scientifiques Très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.*

*Je suis très honoré que Mr. **Salah Eddine Bouaoud**, Professeur à l'Université Larbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi a accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.*

*Je tiens à remercier infiniment Mr. **Sofiane Bouacida**, Maître de conférence à Larbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de participer à ce jury. Et je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, sa patience, son efficacité et son aide quant à la résolution de mes structures cristallographiques, pour les nombreuses discussions scientifiques et par dessus tout son aide précieuse en cristallographie.*

REMERCIEMENTS

*Je remercie Mr. **Ahmed Boutarfaia**, Professeur et Recteur de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla, pour avoir accepté de juger ce travail et m'honorer de leur présence.*

*Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Mr. **Ali Boudjaada**, Professeur à l'Université Constantine 1, d'être venu participer à ce jury, au plus, pour l'ensemble des analyses spectroscopique qui ont été effectuées au sein du leur laboratoire (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie, Université Constantine 1).*

*Je remercie vivement Mr. **Hocine Merazig**, Professeur à l'Université Constantine 1 pour ses compétences en diffraction des RX sur monocristal, ainsi que pour sa constante bonne humeur.*

*Je tiens à remercier Mr. **Thierry Roisnel** responsable du centre de diffractométrie X de Rennes 1 (CDIFX), dans la mise en œuvre et la réalisation des mesures des rayons X sur monocristal.*

*Je remercie également Mr. **Ali Bouddine**, pour les analyses spectroscopiques qu'il a réalisé pour moi.*

*Mes remerciements vont également à tous mes collègues et mes amis du laboratoire, plus particulièrement à Mme **Amira Bouhali** pour les encouragements et le soutien moral, et pour la gentillesse,... que ce soit dans les meilleurs moments, trop nombreux selon moi pendant ces années ☺ comme dans les pires, pas assez nombreux... ☹.*

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien pour son soutien financier.

Un grand merci aussi à tous ceux qui ont contribué de près comme de loin au bon déroulement de cette thèse...

Un immense merci à toute ma famille pour avoir toujours cru en moi et avoir été à mes côtés dans mes déceptions et mes joies. A travers ce manuscrit, je tiens également à les remercier de m'avoir supportée tout au long de cette thèse. Et je continue d'apprécier leur chaleureuse présence à mes côtés.

Chahrazed TRIFA

05/2014.

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	4

CHAPITRE I : *Techniques expérimentales et outils*

I-1 DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL.....	5
I-1-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR UN MONOCRISTAL.....	6
I-1-1.1 Choix du monocristal.....	6
I-1-1.2 Etude sur un diffractomètre.....	7
a. Diffractomètre 4 cercles à détecteur ponctuel.....	7
b. Diffractomètre 4 cercles à détecteur spatial CCD.....	7
c. Diffractomètre automatique Bruker Apex II.....	9
I-1-2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE.....	10
I-1-2.1 Préparation des échantillons.....	11
I-1-2.2 Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre.....	11
a. Enregistrements des données.....	11
b. Consultation de la base de données.....	11
c. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre.....	11
I-1.2.3 Diffractomètres utilisés.....	13
a. Diffractomètre Siemens D500.....	13
b. Thermodiffractométrie séquentielle : INEL CPS 120.....	14
I-2 CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE.....	17
I-2.1 Spectroscopie Raman.....	17
a. Principe de la méthode.....	17
b. Appareillage.....	19
I-2.2 Spectroscopie infrarouge (IR-TF).....	19

SOMMAIRE

a. Principe de la méthode.....	19
b. Appareillage.....	20
I-2.3 Analyse semi-quantitative par EDS.....	20
a. Principe.....	20
b. Appareillages.....	21
I-2.4 Analyse par fluorescence X.....	21
a. Principe.....	21
b. Appareillage.....	22
I-3 ETUDES COMPLEMENTAIRES : caractérisation par l'analyse thermique	22
a. Analyses thermodiffractométriques (TDXD).....	22
b. Analyses thermiques (ATG/ATD).....	22
I-4 METHODE DE SYNTHESE	23
I-4.1 Synthèses par voie de chimie douce (en solution)	23
I-4.2 Synthèses par voie hydrothermale	23
BIBLIOGRAPHIE	25

CHAPITRE II : Généralités sur les matériaux hybrides poreux à base d'alcalino-terreux

II-1 GENERALITES SUR LES MATERIAUX HYBRIDES POREUX	28
II-1.1 Les matériaux poreux	28
II-1.2 Dimensions des pores et classement des matériaux poreux.....	29
II-1.3 Synthèse des matériaux hybrides	32
II-2 LA CHIMIE DES OXALATES DES METAUX MIXTES.....	32
II-2.1 L'acide oxalique.....	32
II-2.2 Les modes de coordination de l'ion oxalate	34
II-2.3 La chimie des oxalates de baryum et de strontium.....	34
a. Les oxalates de Baryum.....	34
➤ $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$	34

SOMMAIRE

➤ L'oxalate acide de Baryum dihydraté $H_2C_2O_4$, $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	35
➤ L'oxalate de Baryum dihydraté $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	35
➤ L'oxalate titanyle de Baryum $BaTi(C_2O_4)_2 \cdot 4.5H_2O$	35
➤ L'oxalate mixte de baryum et de zirconium heptahydraté	35
b. Les oxalates de Strontium	36
➤ Oxalate de Strontium $Sr(C_2O_4)$	36
➤ L'oxalate acide de strontium $Sr(HC_2O_4) \cdot \frac{1}{2}(C_2O_4) \cdot H_2O$	36
➤ L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté	36
➤ L'oxalate ternaire de cadmium, zirconium et strontium hexahydraté	36
II-2. 4 Propriétés et applications des composés à base de groupements oxalates	39
a. Précurseurs d'oxydes mixtes	39
b. Aimants moléculaires	39
c. Autres propriétés remarquables	39
II-3 LA CHIMIE DES SQUARATES DES METAUX MIXTES	40
II-3.1 Introduction	40
II-3.2 L'acide squarique	41
II-3.3 Les modes de coordination de l'ion squarate	42
II-3.4 La chimie des squarates de baryum et de strontium	44
a. Les squarate de baryum	44
➤ $BaC_4O_4 \cdot 3H_2O$	44
➤ BaC_4O_4	44
➤ $[Ba(C_4O_4)_{0.5}(H_2O)_2]_2[Cu(C_4O_4)_2(H_2O)_2]$	44
➤ Barium tetrakis μ -squarato-01,02)-diplatinate(II) hexahydrate	44
b. Les squarate de Strontium	45
➤ $SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$	45
II-4 SUR LES LIAISONS CHIMIQUES	46
II-4.1 La liaison hydrogène	47

SOMMAIRE

II-4.2 Les liaisons cation - oxygène	47
BIBLIOGRAPHIE	48

CHAPITRE III : *L'oxalate mixte de Baryum et de Strontium* *Ba_{0.741}Sr_{0.259}C₂O₄*

III-1 INTRODUCTION	53
III-2 PARTIE EXPERIMENTALE.....	53
III-2.1 Préparation de (Ba _{0.741} Sr _{0.259}) C ₂ O ₄	53
III-2.2 Caractérisation préliminaire	54
a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	54
b. Caractérisation par fluorescence X.....	54
III-3 INDEXATION DE DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE (Ba _{0.741} Sr _{0.259}) C ₂ O ₄	55
III-4 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE (Ba _{0.741} Sr _{0.259}) C ₂ O ₄ Á PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL.....	55
III-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	59
III-5.1 Le polyèdre de coordination de baryum/strontium	61
III-5.2 Les groupements oxalate	62
III-5.3 Relations structurales	63
III-6 CONCLUSION	65
BIBLIOGRAPHIE	66

CHAPITRE IV : *Dihydrogène Squarate de Baryum et de Strontium* *Hémi Hydraté*

IV-1 INTRODUCTION.....	68
IV-2 PARTIE EXPERIMENTALE.....	68
IV-2.1 Préparation de [Ba _{0.355} Sr _{0.645} (HC ₄ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₅] 0.5 H ₂ O.....	68
IV-2.2 Caractérisation préliminaire.....	68

SOMMAIRE

a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge et μ -Raman	68
b. La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS).....	71
IV-3 INDEXATION DE DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE $[\text{Ba}_{0.355} \text{Sr}_{0.645} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$	72
IV-4 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE $[\text{Ba}_{0.355} \text{Sr}_{0.645} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$ Á PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL	73
IV-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	79
IV-5.1 Structure tridimensionnelle.....	79
IV-5.2 Le polyèdre de coordination de baryum/strontium.....	82
IV-5.3 Le ligand hydrogène squarate	84
IV-5.4 Les molécules d'eau	86
IV-6 DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $[\text{Ba}_{0.355} \text{Sr}_{0.645} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$.....	90
IV-7 CONCLUSION.....	93
BIBLIOGRAPHIE	94

CHAPITRE V : *Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydraté*

V-1 INTRODUCTION	96
V-2 PARTIE EXPERIMENTALE.....	96
V-2.1 Préparation de $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$	96
V-2.2 Caractérisation préliminaire.....	96
a. Caractérisation par spectroscopie μ -Raman.....	96
b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	97
V-4 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$ Á PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL.....	98
V-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	104
V-5.1 Structure tridimensionnelle.....	104
V-5.2 Le polyèdre de coordination de baryum.....	107
V-5.3 Le ligand hydrogène squarate.....	109
V-5.4 Les molécules d'eau	111

SOMMAIRE

V-5.5 Etude comparatives	115
V-6 DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE [Ba (HC₄O₄)₂ (H₂O)₅] H₂O	117
V-7 CONCLUSION.....	118
BIBLIOGRAPHIE.....	119

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di-μ-nitratosodium]]

VI-1 INTRODUCTION.....	121
VI-2 PARTIE EXPERIMENTALE.....	122
VI-2.1 Préparation de [(C₃H₅N₂) (Na(NO₃)₂)]	122
VI-2.2 Caractérisation préliminaire.....	122
a. Caractérisation par μ-Raman.....	123
b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	123
VI-4 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE [(C₃H₅N₂) (Na(NO₃)₂)] Á PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL.....	124
VI-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	130
VI-5.1 L'unité asymétrique.....	130
VI-5.1 Partie anioniques.....	131
VI-5.3 Partie cationiques.....	134
VI-5.4 Liaisons hydrogène	135
➤ Construction des graphes des liaisons hydrogène (Théorie des Graphes).....	136
VI-6 CONCLUSION.....	139
BIBLIIOGRAPHIE.....	140
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	142
ANNEXES.....	144

Communications et publications

Résumés

Introduction générale

Introduction

Les matériaux poreux qui peuvent être inorganiques, organiques ou à matrice mixte inorganique/organique représentent une classe de matériaux à forts intérêts scientifiques et technologiques. En effet, leurs cavités sont capables de stocker ou de capturer des liquides, des gaz ou des particules solides rendant ces matériaux très attractifs dans de nombreux domaines de recherche. Les solides poreux sont donc devenus au fil du temps des matériaux multifonctionnels économiquement stratégiques, en effet, actuellement ils représentent, directement ou par les activités qu'ils génèrent, 20% du PNB des pays industrialisés dans les domaines de l'énergie, la pétrochimie, la chimie fine, la médecine, la catalyse, les capteurs, la séparation et le stockage de gaz [1]... L'émergence de nouvelles applications technologiques ont requis néanmoins un grand contrôle de leurs propriétés poreuses.

Initialement limitée aux zéolithes (aluminosilicates)[2], cette famille s'est progressivement étendue aux tamis moléculaires de type aluminophosphate (ALPO) [3], aux nanotubes de carbone [4], aux silices mésoporeuses à structures ordonnées [5-6], aux carbones mésoporeux [7] et aux solides poreux hydrides appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks), dont le squelette tridimensionnel comporte des parties organiques et inorganiques reliées entre elles par des liaisons fortes.

C'est en effet au début des années 1990 qu'un pas décisif a été franchi avec la découverte de ces nouveaux solides poreux à matrice mixte organique-inorganique. De très nombreux exemples de ces solides ont été découverts et ce domaine de la science continue de grandir à une vitesse remarquable [8-12], en partie grâce aux innombrables possibilités offertes par la combinaison des chimies organique et inorganique, mais également en raison du fait que ces hybrides constituent une mine de systèmes pouvant avoir des propriétés très variées, parfois plusieurs, et capables d'éveiller l'intérêt du plus grand nombre, de la recherche fondamentale à l'application industrielle, de la catalyse à la physique du solide.

L'assemblage par coordination des unités inorganiques à base de cations métalliques avec les ligands organiques permet d'obtenir des matériaux aux topologies et aux propriétés variées. Les unités inorganiques sélectionnées sont des polyèdres métalliques. Les molécules organiques qui peuvent connecter les entités inorganiques sont très variées également. Parmi ces ligands, nous pouvons citer les carboxylates et les oxanions (oxalate et squarate) qui ont été choisis pour nos travaux.

Introduction générale

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, L'objectif de ces travaux a consisté, à synthétiser et caractériser des matériaux hybrides originaux à base de baryum, de strontium et de sodium, dont l'assemblage de polyèdres métalliques MOn [M : Ba, Sr, Na ; (n = 6, 8 et 9)] et de ligands organiques. La thermolyse conduit à la formation des oxydes ou carbonates de baryum, et de strontium.

Dans un premier temps, nous nous sommes orientés vers des carboxylates linéaires, et on choisit le ligand oxalate, un nouveau composé à base d'oxalate $C_2O_4^{2-}$ a été obtenu. Nous avons ensuite exploité la piste des oxocarbones $C_nO_n^{2-}$ (n=3-6), une famille de ligands organiques cycliques [7], vers le ligand hydrogène squarate $HC_4O_4^-$, dont l'utilisation reste aujourd'hui plus limitée, nous avons obtenu deux nouveaux composés. La littérature montre que la chimie des ces composés est très peu connue. Afin de continuer dans cette voie et d'obtenir des nouvelles structures, nous avons utilisé une molécule organique, qui a fait l'objet de plusieurs d'études dans la littérature, l'imidazole. Celui-ci conduit à l'obtention d'un nouveau composé à base de sodium et d'imidazolium, où l'imidazolium joue un rôle d'un agent structurant. En effet, la synthèse par voie hydrothermale est devenue une technique spécifique pour préparer ces nouveaux matériaux hybrides, en faisant en parallèle varier les paramètres expérimentaux qui peuvent régir la cristallisation des matériaux recherchés : composition des mélanges, température et durée de synthèse, dilution des milieux... L'étude structurale, pour chaque composé, a été effectuée, en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux et par poudre. La thermodiffraction, associée aux méthodes traditionnelles d'analyse thermique, est utilisée pour comprendre le mécanisme de décomposition thermique de ces composés.

Après avoir situé les motivations de ce travail, le plan de ce manuscrit de thèse se présente de la manière suivante :

Nous commencerons par un chapitre présentant d'abord les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation mises en œuvre durant la thèse.

Le deuxième chapitre de cette étude est une synthèse bibliographique basée sur trois axes principaux : i) l'état de l'art des matériaux poreux. ii) les principaux résultats bibliographiques sur les composés à base de groupements oxalates de manière générale (définition, historique, synthèse), iii) une dernière partie traitée les composés à base de groupements squarates, puis les structures contenant du baryum et de strontium en particulière.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des synthèses réalisées en présence de ligand oxalates. Un nouveau composé de formule $(\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}) \text{C}_2\text{O}_4$, a été découverts durant cette étude. La démarche d'optimisation de synthèse, les analyses par spectroscopie infrarouge IR et par fluorescence XRF, et la structure de ce composé seront détaillés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre sera consacré à un nouveau composé, $[\text{Ba}_{0.353} \text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$, obtenu en présence du ligand squarate. La synthèse, les analyses par spectroscopie (Raman, IR, EDS), la description détaillée de la structure et le mécanisme de décomposition thermique seront décrites successivement dans le même chapitre.

Le cinquième chapitre présentera la synthèse d'un nouveau composé hydrogène squarate à base de baryum de formule $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$, la caractérisation par spectroscopie Raman et infrarouge (IR), la structure et les multiples étapes de son schéma de décomposition thermique seront décrites dans le même chapitre.

Le sixième chapitre décrira la synthèse, la caractérisation par spectroscopie Raman et infrarouge (IR), et la structure d'un nouveau composé hybride à base de sodium et d'imidazolium.

Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus sur ce vaste domaine de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données. Les références ayant trait à un chapitre seront répertoriées à la fin de chacun d'entre eux. De même, les annexes décrivant les données de diffraction des RX par poudre des composés étudiés ainsi que les paramètres de vibration U_{eq} .

Notre travail de thèse nous a permis de résoudre et de caractériser quatre nouveaux composés à base de baryum, de strontium et de sodium, qui on fait l'objet de quatre publications internationales et de plusieurs communications nationales et internationales, il s'agit de:

1. Anhydrous barium strontium oxalate.
2. Catena-Poly[[{bis[tetraaqua(2-hydroxy-3,4-dioxocyclobut-1-en-1-olato- κO^1)barium strontium(0.35/0.65)]di- μ -aqua}-bis(μ -2-hydroxy-4-oxocyclobut-1-ene-1,3-diolato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^3$)] monohydrate].
3. Poly [[pentaquabis(μ_3 -hydrogen squarato)barium] monohydrate].
4. Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Férey, *Actual. Chim.*, **2007**, III-XV.
- [2] J. Janak, M. Krejci, E. E. Dubsy, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 72 (**1959**) 731-738.
- [3] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (**1982**) 1146-1147.
- [4] S. Iijima, *Nature.*, 354 (**1991**) 56-58.
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.*, 359 (**1992**) 710-712.
- [6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (**1992**) 10834-10843.
- [7] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem.*, B 103 (**1999**) 7743-7746.
- [8] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (**2008**) 191-214.
- [9] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoz-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (**2009**) 1257-1283.
- [10] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 1 (**2009**) 695-704.
- [11] G. Férey, *Dalton Trans.*, (**2009**) 4400-4415.
- [12] H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 112 (**2012**) 673-674.
- [13] R. West, Oxocarbons, *Academic Press*, New York., **1980**.

CHAPITRE I

Techniques expérimental et outils

Les travaux réalisés dans le cadre de ce travail de thèse font appel à des techniques expérimentales variées. Les descriptions des appareillages utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés sont brièvement décrits ci-dessous.

I-1 DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette techniques de base pour la caractérisation cristallographique de la matière repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur d'onde des rayons X ($0.2 \text{ \AA} < \lambda < 2 \text{ \AA}$). La périodicité spatiale des structures cristallines est à l'origine d'interférences constructives des rayonnements diffusés par les différents atomes. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi, les résultats de la diffraction X permettront d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho_{(r)j}$ et un facteur de forme f_e . Le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique f_a est la somme des facteurs de forme des électrons de l'atome :

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho_{(r)j} \cdot e^{iQr} dV_{(r)}$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformé de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour un angle de diffraction $2\theta = 0$, le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électrons Z . Lorsque l'angle de diffraction augmente, f_a diminue puisque des interférences destructives apparaissent en raison de la dispersion spatiale du nuage électronique.

Sur l'ensemble de la maille l'amplitude diffractée dans une direction donnée correspond à la somme des amplitudes complexes f_a diffusés par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et peut être écrite :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp(-B_j (\sin \theta / \lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + lz_j))$$

Avec N_j - nombre d'atomes

f_j - facteur de diffusion de l'atome j

CHAPITRE I: *Techniques expérimental et outils*

$\exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2)$ - transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome et ou B_j est le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

$\exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))$ - phase des ondes diffusées avec :

x_j, y_j, z_j - coordonnées réduites de l'atome j.

Par définition, l'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$$

I-1-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL

La radiocristallographie est l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons X. En rencontrant un cristal, ces rayonnements subissent, en particulier, le phénomène de diffraction. L'interprétation de ce phénomène permet de déduire deux types d'informations :

- * Analyse de la symétrie : caractéristique de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
- * L'architecture des molécules d'une part, et l'agencement des molécules entre elles d'autre part, autrement dit la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.

L'étude de la structure cristalline fait intervenir :

- ❖ Choix du monocristal
- ❖ Etude sur un diffractomètre
- ❖ Résolution et affinement de la structure

I-1-1.1 Choix du monocristal

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Au préalable, les cristaux sont triés à l'aide d'un microscope optique est testé pour vérifier leur cristallinité et l'absence de macles, une taille suffisante nécessaire pour obtenir des bonnes intensités de diffraction et leur forme géométrique simple permet d'indexer leur faces et obtenir une bonne correction d'absorption.

I-1-1.2 Etude sur un diffractomètre

Nous avons utilisé trois diffractomètre : diffractomètre automatique Mach3 Enraf-Nonius, diffractomètre 4 cercles à détecteur bidimensionnel CCD et un diffractomètre automatique Bruker Apex II.

a. Diffractomètre automatique Mach3 Enraf-Nonius

La résolution structurale à partir d'un monocristal d'oxalate mixte $\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}\text{C}_2\text{O}_4$ (voir chapitre III) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Mach3 ENRAF-NONIUS, équipé d'un détecteur ponctuel. Il opère avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. La recherche de la maille élémentaire est réalisée à partir de 25 réflexions qui sont ensuite affinées par la méthode des moindres carrés. Lorsque les écarts types sur les paramètres de maille sont faibles, le cristal est candidat à l'enregistrement. Avec un mode de balayage ω - 2θ , les intensités diffractées sont alors enregistrées. Un fichier qui contient pour chaque réflexion son intensité et son indexation est créé par le programme CAD-4 [1] Enraf Nonius, 1994] associé au diffractomètre.

b. Diffractomètre 4 cercles à détecteur spatial CCD

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

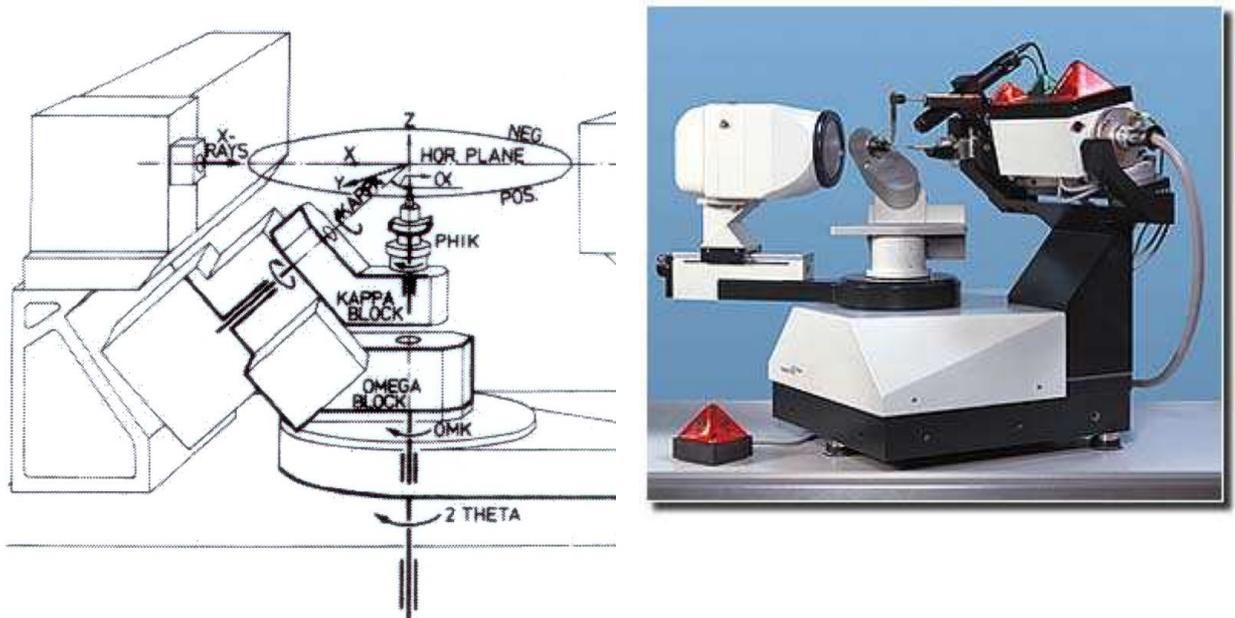


Figure I-1 : Schéma d'un diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa CCD (Source Enarf Nonius)

Cet appareil de géométrie Kappa, schématisé sur la figure ci-dessus, est caractérisé par quatre éléments principaux :

- Une source de rayons X (anticathode de molybdène) ;
- Un monochromateur à lame de graphite ;
- Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des 3 axes (ω , κ et ϕ), et de positionner ainsi les plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur) ;
- Un détecteur bi-dimensionnel, de type CCD dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction de cristaux de faible dimension ou possédant un faible pouvoir diffractant.

L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide du programme DENZO [2]. Les paramètres de maille sont affinés à l'aide du programme SCALEPACK [2].

c. Diffractomètre automatique Bruker Apex II

L'enregistrement de données de diffraction par un monocristal de l'hydrogène squarate de baryum monohydrate $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (voir chapitre V) a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker Apex II présenté ci-dessous (Figure I-2). Ce dernier est équipé :

- d'un détecteur CCD 2 dimensions fonctionnant à la température de -60°C , laquelle est atteinte par un dispositif à effet Peletier.



Figure I-2: *Diffractomètre automatique Bruker Apex II.*

- d'un microscope vidéo CCD pour visualisation directe du monocristal et obtention des paramètres nécessaires aux corrections d'absorption numériques.
- d'une station de travail avec écran plat 19" Pentium IV.
- d'un logiciel incluant les programmes de contrôle et d'acquisition des images APEX 2 par interface utilisateur graphique, stratégies de mesure, algorithmes 3D d'intégration des données générant les images et les jeux de données pour la résolution des structures cristallographiques et leurs affinements.

I-1-1.3 Résolution et affinement des structures

Dans une première étape, les intensités diffractées sont corrigées des effets de Lorentz polarisation et d'extinction, puis la majorité des corrections d'absorption sont réalisées à l'aide d'une méthode semi-empirique par la technique "Multi-scan" [3].

CHAPITRE I: *Techniques expérimental et outils*

Les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide du programme SIR2002 [4]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x , y , z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F_2 , à l'aide du programme SHELXL-97 [5]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC- OH [6]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [7]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [8].

Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants:

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

où:

$$w = \frac{4F_{obs}^2}{\sigma^2(I) \left(p |F_{obs}|^2 \right)^2}$$

et $0,02 < p < 0,08$, $\sigma(I)$ est l'écart-type sur l'intensité observée.

I-1-2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYON X SUR POUDRE

La diffraction des rayons X par les poudres est certainement l'une des techniques d'analyses les plus utilisées en chimie de l'état solide. Les analyses qualitative et quantitative, la connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons microcristallins trouvent, en effet, leurs applications dans de nombreux domaines. Les

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

I-1-2.1 Préparation des échantillons

D'une manière générale, la poudre doit être finement broyée (en milieu sec ou humide) afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle des cristallites. Cependant, les conditions de broyage ne nécessitent pas d'être rigoureuses pour la détermination de l'isotypie des composés et pour l'indexation des diagrammes de diffraction. En effet, il est recommandé de lisser les échantillons afin d'éviter une erreur systématique sur la position des raies de diffraction, due aux effets de surface. De même, une faible épaisseur de poudre prévient ce décalage systématique dû à la pénétration du faisceau incident dans l'échantillon, surtout lorsque celui-ci est peu absorbant.

I-1-2.2 Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre

a. Enregistrements des données

L'enregistrement des données à l'aide d'un diffractomètre haute résolution est optimisé (pas et temps de comptage) dans le but d'avoir la meilleure statistique de comptage possible.

b. Consultation de la base de données

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF (ICDD) [9] peut mettre en évidence un composé iso structural dont la structure pour l'affinement servira de modèle pour l'affinement.

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

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie du cristal, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller hkl de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme de poudre permet de démontrer que celle-ci est pure. C'est une opération délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. En effet, l'indexation exige une erreur absolue inférieure à 0.03° (2θ) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette précision peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro (de l'ordre de 0.002° (2θ) pour le diffractomètre Siemens D500).

➤ Les méthodes de l'indexation

Contrairement aux données du monocristal où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre n'est que la projection par rotation des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale. L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs 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 :

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

Les développements modernes de l'indexation ont été décrits par Louër [10]. Les principaux programmes d'indexation, quelle que soit la symétrie du réseau cristallin, reposent sur les trois approches suivantes :

- La méthode de **Runge-Ito-de Wolff**, fondée sur l'existence de relations particulières dans l'espace réciproque. Le premier programme ITO (ITO15 en est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [11]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
- La méthode fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme, proposée par **Werner** en 1964 [12]. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais-erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 [13].
- La méthode **dichotomique** fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D. Louër, M. Louër et A. Boultif [14]. Le programme DICVOL04 [15] est la version qui a été utilisé dans les travaux présentés dans cette thèse.

➤ Les facteurs de qualité

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

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

proposé par de Wolff en 1968 [16] et

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

défini par Smith et Snyder (1979), où Q_N est la valeur de $Q (= 1/d^2)$ pour la $N^{\text{ième}}$ raie observée, N_{poss} est le nombre de réflexions théoriquement possibles jusqu'à la $N^{\text{ième}}$ observée et $\overline{\Delta(Q)}$ et $\overline{\Delta(2\theta)}$ sont les écarts moyens entre Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{calc}$, respectivement. La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart angulaire moyen $\overline{\Delta(2\theta)}$ illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté $F_N = \text{valeur } \overline{\Delta(2\theta)}; N_{poss}$.

Il convient de noter que l'indexation des diagrammes de poudre obtenus au cours de nos travaux a été réalisée avec une erreur absolue inférieure ou égale à 0.03° (2θ) sur la position des vingt premières raies de diffraction. De plus, les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les facteurs de qualité étaient supérieurs à 20.

L'indexation du diagramme de poudre, suivie de l'étude de la totalité du diagramme par le programme NBS*AIDS83 [17], permet d'obtenir les paramètres de maille affinés. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes d'espaces possibles sont déduits à partir de l'analyse des extinctions systématiques.

I-1-2.3 Diffractomètres utilisés

a. *Diffractomètre Siemens D500*

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre SIEMENS D500 opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano schématisée sur la Figure I-3. Les caractéristiques techniques de l'appareillage sont les suivants :

- Un générateur alimente sous 1800 W (45 kV, 40 mA) un tube à rayons X à anticathode de cuivre. L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .
- La radiation $K \alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur courbe à cristal de germanium situé avant l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 124 \text{ mm}$, longue distance focale $b = 216 \text{ mm}$).

CHAPITRE I: *Techniques expérimental et outils*

- L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de diamètre 401 mm.
- Le détecteur est un compteur à scintillations muni d'un discriminateur d'impulsions. La fente d'analyse, d'ouverture généralement choisie égale à 0.05° , est placée à l'intersection du cercle goniométrique et du cercle de focalisation, point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .
- Le diffractomètre est piloté à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT développé par la société SOCABIM.

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

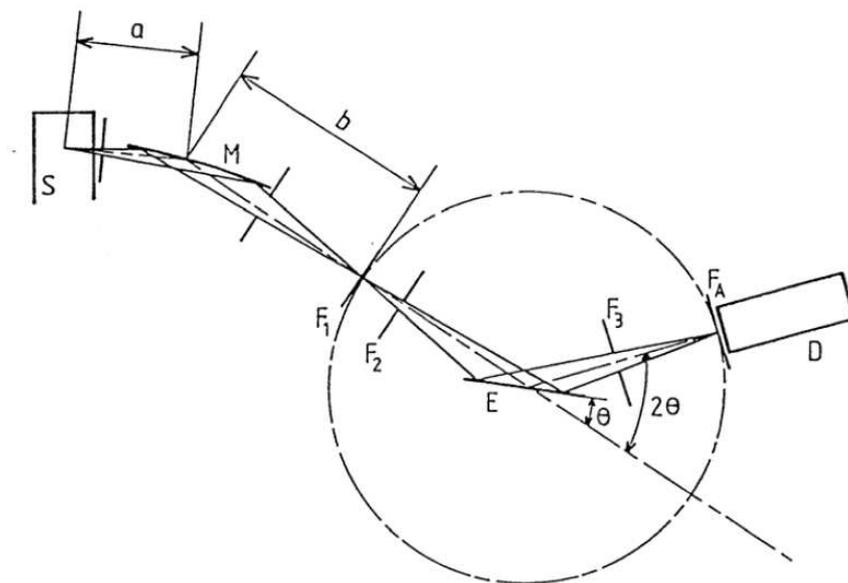


Figure I-3 : *diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en rayonnement monochromatique.*

S : source de rayons X, M : monochromateur, F₁ : fente de focalisation, F₂ et F₃ : fentes antidiffusantes, F_A : fente d'analyse, D : détecteur, E : échantillon.

b. Thermodiffractométrie séquentielle : INEL CPS 120

L'application de cette technique aux sources conventionnelles de rayons X est apparue avec le détecteur à localisation spatiale INEL (CPS 120) [18]. Depuis les premiers travaux réalisés avec ce détecteur [19-20], de nombreuses études sont venues illustrer la puissance de cette méthode d'analyse structurale où thermique où cinétique.

L'analyse par diffractométrie séquentielle a été réalisée à l'aide du détecteur courbe schématisée sur la Figure I-4 permettant l'acquisition simultanée des données d'un diagramme de poudre sur une zone angulaire de 120° (2θ). Ce détecteur est à ionisation de gaz (argon) transporté par un gaz vecteur (éthane) [21]. Il est constitué de 4096 canaux, ce qui correspond à un pas de discrétisation voisin de 0.03° (2θ). Un calibrage angulaire est cependant nécessaire afin d'effectuer la correspondance canal- 2θ . L'étude des transformations structurales intervenant lors de la mise hors équilibre des composés étudiés a été réalisée avec une géométrie semi-focalisante et des échantillons plans et fixes. La Figure I-3 illustre schématiquement le montage utilisé. Les caractéristiques d'un tel dispositif, qui ont été décrites par ailleurs [22], elles sont les suivantes :

- Un générateur alimente sous 1800 W (45 kV, 40 mA) un tube à anticathode de cuivre. L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .
- La radiation du $K\alpha_1$ cuivre est sélectionnée au moyen d'un monochromateur courbe à lame de quartz placé à l'avant de l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 130$ mm, longue distance focale $b = 510$ mm). L'usage d'une distance focale très longue (510 mm) permet de réduire la divergence du faisceau incident et de se rapprocher d'un faisceau parallèle idéal.
- L'échantillon plan est fixe au centre d'un goniomètre de rayon 250 mm. L'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon est généralement compris entre 4° et 10° . Dans cette géométrie les intensités diffractées sont très sensibles aux effets d'orientation préférentielle des cristallites [23].
- Le détecteur est placé sur le cercle goniométrique.

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

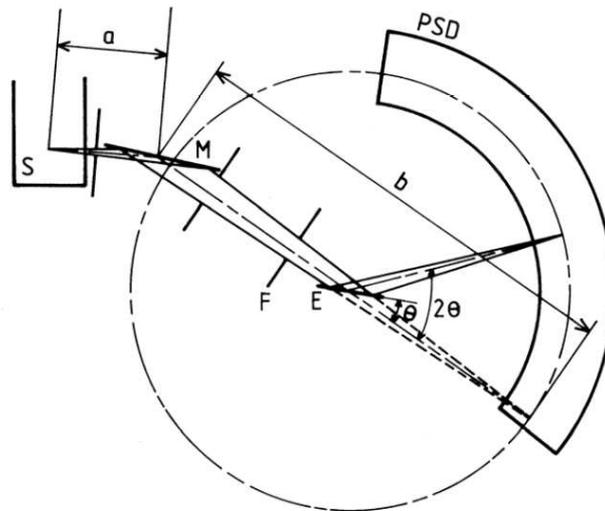


Figure I-4 : *Représentation schématique de la géométrie semi-focalisante en rayonnement monochromatique utilisant un détecteur à localisation spatiale (PSD) INEL (CPS 120). M : Monochromateur ; E : Echantillon ; F : Fente.*

L'échantillon est chauffé dans un four RIGAKU, équipé de fenêtres en mylar aluminisé et muni d'une programmation en température. Un écran thermique en aluminium (pour des températures supérieures à 630 °C), d'épaisseur 0.01 mm, placé à l'intérieur de l'enceinte assure l'homogénéité de la température. Le bloc chauffant est constitué d'un ensemble en alumine autour duquel s'enroulent les spires d'une résistance en fil de platine. Des écrans de protection en nickel permettant d'atteindre des températures voisines de 800 °C. Enfin, la régulation de la température s'effectue à l'aide de deux thermocouples Pt/Pt-Rh (10 %), dont l'un, inséré dans le porte échantillon en platine, et en contact avec la poudre.

Lors des expériences thermodiffractométriques menées au cours de ce travail, différentes vitesses de chauffage et atmosphères réactionnelles ont été choisies afin de mettre en évidence les mécanismes intervenant au cours des décompositions. La représentation tridimensionnelle des diagrammes de diffraction successifs enregistrés en fonction de la température sera appelée dans la suite de cette thèse thermodiffractogramme.

I-2 CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE

Des techniques spectroscopiques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des composés. La spectroscopie de Fluorescence X, Analyse semi-quantitative par EDS, La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont très utilisées dans les caractérisations des composés étudiés.

La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont deux méthodes d'analyse vibrationnelles complémentaires, elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atome d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

I-2.1 Spectroscopie μ -Raman

a. Principe de la méthode

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, laquelle comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin, du nom de leur découvreur respectif. Cet effet fut expérimentalement mis en évidence par le physicien indien C.V. Raman en 1928 [24], lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte [25], et quasi-simultanément par les physiciens russes G. Landsberg et L. Mandelstam [26-27], bien que sa prédiction théorique par L. Brillouin [28] puis A. Smekal [29] remonte respectivement à 1922 et 1923. A la suite de ces premiers travaux, les bases théoriques furent posées par J. Cabannes [30], par Y. Rocard [31] et par C.V. Raman et Krishnan [32].

La spectroscopie de diffusion Raman est une des principales méthodes non destructives d'analyse chimique. Elle consiste à soumettre le matériau à un faisceau de lumière monochromatique. Cette radiation peut ensuite être transmise, réfléchiée absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions.

D'une manière générale, lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement monochromatique de fréquence ν (laser), une polarisation électronique est induite dans la molécule. La lumière de fréquence $\nu \pm \nu_i$ (diffusion Stokes, diffusion anti-Stokes) est alors diffusée, où ν_i représente la fréquence vibrationnelle de la molécule en plus de la radiation incidente de fréquence $\Delta \nu$ (diffusion Rayleigh). Le processus de la diffusion Raman qui peut avoir lieu dans différents systèmes est représenté schématiquement sur la figure I-5.

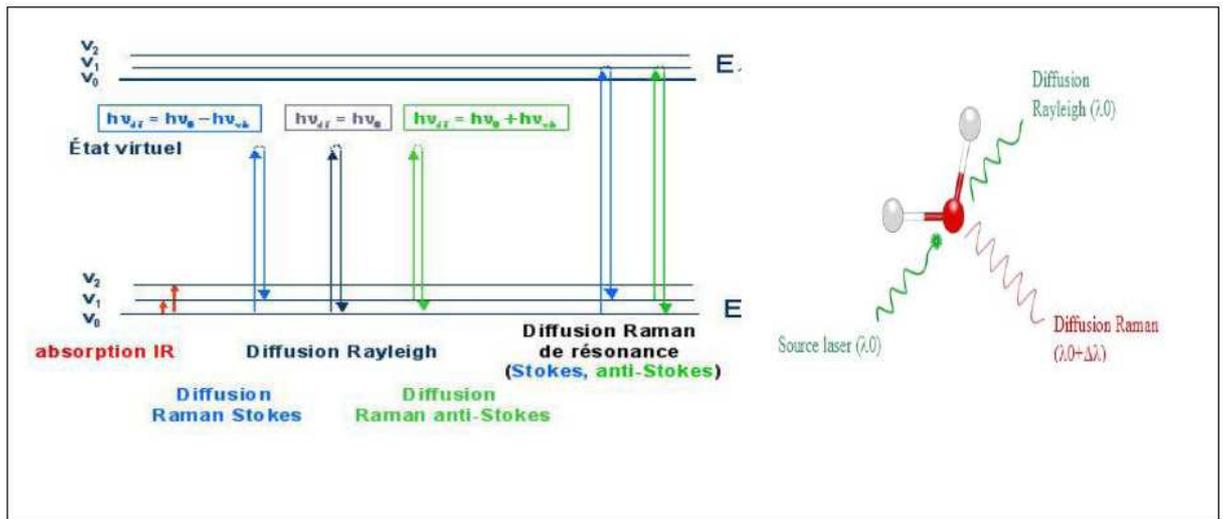


Figure I-5 : *Processus de diffusion Raman.*

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que la radiation incidente. Les autres sont de fréquences différentes en raison de l'effet Raman. L'écart de fréquence étant caractéristique de la molécule, la spectrographie des photons diffusés permet d'analyser le matériau étudié. Plus précisément, ce phénomène, qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, soit un autre niveau vibrationnel. Si le système revient sur le niveau vibrationnel de départ, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et sont donc à la même fréquence. Si le système revient sur un niveau vibrationnel plus faible, les photons diffusés ont plus d'énergie que les photons incidents et sont donc à une fréquence plus élevée (Effet Raman Stokes) Enfin, si le système revient sur un niveau vibrationnel plus élevé, les photons diffusés ont perdu de l'énergie par rapport aux photons incidents, ils sont donc à une fréquence plus faible (Effet Raman anti-Stokes).

Les deux effets Raman (Stokes et anti-Stokes) n'apparaissent pas dans les mêmes proportions car ils ne concernent pas les mêmes populations de molécules. À l'équilibre thermique, la relation de distribution de Boltzmann permet de mesurer la quantité de molécules dans chaque niveau vibrationnel (en fonction de son énergie). On observe alors que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. L'effet Raman Stokes partant d'un niveau d'énergie moins élevé concerne donc une population beaucoup plus grande que celle de l'effet Raman anti-Stokes.

De ce fait, certaines vibrations peuvent être actives en infrarouge et inactives en Raman et inversement ou encore actives dans les deux cas.

b. Appareillage

Les spectres μ -Raman ont été acquis à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER 'Senteraa' équipé d'un microscope optique Olympus BX 51 permettant l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon, en utilisant un laser du domaine Visible de longueur d'onde 532nm (YAG, vert) et un laser du domaine proche IR 785nm (diode laser) de puissance 6mW (Figure I-6).



Figure I-6 : *Spectrophotomètre μ -Raman (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie, Université Constantine 1).*

I-2.2 Spectroscopie infrarouge (IR-TF)

a. Principe de la méthode

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

b. Appareillage

Dans ce travail, Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier JASCO 6300 dans le domaine $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.



Figure I-7 : *Spectrophotomètre Infrarouge (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie, Université Constantine 1).*

I-2.3 Analyse semi-quantitative par EDS

a. Principe

L'analyse EDS (« Energy Dispersion Spectroscopy ») est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de l'énergie d'un faisceau d'électrons après interaction avec la matière. En effet, le cristal émet sous l'action du bombardement électronique des photons X d'énergies caractéristiques des éléments qu'il contient. Cette diffusion est mesurée par une sonde EDS. Un logiciel détecte ensuite automatiquement les éléments présents dans le cristal et quantifie leur proportion en fonction des positions et des intensités relatives des raies de diffusion $K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ caractéristiques de chaque élément.

Puisque cette technique s'appuie sur la diffusion des RX, on considère en général qu'elle ne permet de quantifier que la proportion des éléments plus lourds que le sodium. C'est pourquoi on parle d'analyse semi-quantitative puisque les proportions d'oxygène et d'azote, fréquemment voire systématiquement présents dans nos cristaux, ne sont pas accessibles par cette méthode.

b. Appareillage

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

I-2.4 Analyse par fluorescence X

a. Principe

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) [33] est une technique permettant l'analyse élémentaire, c.-à-d. que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel atome, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique Z) : la mesure de l'hydrogène H, du lithium Li et du béryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N est délicate.

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité.

b. Appareillage

Dans ce travail, les analyses par Fluorescence X sont effectuées sur des pastilles préparées. L'appareil utilisé est un le spectromètre Philips Magix pro [34], Les spectres ont été traités avec le logiciel IQ+ [35].

I-3 ETUDES COMPLEMENTAIRES : caractérisation par l'analyse thermique

Les analyses thermiques sont des méthodes permettant d'avoir des renseignements sur l'évolution d'un matériau en fonction de la température, leurs utilisations en chimie du solide sont nombreuses. Elles concernent particulièrement les réactions à l'état solide, la décomposition thermique, les transitions de phases et la détermination des diagrammes de phases. Des analyses thermiques (ATG et ATD) permettent de caractériser les transitions des phases étudiées en fonction de la température. Une ATG mesure les variations de masse et permet en général de s'assurer du nombre de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles présents dans une structure. Une ATD (Analyse Thermo Différentielle) mesure les capacités calorifiques des transitions mises en jeu lors des pertes de masse associées.

L'étude de la décomposition thermique des oxalates et squarates d'alcalino-terreux représente une part importante de ce travail. En plus de l'analyse thermodiffractométrique, les deux techniques couplées ATG/ATD ont été utilisées à cet effet.

a. *Analyses thermodiffractométriques (TDXD)*

L'analyse thermodiffractométrique a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre INEL CPS 120 (Figure I-4) sur les échantillons des composés étudiés dans le but d'élucider le processus de décomposition thermique depuis la température ambiante jusqu'à 600°C.

b. *Analyses thermiques (ATG/ATD)*

Les mesures thermogravimétriques (ATG) associées aux analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées au moyen d'un appareil de type Thermal Analysis Instruments (*thermobalance SETARM 92-16.18*) au laboratoire LCC du centre national de recherche scientifique (CNRS) à Toulouse, où les conditions expérimentales et d'enregistrements sont:

- Masse des échantillons à analyser : 10 à 20 mg.
- Domaine de température : 30°C-600°C.
- Vitesse de chauffage du four : 10°C/min.
- Atmosphère : Azote.

I-4 METHODE DE SYNTHÈSE

Les méthodes de synthèse décrites ici concernent des matériaux hybrides. De manière générale, les paramètres qui gouvernent ces synthèses sont le pH, la température, la concentration et la durée de la synthèse. Nous distinguons dans ces méthodes de synthèses celles qui permettent l'obtention de composés polycristallins ou **poudres** de celles qui donnent des **monocristaux** pour des études par diffraction des rayons X.

La synthèse des produits a été réalisée par voie de chimie douce en solution, et par voie hydrothermal. Des paramètres de synthèse plus précis sont donnés par la suite pour chaque nouvelle phase. Ici nous décrivons les méthodes générales de synthèse utilisées pour ces travaux.

I-4.1 Synthèses par voie de chimie douce (en solution)

Le protocole général suivi par cette voie de synthèse est le suivant :

- Dissolution des précurseurs dans des solutions aqueuses.
- Chauffage sur des plaques avec une température qui varie entre 60°C et 80°C sous agitation continue.
- Acidifier la solution.
- Evaporation de la solution à température ambiante.

Un tel protocole a permis d'obtenir des micro-cristaux qui apparaissaient à la surface de la solution. Les cristaux ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol (95%), puis séchés à l'air.

I-4.2 Synthèses par voie hydrothermale

La qualification hydrothermale peut être appliquée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en générale entre environ 90 et 500°C, le plus souvent entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression. On peut classer les divers procédés selon qu'ils impliquent la dissolution sélective d'une partie du matériau de départ, soit la précipitation d'un solide formé par une réaction chimique dans le milieu hydrothermal.

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant, au delà de sa propre température d'ébullition [36]. D'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition) [37].

CHAPITRE I: *Techniques expérimental et outils*

De ce fait, la synthèse hydrothermale a été récemment développée, tant en chimie du solide qu'en sciences des matériaux. On peut citer l'obtention de nano-particules de MgFe_2O_4 [38], de nano-tubes de ZnO [39], de cristaux microporeux comme les zéolites [40], d'aluminophosphates (AlPO_4) développés par Wilson et al. [41], d'organophosphonates métalliques de formule $\text{M}[\text{HO}_3\text{P-R-PO}_3\text{H}]$ avec M un métal alcalinoterreux et R une amine organique [42]. Cette technique a été aussi intensivement appliquée à la synthèse de matériaux hybrides inorganique-organique [43], qui sont difficilement préparés par une autre voie.

De nombreux paramètres influencent la synthèse hydrothermale :

- La nature des réactifs de départ,
- La stœchiométrie et le rapport molaire de la réaction,
- le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température,
- La température de réaction,
- La nature et le volume de solvant.

L'eau est le solvant habituellement utilisé pour les synthèses hydrothermales (avec d'autres solvants on parle de synthèse solvothermale). La solution préparée est placée dans une nacelle de Téflon. Celle-ci est alors introduite dans une bombe. Le tout est porté à une température allant de 100 à 250 °C dans une étuve pour une durée allant d'un jour à plusieurs semaines, voire même de quelques heures [44] à quelques mois [45]. Le produit synthétisé pure ou mélange qui se présente alors sous forme de poudre ou de cristaux, selon les cas, filtré, lavé (eau et éthanol) puis séché (air ambiant ou étuve). Le schéma des autoclaves que nous avons utilisés au laboratoire pour la synthèse de nos composés au cours de notre travail est présenté sur la Figure I-5.



Figure I-5 : autoclave utilisé au laboratoire pour les synthèses hydrothermales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Enraf–Nonius. CAD-4 EXPRESS Operations Manual. Enraf–Nonius, Delft The Netherlands (1994).
- [2] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, 276 (1997) 307.
- [3] R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, A51 (1995) 33.
- [4] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36, (2003), 1103.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen (1997).
- [6] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 563.
- [7] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837.
- [8] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Version 2.1e. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [9] International Center for Diffraction Data (ICDD), Powder diffraction File (1993) Newtown Square, P. A. (USA).
- [10] D. Louër, Accuracy in Powder Diffraction II, éd. E. Prince, J. K. Stalick, NIST Special Publ., 846 (1992) 92.
- [11] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89.
- [12] P. E. Werner, *Z. Krist.*, 120 (1964) 375.
- [13] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985) 367.
- [14] a) D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 5 (1972) 271
b) A. Boultif, D. Louër., *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 987.
- [15] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 724.
- [16] P. M. Wolff, *J. Appl. Cryst.*, 1 (1968) 108.
- [17] A. D. Mighell, C. R. Hubbard, J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran Programme for Crystallographic DATA Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Tech. Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).

- [18] J. Ballon, V. Comparat, J. Poux, *Nucl. Instrum. Methods.*, 217 (1983) 213.
- [19] J. Plévert, J.-P. Auffrédic, M. Louër, D. Louër, *J. Matter. Sci.*, 24 (1989) 1913.
- [20] J.-P. Auffrédic, J. Plévert, D. Louër, *J. Solid State Chem.*, 84 (1990) 58.
- [21] J. Ballon, V. Comparat, J. Poux, *Nucl. Instrum. Methods.*, 217 (1983) 213.
- [22] J. Plévert, J.-P. Auffrédic, M. Louër, D. Louër, *J. Matter. Sci.*, 24 (1989) 1913.
- [23] J. Plévert, D. Louër, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 1427.
- [24] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature.*, 121(1928) 501-502.
- [25] C. V. Raman, Nobel Lectures, *Physics 1922-1941* (1930) 267-275.
- [26] G. Landsberg, L. Mandelstram, *Naturwissenschaften.*, 16 (1928) 772.
- [27] G. Landsberg, L. Mandelstram, *Naturwissenschaften.*, 16 (1928) 557-558.
- [28] L. Brillouin, *Annales de Physique.*, 17 (1922) 88-122.
- [29] A. Smekal, *Naturwissenschaften.*, 11(1923) 873-875.
- [30] J. Cabannes, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, 186 (1928) 1201-1202.
- [31] Y. Rocard, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, 186 (1928) 1107-1109.
- [32] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Proceeding of the Royal Society of London.*, A122 (1929) 23- 35.
- [33] C. Trifa, Thèse de magister, Université de Constantine, (2005).
- [34] Software for Philips Pw 2400, Pw 2404 and Magix Pro XRF Spectrometers, by Philips Analytical B. V. Almelo, The Netharland.
- [35] Magix Pro et Super Q Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips analytical).
- [36] Demazeau, C. R. Acad. Sci. Paris, T. 2, Série II c (1999) 685.
- [37] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka, *Ann. Chim. Sci Mat.*, 27 (2002) 15.
- [38] Y.-J. Huang, J. Wang, Q.-W. Chen, J. Chinese, *J. Inorg. Chem.*, 21 (2005) 697-700.
- [39] R. A. Jensen, H. V. Ryswyk, C. She, J. M. Szarko, L. X. Chen, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 26(3) (2010) 1401-1404.

CHAPITRE I: *Techniques expérimental et outils*

- [40] a) S. Goñi, R. Peña, A. Guerrero, *Materiales de Construction.*, 60(298) (2010) 51-60.
- b) A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38 (1999) 3268-3292.
- [41] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. F. Flangier, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146.
- [42] a) M. P. Minimol, K. P. Rao, Y. R. Sai, K. Vidyasagar, *Indian Acad Sci. : Chem. Sciences* 115 (5-6 SPEC. ISS.) 419-429.
- b) D. Kong, Y. Li, X. Ouyang, A. V. Prosvirin, H. Zhao, J. H. Ross Jr, K. R. Dunbar, A. Clearfiels, *A. Chem. Mater.*, 16(16) (2004) 3020-3031.
- [43] a) L. V. Lukashuk, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, K. Domasevitch, *Acta Cryst.*, C63 (2007) m140-m143.
- b) S. Fernandez, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2300-2307.
- c) R. K. Chiang, N. T. Chuan, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 3040-3045.
- [44] J. D. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Polyhedron.*, 18 (1999) 2499.
- [45] J.-C. Trombe, J.-F. Petit, A. Gleizes, *Inorg. Chem. Acta.*, 167 (1990) 69.

CHAPITRE II

Généralités sur les matériaux hybrides poreux à base d'alcalino-terreux

L'essentiel des travaux présentés dans ce mémoire est consacré à l'étude des oxalates, squarates mixtes d'alcalino-terreux (baryum et strontium). Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter de façon succincte les matériaux poreux et plus particulièrement les matériaux hybrides organique-inorganique. La seconde partie, nous expliquerons quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des composés à base de groupement oxalate, puis nous traiterons de quelques propriétés et applications de ces familles de composés. Enfin, La dernière partie, nous détaillerons quelques données bibliographiques relatives à la chimie des squarates simple et mixte de baryum et de strontium.

II-1 GENERALITES SUR LES MATERIAUX HYBRIDES POREUX

II-1.1 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont ainsi dénommés car ils présentent de nombreuses cavités dans leur structure tridimensionnelle. Ces pores peuvent être de forme régulière comme irrégulière, et être répartis de manière homogène comme inhomogène (Figure II-1). En raison de leur porosité, ces matériaux présentent une très grande surface spécifique, qui est la surface interne accessible par unité de masse (ou, plus rarement, de volume) du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux matériaux poreux, et notamment à ceux dont les pores ont une taille de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, sur le plan industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents. Les matériaux poreux sont utilisés notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme supports pour l'échange ionique, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques. Pour citer quelques exemples spécifiques d'utilisations très répandues, les charbons actifs interviennent dans les procédés de séparation de l'azote et l'oxygène de l'air, ainsi que dans la séparation de l'hydrogène lors du recyclage du gaz produit dans les fours à coke. Les zéolithes sont employées en tant que capteurs de gaz polluants de l'atmosphère comme le SO_2 , pour sécher des gaz réfrigérants, et dans des membranes échangeuses d'ions. Elles ont un rôle aussi dans la récupération des ions radioactifs lourds des eaux polluées [1].

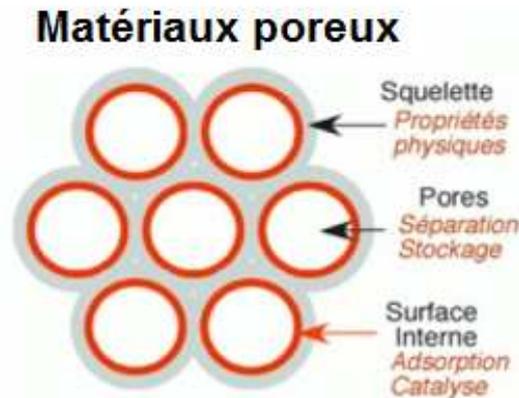


Figure II-1 : Caractéristiques des matériaux poreux.

II-1.2 Dimensions des pores et classement des matériaux poreux

La dimension des canaux dans les matériaux moléculaires poreux oscille entre quelques angströms et plusieurs nanomètres, ce qui peut valoir à ces matériaux d'être désignés comme étant des matériaux nanoporeux. À l'intérieur de la gamme extrêmement large des matériaux poreux, on peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC [1] :

- les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm;
- les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm;
- les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de "matériaux nanoporeux" regroupe les deux premières catégories Figure II-2.

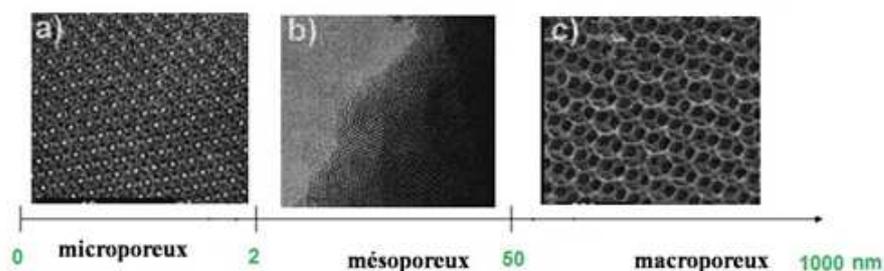


Figure II-2 : Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes: un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).

Les matériaux nanoporeux peuvent être également classés sur la base de leur géométrie, ou plus exactement de la régularité de leur structure. On peut ainsi distinguer :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOFs, présentant un arrangement régulier d'atomes, et dont le système poreux est donc ordonné et périodique ;
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone, dont les pores présentent des caractéristiques bien définies bien que n'ayant pas de caractère cristallin ;
- les matériaux amorphes, comme les charbons actifs, les verres de silice, le Vycor, les aérogels et les xerogels. Ils sont les plus nombreux et ils présentent une grande polydispersité dans la taille des pores dont la forme est irrégulière (Figure II-3).

Enfin, on peut également classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique. On distingue alors les systèmes organiques et inorganiques, ces derniers étant les plus nombreux. Dans la première catégorie, on trouvera les structures à base de carbone, notamment des polymères tels que les COFs, ou *Covalent Organic Frameworks*. Parmi les nanoporeux inorganiques, on classera les matériaux de type oxyde (à base de silice, titane ou zircon), des composés binaires comme les sulfures et les phosphates (e.g. $AlPO_4$) et les matériaux constitués par un seul élément tels que les métaux ou semi-conducteurs (notamment le silicium). Enfin, depuis une dizaine d'années se développent des familles de matériaux mixtes organiques-inorganiques comme par exemples les MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) et les organo-siliciques [1].

Il y a d'autres classifications des matériaux poreux selon la nature de l'interface qui associe les composantes organiques et inorganiques, on distingue deux grandes familles:

- Les matériaux de classe I correspondent à des systèmes où les composants organique et inorganiques sont liés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogènes, de van der Waals, ioniques). Ces composés présentent un certain nombre d'intérêts, tels que : la facilité de synthèse du matériau, la non nécessité de précurseurs métal organiques hétérofonctionnels, la facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique permettent aisément de créer des architectures fonctionnelles par auto-assemblage.
- Les matériaux de classe II correspondent à des systèmes où les deux composants sont liés ensemble par des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes ou iono-covalentes). Selon les conditions de synthèse et la nature chimique des précurseurs utilisés, ces matériaux peuvent apparaître comme des co-polymères, organo-minéraux

ou des nano-composites. Le fait d'avoir un lien chimique covalent entre les composants organiques et inorganiques présente en effet un certain nombre d'avantages, tels que la possibilité de synthèse de matériaux entièrement nouveaux à partir d'alcoxydes fonctionnalisés, une minimisation des séparations de phase, une meilleure définition de l'interface organique-inorganique. Cela peut permettre d'aboutir à une meilleure compréhension du matériau et de la relation microstructure-propriétés, un ajustement plus aisé de la balance hydrophile-hydrophobe.

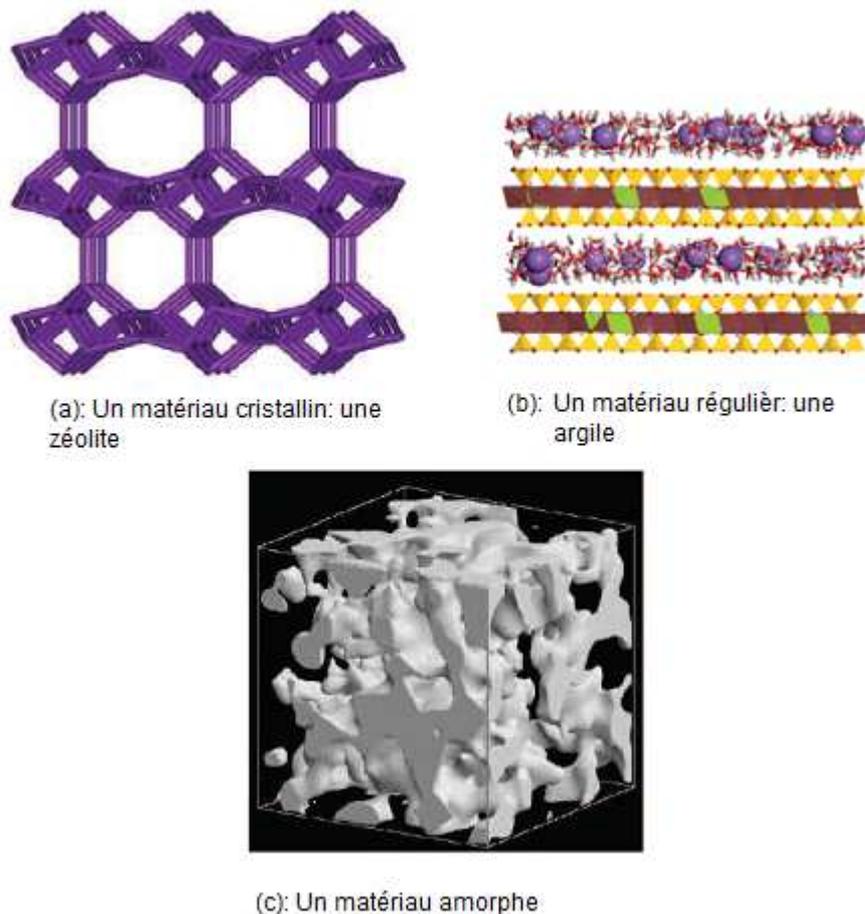


Figure II-3 : *Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes.*

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés

hydrophobes...). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique [2, 3, 4-5], électroniques [2-3], mécanique [2, 3, 4, 6, 7-8], environnement [2, 3-9], biologie [2, 3, 4-10] et médecine [2, 3-4].

II-1.3 Synthèse des matériaux hybrides

Au cours de ces dernières années, de nombreux matériaux hybrides ont été commercialisés. Il est remarqué une richesse de stratégies de synthèse et de procédés permettant d'élaborer et de mettre en forme des matériaux hybrides [11]. Les chemins réactionnels de ces principales stratégies de synthèse correspondent aux procédés sol-gel et aux synthèses hydro ou solvo-thermales. Ils utilisent des précurseurs moléculaires, de types alcoxydes, sels métalliques en présence de complexants polyfonctionnels ou précurseurs organofonctionnels dans lesquels la fonctionnalité organique R' non labile est terminale ou pontante. Le solvant peut aussi permettre l'introduction de composantes organiques très diverses qui peuvent, soit être réticulées photochimiquement ou chimiquement au cours de la croissance du réseau minéral, soit rester piégées dans la matrice obtenue.

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

II-2 LA CHIMIE DES OXALATES DES METAUX MIXTES

II-2.1 L'acide oxalique

L'acide oxalique ou acide éthanedioïque fait partie de la famille des diacides carboxyliques. La structure de l'acide oxalique dihydraté $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal par Semmingsen en 1977 (Figure II-4) [12]. Il s'agit d'un des acides organiques les plus forts (pK_{a1} (25°C) = 1.23, pK_{a2} (25°C) = 4.19), dont les complexes ont été largement étudiés [13].

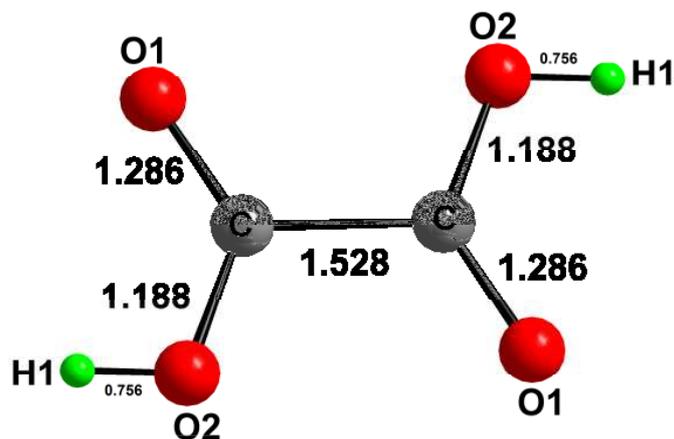


Figure II-4 : Structure de l'acide oxalique.

L'acide oxalique peut provenir de la décomposition de différents composés organiques, notamment des acides humiques présents dans les sols. L'acide ascorbique, l'acide oxamique, l'acide téréphtaliques ou encore la 2-amino-3-hydroxypyridine (Figure II-5) ont également été utilisés comme précurseurs d'oxalate [13].

Par exemple, l'oxalate de cadmium $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par réaction de l'acide ascorbique avec $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 ou CdCl_2 [14]. De même, le composé $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$, forme similaire de celle mise en évidence par W. Ollendorf [15], a pu être préparé à partir d'un gel contenant de l'acide oxamique qui, par hydrolyse, conduit à l'acide oxalique [16]. Le même composé est obtenu en partant de 2-amino-3-hydroxypyridine. Il s'agit d'un précurseur exotique dont la réaction de transformation en acide oxalique est complexe. En présence d'acide nitrique, cette molécule est instable, elle subit une nitration et une oxydation. Un des produits issus de cette décomposition est l'acide oxalique [17].

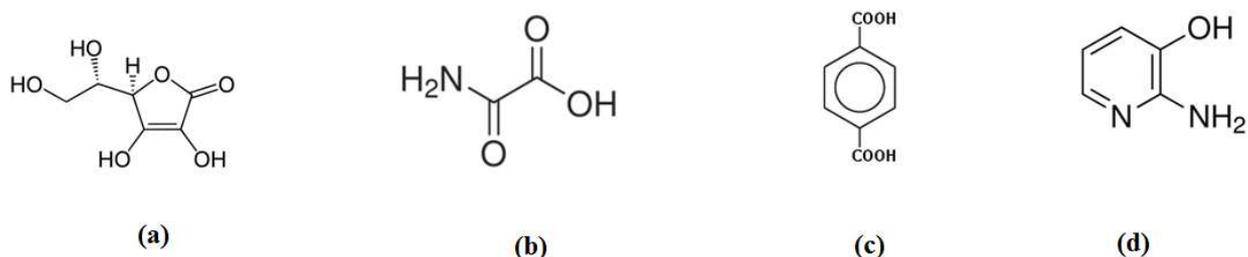


Figure II-5 : Représentation de l'acide ascorbique (a), l'acide oxamique (b), l'acide téréphtaliques (c) et la 2-amino-3-hydroxypyridine (d).

II-2.2 Les modes de coordination de l'ion oxalate

Dans les structures cristallines des oxalates métalliques connues à ce jour, il apparaît que l'ion oxalate possède différents modes de coordination qui peut se comporte comme monodentate, bis-monodentate, bidentate, bis-bidentate, mono-bidentate ou μ -bidentate [13] (Figure II-6).

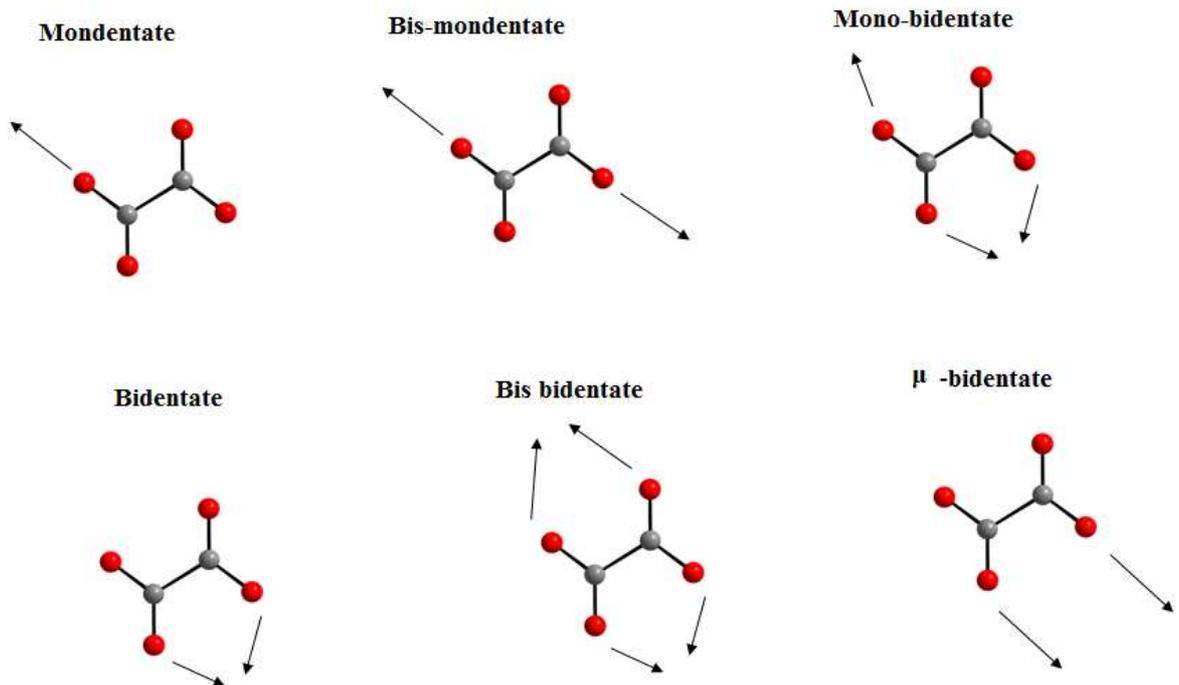


Figure II-6 : Modes de coordination de l'ion oxalate.

II-2.3 La chimie des oxalates de baryum et de strontium

La bibliographie des oxalates étant très dense, nous nous focaliserons uniquement sur les oxalates à base de baryum et de strontium. Nous allons décrire rapidement les différentes structures oxalates mentionnée dans la littérature (Tableau II-1).

a. Les oxalates de Baryum

➤ $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$

Ce composé a été obtenu par addition goutte à goutte de 50 ml d'une solution de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ de concentration 0.2M à une solution contenant 50 ml de $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ de concentration de 0.2M à température ambiante. La structure de $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$ a été résolue

par Christensen *et al.* [18] à partir des données de la diffraction des rayons X et de celle de la diffraction neutronique. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille: $a = 8.692(1) \text{ \AA}$, $b = 9.216(1) \text{ \AA}$, $c = 6.146(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.094(3)^\circ$, $\beta = 95.492(3)^\circ$, $\gamma = 64.500(3)^\circ$. Deux types structuraux ont été obtenue issue de la décomposition thermique d'oxalate de baryum héli hydrate: $\alpha\text{-BaC}_2\text{O}_4$ et $\beta\text{-BaC}_2\text{O}_4$ [18]. Ces deux structures ont été résolues par la diffraction des rayons X par poudre. Ils ont une solution triclinique avec des paramètres de maille suivants :

$\alpha\text{-BaC}_2\text{O}_4$: $a = 5.137(3) \text{ \AA}$, $b = 8.764(6) \text{ \AA}$, $c = 9.006(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.57(4)^\circ$, $\beta = 98.68(5)^\circ$, $\gamma = 99.53(5)^\circ$

$\beta\text{-BaC}_2\text{O}_4$: $a = 8.71(2) \text{ \AA}$, $b = 6.99(3) \text{ \AA}$, $c = 9.91(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.4(2)^\circ$, $\beta = 96.0(2)^\circ$, $\gamma = 92.9(2)^\circ$

➤ ***L'oxalate acide de Baryum dihydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, BaC_2O_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ [19]***

Ce composé a été préparé suivant la méthode donnée par BRUHNS [20]. Cette structure a été résolue à partir des données de diffraction des RX par monocristal, et cristallisée dans le groupe d'espace C2/c avec les paramètres de maille suivants : $a = 14.446(2) \text{ \AA}$, $b = 5.417(6) \text{ \AA}$, $c = 12.450(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 116.17(1)^\circ$.

➤ ***L'oxalate de Baryum dihydraté BaC_2O_4 , $2\text{H}_2\text{O}$***

La structure BaC_2O_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ a été résolue à partir des données de diffraction des Rayons X synchrotron par poudre et par monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique P2₁/c avec les paramètres de maille suivants : $a = 7.538(1) \text{ \AA}$, $b = 11.062(1) \text{ \AA}$, $c = 7.105(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 105.42^\circ$ [21].

➤ ***L'oxalate titanyle de Baryum $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $4.5\text{H}_2\text{O}$***

L'oxalate titanyle de baryum a été déterminé à partir des données de diffraction des RX sur monocristal et résolue dans un système monoclinique P2₁/n [22] avec un facteur de reliability R = 5.6%. Les paramètres de maille sont : $a = 13.382(2) \text{ \AA}$, $b = 13.812(2) \text{ \AA}$, $c = 14.044(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 91.481(1)^\circ$.

➤ ***L'oxalate mixte de baryum et de zirconium heptahydraté***

Ce composé a été préparé par la méthode de sol gel. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide oxalique et 3M d'acide nitrique pour obtenir un pH entre 3.5 et 4. La solution obtenue a été placée dans des tubes du diamètre interne de 15mm. Après, la solution de nitrate de baryum

de concentration (0.25M, 10ml) qui a été acidifiée par 3M d'acide nitrique (7.5ml), a été ajoutée lentement sur le gel. Les cristaux de $\text{Ba}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été formés à l'intérieur du gel. La structure a été résolue dans un système monoclinique $C2/c$ [23] avec des paramètres de maille suivants : $a = 9.830(2) \text{ \AA}$, $b = 29.019(6) \text{ \AA}$, $c = 9.178(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 122.248(4)^\circ$.

b. Les oxalates de Strontium

➤ *Oxalate de Strontium Sr (C₂O₄)*

L'oxalate de strontium anhydre a été obtenu par réaction hydrothermal d'oxalate de Fer (II) dihydraté, chlorure de strontium hexahydraté et de l'eau distillée (10 cm³), la solution a été chauffée à 240°C pendant 2 heures. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 57.341(2) \text{ \AA}$, $b = 56.012(1) \text{ \AA}$, $c = 58.267(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.41(3)^\circ$ [24].

➤ *L'oxalate acide de strontium Sr(HC₂O₄) $\cdot\frac{1}{2}$ (C₂O₄).H₂O*

Le composé a été obtenu par un mélange de deux solutions contenant respectivement :

0.2M de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et 1M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La synthèse a été exécutée dans un thermostat sous agitation continue. La solution obtenue est restée pour une demi-heure avant d'être filtrée avec un papier filtre millipores de 0.2 μm . Ce composé est monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 6.341(1) \text{ \AA}$, $b = 16.880(2) \text{ \AA}$, $c = 5.7798(8) \text{ \AA}$, $\beta = 97.60(1)^\circ$ [25].

➤ *L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté*

Ce composé a été préparé selon le protocole expérimental décrit dans les oxalates mixte de baryum et de zirconium heptahydraté [23]. La structure de $\text{Sr}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ a été résolue dans une solution quadratique $I4_1/acd$ avec des paramètres de maille suivants : $a = 16.139(4) \text{ \AA}$, $c = 18.247(6) \text{ \AA}$.

➤ *L'oxalate ternaire de cadmium, zirconium et strontium hexahydraté*

L'oxalate ternaire de cadmium, zirconium et strontium a été obtenue par évaporation lente d'une solution aqueuse de nitrate de cadmium, d'hydroxynitrate de zirconium, de nitrate de strontium et d'acide oxalique. La structure a été résolue dans le groupe d'espace $I\bar{4}m2$ [25] avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 11.2362(4) \text{ \AA}$, $c = 8.6084(3) \text{ \AA}$.

CHAPITRE II : Généralités sur les matériaux hybrides poreux à base d'alcalino-terreux

Le tableau II-1 indique que l'essentiel des travaux décrits dans littérature sur les oxalates de baryum, et de strontium porte essentiellement sur la synthèse, la structure ainsi que leur comportement thermique.

Tableau II-1: Données bibliographiques des oxalates à base de baryum et de strontium.

Composé	Observation	Références
$Ba(C_2O_4) (H_2C_2O_4) \cdot 2 H_2O$	Structure	[26]
$Ba(C_2O_4) (H_2C_2O_4)$	Structure	[27]
$Ba_2(C_2O_4)_2(H_2O)$	Structure	[28]
$BaTi(O)(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	Structure+Décomposition thermique	[29]
$Ba(C_2O_4) 1/2H_2O$ $Ba(C_2O_4) 3/2H_2O$	Structure	[30-31]
$Ba_2(C_2O_4)_2(H_2O)_7$	Structure	[32]
$Ba_2(C_2O_4)_2(H_2C_2O_4) (H_2O)_2$	Structure	[33]
$Ba_2(C_2O_4) (H_2O)_6](NCS)_2$	Structure	[34]
$Ba[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$	Liaison métallique Mo-Mo	[35]
$[Ba(H_2O)_5][Cu(C_2O_4)_2(H_2O)]$	Structure	[36]
$M ZrO (C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ M = Mg, Ba, Pb	Etude thermique des précurseurs (TG-TDA)	[37]
$Ba ZrO (C_2O_4)_2 \cdot 4.5H_2O$	Etude thermique (TG-TDA)	[38]
$Ba TiO(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$	Préparation de $BaTiO_3$ (RX, MEB, TG)	[39]
$M TiO(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ M = Pb, Ba, Sr, Ca	Préparation de $MTiO_3$	[40]

CHAPITRE II : Généralités sur les matériaux hybrides poreux à base d'alcalino-terreux

$BaC_2O_4-TiO(C_2O_4) \cdot (H_2O)_2$	Coprécipitation de (Ba+Ti) oxalate et formation de $BaTiO_3$ (TG-DTA-RX).	[41]
$M ZrO(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ M = Pb, Ba, Be, Mg, Sr, Ca, Cu, Zn, Cd	Etude thermique des précurseurs (TG-TDA)	[42]
$Ba TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	Etude thermique (TG-TDA- RX)	[43]
$Ba TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	Préparation de $BaTiO_3$ par précipitation	[44]
$Ba TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	Etude thermique (TG-TDA- MEB- RX)	[45]
$Ba TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4.5H_2O$	Préparation de $BaTiO_3$ à partir des oxalates	[46]
$Sr_3[La(C_2O_4)_3(H_2O)_2] \cdot 11 H_2O$	Structure et décomposition thermique	[47]
$Ba_{1-x} Sr_x TiO (C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ x = 0.25	Etude thermique (DTA/TGA, XRD, IR)	[48]
$Ba_2M_2(ox)_3Cl_2(H_2O)_4$ M = Mn, Fe, Co	Structure RX et propriété magnétique	[49]
$Sr [Sr(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$	Structure RX + Etude thermique (TG, DTG and DTA)	[50]

II-2. 4 Propriétés et applications des composés à base de groupements oxalates

Ces composés s'intègrent dans une vaste classe de matériaux hybrides organiques-inorganiques dont les intérêts sont multiples, comme le montrent les différentes propriétés physiques qui ont été observées et caractérisées [51].

a. Précurseurs d'oxydes mixtes

On peut noter l'intérêt technologique et industriel particulier que représente l'utilisation des oxalates mixtes comme précurseurs d'oxydes mixtes de haute pureté, en particulier dans le domaine des oxydes à propriétés ferroélectriques ou supraconductrices à haute température critique. Il s'agit de synthèses en chimie du solide dans des conditions rendues douces en raison de la proximité (de l'ordre de quelques angströms) des atomes métalliques au sein de la structure du précurseur [51]. Par exemple, les oxydes mixtes PbZrO_3 et BaTiO_3 ont été obtenus par décomposition d'oxalates mixtes de plomb et zirconium [52] et de baryum et titane [21], respectivement.

b. Aimants moléculaires

Un des domaines de recherche très actif est l'élaboration de composés présentant des propriétés magnétiques ou optiques intéressantes. En effet, depuis la découverte d'un couplage ferromagnétique dans un complexe Cu(II)-Gd(III) [53], les composés à base d'éléments 3d et 4f ont été intensivement étudiés. L'utilisation de l'anion oxalate comme ligand présente l'avantage de permettre le couplage par super-échange entre les centres métalliques [51], grâce à la délocalisation de ses électrons π [54].

c. Autres propriétés remarquables

Parmi les autres propriétés remarquables de ce type de composés [55], on peut citer les propriétés de sorption [56], de reconnaissance moléculaire [57], d'optique non linéaire [58] ou, encore, la potentialité à combiner les propriétés propres de l'entité organique, d'une part, et de l'entité inorganique, d'autre part [59].

II-3 LA CHIMIE DES SQUARATES DES METAUX MIXTES

II-3.1 Introduction

Les "oxocarbones" au sens large sont littéralement des molécules de formule brute C_nO_n . Dans leur structure de Lewis tout-octet, ces molécules possèdent $n + 1$ cycles ou insaturations et le nombre d'isomères augmente rapidement avec n . Les oxocarbones ont cependant été abondamment décrits en association avec un métal réducteur, c'est-à-dire sous forme dianionique $C_nO_n^{2-}$: deltate ($n = 3$), squarate ($n = 4$), croconate ($n = 5$), rhodizonate ($n = 6$), à contre-ions cationiques alcalins ou de métaux de transition (Figure II-7) [60]. Les domaines d'application de ces sels et complexes sont divers. Ainsi, peut-on les rencontrer en tant que réactifs de couplage pour la synthèse d'agent antitumoraux [61], templates de synthèse d'agrégats dans le domaine des matériaux [62], chromophores pour l'optique non linéaire, ou agents photoconducteurs dans les cellules photovoltaïques [63].

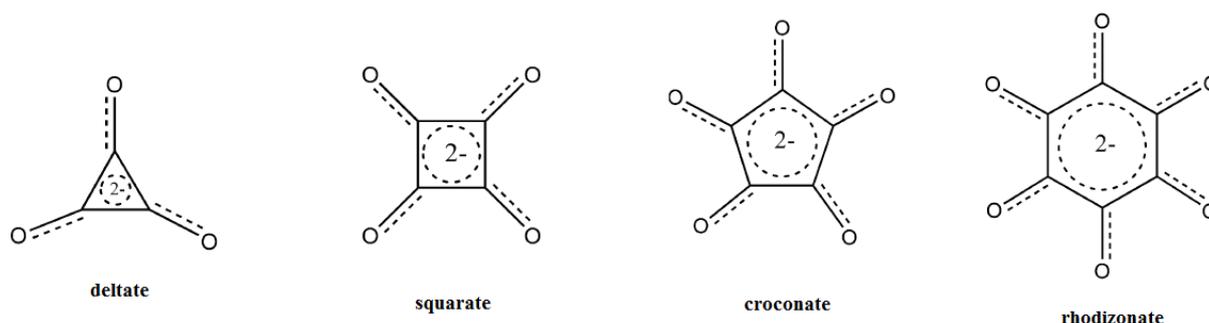


Figure II-7 : Premiers membres de la série des [n] oxocarbones dianioniques ($n = 3 - 6$).

Au début des années 1960, West et *coll.* ont attribué pour la première fois la stabilité des [n]oxocarbones dianioniques à un caractère aromatique suggéré par leur symétrie D_{nh} , établie par spectroscopie infrarouge (IR) et Raman [64]. West a ensuite appuyé son hypothèse en se basant sur la constante de force des elongations C-C dans $C_4O_4^{2-}$ et $C_5O_5^{2-}$: celle-ci, du même ordre de grandeur que celle du benzène, indique une délocalisation électronique importante [65], confirmée par le calcul de l'énergie de délocalisation des électrons π au niveau Hückel [66-67]. Dans ce mémoire, on a utilisé un oxocarbonate dianionique qui appartient à une famille de cycles aromatiques: squarate.

II-3.2 L'acide squarique

L'acide 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione, plus communément « acide squarique », appartient à la famille des oxocarbones, largement étudiée et synthétisé pour la première fois par Cohen, Lacher et Park [60 ; c] qui ont remarqué aussi son pouvoir complexant. L'acide squarique est un diacide particulièrement fort pour un composé organique : pK_{a1} (25°C) = 0.6 et pK_{a2} (25°C) = 3.48 à 25° C qui peut former des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents. Cette forte acidité est liée à la stabilisation par résonance du dianion squarate (C_4O_4)⁻².

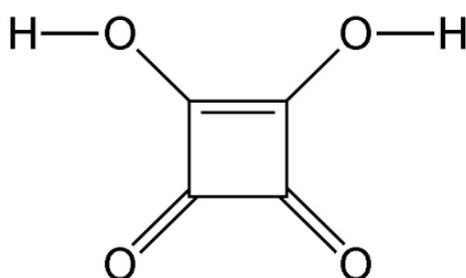


Figure II-8 : Structure développée de l'acide squarique.

De nombreux matériaux hybrides ont été synthétisés à partir de cet acide dont les structures décrites dans la littérature sont de dimensionnalités variées. L'acide squarique (a) peut former un monoanion (b) et un dianion (c) par déprotonation, (Figure II-9).

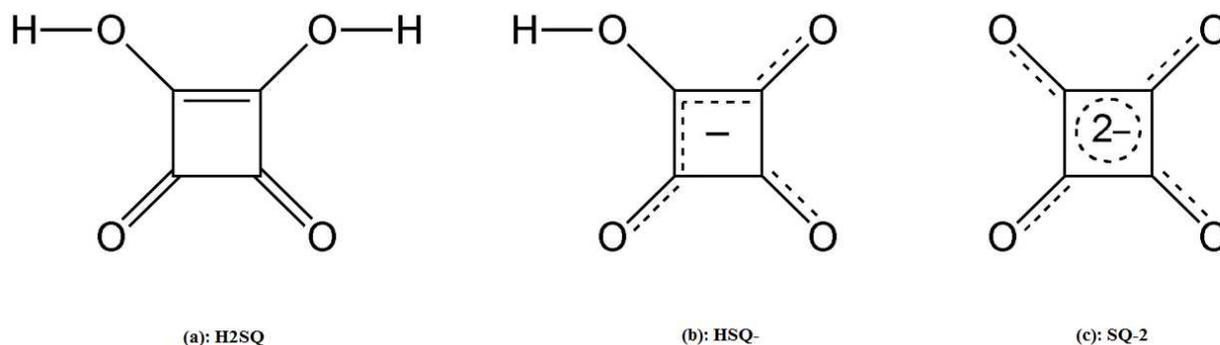


Figure II-9: L'acide squarique et ses anions.

Le premier possède deux groupements OH donateurs et deux carbonyles accepteurs, le second a un groupement OH donneur et trois carbonyles accepteurs, et dans le troisième, ne possède pas des groupements donateurs. Les trois espèces possèdent un certain degré de délocalisation, mais le plus prononcé est dans (3) qui est considéré comme aromatique [68].

Les anions de l'hydrogène squarate $[HSQ]^-$ (b) peuvent être associés par des liaisons hydrogène fortes pour former des chaînes qui se tient de tête-à-queue (*head-to-tail*) (**motif A**), ou une tête à tête (*head-to head*) pour donne un dimère cyclique (**motif B**), ou en tétramère (**motif C**) [68] comme indiquée dans la Figure II-10.

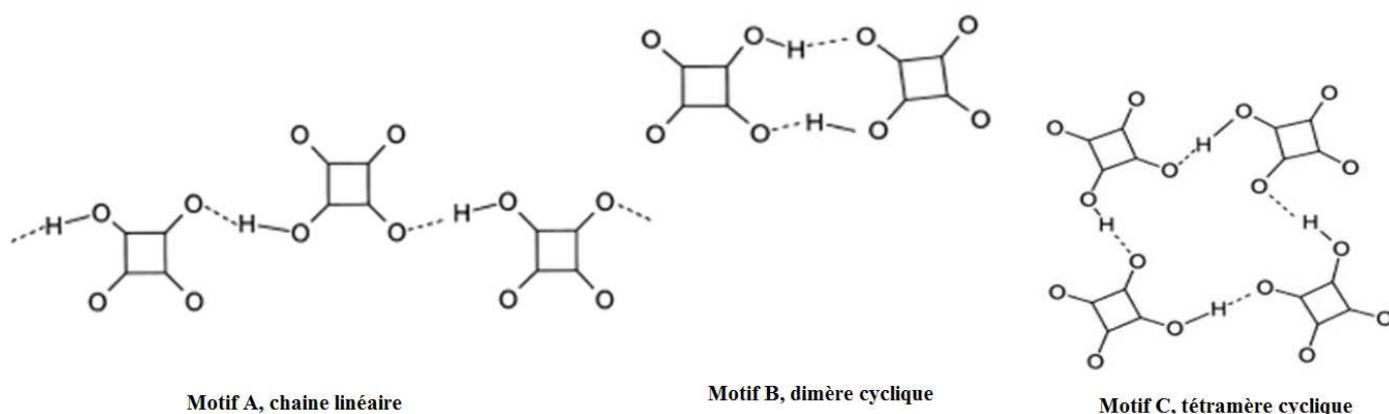


Figure II-10 : Motifs des liaisons hydrogène formées par les anions hydrogène squarate $[HSQ]^-$.

II-3.3 Les modes de coordination de l'ion squarate

Dés 1963, West et Niu synthétisent les squarates [69] des métaux de transition divalent et trivalent. Cependant, les travaux consacrés à la chimie de coordination de ce ligand sont peu nombreux compte tenu de l'abondante littérature suscitée par le ligand oxalate.

D'une façon générale, il apparaît que la structure chélatante proposée pour l'anion squarate par West et Niu [69], d'après les données spectroscopiques des squarates de métaux de transition divalents ($M(II) = Mn, Fe, Co, Ni$) et encore proposée par d'autres auteurs [70]. La littérature montre que ce groupement cyclique de squarate présente plusieurs modes de coordination métal-oxygène, les plus répandues étant des connexions monodentates (bis, tri ou tetra). Ainsi, dans les structures cristallines de squarates métalliques connues à ce jour, il apparaît que l'anion squarate est une, deux, trois ou quatre fois monodentate [71-74]. Ce n'est

CHAPITRE II : Généralités sur les matériaux hybrides poreux à base d'alcalino-terreux

que récemment que le mode chélatant a été mis en évidence, sans ambiguïté, dans les squarates d'alcalino-terreux [75-77] et les squarates de lanthanoides [78].

La Figure II-11 regroupe les principaux modes de coordination de l'ion squarate [79].

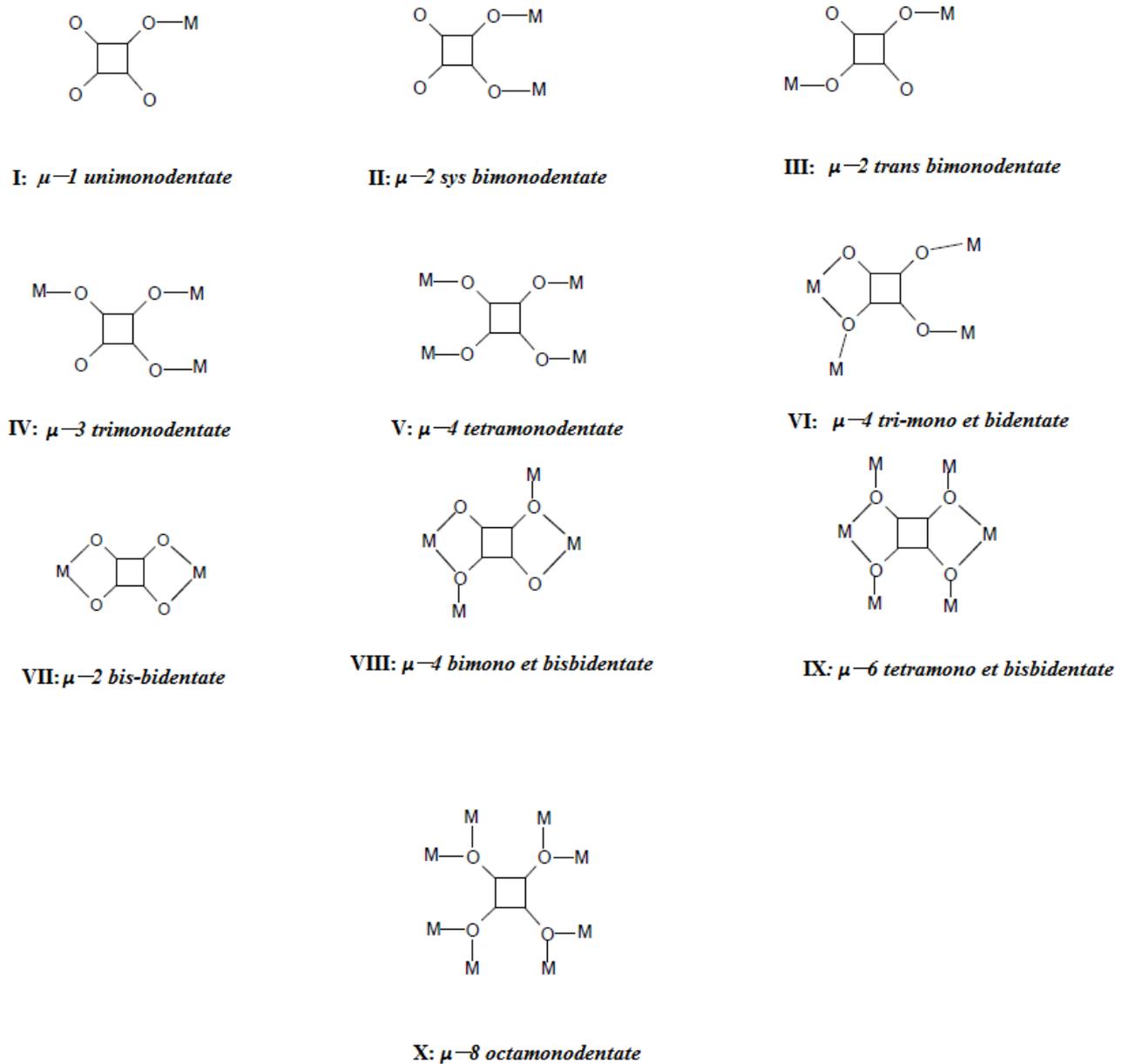


Figure II-11 : Les différents modes de coordination de l'ion squarate.

II-3.4 La chimie des squarates de baryum et de strontium

Une étude bibliographique a été effectuée afin de répertorier les composés de squarates d'alcalino-terreux (baryum et strontium) en particulier. Il est intéressant de citer la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude thermique de ces composés.

a. Les squarates de baryum

➤ *BaC₄O₄ · 3H₂O*

Le BaC₄O₄ · 3H₂O a été préparé par la méthode sol gel [80]. La structure a été résolue à partir des données de diffraction neutronique dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec les paramètres de maille sont les suivants : a = 6.6038(9) Å, b = 8.5983 (8) Å, c = 8.7826 (9) Å, $\alpha = 61.281 (8)^\circ$, $\beta = 63.827 (9)^\circ$, $\gamma = 70.53 (1)^\circ$.

➤ *BaC₄O₄*

Le squarate de baryum anhydre [81] a été préparé par cristallisation d'une solution aqueuse de squarate de sodium (0.1 M) et de nitrate de baryum (1M), conduit à la formation des cristaux incolore. La structure a été résolue dans le groupe d'espace I4/mcm du système quadratique avec les paramètres : a = b = 6.3595(5) Å et c = 12.4077(13) Å. La déshydratation du précurseur se déroule en deux étapes conduites au produit final BaCO₃ à 620°C.

➤ *[Ba(C₄O₄)_{0.5}(H₂O)₂]₂[Cu(C₄O₄)₂(H₂O)₂]*

Le squarate mixte de baryum et de cuivre [82] a été préparé par évaporation d'une solution d'acide squarique (5.10⁻⁴ mol), chlorure de cuivre (7.10⁻⁴ mol) et chlorure de baryum (3.10⁻⁴ mol), cette préparation conduit à la formation des cristaux jaune. La structure a été résolue à partir des données de diffraction des rayons X par monocristal dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec les paramètres de maille sont les suivants : a = 7.752(1) Å, b = 10.445 (2) Å, c = 7.420 (1) Å, $\alpha = 99.24 (1)^\circ$, $\beta = 113.20 (1)^\circ$, $\gamma = 109.87 (1)^\circ$. La déshydratation du précurseur se déroule en quatre étapes conduites au produit final (BaCuO₂+BaCO₃) à 950°C.

➤ *Barium tetrakis μ -squarato- 01,02)-diplatinate(II) hexahydrate*

Le squarate mixte de baryum et de platine a été déterminé à partir des données de diffraction des RX sur monocristal et résolue dans le système monoclinique C2/m [83] avec

un facteur de reliability $R = 7.3\%$. Les paramètres de maille sont : $a = 17.8726 (8) \text{ \AA}$, $b = 8.1526 (5) \text{ \AA}$, $c = 8.7679 (5) \text{ \AA}$ et $\beta = 91.423 (5)^\circ$.

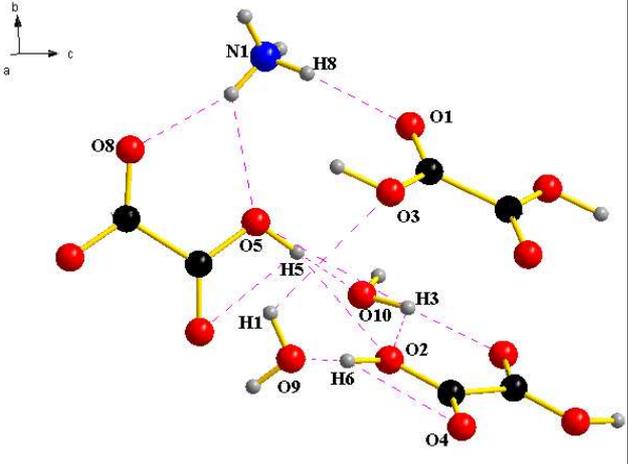
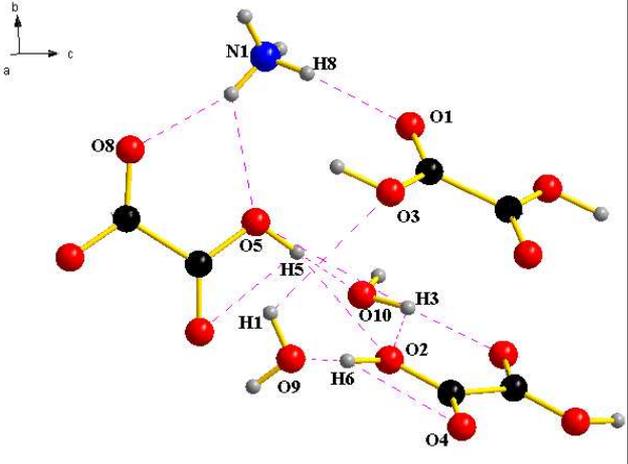
b. Les squarate de Strontium

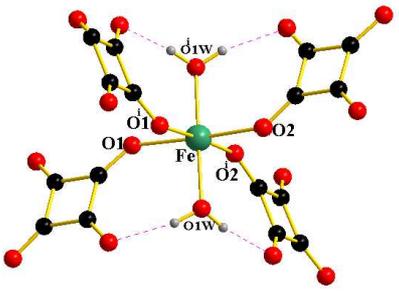
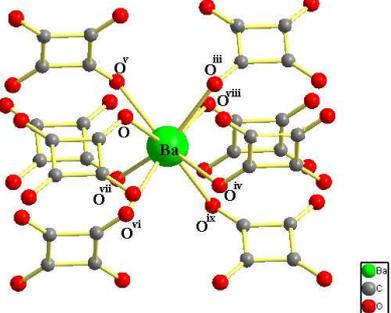
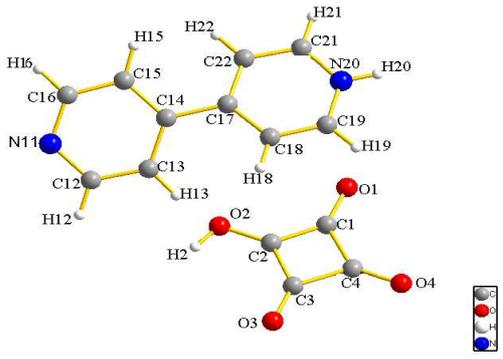
➤ **$\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** : Il existe trois types de squarate de strontium trihydraté :

- Le composé cristallise dans le système triclinique [75] (type I), groupe d'espace P1 et sa structure est affinée jusqu'à $R = 2.6\%$.
- La structure de squarate de strontium trihydraté [77] (type II) a été résolue dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique avec les paramètres de maille $a = 13.056(2) \text{ \AA}$, $b = 6.554(1) \text{ \AA}$, $c = 8.508(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 98.48(2)^\circ$.
- La structure [84] (type III) a été résolue dans le système triclinique, groupe d'espace P1 avec un facteur de reliability $R = 3.13\%$.

Remarque

Après plusieurs synthèses élaborées par nos soins au cours de cette étude, on a pu obtenir des matériaux déjà rapportées dans la littérature comme par exemple :

Auteurs	Systèmes cristallins	Structure
<p style="text-align: center;">$\text{NH}_4^+ \cdot \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">G. Portalone, M. Colapietro, <i>Acta Cryst.</i>, E62 (2006) o4725-o4727</p>	<p>$a = 6.2638(5) \text{ \AA}$, $b = 7.2032(5) \text{ \AA}$ $c = 10.500(8) \text{ \AA}$,</p> <p>$\alpha = 94.492(3)^\circ$ $\beta = 100.030(3)^\circ$, $\gamma = 97.094(3)^\circ$</p> <p style="text-align: center;"><i>P - 1</i></p>	
<p style="text-align: center;">$2[1/2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)](\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ $(\text{H}_3\text{O}^+) 2(\text{H}_2\text{O})$</p> <p style="text-align: center;">M. Wenger, J. Bernstein, <i>Molecular Pharmaceutics.</i>, 4 (2007) 355-359</p>	<p>$a = 6.337(2) \text{ \AA}$, $b = 7.247(3) \text{ \AA}$, $c = 10.571(4) \text{ \AA}$,</p> <p>$\alpha = 94.34 (1)^\circ$, $\beta = 100.244(9)^\circ$, $\gamma = 97.67 (1)^\circ$</p> <p style="text-align: center;"><i>P - 1</i></p>	

<p>$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$</p> <p>C. Näther, J. Greve, I. Jeß, <i>Acta Cryst.</i>, E58 (2002) m507-m509</p>	<p>$a = 16.3606(9)$ Å</p> <p>$Pn-3n$</p>	
<p>BaC_4O_4</p> <p>R. Köferstein, C. Robl, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i>, 629 (2003) 371-373</p>	<p>$a = b = 6.3595(5)$ Å $c =$ $12.4077(13)$ Å</p> <p>$I4/mcm$</p>	
<p>$(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)^+$, $(\text{HC}_4\text{O}_4)^-$</p> <p>M. T. Reetz, S. Hoger, K. Harms, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i>, 33 (1994) 181.</p>	<p>$a = 3.75290(10)$ Å, $b =$ $11.2103(2)$ Å, $c =$ $27.3835(6)$, $\beta =$ $93.1100(10)^\circ$</p> <p>$P 2_1/n$</p>	

II-4 SUR LES LIAISONS CHIMIQUES

Une attention particulière a été portée tout au long de ce mémoire 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-4.1 La liaison hydrogène

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

l'angle D–H··A. Dans le cas d'atomes d'oxygène, les critères généralement admis pour l'existence de liaisons hydrogène sont que la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur soit inférieure à 3.1 Å, que ces deux atomes n'appartiennent pas au même polyèdre de coordination et, enfin, que l'angle A–D–A ne dévie pas plus de 35° de l'angle tétraédrique [85-86]. La force de liaison augmente avec la diminution de la distance D··A et l'augmentation de l'angle D–H··A vers une valeur optimale de 180° [87-88]. En effet, la force d'interaction O··O est généralement déterminée par la longueur de la liaison accepteur, puisque la longueur de la liaison donneur 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 [86].

II-4.2 Les liaisons cation - oxygène

La distance entre un cation donné et les atomes d'oxygène de sa première sphère de coordination peut être calculée empiriquement par la méthode de la valence de la liaison [89]. Cette méthode prend en compte la distribution de la valence du cation dans toutes les liaisons qu'il forme. A une valence de liaison est donc associée une longueur de liaison, selon la relation :

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

Où S_{ij} est la valence de la liaison, R_{ij} est la longueur de liaison entre les atomes i et j , R_0 est la longueur d'une liaison de valence 1. La constante B est déterminée à partir de données expérimentales. Le calcul des distances théoriques s'effectue en supposant que la somme des valences de chaque liaison est égale à la charge de l'atome central. Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme VALENCE [90].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Toni, Thèse de doctorat de l'Université, Pierre et Marie Curie (2012).
- [2] C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 3559-3592.
- [3] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 696-753.
- [4] L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 3208-3214.
- [5] K. C. Krogman, T. Druffel, M. K. Sunkara, *Nanotechnology.*, 16 (2005) S338-S343.
- [6] Y. L. Wu, E. Chwa, Z. Chen, T. Zeng, *Thin Solid Films.*, 516 (2008) 1056-1062.
- [7] A. Soloukhin, W. Posthumus, C. M. Brokken-Zijp, *Polymer.*, 43 (2002) 6169-6181.
- [8] E. Barna, B. Bommer, J. Kürsteiner, A. Vital, O. V. Trzebiatowski, W. Kosh, B. Schmid, T. Graule, *Composites : Part A.*, 36 (2005) 473-480.
- [9] S. Takahashi, H. A. Goldberg, C. A. Feeney, D. P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary, D. R. Paul, *Polymer.*, 47 (2006) 3083-3093.
- [10] G. Schottner, K. Rose, U. Posset, *J. Sol-gel Sci. And Technol.*, 27 (2003) 71-79.
- [11] G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews*, 102 (2002) 4093.
- [12] D. Semmingsen, F. J. Hollander, T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4405.
- [14] A. Mer, Thèse de doctorat de l'Université, Lille 1 (2010).
- [13] P. Orioli, B. Bruni, M. Di Vaira, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 4312-4336.
- [14] W. Ollendorf, f. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, 5 (1969) 263.
- [15] A. Michaelides, S. Skoulika, A. Aubry, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 579-585.
- [16] K. Palkina, N. E. Kuz'mina, O. V. Koval'chukova, S. B. Strashnova, B. E. Zaitsev, *Russian Journal of Inorg. Chem.*, 46 (2001) 1348.
- [17] A. Norlund Christensen, R. G. Hazell, I. C. Madsen, *Acta Cryst.*, B58 (2002) 808-814.

- [18] J. Claude Mutin, Ginette Watelle- Marion, Yves Dusausoy et Jean Protas. Bulletin de la société chimique de France **1972** N° 12.
- [19] G. Bruhns. *Z. anorg. allg. Chem.*, 95 (**1916**) 194.
- [20] A. Norlund Christensen, R. G. Hazell, A. M. T. Bell, A. Altomare, *Journal of Physics And Chemistry of Solids.*, 56 (**1995**) 1359-1362.
- [21] M. Louër, D. Louër, F. J. Gotor, J. M. Criado, *J. Solid State Chemistry.*, 92 (1991) 565-572.
- [22] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chemistry.*, 177 (**2004**) 4269-4281.
- [23] Daniel J. Price, Annie K. Powell, Paul T. Wood, *Polyhedron.*, 18 (**1999**) 2499-2503.
- [24] G. Vanhoyland, F. Bourée, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *J. Solid State Chem.*, 157 (**2001**) 283-288.
- [25] N. Audebrand, E. Jeanneau, T. Bataille, S. Raite, D. Louër., *J. Solid State Sciences.*, 6 (**2004**) 579-591.
- [26] O. Chaix- Pluchery, J. C. Mutin, *Acta Cryst.*, C45 (**1989**) 1699-1705.
- [27] J.-C. Mutin, G. Watelle, Y. Dusausoy, *J. Solid State Chem.*, 27 (**1979**) 407- 421.
- [28] J.-C. Mutin, Y. Dusausoy, J. Protas, *J. Solid State Chem.*, 36 (**1981**) 356-364.
- [29] W. E. Rhine, R. B. Hallock, *Chem. Mater.*, 4 (**1992**) 1208-1216.
- [30] J.-C. Mutin, Y. Dusausoy, J. Protas, *J. Solid State Chem.*, 36 (**1981**) 356-364.
- [31] S.-H. Huang, T. C. W. Mak, *Z. Kristallogr.*, 190 (**1990**) 305-308.
- [32] R. Neder, M. Burghammer, H. Schulz, A. N. Christensen, H. G. Krane, A. M. T. Bell, A. W. Hewat, A. Altomare, *Z. Kristallogr.*, 212 (**1997**) 30-326.
- [33] J.-C. Mutin, Y. Dusausoy, *J. Solid State Chem.*, 38 (**1981**) 394-405.
- [34] V. P. Eugenia, A. V. Virovets, J. V. Akhmerkina, L. B. Serezhkina, *Acta Cryst.*,

C60 (2004) m355- m356.

- [35] F. A. Cotton, S. M. Morehouse. *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1377.
- [36] A. Bouayad, J-C. Trombe, A. Gleizes, *Inorganic Chimica Acta.*, 230 (1995) 1-7.
- [37] A. K. Sharma, *Indian. J. Chem.*, 19 A (1980) 303.
- [38] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, V. Ramaswamy, P. D. Godbole, S. K. Date, *Thermochimica Acta.*, (1981) 149-156.
- [39] H. Yamumura, *Ceram. Inter.*, 11, (1980), 17-22.
- [40] M. A. Sekar, *J. Mat. Sciences : Materials. In Electronics.*, 3 (1992) 237-239.
- [41] H. S. Potdar, *Mat. Chem. Physics.*, 58 (1999) 121-127.
- [42] A. K. Sharma, N. K. Kaushik, *Thermochimica Acta.*, 83 (1985) 347.
- [43] B. Xu, L. E. Cross, D. Ravichandran, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82 [2] (1999) 306.
- [44] J. Seungwon, *Journal of Mat. Sciences.*, 31 (1996) 3643-3645.
- [45] F. Tsang-Tse, *J. Amr. Ceram. Soc.*, 72 [10] (1989) 1899-1906.
- [46] F. J. Gotor Martinez, Thèse doctorat (1991) Univ. Seville (Esp).
- [47] N. Deb, *J. Therm Anal Calorim.*, 10 (2012) 2855-2880.
- [48] Y.B. Kholam, S.V. Bhoraskar, S.B. Deshpande, H.S. Potdar, N.R. Pavaskar, S.R. Sainkar, S.K. Date, *Materials Letters.*, 57 (2003) 1871-1879.
- [49] D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Dalton trans.*, (2003) 2478-2482.
- [50] N. Deb, S. D. Baruah, N. N. DASS, *Journal of thermal analysis.*, 45 (1995) 457-469.
- [51] E. Jeanneau, Thèse de doctorat de l'Université, Rennes 1 (2003).
- [52] C. Boudaren, J.-P. Auffrédic, M. Louër, D. Louër, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2324-2333.
- [53] A. Bencini, C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 697.
- [54] S. Decurtins, M. Gross, H. W. Schmalte, S. Ferlay, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 2443-2449.
- [55] O. M. Yaghi, H. Li. Davis, CD. Richardson, T. L. Groy., *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 474-484.
- [56] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 1391-1397.
- [57] J. W. L. Gier, P. A. Scotti, A. Sääf, Q. A. Kuhn, J. Luirink, G. von Heijne, *Proc. Natl.*

- Acad. Sci. USA.*, 95 (1998) 14646-14651.
- [58] C. C. Evans, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, J.-F. Nicoud, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 847.
- [59] C. Forsten, J. Grant, B. Hollas, (2002). *Differentiated instruction. Different strategies for different learners*. Peterborough: Crystal Springs Books.
- [60] a) D. Eggerding, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 207.
b) D. Eggerding, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3641.
c) S. Cohen, J. R. Lacher, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3480.
- [61] L. F. Tietze, C. Schroder, S. Gabius, U. Brinck, A. Goerlach-Graw, H.-J. Gabius, *Bioconjugate Chem.*, 2 (1991) 148.
- [62] I. L. Karle, D. Ranganathan, V. Haridas, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 7128.
- [63] Y. Kobayashi, M. Goto, M. Kurabashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 311.
- [64] R. West, H.-Y. Niu, D. L. Powel, M. V. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6240.
- [65] R. West, Niu J. *Nonbenzenoid Aromatics*, Snyder J. P. Ed. ; Academic Press : New York 1969, Vol 1.
- [66] R. West, D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2577.
- [67] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 789.
- [68] S. Mathew, G. Paul, K. Shivasankar, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *J. Mol. Stru.*, 641 (2002) 263-279.
- [69] R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2589.
- [70] a) L. A. Hall, *Polyhedron.*, 8 (1989) 1335.
b) D. I. Maharaj, L. A. Hall, *Polyhedron.*, 7 (1988) 2155.
c) O. St. Headley, L. A. Hall, *Polyhedron.*, 5 (1986) 1829.
- [71] M. Habenschuss, B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 852.
- [72] J. A. C. Van Ooijen, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1184.
- [73] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, C. Robl, *Z. Naturforsch.*, 41b (1986) 18.
- [74] C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, 41b (1986) 1341.
- [75] C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, 41b (1986) 1490-1494.
- [76] C. Robl, A. Weiss, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 373.

- [77] C. Robl, V. Gnutzman, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 549 (1987) 187.
- [78] J. F. Petit, Thèse de doctorat de l'Université, Toulouse (1988).
- [79] H. Akkari, Thèse de doctorat de l'Université, Constantine (2007).
- [80] C. Robl, W. F. Kuhs, *J. Solid State Chemistry.*, 73 (1988) 172-178.
- [81] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629 (2003) 371-373.
- [82] A. Bouayad, J-C. Trombe, A. Gleizes, *Inorganica Chimica Acta.*, 230 (1995) 1-7.
- [83] O. Simonsen, H. Toftlund, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4044-4047.
- [84] C. Robl, *Z. Naturforsch.*, 43 (1988) 99.
- [85] W. H. Baur, A. A. Khan, *Acta Cryst.*, B26 (1970) 1584.
- [86] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24-31.
- [87] T. Steiner, W. Saenger, *Acta Cryst.*, B48 (1992) 819.
- [88] R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogène Bond in Structural Chemistry and Biology*, (1999), IUCr/OUP.
- [89] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 1957.
- [90] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.

CHAPITRE III

L'oxalate mixte de Baryum et de Strontium

(Ba_{0.741}Sr_{0.259}) C₂O₄

III-1 INTRODUCTION

Les recherches bibliographiques concernant les oxalates mixtes de baryum et de strontium ont révélé que les plus étudiés ont été les oxy-oxalates de formule $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.25$) ((voir chapitre II, Tableau II-1). Les auteurs antérieurs se sont surtout intéressés, d'une part, à la synthèse de nouveaux composés de ce type et, d'autre part, aux préparations des oxydes mixtes de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ par la voie des précurseurs oxaliques. Parmi les publications faisant référence à la famille des oxy-oxalates de baryum et strontium, nous citerons le travail de Y. B. Kholam et al. [1], qui décrit leur comportement thermique. Les techniques d'étude ont été le plus souvent la spectroscopie infrarouge (IR), l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) et la thermogravimétrie (DTA-TGA). Aucune donnée bibliographique ne fait état de l'existence d'oxalate mixte de formule général $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{C}_2\text{O}_4$. Nous reportons dans le présent chapitre la synthèse d'une nouvelle variété d'oxalate mixte de baryum et de strontium, l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR), l'analyse par fluorescence X, la description de la structure cristalline de ce composé. Nous décrivons également les relations structurales qui existent entre $(\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259})\text{C}_2\text{O}_4$ et $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ décrit par Gleize et al [2].

III-2 PARTIE EXPERIMENTALE

III-2.1 Préparation de $(\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259})\text{C}_2\text{O}_4$

Des cristaux du nouvel oxalate mixte de baryum et de strontium ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de nitrate de strontium, acide oxalique et de nitrate de baryum. Pour cela, 2 mmol de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et 7 mmol d'acide oxalique ont été dissous dans 20 mL d'eau distillée, ce qui a conduit à la formation d'un précipité blanc. L'acide nitrique (1M) a été additionné jusqu'à dissolution complète du précipité précédemment obtenu. La solution a ensuite été chauffée à ~ 60 °C et titré par ~ 11 mL de nitrate baryum (0.25 M), toujours sous agitation. L'évaporation de la solution à température ambiante a conduit à l'obtention des cristaux cubique transparents qui ont été nettoyés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés sous courant d'air.

III-2.2 Caractérisation préliminaire

L'oxalate mixte de baryum et de strontium anhydre a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et spectroscopie fluorescence X. Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge du composé ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 sont présentées sur la Figure III-1.

a. Caractérisation par Infra-Rouge

Le spectre d'absorption obtenu en transmission à travers les pastilles de ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 en dispersion dans le KBr est présenté ci-dessous.

Le mode apparaît entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation antisymétrique de la liaison C=O. On retrouve les trois modes associés aux élongations symétriques des liaisons C-C, C-O et C=O qui apparaît respectivement aux alentours de 1274 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} et 1421 cm^{-1} . Les deux modes situés à 817 cm^{-1} et à 732 cm^{-1} correspondent à la déformation des liaisons C-O et l'élongation des liaisons Ba/Sr-O respectivement.

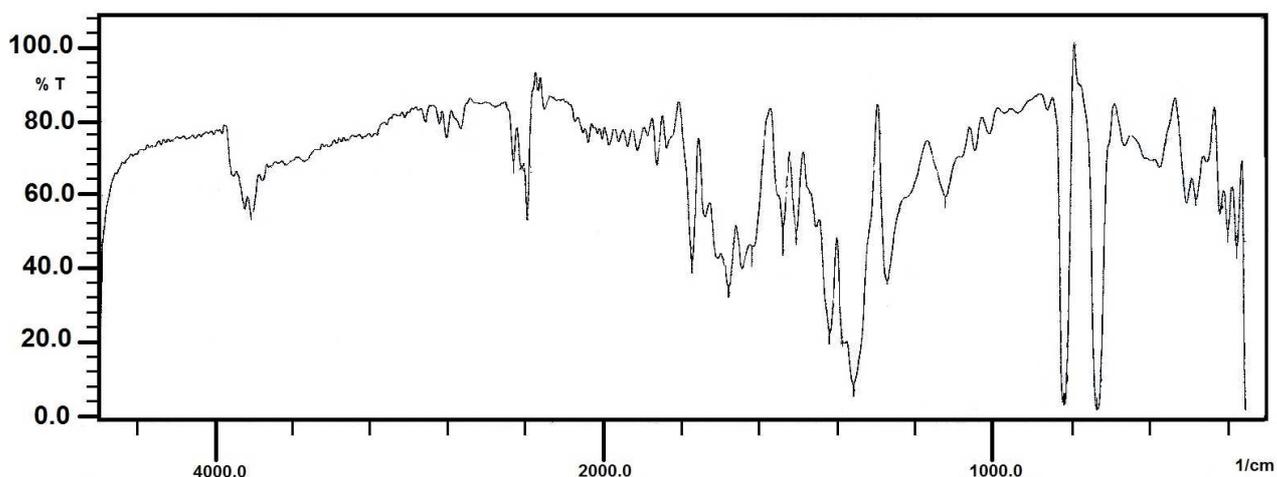


Figure III-1 : Spectre IR du composé ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 .

b. Caractérisation par fluorescence XRF

Les cristaux obtenus sont broyés et tamisés sous forme de pastille. L'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie (Panalytical Magix Pro) prouve l'existence de deux éléments baryum et le strontium dans l'échantillon avec des pourcentages de: Ba = 69.619 % et de Sr = 30.829 %. Ces résultats sont en bon accord avec celle trouvés par la détermination structurale rapportée ci-dessous, elle correspond à la formule chimique ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 .

III-3 INDEXATION DE DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4

L'indexation du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre a conduit à une maille de symétrie monoclinique, dont les paramètres affinés à l'aide du programme NBS*AIDS83 [3] [$a = 10.267(1) \text{ \AA}$, $b = 5.489(8) \text{ \AA}$, $c = 8.251(1) \text{ \AA}$, $\beta = 124.792(1)^\circ$ et $V = 381.94(2) \text{ \AA}^3$ avec [$M_{20} = 93.5$, $F_{30} = 86.1(0.0032, 192)$]. L'examen du diagramme de diffraction (Figure III-2) a révélé l'absence des réflexions hkl avec $h+k = 2n+1$ et $h0l$ avec $l = 2n+1$, compatible avec le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$. Les données du diagramme de diffraction de ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 sont rapportées dans l'Annexe A-1.

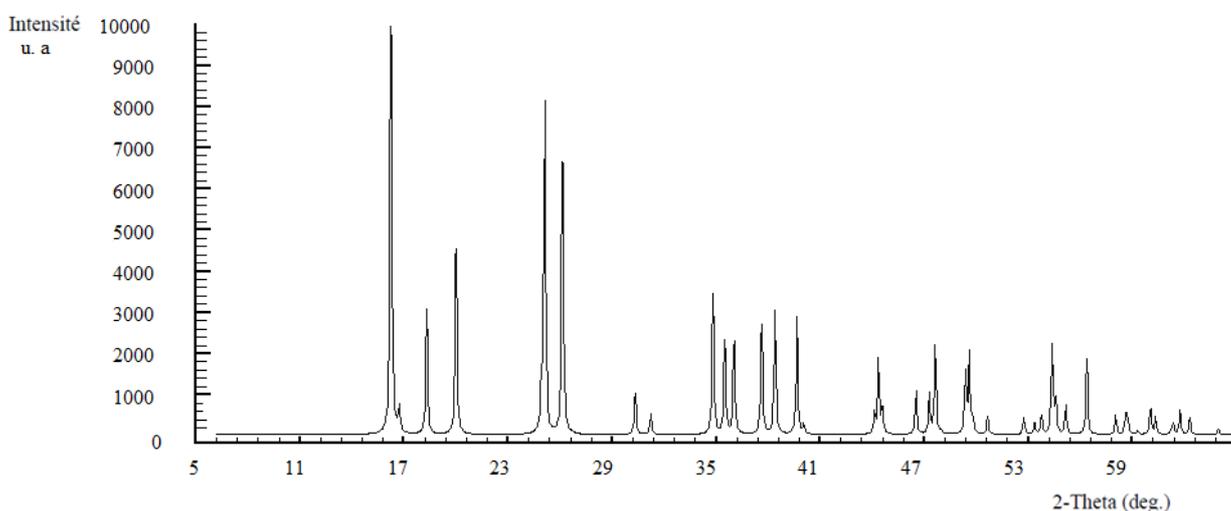


Figure III-2 : Diagramme de diffraction de ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 .

III-4 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL (Trifa et al, 2007) [4]

Un cristal cubique de dimensions $0.13 \times 0.13 \times 0.13 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles CAD-4 [5]. La structure de ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 a été déterminée sur la base de 1137 réflexions, parmi lesquelles 509 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau III-1.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace centro-symétrique $C2/c$ (No.15), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau III-1. Les atomes lourds ont été localisés par les méthodes directes, à l'aide du programme SIR 2002 [6]. La détermination de pourcentage exact de la substitution du baryum par le strontium a été menée par l'utilisation de quelques instructions adaptées à ce genre de situation où nous avons des atomes de natures différentes dans le même site. Les atomes restants de l'anion oxalate ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [7]. Au dernier stade de l'affinement, une densité résiduelle non négligeable a été localisée sur les cartes de Fourier différence finales : ($\Delta\rho_{\text{max}} = 1.720 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$). Cependant cette dernière ne présente aucune signification chimique.

Highest peak 1.72 at 0.4957 0.2025 0.3291 [0.81 Å from Ba/Sr].

L'affinement des 35 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.026$ et $wR_2 = 0.077$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le Tableau III-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents sont consignés dans le Tableau III-2. Le Tableau III-3 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison relatifs aux environnements des atomes de baryum/strontium et aux groupements oxalate.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Diamond [8] et Platon [9].

Tableau III-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données Cristallographiques			
Formule empirique	C ₂ Ba _{0.741} O ₄ Sr _{0.259}		
Système cristallin	Monoclinique	Longueur d'onde Mo K α (Å)	0.71073
Groupe d'espace	C2/c (No. 15)	Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	11.23
<i>a</i> (Å)	10.348 (5)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	212.43
<i>b</i> (Å)	5.489 (5)	Z	4
<i>c</i> (Å)	8.218 (5)	Densité calculée	3.683
β (°)	125.09 (5)	Dimensions du cristal (mm ³)	0.13x0.13x0.13
<i>V</i> (Å ³)	382.0 (5)	couleur	transparent
Acquisition des données			
Réflexions mesurées	1137		-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Réflexions indépendantes	559	Réflexions enregistrées	-7 ≤ <i>k</i> ≤ 7
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R _{int}	509 ; 0.0528		-8 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Domaine de θ (°)	4.42- 29.98		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	35	(Δ/σ) _{max}	0.001
R ₁ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.026	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.640
ωR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.077	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	1.720
GoF	1.31		

Tableau III-2 : Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacement atomique équivalents de (Ba_{0.741}Sr_{0.259}) C₂O₄, $U_{\text{éq.}} = (\frac{1}{3}) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>	Occ.
Ba	0.5000	0.12007 (7)	0.2500	0.02156 (17)	0.741(5)
Sr	0.5000	0.12007 (7)	0.2500	0.02156 (17)	0.259 (6)
O1	0.2545 (4)	-0.4748 (7)	-0.1459 (6)	0.0263 (9)	
O2	0.4326 (4)	-0.1896 (6)	0.0406 (5)	0.0214 (8)	
C	0.3032 (5)	-0.2978 (8)	-0.0302 (7)	0.0179 (8)	

Tableau III-3 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans la structure de (Ba_{0.741}Sr_{0.259}) C₂O₄.

Polyèdres de baryum/strontium			
Ba/Sr—O1 ⁱⁱ , O1 ⁱⁱⁱ	2.390(4)	O2—Ba/Sr—O2 ⁱ	80.5(2)
Ba/Sr—O2, O2 ⁱ	2.226(4)	O2—Ba—O1 ⁱⁱ	71.18(12)
Ba/Sr—O2 ^{iv} , O2 ^v	2.872(3)	O2—Ba—O1 ⁱⁱⁱ	79.23(13)
		O1 ⁱⁱ —Ba—O1 ⁱⁱⁱ	141.02(18)
		O2 ^{iv} —Ba—O ^{iv}	164.74(14)
		O2—Ba—O2 ^v	128.78(9)
Groupement oxalate			
C—O1	1.245(6)	O1—C—O2	125.2(4)
C—O2	1.261(5)	O1—C—C ⁱⁱ	117.5(5)
C—C ⁱⁱ	1.536(8)	O2—C—C ⁱⁱ	117.3(5)

Codes de symétrie : (i) -x+ 1, y, -z + ½ ; (ii) -x+1/2, -y-1/2, -z ; (iii) x+1/2, -y-1/2, z+1/2 ; (iv) -x+1, -y, -z ; (v) x, -y, z+1/2.

III-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4

L'unité asymétrique (Figure III-3) de ce composé renferme quatre atomes, dont le baryum et le strontium localisé sur le même site cristallographique dans la position spéciale $(0, y, \frac{1}{4})$ sur l'axe binaire du groupe d'espace $C2/c$, un ion oxalate centrosymétrique située en position générale.

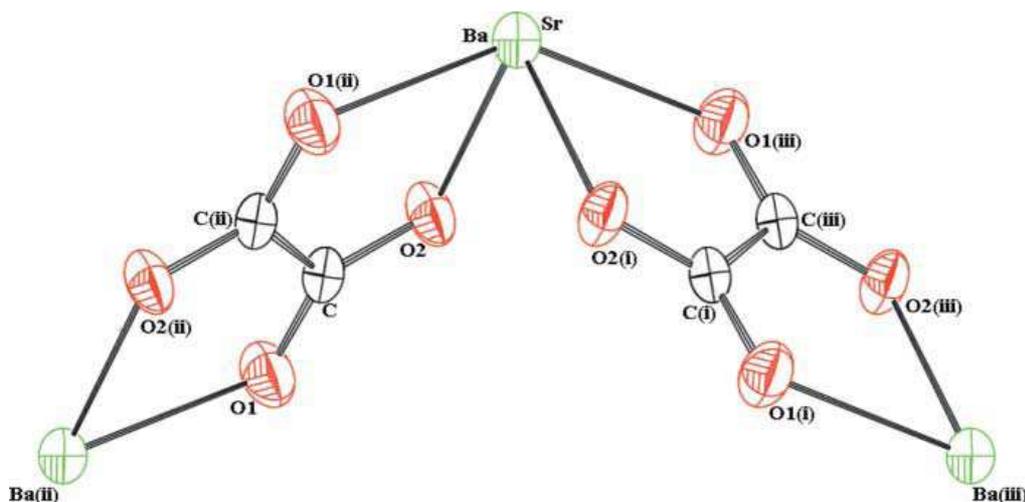


Figure III-3 : *Vue Partielle de la chaîne polymérique dans la structure ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 , les ellipsoïdes sont donnés avec une probabilité de déplacement atomique 50 %.*

Les ions Ba/Sr (M) sont reliés entre eux par l'intermédiaire des groupements oxalates monodentate et bidentate (Figure III-4), formant de deux chaînes le long de l'axe c, en interconnectées M-oxalate-M. La distance entre deux chaînes adjacentes est de $b/2$. On peut donc décrire la structure cristalline de ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 comme étant formée de deux chaînes en zigzag le long $[001]$, reliées entre elles par l'intermédiaire d'un groupement oxalate monodentate, ce qui aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure III-5).

Le réseau ainsi formé possède des fils hélicoïdaux forme des canaux ayant une section transversale octogonale (dimension d'un côté $\varnothing \sim 7 \text{ \AA}$) le long de l'axe de c (Figure III-6). La distance la plus courte entre deux ions métalliques est de $4.315 (2) \text{ \AA}$ au sein d'une même chaîne et de $5.857 (12) \text{ \AA}$ entre deux chaînes parallèles.

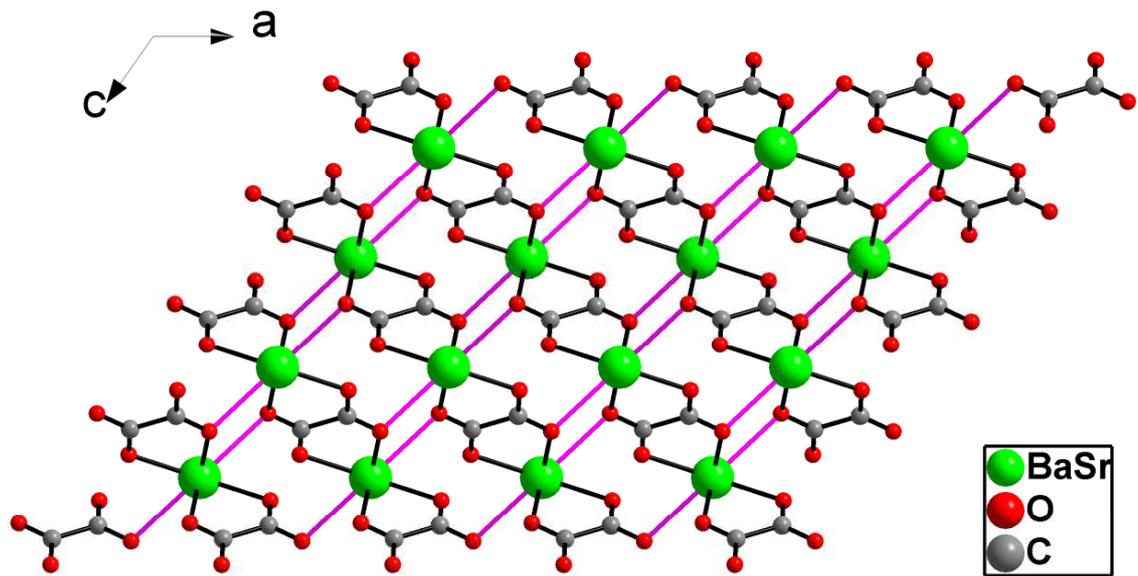


Figure III-4 : Projection de la structure sur le plan (a, c).

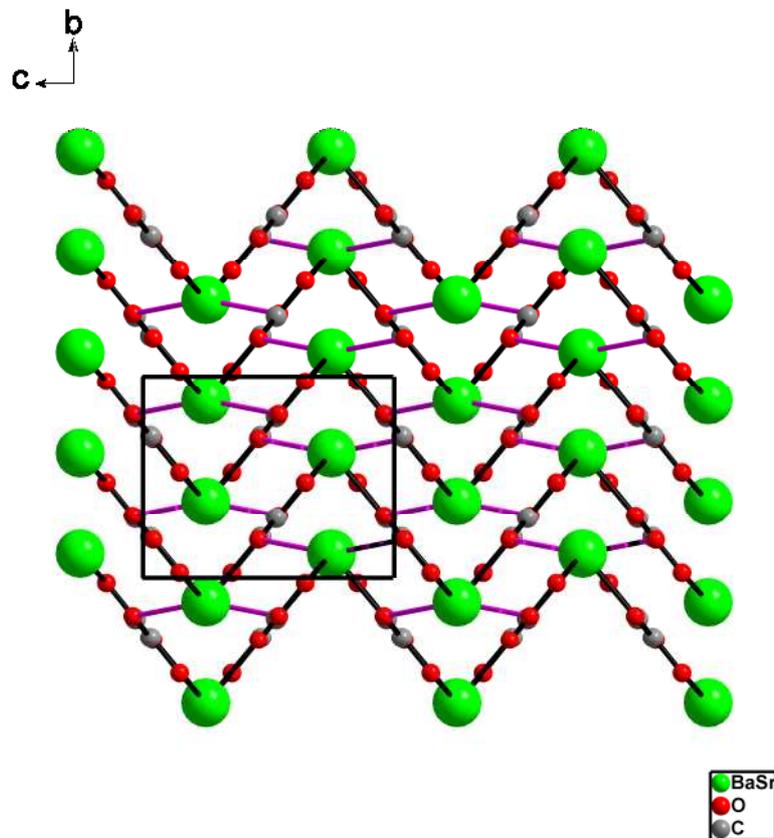


Figure III-5 : Projection de la structure sur le plan (b, c) montre de doubles chaînes en zig zag liées entre elles par des groupements oxalates monodentate.

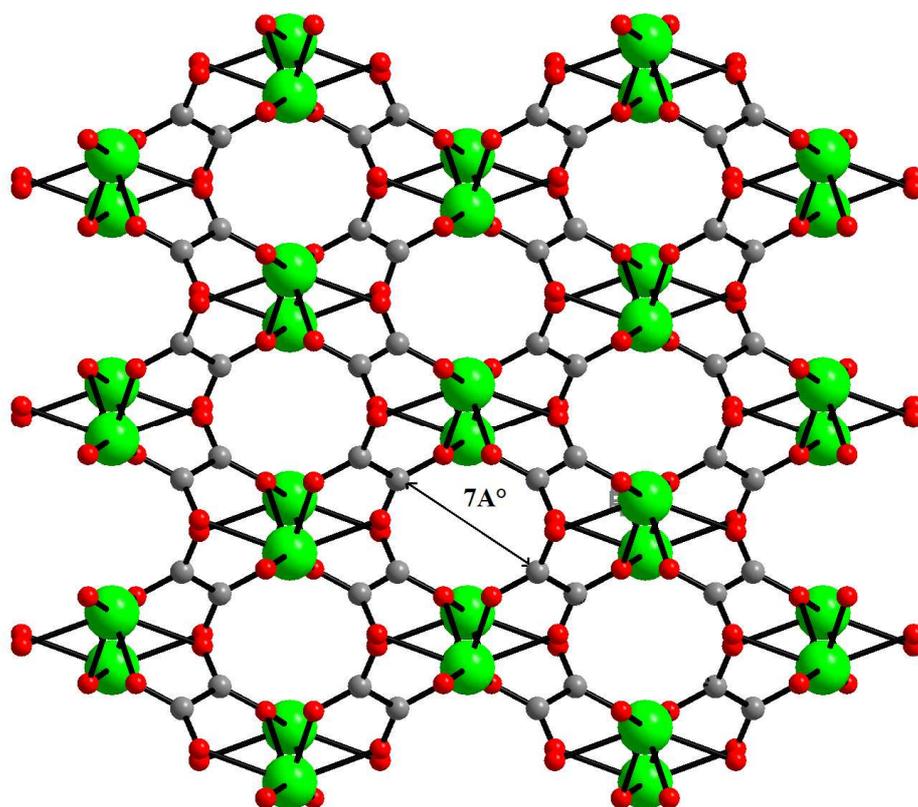


Figure III-6: *Projection de la structure le long de l'axe c montre des canaux.*

III-5.1 Les polyèdres de coordination du baryum/strontium

L'atome de baryum/strontium est hexacoordiné par des atomes d'oxygène de deux groupements oxalates monodentate et deux groupements oxalates bidentate, comme le montre la Figure III-7a. Ces oxalates se trouvent dans les plans (101) et $(\bar{1}0\bar{1})$. Ce type de coordination est également observé pour le dibarium zirconium tetraoxalate trihydrate [10]. Le polyèdre de coordination peut être représenté par un octaèdre distordu (Figure III-7b), constitué de deux triangles $\text{O1}^{\text{iii}}-\text{O2}^{\text{i}}-\text{O2}^{\text{v}}$ et $\text{O2}^{\text{iv}}-\text{O2}-\text{O1}^{\text{ii}}$ avec une valeur de l'arête latérale égale à 4.5492 Å, et une séparation inter-triangulaire égale 2.905 Å. On peut toutefois noter la présence de quatre distances comprises entre 2.226 (4)-2.390 (4) Å et de deux distances plus longues avec les atomes $\text{O2}^{\text{iv,v}}$ [2,872(3) Å] (tableau III-3), ce qui explique que le polyèdre de l'atome Ba/Sr est allongé dans la direction des atomes d'oxygène des oxalates monodentate. La longueur moyenne de la liaison Ba/Sr-O [2.496 Å] est en accord avec les distances mentionnées dans la littérature, par exemple 2.50 (2) Å pour le composé isostructural SnC_2O_4 [1]. La valeur calculée par la méthode de valence [11] pour un atome de baryum

hétérocoordonnée et 2.692 Å tandis que pour un atome de strontium et de 2.525 Å, cette dernière valeur est très proche à la distance moyenne ; 2.496 Å. Il est intéressant de noter aussi que la valeur moyenne de 2.496 Å est inférieure à celle trouvées dans le cas de la structure α - $Ba(C_2O_4)$ [12], où la moyenne des distances Ba–O est de l'ordre de 2.84 Å et 2.66 Å respectivement. Cela résulte de la substitution du cation Ba^{2+} par Sr^{2+} qui possède de rayon ionique plus petit que celui du baryum.

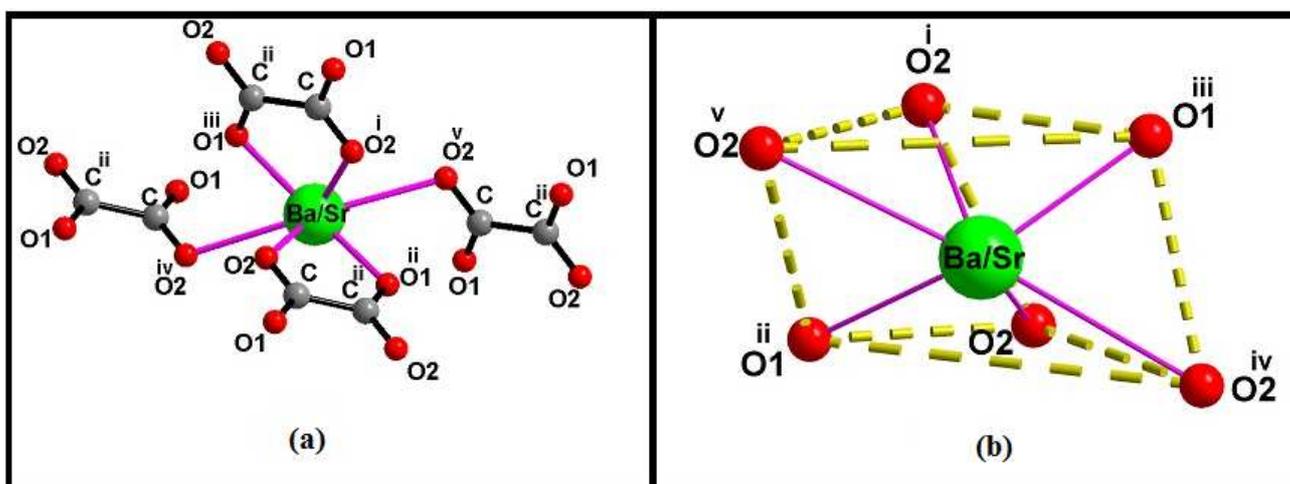


Figure III-7 : (a) l'environnement de l'atome Ba/Sr dans la structure $(Ba_{0.741}Sr_{0.259}) C_2O_4$

(b) le polyèdre de baryum/strontium décrit comme octaèdre distordu.

III-5.2 Le groupement oxalate

Le groupement oxalate est relié à quatre atomes de Ba/Sr, il agit comme ligand bidentate pour deux entre eux et comme ligand monodentate pour les deux autres (Figure III-8). Ce mode de coordination est connu est a déjà été reporté dans la littérature [13, 14- 15]. Les distances C–O sont 1.245(6) Å et 1.261(5) Å pour C–O1 et C–O2, respectivement [distances moyennes C–O 1.251 Å, C–C 1.536 (8) Å ; angles moyens O–C–O 125.2 (4) °, O–C–C 117.4 °] sont en bon accord avec les valeurs moyennes de 1.24 Å, 1.55 Å, 125 ° et 117 ° rapportées par Hahn [16] pour les groupements oxalates. De plus, ce groupement oxalate est quasiment plan et la déviation calculée à partir du plan moyen des atomes constituant l'anion est égale à 0.001 Å.

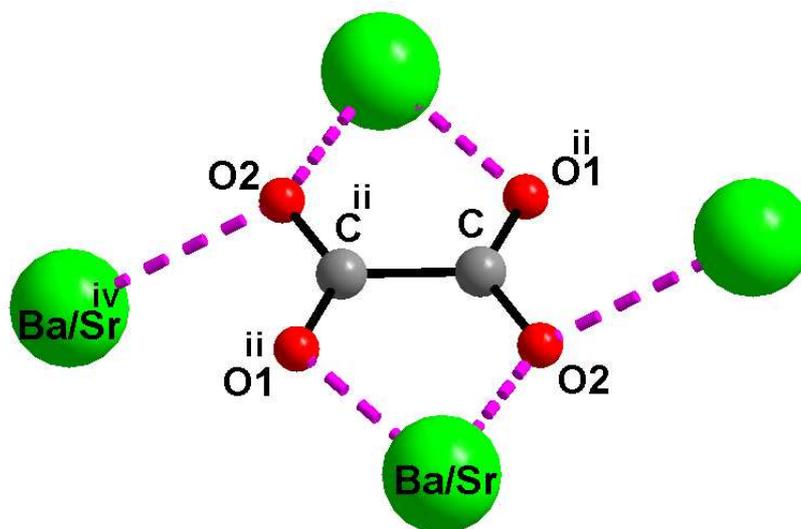


Figure III-8 : Mode de connexion du groupement oxalate dans la structure
($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 .

III-5.3 Relations structurales

Des études récentes ont été rapporté les structures cristallines de SrC_2O_4 [15], PbC_2O_4 [17], et de BaC_2O_4 [18] composés préparés en synthèse directe. Presque tous les oxalates métalliques anhydres de formulation MC_2O_4 ($M = Ni, Zn, Fe, Co, Cu$; [19], Sn [2] et Cd [20]) sont issus de la décomposition thermique des précurseurs hydratés [21]. Parmi les phases microcristallines ; SnC_2O_4 où sa structure cristalline a été résolue à partir des données de diffraction par monocristal [2].

L'oxalate de baryum strontium anhydre, obtenu au cours de notre étude, ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 possède des paramètres de maille proches de ceux déterminés pour les composés cités ci-dessus [ex. pour $M = Sn$ [2] : $a = 10.375 (3) \text{ \AA}$, $b = 5.504 (5) \text{ \AA}$, $c = 8.234 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 125.11 (2)^\circ$]. Une étude comparative des composés ($Ba_{0.741}Sr_{0.259}$) C_2O_4 et SnC_2O_4 a été menée et nous avons relevé les points suivants:

L'oxalate d'étain SnC_2O_4 , dont la structure cristalline a été déterminée par Gleizes et al. [1] cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$, comme l'oxalate de baryum strontium anhydre. Sa structure est composée de chaînes discrètes faites d'une succession alternative d'atomes d'étain et de groupements oxalate. Ces chaînes se développent dans la direction [101]. L'atome d'étain est entouré par six atomes d'oxygène formant un octaèdre distordu.

Formule chimique	(Ba _{0.741} Sr _{0.259}) C ₂ O ₄ (trifacial [4])	SnC ₂ O ₄ [2]
Données cristallographiques	<p>a = 10.348 (5) Å b = 5.489 (5) Å c = 8.218 (5) Å β = 125.09 (5) ° V = 382.0 (5) Å³ C2/c monoclinique Z = 4 R = 0.026</p>	<p>a = 10,375 (3) Å b = 5,504 (2) Å c = 8.234 (3) Å β = 125.11 (2) ° V = 380.6 (3) Å³ C2/c monoclinique Z = 4 R = 0.018</p>
Nombre de coordination	NC = 6	NC = 4+E* ; E* : paire d'électrons non partagée.
La géométrie	octaèdre distordu	octaèdre distordu
Mode de coordination	<ul style="list-style-type: none"> ➤ monodentate ➤ bidentate 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ monodentate ➤ bidentate
Distance Å	<p>Ba/ Sr–O : 2.226(4) ; 2.39(4) ; 2.872(3) C–C : 1.536(8) C–O : 1.245(6) ; 1.261(5) Ba/Sr–Ba/Sr : 4.315</p>	<p>Sn–O : 2.232(2) ; 2.393(2) ; 2.878(2) C–C : 1.542 (2) C–O : 1.244(2) ; 1.262(2) Sn–Sn : 4.324</p>
Angles (°)	<p>O–C–O : 125.2(4) O–C–O : 117.5(4) ; 117.3(5)</p>	<p>O–C–O : 125.5(2) O–C–O : 117.3(2) ; 117.1(2)</p>

III-6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse d'un nouveau composé d'oxalate mixte à base de baryum et de strontium ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 . La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis d'une étape préliminaire l'existence de groupement oxalate (C–C, C=O, C–O et Ba/Sr–O). L'analyse par fluorescence X a permis de confirmer la présence de deux éléments Ba et Sr.

La structure du nouvel oxalate mixte de baryum et de strontium ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 possède un caractère tridimensionnel constituée par deux chaînes en zigzag le long [001], reliées entre elles par des atomes d'oxygènes de groupement oxalate monodentate, où le Ba/Sr possède une coordinence 6.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.B. Kholam, S.V. Bhoraskar, S.B. Deshpande, H.S. Potdar, N.R. Pavaskar, S.R. Sainkar, S.K. Date, *Materials Letters.*, 57 (2003) 1871-1879.
- [2] A. Gleizes, J. Galy, *Journal of Solid State Chemistry.*, 30 (1979) 23-33.
- [3] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran Programme for Cristallographica Data evaluation .Nat. Bur. Stand. (U. S) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [4] C. Trifa, A. Bouhali, C. Boudaren, S. Bouacida, T. Bataille, *Acta Cryst.*, E63 (2007) i102-i104.
- [5] CAD4-EXPRESS. Enraf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Nethrlands 1992.
- [6] M. C. Burla., M. Camalli., B. Carrozzini., G. L. Cascarano., C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen (1997).
- [8] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [9] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 7-13.
- [10] B. Vertruyen, B. Robertz, B. Guillaume, A. Rulmonta, M-R. Spirlet, *Acta Cryst.*, C60 (2004) m233-m234.
- [11] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.
- [12] A. Christensen, L. M. Arnbjerg, E. DiMasi, Y. Cerenius, B. C. Hauback, T. R. Jensen. *Journal of Solid State Sciences.*, 13 (2011) 1407-1413.
- [13] S. Roméro, A. Mosset, J. C. Trombe, *J. Solid State Chem.*, 127 (1996) 256.
- [14] A. Koleżyński, B. Handke, E. Drożdż-Cieśla, *J. Therm Anal Calorim.*, 113 (2013) 319-328.

- [15] D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Polyhedron.*, 18 (1999) 2499-2503.
- [16] T. Hahn, *Z. Krist.*, 109 (1957) 438.
- [17] A. N. Christensen, D. E. Cox, M. S Lehmann, *Acta Chem. Scand.*, 43 (1988) 19-25.
- [18] A. N. Christensen, R. G. Hazell, I. C. Madsen, *Acta Cryst.*, B58 (2002) 808-814.
- [19] Y. D. Kondrashev, V. S. Bogdanov, S. N. Golubev, G. F. Pron, *Zh. Strukt. Khim.*, 26 (1985) 90-93.
- [20] E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louër, *Acta Cryst.*, C57 (2001) 1012-1013.
- [21] D. Y. Naumov, N. V. Podberezskaya, E. V. Boldyreva, A. V. Virovets, *J. Struct. Chem.*, 37 (1996) 480-503.

CHAPITRE IV

Dihydrogène Squarate de Baryum et de Strontium Héli Hydraté

IV-1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la structure de l'oxalate mixte de baryum et de strontium. Nous avons poursuivi nos efforts dans ce sens en changeant la nature du ligand vers un ligand organique cyclique qui est le squarate, un nouveau composé hydraté de baryum et de strontium de formule $[\text{Ba}_{0.353} \text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu. L'analyse bibliographique ne fait en effet mention d'aucun squarate mixte de baryum et de strontium. Dans ce chapitre, seront décrites successivement la synthèse, l'analyse par spectroscopie μ -Raman, l'analyse par spectroscopie infrarouge, par la spectrométrie à sélection d'énergie (EDS), la structure, et les multiples étapes de décomposition thermique de l'hydrogène squarate de baryum et de strontium.

IV-2 PARTIE EXPERIMENTALE

IV-2.1 Préparation de $[\text{Ba}_{0.353} \text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ba}_{0.353} \text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de chlorure de baryum $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), chlorure de strontium $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (1 mmol), acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1 mmol) et l'eau distillée (4 ml). Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à 150°C pendant deux jour. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux jaunes sous forme cubique qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

IV-2.2 Caractérisation préliminaire

a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge et μ -Raman

Une étude par spectroscopie infrarouge et μ -Raman a été réalisée sur le composé synthétisé. Ces techniques vont nous permettre d'observer les modes de vibration caractéristiques des liaisons C–C, C=C, C–O et M–O. L'observation de ces liaisons donne une information essentielle sur la coordination du ligand par le centre métallique.

Pour cela, le spectre μ -Raman de la 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione commerciale a été enregistré et comparé à celui du composé de baryum/strontium (Figure IV-

1). L'enregistrement de spectre a été réalisé sur la gamme spectrale de 100 à 4000 cm^{-1} pendant 15 min.

La caractérisation par μ -Raman montre la coordination des ions $\text{Ba}^{+2}/\text{Sr}^{+2}$ par HSQ. On retrouve l'ensemble des bandes détaillées par Nakashima [1] pour la 3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione. Le spectre enregistré présente des changements caractéristiques de la coordination du ligand par un centre métallique. La bande de l'élongation de la liaison C=O est décalée de 1802 cm^{-1} à 1819 cm^{-1} . Les nombreuses bandes dans la région 100-500 cm^{-1} associées à la déformation et au cisaillement de la liaison C=O du H2SQ présente dans le spectre 3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione n'apparaissent plus ou sont décalées sur le spectre Ba/SrHSQ. Les bandes situées à 634 et à 726 cm^{-1} correspondent à la déformation du cycle H2SQ sont observées sur le spectre Ba/SrHSQ (640 et 723 cm^{-1}). Les bandes de l'élongation symétriques des C-C (respectivement 1048 et 1171.5 cm^{-1}) sont décalées pour le Ba/SrHSQ (respectivement 1069 et 1150 cm^{-1}). Les bandes observées dans la région 1500-1700 cm^{-1} sont plus intense dans Ba/SrHSQ que dans H2SQ correspondent aux contributions communes de l'élongation des C=O et des C=C. On retrouve que la bande associée aux vibrations de la liaison O-H à 1300 cm^{-1} présente sur le spectre du ligand libre apparait d'une façon légère sur le spectre de Ba/SrHSQ. La disparition, le décalage ou l'atténuation des pics associés aux vibrations des liaisons dans le composé coordonné confirment la formation d'un composé de coordination entre le baryum/strontium et la HSQ.

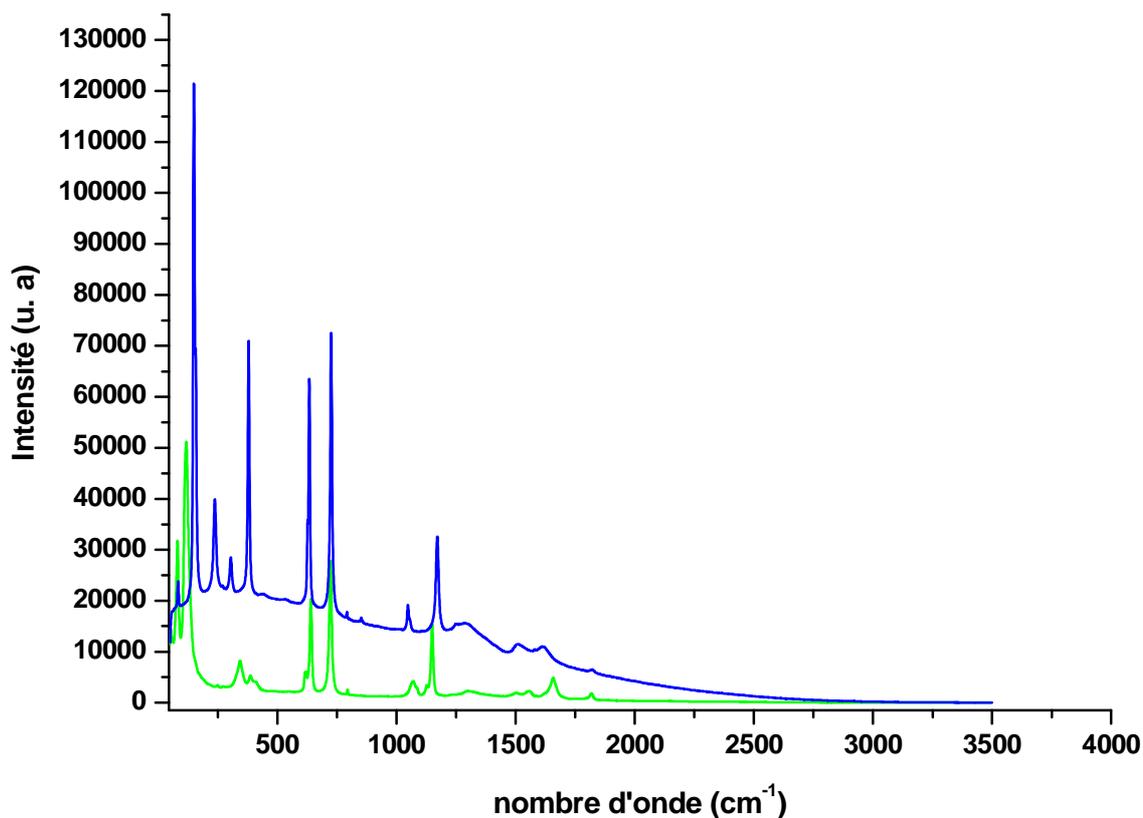


Figure IV-1 : Spectre μ -Raman de la 3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione (bleu) et du composé de coordination de baryum/strontium $[Ba_{0,353} Sr_{0,647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$ (vert).

Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée de la même manière que pour la spectroscopie μ -Raman afin de compléter et de confirmer les résultats de cette dernière. Les spectres de la 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione commerciale et du composé de coordination de baryum/strontium sont reportés sur la Figure IV-2.

On retrouve sur les spectres IR les bandes caractéristiques des vibrations de la molécule 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione, à savoir l'élongation de la liaison C–O vers 1071 cm^{-1} , les élongations de la liaison C=C vers 1640 cm^{-1} et de la liaison C=O vers 1809 cm^{-1} . Le spectre enregistré pour le composé coordonné montre un changement dans la position des bandes de vibration mentionnées (C–O : 1097 cm^{-1} , C=C : 1623 cm^{-1} et C=O : 1818 cm^{-1}). On note aussi que pour le spectre Ba/Sr HSQ la présence des bandes de vibration caractéristique aux molécules d'eau libre vers 3400 cm^{-1} , et les deux modes situés à 716 et à

662 cm^{-1} correspond à la liaison Ba/Sr–O. Ainsi, l'étude par spectroscopie IR confirme les résultats de la spectroscopie μ -Raman et donc la formation d'un composé de coordination.

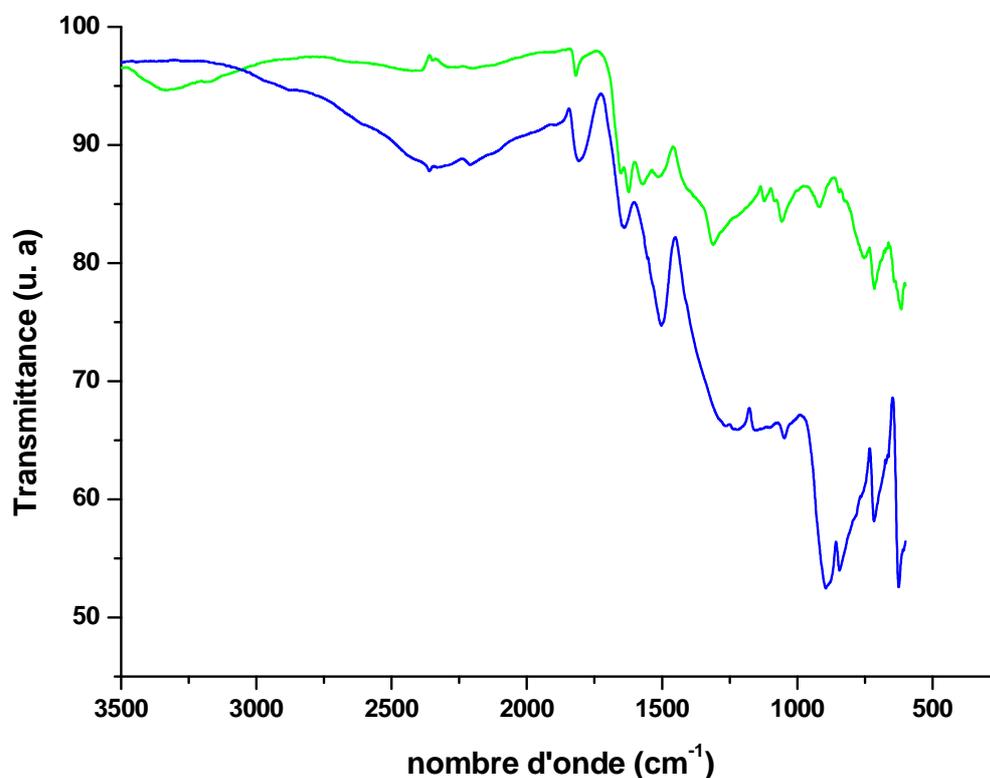


Figure IV-2 : Spectre IR de la 3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione (bleu) et du composé de coordination de baryum/strontium $[Ba_{0,353}Sr_{0,647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0,5 H_2O$ (vert).

b. La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

L'analyse dispersive d'énergie nous a permis de confirmer la présence de deux éléments dans le composé synthétisé (Figure IV-3), ainsi que le rapport atomique baryum/strontium qui donne une moyenne de 0.5 (rapport théorique après résolution structurale $Ba/Sr = 0.353/0.647 = 0.54$).

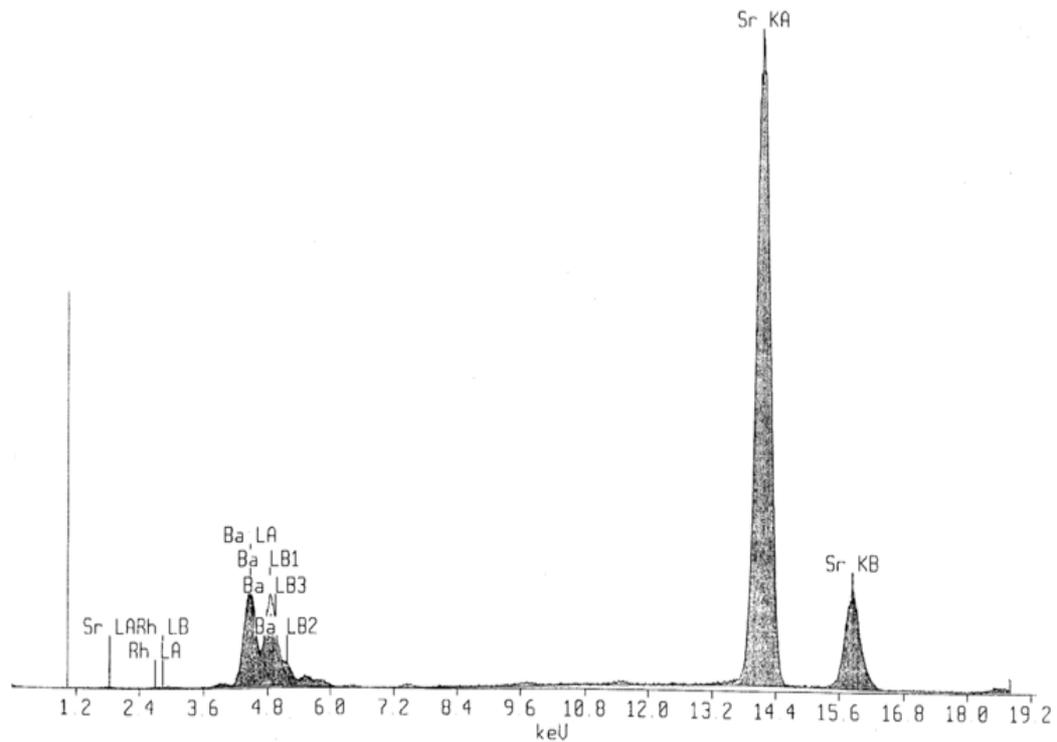


Figure IV-3 : Spectre EDS d'une surface d'un cristal du composé $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$

IV-3 INDEXATION DE DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$

L'indexation du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre a conduit à une maille de symétrie monoclinique, dont les paramètres affinés à l'aide du programme NBS*AIDS83 [2] [$a = 25.359(2) \text{ \AA}$, $b = 8.899(4) \text{ \AA}$, $c = 14.128(1) \text{ \AA}$, $\beta = 119.974(3)^\circ$ et $V = 2762.09(1) \text{ \AA}^3$ avec [$M_{20} = 55.6$, $F_{30} = 75.6(0.0024, 164)$]. L'examen du diagramme de diffraction (Figure IV-4) a révélé l'absence des réflexions hkl avec $h+k = 2n+1$ et $h0l$ avec $l = 2n+1$, compatible avec le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$. Les données du diagramme de diffraction de $[Ba_{0.355}Sr_{0.645}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$ sont rapportées dans l'Annexe A-2.

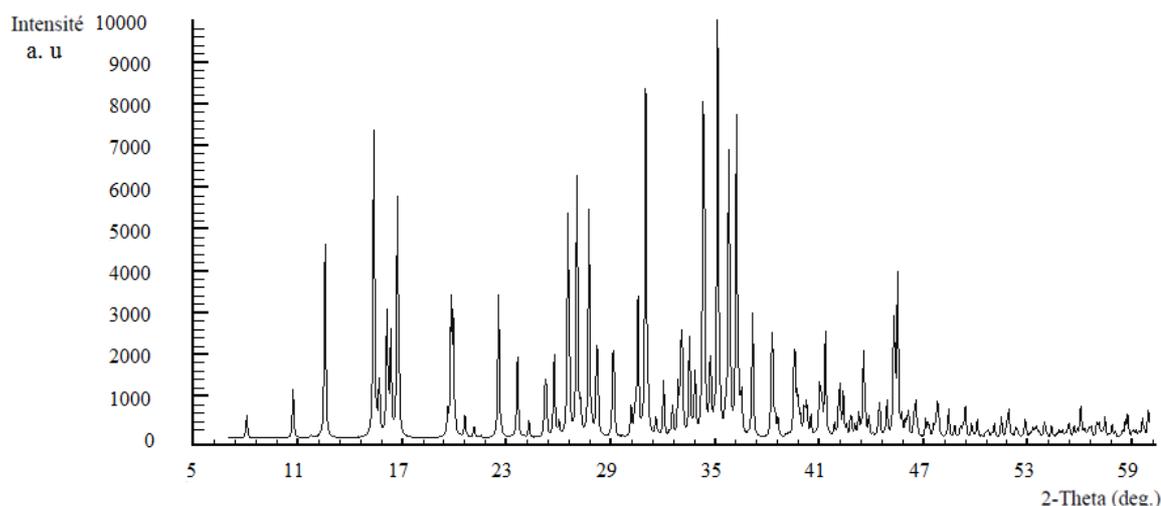


Figure IV-4 : Diagramme de diffraction de $[Ba_{0.353} Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$

IV-4 RÉSOLUTION DE LA STRUCTURE DE $[Ba_{0.355} Sr_{0.645} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$ À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL (Trifa et al, 2011) [3]

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charged Coupled Device), utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $2.9-27.5^\circ$ en θ sur un monocristal de dimensions $(0.09 \times 0.08 \times 0.08) \text{ mm}^3$.

L'acquisition de données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [4]. La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK [5]. Le programme DENZO [5] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

La structure de $[Ba_{0.353} Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$ a été déterminée sur la base de 18241 réflexions, parmi lesquelles 2616 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $2.9 \leq \theta \leq 27.5^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-32 \leq h \leq 32$; $-10 \leq k \leq 11$; $-18 \leq l \leq 18$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV-1.

La structure cristalline de ce composé 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-1. Les atomes de baryum et de strontium ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 [6]. La détermination de pourcentage exact de la substitution du baryum par le strontium a été menée par l'utilisation de quelques instructions adaptées à ce genre de situation où nous avons des atomes de natures différentes dans le même site. Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [7]. Les atomes d'hydrogène de l'anion hydrogène squarate ont été calculés géométriquement et fixés à une distance de 0,82 Å de leur atome d'oxygène porteur, avec $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(O)$. La géométrie des trois molécules d'eau O11W (H11A), O9W (H9A), O1W (H1W) ont été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,85 Å et la distance H–H à 1,55 Å, afin que l'angle H–O–H se rapproche de la valeur idéale 109,28°.

L'affinement des 239 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.033$ et $wR_2 = 0.088$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents sont consignés dans le tableau IV-2. Le tableau IV-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [8], Diamond [9] et Mercury [10].

Tableau IV-1 : Données Cristallographiques de $[Ba_{0.353} Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$

Données Cristallographiques			
Formule empirique	$C_{18} H_{14} Ba_{0.353} Sr_{0.647} O_{14}$		
Système cristallin	Monoclinique	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Groupe d'espace	$C2/c$ (No.15)	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1})	3.62
a (Å)	25.3592 (9)	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	430.35
b (Å)	8.8993 (3)	Z	4
c (Å)	14.1286 (5)	Densité calculée ($mg.\ m^{-3}$)	2.070
β (°)	119.974 (2)	Dimensions du cristal (mm^3)	0.09 x 0.08 x 0.08
V (Å ³)	2762.06 (18)	couleur	Jaune
Acquisition des données			
			-32 ≤ h ≤ 32
Réflexions mesurées	18241	Réflexions enregistrées	-10 ≤ k ≤ 11
Réflexions indépendantes	3173		-18 ≤ l ≤ 18
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	2616 ; 0.077		
Domaine de θ (°)	2.9-27.5		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	239	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.004
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.033	$\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	-1.02
$\omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.088	$\Delta\rho_{max}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.960
GoF	1.06		

Tableau IV-2 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ($A^{\circ 2}$) de $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$, $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$.*

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>Occ.</i>
C1	0.36573 (13)	0.3970 (3)	0.3325 (2)	0.0289 (6)	
C2	0.41697 (13)	0.4566 (3)	0.4371 (2)	0.0316 (6)	
C3	0.39687 (13)	0.6124 (3)	0.3940 (2)	0.0306 (6)	
C4	0.34755 (13)	0.5476 (3)	0.2960 (2)	0.0283 (6)	
C5	0.25484 (12)	-0.0504 (3)	0.1164 (2)	0.0271 (6)	
C6	0.20204 (13)	-0.1154 (3)	0.0196 (2)	0.0285 (6)	
C7	0.17992 (13)	0.0393 (3)	-0.0209 (2)	0.0306 (6)	
C8	0.23261 (13)	0.0965 (3)	0.0768 (2)	0.0292 (6)	
O1	0.34685 (9)	0.2666 (2)	0.29723 (16)	0.0340 (5)	
O2	0.45673 (10)	0.4025 (2)	0.52317 (17)	0.0443 (6)	
O1W	0.5	-0.4640 (6)	0.25	0.089	
O3	0.41410 (10)	0.7405 (2)	0.42950 (17)	0.0382 (5)	
O4	0.30067 (9)	0.6011 (2)	0.20752 (16)	0.0363 (5)	
H4	0.3002	0.6929	0.2116	0.055*3	
O5	0.29950 (9)	-0.1065 (2)	0.20118 (15)	0.0338 (5)	
O6	0.18250 (10)	-0.2429 (2)	-0.01205 (16)	0.0360 (5)	
O7	0.13455 (10)	0.0922 (2)	-0.10122 (17)	0.0414 (5)	
O8	0.24809 (10)	0.2349 (2)	0.11254 (17)	0.0382 (5)	
H8	0.2789	0.2336	0.1729	0.057*	
O9W	0.48959 (13)	0.2259 (3)	0.3538 (2)	0.0565 (7)	
O10W	0.52933 (11)	-0.1012 (3)	0.4460 (2)	0.0431 (6)	
O11W	0.42281 (12)	-0.2067 (3)	0.2105 (2)	0.0590 (8)	
O12W	0.38389 (14)	0.1093 (3)	0.1430 (2)	0.0563 (7)	
O13W	0.33586 (12)	-0.0026 (2)	0.4289 (2)	0.0374 (6)	
Sr1	0.410752 (9)	0.005151	0.337327 (15)	0.02353 (12)	0.647 (8)
Ba1	0.410752 (9)	0.005151	0.337327 (15)	0.02353 (12)	0.353 (8)
H1W	0.5265 (15)	-0.516 (3)	0.298 (3)	0.05*	
H9A	0.4765 (16)	0.306 (3)	0.319 (3)	0.05*	
H9B	0.5230 (19)	0.233 (4)	0.416 (3)	0.05*	
H10A	0.5449 (18)	-0.078 (5)	0.413 (3)	0.05*	
H10B	0.5316 (18)	-0.197 (5)	0.443 (3)	0.05*	
H11A	0.4449 (16)	-0.286 (3)	0.237 (3)	0.05*	
H11B	0.3907 (19)	-0.220 (5)	0.147 (3)	0.05*	
H12A	0.3669 (18)	0.064 (5)	0.084 (3)	0.05*	
H12B	0.3786 (18)	0.202 (5)	0.132 (3)	0.05*	
H13A	0.3201 (18)	0.084 (5)	0.424 (3)	0.05*	
H13B	0.3087 (19)	-0.067 (4)	0.396 (3)	0.05*	

CHAPITRE IV : Dihydrogène Squarate de Baryum et de Strontium Héli Hydraté

Tableau IV-3: Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans la structure

[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC₄O₄)₂(H₂O)₅] 0.5 H₂O.

Polyèdre de Baryum/Strontium			
Ba1/Sr1–O1	2.728 (2)	Ba1/Sr1–O12W	2.644(3)
Ba1/Sr1–O5	2.688 (2)	Ba1/Sr1–O13W	2.782(3)
Ba1/Sr1–O9W	2.729 (3)	Ba1/Sr1–O3 ⁱ	2.672(2)
Ba1/Sr1–O10W	2.772 (3)	Ba1/Sr1–O10W ⁱⁱ	2.786(2)
Ba1/Sr1–O11W	2.722 (3)		
Groupements hydrogène-squarate			
C1–C2	1.495 (4)	O1–C1–C2	133.6(2)
C1–C4	1.427 (4)	O1–C1–C4	137.1(3)
C2–C3	1.498 (4)	O2–C2–C1	136.0(3)
C3–C4	1.444 (4)	O2–C2–C3	135.3(3)
O1–C1	1.259 (3)	O3–C3–C4	136.1(3)
O2–C2	1.226 (3)	O3–C3–C2	135.3(3)
O3–C3	1.234 (3)	O4–C4–C3	135.1(3)
O4–C4	1.311 (3)	O4–C4–C1	131.4(2)
		C2–C1–C4	89.3(2)
		C1–C2–C3	88.6(2)
		C2–C3–C4	88.6(2)
		C1–C4–C3	93.4(2)
C5–C8	1.423 (4)	O5–C5–C6	133.7(3)
C5–C6	1.473 (4)	O5–C5–C8	136.4(3)
C6–C7	1.490 (4)	O6–C6–C5	135.6(3)

CHAPITRE IV : Dihydrogène Squarate de Baryum et de Strontium Héli Hydraté

C7–C8	1.451 (4)	O6–C6–C7	135.1(3)
O5–C5	1.269 (3)	O7–C7–C6	134.7(3)
O6–C6	1.230 (3)	O7–C7–C8	137.1(3)
O7–C7	1.236 (4)	O8–C8–C5	136.6(3)
O8–C8	1.315 (3)	O8–C8–C7	130.5(3)
		C5–C6–C7	89.2(2)
		C6–C5–C8	89.9(2)
		C6–C7–C8	88.1(2)
		C5–C8–C7	92.8(2)

Codes de symétrie : (i) : $x, y-1, z$; (ii) : $-x+1, -y, -z+1$.

IV-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

IV-5.1 Structure tridimensionnelle

Les résultats des analyses structurales par les rayons X montre clairement la formation d'un nouveau composé d'hydrogène squarate de baryum et de strontium hémi hydrate $[Ba_{0.353}Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$. L'unité asymétrique contient un seul site cristallographique occupé aléatoirement par le baryum et le strontium dans les proportions $Ba/Sr = 0.353/0.647$, où sa structure cristalline est formée par des polyèdres de Ba/Sr nonacoordinés par des atomes d'oxygène d'hydrogène squarate et des molécules d'eau. La Figure IV-5 montre le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus.

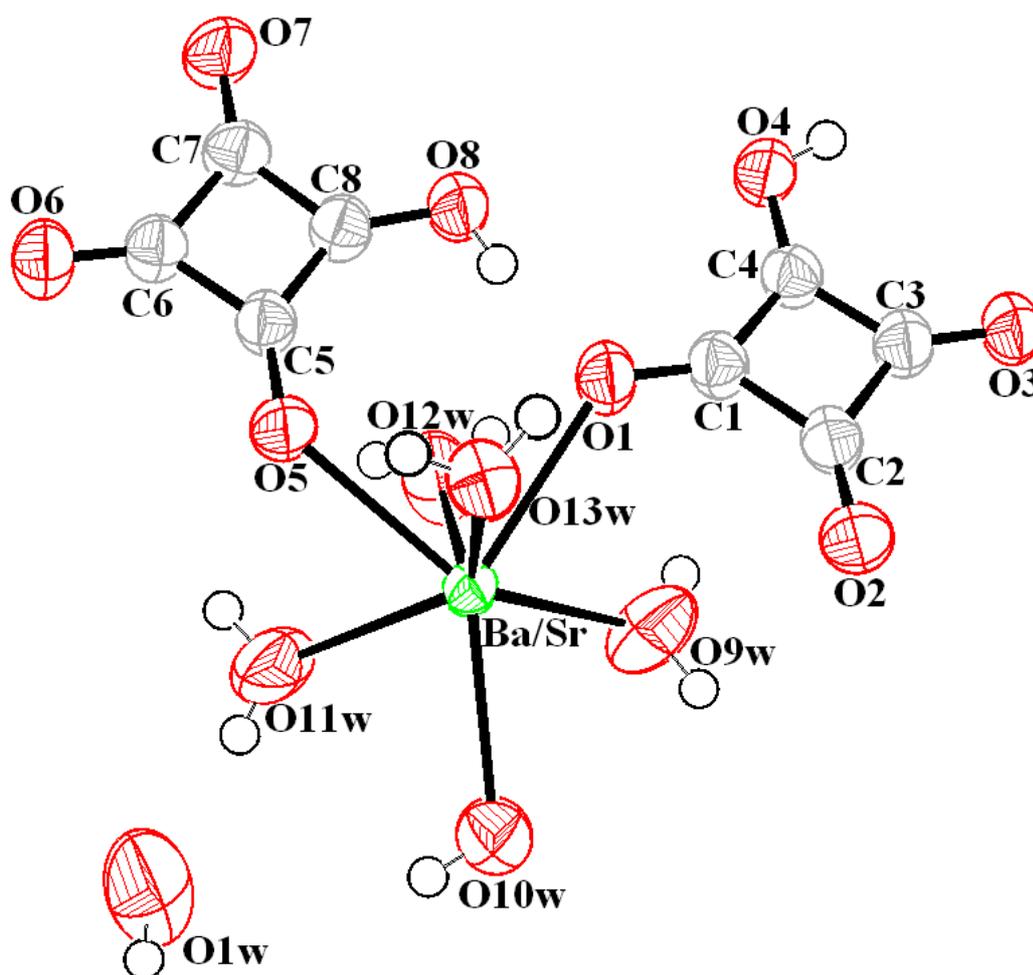


Figure IV-5 : Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Ba_{0.353}Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$. Les ellipsoïdes sont donnés avec une probabilité de déplacement atomique 50 %.

La structure $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ est construite à l'aide de polyèdre Ba/SrO9 partageant des atomes d'oxygène pour former des unités inorganiques dimériques, ces unités sont connectées par les ions squarates pour former un réseau tridimensionnel hybride inorganique-organique.

La structure cristalline $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ peut être décrite à partir de l'arrangement tridimensionnel des dimères $[(\text{Ba}/\text{Sr})_2 \text{O}_{16}]$ formée par la mise en commun de l'arête O10W–O10ⁱⁱW de deux polyèdres $[\text{Ba}/\text{SrO}_9]$ (tableau IV-3 ; Figure IV-6). Les dimères se connectent via les ponts hydrogène squarate HSQ1 selon en mode de coordination bidentate, de sorte que le motif $(\text{HC}_4\text{O}_4)^-$ adopte un mode de coordination trans, pour former des chaînes infinies qui se propage le long de l'axe b (Figure IV-7). Dont la molécule d'eau libre se trouve en sandwich entre ces chaînes (Figure IV-8).

Les interconnexions centrosymétriques Ba/Sr– $[\text{O}_{10}\text{W}]_2$ –Ba/Sr ont des distances Ba/Sr–Ba/Sr de 4.564 Å avec des angles de 110.40°, ces dernières valeurs sont très proches de celles trouvées dans le dihydrogène squarate de strontium pentahémihydrate $\text{Sr}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [Sr–(O3W)₂–Sr : 4.482 Å et 112.048°][11]. Dans le cas présent l'enchaînement des dimères de $[(\text{Ba}/\text{Sr})_2 \text{O}_{16}]$ est assuré par les anions HC_4O_4^- (Figure IV-9).

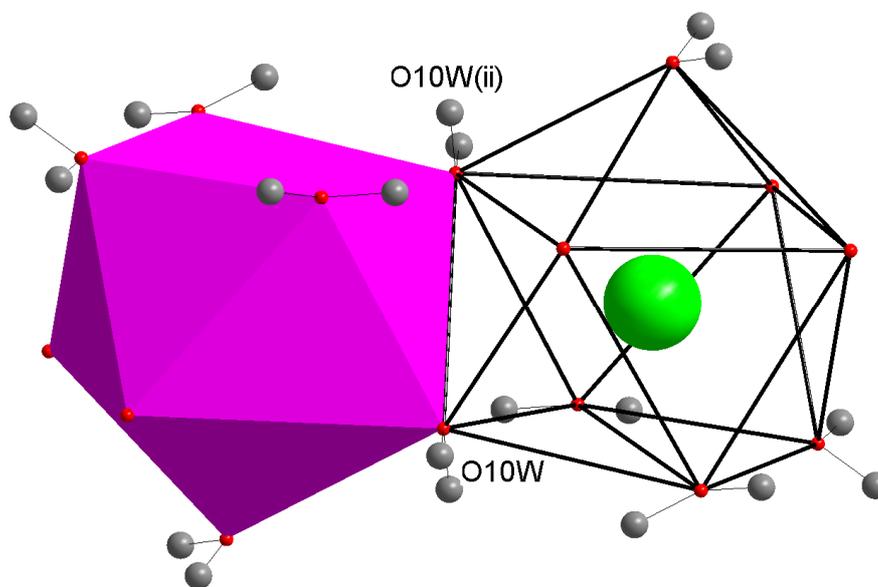


Figure IV-6 : Entités formées par l'association de deux polyèdres Ba/SrO9.

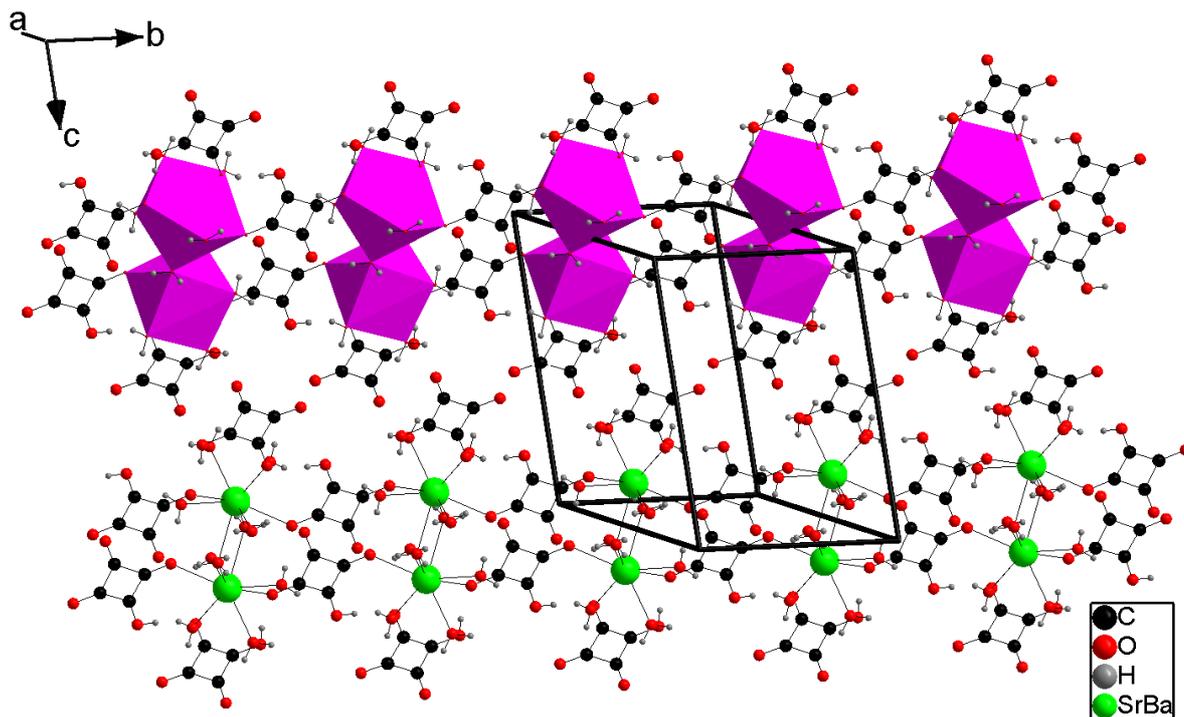


Figure IV-7: Projection de la structure $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] 0.5 H_2O$ montre les chaînes reliées entre elles par les groupements hydrogène squarate.

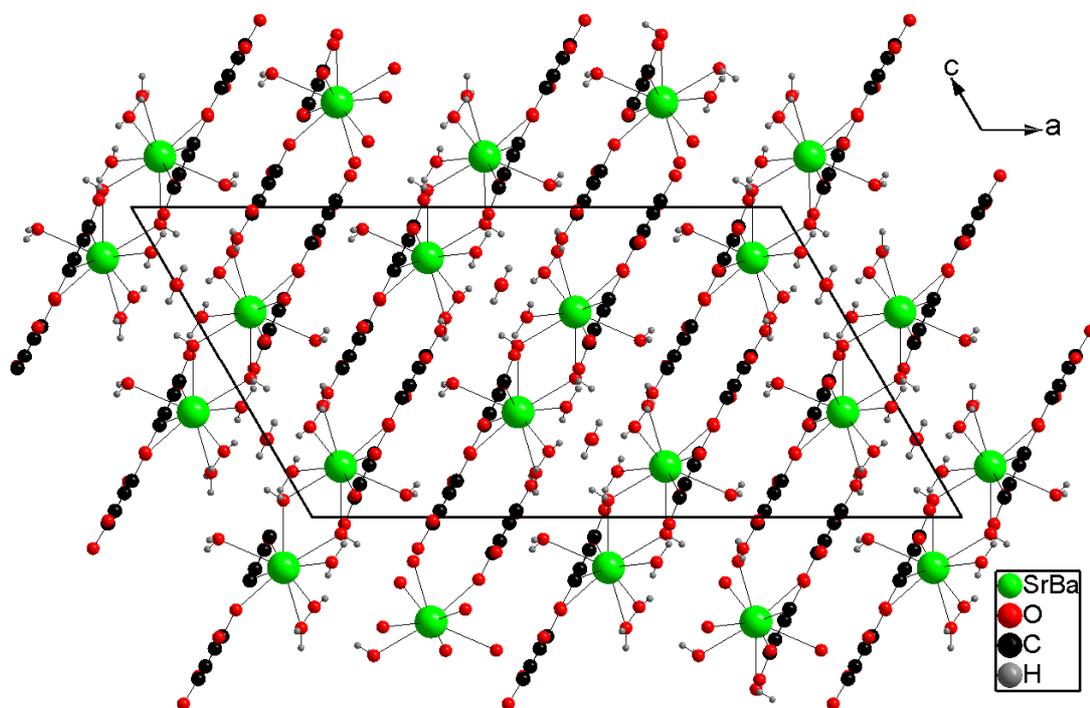


Figure IV-8 : Projection de la structure $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] 0.5 H_2O$ sur l'axe b .

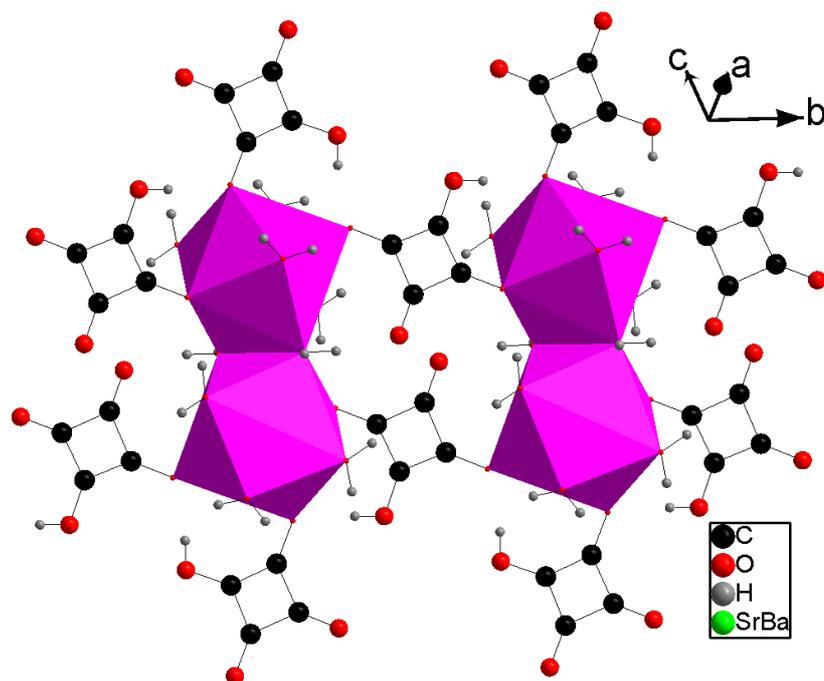


Figure IV-9 : Vue partielle de l'enchaînement de dimères liés par les groupements hydrogène squarate.

IV-5.2 Le polyèdre de coordination de baryum/strontium

L'atome de baryum/strontium est lié à six molécule d'eau (O9W, O10W, O10Wⁱⁱ, O11W, O12W, O13W) et à trois oxygènes de deux groupements hydrogène squarate HSQ1 (O2, O4) (trans bi monodentate) et HSQ2 (O8) (tableau IV-3 et figure IV- 10a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (Figure IV- 10b), dont la position capée est occupée par un oxygène d'une molécule d'eau O13W, et à une distance de l'atome Ba/Sr égale à 2.784 (3) Å et du premier plan carré à 1.75 Å. La géométrie du polyèdre Ba/SrO9 est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale ($D_{4d} - \bar{8}2m$). Les distances Ba/ Sr–O sont comprise entre 2.644 (3) Å - 2.786 (2) Å (la distance moyenne Ba/ Sr–O de 2.725 Å). La valeur calculée par la méthode de valence [12] pour un atome de baryum nonacoordinée et 2.842 Å tandis que pour un atome de strontium et de 2.675 Å, cette dernière valeur est très proche à la distance moyenne ; 2.725 Å. Il est intéressant de noter que la valeur moyenne de 2.725 Å est inférieure à celle trouvées dans le cas de la structure $[Ba(HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$ [13], où la moyenne des distances Ba–O est de

l'ordre de 2.78 Å. Cela résulte de la substitution du cation Ba^{2+} par Sr^{2+} qui possède de rayon ionique plus petit que celui du baryum.

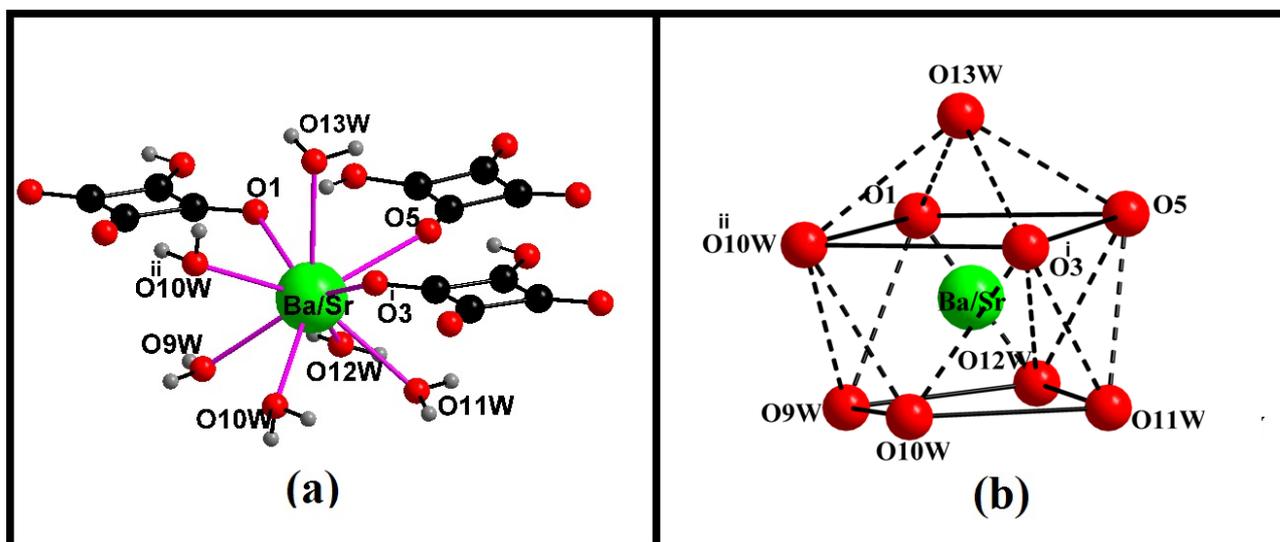


Figure IV-10 : (a) l'environnement de l'atome Ba/Sr dans la structure $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$; (b) le polyèdre de baryum/strontium décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapée.

On peut toutefois mesurer la déviation de la symétrie 'idéale' de l'antiprisme d'Archimède monocapée $Ba/SrO_3(H_2O)_6$ dans la structure $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$ par analyse de ces deux faces carrées de l'antiprisme. Premièrement, la déviation standard de planéité de la face $[O1, O5, O3^i, OW10^{ii}]$ capée par O13W est 0.028 Å contre 0.064 Å pour la deuxième face $[O11W, O12W, O9W, O10W]$. Cependant, les quatre atomes d'oxygène de cette dernière face carré présentent des arrêtes O–O moins régulières [2.975-3.204 Å] par rapport à la première face [3.367-3.716 Å]. La déformation de l'un des deux faces carrées est aussi observable à partir des angles des torsions autour des atomes d'oxygène [$\pm 1.9^\circ$ contre $\pm 4.7^\circ$ pour l'autre plan]. Les déviations des angles de 90° dans les deux faces carrées est inférieur à 5.07° par contre l'angle diédrale entre les deux plans est de 1.564° . Ces résultats montrent la faible déformation du polyèdre $Ba/SrO_3(H_2O)_6$.

IV-5.3 Le ligand hydrogène squarate

Dans la structure de $[\text{Ba}_{0.353} \text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$, il y a deux anions hydrogène squarate HC_4O_4^- (HSQ1, HSQ2) dans l'unité asymétrique. La présence du ligand hydrogène squarate, $[\text{HC}_4\text{O}_4]^-$ donne à cette structure un intérêt particulier, dans la mesure où moins d'une dizaine de structure contenant à été décrite jusqu'à présent.

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) (tableau IV-3).

La fonction hydroxy est en O4 et, de ce fait, la liaison C4–O4 est la plus longue des liaisons C–O (1.311(3) Å) (Figure IV-11a) ; (tableau IV-3). On retrouve la plus courte : C2–O2 = 1.226 (3) Å tandis que les deux autres : C1–O1 et C3–O3 sont intermédiaires, égales à 1.259(3) Å et 1.234 (3) Å respectivement. De chaque côté de liaison C2–O2 se trouvent deux liaisons C–C longues : C2–C3 = 1.498 (4) Å et C2–C1 = 1.495 (4) Å et de chaque côté de la plus longue C–O se trouvent deux liaisons courtes : C4–C3 = 1.443 (4) Å et C4–C1 = 1.427 (4) Å (tableau IV-3). Cependant, le ligand squarate HSQ1 a un seul atome d'oxygène non lié, O2 (tableau IV-3) (figure IV-5). Chacun des deux atomes d'oxygène O1 et O3 sont appartient au polyèdre monocapé Ba/SrO9. Dans son ensemble l'anion est plan, puisque la plus grande distance atome-plan moyen vaut 0.0552(2) Å [moyenne 0.0320 Å]. En mode de coordination, l'ion hydrogène squarate HSQ1 est μ -2 trans bimonodentate à travers ses deux atomes d'oxygène O1 et O3, qui est courant dans la chimie des squarates de métaux [14].

Le deuxième groupement cyclique HSQ2, est constitué de quatre atomes de carbone (C5, C6, C7, C7) et de quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8) (tableau IV-3).

La fonction hydroxy est en O8 et, de ce fait, la liaison C8–O8 est la plus longue des liaisons C–O (1.315(3) Å) (figure IV-11b) ; (tableau IV-3). On retrouve la plus courte : C6–O6 = 1.229 (3) Å tandis que les deux autres : C5–O5 et C7–O7 sont intermédiaires, égales à 1.269(3) Å et 1.236 (3) Å respectivement. De chaque côté de liaison C6–O6 se trouvent deux liaisons C–C longues : C6–C5 = 1.472 (4) Å et C6–C7 = 1.489 (4) Å et de chaque côté de la plus longue C–O se trouvent deux liaisons courtes : C8–C5 = 1.423 (4) Å et C8–C7 = 1.452 (4) Å (tableau IV-3). Dans son ensemble l'anion est plan, puisque la plus grande distance atome-plan moyen vaut 0.0480(2) Å [moyenne 0.0301 Å]. En mode de

coordination, l'ion hydrogène squarate HSQ2 est μ -1 unimonodentate à travers l'atome d'oxygène O5, qui est connue dans quelques autres structures rapportés dans la littérature [15].

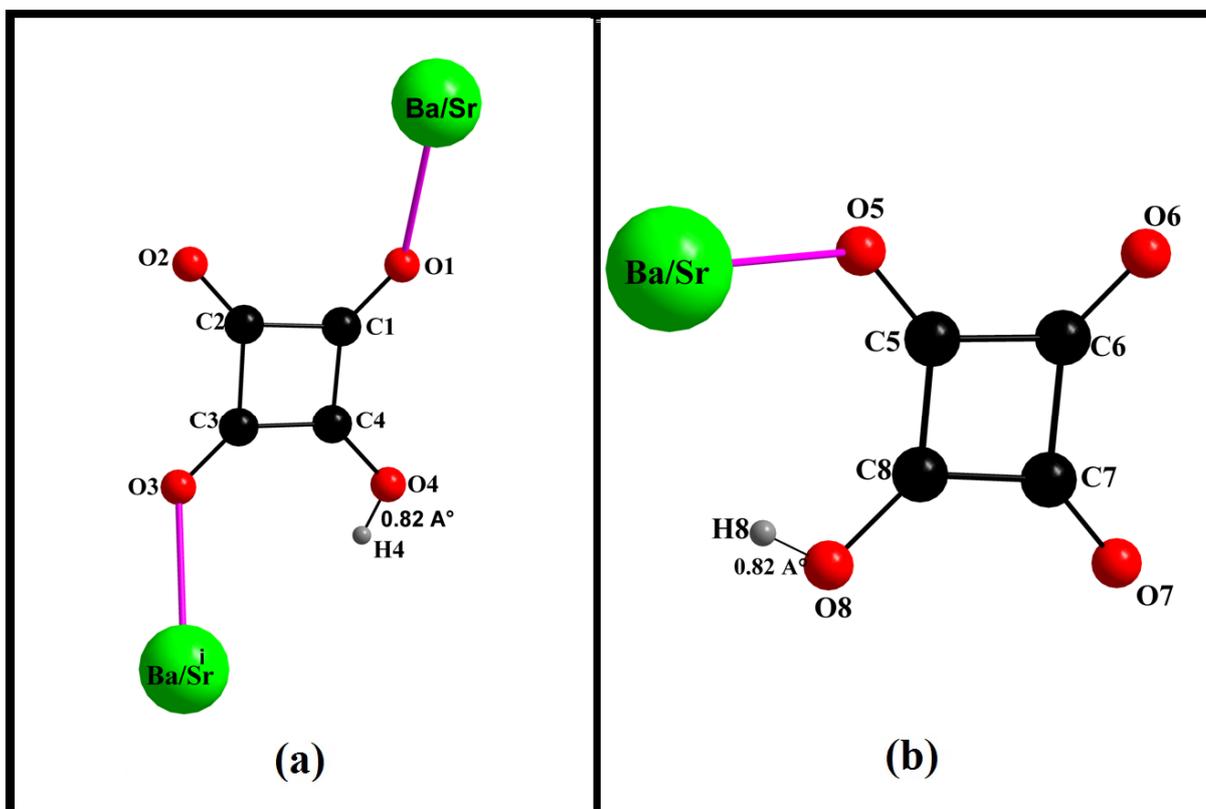


Figure IV-11 : (a) Mode de coordination du groupement hydrogène squarate HSQ1; (b) Mode de coordination du groupement hydrogène squarate HSQ2.

Dans l'anion hydrogène squarate, les angles O–C–C varient de 131.4 (2)^o-137.1 (3)^o pour HSQ1 est de 130.5 (3)^o-137.1 (3)^o pour HSQ2 respectivement, et les angles C–C–C ne dévient pas plus de 0.4^o de la valeur idéale de 90.0^o dans les squarates des métaux non chélatant [16-17].

IV-5.4 Les molécules d'eau

Les grandeurs caractéristiques des molécules d'eau sont rassemblées dans le Tableau IV-4. La Figure IV-12 montre l'environnement de ces molécules dans la structure de $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Les molécules d'eau jouent un rôle important dans la cohésion du réseau structural, d'une part comme ligand pour le cation métallique et, d'autre part, parce qu'elles participent aux liaisons hydrogène avec l'entité organique. Il est auparavant nécessaire de rappeler que le terme de liaison hydrogène est donné à un système de deux liaisons, une liaison donneuse O-H et une liaison accepteuse $\text{H}\cdots\text{O}'$, pour lequel la liaison donneuse est plus courte que la liaison accepteuse [18].

Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

- **O1W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation $\text{Ba}^{+2}/\text{Sr}^{+2}$. Elle accepte deux liaisons hydrogène, de deux molécules d'eau et est donneuse de liaisons hydrogène vers deux atomes d'oxygène de deux groupements squarate.

- **O9W** est liée à l'atome du métal Ba/Sr. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau (O1W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement squarate.

- **O10W** est liée à l'atome du métal Ba/Sr. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau (O11W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement squarate.

- **O11W** est liée à l'atome du métal Ba/Sr. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau (O1W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement squarate.

- **O12W** est liée à l'atome du métal Ba/Sr. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau (O13W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement squarate.

- **O13W** est liée à l'atome du métal Ba/Sr. Elle forme des liaisons hydrogène avec deux atomes d'oxygène de groupements squarates.

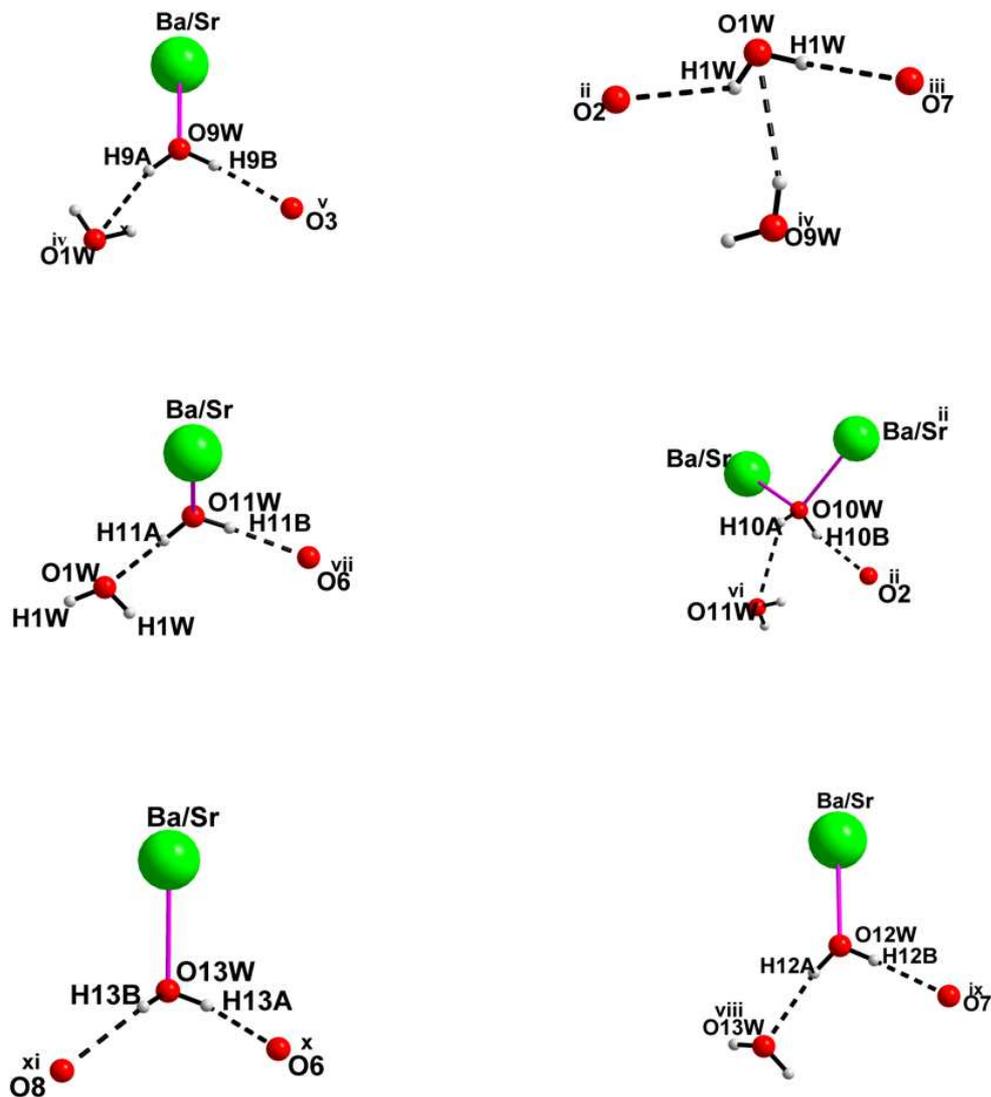


Figure IV-12 : Les différents types de coordination de l'eau dans la structure de $[Ba_{0.353} Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$.

Dans le composé $[Ba_{0.353} Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$, les molécules d'eau de coordination sont observées soit en coordination trigonale O9W, O11W, O12W, O13W soit en coordination tétraédrique O10W (Figure IV-12).

Tableau IV-4: Les liaisons d'hydrogène possible dans $[Ba_{0.353} Sr_{0.647} (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$. D : atome donneur ; A : atome accepteur.

D-H...O	d (D-H) (Å)	d(H...A)(Å)	d(D...A) (Å)	D-H...A (°)
O1W-H1W...O2 ⁱⁱ	0.82(4)	2.55(4)	2.874(2)	105(3)
O1W-H1W...O7 ⁱⁱⁱ	0.82(4)	2.47(4)	3.193(3)	148(4)
O4-H4...O5 ^{iv}	0.82	1.79	2.603(3)	171
O8-H8...O1	0.82	1.77	2.575(3)	169
O9W-H9A...O1W ^{iv}	0.84(3)	2.47(3)	3.197(5)	147(4)
O9W-H9B...O3 ^v	0.87(4)	1.97(4)	2.821(3)	167(5)
O10W-H10A...O11W ^{vi}	0.78(5)	2.54(4)	3.150(4)	137(4)
O10W-H10B...O2 ⁱⁱ	0.86(4)	1.88(4)	2.711(4)	164(4)
O11W-H11A...O1W	0.86 (3)	2.06(4)	2.880(5)	159(4)
O11W-H11B...O6 ^{vii}	0.87(4)	1.91(1)	2.777(3)	176(5)
O12W-H12A...O13W ^{viii}	0.83(4)	2.00(4)	2.803(3)	164(4)
O12W-H12B...O7 ^{ix}	0.84(4)	1.87(4)	2.711(3)	178(5)
O13W-H13A...O6 ^x	0.86(5)	2.00(4)	2.736(3)	143(3)
O13W-H13B...O8 ^{xi}	0.84(4)	2.24(4)	3.014 (3)	154(4)

Codes de symétrie : (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+1, y, -z+1/2$; (vii) $-x+1/2, -y-1/2, -z$; (viii) $x, -y, z-1/2$; (ix) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (x) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (xi) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

Dans la structure cristalline, Les anions de l'hydrogène squarate $[\text{HSQ}]^-$ sont liés par des liaisons hydrogène fortes $[\text{O4}\dots\text{O5}^{\text{iv}} = 2.603 (3) \text{ \AA}, \text{O8}\dots\text{O1} = 2.575 (3) \text{ \AA}]$ pour former des chaînes infinies qui se tient de tête-à-queue (*head-to-tail*) le long de l'axe b (Figure IV-13).

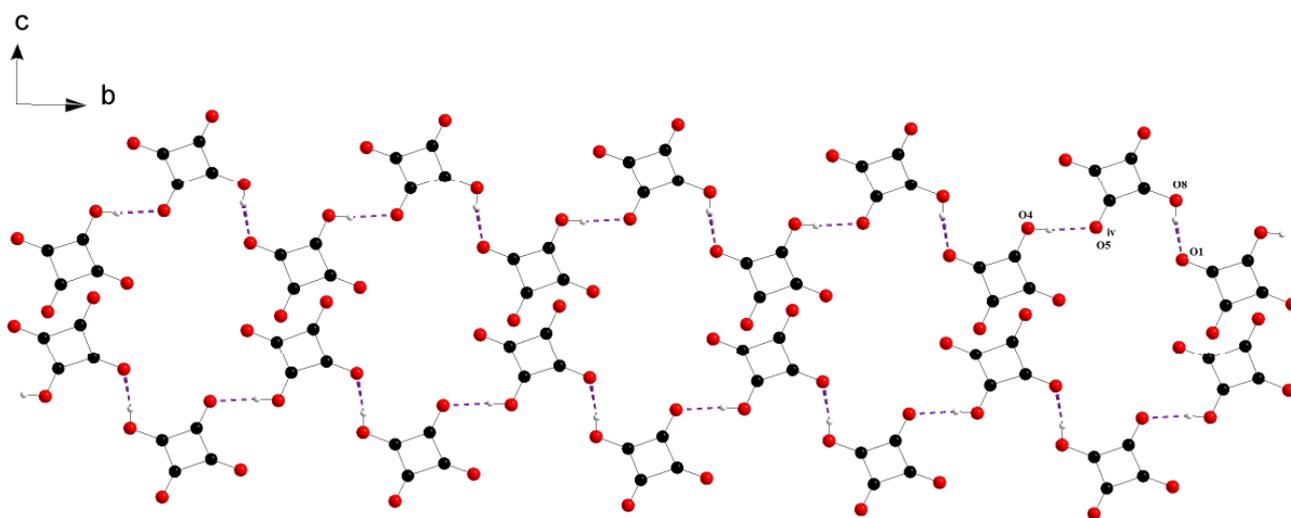


Figure IV-13 : Connexion des entités $[\text{HC}_4\text{O}_4]^-$ par des liaisons hydrogène dans la structure de $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$.

La tridimensionnalité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type : $\text{O}-\text{H}_{\text{squarate}}\dots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}_{\text{eau}}\dots\text{O}$ (tableau IV-4). Brown a montré qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre un atome d'oxygène donneur et un atome d'oxygène accepteur est inférieure à 2.73 \AA . Dans le cas présent, et en se basant sur le critère de Brown [18], on mit en évidence quatre liaisons hydrogène forte et dix liaisons hydrogène faible (Figure IV-14).

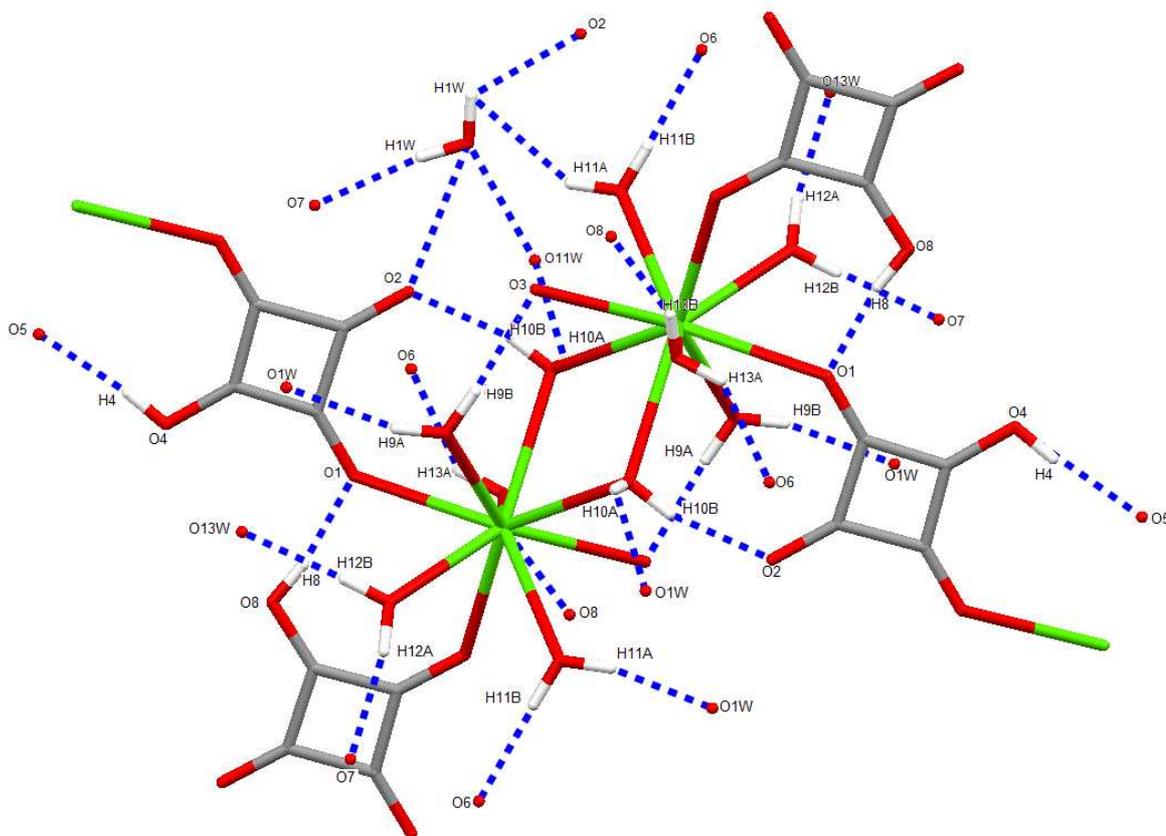


Figure IV-14 : Les liaisons hydrogènes possible dans la structure $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$

IV-6 DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$

La décomposition thermique de $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$ a été étudiée par thermogravimétrie (TG) et thermogravimétrie différentielle (TD) (Figure IV-15), sous azote, entre la température ambiante et ~ 600 °C et par thermodiffractométrie (Figure IV-16), sous flux d'air, entre la température ambiante et 600 °C. L'examen de ces deux figures permet de déduire que le schéma de la décomposition du précurseur suit trois grandes étapes :

- déshydratation du précurseur
- décomposition de la phase anhydre
- décomposition du squarate mixte en carbonate.

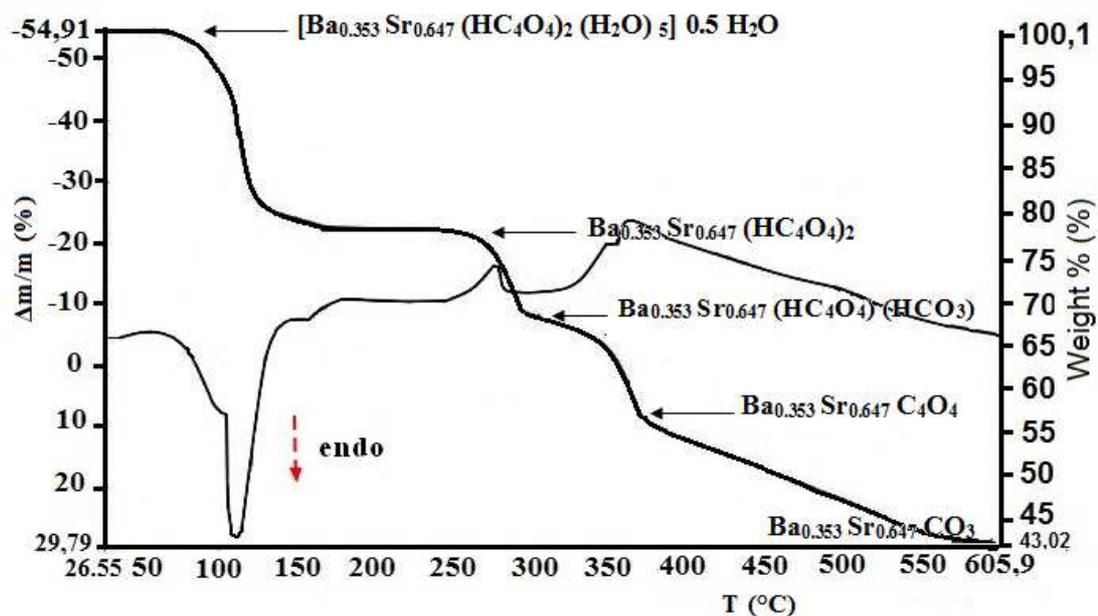


Figure IV-15 : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentiel (ATD) issue de la décomposition thermique de $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$ sous flux d'azote (vitesse de chauffage $10^\circ C/min$).

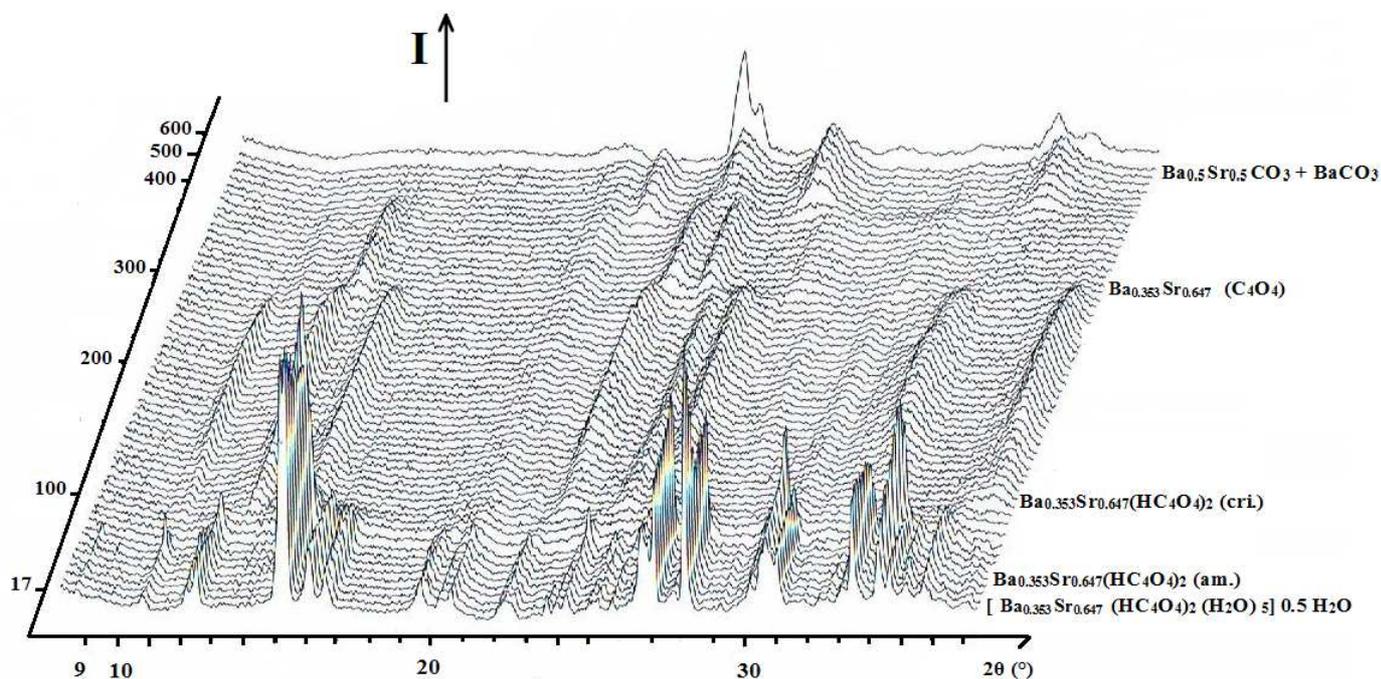


Figure IV-16 : Thermodiffractogramme de $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$ sous flux d'air (Temps d'acquisition par diagramme : 2700 s ; régime thermique : $7^\circ C \cdot h^{-1}$ entre $17^\circ C$ et $600^\circ C$).

La courbe TG montre que la première transformation de la décomposition débute à 50°C, perte de masse observée de 22.049 %, correspond à la déshydratation totale du précurseur donnant lieu à une phase anhydre. Théoriquement, le départ des 5.5 molécules d'eau correspondrait à un pourcentage de perte de 23.00 %. Le thermodiffractogramme montre que la phase anhydre, $Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2$, est amorphe au rayons X jusqu'à 100 °C, température à laquelle des raies de diffraction émergent du fond continu sans aucune perte de masse sur le courbe TG. Il peut donc être conclu que la phase anhydre cristallise à 100 °C et qu'elle est stable jusqu'aux alentours de 250 °C.

La deuxième étape correspond à la décomposition de la phase anhydre, stable entre 180 et 250 °C. La décomposition de l'hydrogène squarate de baryum et de strontium débute à 250 °C correspond au départ simultané d'une molécule de monoxyde de tricarbonne (C_3O), la perte de masse observée sur la courbe TG atteint 12.083% à 290°C. Théoriquement la formation d'hydrogène squarate hydrogéné carbonate de baryum et de strontium correspondrait à une perte de masse de 9.931%. En effet, le thermodiffractogramme ne montre aucun changement de raies de diffraction aux alentours de cette température, indique que la phase est amorphe.

L'étape suivante correspond à la décomposition rapide d'hydrogène squarate hydrogéné carbonate de baryum et de strontium, la perte de masse observée dans ce domaine de température est en accord avec la formation d'un solide de composition globale ' $Ba_{0.353}Sr_{0.647}C_4O_4$ ' (perte de masse observée, 12.727 % ; perte de masse théorique 14.373%). Ces résultats est en accord avec le thermodiffractogramme qui montre des raies de diffraction relatives aux squarates anhydre de baryum et de strontium entre 290-360 °C. Afin de déterminer la nature de cette phase, l'interrogation de la base de données ICDD [19] a montré que le squarate anhydre de baryum et de strontium forme au dessus de 290 °C, était un composé isostructural au squarate anhydre de baryum BaC_4O_4 décrit par Roberto Köferstein et al [20].

La courbe thermogravimétrique montre que le dernier stage est caractérisé par une perte de masse rapide entre 380 °C et 600 °C, température pour laquelle la perte de masse totale observée est égale à 12.36%. Cette dernière est due à la décomposition du squarate anhydre de baryum et de strontium (perte de masse théorique 12.737 %). A cette température des raies de diffraction émergent sur le thermodiffractogramme. L'interrogation de la base des

données ICDD a montré que les raies de diffraction correspondent à un mélange de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ (PDF, N° de Fiche : 47-0224) et BaCO_3 (PDF, N° de Fiche : 41-0373).

En accord avec l'expérience thermogravimétrique, la courbe ATD présente clairement quatre principaux signaux. Le premier signal est un événement endothermique étendu sur un domaine de température entre 50°C et 90°C, dû au départ total des 5.5 molécules d'eau. Les trois autres signaux sont des événements exothermiques sur un domaine de température entre 250°C et 450°C, ce qui conduit à la formation de $\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}\text{CO}_3$.

IV-7 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse par voie hydrothermal d'un nouveau composé d'hydrogène squarate de baryum et de strontium hémi hydrate $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. La caractérisation par spectroscopie μ -Raman et d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination de l'ion métallique par le ligand HSQ et par conséquent, la formation d'un composé de coordination. La spectroscopie d'énergie dispersive a permis d'une étape préliminaire de déterminer la présence de deux éléments Ba et Sr.

La caractérisation des monocristaux par diffraction des RX nous a permis de confirmer la formation de composé de coordination, dont la structure possède un arrangement tridimensionnel des dimères $[(\text{Ba}/\text{Sr})_2\text{O}_{16}]$ reliés entre eux par le pont hydrogène squarate, via une coordinance simple ($\mu-1$, $\mu-2$) pour former des chaînes infinies dans la direction [010]. La stabilité des édifices cristallins est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type $\text{O}-\text{H}_{\text{squarate}}\dots\dots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}_{\text{eau}}\dots\dots\text{O}$.

La déshydratation du précurseur conduit à une phase anhydre cristallisé. La décomposition thermique de la phase anhydre donne une phase intermédiaire mal cristallisée avant la formation du squarate mixte de baryum et de strontium $\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}\text{C}_4\text{O}_4$, qui se décompose à son tour pour donner le carbonate de $\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}\text{CO}_3$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Nakashima, M. Balkanski, *Solide State Communication.*, 19 (1976) 1225-1228.
- [2] A. D. Mighell, C. R. Hubbard, J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran Programme for Cristallographica Data evaluation .Nat. Bur. Stand. (U. S) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [3] C. Trifa, A. Bouhali, S. Bouacida, C. Boudaren, T. Bataille, *Acta Cryst.*, E67 (2011) m275-m276.
- [4] Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1998).
- [5] Z. Otwinowski, W. Minor, (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr and R. M. Sweet, pp. 307-326. New York: Academic Press.
- [6] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.
- [7] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112-122.
- [8] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 565.
- [9] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [10] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [11] A. Bouhali, C. Trifa, S. Bouacida, C. Boudaren, T. Bataille, *Acta Cryst.*, E67 (2011) m1130–m1131.
- [12] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.
- [13] C. Trifa, A. Bouhali, S. Bouacida, C. Boudaren, H. Merazig, *Acta Cryst.*, E69 (2013) m366-m367.
- [14] S.W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak, H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, E57 (2001) 28.
- [15] J-F. Petit, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (1988).
- [16] I. Uçar, A. Bulut, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.*, C61 (2005) m266-m268.
- [17] O. M. Yaghi, G. Li, T. L. Groy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 727.

[18] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24-31.

[19] International Centre for Diffraction Data (ICDD). NIST CDF data base (1994) Newton Square, P. A. (USA).

[20] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629 (2003) 371-373.

CHAPITRE V

Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydrate

V-1 INTRODUCTION

Après avoir pu mettre en évidence la possibilité de former un composé dihydrogène squarate de baryum et de strontium héli hydraté, décrit dans le chapitre précédent (chapitre IV), nous avons essayé de synthétiser par voie hydrothermal un autre composé dans le système baryum/squarate en variant la température et le rapport molaire. En effet, un nouveau composé monohydraté de baryum de formule $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu. Du point de vue structurale, une comparaison avec la structure $[\text{Ba}_{0.353} \text{Sr}_{0.647} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$ [1] a été établie notamment en ce qui concerne l'environnement du baryum.

Dans ce chapitre, seront donc successivement décrites la synthèse, l'analyse par spectroscopie μ -Raman et par l'infrarouge, sa structure, ainsi que les multiples étapes de son schéma de décomposition thermique.

V-2 PARTIE EXPERIMENTALE

V-2.1 Préparation de $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de chlorure de baryum $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (1 mmol), et d'eau distillée (8 ml). Le mélange a été homogénéisé et introduit dans un autoclave et porté à 120°C pendant quatre jours. Cette préparation a conduit à l'apparition des cristaux jaunes sous forme de bloc. Les cristaux ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

V-2.2 Caractérisation préliminaire

Une étude par spectroscopie Raman et Infrarouge a été menée afin d'attribuer les différentes bandes des vibrations des liaisons C–C, C=C, C–O et M–O. Le spectre Raman est représenté sur la figure V-1 et le spectre Infrarouge sur la figure V-2.

a. Caractérisation par spectroscopie μ -Raman

Le spectre Raman du composé étudié entre $100\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ présente les mêmes bandes observées avec le composé mixte Ba/Sr. Ainsi, les nombreuses bandes dans la région $100\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ associées à la déformation et à l'agitation de la liaison C=O, les bandes situées à 641 et 723 cm^{-1} correspondent à la déformation du cycle HSQ, les bandes de l'élongation symétrique des C–C (respectivement 1075 et 1151 cm^{-1}), les deux modes situés à 1560 cm^{-1} et 1655 cm^{-1}

correspondent aux contributions communes de l'élongation symétrique des C=C et des C=O respectivement. L'élongation de la liaison C=O est observée à 1819 cm^{-1} .

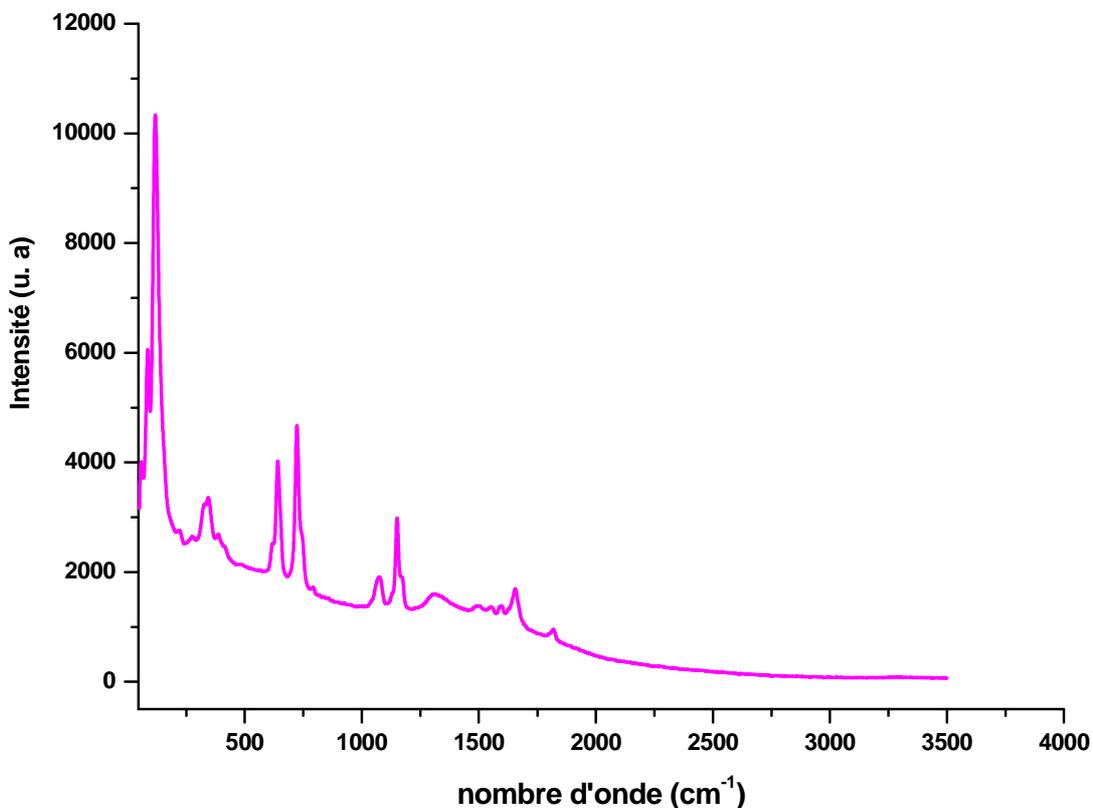


Figure V-1 : Spectre μ -Raman du composé de coordination de baryum $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}$.

b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin de conforter les résultats observés en spectroscopie μ -Raman. Le spectre IR du composé étudié entre $3500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ présente une bande vers 3315 cm^{-1} correspond aux molécules d'eau libre, l'élongations de la liaison C=O vers 1809 cm^{-1} et de la liaison C=C vers 1650 cm^{-1} , l'élongation de la liaison C–O vers 1095 cm^{-1} , on retrouve aussi les deux modes situés à 850 cm^{-1} et à 755 cm^{-1} correspondent aux élongations des liaisons C–C et de la liaison Ba–O respectivement.

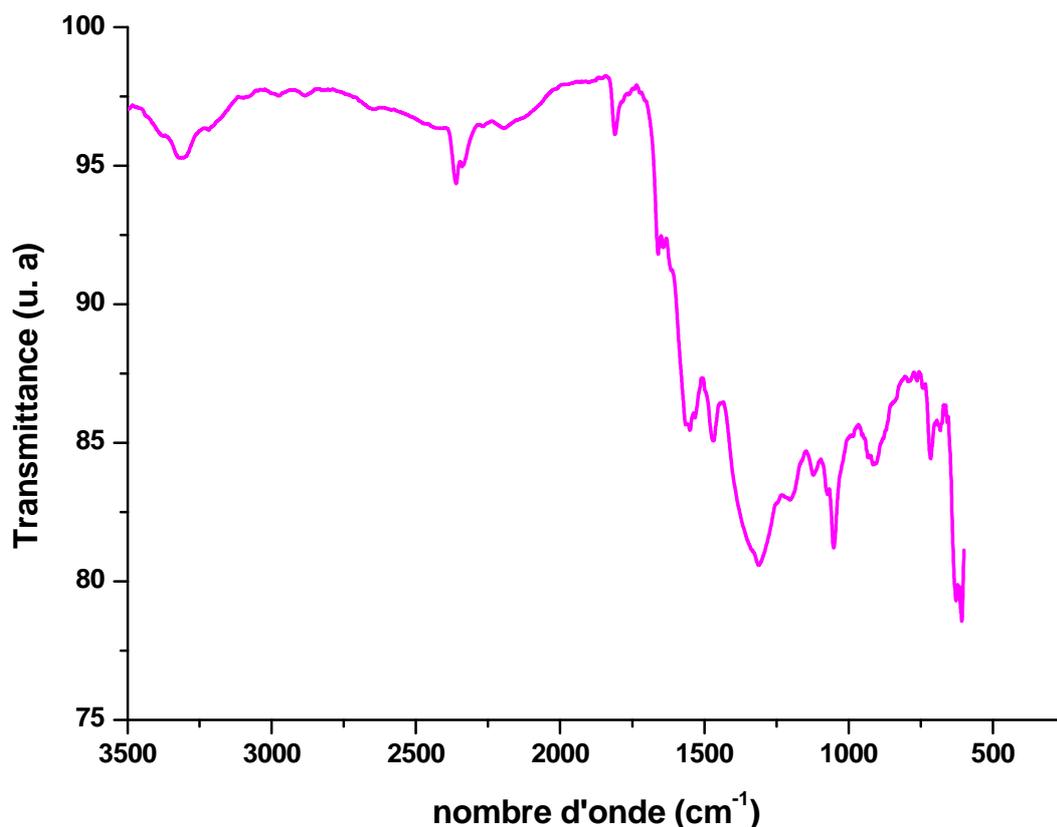


Figure V-2 : Spectre IR du composé de coordination de baryum $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$.

V-3 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$ Á PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL (Trifa et al, 2013) [2]

L'enregistrement de la collecte des intensités de diffraction du composé $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$ a été effectué sur un monocristal de dimensions $0.16 \times 0.08 \times 0.20 \text{ mm}^3$ à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [3]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.731 et 1.000 à l'aide du programme SADABS [4].

La structure de $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] 0.5 H_2O$ a été déterminée sur la base de 12082 réflexions, parmi lesquelles 2471 réflexions ont été considérées comme observables selon le

CHAPITRE V : Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydrate

critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $2.7 \leq \theta \leq 25.1^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-13 \leq h \leq 13$; $-10 \leq k \leq 10$; $-17 \leq l \leq 17$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau V-1.

La structure cristalline de ce composé a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ (No.14), les paramètres de maille sont consignés dans le tableau V-1. Les atomes de baryum ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 [5]. Les atomes restants, de l'eau, de l'entité organique et tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [6].

L'affinement des 264 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.013$ et $wR_2 = 0.034$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau V-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents sont consignés dans le tableau V-2. Le tableau V-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [7], Diamond [8] et Mercury [9].

CHAPITRE V : Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydrate

Tableau V-1 : Données Cristallographiques de $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$.

Données Cristallographiques			
Formule empirique	$[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] H_2O$	Température (K)	150
Système cristallin	Monoclinique	Longueur d'onde Mo K α (Å)	0.71073
Groupe d'espace	P2 ₁ /c (No.14)	Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	2.84
<i>a</i> (Å)	11.1522(11)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	471.53
<i>b</i> (Å)	9.0268(8)	Z	4
<i>c</i> (Å)	14.3025(14)	Densité calculée (mg. m ⁻³)	2.181
β (°)	94.009(5)	Dimensions du cristal (mm ³)	0.12x0.1x 0.09
<i>V</i> (Å ³)	1436.3(2)	couleur	Jaune
Acquisition des données			
			$-13 \leq h \leq 13$
Réflexions mesurées	12082	Réflexions enregistrées	$-10 \leq k \leq 10$
Réflexions indépendantes	2550		$-17 \leq l \leq 17$
Réflexions $I > 2\sigma(I)$; R _{int}	2471 ; 0.022		
Domaine de θ (°)	2.7-25.1		
Affinement structural			
Nombre de paramètres	264	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.003
R ₁ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.013	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.25
ωR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.034	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.53
GoF	1.06		

Tableau V-2 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ($A^{\circ 2}$) de $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$, $U_{\text{éq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{éq}</i>
Ba1	0.676848 (7)	0.760410 (9)	0.685367 (6)	0.00657 (5)
O4W	0.83608 (12)	0.75740 (13)	0.84885 (10)	0.0117 (3)
O1	0.67679 (9)	1.02235 (11)	0.77441 (7)	0.0100 (2)
C3	0.76489 (13)	1.36306 (16)	0.72323 (10)	0.0076 (3)
O6	0.90411 (9)	0.87276 (11)	0.65721 (7)	0.0098 (2)
C4	0.66220 (13)	1.30175 (17)	0.77342 (10)	0.0075 (3)
C1	0.70789 (13)	1.14962 (16)	0.75478 (10)	0.0077 (3)
O3W	0.56965 (11)	0.65706 (14)	0.83609 (8)	0.0139 (2)
O2	0.89727 (9)	1.16255 (12)	0.66655 (8)	0.0103 (2)
O5	0.99133 (10)	0.52766 (11)	0.61707 (8)	0.0114 (2)
C2	0.80471 (14)	1.21456 (17)	0.70706 (11)	0.0080 (3)
O2W	0.65618 (12)	0.97776 (13)	0.54757 (8)	0.0154 (2)
O7	1.13514 (9)	0.98991 (11)	0.55422 (7)	0.0107 (2)
O1W	0.73539 (11)	0.64714 (14)	0.51598 (9)	0.0155 (3)
O8	1.20517 (9)	0.64982 (11)	0.50651 (8)	0.0112 (2)
C7	1.09085 (13)	0.86799 (16)	0.56650 (10)	0.0075 (3)
C5	1.02281 (13)	0.66277 (17)	0.59606 (11)	0.0083 (3)
C6	0.98586 (13)	0.81173 (17)	0.61497 (10)	0.0074 (3)
O3	0.79995 (9)	1.49094 (11)	0.70579 (7)	0.0093 (2)
C8	1.12363 (14)	0.71099 (17)	0.54615 (11)	0.0083 (3)
O4	0.57822 (9)	1.35215 (11)	0.81426 (7)	0.0103 (2)
O11W	0.56817 (12)	0.28422 (13)	0.52709 (8)	0.0116 (2)
O5W	0.51886 (10)	0.54413 (12)	0.62332 (8)	0.0111 (2)
H4A	0.860 (2)	0.681 (3)	0.8658 (15)	0.022 (6)*
H11A	0.634 (2)	0.293 (2)	0.5207 (14)	0.016 (5)*
H1B	0.7564 (19)	0.556 (3)	0.5121 (15)	0.030 (6)*
H1A	0.750 (2)	0.685 (3)	0.4720 (18)	0.033 (7)*
H4B	0.892 (2)	0.813 (3)	0.8462 (16)	0.034 (7)*
H3A	0.5667 (19)	0.563 (3)	0.8392 (15)	0.031 (6)*
H5A	0.535 (2)	0.465 (3)	0.5962 (17)	0.040 (7)*
H5B	0.458 (2)	0.529 (3)	0.6545 (16)	0.037 (6)*
H3B	0.542 (2)	0.690 (3)	0.8807 (18)	0.035 (7)*
H11B	0.535 (2)	0.323 (3)	0.4773 (17)	0.032 (6)*
H2A	0.616 (2)	1.046 (3)	0.5350 (17)	0.043 (7)*
H2B	0.720 (3)	0.985 (3)	0.5169 (18)	0.045 (7)*
H51	0.925 (2)	0.518 (3)	0.6447 (18)	0.049 (7)*
H21	0.901 (2)	1.068 (3)	0.6630 (17)	0.049 (7)*

Tableau V-3: Distances interatomiques (Å°) et angles des liaisons ($^\circ$) dans la structure [Ba (HC_4O_4)₂ (H_2O)₅] H_2O

Polyèdre de Baryum			
Ba–O1	2.686 (10)	Ba–O6	2.785 (11)
Ba–O3W	2.703 (12)	Ba–O4W	2.836 (14)
Ba–O5W	2.736 (11)	Ba–O3 ⁱ	2.798 (10)
Ba–O1W	2.750 (12)	Ba–O4 ⁱⁱ	2.963 (11)
Ba–O2W	2.779 (12)		
Groupements hydrogène squarate			
C1–C2	1.442 (2)	O1–C1–C2	135.70 (14)
C4–C1	1.495 (2)	O1–C1–C4	135.04 (14)
C3–C2	1.436 (2)	O2–C2–C1	134.86 (14)
C3–C4	1.499 (2)	O2–C2–C3	132.07 (14)
O1–C1	1.238 (18)	O3–C3–C4	134.17 (14)
O2–C2	1.306(19)	O3–C3–C2	136.52(14)
O3–C3	1.245(18)	O4–C4–C3	136.55(14)
O4–C4	1.2255(19)	O4–C4–C1	135.01(14)
		C2–C1–C4	89.25 (12)
		C1–C2–C3	93.04 (12)
		C2–C3–C4	89.30 (12)
		C1–C4–C3	88.42 (11)
C5–C8	1.441 (2)	O5–C5–C6	137.96 (14)
C5–C6	1.438 (2)	O5–C5–C8	128.76 (14)
C7–C6	1.491 (2)	O6–C6–C5	136.74 (15)

CHAPITRE V : Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydrate

C7-C8	1.497 (2)	O6-C6-C7	133.99 (14)
O5-C5	1.310 (19)	O7-C7-C6	135.31(14)
O6-C6	1.256 (19)	O7-C7-C8	135.78 (14)
O7-C7	1.224 (18)	O8-C8-C5	135.85(15)
O8-C8	1.235 (19)	O8-C8-C7	135.24(14)
		C5-C6-C7	89.21 (12)
		C6-C5-C8	93.13 (12)
		C6-C7-C8	88.76 (11)
		C5-C8-C7	88.86 (11)

Codes de symétrie : (i) : $x, y-1, z$; (ii) : $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

V-4 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

V-4.1 Structure tridimensionnelle

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montre clairement la formation d'un nouveau composé d'hydrogène squarate de baryum monohydraté. L'unité asymétrique de $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$ se compose d'un seul atome de baryum, de deux groupements hydrogène squarate indépendants (HSQ1 et HSQ2) et une molécule d'eau. La Figure V-4 montre le système d'interconnexion des entités BaO9, hydrogène squarate et les molécules d'eau.

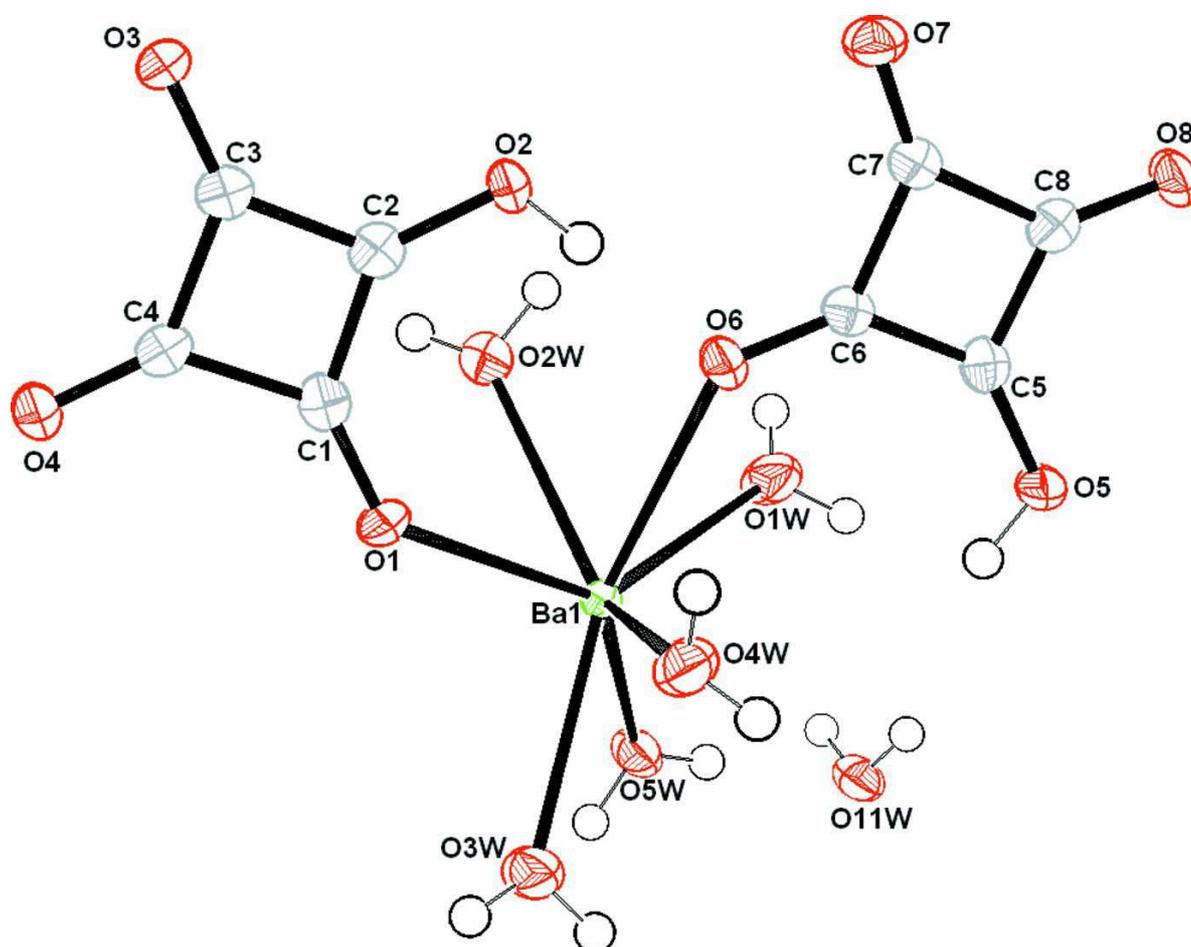


Figure V-4 : Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

La structure cristalline de $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut être décrite à partir de deux chaînes discrètes le long de l'axe b , reliées entre elles par les groupements hydrogène squarate HSQ1 en mode de coordination trans bis monodentate (O1, O3). Ces chaînes sont connectées au travers de pont hydrogène squarate via l'atome d'oxygène O4, comme l'indique la Figure V-5, génère une structure en échelle (ladder structure). On retrouve ce type de motif dans, par exemple, la série de composés $[\text{M}(\text{dpa})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; dpa = 2,2'-dipyridylamine) [10], le composé à base de manganèse $\text{Mn}_2(\text{OD})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ [11] et le composé à base de cuivre $[(\text{Cu}(\text{ampy}))_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 0.5(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{ClO}_4)] \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$; (ampy = 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine) [12] qui présente un arrangement de deux chaînes reliées entre elles par l'intermédiaire d'un groupement squarate.

La Figure V-6 montre que la structure est unidimensionnelle (1D) caractérisée essentiellement par l'existence des chaînes linéaires infinies dont la composition $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ le long de l'axe $[0\ 1\ 0]$. Ces chaînes sont liées entre elles via des liaisons hydrogène pour former une charpente à 3D (Figure V-7). Dans l'empilement cristallin, ces chaînes sont séparées les unes des autres par une molécule d'eau de cristallisation (Figure V-6).

La distance la plus courte entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 9.026 (8) Å avec un angle Ba–Ba–Ba de 179.9°. Par ailleurs, la distance Ba–Ba inter-chaîne la plus courte est de 6.354 (4) Å.

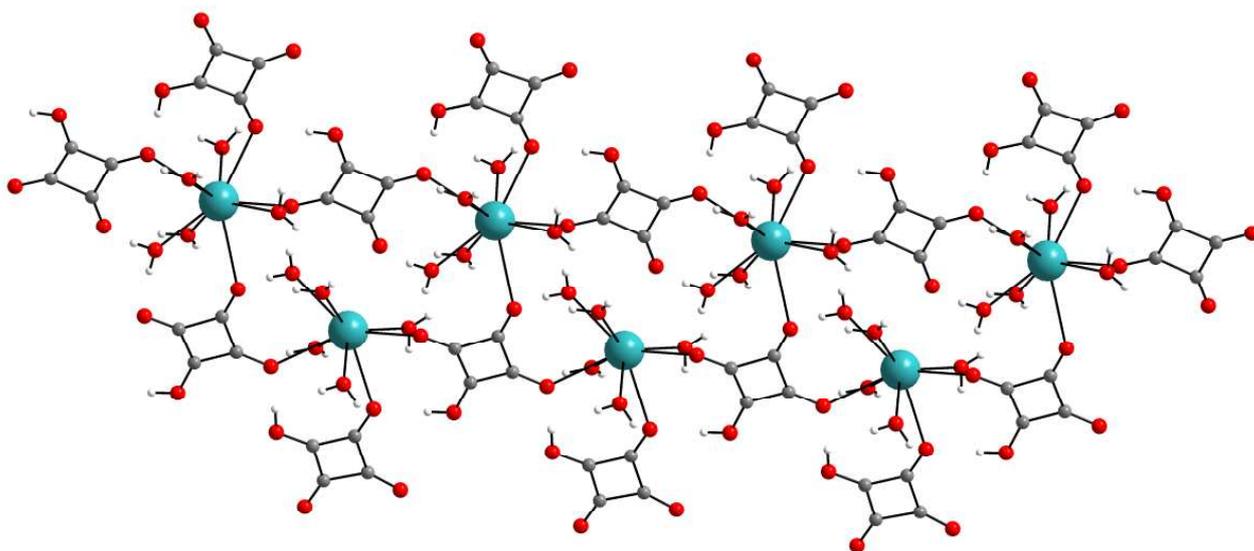


Figure V-5 : Motif en échelle de la structure du composé 1D $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

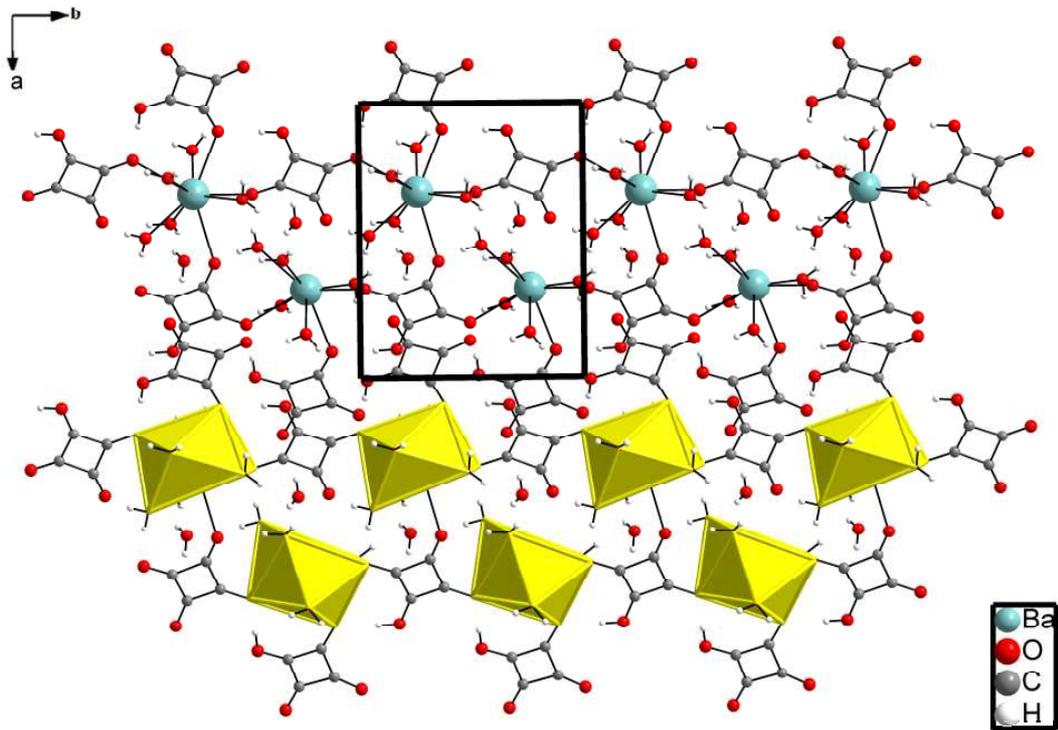


Figure V-6 : Projection de la structure $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5]H_2O$ sur le plan (a, b).

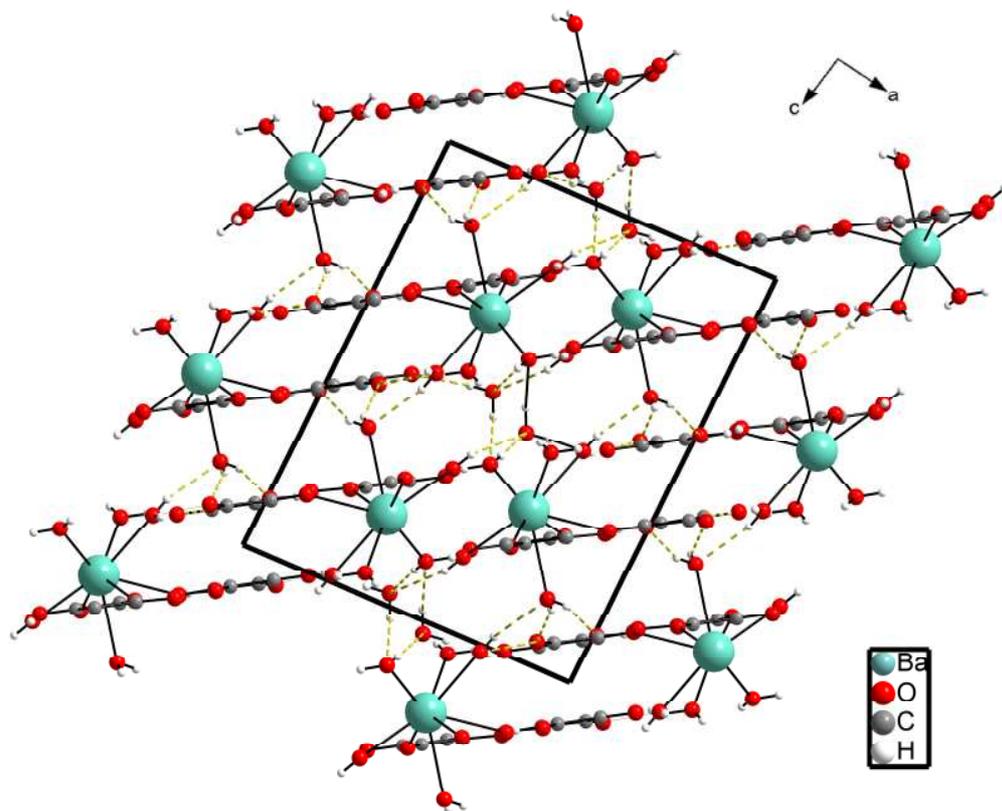


Figure V-7 : Projection de la structure sur le plan (a, c).

V-4.2 Le polyèdre de coordination de baryum

La coordinence de l'atome de baryum est ici de neuf lorsque l'on considère de longueur de liaison inférieure à 3 Å (tableau V-3). L'atome de baryum est entouré par cinq molécules d'eau (O1W, O2W, O3W, O4W, O5W) et quatre oxygènes de deux groupements hydrogène squarate HSQ1 (O1, O3ⁱ, O4ⁱⁱ) et HSQ2 (O6) (tableau V-3, Figure V-8a). Cependant, il faut remarquer que la distance entre le baryum et l'oxygène O4 du groupement hydrogène squarate HSQ1 est significativement plus longue (2.963 Å) que les valeurs trouvées pour les huit autres liaisons Ba–O (2.686-2.798 Å ; moyenne : 2.75 Å). Quand l'atome O4 du groupement HSQ1 est volontairement retiré de l'environnement du Ba, le polyèdre BaO9 prend alors la forme d'un prisme triangulaire bicapé (Figure V-8b) [d'après l'analyse des angles O–Ba–O, selon les critères de Haigh [13] (l'écart entre les 17^{ème} et 18^{ème} angles O–Ba–O est substantiel) (Tableau 2 ; Annexe A.3)]. Un environnement similaire a été rapporté récemment pour les atomes de Pb : (PbO8) dans [Pb(C₄O₄)(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)]·2H₂O [14]. De plus, dans [Ba (HC₄O₄)₂ (H₂O)₅] H₂O, la valeur moyenne de 2.78 Å déduite des neuf plus proches interactions entre le baryum et les oxygène [2.686-2.963] Å est en accord avec celle calculée à partir du programme de Valence [15] pour une coordinence de neuf entouré par des oxygène, i.e. 2.842 Å; la somme des valence de liaisons qui est ici égale a 2.35 u.v. est proche à la charge formelle de Ba⁺².

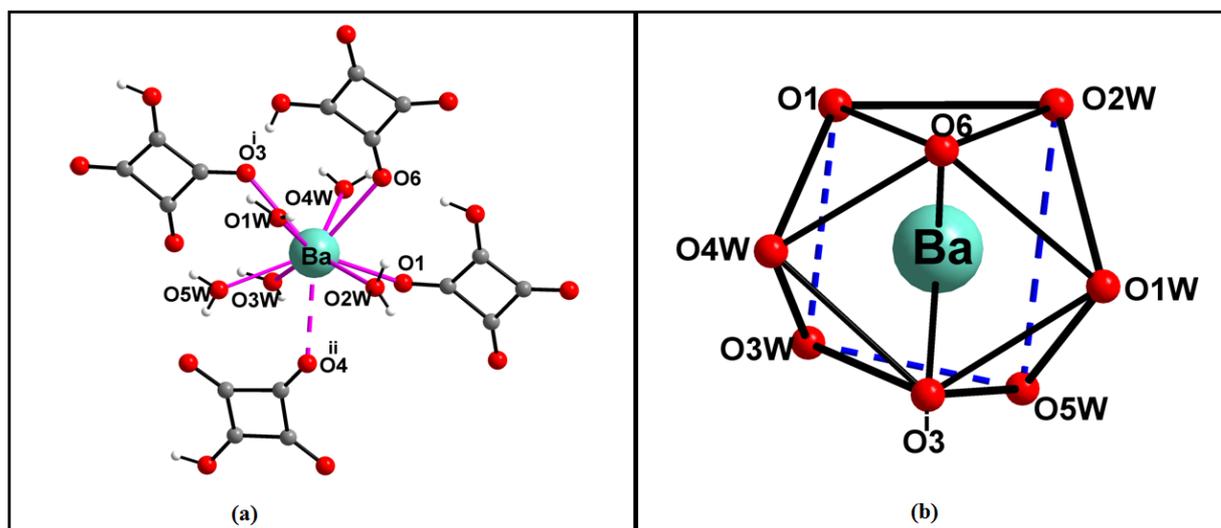


Figure V-8 : (a) l'environnement de l'atome Ba/Sr dans la structure $[Ba_{0.355}Sr_{0.645}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot 0.5 H_2O$; (b) le polyèdre de baryum/strontium décrit comme un prisme triangulaire bicapé.

La coordinence 9 des atomes de baryum a été mentionnée dans la littérature, par exemple, dans le squarate de baryum trihydraté $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16] et dans le squarate mixte de baryum et de cuivre $[\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ [17], où la plus longue distance Ba–O a été observée entre le baryum et les molécules d'eau [3.231(1) Å et 2.974(3) Å respectivement]. Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricappé (Tableau V-3, Figure V-8c). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes O4W, O2W et O5W occupent les trois positions cappées (Figure V-8c) et ils sont distants des faces latérales du prisme respectivement de 1.80 Å, 1.94 Å et 1.75 Å. En effet, l'angle entre les deux faces triangulaires formées par les plans (O1W, O3ⁱ, O6) et (O4ⁱⁱ, O3W, O1) est de 27.11°, et les angles entre ces faces et le plan formés par les atomes tricappés (O4W, O2W, O5W) sont de 10.97° et 16.82°, respectivement. Ce type de polyèdre de coordination est également observé pour les composés de baryum avec les dicarboxylates [18-19-20]. La comparaison avec le polyèdre Ba/SrO9 dans la structure $[\text{Ba}_{0.355}\text{Sr}_{0.645}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [1] qui présente la géométrie d'un antiprisme d'archimède monocapé, les distances Ba–O les plus longues sont celles des positions capées. La distance moyenne Ba–O (2.78 Å) de la structure $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2] est supérieure à la distance moyenne [Ba/Sr–O: 2.72 Å] observées dans la structure $[\text{Ba}_{0.355}\text{Sr}_{0.645}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [1].

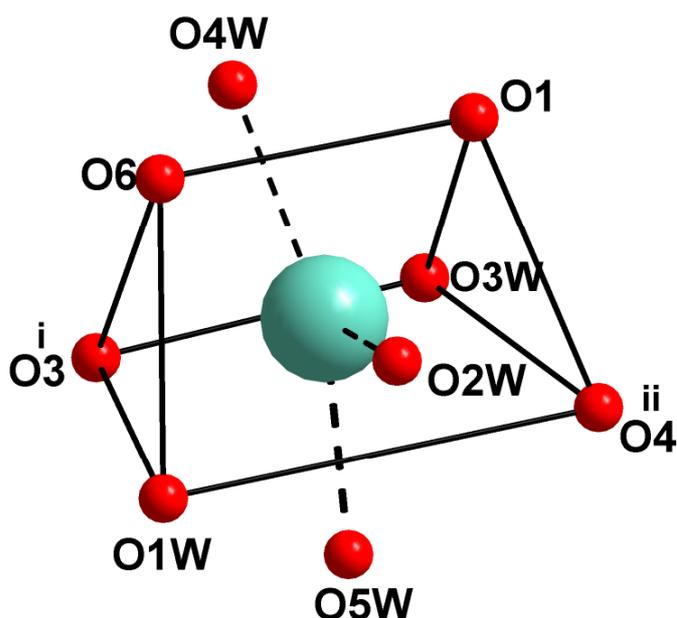


Figure V-8 : (c) *Le polyèdre de baryum décrit comme un prisme à base triangulaire tricappé.*

V-4.3 Le ligand hydrogène squarate

Dans la structure de $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}$, Il y a deux groupements hydrogène squarate HSQ1 et HSQ2 cristallographiquement indépendant. Les distances caractéristiques de ces groupements, consignées dans le tableau V-3, sont en bon accord avec les valeurs communément admises dans la littérature [21].

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) (tableau V-3).

La fonction hydroxy est en O2 et, de ce fait, la liaison C2–O2 est la plus longue des liaisons C–O (1.3058 (19) Å) (Figure V-9a) ; (tableau V-3). On retrouve la plus courte : C4–O4 = 1.225 (19) Å tandis que les deux autres : C1–O1 et C3–O3 sont intermédiaires, égales à 1.238 (18) Å et 1.249 (18) Å respectivement. De chaque côté de liaison C4–O4 se trouvent deux liaisons C–C longues : C4–C1 = 1.495 (2) Å et C4–C3 = 1.499 (2) Å et de chaque côté de la plus longue C–O se trouvent deux liaisons courtes : C2–C1 = 1.442 (2) Å et C2–C3 = 1.436 (2) Å (tableau V-3). Cependant, le ligand HSQ1 a un atome d'oxygène non lié O4 (Figure V-9a) ; (tableau V-3), chacune des trois atomes d'oxygène O1, O3, O4 sont appartient au polyèdre BaO9. Dans son ensemble l'anion est plan, puisque la plus grande distance atome-plan moyen vaut 0.0678 (9) Å [moyenne 0.0387 Å]. En mode de coordination, l'ion hydrogène squarate HSQ1 est μ -2 trans bimonodentate à travers ses deux atomes d'oxygène O1 et O3, qui est très courant dans la chimie des squarates de métaux [22].

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) (tableau V-3).

La fonction hydroxy est en O5 et, de ce fait, la liaison C5–O5 est la plus longue des liaisons C–O (1.3099 (19) Å) (Figure V-9b) ; (tableau V-3). On retrouve la plus courte : C7–O7 = 1.2241 (18) Å tandis que les deux autres : C6–O6 et C8–O8 sont intermédiaires, égales à 1.2557(19) Å et 1.2351 (19) Å respectivement. De chaque côté de liaison C6–O6 se trouvent deux liaisons C–C longues : C6–C7 = 1.491 (2) Å et C7–C8 = 1.497 (2) Å et de chaque côté de la plus longue C–O se trouvent deux liaisons courtes : C5–C6 = 1.438 (2) Å et C5–C8 = 1.441 (2) Å (tableau V-3). Cependant, le ligand squarate HSQ2 a deux atomes d'oxygène non lié, O7 et O8 (Figure V-9b) ; (tableau V-3). Dans son ensemble l'anion est plan, puisque la plus grande distance atome-plan moyen vaut 0.0736 (8) Å [moyenne 0.0428 Å]. En mode de coordination, l'ion hydrogène squarate HSQ2 est μ -1 unimonodentate à

travers l'atome d'oxygène O6, qui est connue dans quelques autres structures mentionnés dans la littérature [23].

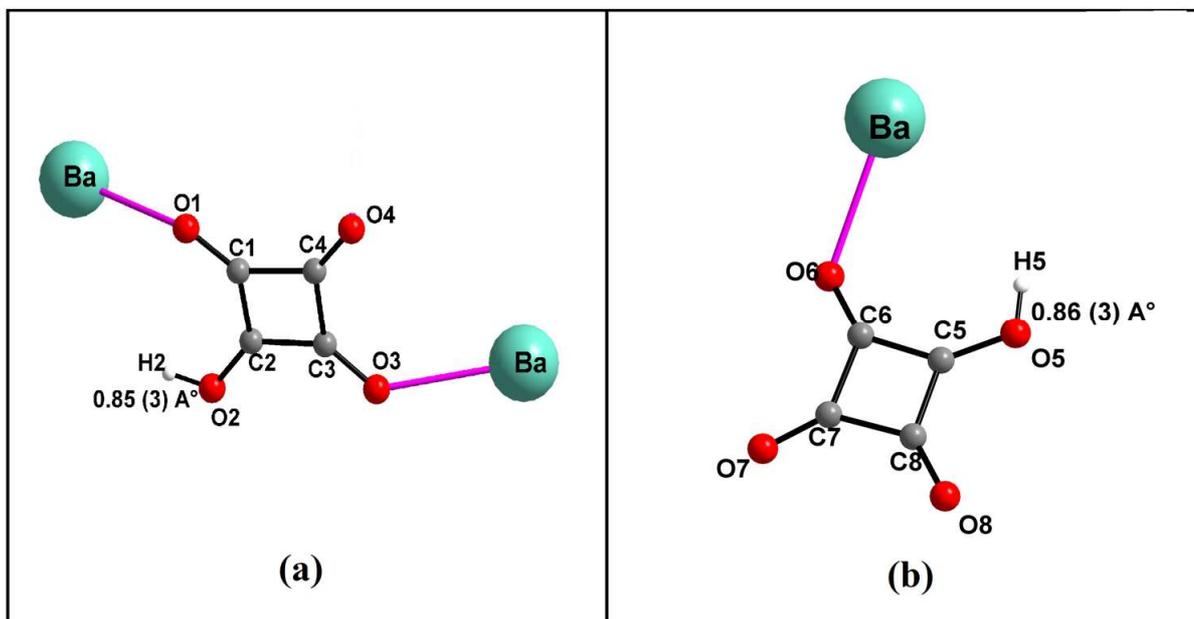


Figure V-9: (a) Mode de coordination du groupement squarate HSQ1; (b) Mode de coordination du groupement squarate HSQ2.

Dans l'anion hydrogène squarate, les angles O–C–C varient de 134.17 (14)°-136.52 (14)° pour HSQ1 est de 128.76 (14)°-137.96 (14)° pour HSQ2 respectivement, et les angles C–C–C ne dévient pas plus de 0.3° de la valeur idéale de 90.0° dans les squarates des métaux non chélatant [24-25].

V-4.4 Les molécules d'eau

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé poly [pentaquabis (μ_3 -hydrogen squarato) baryum] monohydrate a mis en évidence la présence des liaisons hydrogène O–H_{squarate}.....O et O–H_{eau}.....O (Tableau V-4), qui assure la cohésion entre les molécules dans le cristal. Les six molécules d'eau de l'unité asymétrique (Figure V-10) peuvent se répartir, selon le rôle joué par chacune d'elles au sein de la structure, comme suit :

- **O1W** est liée à l'atome du métal Ba. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers un oxygène d'une molécule d'eau (O4W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement hydrogène squarate.

- **O2W** est liée à l'atome du métal Ba. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers un oxygène d'une molécule d'eau (O11W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement hydrogène squarate.

- **O3W** est liée à l'atome du métal Ba. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers un oxygène d'une molécule d'eau (O11W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement hydrogène squarate.

- **O4W** est liée à l'atome du métal Ba. Elle forme des liaisons hydrogène avec deux atomes d'oxygène de groupements hydrogène squarates.

- **O5W** est liée à l'atome du métal Ba. Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers un oxygène d'une molécule d'eau (O11W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement hydrogène squarate. Elle accepte qu'une seule liaison hydrogène, par la molécule d'eau libre O11W.

- **O11W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation Ba^{+2} . Elle accepte deux liaisons hydrogène, de deux molécules d'eau et est donneuses de liaisons hydrogène vers un oxygène d'une molécule d'eau (O5W) et, d'autre part, vers un oxygène d'un groupement hydrogène squarate.

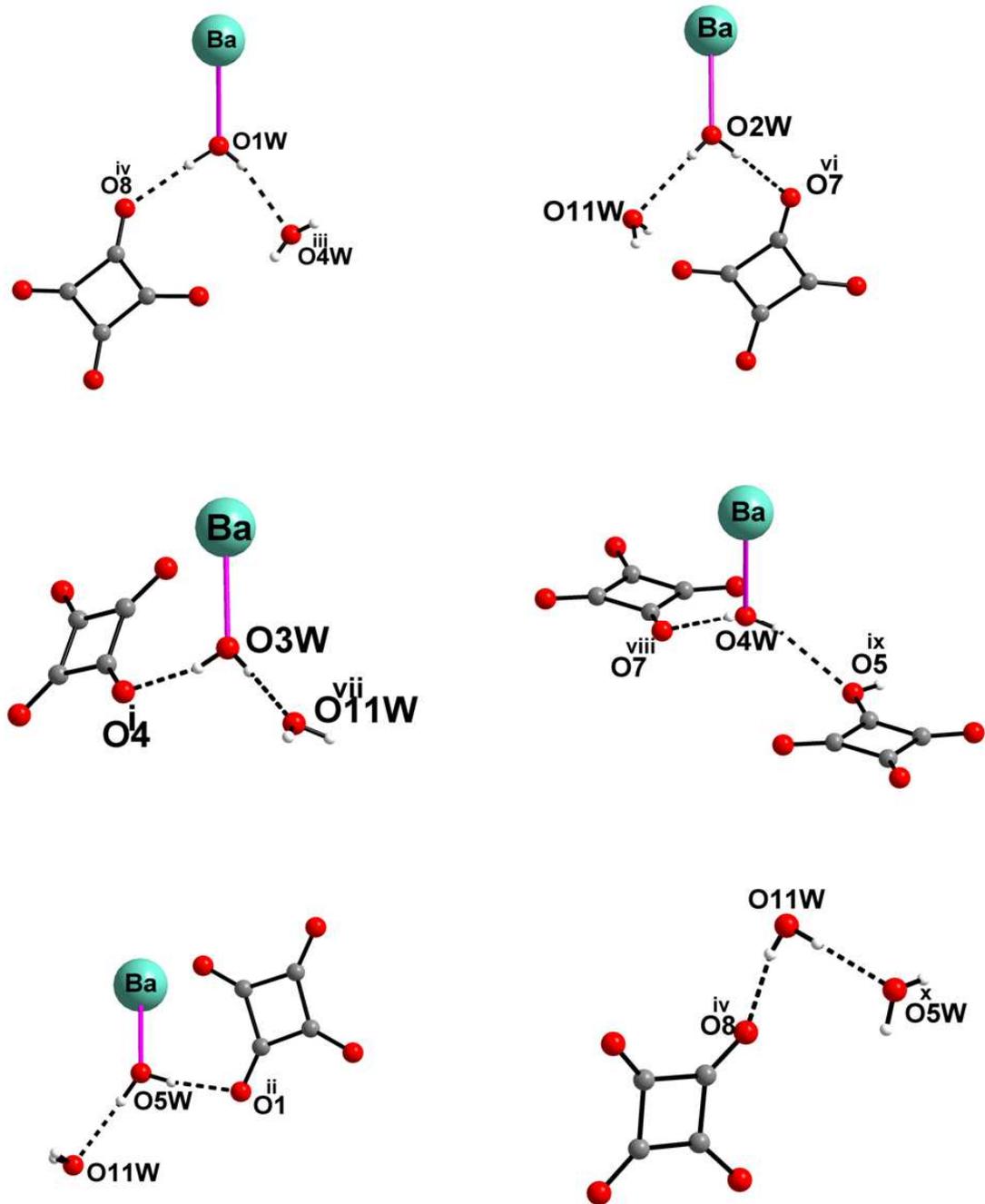


Figure V-10 : Les différents types de coordination de l'eau dans la structure de $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5]H_2O$.

Les molécules d'eau de coordination sont présente dans la structure $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5]H_2O$ avec une coordinence trigonale.

CHAPITRE V : Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydrate

Tableau V-4: Les liaisons d'hydrogène possible dans $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5]H_2O$. *D* : atome donneur ; *A* : atome accepteur.

<i>D</i> — <i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i>	<i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i> ··· <i>A</i>
O1W—H1A···O4W ⁱⁱⁱ	0.74 (3)	2.13 (2)	2.8448 (19)	162 (3)
O1W—H1B···O8 ^{iv}	0.86 (3)	1.93 (3)	2.7854 (16)	175 (2)
O2W—H2A···O11W ^v	0.78 (3)	2.22 (3)	2.9431 (17)	156 (2)
O2W—H2B···O7 ^{vi}	0.86 (3)	1.98 (3)	2.8451 (17)	178 (3)
O3W—H3A···O4 ⁱ	0.85 (3)	1.94 (3)	2.7724 (16)	165 (2)
O3W—H3B···O11W ^{vii}	0.79 (3)	2.05 (2)	2.8160 (17)	165 (2)
O4W—H4A···O7 ^{viii}	0.77 (3)	2.07 (3)	2.7916 (16)	156 (2)
O4W—H4B···O5 ^{ix}	0.80 (2)	2.37 (3)	3.1245 (17)	156 (2)
O5W—H5A···O11W	0.84 (3)	1.96 (3)	2.7941 (16)	177 (3)
O5W—H5B···O1 ⁱⁱ	0.85 (2)	1.87 (2)	2.7176 (15)	173 (3)
O11W—H11A···O8 ^{iv}	0.75 (2)	1.93 (2)	2.6730 (17)	169 (2)
O11W—H11B···O5W ^x	0.85 (2)	1.94 (3)	2.7711 (16)	165 (2)
O2—H21···O6	0.86 (3)	1.77 (3)	2.6207 (15)	178 (2)
O5—H51···O3 ⁱ	0.87 (2)	1.71 (2)	2.5795 (15)	176 (3)

Codes de symétrie : (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $-x+2, -y+2, -z+1$; (vii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (viii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (ix) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Dans la structure cristalline, Les anions de l'hydrogène squarate $[HSQ]^-$ sont liées par des liaisons hydrogène fortes $[O2\dots O6 = 2.6207 (15) \text{ \AA}, O5\dots O3^i = 2.5796 (15) \text{ \AA}]$ pour former des chaînes infinies qui se tient de tête-à-queue (*head-to-tail*) le long de l'axe b (Figure V-11).

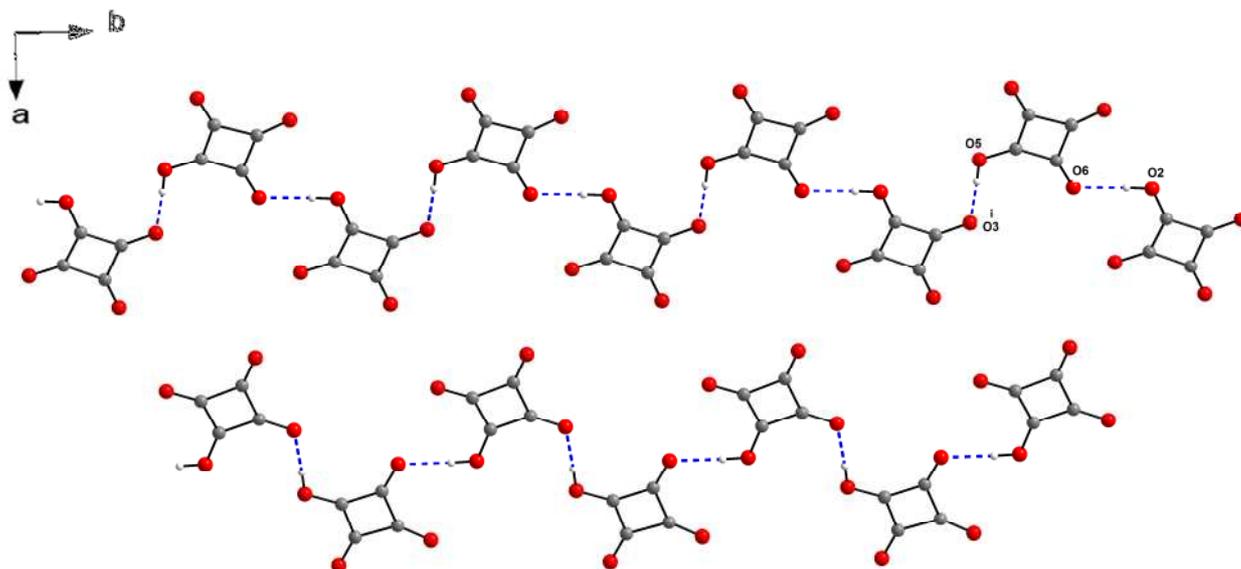


Figure V-11 : Connexion des entités $[HC_4O_4]^-$ par liaisons hydrogène dans la structure de $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$.

La tridimensionnalité de la structure est assurée par des interactions intra et intermoléculaires du type $O-H_{\text{squarate}} \dots O$ et $O-H_{\text{eau}} \dots O$ (Tableau V-4). Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont observées également entre les anions hydrogène squarate $[O_2-H_{21} \dots O_6$ et $O_5-H_{51} \dots O_3^i]$, et entre les molécules d'eau $[O5W-H5A \dots O11W]$ respectivement.

Dans le cas de la structure $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$, et en se basant sur le critère de Brown [26], on met en évidence quatre liaisons hydrogène fortes et dix liaisons hydrogène faibles (Figure V-12).

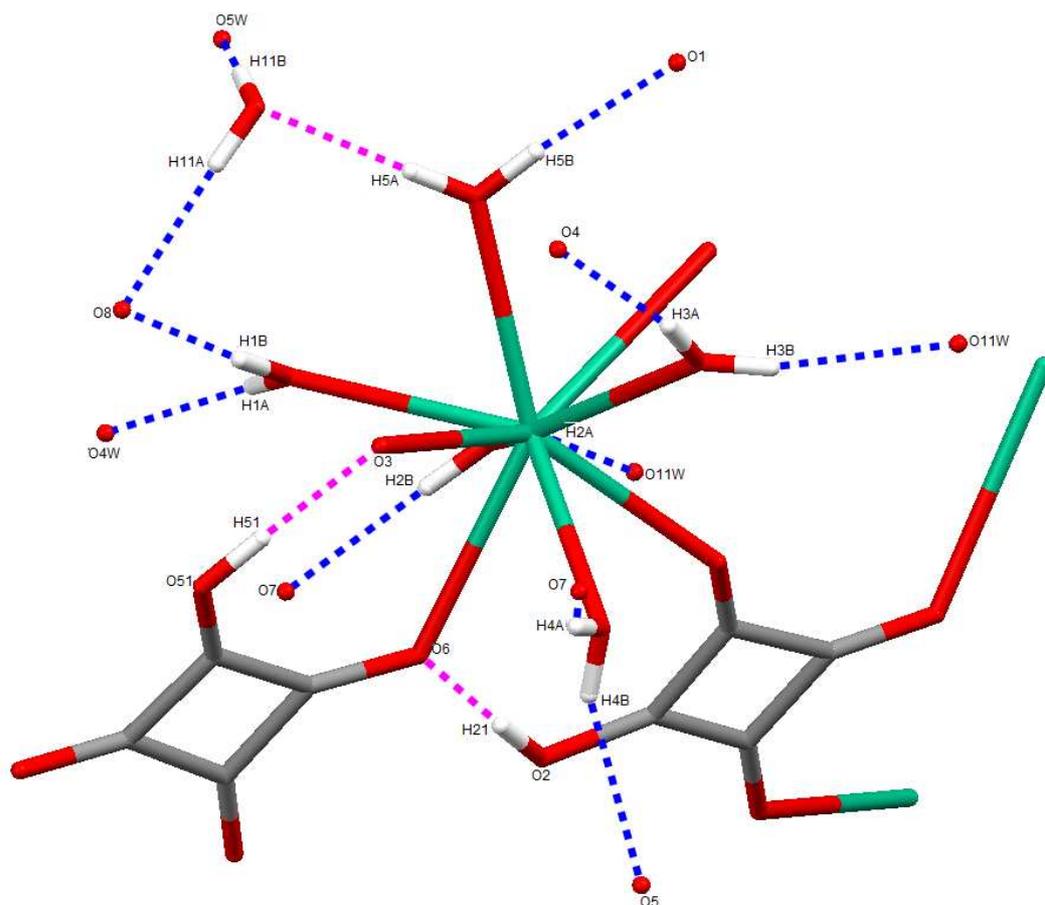


Figure V-12 : Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires observées dans la structure $[Ba(HC_4O_4)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$.

V-4.5 Etude comparatives

Il est particulièrement intéressant de comparer la structure cristalline de ce composé avec celle de baryum-strontium hydrogène squarate héli-hydrate correspond à $Ba_{0.35}Sr_{0.65}(HC_4O_4)_2(H_2O)_5, 0.5H_2O$ [1] décrit dans le chapitre précédent. En effet, les deux structures peuvent être décrites par des chaînes reliées entre elles par des groupements hydrogène squarate, cependant, nous pouvons noter les différences importantes suivantes:

CHAPITRE V : Dihydrogène Squarate de Baryum Monohydrate

Formule chimique	[Ba (HC ₄ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₅] H ₂ O (Trifa et al [2])	[Ba _{0.35} Sr _{0.65} (HC ₄ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₅], 0.5H ₂ O [1]
Données cristallographiques	$a = 11.1522 (11) \text{ \AA}$ $b = 9.0268 (8) \text{ \AA}$ $c = 14.3025 (14) \text{ \AA}$ $\beta = 94.009 (5)^\circ$ $V = 1436.3 (2) \text{ \AA}^3$ P2 ₁ /c Monoclinique Z = 4 R = 0.013 wR = 0.034 GOF = 1.06	$a = 25.3592 (9) \text{ \AA}$ $b = 8.8993 (3) \text{ \AA}$ $c = 14.1286 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 119.974 (2)^\circ$ $V = 2762.07 (18) \text{ \AA}^3$ C2/c Monoclinique Z = 4 R = 0.033 wR = 0.088 GOF = 1.06
Nombre de coordinence	NC = 9	NC = 9
La géométrie	<i>prisme à base triangulaire tricappée</i>	<i>antiprisme d'archimède monocapée.</i>
Mode de coordination	<ul style="list-style-type: none"> ➤ μ-2 trans bimonodentate ➤ μ-1 unimonodentate 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ μ-2trans bimonodentate ➤ μ-1 unimonodentate
Infra rouge	$\nu(\text{C}=\text{O}) : 1809 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{C}) : 1660 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O}) : 1818 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{C}) : 1640 \text{ cm}^{-1}$
Raman	$\nu(\text{C}=\text{O}) : 1819 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{C}) : 1655 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{C}) : 1075-1151 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O}) : 1819 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{C}) : 1650 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{C}) : 1048-1171 \text{ cm}^{-1}$

V-5 DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}$

La courbe thermogravimétrique (Figure V-13) obtenue au cours de la décomposition de $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée au laboratoire de cristallographie de l'Université de Rennes I à l'aide d'une thermobalance NETZSCH STA 449F3 sous courant d'air entre la température ambiante et $\sim 800^\circ\text{C}$. L'analyse thermogravimétrique montre que la déshydratation du précurseur s'effectue en deux étapes, la première a lieu entre 160 et 180°C où la perte de masse égale à 11.02% et correspond au départ de trois molécules d'eau (perte de masse théorique 11.45%). La deuxième perte de masse qui atteint 10.29% et la formation de la phase anhydre $\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2$ à 280°C . L'absence d'un palier sur la courbe thermogravimétrique indique la continuité de la décomposition. Le dihydrogène squarate anhydre n'est pas stable et se décompose dès 280°C comme le montre la courbe TG. Il conduit à la phase hydrogène carbonate de baryum anhydre à 362°C (perte de masse observée 19.85%). La dernière transformation observée sur la courbe TG correspond à la décomposition de $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ en BaCO_3 à 455°C (perte de masse observée, 12.86% ; perte de masse calculée, 11.24%).

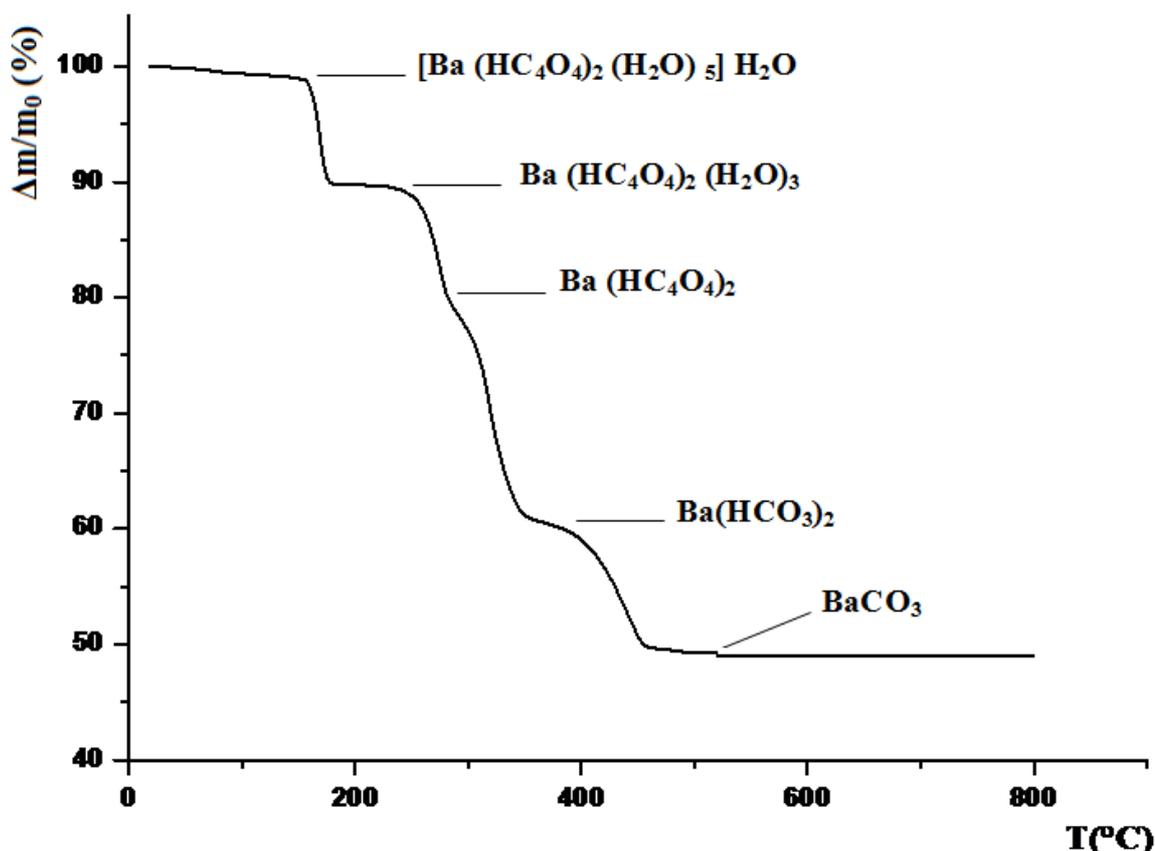


Figure V-13 : Analyse TG sous air dynamique de $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}$

(vitesse de chauffage $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, masse de l'échantillon $m = 38.215 \text{ mg}$).

V-6 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse par voie hydrothermal d'un nouveau composé d'hydrogène squarate de baryum hydraté $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$. La caractérisation par spectroscopie μ -Raman et d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence la coordination de l'ion métallique par le ligand HSQ et par conséquent, la formation d'un composé de coordination.

La caractérisation des monocristaux par diffraction des RX nous a permis de confirmer la formation de composé de coordination, dont la structure présente un arrangement de deux chaînes reliées entre elles par l'intermédiaire d'un groupement hydrogène squarate génère une structure en échelle « ladder structure ». La tridimensionnalité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type $\text{O}-\text{H}_{\text{squarate}}\dots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}_{\text{eau}}\dots\text{O}$.

La décomposition thermique du composé $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$ a montré que ce dernier se déshydrate en deux étapes, conduit à une phase anhydre instable. La décomposition thermique de la phase anhydre donne une phase intermédiaire « hydrogène carbonate de baryum » avant la formation du carbonate de baryum à 455°C.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Trifa, A. Bouhali, S. Bouacida, C. Boudaren, T. Bataille, *Acta Cryst.*, E67 (2011) m275-m276.
- [2] C. Trifa, A. Bouhali, S. Bouacida, C. Boudaren, H. Merazig, *Acta Cryst.*, E69 (2013) m366-m367.
- [3] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [4] G. M. Sheldrick, (2002). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [5] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112-122.
- [7] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 565.
- [8] K. Brandenburg, M. Berndt, (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [9] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [10] C-C. Wang, C-H. Yang, G-H. Lee, H-L. Tsai, *European Journal of Inorganic Chemistry.*, 7 (2005) 1334-1342.
- [11] R. A. Mole, J. A. Stride, T. Unruh, P. T. Wood, *J. Phys. Condens. Matter.*, 21 (2009) 076003 (7pp).
- [12] P. S. Mukherjee, S. Konar, E. Zangrando, C. Diaz, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 3471-3476.
- [13] C. W. Haigh, *Polyhedron.*, 14 (1995) 2871.
- [14] I. Uçar, A. Bulut, C. Kazak, *Acta Cryst.*, C61 (2005) m428-m431.
- [15] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.
- [16] C. Robl, W. F. Kuhs, *Journal of solide state chemistry.*, 73 (1988) 172-178.
- [17] A. Bouayad, J-C. Trombe, A. Gleizes, *Inorganica chimica acta.*, 230 (1995) 1-7.
- [18] P.-Z. Hong, W.-D. Song, Z.-H. Wu, *Acta Cryst.*, E63 (2007) m2296.

- [19] J.-L. Zheng, S.-K. Lin, *Acta Cryst.*, E63 (2007) m1607-m1609.
- [20] H. Aghabozorg, A. Nemati, Z. Derikvand, M. Ghadermazi, S. Daneshvar, *Acta Cryst.*, E 64 (2008) m375.
- [21] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Cryst.*, B57 (2001) 591-598.
- [22] S.W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak, H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, E57 (2001) 28.
- [23] J-F. Petit, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (1988).
- [24] I. Uçar, A. Bulut, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.*, C61 (2005) m266-m268.
- [25] O. M. Yaghi, G. Li, T. L. Groy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 727.
- [26] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24.

CHAPITRE VI

*Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -
nitratosodium]]*

VI-1 INTRODUCTION

Les imidazoliums sont des sels qui présentent des propriétés d'organisation tout à fait particulières dues à l'existence des sites d'interactions faible dans leurs structures. Toutefois, ils sont, « injustement », considérés comme de simples solvants lors de leur utilisation dans le contexte de la chimie « verte ». Or, la chimie supramoléculaire permet, chaque jour, de construire des édifices reliant plusieurs molécules qui peuvent alors se trouver dans un environnement favorisant leurs réactivités. La combinaison des phénomènes et de reconnaissance impliquant le motif imidazolium pourrait permettre la modulation de la réactivité lors de leur utilisation en phase pure ou diluée.

Les sels d'imidazolium dérivant de la fonctionnalisation, par quaternisation, de l'azote π d'un imidazole N-substituée. Les imidazoles sont des composés hétérocycliques pentagonaux de la famille des azoles. Ces derniers possèdent au moins deux hétéroatomes parmi lesquels un azote (thiazole, triazole, etc...) [1] (Figure VI-1).

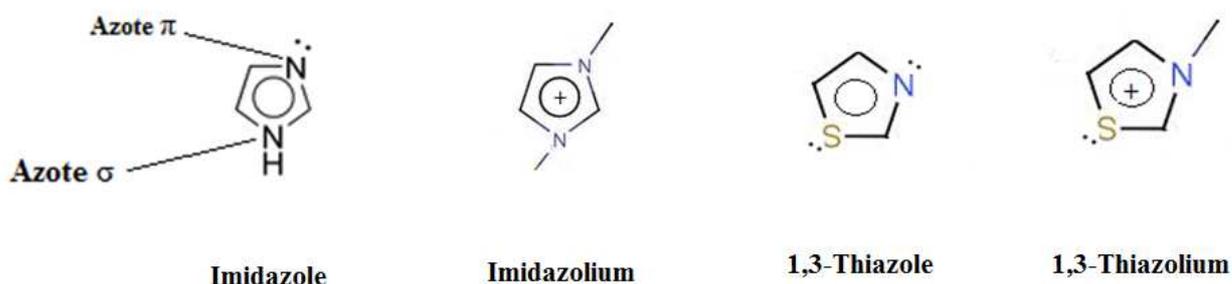


Figure VI-1 : *Quelques azoles et sels d'azolium dérivés.*

Les azoles possèdent des propriétés chimiques liées à la présence des hétéroatomes. Dans le cas où le doublet de l'azote est engagé dans la conjugaison, il n'est plus disponible pour capter un proton (azote σ). A l'inverse, l'azote qui possède encore un doublet disponible, présente des propriétés basiques (c'est l'azote π). Ainsi, la première réactivité d'un imidazole est due à ses propriétés acido-basiques. L'azote σ de l'imidazole possède un pKa avoisinant 7, il est donc relativement facile de faire réagir la molécule d'imidazole avec des bases (NaNH_2 , BuLi , NaH ...). L'anion obtenu est nucléophile et va donc pouvoir réagir avec un électrophile. De la même façon, le doublet de l'azote π est disponible et non liant ce qui confère à la

molécule d'imidazole un caractère basique et nucléophile, les composés comportant un imidazole dans leur structure peuvent donc transformés en sels soluble dans l'eau. Ainsi, les sels d'azolium permettent de générer des espèces carbéniques. Il s'agit bien des composés aromatiques, en effet les cinq atomes sont hybrides sp^2 et les électrons impliqués dans la conjugaison sont les 4 électrons π et le doublet non liant de l'azote ou un des doublets non liants du soufre pour le 1,3-thiazole. La structure aromatique est du même type dans les sels d'imidazolium.

Une recherche bibliographique à été effectuée sur les structures des composés comportant l'imidazolium et nous a révélé son association avec différents métaux à savoir le cobalt [1], le praseodymium [2], le chrome [3], le néodyme [4], l'étain [5], le manganèse [6], le strontium [7], le molybdène [8], l'antimoine [9], le brome [10], l'aluminium [11], le bismuth [12], le zinc [13], et le cuivre [14]. D'autre part, une seule structure à base de sodium a été élucidée le poly [bis (imidazolium) hexahydroxooctadeca-oxo-disodiohexamolybonickelate] dihydraté de formule $(C_3H_5N_2)_2 [Ni Na_2 Mo_6 O_{18} (OH)_6] \cdot 2H_2O$ [15]. Dans ce chapitre, décrites successivement la synthèse, l'analyse par spectroscopie μ -Raman, l'analyse par spectroscopie infrarouge, et l'étude structurale d'un nouveau composé de formule générale $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$, où l'imidazolium joue un rôle d'un agent structurant.

VI-2 PARTIE EXPERIMENTALE

VI-2.1 Préparation de $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$

$[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$ a été synthétisée par réaction hydrothermal à partir d'un mélange de nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$, imidazole, hydroxyde de sodium NaOH, et d'eau distillée avec un rapport molaire 1/3/1/264. Le mélange a été homogénéisé est introduit dans un autoclave et porté à 150°C pendant quatre jours. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux incolores sous forme d'aiguilles qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

VI-2.2 Caractérisation préliminaire

Le composé $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$ a été caractérisé par spectroscopie μ -Raman et infrarouge. Le spectre Raman du composé est représenté sur la figure VI-2 est le spectre Infrarouge sur la figure VI-3.

a. Caractérisation par μ -Raman

Le spectre Raman du composé dinitrato sodium imidazolium présente des bandes situées à : 89.5, 147.5, 724.5, 1068 et 1385.5 cm^{-1} correspondent aux vibrations de nitrate de sodium $\text{Na}(\text{NO}_3)$. La bande de la liaison C–H est observée à 624 cm^{-1} , la bande à 830 cm^{-1} attribuée à la vibration H–C=H–C. La bande de l'élongation de la liaison C=C à 1449 cm^{-1} , les bandes des C=N (1562 cm^{-1}) et N–H (3300 cm^{-1}).

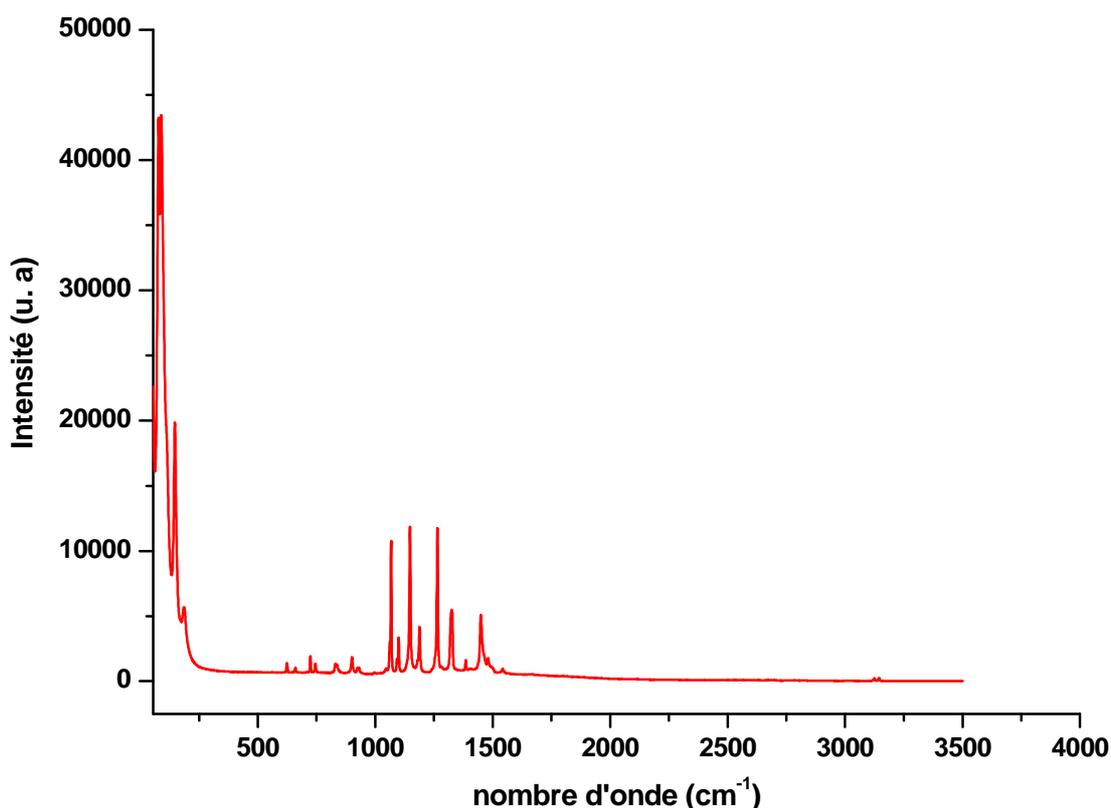


Figure V1-2 : Spectre μ -Raman du composé $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2) (\text{Na}(\text{NO}_3)_2)]$.

b. Caractérisation par infrarouge

Le spectre infra rouge du composé $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2) (\text{Na}(\text{NO}_3)_2)]$, présente des bandes à 3035-2997 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux $\nu(\text{C-H}$ aromatique), $\nu(\text{N-H})$ à 3122 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ à 1554 cm^{-1} et $\nu(\text{C=C})$ à 1442 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ à 1056 cm^{-1} , vers 983 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$ de déformation, on constate aussi la bande à 1323 cm^{-1} associé à l'élongation de la liaison N–O.

Les deux modes situés à 833 cm^{-1} et à 739 cm^{-1} correspondent à la déformation des liaisons C–N et l'élongation des liaisons Na–O respectivement.

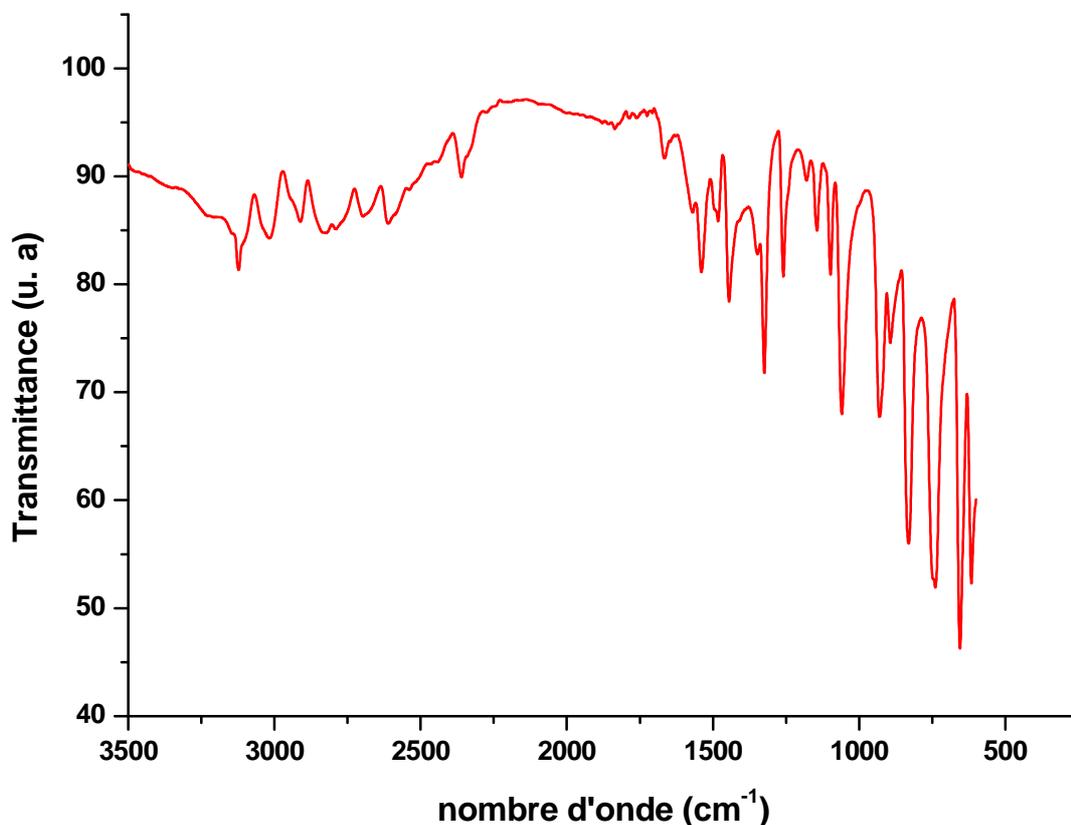


Figure V1-3 : Spectre IR du composé $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$.

VI-4 RÉOLUTION DE LA STRUCTURE DE $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$ À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION DU MONOCRISTAL (Trifa et al, 2013) [16]

Un cristal ayant la forme d'une aiguille de dimensions $0.52 \times 0.15 \times 0.13\text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD, l'acquisition de données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [17]. La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK [18]. Le programme DENZO [18] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]]

liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl). Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.884 et 0.972 à l'aide du programme SADABS [19].

La structure de $[(C_3H_5N_2)(Na(NO_3)_2)]$ a été déterminée sur la base de 1778 réflexions, parmi lesquelles 1541 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $2.9 \leq \theta \leq 27.5^\circ$, donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants : $-4 \leq h \leq 4$; $-32 \leq k \leq 32$; $-11 \leq l \leq 11$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau VI-1.

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [20] à l'aide de programme SIR2002 [21] grâce auxquels on a pu positionner tout les atomes de la structure (Na, N, O, C). Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de calculs de cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [22], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (avec $C-H = 0.95 \text{ \AA}$ et $N-H = 0.88 \text{ \AA}$) et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$.

L'affinement des 127 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_1 = 0.034$ et $wR_2 = 0.082$. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau VI-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VI-2. Le tableau VI-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [23], Diamond [24] et Mercury [25].

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di-μ-nitratosodium]]

Tableau VI-1 : Données Cristallographiques de [(C₃H₅N₂) (Na(NO₃)₂)].

Données Cristallographiques			
Formule empirique	N ₂ Na O ₆ , C ₃ H ₅ N ₂		
Système cristallin	Monoclinique		
		Longueur d'onde Mo Kα (Å)	0.71073
Groupe d'espace	P2 ₁ /c (No.14)	Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	0.22
<i>a</i> (Å)	3.5875(3)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	216.1
<i>b</i> (Å)	24.8548(17)	Z	4
<i>c</i> (Å)	8.819(6)	Densité calculée (mg. m ⁻³)	1.834
<i>β</i> (°)	95.546(4)	Dimensions du cristal (mm ³)	0.52 x 0.15 x 0.13
<i>V</i> (Å ³)	782.7(5)	couleur	Incolore
Acquisition des données			
Correction d'absorption	Multi scans	T _{min} et T _{max}	0.884 et 0.972
Réflexions mesurées	9892		
Réflexions indépendantes	1778		-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4
Réflexions <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ; R _{int}	1541 ; 0.029	Réflexions enregistrées	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 32
Domaine de <i>θ</i> (°)	2.9-27.5		-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Affinement structural			
Nombre de paramètres	127	(Δ/σ) _{max}	0.001
R ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.034	Δρ _{min} (e Å ⁻³)	-0.29
ωR ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.084	Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0.19
GoF	1.10		

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di-μ-nitratosodium]]**Tableau VI-2 :** *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ($A^{\circ 2}$) de $[(C_3H_5N_2)(Na(NO_3)_2)]$, $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.*

	x	y	z	U_{eq}
Na1	0.51191 (18)	0.19828 (2)	1.30182 (7)	0.02160 (17)
O21	0.9994 (3)	0.13952 (4)	1.42898 (13)	0.0229 (3)
N22	0.8825 (4)	0.09735 (5)	1.35908 (15)	0.0179 (3)
O23	0.6569 (3)	0.10118 (5)	1.24273 (13)	0.0236 (3)
O22	0.9921 (3)	0.05206 (4)	1.40834 (13)	0.0243 (3)
O12	0.0537 (3)	0.18850 (4)	1.08164 (13)	0.0221 (3)
N1	0.1514 (4)	0.22797 (5)	1.00369 (15)	0.0172 (3)
O11	0.3871 (3)	0.26060 (4)	1.06212 (13)	0.0228 (3)
O13	0.0153 (3)	0.23312 (5)	0.86783 (13)	0.0234 (3)
C4	0.5075 (5)	0.12044 (6)	0.74003 (19)	0.0223 (3)
H4	0.4512	0.1537	0.6896	0.027
N3	0.6807 (4)	0.11445 (5)	0.87906 (16)	0.0208 (3)
H3	0.7619	0.1408	0.9403	0.025
C2	0.7128 (5)	0.06034 (6)	0.91212 (19)	0.0212 (3)
H2	0.8252	0.0449	1.0039	0.025
C1	0.5545 (4)	0.03354 (6)	0.78945 (18)	0.0207 (3)
H1	0.5348	-0.0044	0.778	0.025
N5	0.4268 (4)	0.07172 (5)	0.68401 (15)	0.0203 (3)
H5	0.3101	0.065	0.5936	0.024

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]]

Tableau VI-3: Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$) dans la structure $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{Na}(\text{NO}_3)_2)]$.

Polyèdre de Sodium			
Na1–O12	2.4321 (16)	Na1–O11 ⁱⁱ	2.5910 (19)
Na1–O21	2.4639 (14)	Na1–O11	2.6239 (17)
Na1–O13 ⁱ	2.5106 (13)	Na1–O21 ⁱⁱⁱ	2.6776 (14)
Na1–O23	2.5338 (13)	Na1–O13 ⁱⁱ	2.5730 (14)
Groupements nitrate et l'imidazolium			
O21–N22	1.2668 (17)	O23–N22–O22	120.63 (13)
N22–O23	1.2475 (19)	O23–N22–O21	119.68 (13)
N22–O22	1.2558 (17)	O22–N22–O21	119.69 (13)
O12–N1	1.2666 (17)	O11–N1–O13	120.90 (13)
N1–O11	1.2467 (17)	O11–N1–O12	119.46 (13)
N1–O13	1.2560 (19)	O13–N1–O12	119.62 (13)
C4–N3	1.328 (2)	N3–C4–N5	107.85 (14)
C4–N5	1.329 (2)	N3–C4–H4	126.1
C4–H4	0.95	N5–C4–H4	126.1
N3–C2	1.379 (2)	C4–N3–C2	109.07 (14)
N3–H3	0.88	C4–N3–H3	125.5
C2–C1	1.348(2)	C2–N3–H3	125.5
C2–H2	0.95	C1–C2–N3	106.99 (15)
C1–N5	1.376(2)	C1–C2–H2	126.5
C1–H1	0.95	N3–C2–H2	126.5
N5–H5	0.88	C2–C1–N5	106.76 (14)

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]]

C2–C1–H1	126.6
N5–C1–H1	126.6
C4–N5–C1	109.33 (14)
C4–N5–H5	125.3
C1–N5–H5	125.3

Codes de symétrie : (i) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x-1, y, z$.

VI-5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

VI-5.1 L'unité asymétrique

L'unité asymétrique de $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$ renferme 14 atomes autres que les atomes d'hydrogène, dont tous les atomes en position générale. La structure cristalline de ce composé appartient au groupe d'espace centro-symétrique $P2_1/c$. Elle consiste à des entités anioniques et cationiques liées entre elles uniquement par des liaisons hydrogène (Figure VI-4).

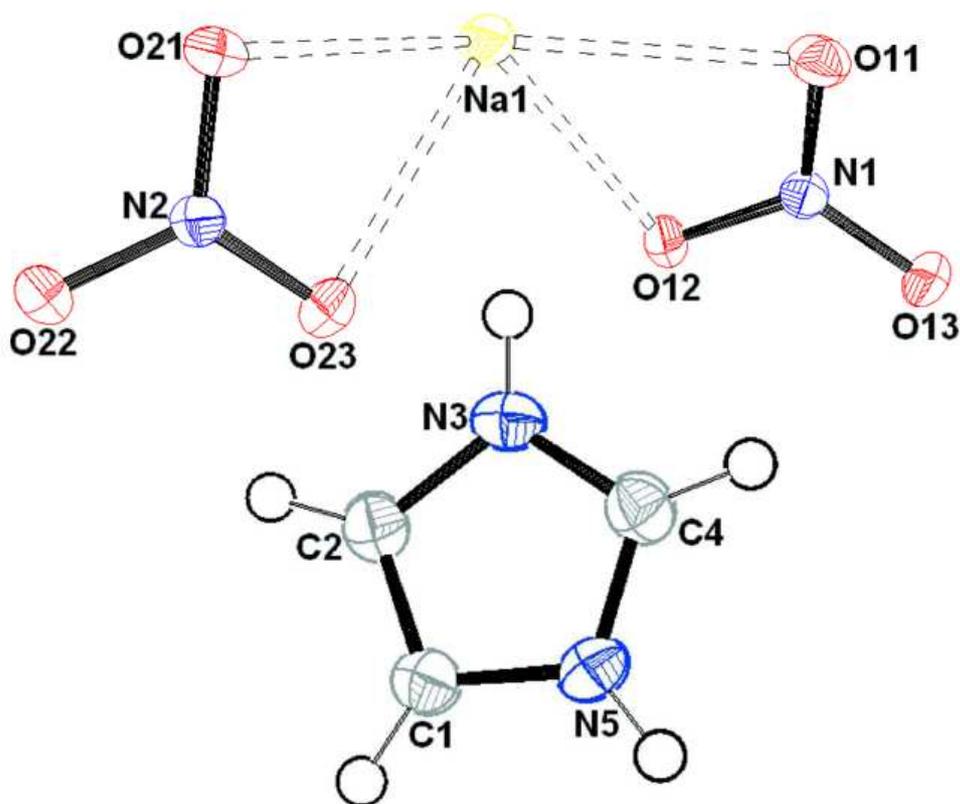


Figure VI-4 : Ortep de l'unité asymétrique de la structure $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50 %.

L'étude radiocristallographique a montré que le nouveau composé dinitrato sodium imidazolium cristallise dans le système monoclinique, avec quatre entités formulaires par maille. Sa structure bidimensionnelle est caractérisée essentiellement par une alternance des couches polymériques anioniques parallèle à la direction $[010]$ et de double couches cationiques, qui se trouvent en sandwich entre les couches anioniques.

Des liaisons hydrogènes reliant ces couches assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel (Figure VI-5).

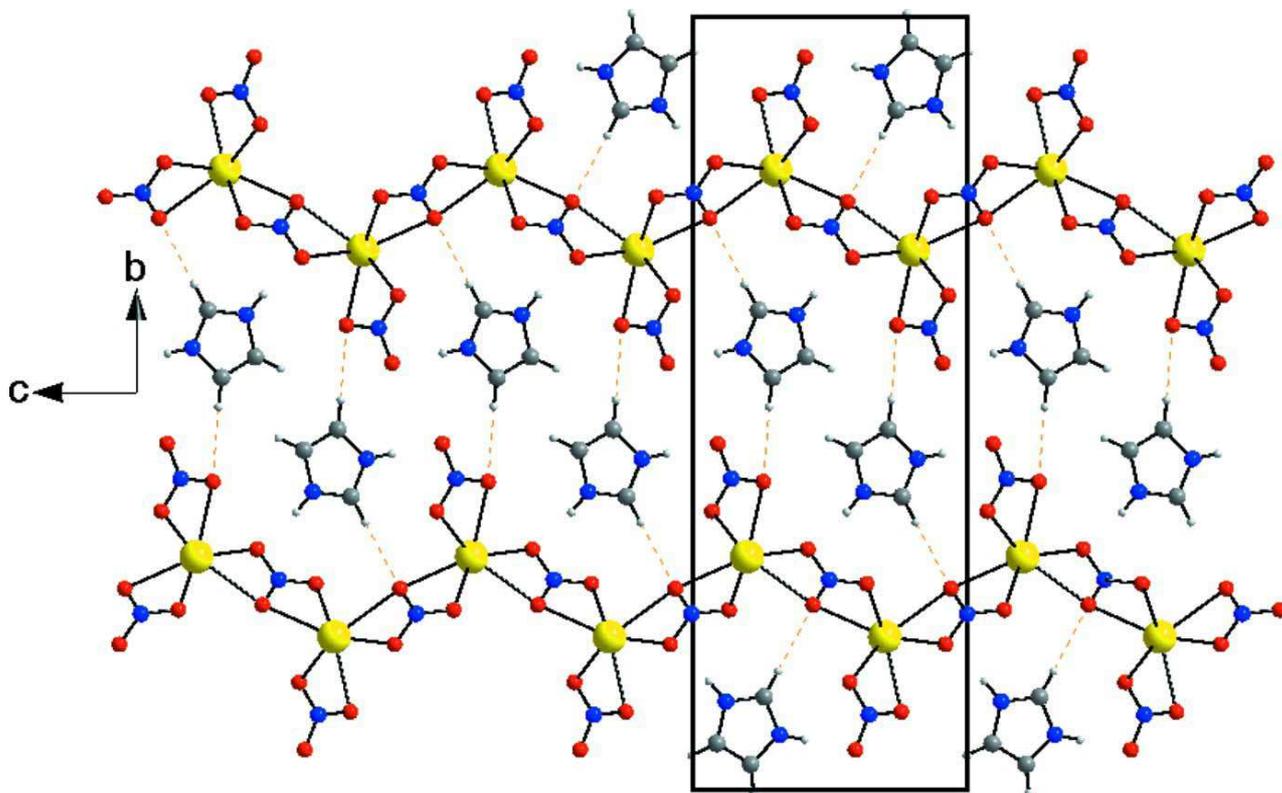


Figure VI-5 : *Alternance des couches anioniques et des cationiques par des liaisons hydrogène sur le plan (bc).*

VI-5.2 Partie anioniques

La partie anionique représente l'anion $[\text{Na}(\text{NO}_3)_2]^-$, formé d'un atome de sodium coordonné à cinq nitrates (Figure VI-6a). La charge négative des entités anioniques est équilibrée par les cations imidazolium. La sphère de coordination de l'atome de sodium est constituée de six atomes d'oxygène appartenant aux trois groupements nitrate bidentate et deux atomes d'oxygène appartenant aux deux groupements nitrate monodentate, la géométrie du polyèdre de coordination est celle d'un prism trigonal bicapé légèrement déformé. Les deux faces triangulaires sont formées par les atomes $[\text{O}13^{\text{ii}}, \text{O}13^{\text{i}}, \text{O}11$ et $\text{O}21^{\text{ii}}, \text{O}21, \text{O}23$ respectivement]. Deux faces rectangulaires sont capées par les deux atomes d'oxygène $\text{O}12$ et $\text{O}11^{\text{ii}}$ (Figure VI-6b).

Au sein de ce polyèdre de coordination les distances Na–O sont comprises entre 2.432 (16) et 2.677 (14) Å (Tableau VI-3). La longueur moyenne de la liaison Na–O, égale à 2.55 Å, est en très bon accord avec la distance théorique (2.572 Å) déterminée par la méthode de valence [26]. La somme de valence de 1.06 *uv* est proche à la charge formelle de Na⁺.

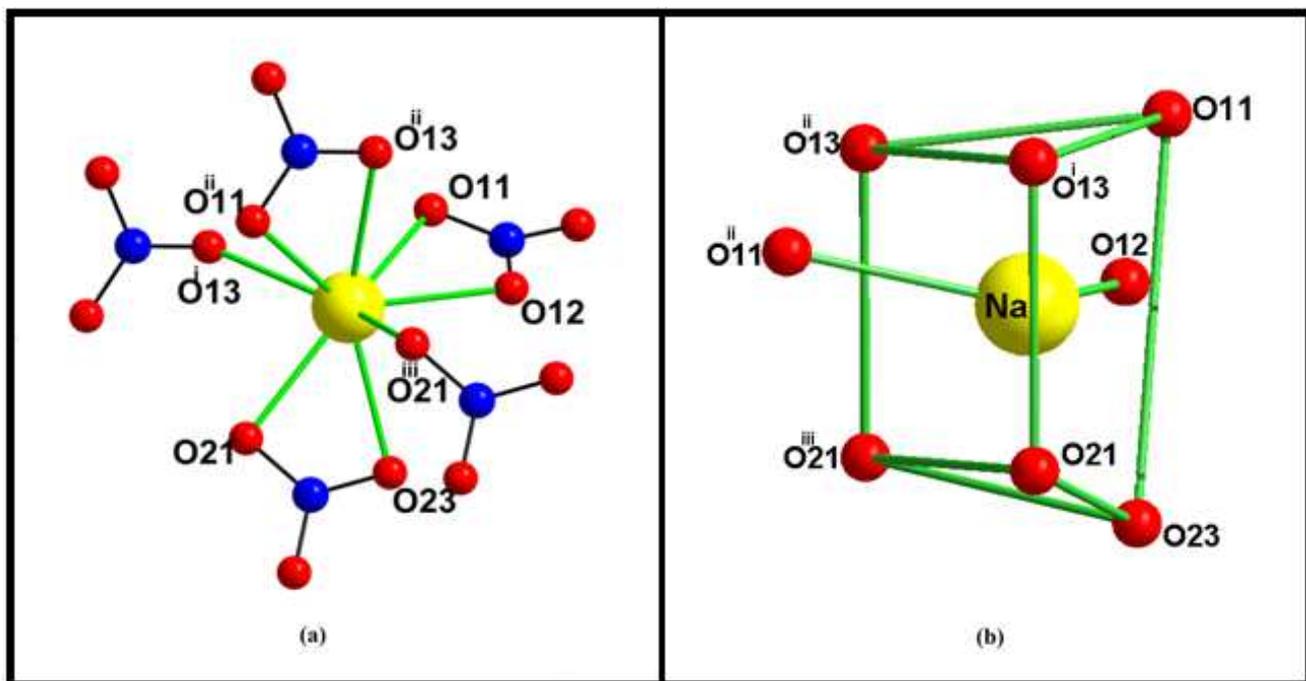


Figure VI-6 : (a) *l'environnement de l'atome Na dans la structure [(C₃H₅N₂)(Na(NO₃)₂)] ; (b) le polyèdre de sodium décrit comme prisme trigonal bicapé.*

Les entités [Na(NO₃)₂]⁻ s'organisent en couches formées par le sodium et les groupements nitrate, dans lequel les atomes d'oxygène du groupement nitrate est coordonné au sodium, formant des couches bidimensionnelles, comme le décrit la Figure VI-7. Les centres des ions Na⁺ sont séparés l'un de l'autre avec une distance minimale de 3.58(3) Å.

Le composé [Na (NO₃)₂ (C₃H₅N₂)] contient deux groupements nitrate cristallographiquement indépendants. Les distances N1–O varient de 1.246 (17) à 1.266 (17) Å et N22–O varient de 1.247 (19) à 1.266 (17) Å. La somme des trois angles O–N–O a toujours une valeur très proche de 360°. Le groupement nitrate se comportant comme des ligands bidentate conduisant ainsi aux faibles distances O–O (O11–12: 2.171, O11–O13: 2.117 Å), et il agit aussi comme des ligands monodentate.

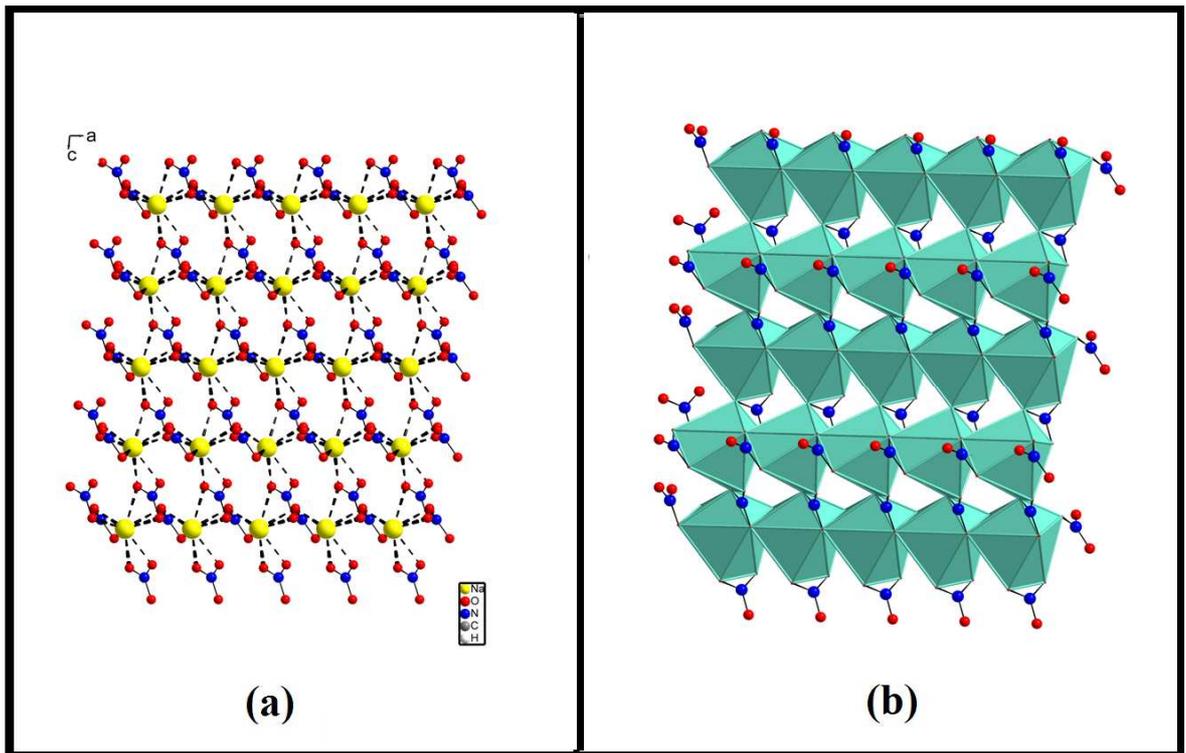


Figure VI-7 : a) Projection de l'entité anionique sur le plan (ac) ; b) l'enchaînement des polyèdres NaO8.

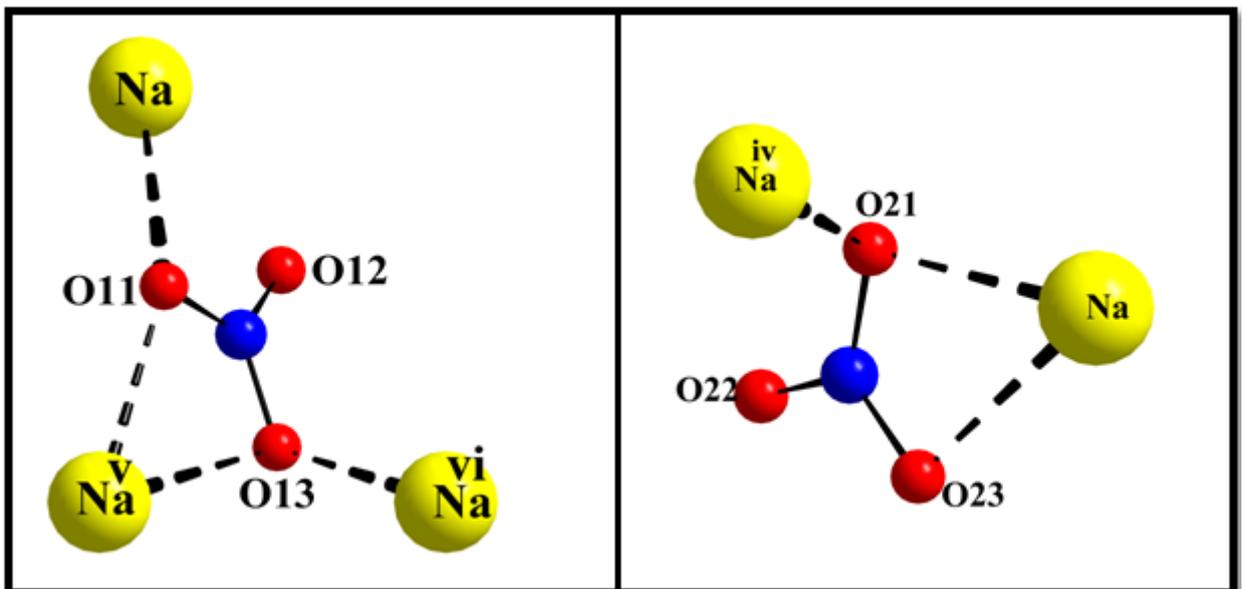


Figure VI-8 : Mode de connexion de deux groupements nitrate dans la structure $(C_3H_5N_2)[Na(NO_3)_2]$.

VI-5.3 Partie cationiques

La structure étudiée est formée par une seule entité cationique organique qui est l'imidazolium ($C_3H_5N_2$)⁺. C'est une molécule plane avec une déviation pour l'ensemble des atomes non-H de (0.0018 Å), un écart maximal par rapport au plan moyen de -0,0028 (1) Å de l'atome C4. La distance C–C et la distance moyenne C–N sont respectivement 1.348(2) Å et 1.353 (2) Å et l'angle moyen C–N–C est égale à 108 (14) ° (Tableau VI-3). Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature [27-28].

L'entité cationique se déploie sous forme de couches parallèles au plan (010) le long de l'axe a (Figure VI-9).

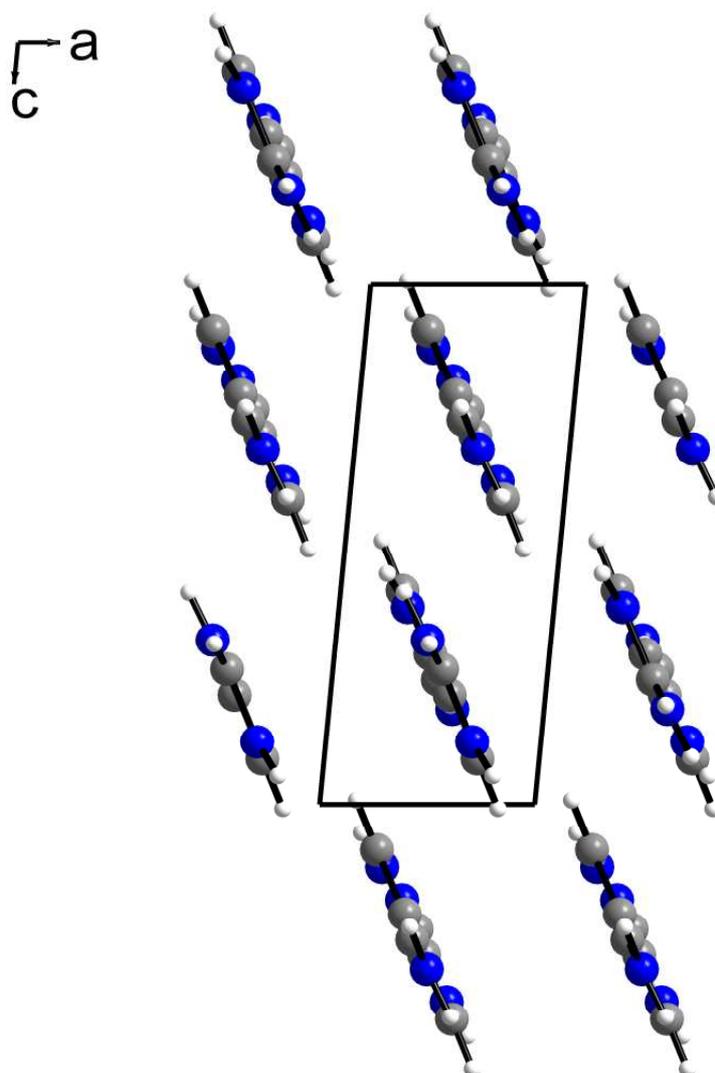


Figure VI-9: Projection des couches d'entités organiques sur le plan (a, c).

La Figure VI-10 montre que les entités d'imidazolium s'enchaînent en zigzag deux à deux parallèlement au plan (100) le long de l'axe c.

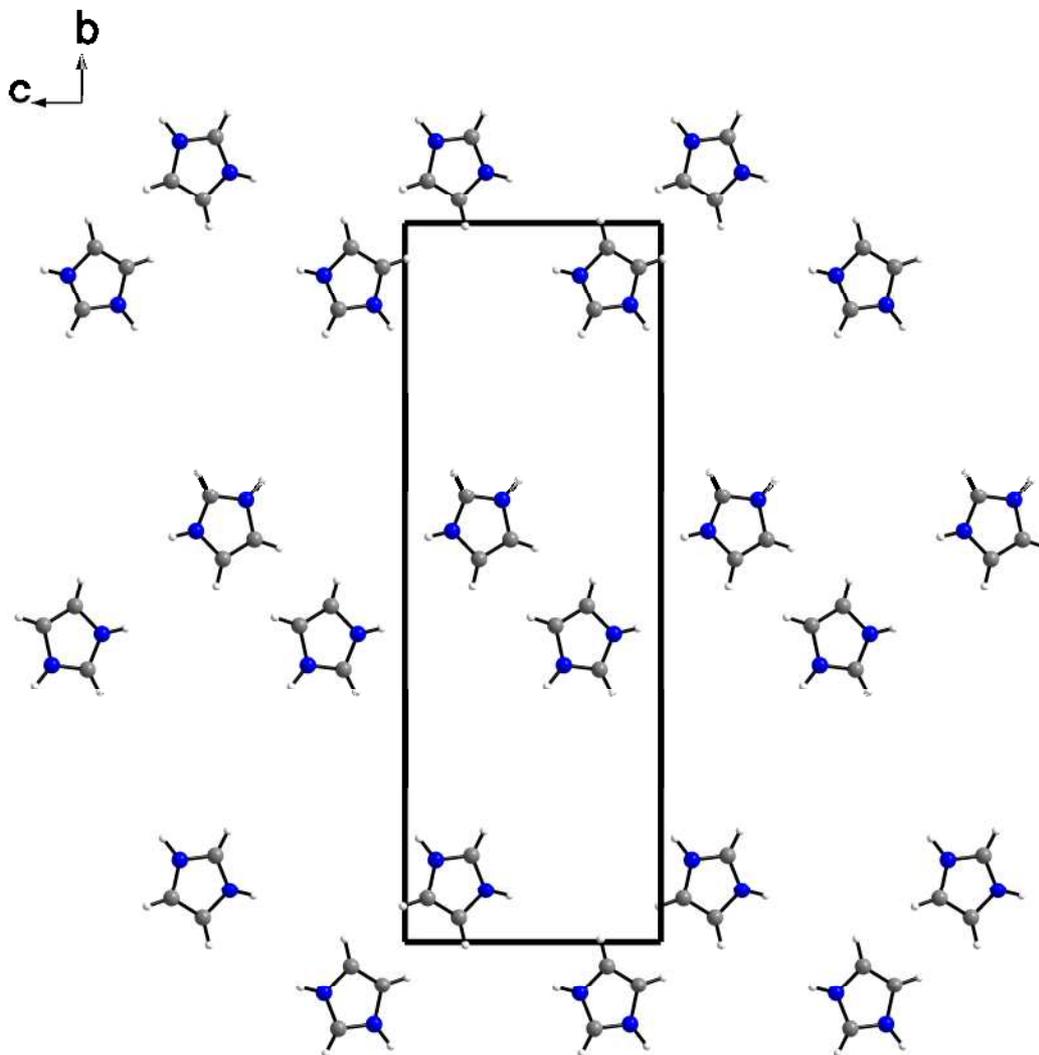


Figure VI-10 : Enchaînement des cations le long de l'axe c.

VI-5.4 Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité : $\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3.5$) et le fluor ($\chi = 4$), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (Figure VI-11) peut varier entre 2.5 et 3.2 Å.

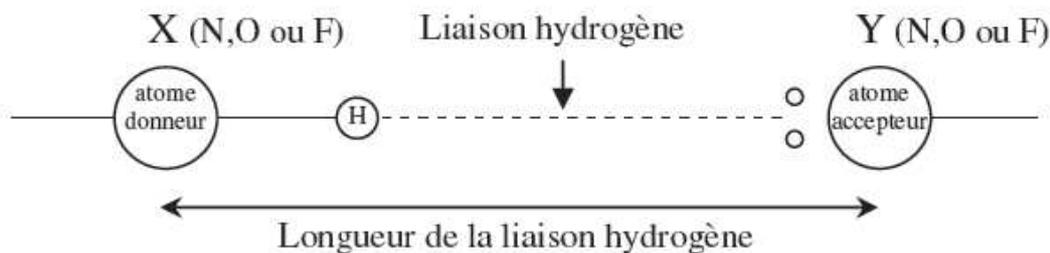


Figure VI-11 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

➤ **Construction des graphes des liaisons hydrogène (Théorie des Graphes) :**

Le rôle des liaisons hydrogène dans de l'empilement de motifs des molécules dans les cristaux, exige la compréhension de l'association des systèmes des liaisons hydrogène, c'est-à-dire la structure des liaisons hydrogène. Etter a proposé une méthode d'établissement d'un graphe de ces liaisons, cette méthode a été décrite et développée par Etter-McDonald et Bernstein en 1990, puis par Etter et Bernstein en 1991 et enfin par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [29-30-31-32-33].

La théorie des graphes (théorie de Bernstein) permet de décrire les réseaux de liaisons hydrogène présentes dans le cristal en utilisant des lettres et des chiffres [34]. $G^a_d(n)$ La nomenclature et les principes de cette méthode sont :

- Tous les modèles de liaison hydrogène sont désignés par : C pour les chaînes infinies, R pour les cycles, D pour les chaînes finies et S pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.

- Le nombre de donneurs et accepteurs de liaison hydrogène sont notés respectivement (d) et (a).

- Le nombre d'atome noté (n) est appelé le degré du modèle.

Dans la structure du Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]], la cohésion dans le cristal est assurée par deux types d'interactions :

- Liaisons hydrogène non classique faibles de type C-H...O.
- Interaction de type π - π stacking.

CHAPITRE VI : Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]]

L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau VI-5.

Tableau IV-5: Les liaisons d'hydrogène possible dans $(C_3H_5N_2) [Na (NO_3)_2]$. *D* : atome donneur ; *A* : atome accepteur.

D-H...O	d (D-H) (Å)	d (H...A) (Å)	d (D...A) (Å)	D-H...A (°)
C1-H1...O23 ^{iv}	0.95	2.50	3.438 (3)	168
C4-H4...O11 ^v	0.95	2.41	3.355(3)	173

Codes de symétrie : (iv) $-x+1, -y, -z+2$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$.

La jonction tridimensionnelle des entités est assurée par des interactions intermoléculaires du type C-H...O. elles sont observées entre le carbone C1 du l'imidazolium et l'oxygène de groupement nitrate O23 de la molécule adjacente ($-x+1, -y, -z+2$) *via* l'hydrogène H1 [C1...O23 = 3.438 (3) Å, C1-H1...O23 = 168°] et entre le carbone C4 du l'imidazolium et l'oxygène de groupement nitrate O11 de la molécule adjacente ($x, -y+1/2, z-1/2$) *via* l'hydrogène H4 [C4...O11 = 3,355(3) Å, C4-H4...O11 = 173°]. La combinaison de ces liaisons faibles donne naissance à des cycles qui ont un degré de 16 et 20 atomes on les notés **R₄⁴(17)** et **R₄⁴(20)** (quatre atomes donneurs et quatre atomes accepteurs), qui se déploient et s'alternent le long des deux axes b et c respectivement, et des chaînes infinies notés **C₂²(8)** (Figure VI-12).

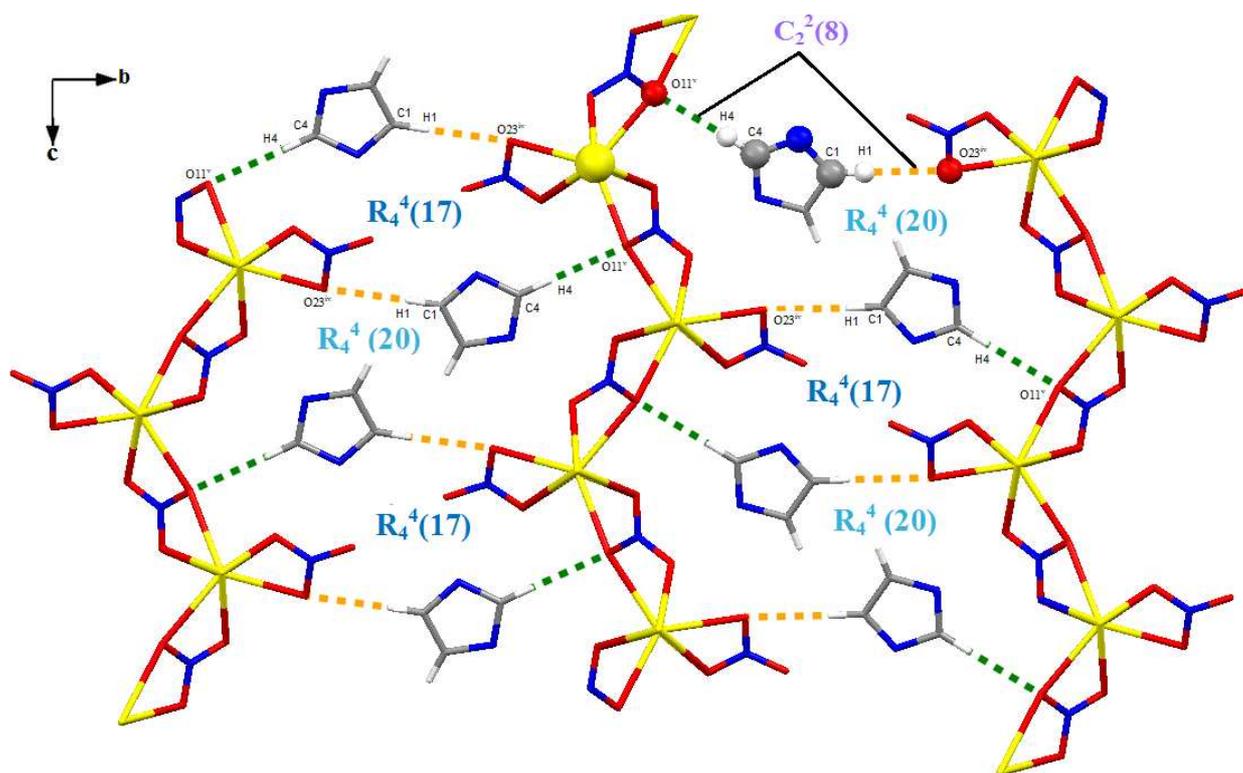


Figure VI-12 : Réseau de liaison hydrogène du composé $(C_3H_5N_2) [Na(NO_3)_2]$.

Des interactions π - π (3.588 (3) Å) peuvent être observées entre les cycles d'imidazolium des différentes couches (Tableau VI-6, Figure VI-13).

Tableau VI-6 : Interactions π - π :

CgI	CgJ	$CgI... CgJ^a$	$CgI... CgJ^b$	$CgI... CgJ^c$	Slippage
$Cg1$	$Cg1^i$	3.588 (3)	3.3105 (9)	-3.3104 (9)	1.382
$Cg1$	$Cg1^{ii}$	3.588 (3)	-3.3105 (9)	3.3106 (9)	1.382

Codes de symétrie : (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1+x, y, z$.

CgI : est le centre de gravité du cycle imidazolium (C4...C4).

a : La distance entre les deux centres de gravité du cycle imidazolium.

b : La distance perpendiculaire de CgI sur le plan moyen du cycle J.

c : La distance perpendiculaire de CgJ sur le plan moyen du cycle I.

Le coté opposé à l'angle est égal à 1.382 Å. Il est défini comme la distance entre CgI et la projection perpendiculaire de $CgJ^{i,ii}$ sur l'anneau I.

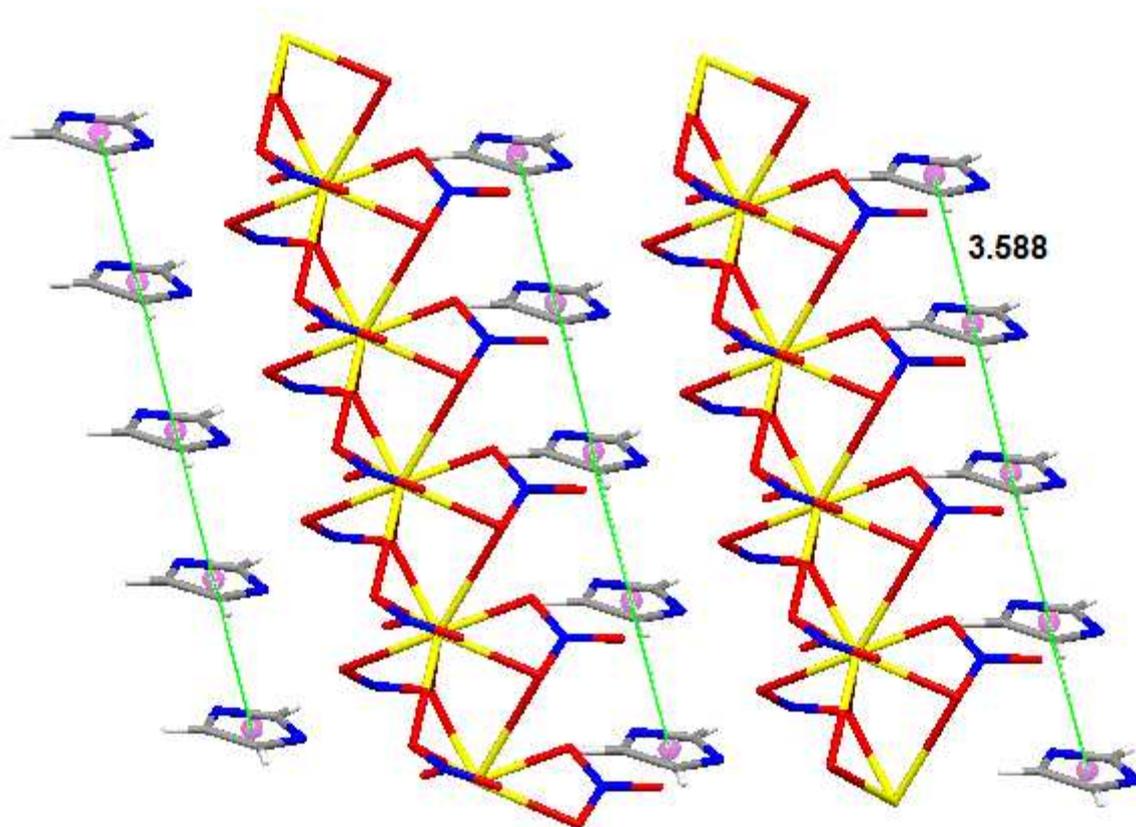


Figure VI-13 : Interaction de type π - π stacking dans le composé $(C_3H_5N_2) [Na (NO_3)_2]$.

VI-6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse par voie hydrothermal d'un nouveau composé dinitrato sodium imidazolium de formule $(C_3H_5N_2) [Na (NO_3)_2]$, cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. La caractérisation par spectroscopie μ -Raman et d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence les différentes fonctions observées dans le composé.

La structure étudiée est formée par une alternance des couches polymériques anioniques parallèle à la direction (010) et de doublets couches cationiques. Où l'ion métallique adopte une coordination 8 avec une géométrie d'un prisme trigonal bicaupé.

L'édifice cristallin est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène non classiques du type C-H...O, qui permet la jonction tridimensionnelle des entités. En plus, des Interaction de type π - π stacking ont été observées dans cette structure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] X.-L. Gao, L.-P. Lu, *Acta Cryst.*, E65 (2009) m561.
- [2] W. Zhang, Y. Chen, T. Lei, Y. Li, W. Li, *Acta Cryst.*, E67 (2011) m569-m570.
- [3] R.-Q. Zhu, *Acta Cryst.*, E68 (2012) m389.
- [4] H. Zhang, Y. Wu, L. Fang, *Acta Cryst.*, E62 (2006) m854-m856.
- [5] H. Zhang, L. Fang, R. Dronskowski, K. Kruse, R. Yuan, *Acta Cryst.*, E61 (2005) m543-m544.
- [6] a) H. Zhang, Y.-M. Wu, L. Fang, *Acta Cryst.*, E62 (2006) m1459-m1461.
b) B. Pato-Doldán, L. C. Gómez-Aguirre, J. M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar, A. Fondado, J. Mira, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez, *RSC Adv.*, 3 (2013) 22404-22411.
- [7] W. Bi, L. Guanhua, Q. Xue, Y. Huo, G. Wang, *Z. Kristallogr.*, **226** (2011) 121-122.
- [8] J. Guo, J-F Ma, *Z. Kristallogr.*, **225** (2010) 183-184.
- [9] M. Bujak, J. Zaleski, *Journal of Molecular Structure.*, **647** (2003) 121-128.
- [10] W.-H. Han, L.-L. Dang, We.-J. Zhang, *Z. Kristallogr.*, **222** (2007) 403- 404.
- [11] K. Sugiyama, J. Takashima, M. Genba, T.Tagai, *Z. Kristallogr.*, **224** (2009) 140-142.
- [12] a) M. Zdanowska-Fraczek, M. Wysocka, Z. J. Fraczek, R. Jakubas, *Solid State Ionics.*, **178** (2008) 1731-1734.
b) A. Piecha, R. Jakubas, A. Pietraszko, J. Baran, *Journal of Molecular Structure.*, **844-845** (2007) 132-139.
- [13] L. Li, L. Yunling, L. Guanhua, C. Chao, B. Minghui, P. Wenqin, *Journal of Solid State Chemistry.*, **179** (2006) 1312-1317.
- [14] Yu. I. Slyvka, B. M. Mykhalichko, E. A. Goreshnik, V. N. Davydov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry.*, **52** (2007) 165-171.
- [15] B. Liu, S. Zhou, C.-B. Li, H.-G. Zhang, *Acta Cryst.*, E62 (2006) m3188-m3190.
- [16] C. Trifa, A. Bouhali, S. Bouacida, C. Boudaren, T. Bataille, *Acta Cryst.*, E69 (2013) m303-m304.
- [17] Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1998).

- [18] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307-326. New York: Academic Press.
- [19] G. M. Sheldrick., (2002). SADABS. University of Göttingen, Germany.
- [20] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849-854.
- [21] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna., *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003) 1103.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112-122.
- [23] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849-854.
- [24] K. Brandenburg, M. Berndt., (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [25] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [26] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, version 2.0, 1993; <http://ccp14.ac.uk>.
- [27] R. M. Fuquen, A. R. Kennedy, D. Gilmour, R. H. De Almeida Santos, R. B. Viana., *Acta Cryst.*, E65 (2009) o3044-o3045.
- [28] Y. Zhang., *Acta Cryst.*, E65 (2009) o1675.
- [29] M. C. Etter, *Chem. Res.*, 23 (1990) 120-126.
- [30] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.*, B46 (1990) 256-262.
- [31] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4601-4610.
- [32] J. Bernstein, *Acta Cryst.*, B47 (1991) 1004-1010.
- [33] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1555-1573.
- [34] J. Bernstein, R. E. Davis, (1999). (Eds. J.A.K. Howard et al.). Kluwer Academic Publishers: Netherlands. pp.275-290.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Ce travail nous a permis de caractériser des nouveaux composés à base d'oxalate, hydrogène squarate de baryum et de strontium, et à base de sodium et d'imidazolium.

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif principal l'étude structurale et le comportement thermique pour ces nouveaux matériaux hybrides. Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'énergie dispersive, la fluorescence X, la diffraction des rayons X par monocristal et par poudre, et la thermodiffraction, associée aux méthodes traditionnelles d'analyse thermique (ATG-ATD) ont été effectuées.

La préparation de ces composés a été réalisée par deux voies principales, la synthèse par voie aqueuses et la synthèse par voie hydrothermale, cette dernière méthode est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveaux matériaux hybrides avec des architectures cristallines originales qui répondent à des besoins aussi bien technologiques qu'industriels.

Les quatre composés étudiés sont:

1. Composé oxalique à base de baryum et de strontium.
2. Composé squarique à base de baryum et de strontium.
3. Composé squarique à base de baryum.
4. Composé à base de sodium et l'imidazolium.

Le premier composé étudié, l'oxalate anhydre mixte de baryum et de strontium, de formule $(\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259})\text{C}_2\text{O}_4$ cristallise dans le système monoclinique, dont la structure possède un caractère tridimensionnel constituée par deux chaînes en zigzag liées entre elles par des atomes d'oxygènes de groupement oxalate monodentate.

Le deuxième composé étudié est le Catena-Poly[[{bis[tetraqua(2-hydroxy-3,4-dioxocyclobut-1-en-1-olato- κO^1)barium strontium(0.35/0.65)]di- μ -aqua}-bis(μ -2-hydroxy-4-oxocyclobut-1-ene-1,3-diolato- $\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^3$)] monohydrate], de formule $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Il a été préparé par voie hydrothermale, dont la structure possède un arrangement tridimensionnel des dimères $[(\text{Ba}/\text{Sr})_2\text{O}_{16}]$ reliés entre eux par le pont hydrogène squarate, via une coordinance simple ($\mu-1$, $\mu-2$) pour former des chaînes infinies dans la direction [010]. La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type $\text{O}-\text{H}_{\text{squarate}}\cdots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}_{\text{eau}}\cdots\text{O}$. Les analyses thermiques de

Conclusion et perspectives

thermodiffraction et ATG-ATD ont permis de montrer la formation de carbonate mixte de baryum et de strontium $Ba_{0.353}Sr_{0.647}CO_3$ à $600^\circ C$.

Le troisième composé étudié est le Poly [[pentaquabis(μ_3 -hydrogène squarate)barium] monohydrate], de formule $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] H_2O$ synthétisé par voie hydrothermale, dont la structure consiste en ladder type à travers de pont hydrogène squarate. La tridimensionnalité de la structure est assurée par des liaisons inter et intramoléculaires de type $O-H_{\text{squarate}} \dots O$ et $O-H_{\text{eau}} \dots O$. La déshydratation du précurseur s'effectue en deux étapes, conduisant à une phase anhydre instable. La décomposition thermique de la phase anhydre donne une phase intermédiaire avant la formation du carbonate de baryum à $455^\circ C$.

Le quatrième composé étudié est le Poly [1H-imidazol-3-ium [di- μ -nitratosodium]], de formule $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$. Il a été préparé par voie hydrothermale, dont la structure consiste à une alternance des couches polymériques anioniques et de doublets couches cationiques. L'édifice cristallin est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène non classiques du type $C-H \dots O$, qui permet la jonction tridimensionnelle des entités. En plus, des interactions de type π - π stacking ont été observées dans cette structure.

Ce travail offre nombreuses perspectives d'études sur de nouvelles structures qui n'ont pas été déterminées, des monocristaux, et des études à partir des échantillons sous forme de poudre devront être réalisées. Plusieurs points pourraient être développés:

- ✓ il serait intéressant d'étudier le comportement thermique de composé dinitrato sodium imidazolium.
- ✓ étudier les deux structures $Ba_{1-x}Sr_xC_4O_4$ et $BaLa_2(C_4O_4)_4 \cdot nH_2O$ à partir des données de diffraction des RX par poudre. Ces études devront être étendues aux alcalino-terreux, notamment à calcium, magnésium et béryllium.
- ✓ étudier les structures des squarates mixtes Ba/Sr et Ba/La avec les amines (pyrazine, pipérazine, 4,4' bipyridine...).

Liste des travaux scientifiques réalisés

Publications et communications

Publications

1. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S. BOUACIDA, C. BOUDAREN & H. MERAZIG. (2013)
Poly[[pentaquabis(13-hydrogen squarato)barium] monohydrate]. Acta Cryst. E69, m366-m367.
2. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S. BOUACIDA, C. BOUDAREN & T. BATAILLE. (2013)
Poly[1H-imidazol-3-ium [di-l-nitratosodium]]. Acta Cryst. E69, m303-m304.
3. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S. BOUACIDA, T. BATAILLE & C. BOUDAREN. (2011)
«catena-Poly[[{bis[tetraqua(2-hydroxy-3,4-dioxocyclobut-1-en-1-olato-jO1)-bariumstrontium(0.35/0.65)]di-l-aqua}- bis(l-2-hydroxy-4 oxocyclobut-1-ene- 1,3-diolato-j2O1:O3)] monohydrate] ». Acta Cryst. E67, m275-m276.
4. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S. BOUACIDA, C. BOUDAREN & T. BATAILLE. (2007)
« Anhydrous barium strontium oxalate ». Acta Cryst. E63, i102-i104.

Communications

1. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S. LIFA, M. E. DIB, C. BOUDAREN & T. BATAILLE
VIII^{èmes} Journées Internationales de Chimie- Constantine, 12-13 Décembre 2012.
2. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, C. BOUDAREN, M. E. DIB & T. BATAILLE
9^{ème} journées de chimie théorique et computationnelle, Constantine, 7-9 Novembre 2010.
3. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, E. DIB, C. BOUDAREN & T. BATAILLE
VII^{ème} Journées Internationales de Chimie-Constantine, 7-9 Décembre 2009.
4. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, N. CHAOUCH, C. BOUDAREN, T. BATAILLE & N. AUDEBRAND.
3rd Crystallographic Algerian Congress- Oran, 20-22 Avril 2008.
5. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S. BOUACIDA, C. BOUDAREN & T. BATAILLE
Conférence Internationale sur le Génie des Procédés-Béjaïa, 28-30 Octobre 2007.

6. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S.BOUHROUM, T.BATAILLE & C.BOUDAREN

7th National Congress of the Algerian Society of Chemistry-Oran, 16-18 Mai 2006.

7. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, S.BOUHROUM, T.BATAILLE & C.BOUDAREN

3^{ème} Séminaire National de Chimie-Tébessa, 30-31 Mai 2006.

8. **C. TRIFA**, A. BOUHALI, M. BOUDRAA, S.E.BOUAOUD & C.BOUDAREN

VI^{èmes} Journées de Chimie- Constantine, 13-15 Avril 2004.

ANNEXES

Annexe A-1.

Les données du diagramme de diffraction de $(\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259})\text{C}_2\text{O}_4$

$2\theta_{\text{EXP}}$ (degrés)	I/I_0	$d_{\text{EXP}} (\text{Å})$	$h k l$	$\Delta 2\theta$ (degrés)
19.255	100	4.601	1 1 0	0.000
19.648	7	4.515	-1 1 1	0.000
20.966	26	4.234	2 0 0	0.000
22.382	43	3.969	-1 0 2	0.001
26.486	14	3.363	0 0 2	-0.003
26.637	68	3.344	1 1 1	-0.002
27.500	64	3.241	-1 1 2	0.000
30.986	9	2.884	-3 1 1	0.000
31.740	5	2.817	-3 1 2	0.000
34.725	29	2.581	-4 0 2	0.001
35.293	20	2.541	0 2 1	-0.001
35.743	21	2.511	-3 1 0	0.000
37.067	24	2.423	-2 2 1	-0.001
37.710	24	2.384	-3 1 3	0.000
38.762	23	2.321	-1 1 3	0.000
39.081	1	2.303	2 2 0	-0.002
42.483	5	2.126	0 2 2	-0.001
42.678	16	2.117	4 0 0	-0.001
42.864	7	2.108	2 0 2	-0.001
44.478	9	2.035	2 2 1	-0.003
45.123	9	2.008	-2 2 3	-0.028
45.406	18	1.996	-5 1 2	-0.020
46.856	15	1.937	-3 1 4	0.011
47.041	18	1.930	-5 1 3	0.004
47.211	4	1.924	-4 2 1	0.044
47.928	4	1.897	-5 1 1	0.010
49.668	4	1.834	1 1 3	-0.017
50.179	3	1.817	-4 2 3	-0.041
50.507	4	1.806	-1 3 1	-0.023
51.025	20	1.788	-1 1 4	0.018
51.193	8	1.783	0 2 3	-0.006
51.683	6	1.767	-6 0 2	-0.001
52.682	16	1.736	0 0 4	-0.004
54.076	4	1.694	1 3 1	0.001
54.547	6	1.681	-1 3 2	0.004
54.649	4	1.678	3 1 2	0.011
55.116	<1	1.665	-6 0 4	-0.002
55.744	6	1.648	-2 2 2	0.029
55.990	4	1.641	2 0 4	0.001

Tableau 2

Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de U_{eq} :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba	0.0150 (2)	0.0200 (2)	0.0225 (3)	0.000	0.00659(18)	0.000
Sr	0.0150 (2)	0.0200 (2)	0.0225 (3)	0.000	0.00659(18)	0.000
O1	0.0170 (16)	0.0279 (17)	0.0313 (19)	-0.0032(15)	0.0124 (15)	-0.0110(17)
O2	0.0138 (14)	0.0269 (16)	0.0223 (16)	-0.0049(14)	0.0097 (13)	-0.0077(14)
C	0.0113 (17)	0.0201 (17)	0.0164 (18)	0.0016 (16)	0.0046 (14)	0.0010 (16)

Annexe A-2.

Les données du diagramme de diffraction de $[\text{Ba}_{0.353}\text{Sr}_{0.647}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

$2\theta_{\text{EXP}}$ (degrés)	I/I_0	d_{EXP} (Å)	$h k l$	$\Delta 2\theta$ (degrés)
8.043	5	10.983	2 0 0	0.000
10.717	11	8.248	1 1 0	0.002
12.543	46	7.051	-2 0 2	-0.004
15.367	70	5.761	-4 0 2	-0.001
15.658	15	5.654	-3 1 0	0.000
16.125	29	5.492	4 0 0	-0.002
16.324	25	5.425	-1 1 2	0.002
16.733	57	5.293	-3 1 2	0.001
19.602	7	4.525	1 1 2	0.002
19.808	33	4.478	2 0 2	0.001
19.937	30	4.449	0 2 0	0.004
20.616	6	4.304	-5 1 2	-0.002
21.142	3	4.198	-6 0 2	0.000
22.550	33	3.939	-5 1 0	-0.001
23.626	19	3.762	-2 2 2	0.004
24.291	4	3.661	6 0 0	-0.001
25.242	13	3.525	-4 0 4	-0.006
25.746	20	3.457	-4 2 0	0.001
26.013	4	3.422	-1 0 4	0.001
26.551	54	3.354	7 1 2	0.003
27.060	64	3.292	-6 0 4	0.003
27.244	5	3.270	-3 1 4	0.000
27.755	53	3.211	5 1 4	0.006
28.215	21	3.160	4 2 -1	-0.030
29.143	21	3.061	2 2 2	0.007
30.177	8	2.959	-1 1 4	0.004
30.540	35	2.924	-7 1 0	-0.003
31.020	89	2.880	4 0 2	-0.002
31.611	5	2.828	-7 1 4	-0.008
32.034	13	2.791	-8 0 4	0.002
32.535	8	2.749	-6 2 0	0.001
32.886	13	2.721	5 1 2	0.033
33.067	24	2.706	3 3 0	-0.020
33.531	24	2.670	1 1 4	-0.007
33.826	16	2.647	9 1 3	-0.009
34.340	83	2.609	-6 2 4	0.015
34.734	18	2.580	7 1 1	0.044
35.136	100	2.552	-9 1 4	0.003
35.778	65	2.507	-3 3 0	-0.058
36.243	72	2.476	1 1 5	0.046
37.150	29	2.418	4 2 2	0.000
38.283	24	2.349	-8 2 4	0.009
38.445	4	2.339	3 3 2	0.003
38.619	5	2.329	3 1 4	0.001
39.570	21	2.275	-4 0 6	-0.016
39.794	11	2.263	-5 1 6	-0.010
40.160	7	2.243	2 2 4	0.028
40.485	3	2.226	-7 1 6	-0.019
41.044	12	2.197	-8 2 5	-0.007
41.350	24	2.181	-10 2 2	-0.014
41.872	4	2.155	-7 3 0	0.005
42.152	13	2.142	-7 3 4	0.005
42.369	11	2.131	-9 1 6	-0.004
42.575	1	2.121	-2 4 2	0.007

Tableau 2Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de U_{eq} :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0338 (15)	0.0260 (14)	0.0249 (13)	-0.0003 (11)	0.0131 (12)	-0.0017
C2	0.0354 (16)	0.0259 (13)	0.0279 (14)	0.0017 (12)	0.0116 (13)	-0.0019
C3	0.0335 (15)	0.0255 (14)	0.0290 (14)	-0.0012 (11)	0.0127 (13)	-0.0016
C4	0.0318 (14)	0.0242 (13)	0.0263 (13)	0.0012 (11)	0.0126 (12)	0.0012 (11)
C5	0.0287 (14)	0.0253 (13)	0.0256 (13)	-0.0012 (11)	0.0124 (11)	-0.0019
C6	0.0313 (15)	0.0276 (14)	0.0229 (13)	-0.0020 (11)	0.0107 (12)	0.0016 (10)
C7	0.0313 (15)	0.0304 (13)	0.0263 (14)	0.0006 (12)	0.0115 (12)	0.0037 (11)
C8	0.0307 (15)	0.0278 (14)	0.0268 (13)	-0.0021 (11)	0.0126 (12)	0.0001 (11)
O1	0.0396 (12)	0.0240 (10)	0.0297 (11)	-0.0027 (8)	0.0109 (9)	-0.0018 (7)
O2	0.0470 (13)	0.0351 (12)	0.0297 (11)	0.0089 (10)	0.0033 (10)	0.0010 (9)
O1W	0.147	0.056	0.032	0	0.02	0
O3	0.0419 (13)	0.0241 (10)	0.0354 (11)	0.0001 (8)	0.0093 (10)	-0.0042 (8)
O4	0.0363 (11)	0.0258 (10)	0.0313 (11)	0.0007 (9)	0.0051 (9)	0.0007 (8)
O5	0.0336 (11)	0.0275 (10)	0.0259 (10)	0.0022 (8)	0.0040 (9)	0.0023 (8)
O6	0.0433 (13)	0.0274 (10)	0.0287 (11)	-0.0059 (8)	0.0114 (10)	-0.0003 (8)
O7	0.0369 (12)	0.0364 (12)	0.0314 (11)	0.0010 (9)	0.0023 (10)	0.0061 (9)
O8	0.0370 (12)	0.0254 (10)	0.0350 (12)	0.0009 (8)	0.0050 (10)	-0.0017 (8)
O9W	0.0461 (15)	0.073 (2)	0.0362 (14)	-0.0110 (14)	0.0100 (12)	0.0038 (12)
O10W	0.0410 (13)	0.0407 (13)	0.0470 (14)	0.0010 (10)	0.0215 (11)	-0.0042
O11W	0.0410 (14)	0.073 (2)	0.0435 (15)	0.0081 (13)	0.0068 (12)	-0.0231
O12W	0.083 (2)	0.0384 (14)	0.0344 (13)	-0.0009 (13)	0.0191 (14)	0.0022 (10)
O13W	0.0392 (13)	0.0308 (13)	0.0392 (13)	-0.0006 (8)	0.0174 (11)	-0.0031 (8)
Sr1	0.02376 (16)	0.02152 (16)	0.01978 (15)	0.00041 (7)	0.00672 (10)	-0.00061
Ba1	0.02376 (16)	0.02152 (16)	0.01978 (15)	0.00041 (7)	0.00672 (10)	-0.00061 (7)

Annexe A-3.

Tableau 1

Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de U_{eq} :

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0.00723 (7)	0.00479 (6)	0.00797 (7)	-0.00014 (3)	0.00246 (4)	-0.00034 (3)
O4W	0.0108 (6)	0.0094 (6)	0.0149 (7)	-0.0005 (5)	0.0006 (5)	0.0027 (4)
O1	0.0121 (5)	0.0052 (5)	0.0133 (6)	-0.0007 (4)	0.0048 (4)	0.0005 (4)
C3	0.0077 (7)	0.0086 (7)	0.0062 (7)	-0.0005 (6)	-0.0015 (6)	0.0002 (5)
O6	0.0091 (5)	0.0085 (5)	0.0124 (5)	0.0008 (4)	0.0046 (4)	-0.0009 (4)
C4	0.0082 (7)	0.0072 (7)	0.0068 (7)	-0.0008 (6)	-0.0015 (6)	0.0003 (6)
C1	0.0076 (7)	0.0096 (8)	0.0059 (7)	0.0010 (6)	-0.0008 (6)	-0.0007 (6)
O3W	0.0198 (6)	0.0093 (6)	0.0136 (6)	-0.0004 (5)	0.0085 (5)	-0.0006 (5)
O2	0.0086 (5)	0.0075 (5)	0.0155 (6)	0.0014 (4)	0.0060 (4)	-0.0002 (4)
O5	0.0095 (6)	0.0067 (5)	0.0187 (6)	-0.0007 (4)	0.0062 (5)	0.0012 (4)
C2	0.0077 (8)	0.0085 (7)	0.0074 (8)	-0.0004 (6)	-0.0014 (6)	-0.0004 (6)
O2W	0.0157 (6)	0.0129 (6)	0.0186 (6)	0.0038 (5)	0.0078 (5)	0.0049 (5)
O7	0.0114 (5)	0.0084 (5)	0.0126 (6)	-0.0025 (4)	0.0031 (4)	-0.0007 (4)
O1W	0.0251 (7)	0.0096 (6)	0.0128 (6)	0.0018 (5)	0.0088 (5)	0.0011 (5)
O8	0.0091 (5)	0.0096 (5)	0.0154 (6)	0.0011 (4)	0.0053 (4)	-0.0019 (4)
C7	0.0070 (7)	0.0097 (7)	0.0057 (7)	-0.0003 (6)	-0.0011 (6)	0.0002 (6)
C5	0.0071 (7)	0.0093 (8)	0.0082 (7)	0.0004 (6)	-0.0010 (6)	-0.0010 (6)
C6	0.0059 (7)	0.0094 (7)	0.0067 (7)	-0.0007 (6)	-0.0013 (6)	0.0006 (6)
O3	0.0101 (5)	0.0058 (5)	0.0124 (5)	-0.0004 (4)	0.0033 (4)	0.0003 (4)
C8	0.0083 (8)	0.0081 (7)	0.0082 (7)	-0.0004 (6)	-0.0020 (6)	-0.0001 (6)
O4	0.0098 (5)	0.0082 (5)	0.0136 (6)	0.0006 (4)	0.0050 (4)	-0.0010 (4)
O11W	0.0085 (6)	0.0140 (6)	0.0125 (6)	-0.0003 (5)	0.0031 (5)	0.0018 (5)
O5W	0.0113 (6)	0.0105 (6)	0.0121 (6)	-0.0010 (4)	0.0049 (5)	-0.0018 (4)

Tableau 2

Valeurs (°) des 28 angles O-M-O, classées par ordre croissant, pour le polyèdre BaO₈ constitutif de la structure de [Ba (HC₄O₄)₂ (H₂O)₅] H₂O.

Polyèdre BaO ₈		
1	O6—Ba1—O4W	66.36 (3)
2	O1W—Ba1—O3 ⁱ	67.9(4)
3	O3W—Ba1—O4W	68.01(4)
4	O3 ⁱ —Ba1—O4W	68.36(4)
5	O5W—Ba1—O1W	68.66(4)
6	O1—Ba1—O4W	68.8(3)
7	O1W—Ba1—O2W	68.56(4)
8	O2W—Ba1—O6	70.83(3)
9	O3W—Ba1—O5W	72.64(4)
10	O1—Ba1—O2W	73.26(3)
11	O5W—Ba1—O3 ⁱ	73.36(3)
12	O1W—Ba1—O6	74.54(3)
13	O1—Ba1—O6	77.19(3)
14	O3W—Ba1—O3 ⁱ	81.83(3)
15	O6—Ba1—O3 ⁱ	83.50(3)
16	O1—Ba1—O3W	84.89(4)
17	O5W—Ba1—O2W	104.72(4)
18	O1W—Ba1—O4W	123.32 (4)
19	O2W—Ba1—O4W	127.42(4)
20	O5W—Ba1—O4W	127.78(3)
21	O3W—Ba1—O6	134.32(4)
22	O2W—Ba1—O3 ⁱ	134.7(3)
23	O3W—Ba1—O1W	136.03(4)
24	O1—Ba1—O3 ⁱ	137.07(3)
25	O1—Ba1—O1W	138.85(4)
26	O1—Ba1—O5W	139.52(3)
27	O5W—Ba1—O6	141.71(3)
28	O3W—Ba1—O2W	142.17(4)

Annexe A-4.

Tableau 1

Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de U_{eq} :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Na1	0.0229 (3)	0.0196 (3)	0.0211 (3)	0.0029 (2)	-0.0037 (3)	-0.0020 (2)
O21	0.0284 (6)	0.0159 (5)	0.0235 (6)	-0.0015 (5)	-0.0022 (5)	-0.0039 (4)
N22	0.0200 (6)	0.0169 (6)	0.0169 (7)	-0.0007 (5)	0.0019 (5)	-0.0006 (5)
O23	0.0273 (6)	0.0246 (6)	0.0178 (6)	-0.0012 (5)	-0.0046 (5)	0.0006 (4)
O22	0.0313 (7)	0.0153 (5)	0.0251 (6)	0.0018 (5)	-0.0033 (5)	0.0009 (4)
O12	0.0297 (6)	0.0169 (5)	0.0188 (6)	-0.0040 (4)	-0.0019 (5)	0.0045 (4)
N1	0.0194 (6)	0.0157 (6)	0.0165 (7)	0.0024 (5)	0.0020 (5)	-0.0005 (5)
O11	0.0225 (6)	0.0192 (5)	0.0263 (6)	-0.0052 (4)	0.0001 (5)	-0.0025 (5)
O13	0.0309 (6)	0.0239 (6)	0.0144 (6)	0.0022 (5)	-0.0024 (5)	0.0022 (4)
C4	0.0246 (8)	0.0206 (7)	0.0219 (8)	0.0004 (6)	0.0035 (6)	0.0015 (6)
N3	0.0221 (7)	0.0190 (6)	0.0214 (7)	-0.0022 (5)	0.0023 (5)	-0.0045 (5)
C2	0.0222 (8)	0.0205 (8)	0.0210 (8)	0.0012 (6)	0.0022 (6)	0.0010 (6)
C1	0.0207 (8)	0.0195 (7)	0.0219 (8)	-0.0003 (6)	0.0025 (6)	-0.0012 (6)
N5	0.0202 (7)	0.0242 (7)	0.0161 (7)	-0.0009 (5)	0.0003 (5)	-0.0025 (5)

Tableau 2

Les angles de torsion (°)

N5—C4—N3—C2	0.31 (19)
C4—N3—C2—C1	0.00 (19)
N3—C2—C1—N5	-0.30 (18)
N3—C4—N5—C1	-0.50 (19)
C2—C1—N5—C4	0.50 (18)

Résumés

المخلص

قمنا في هذا العمل بتحضير مركبات جديدة هجينة على أساس الباريوم، السترونسيوم و الصوديوم حيث تم تحضير هذه المركبات وفق طريقتين مختلفتين: التحضير باستعمال المحاليل الكيميائية و التحضير حسب التمييه الحراري، استعملنا عدة تقنيات لدراسة بنية هذه المركبات و خصائصها منها: مطياف الأشعة تحت الحمراء، المطيافية RAMAN ، مطياف التشتت الطاقوي (EDS) ، والبنية البلورية من المواد الهجينة تمت دراستها عن طريق انعراج الأشعة السينية على البلورات أما السلوكيات الحرارية بالنسبة لهذه المركبات فقد تمت دراستها بواسطة Thermogravimétrie و Thermodiffractométrie. إضافة إلى دراسة الروابط الهيدروجينية و مدى تأثيرها على استقرار المركبات المدروسة.

وقد تمكنا في هذا السياق من إيجاد نوعين من المركبات الجديدة: اوكسالات و هيدروجين سكورات على أساس الباريوم و السترونسيوم $(Ba_{0.741}Sr_{0.259})C_2O_4$ و $[Ba_{0.353}Sr_{0.647}(HC_4O_4)_2 \cdot 0.5 H_2O]$ ، حيث تم استبدال السترونسيوم في موقع الباريوم. المركب الثالث عبارة عن هيدروجين سكورات على أساس الباريوم $[Ba (HC_4O_4)_2 (H_2O)_5] \cdot H_2O$ يوصف على شكل سلسلتين تربطها هيدروجين سكورات يولد بنية "هيكل سلم". أما المركب الرابع عبارة عن ثنائي نترات الصوديوم و الاميدازوليوم $[(C_3H_5N_2) (Na(NO_3)_2)]$ حيث يلعب هذا الأخير دور "وكيل هيكله".

الكلمات المفتاحية

- مركبات هجينة
- التمييه الحراري
- اوكسالات
- سكورات
- اميدازوليوم
- انعراج الأشعة السينية
- البنية البلورية
- السلوك الحراري.

ABSTRACT

The main purpose of this thesis is based on the synthesis and characterization of novel hybrid materials based on barium, strontium and sodium. Two synthesis methods were used to prepare these materials: synthesis by way of chemistry in solution and by hydrothermal route. The structural study and physico-chemical characterization of these compounds was achieved by several techniques such as: spectroscopic IR, Raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence, crystal structures of materials hybrids have been solved by X-ray single crystal and thermal behaviors were studied by thermogravimetry and thermodiffraction has fully describe the mechanisms of the decomposition of the solid. Likewise, the influence of the bond strength within the hydrogen-bonding network on both the structure stability has been evidenced within these architectures.

These investigations on this type of compounds has led to the preparation of four new phases, oxalate and hydrogen squarate based on barium and strontium ($\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259}$) C_2O_4 , $[\text{Ba}_{0.355} \text{Sr}_{0.645} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] 0.5 \text{H}_2\text{O}$, in which the substitution of strontium was conducted on the crystallographic site of barium. The third new compound based on barium $[\text{Ba} (\text{HC}_4\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_5] \text{H}_2\text{O}$ has an arrangement of two chains connected by hydrogen squarate generates a ladder structure. The fourth compound is sodium dinitrato imidazolium, where imidazolium plays a role of a structuring agent.

Key words:

- Hybrid compound
- Hydrothermal synthesis
- Oxalates
- Squarate
- Imidazolium
- X-rays diffraction
- Crystal structure
- Thermal behavior.

Résumé

L'objet principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux hybrides à base de baryum, de strontium et de sodium. Deux méthodes de synthèses ont été employées pour préparer ces matériaux: synthèse par voie de chimie en solution et par voie hydrothermal. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés a été réalisée par plusieurs techniques telles que : la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS), la fluorescence X, les structures cristallines de ces matériaux ont été résolues par diffraction des rayons X par monocristal et les comportements thermiques ont été étudiés par thermogravimétrie et thermodiffraction qui nous a permis de décrire totalement les mécanismes de la décomposition des ces solides. De même, l'influence de la force du réseau de liaisons hydrogène sur la stabilité de l'édifice cristallin a été mise en évidence au sein des architectures.

Ces investigations sur ce type de composés a conduit à la préparation de quatre nouvelles phases : oxalate et hydrogène squarate à base de baryum et de strontium : $(\text{Ba}_{0.741}\text{Sr}_{0.259})\text{C}_2\text{O}_4$ et $[\text{Ba}_{0.355}\text{Sr}_{0.645}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] 0.5\text{H}_2\text{O}$, dans lequel la substitution du strontium a été effectuée sur le site cristallographique du baryum. Le troisième nouveau composé à base de baryum $[\text{Ba}(\text{HC}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}$ possède un arrangement de deux chaînes reliées par des hydrogène squarate génère une structure en échelle « ladder structure ». Le quatrième composé est le dinitrato sodium imidazolium, où l'imidazolium joue un rôle d'un agent structurant.

Mots-clés :

- Matériaux hybrides
- Synthèse hydrothermale
- Oxalates
- Squarates
- Imidazolium
- Diffraction Rayons X
- Structure cristalline
- Comportement thermique.