

Université Assane SECK de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Mémoire de Master

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

Présenté par : **Mr. Madia DIAWARA**

SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE METAUX DE TRANSITION.

Soutenu publiquement le 04 Mars 2017 devant le jury composé de :

Président

Pr. Diouma KOBOR

Enseignant-Chercheur, UASZ

Rapporteur

Dr. Papa Aly GAYE

Enseignant-Chercheur, UASZ

Examineurs

Pr. Chérif BALDE

Enseignant-Chercheur, UASZ

Dr. Saïdou Nourou DIOP

Enseignant-Chercheur, UASZ

Directeur de Mémoire

Pr. Magatte CAMARA

Enseignant-Chercheur, UASZ

«L'imagination est plus importante que le savoir.»

Albert Einstein

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

« Jamais je n'oublierai vos sacrifices pour moi, vous étiez toujours avec moi par vos encouragements et vos conseils. Que vous trouviez dans ce travail une expression de mon grand amour envers vous et de ma grande reconnaissance.

Que Dieu tout puissant vous protège et vous offre la santé et une longue vie ».

Mon frère, mes sœurs et tous mes amis

« Vous étiez à mes côtés, à me soutenir moralement. Que Dieu vous garde, vous protège et vous offre une vie pleine de bonheur et de succès ».

Remerciements

Mes remerciements, avant tout, à DIEU tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Magatte CAMARA, Enseignant-chercheur à l'UASZ, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné dans le monde de la recherche et pour la confiance qu'il m'a accordé durant tout ce temps passé sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.

Ensuite, je tiens à remercier le corps professoral de la filière MPC1 de l'UASZ. Je leur exprime ma profonde gratitude pour la formation et les compétences qu'ils m'ont inculqué durant tout mon cursus universitaire.

Aussi mes remerciements vont à l'endroit des doctorants des départements de physique et de chimie (I. Goudiaby, I. Badiane, A.M. Badiane, S. Yague, M.S. Sylla, D. Ndiaye, M. Massaly, M. C. Faye, M. R. Mendy, M. Diémé, M. Diallo, R. Ndioukane, A. Diatta), ainsi qu'aux étudiants de la cinquième promotion. Je les remercie pour leurs aides, leur encouragement, leur sympathie, et leur esprit d'équipe.

Que toutes les personnes qui ont collaboré ou aidé dans l'élaboration de ce travail de recherche soient assurées de ma profonde reconnaissance.

J'exprime également ma gratitude à la famille TOURE, qui m'a accueilli depuis mon arrivée à Ziguinchor. Je remercie particulièrement ma tutrice, madame Ndèye Malado DIAWARA, qui m'accompagne par ses conseils dans tout ce que j'entreprends.

Je remercie aussi madame Antoinette BARAYE ainsi qu'à tous les membres de sa famille ; mes remerciements vont à l'endroit de la personne de madame Awa POUYE et à toute sa famille.

Un grand merci à mes amis(es) qui ont toujours cru en moi, pour m'avoir encouragé et soutenu, merci à toutes et tous qui m'ont soutenu de près ou de loin.

Enfin, j'associe à ces remerciements ma famille et en particulier ma mère et mon père sans que je n'en serais pas arrivé là.

Liste des figures

Figure I.1 : Différentes géométries de coordination d'un ion métallique.....	9
Figure I.2 : Différentes applications des métaux de transition.....	12
Figure I.3 : Structure de l'acide 5-methoxyisophtalique.	13
Figure I.4 : Mode de coordination μ_2 bis-bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$	14
Figure I.5 : Mode de coordination μ_5 bidentate pontant et tridentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-(\eta^1-\eta^2-\mu_3)-\mu_5$	14
Figure I.6 : Mode de coordination μ_4 bidentate pontant et tridentate pontant-chélatant.....	14
Figure I.7 : Mode de coordination μ_3 monodentate et bidentate pontant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_3$	14
Figure I.8 : Mode de coordination μ_3 bidentate chélatant et bidentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_3$	15
Figure I.9 : Mode de coordination μ_4 bis-bidentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_4$	15
Figure I.10 : Mode de coordination μ_3 monodentate et tridentate pontant-chélatant.....	15
Figure I.11 : Mode de coordination μ_2 monodentate et bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$	15
Figure II.1 : Méthode de cristallisation en tube en H.	22
Figure II.2 : Méthode de cristallisation en tube en U.....	23
Figure II.3 : Montages des tubes.....	24
Figure III.1 : Unité asymétrique	31
Figure III.2 : Polyèdre de coordination du cuivre.....	31
Figure III.3 : Mode de coordination du ligand : μ_2 monodentate et bidentate chélatant.....	32
Figure III.4 : Sous-couche de la structure polymérique en zig-zag selon l'axe \vec{c}	33
Figure III.5 : Projection de la structure de $[\text{Cu}(\text{mip})]$ selon l'axe \vec{c}	33
Figure III.6 : Projection de la structure $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$ selon l'axe \vec{b}	34
Figure III.7 : Comparaison de diagramme DRX sur poudre et monocristal pour le $\text{Cu}(\text{mip})$	35
Figure III.8 : Comportement thermique du composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$	36
Figure III.9 : Spectre IR du composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$	37
Figure III.10 : Unité asymétrique du composé.	40
Figure III.11 : Polyèdre de coordination de l'ion Zn^{2+}	40
Figure III.12 : Mode de coordination du ligand : μ_3 monodentate et bidentate pontant.....	41
Figure III.13 : Projection de la structure $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ selon l'axe \vec{b}	42
Figure III.14 : Structure d'un feuillet selon la direction $[111]$	42
Figure III.15 : Représentation de la structure 3D avec les liaisons hydrogène selon l'axe \vec{c}	43
Figure III.16 : Comparaison de diagramme DRX sur poudre et monocristal pour le $\text{Zn}(\text{mip})$	43
Figure III.17 : Comportement thermique du composé $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	44
Figure III.18 : Spectre IR du composé $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	45

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Passerelle des métaux de transition.....</i>	<i>5</i>
<i>Tableau I.2 : Configuration électronique des métaux de transition de la première série.....</i>	<i>6</i>
<i>Tableau III.1 : Conditions d'obtention de monocristaux</i>	<i>28</i>
<i>Tableau III.2 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé [Cu(mip)(H₂O)₃].</i>	<i>29</i>
<i>Tableau III.3: Positions atomiques dans le composé [Cu(mip)(H₂O)₃].</i>	<i>29</i>
<i>Tableau III.4 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le Polyèdre de coordination.</i>	<i>31</i>
<i>Tableau III.5 : Distances et Angles valenciels autour du ligand.</i>	<i>32</i>
<i>Tableau III.6 : Résultats des analyses thermiques du composé [Cu(mip)(H₂O)₃].</i>	<i>36</i>
<i>Tableau III.7 : Conditions d'obtention de monocristaux.</i>	<i>38</i>
<i>Tableau III.8 : Données cristallographique du composé [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O</i>	<i>38</i>
<i>Tableau III.9 : Positions atomiques dans le composé [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O.</i>	<i>39</i>
<i>Tableau III.10 : Distances et Angles valenciels autour du ligand.</i>	<i>41</i>

Liste des Abréviations

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CC : Cubique Centré

CFC : Cubique à Faces Centrées

Δm : Différence de masse

DRX : Diffraction des Rayons X

HC : Hexagonale Compact

H₂mip : Acide 5-méthoxyisophtalique

IR : Infrarouge

LCPM : Laboratoire Chimie et Physique des Matériaux

Mip : 5-méthoxyisophtalate

MO : Oxyde de métal

MOFs : Metal Organic Frameworks

TEOS : Tétraéthylorthosilicate

TMOS : Tétraméthylorthosilicate

UICPA : Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
<i>Chapitre Premier : Généralités</i>	4
I. Généralité sur les métaux de transition.....	5
II. Intérêt du ligand	12
<i>Références bibliographiques du chapitre premier.</i>	17
<i>Chapitre II : Matériels et Méthodes</i>	18
I. Les gels.....	19
I.1. Généralité sur les gels	19
I.2. Structure des gels	19
I.3. Croissance dans les gels.....	20
I.4. Qualité des cristaux obtenus	21
I.5. Synthèse des gels	21
I.5.1. Synthèse du gel Agar-agar	21
I.5.2. Synthèse du gel TMOS	21
I.5.3. Synthèse du gel TEOS	22
II. Méthodes de cristallogenèse.....	22
II.1. Cristallogenèse en tube en H	22
II.2. Cristallogenèse en tube en U.....	22
II.3. Les facteurs influençant la cristallogenèse	23
<i>Références bibliographiques du chapitre II.</i>	25
<i>Chapitre III : Résultats et Discussions</i>	26
I. Cristallogenèse	27
I.1. Synthèse des produits de départ.....	27
I.1.1. Synthèse des chlorures hydratés de métaux de transition.....	27
I.1.2. Synthèse des nitrates hydratés de métaux de transition.....	27
I.1.3. Synthèse du sel alcalin du H ₂ mip	27
I.2. Cristallogenèse	28
II. Etude cristallochimique du composé [Cu(mip)(H ₂ O) ₃].....	28
II.1. Conditions de cristallogenèse.....	28
II.2. Description structurale	30
II.3. Etude sur poudre	34
II.4. Comportement thermique et Caractérisation par spectroscopie IR.....	35
II.4.1. Etude Thermique du composé [Cu(mip)(H ₂ O) ₃]	35
II.4.2. Spectroscopie IR du composé [Cu(mip)(H ₂ O) ₃].....	37

III. Etude cristallographique du système $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	38
III.1. Condition de cristallinité	38
III.2. Description structurale	39
III.3. Etude sur poudre	43
III.4. Comportement thermique et caractérisation par spectroscopie IR	44
III.4.1. Comportement thermique du composé $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	44
III.4.2. Spectroscopie IR du composé $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	44
Références bibliographiques du chapitre III	46
Conclusion et Perspectives	47
Annexes	49
<i>Annexe 1 : Complément sur les métaux de transition</i>	50
<i>Annexe 2 : Structure cristallographique</i>	52
<i>Annexe 3 : Techniques expérimentales</i>	55

Introduction Générale

L'histoire de l'humanité est rythmée par la nature des matériaux que l'homme est capable d'élaborer et d'utiliser pour répondre à ses besoins. Notre époque est marquée par la création de nouveaux matériaux conçus pour répondre à des besoins très précis.

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique [1].

En effet, les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités pour la formation de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie se développe depuis le début du XX^e siècle [2]. Les polymères de coordination ou les structures organométalliques ou encore metal organic frameworks (MOFs) ont attiré une attention considérable ces derniers temps non seulement en raison de leurs intéressantes topologies mais aussi de leurs potentielles applications comme matériaux fonctionnels en ferroélectrique, en catalyse, dans l'absorption de gaz, dans le magnétisme moléculaire [3]...

C'est ainsi que dans le cadre de ce mémoire de master, j'ai entrepris la synthèse et la caractérisation structurale de polymères de coordination à base de métaux de transition.

L'objectif visé à travers cette étude est la mise au point de nouveaux systèmes pouvant être utilisés en magnétisme, en stockage de l'information...

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres:

- ✚ Le chapitre premier consiste à faire une large étude sur les éléments du bloc *d* et de l'acide 5-méthoxyisophtalique.
- ✚ Le second chapitre est consacré à l'étude des gels ainsi qu'aux méthodes de cristallogénèse.
- ✚ Le troisième chapitre est dédié à l'étude des composés $[M_x(mip)_y(H_2O)_z].nH_2O$ avec $M = Cu$ et Zn .

En conclusion nous ferons le bilan des résultats obtenus et dégagerons quelques perspectives de ce travail.

Références bibliographiques.

- [1] K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 252, **2007**, 856.
- [2] M. Boutebdja, *Synthèse et études structurales des complexes de coordination*, Mémoire de magistère, Cristallographie, Algérie, **2011**.
- [3] C. Tian, Z. Lin et S. Du, *Three New Three-Dimensional Frameworks Based on Hepta-, Hexa-, and Pentanuclear Cobalt Clusters Derived from Substituted Isophthalic Acids: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties*, *Crystal Growth and Design*, vol. 13, Chine, **2013**, 3746-3753.

Chapitre Premier

Généralités

I. Généralité sur les métaux de transition

Les 29 éléments chimiques de numéro atomique **21 à 30**, **39 à 48**, et **72 à 80** constituent les métaux de transition et sont ainsi appelés parce qu'ils semblent assumer la transition entre les métaux alcalins et les autres métaux. Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale *d* des atomes lorsqu'on passe de l'une à l'autre à travers la période ^[1].

Tableau I.1 : Passerelle des métaux de transition

s Elements										p Elements									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
H	Li	Be	d Elements : transition										B	C	N	O	F	He	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	f Elements																
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80

Leur particularité est leurs orbitales *d* qui leur confèrent certaines propriétés particulières: **luminescence, électrique, magnétique, conductivité...**

Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer où le nombre d'électrons non appariés atteint un maximum dans le cas du **Fe³⁺** ^[2].

I.1. Caractéristique des métaux de transition

Les métaux de transition sont des conducteurs, ils ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et d'ébullition élevées, sauf ceux du groupe **IIB** qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes **IA** et **IIA** et peuvent former des alliages entre eux. On distingue deux familles parmi les métaux de transition ^[3] :

- **Les métaux nobles**, ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces métaux sont souvent rares, et donc chers (ex : **or, argent, platine ...**).

- **Les métaux non-nobles**, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

Dans la classification de Pearson les ions métaux de transition sont considérés comme des acides durs. Ils vont réagir préférentiellement avec des ligands durs contenant des atomes d'oxygène donneurs comme : l'eau, les carboxylates, les alcoolates...

1.2. Configuration électronique

Les métaux de transition sont définis comme «*tout élément ayant une sous-couche électronique d partiellement ou complètement remplie c'est-à-dire du type $ns^2 (n-1)d^x$ avec $x \leq 10$* »^[4]. Ils se décomposent en trois séries : la série **3d**, **4d** et **5d**.

Quand on examine la configuration électronique des métaux de transition, on remarque que les orbitales *s* se saturent avant que les orbitales *d* ne commencent à être occupées sauf pour le **chrome**, le **cuivre**..., dont le premier est stable à moitié rempli et le second est plus stable lorsque l'orbitale *d* est entièrement remplie. Les 5 orbitales *d* se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Les métaux de transition représentent une large fraction de la classification périodique et constituent essentiellement le **bloc d**. La configuration électronique des éléments de la première série est représentée ci-dessous^[5] :

Tableau I.2 : Configuration électronique des métaux de transition de la première série.

Élément	Symbole et numéro atomique		Configuration électronique
Scandium	Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²
Titane	Ti	22	[Ar]3d ² 4s ²
Vanadium	V	23	[Ar]3d ³ 4s ²
Chrome	Cr	24	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Manganèse	Mn	25	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Fer	Fe	26	[Ar]3d ⁶ 4s ²
Cobalt	Co	27	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Nickel	Ni	28	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Cuivre	Cu	29	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Zinc	Zn	30	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne.

I.3. Propriétés physiques [6]

Les métaux de transition et leurs alliages présentent une température de fusion très élevée ($T_f = 3680^\circ\text{C}$ pour le Tungstène **W**), propriété qui leur permet d'être utilisés comme résistors de fours électriques et comme matériaux réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection). Ce sont des matériaux particulièrement denses ($d = 22,7$ pour l'Osmium **Os**), et ont une dureté considérable. A l'état d'éléments simples, ils constituent de bons conducteurs électriques ; certains d'entre eux sont ferromagnétiques (**Fe**, **Co**) et d'autres supraconducteurs (**V**, **Nb**) à très basse température.

I.4. Propriétés chimiques [6]

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

Les métaux de transition présentent plusieurs nombres d'oxydation : de **+1** à **+8** (voir annexe I), et la formation des liaisons chimiques est assurée par les électrons de valence.

I.5. Propriétés magnétiques [1]

Les métaux de transition comportent des métaux ferromagnétiques essentiellement le **fer**, le **cobalt**, le **nickel** et des alliages magnétiques très utilisés. Les ions métaux de transition possèdent des propriétés magnétiques (paramagnétisme) tout à fait remarquables qui tiennent de leur structure électronique. Le terme de l'état fondamental de l'ion libre peut-être trouvé grâce aux trois règles de Hund. Le terme fondamental est :

$$2S+1\Gamma_J$$

Plus grand S et plus grand L des termes possibles.

En introduisant le couplage spin-orbite, l'état le plus stable est celui de J minimum pour une couche d^x avec $x \leq 5$ et celui de J maximum pour une couche d^x avec $x > 5$.

$$J = |L - S| \quad \text{pour } x \leq 5$$

$$J = L + S \quad \text{pour } x > 5$$

Le moment magnétique de l'ion libre pour un état J est donné par :

$$\mu_{eff} = gJ\sqrt{J(J+1)}$$

Où J est le nombre quantique associé au moment cinétique total :

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Et g_J , le facteur de dédoublement de Landé pour l'électron, est défini par :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

I.6. Toxicité des métaux de transition ^[7]

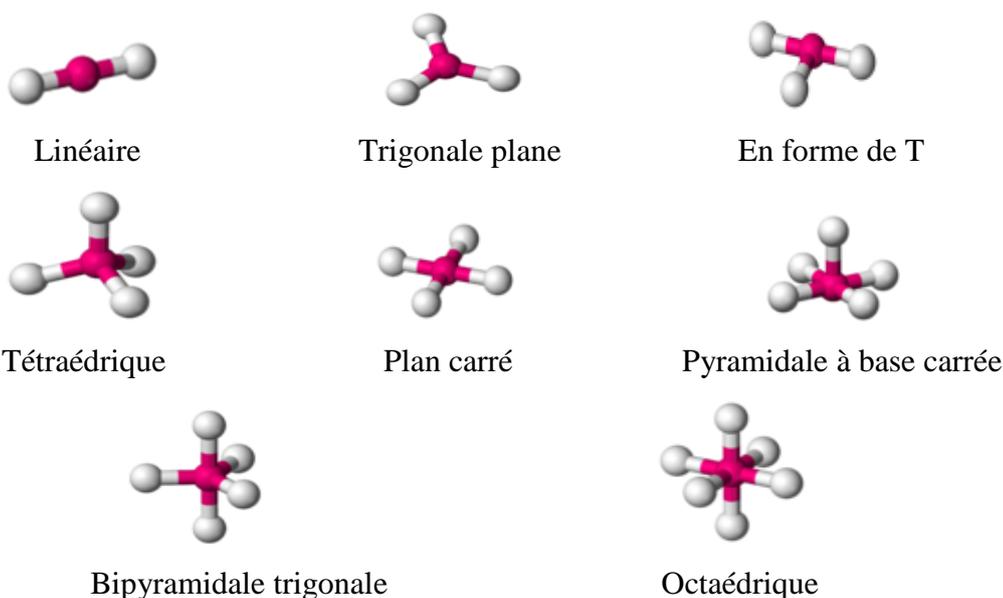
Un certain nombre de métaux de transition présente des caractéristiques dangereuses (**Mercure, Cadmium...**). Certains de ces éléments peuvent être à la fois indispensables (**Fer**) et toxiques quand ils sont en excès. Le Fer en excès contribue à la création de radicaux à base d'oxygène qui font des dégâts irréversibles dans les tissus. Les complexes de **Platine (II)** peuvent être très toxiques mais sont utilisés dans des traitements anticancéreux.

I.7. Formation des complexes de coordination

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, autrement dit des ligands. Ces derniers s'unissent aux métaux de transition par une liaison particulière, dite de coordination nettement plus forte que la liaison de covalence ^[8].

Un ion métallique de transition est souvent utilisé comme un connecteur mobile dans la construction de polymères de coordination ^[9]. Selon l'élément métallique et sa valence, il peut y avoir diverses géométries de coordination : linéaire, trigonale plane, en forme de T, tétraédrique, plan carré, pyramidale carrée, bipyramidale trigonale, octaédrique, bipyramidale pentagonale, comme le montre la *figure I.1*.

Les géométries de coordination les plus fréquentes pour les métaux de transitions sont celles tétraédrique et octaédrique.





Bipyramidale pentagonale

Figure I.1 : Différentes géométries de coordination d'un ion métallique.

I.8. Etudes de quelques métaux de transition ^[10]

Dans cette partie, nous allons donner quelques informations concernant certains métaux avec lesquels on a eu à travailler au laboratoire.

✓ **Chrome**

Le chrome (symbole Cr, numéro atomique 24) est le métal placé en tête de la colonne VIB de la classification périodique et appartient donc à la première série des éléments de transition. C'est un élément dur cassant de couleur bleu-blanche avec un fort éclat et est généralement recouvert d'une mince couche d'oxyde. Il est soluble dans les acides et bases mais pas dans l'eau.

La principale source minérale du chromium est le minerai chromite. Le métal de chrome est généralement préparé dans le commerce par réduction d'oxyde de chrome (III) avec de l'aluminium ou par hydrolyse de l'alun de chrome (sulfate de chrome et de potassium).

Chrome (Cr)	
Elément :	
Numéro atomique	24
Masse molaire	51,996 g/mol
Configuration électronique	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Potentiel standard	-0,74 V
Valence	6
Electronégativité	1,66
Découverte	En 1780 par N. Vauquelin/ M. H. Klaproth
Metal :	
Structure cristalline	CC
Température de fusion	2176 K
Température d'ébullition	2755 K
Masse volumique	7192 kg/m ³
Rayon métallique	128 pm

✓ **Fer**

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26 et de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le Manganèse et le Cobalt. Les propriétés chimiques du Fer sont voisines à celles du Cobalt.

C'est un métal mou, brillant et argenté qu'on peut modeler sans le fondre ; il est connu depuis les temps préhistoriques. C'est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre.

Les principaux minerais contenant le fer sont l'hématite, la limonite, la magnétite et la sidérite. Le fer est préparé commercialement par réduction d'hématite ou de magnétite avec du carbone.

Fer (Fe)	
Elément :	
Numéro atomique	26
Masse molaire	55,847 g/mol
Configuration électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²
Potentiel standard	-0,04 V
Valence	8
Electronégativité	1,83
Metal :	
Structure cristalline	CC, CFC
Température de fusion	1809 K
Température d'ébullition	3023 K
Masse volumique	7874 kg/m ³
Rayon métallique	126 pm

✓ Cuivre

Parce qu'il existe, comme l'or et l'argent à l'état natif, le cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connus. C'est un élément chimique ductile, malléable d'une couleur rouge-dorée. Le cuivre métallique ne se rencontre pas à l'état naturel et les sources les plus importantes sont les minéraux de chalcoppyrite, de malachite... A partir de ces minéraux, le cuivre est obtenu par fonte, lessivage et hydrolyse.

Le cuivre cristallise dans le système cubique à face centrée ; c'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Cuivre (Cu)	
Elément :	
Numéro atomique	29
Masse molaire	63,546 g/mol
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Potentiel standard	+0,34 V
Valence	11
Electronégativité	1,90
Metal :	
Structure cristalline	CFC
Température de fusion	1356 K
Température d'ébullition	2868 K
Masse volumique	8940 kg/m ³

Rayon métallique	128 pm
------------------	--------

✓ Zinc

Le mot zinc vient de zinkum, un terme que l'alchimiste Paracelse fut le premier à utiliser. C'est un élément chimique (symbole Zn, numéro atomique 30) brillant de couleur bleu-blanche appartenant au sous-groupe IIB de la classification périodique, il est l'élément le plus léger de ce sous-groupe. Le zinc réagit aussi bien avec les acides qu'avec les bases et se ternit à l'air.

Le zinc est cassant à température normale mais malléable à 100-150 K et est un bon conducteur de l'électricité. Il se trouve dans différents minerais dont les principaux sont la galène fausse, la blende de zinc, la wurtzite...

Il est préparé commercialement à partir de ces minerais par concentration et grillage du minerai, puis réduction en zinc sous l'action de la chaleur avec du carbone ou par hydrolyse.

Zinc (Zn)	
Élément :	
Numéro atomique	30
Masse molaire	65,39 g/mol
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Potentiel standard	-0,76 V
Valence	12
Electronégativité	1,65
Metal :	
Structure cristalline	HC
Température de fusion	692,73 K
Température d'ébullition	1180 K
Masse volumique	7133 kg/m ³
Rayon métallique	137 pm

1.9. Domaines d'application

Les domaines d'applications des métaux de transition sont très divers et quelques-uns sont résumés dans la figure suivante :

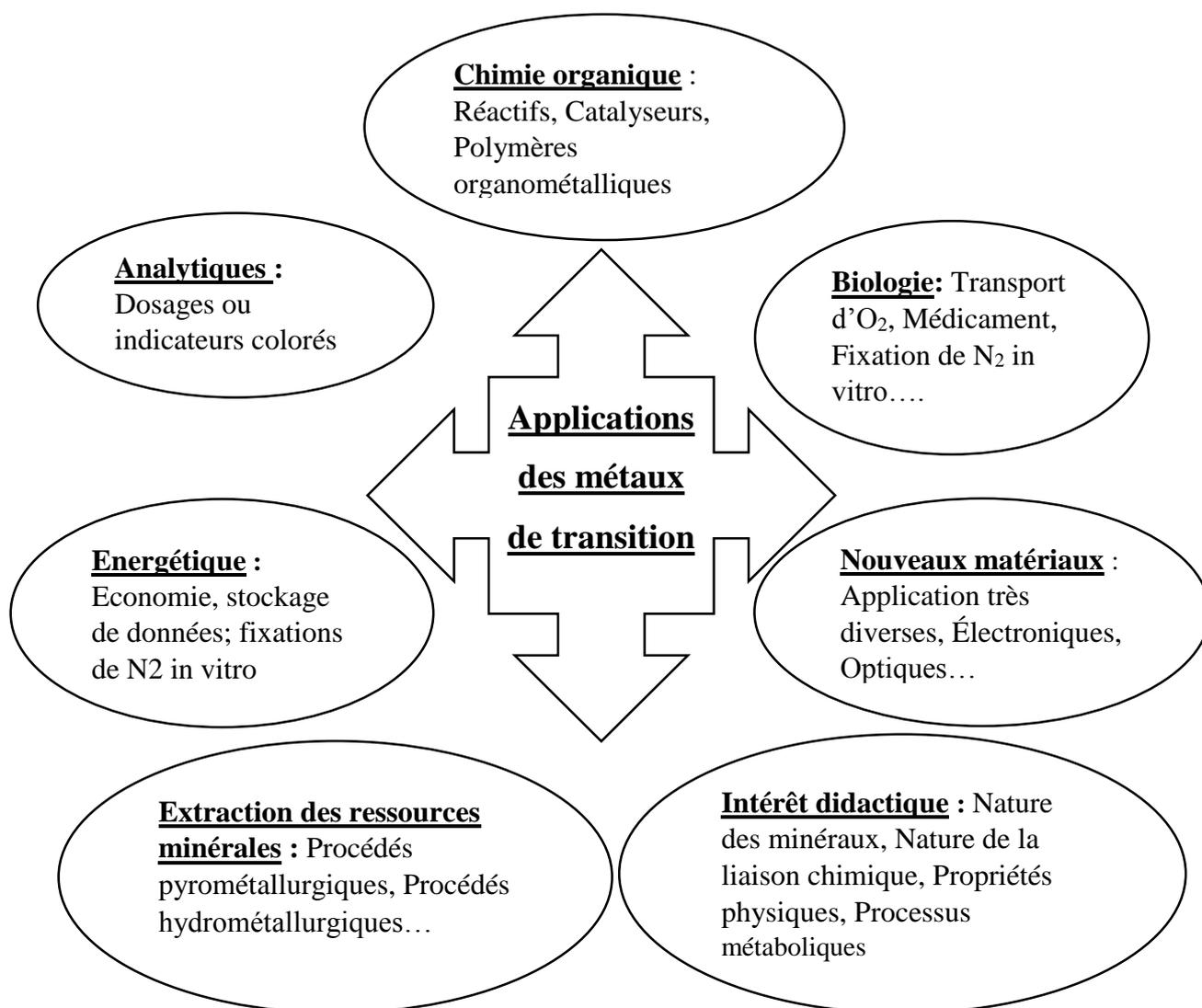


Figure I.2 : Différentes applications des métaux de transition ^[11]

La chimie du solide des métaux de transition est en pleine expansion et de nombreux composés inédits ont ainsi été mis en évidence.

L'utilisation des métaux de transition offre d'excellentes perspectives car elle permet d'allier la chimie des matériaux inorganiques et celle des matériaux organiques.

Suite à cette étude sur les métaux de transition, nous allons maintenant donner les informations obtenues sur le ligand acide 5-méthoxyisophtalique grâce à une étude bibliographique le concernant.

II. Intérêt du ligand

La complexation des cations métalliques par les acides carboxyliques présente un grand intérêt à savoir la coordination, l'environnement des ions métalliques et le mode de coordination des ligands.

II.1. L'acide 5-méthoxyisophtalique (H_2mip)

L'acide 5-méthoxyisophtalique que nous allons symboliser par la suite H_2mip est un ligand organique rigide, qui présente quatre sites de coordination. Ce dernier est ainsi un bon candidat pour la synthèse de nouvelles structures de polymères de coordination.

A cause de l'existence d'un groupement méthoxy (CH_3O), ne coordinant pas avec les centres métalliques, le ligand H_2mip peut servir comme élément de base dans l'élaboration de nouveaux polymères de coordination. La coordination entre ce groupement avec un centre métallique pourrait avoir un impact majeur sur la densité électronique d'un tel ligand et par conséquent sur ses propriétés physico-chimiques [12].

H_2mip est un solide de couleur blanche qui présente une température de fusion se situant vers 275 °C. Il n'est pas dangereux et constitue un produit de dégradation de l'acide humique dans le sol [13].

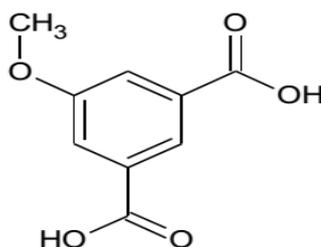


Figure I.3 : Structure de l'acide 5-méthoxyisophtalique.

Le ligand H_2mip est caractérisé par :

- ✓ La présence du cycle benzénique qui jouit d'une forte stabilité à la fois chimique et thermique due à la délocalisation des liaisons π du système.
- ✓ Ses deux groupes carboxyliques qui peuvent être déprotonés partiellement ou totalement, lui confèrent ainsi plusieurs modes de coordination.
- ✓ Son action non seulement comme accepteur de liaisons hydrogènes mais également comme donneur de liaisons hydrogènes [13].

L'ensemble de ces caractéristiques nous a poussé à choisir ce ligand comme précurseur de nouveaux systèmes 3D.

II.2. Modes de coordination

Les deux groupements carboxyliques du ligand H_2mip , pouvant être déprotonés partiellement ou totalement, conduisent ainsi à de multiples modes de coordination :

Mode 1 : Dans ce mode de coordination, le ligand est bis-(bidentate chélatant). Ce mode de coordination a été trouvé dans le composé $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12] mis en évidence par le groupe de Hui-Ju Zhang.



Figure I.4 : Mode de coordination μ_2 bis-bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$.

Mode 2 : Dans ce cas le ligand est μ_5 ; l'un des groupements carboxylates est bidentate pontant et l'autre est tridentate pontant. Ce mode de coordination a été mis en évidence dans les complexes de coordination composés de métaux de transition et du ligand [14], [15].

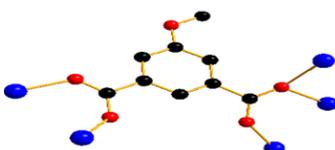
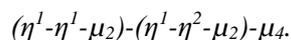


Figure I.5 : Mode de coordination μ_5 bidentate pontant et tridentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-(\eta^1-\eta^2-\mu_3)-\mu_5$.

Mode 3 : Dans ce mode, le ligand agit comme un pont μ_4 reliant quatre centres métalliques. L'un des groupements carboxylates est bidentate pontant et l'autre groupement est tridentate pontant-chélatant. Ce mode de coordination a été mis en évidence dans les complexes de coordination composés des métaux de transition et du ligand [14], [15].



Figure I.6 : Mode de coordination μ_4 bidentate pontant et tridentate pontant-chélatant



Mode 4 : La quatrième situation met en exergue un ligand μ_3 pontant trois centres métalliques. Ici on voit que l'un des groupements carboxylates est monodentate et l'autre est bidentate pontant. Ce comportement du ligand a été mis en évidence dans les complexes de coordination des métaux de transition [15].

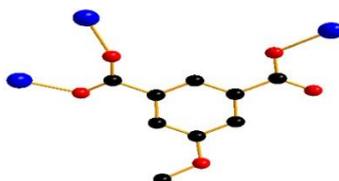


Figure I.7 : Mode de coordination μ_3 monodentate et bidentate pontant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_3$.

Mode 5 : Comme précédemment, ici le ligand agit comme un pont μ_3 reliant trois centres métalliques. Mais l'un des groupements carboxylates est bidentate pontant et l'autre est bidentate chélatant. Ce mode de coordination a été mis en évidence dans les complexes de coordination composés du ligand et de métaux de transition [15].

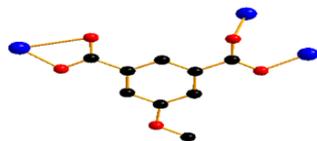


Figure I.8 : Mode de coordination μ_3 bidentate chélatant et bidentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_3$.

Mode 6 : Dans ce mode de coordination, le ligand est bis-(bidentate pontant). Ce mode de coordination a été mis en évidence dans les complexes de coordination composés de métaux de transition et du ligand [15].

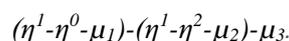


Figure I.9 : Mode de coordination μ_4 bis-bidentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_4$.

Mode 7 : Le ligand est ici μ_3 pontant trois centres métalliques et donnant ainsi le mode monodentate et tridentate pontant-chélatant. Ce mode de coordination a été mis en évidence dans les complexes de coordination composés de métaux de transition et de ligand [15].



Figure I.10 : Mode de coordination μ_3 monodentate et tridentate pontant-chélatant



Mode 8 : Enfin avec ce dernier mode de coordination, notre ligand agit comme un pont μ_2 reliant deux métaux avec le mode monodentate et bidentate chélatant. Ce mode de coordination est mis en exergue pour la première fois dans le composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$ que nous avons synthétisé au cours de nos travaux au sein du LCPM (Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux) de l'université Assane SECK de Ziguinchor.



Figure I.11 : Mode de coordination μ_2 monodentate et bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)-(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$.

A travers cette étude du ligand H_2mip , nous pouvons constater qu'il présente une multitude de modes de coordination avec les métaux de transition.

A notre connaissance, aucune étude portant sur le ligand H_2mip et les terres rares n'a été publiée. Le défi est donc de synthétiser de nouveaux complexes de coordination à base du ligand et des éléments de transition.

Après cette étude bibliographique des métaux de transition et du ligand H_2mip , nous pouvons dire que l'association de ces deux entités doit pouvoir donner naissance à de nouveaux polymères de coordination via la méthode de synthèse par diffusion à travers des gels.

Références bibliographiques du chapitre premier.

- [1] A. Chaida, *L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition*, Thèse de Doctorat : Physique et chimie de la matière condensée, Algérie, **2010**, 4.
- [2] M. Gerloch, Constable EC, *Transition metal chemistry*, Ed. VCH, Weinheim, New York, Tokyo, **2000**, 211.
- [3] https://www.bing.com/search/métaux_de_transition.
- [4] M. Camara, *Cours d'atomistique et Cahier d'exercices*, Ed. 2009-2010, Ziguinchor: UASZ, **2009-2010**, 187.
- [5] https://old.iupac.org/reports/periodics_table/IUPAC_Periodic_Table, **2010**
- [6] A. Casalot, *Métaux de transition*, *Encyclopædia Universalis*.
- [7] J.J.R. Fraústo da Silva and R.J.P. Williams, *The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life*, 2nd Ed., Oxford University Press, **2001**.
- [8] F.A Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed., John Wiley & Sons, New York, USA, **1999**.
- [9] S. Kitagawa and S. Noro, "*Coordination polymers: infinite systems*", *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7, **2004**, 231-261.
- [10] New media en association avec l'Université de Nottingham et British Educational Communications and Technology Agency.
- [11] <http://www.unice.fr/chimieinorg/Master1UE1/Domapplic.pdf>.
- [12] H. J. Zhang, *Crystal structure of catena-triaqua (5-methoxyisophthalate)-cadmium(II) _water (1:2), [Cd(C₉H₆O₅)(H₂O)₃].2H₂O*, *Z. Kristallogr. NCS*, vol.226, Chine, **2011**, 628-630.
- [13] Fiche de sécurité du ligand H₂mip.
- [14] C. Tian, Z. Lin et S. Du, *Three New Three-Dimensional Frameworks Based on Hepta-, Hexa-, and Pentanuclear Cobalt Clusters Derived from Substituted Isophthalic Acids: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties*, *Crystal Growth and Design*, vol.13, Chine, **2013**, 3746-3753.
- [15] L. J. McCormick, S. A. Morris, S. J. Teat et al, *Coordination polymers of Zn (II) and 5-methoxyisophthalate*, *Dalton Trans*, **2015**.

Chapitre II

*Matériels et
Méthodes*

L'obtention de monocristaux de bonne qualité, pouvant être analysés par diffraction des rayons X, est essentielle pour la connaissance de l'état solide. Pour cela, les chimistes font appel en général à des techniques bien connues :

- ✓ La technique hydro(solvo)thermale,
- ✓ La technique par évaporation lente,
- ✓ La technique par diffusion lente en tube en H.

Mais une technique de cristallisation utilisant des gels s'est développée ^[1]. Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de cristallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou les solvants).

Ces techniques à l'exception de la technique hydro(solvo)thermale sont utilisées au LCPM de l'université Assane SECK de Ziguinchor.

I. Les gels

1.1. Généralité sur les gels

Les premières études des gels relataient l'observation d'anneaux dits de Liesegang en 1903 ^[2]. La définition, établie par Alexander et Johnson en 1949 ^[3], décrit le gel comme « *un système visqueux à deux composants de nature semi-solide, riche en liquide ayant de fins pores* ». Ces fins pores permettent le passage des réactants par diffusion lente. Leur structure peut être décrite comme étant un réseau tridimensionnel composé de cavités interconnectées dans lesquelles l'un des composants, souvent l'eau, pénètre en phase continue.

L'utilisation de gels pour la cristallisation offre plusieurs intérêts :

- ✓ Les gels possèdent une isotropie mécanique qui conduit à une meilleure isotropie de croissance et par conséquent à des cristaux plus réguliers.
- ✓ Il s'agit d'un milieu perméable qui permet un transport par diffusion, exempt de toute convection, et qui évite toute augmentation trop brutale de la concentration.
- ✓ Les gels permettent de contrôler la morphologie des cristaux par contrôle de la taille des pores via leur densité.

1.2. Structure des gels

L'utilisation de gels dans la synthèse de monocristaux est apparue lorsque les chimistes ont eu besoin d'obtenir des monocristaux de produits difficiles à cristalliser par les méthodes conventionnelles ^[1]. Parmi eux on distingue deux familles de gels : les gels physiques (type

Agar-agar) et les gels chimiques (type TEOS et TMOS) ; et leur synthèse diffère selon leur nature.

Les gels chimiques sont issus d'une suite de réactions chimiques irréversibles, par conséquent leur gélification est de nature irréversible et dépend surtout du pH. Les gels physiques comme l'Agar-agar sont obtenus par la modification d'un paramètre physique du milieu comme la température et la pression. Contrairement aux gels chimiques, leur gélification est réversible.

Pour la croissance de nos monocristaux, les trois types de gels ont été utilisés : TMOS, TEOS et Agar-agar.

I.3. Croissance dans les gels ^[4]

La croissance des cristaux à l'intérieur des gels nécessite d'utiliser des systèmes qui permettent de faire diffuser les solutions contenant les produits de départ. Expérimentalement, il est possible d'utiliser des tubes en U ou des tubes à essai.

La croissance est influencée par deux facteurs : la nucléation qui dépend de la nature du gel et la croissance qui est liée à la nature de la solution diffusante.

- ✓ La nucléation n'a lieu que dans les pores présentant une sursaturation. Celle-ci doit être suffisante pour créer la nucléation mais pas trop grande pour éviter la polynucléation. De plus, les pores de petite taille ne favorisent pas la nucléation car, s'il n'y a pas assez de réactif, le noyau de nucléation ne peut pas atteindre sa taille critique. Il y a alors une redissolution du composé.
- ✓ La croissance des cristaux est limitée par trois mécanismes en interaction :
 - L'épuisement en réactifs lié à la consommation des réactifs. La croissance des cristaux provoque en effet l'appauvrissement de la solution surnageante ;
 - La diminution du gradient de diffusion lorsqu'on avance dans le milieu de croissance ;
 - Et enfin le pH.

La croissance est liée à la diffusion dont le rôle est d'apporter les molécules de soluté nécessaires à la croissance du cristal. Elle est limitée par les petits pores et le gel constitue le support du phénomène.

I.4. Qualité des cristaux obtenus

Les cristaux de qualité optimale sont, le plus souvent, obtenus loin de l'interface gel-liquide. La qualité du cristal obtenu est fortement influencée par le contrôle de la nucléation. Ce contrôle peut être réalisé par action sur la densité du gel.

En effet, un gel très dense possède peu de pores de taille suffisante pour autoriser la formation d'un noyau de nucléation. Il est donc favorable à l'obtention de cristaux de grosse taille et peu nombreux. Il présente par contre l'inconvénient d'être constitué de petits canaux inter-pores qui gênent la diffusion des réactifs.

A l'inverse, un gel peu dense favorise la diffusion mais conduit souvent à une polynucléation sans croissance suffisante. Son instabilité mécanique constitue de plus une source d'inhomogénéité interne des cristaux.

Ainsi, il est nécessaire d'établir un compromis entre ces deux cas extrêmes pour synthétiser des cristaux de bonne qualité.

I.5. Synthèse des gels

L'utilisation de la technique par gélification lors de nos travaux au laboratoire nous a permis d'avoir des cristaux et nous nous proposons ici de décrire la synthèse des gels utilisés.

I.5.1. Synthèse du gel Agar-agar

Nous avons travaillé avec le gel Agar-agar à **0.5 %** en masse.

On réalise une suspension de 0.1 g de gel Agar-agar dans 20 ml de solvant (eau distillée). Le mélange est porté à ébullition sous agitation magnétique pendant environ 10 minutes. La solution obtenue est versée dans le tube de cristallogénèse et est laissée pour gélification par refroidissement.

La durée du processus de gélification dépend de la concentration du gel et est comprise entre 1h et 24h. Dans le cas particulier décrit ici, elle est d'environ 18 heures.

I.5.2. Synthèse du gel TMOS

Cas d'un gel TMOS à **5 %**.

Pour préparer 20 ml de gel, 1 ml de TMOS est prélevé. 19 ml de la solution à gélifier sont ajoutés progressivement, sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est porté sous agitation magnétique pendant environ 15 minutes. Il convient de surveiller l'évolution du milieu: la gélification commence dès la disparition des bulles de TMOS non miscibles au milieu, il faut alors transvaser rapidement le gel dans le tube de cristallogénèse.

Le processus de gélification dépend du pH et est compris entre quelques minutes et 72h.

1.5.3. Synthèse du gel TEOS

Nous avons pris ici l'exemple d'un gel TEOS à 7.5%.

Pour préparer 20 ml de gel, 1.5 ml de TEOS sont prélevés. 18.5 ml de la solution à gélifier sont ajoutés progressivement. Le mélange ainsi obtenu est porté sous agitation magnétique pendant environ 19 heures. Il convient de surveiller alors l'évolution du milieu au bout des 19h car la gélification commence dès la disparition des bulles de TEOS non miscibles au milieu, il faut alors transvaser rapidement le gel dans le tube de cristallogénèse.

Le processus de gélification dépend du pH et est compris entre quelques minutes et 72h.

II. Méthodes de cristallogénèse

L'objectif de la cristallogénèse est d'obtenir des monocristaux suffisamment gros pour effectuer une analyse par DRX sur monocristal. La technique consiste en une mise en présence progressive des réactifs.

II.1. Cristallogénèse en tube en H ^[4]

Dans cette méthode de synthèse, chaque réactif est placé au fond d'un des bras du tube. L'ajout progressif de solvant, souvent l'eau, sur chacun des réactifs permet la formation d'un pont exempt d'espèces réactives. La migration lente par convection des réactifs l'un vers l'autre provoque ensuite une cristallisation en leur point de rencontre. L'ajout de solvant doit être réalisé avec le plus grand soin afin d'éviter toute diffusion prématurée des réactifs dans l'ensemble du tube en H.

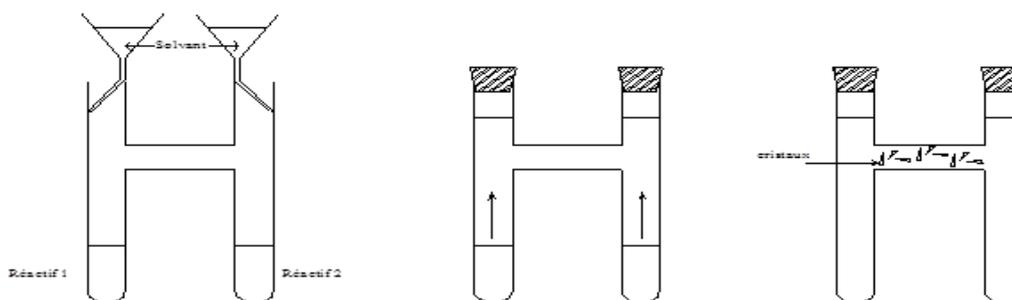


Figure II.1 : Méthode de cristallisation en tube en H.

II.2. Cristallogénèse en tube en U

Après calcul, on pèse les deux masses (élément de transition et ligand) que l'on met dans deux béchers différents. Puis, dans chaque béchers on y ajoute un certain volume d'eau distillée.

Ensuite, chaque bécher est porté sous agitation magnétique pour homogénéiser la solution pendant environ 10 minutes.

Le tube en U contenant le pont de gel neutre déjà préparé est fixé sur un support à potence. On verse lentement les deux réactifs de part et d'autre des parois du tube en U à l'aide de pipettes pasteur bien fixés aux entonnoirs pour permettre à la solution de couler sur les parois du tube en U. La migration lente des réactifs à l'intérieur du gel conduit à une cristallisation en leur point de rencontre.

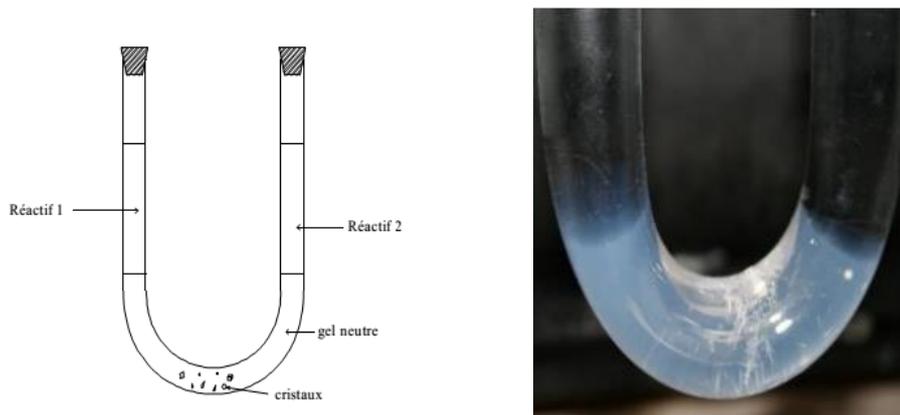


Figure II.2 : Méthode de cristallisation en tube en U.

II.3. Les facteurs influençant la cristallogénèse ^[4]

La cristallogénèse est influencée par différents facteurs :

- **La température** à laquelle est laissée la diffusion est importante puisqu'elle influe sur la vitesse de diffusion des réactifs et sur la réactivité des espèces. Elle doit, de façon générale, être aussi constante que possible.
- **La concentration des solutions des réactifs** a une influence sur la cristallisation. A l'inverse, le rapport des concentrations est sans influence puisque les réactifs diffusent lentement l'un vers l'autre. Ainsi nous avons généralement utilisé un rapport 1/1.

Dans tous les cas, les montages ont été laissés pour cristallisation pendant plusieurs semaines dans un endroit aussi exempt de vibrations que possible et à une température sensiblement constante.



Figure II.3 : Montages des tubes.

A la suite de cette étude sur la synthèse des gels et la cristallogenèse, nous allons maintenant aborder dans la dernière partie de ce travail l'étude cristallochimique et thermique des composés obtenus avec ce ligand dicarboxylate et nos cations métalliques.

Références bibliographiques du chapitre II.

- [1] H.K. Henrich, *Crystal Growth in gels*, The Pennsylvania State University Press, **1970**.
- [2] H.W. Morse, G. W. Pierce, *Z. Phys. Chem.*, vol. 45, **1903**, 589.
- [3] H.K. Henrich, *Crystal in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, **1988**.
- [4] M. Camara, *Synthèse, caractérisation structurale et étude des propriétés physico-chimiques de polymères de coordination à base de terres rares*, Thèse de Doctorat: Sciences de la matière, France, **2004**, 58.

Chapitre III

*Résultats et
Discussions*

I. Cristallogenèse

I.1. Synthèse des produits de départ

I.1.1. Synthèse des chlorures hydratés de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition sont basiques, donc pour obtenir un chlorure hydraté de métal il suffit de faire réagir l'oxyde de métal avec de l'acide chlorhydrique concentré selon le protocole expérimental suivant :

L'oxyde de métal (**MO**) est dissout dans un minimum d'eau distillée. La suspension obtenue est portée à **50 °C** sous agitation magnétique puis on y ajoute progressivement la solution d'acide chlorhydrique à l'aide d'une pipette pasteur. L'équivalence est atteinte lorsque la solution devient limpide. L'évaporation à sec de la solution limpide permet d'obtenir un sel qui est par la suite dissout dans de l'éthanol absolu pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure de métal (**MCl₂.nH₂O**) recristallise par addition de l'éther. La poudre obtenue après filtration de la solution est séchée au dessiccateur.

Les chlorures de métaux de transition sont très hygroscopiques, il convient donc de les conserver à l'abri de l'humidité.

I.1.2. Synthèse des nitrates hydratés de métaux de transition

Cette synthèse est très proche de celle des chlorures précédemment décrite. Une suspension d'oxyde de métaux de transition dans l'eau est portée à **50 °C**. De l'acide nitrique concentré est alors ajouté, goutte à goutte et sous agitation magnétique, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide qui est ensuite évaporée à sec. Il n'est pas possible, dans le cas présent de dissoudre le sel obtenu dans de l'éthanol car l'acide résiduel réagit violemment avec ce dernier. Le sel (nitrate de métal (**M(NO₃)₂.nH₂O**)) dissout dans un minimum d'eau, est donc laissé pour recristallisation par évaporation lente du solvant.

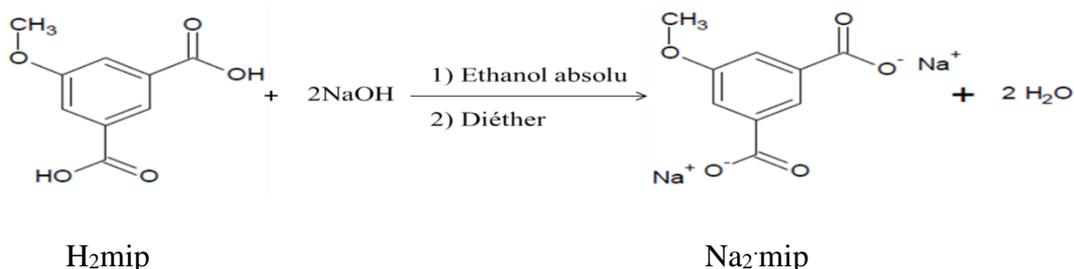
Les nitrates de métaux de transition étant très hygroscopiques il convient donc de les conserver à l'abri de l'humidité.

I.1.3. Préparation du sel alcalin du H₂mip

Le ligand *H₂mip* commercial est versé dans un minimum d'eau distillée, on y ajoute ensuite progressivement, à l'aide d'une pipette pasteur, une solution aqueuse de NaOH concentrée. L'ensemble est porté sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. La solution limpide est alors évaporée à sec et le sel obtenu est ensuite dissout dans de l'éthanol

absolu pour éliminer les impuretés. L'addition d'éther permet la recristallisation du sel et la poudre obtenue est séchée dans un dessiccateur.

L'équation bilan de déprotonation s'écrit :



I.2. Cristallogénèse

Les cristallogénèses des différents systèmes $[\text{M}_x(\text{mip})_y(\text{H}_2\text{O})_z].n\text{H}_2\text{O}$ (avec M = métal) sont réalisées en tube en U selon les modes opératoires décrits dans le chapitre II.

Les réactifs utilisés au cours de ces essais de cristallogénèse ont été les chlorures et nitrates de métaux de transition et le sel alcalin de Na_2mip .

Les poudres étudiées pour les différents systèmes ont été obtenues par la même méthode qui sera décrite ultérieurement.

II. Etude cristallochimique du composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$

II.1. Conditions de cristallogénèse

Les cristallogénèses des systèmes $[\text{M}_x(\text{mip})_y(\text{H}_2\text{O})_z].n\text{H}_2\text{O}$ ont été réalisées à température ambiante en tube en U avec un gel TEOS 7,5 % selon le mode opératoire décrit précédemment. Les conditions de synthèses sont représentées dans le *tableau III.1*.

i. Résultats

Les conditions d'obtention de monocristaux de ce composé sont répertoriées dans le tableau ci-dessous

Tableau III.1 : Conditions d'obtention de monocristaux

Eléments de transition	Gel (7,5%)	Résultats	Nombre de mole d'élément de transition (mmol)	Nombre de moles de Na_2mip (mmol)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TEOS	Monocristaux	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

La synthèse effectuée en tube en U avec le Ni, Co, Mn, Cr, Fe n'a pas donné de monocristaux, cependant celle avec le Cu a donné de beaux cristaux transparents sous forme de plaquettes.

ii. Etude cristallographique

Le cristal obtenu a été scellé en capillaire pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre SMART X2S de la société de BRUKER. Les données obtenues lors de l'enregistrement ont été traitées à l'aide des logiciels cristallographiques tels que WinGX [1] et SHELX [2,3] pour la résolution structurale et le programme de dessin Diamond [4].

L'étude de ce système nous a conduit, à ce jour, à un nouveau complexe de coordination à base d'ion Cu^{2+} et du ligand mip^{2-} . Les informations relatives à la résolution structurale et aux positions atomiques des atomes indépendants sont répertoriées dans les *tableaux III.2* et *III.3* respectivement.

Tableau III.2 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Données expérimentales de la diffraction des RX sur le composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$	
Formule moléculaire	$\text{CuC}_9\text{H}_8\text{O}_8$
Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	307,69
Température (K)	298
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{C2}/\text{c}$ (n°15)
a (Å)	21,665(6)
b (Å)	9,079(2)
c (Å)	13,764(4)
α (°)	90
β (°)	122,765(8)
γ (°)	90
V (Å ³)	2276,59(10)
Z	8
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,7953
Radiation	Monochromatique Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)
Paramètres raffinés	165
R^a (%)	5,62
R_w^b (%)	9,41

$$^a R_1 = \frac{\sum[|F_o| - |F_c|]}{\sum|F_o|}$$

$$^b R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}$$

Tableau III.3: Positions atomiques dans le composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Atomes	x/a	y/b	z/c
Cu1	0.28435	0.37406	0.18742
O1	0.19340	0.48483	0.10163
O2	0.14265	0.26670	0.03023
O3	-0.01166	0.85083	-0.14269
O4 _w	0.29805	0.41041	0.05867
O5 _w	0.34203	0.58438	0.28792

O6w	0.26667	0.32692	0.31393
O7	0.37307	0.25822	0.26311
O8	0.31035	0.05766	0.16825
H3	0.10600	0.68979	-0.00717
H5A	0.07417	0.92562	-0.00090
H5B	0.03626	1.04279	-0.10014
H5C	0.08434	0.91773	-0.10522
H6	-0.10866	0.66405	-0.25099
H8	0.00672	0.29523	-0.10803
Hw1	0.26286	0.41123	-0.00809
Hw4	0.32621	0.35071	0.05782
C1	0.13908	0.40393	0.03345
C2	0.06718	0.47981	-0.04719
C3	0.06411	0.63356	-0.05363
C4	-0.00179	0.69995	-0.12970
C5	0.05073	0.94143	-0.08246
C6	-0.06460	0.61751	-0.19858
C7	-0.06160	0.46527	-0.18917
C8	0.00443	0.39739	0.39739
C9	0.36865	0.12195	0.24126

II.2. Description structurale

Le composé [Cu(mip)(H₂O)₃] cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace C2/c (n^o.15), avec $a = 21.665(6) \text{ \AA}$, $b = 9.079(2) \text{ \AA}$, $c = 13.764(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 122.765(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2276.59(10) \text{ \AA}^3$ et $Z = 8$.

Ce composé a un seul type d'ion Cu²⁺ cristallographiquement indépendant dans la structure cristalline.

La représentation de l'unité asymétrique montre clairement que l'atome de cuivre est hexacoordiné (*figure III.1*). Ainsi, le Cu1 est lié à trois atomes d'oxygène (O1, O2, O7) provenant des groupements carboxylates de deux ligands mip²⁻ et à trois atomes d'oxygène (O4w, O5w, O6w) des trois molécules d'eau de coordination. Son polyèdre de coordination peut être décrit comme un octaèdre distordu. Le ligand mip²⁻ adopte un seul mode de coordination dans toute la structure cristalline du composé.

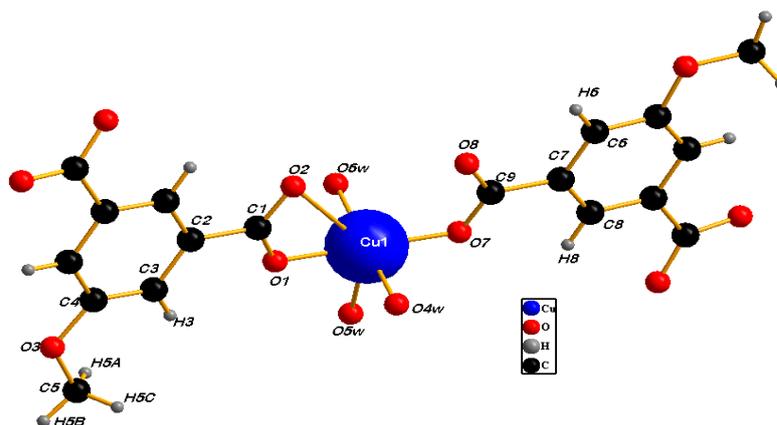


Figure III.1 : Unité asymétrique

➤ **Le polyèdre de coordination du Cu(II)**

Le polyèdre de coordination est un octaèdre distordu (irrégulier). Les atomes O1, O4w, O7 et O6w forment la base carrée de l'octaèdre et les atomes O2 et O5w occupent les deux sommets axiaux comme le montre la *figure III.2* ci-dessous.

Les distances Cu-O dans la sphère de coordination varient entre 1,9285 Å et 2,8048 Å formant entre eux des angles de liaison O-Cu1-O tous inférieurs à 180° pour un octaèdre régulier.

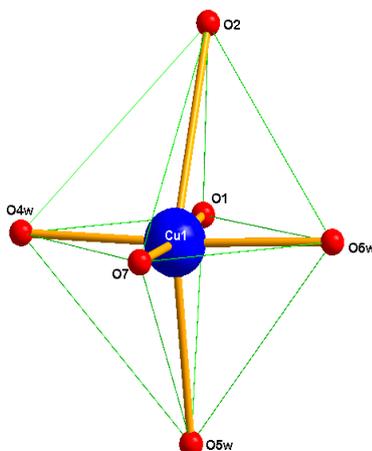


Figure III.2 : Polyèdre de coordination du cuivre.

Quelques distances et angles sont représentés dans le *tableau III.4* :

Tableau III.4 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le Polyèdre de coordination.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Cu1-O1	1.9415	O1-Cu1-O7	176.195
Cu1-O2	2.8048		
Cu1-O4w	1.9761	O2-Cu1-O5w	140.083
Cu1-O5w	2.2914		
Cu1-O6w	2.0205	O4w-Cu1-O6w	176.707
Cu1-O7	1.9285		

➤ **Le ligand**

Tridentate et non centrosymétrique, il est entouré de deux ions de Cu (II) (*figure III.3*). Trois des quatre oxygènes des groupements carboxylates sont impliqués dans le mode de coordination décrit précédemment et l'oxygène O3 du groupement méthoxy n'est pas engagé dans la coordination avec le métal central.

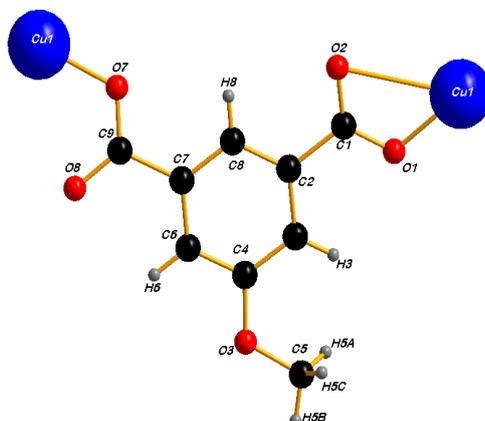


Figure III.3 : Mode de coordination du ligand : μ_2 monodentate et bidentate chélatant

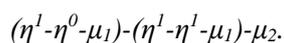


Tableau III.5 : Distances et Angles valenciels autour du ligand.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles valenciels (°)
C1-O1	1,2683	O1-C1-C2	117,139
C1-O2	1,2502	O2-C1-C2	119,280
C1-C2	1,5041	O1-C1-O2	123,581
C7-C9	1,5029	C1-O1-Cu1	112,321
C9-O7	1,2647	C1-O2-Cu1	71,876
C9-O8	1,2544	O7-C9-C7	116,359
		O8-C9-C7	119,673
		O7-C9-O8	123,952
		C9-O7-Cu1	118,737

La *figure III.4* est une projection d'une sous-couche de la structure selon l'axe cristallographique \vec{c} . Elle met en évidence la présence d'un système de doubles chaines polymériques en zig-zag, avec des motifs qui se répètent parallèlement, parfaitement juxtaposées l'une sur l'autre suivant cette direction.

Une double chaine est, en fait, constituée de deux chaines décalées entre elles par une translation de 9,0790(21) Å.

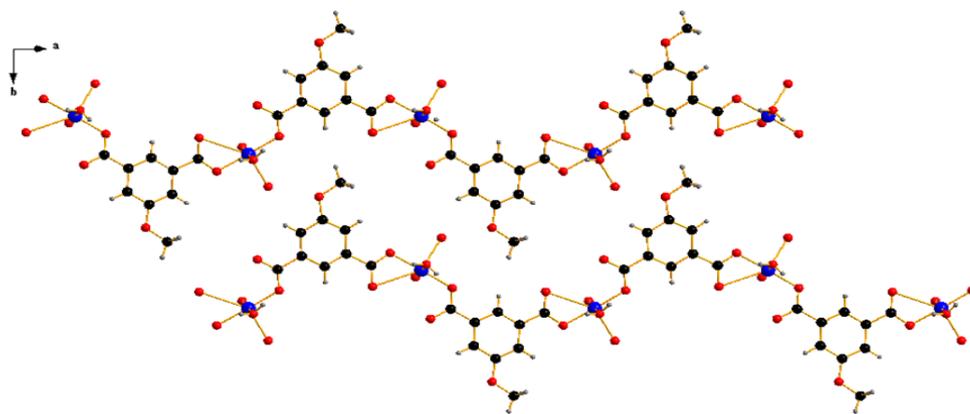


Figure III.4 : Sous-couche de la structure polymérique en zig-zag selon l'axe \vec{c} .

Cette figure montre clairement le caractère unidimensionnel (1D) des chaînes doubles sur la sous-couche.

En effet, la structure cristalline est constituée d'une superposition de doubles chaînes planes de Cu(mip) dans le plan (110). Il est à noter que la superposition de ces doubles chaînes d'une couche à l'autre n'est pas parfaite c'est à dire qu'il y a un léger décalage entre deux couches successives. C'est ce qui fait que les polyèdres de coordination semblent être interconnectés les uns aux autres pour donner des chaînes polyédriques fictives (*figure III.5*). La particularité de ce composé est qu'il ne renferme aucune molécule d'eau de cristallisation dans sa structure cristalline.

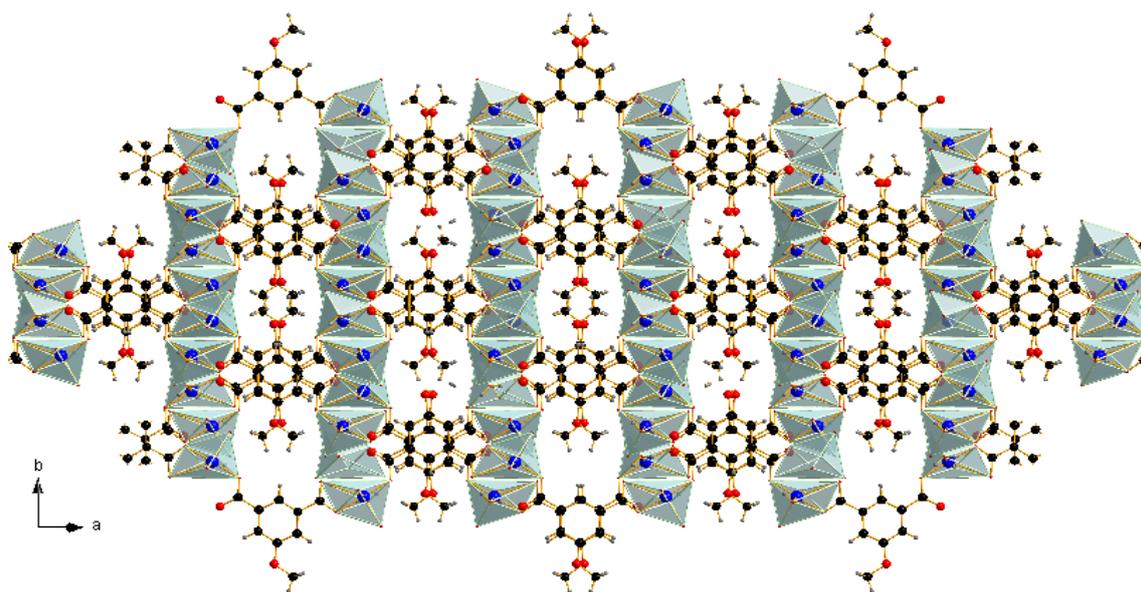


Figure III.5 : Projection de la structure de [Cu(mip)] selon l'axe \vec{c} .

Une étude approfondie sur la disposition de ces doubles chaînes selon l'axe \vec{b} montre, en fait, que les couches sont superposées de façon alternée dans le plan (101) et la distance qui les

sépare varie. La *figure III.6* met en évidence cette disposition des systèmes de doubles chaînes et la plus courte distance Cu-Cu entre deux couches voisines est de 5,0593(16) Å.

Il faut noter que la stabilité de la structure est assurée par liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau de coordination, qui occupent les espaces inter-couches, et les atomes d'oxygène non coordinés du ligand conférant ainsi à la structure un caractère tridimensionnel (3D).

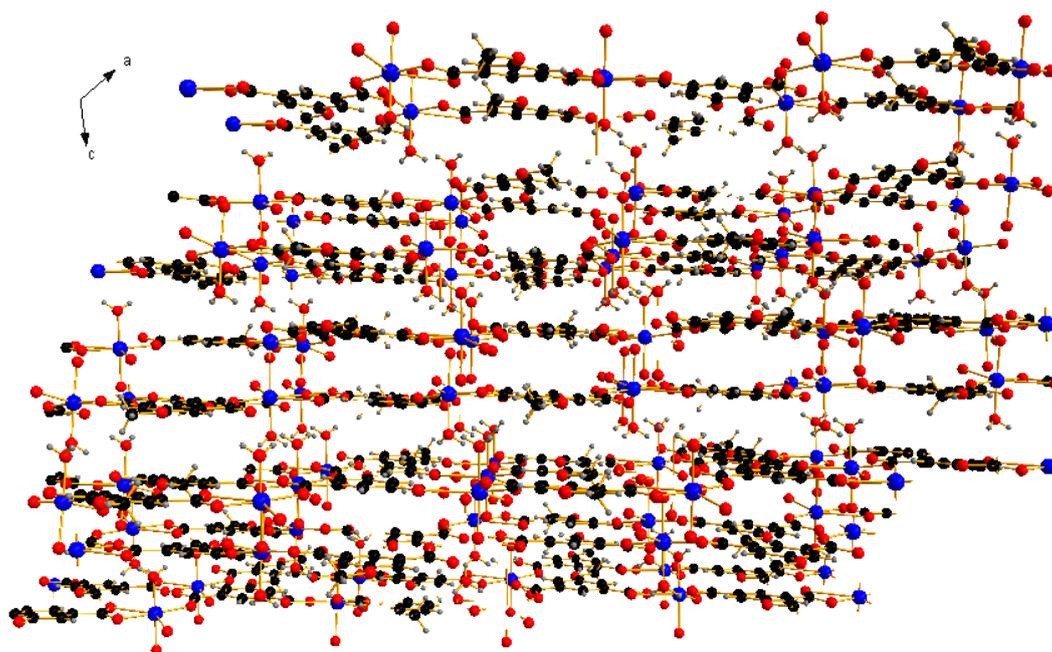


Figure III.6 : Projection de la structure $[Cu(mip)(H_2O)_3]$ selon l'axe \vec{b} .

Ce composé n'a, à notre connaissance, jamais été structuralement caractérisé. Le complexe $[Cu(mip)(H_2O)_3]$ constitue donc le premier tri-aqua 5-méthoxyisophtalato cuivre (II) ne renfermant aucune molécule d'eau de cristallisation mis en évidence ; c'est un complexe qui contient des ligands mip^{2-} reliant les ions métalliques Cu^{2+} entre eux.

II.3. Etude sur poudre

Le précipité de $[Cu(mip)(H_2O)_3]$ a été préparé selon la méthode décrite par M. Watanabé ^[5] pour la synthèse d'oxalates de terres rares hydratées. Une solution aqueuse de chlorure de métaux de transition hydratés, $MCl_2 \cdot nH_2O$ (1/4 mmol), et une solution du sel alcalin de l'acide 5-méthoxyisophtalique, $Na_2(mip)$ (1/4 mmol), ont été préparées. Environ 40 mL de chacune de ces solutions ont été placés dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Ce ballon a été maintenu sous agitation magnétique jusqu'à ce que la précipitation du produit soit complète.

La comparaison des diagrammes expérimentaux de diffraction des RX des poudres obtenues avec le diagramme de diffraction des RX calculé à partir de cette structure par PowderCell ^[6]

met en évidence que les composés obtenues pour le Ni, le Co, le Mn, le Cr, le Cu et le Fe présentent la même structure cristalline que le composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$. Donc ces composés forment une famille isostructurale.

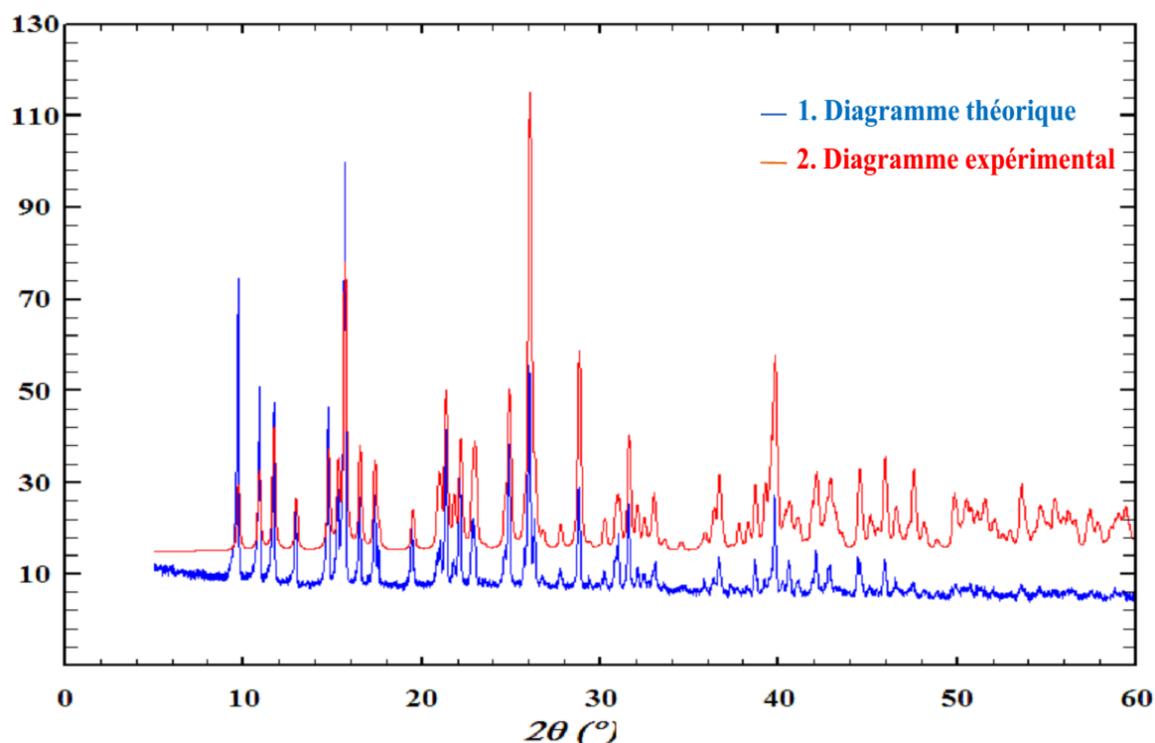


Figure III.7 : Comparaison de diagramme DRX sur poudre et monocristal pour le $\text{Cu}(\text{mip})$.

II.4. Comportement thermique et Caractérisation par spectroscopie IR

II.4.1. Etude Thermique du composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$

A partir de cette technique, il est possible de déterminer la température de dégradation des polymères qui consiste en la température à laquelle est enregistrée une perte de masse d'au moins 5%.

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) ont été réalisées, pour évaluer la stabilité thermique des composés grâce à un appareil d'ATG-ATD couplé dont le principe est de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température.

Le comportement thermique du composé $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$ a été étudié par cette technique d'analyse. Les mesures ont été effectuées sous flux d'azote, avec un taux de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

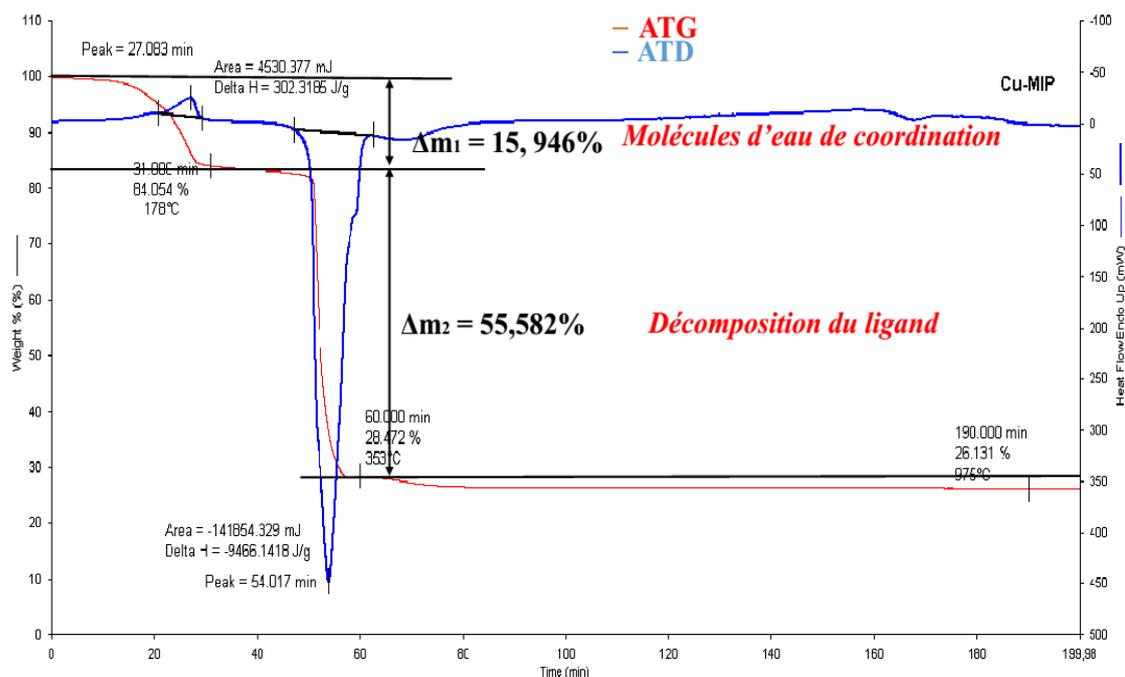


Figure III.8 : Comportement thermique du composé $[Cu(mip)(H_2O)_3]$.

Ainsi, la *figure III.8* montre que ce composé a subi une transformation endothermique et une exothermique avec une perte totale de masse expérimentale de 71,528%. Les intervalles de températures ainsi que les pertes de matériau et de masse correspondante sont récapitulées dans le *tableau III.6*.

Tableau III.6 : Résultats des analyses thermiques du composé $[Cu(mip)(H_2O)_3]$.

<i>Intervalle de température</i>	<i>Perte de matériau</i>	<i>Perte de masse observée (%)</i>	<i>Perte de masse calculée (%)</i>	<i>Endo/Exo</i>
0°C-178°C	3(H ₂ O)	15,946	17,550	Endo
178°C-353°C	mip	55,582	63,097	Exo

On observe une perte de masse correspondant au départ des trois molécules d'eau de coordination caractérisée, sur la courbe d'ATD, par un simple pic endothermique peu intense entre 0-178°C conduisant à un composé anhydre, ce qui est normal car le composé de départ ne présente pas de molécules d'eau de cristallisation.

Dans l'intervalle de température 178°C-353°C, on observe une perte brutale de masse correspondant à la décomposition du ligand 5-méthoxyisophtalate. Dans la courbe ATD, cette perte est caractérisée par un pic exothermique très intense.

Au-delà de 353°C, le résidu consiste principalement à de l'oxyde de Cuivre (CuO) qui est relativement stable.

II.4.2. Spectroscopie IR du composé $[Cu(mip)(H_2O)_3]$

La spectroscopie IR permet l'identification des groupements fonctionnels qui se trouvent dans un échantillon.

Les radiations IR de fréquence (nombre d'onde) comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} sont absorbées par le composé en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Des absorptions caractéristiques du composé sont représentées sur la *figure III.9*.

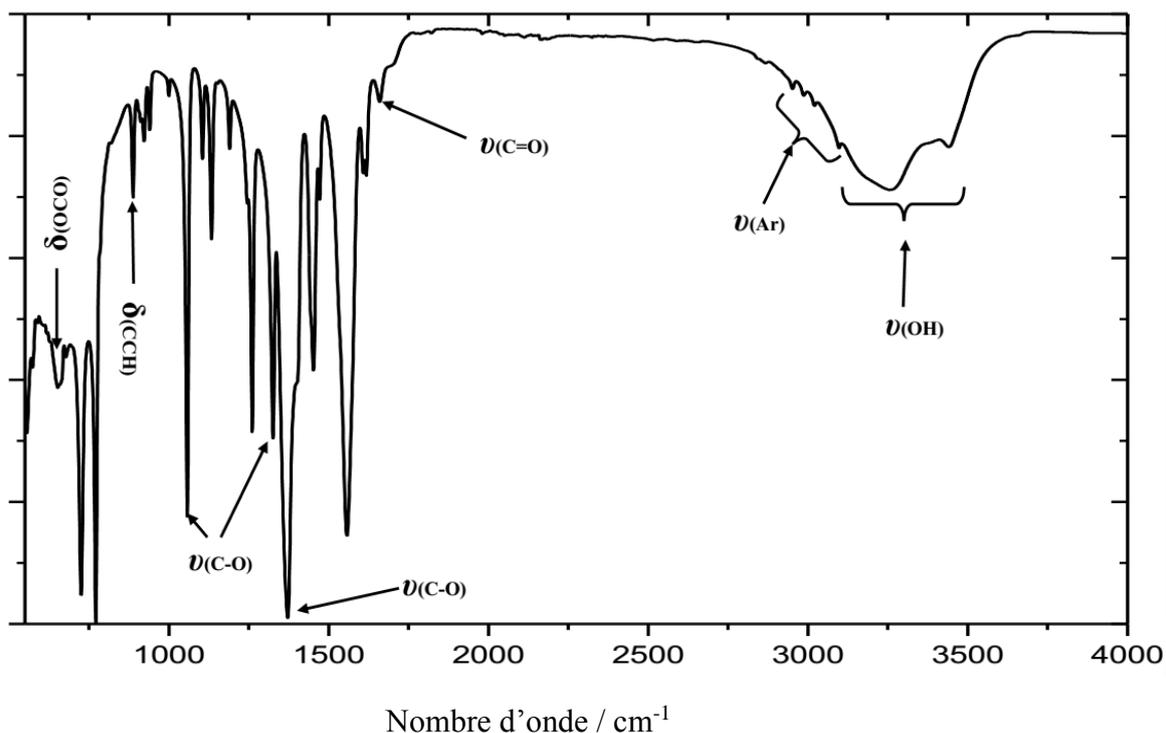


Figure III.9 : Spectre IR du composé $[Cu(mip)(H_2O)_3]$

Le spectre présente une bande large entre $3500-3100\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la vibration $\nu(OH)$, attribuée aux liaisons O-H des molécules d'eau. Vers 3000 cm^{-1} , on observe plusieurs bandes caractéristiques de la vibration ν_{Ar} correspondant au cycle aromatique. La bande observée entre $1670-1650\text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'une vibration $\nu_{C=O}$ associée, correspond à la chélation du métal (Cu). On observe également entre $1620-1600\text{ cm}^{-1}$ deux bandes caractéristiques de la vibration ν_{C-C} (Ar). Vers 1350 cm^{-1} , on observe une bande fine correspondant à une vibration ν_{C-O} associée au métal qui entraîne la polymérisation ; également vers 1050 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} deux bandes caractéristiques de la vibration ν_{C-O} (Ar-OC) de l'éther sont observés. Vers 870 cm^{-1} , une vibration δ_{CCH} hors du plan correspondant à 1H isolé est observé, cela se traduit par les substitutions appartenant à l'aromatique. Enfin entre $650-540\text{ cm}^{-1}$, on observe une vibration δ_{OCO} associée du groupement carboxylate.

III. Etude cristallographique du système [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O

III.1. Condition de cristallisation

La cristallisation du système [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O a été réalisée par la méthode de synthèse en tube en U décrite dans le deuxième chapitre. Les réactifs utilisés au cours de cet essai de cristallisation sont le nitrate de zinc et le sel de sodium de l'acide 5-méthoxyisophtalique avec le même nombre de moles.

i. Résultat

Les conditions d'obtention de monocristaux du système sont résumées dans le *tableau III.7*.

Tableau III.7 : Conditions d'obtention de monocristaux.

Eléments de transition	Gel (7,5%)	Résultat	Nombre de mole d'élément de transition (mmol)	Nombre de mole de Na ₂ Mip (mmol)
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	TEOS	Monocristaux	1/4	1/4

ii. Etude cristallographique

Le cristal obtenu a été passé à la diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre SMART X2S de la société de BRUKER et ensuite traitées à l'aide des logiciels courants de cristallographie. Ainsi les logiciels WinGX ^[1] et SHELX ^[2, 3] ont été utilisés pour la résolution structurale et le logiciel Diamond ^[4] pour les dessins cristallographiques.

Les données cristallographiques et les positions des atomes indépendants sont regroupées dans les *tableaux III.8* et *III.9*.

Tableau III.8 : Données cristallographiques du composé [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O

Données expérimentales de la diffraction des RX sur le composé [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O	
Formule moléculaire	Zn C ₉ H ₁₂ O ₈
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	313.56
Température (K)	298(2)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1 (n° 2)
a (Å)	7.708(3)
b (Å)	8.505(4)
c (Å)	9.689(4)
α (°)	112.204(16)
β (°)	90.766(11)
γ (°)	102.260(11)
V (Å ³)	571.58(40)

Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.82179
Radiation	Monochromatique Mo K α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)
R ^a	0.0451
R _w ^b	0.0921

$$^aR_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma|F_o|$$

$$^bR_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$$

Tableau III.9 : Positions atomiques dans le composé [Zn(mip)(H₂O)₂].H₂O.

Atomes	x/a	y/b	z/c
O3 _w	-0.4608(4)	0.3179(4)	0.0694(3)
H5 _w	-0.462(6)	0.328(6)	-0.020(3)
H6 _w	-0.557(4)	0.236(5)	0.067(5)
C1	0.2094(5)	0.2060(5)	0.2671(4)
C2	0.2184(5)	0.1525(5)	0.3972(4)
C3	0.1687(5)	0.2532(5)	0.5351(4)
H3	0.12930	0.35550	0.54630
C4	0.1769(5)	0.2039(5)	0.6554(4)
C5	0.1187(5)	0.3112(5)	0.8017(4)
C6	0.2316(5)	0.0523(5)	0.6392(4)
H6	0.23830	0.01930	0.72210
C7	0.2759(5)	-0.0494(5)	0.5015(4)
C8	0.2709(5)	0.0016(5)	0.3808(4)
H8	0.30380	-0.06790	0.28700
C9	0.3122(6)	-0.2719(5)	0.5871(4)
H9A	0.39610	-0.19110	0.67410
H9B	0.34210	-0.38620	0.54980
H9C	0.19050	-0.28430	0.61650
O1	0.1564(4)	0.3440(3)	0.2913(3)
O2	0.2558(4)	0.1166(4)	0.1444(3)
O1 _w	-0.1511(4)	0.2108(4)	0.0677(3)
O3	0.0239(4)	0.4124(4)	0.7993(3)
O2 _w	0.3586(4)	0.5864(4)	0.1745(3)
O4	0.1681(4)	0.2884(4)	0.9156(3)
O5	0.3237(4)	-0.2049(3)	0.4714(3)
Zn1	0.0901(1)	0.3908(1)	0.11550
H1 _w	-0.254(3)	0.245(5)	0.068(4)
H2 _w	-0.158(5)	0.110(3)	-0.011(3)
H3 _w	0.433(5)	0.515(4)	0.164(4)
H4 _w	0.366(5)	0.657(4)	0.271(17)

III.2. Description structurale

Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1 (n° 2), avec $a = 7.708(3)\text{\AA}$, $b = 8.505(4)\text{\AA}$, $c = 9.689(4)\text{\AA}$, $\alpha = 112.204(16)^\circ$, $\beta = 90.766(11)^\circ$, $\gamma = 102.260(11)^\circ$, $V = 571.58(43)\text{\AA}^3$ et $Z = 2$.

La représentation de l'unité asymétrique montre clairement que dans ce composé les groupements carboxylates du ligand mip^{2-} sont liés aux centres Zn de deux façons de coordination différentes : monodentate et bidentate pontant. Cependant, les centres Zn pontés par les groupements carboxylate des ligands forment des anneaux planaires de $ZnOCOZnOCO$.

La structure cristalline a un seul type d'ion Zn^{2+} cristallographiquement indépendant. L'ion Zn^{2+} est penta-coordiné par trois atomes d'oxygène provenant de trois ligands et deux atomes d'oxygènes provenant des deux molécules d'eau de coordination.

Dans toute la structure, le ligand mip^{2-} adopte un seul mode de coordination.

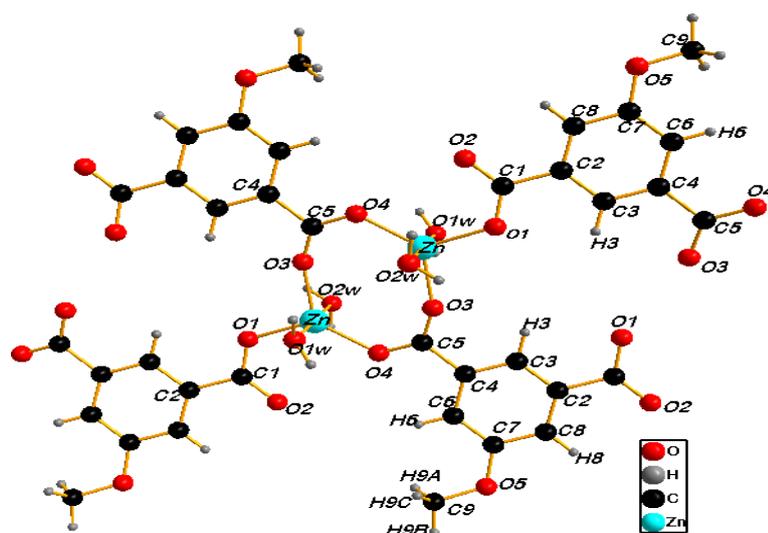


Figure III.10 : Unité asymétrique du composé.

➤ Le polyèdre de coordination du Zn(II)

Le polyèdre de coordination est une bipyramide trigonale. Les atomes d'oxygène O1, O3, et O4 provenant des ligands forment la base triangulaire et les atomes O1w et O2w occupent les deux sommets axiaux comme le montre la *figure III.11*.

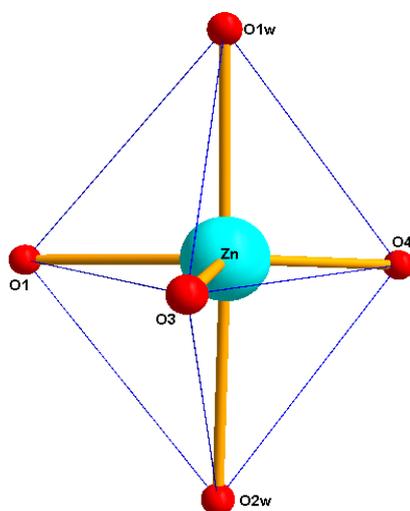


Figure III.11 : Polyèdre de coordination de l'ion Zn^{2+}

➤ **Le ligand**

Le ligand est tridentate et non centrosymétrique ; il est entouré de trois ions de Zn^{2+} (figure III.12). Trois des quatre atomes d'oxygène des groupements carboxylates sont impliqués dans le mode de coordination décrit dans le chapitre premier.

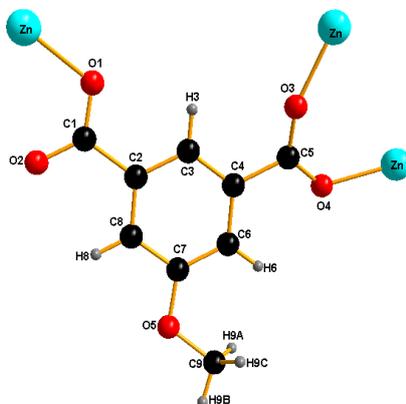


Figure III.12 : Mode de coordination du ligand : μ_3 monodentate et bidentate pontant

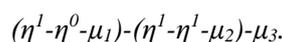


Tableau III.10 : Distances et Angles valenciels autour du ligand.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles valenciels (°)
C1-O1	1,2640	O1-C1-C2	116,183
C1-O2	1,2502	O2-C1-C2	119,735
C1-C2	1,4985	O1-C1-O2	124,072
C4-C5	1,5022	C1-O1-Zn	117,472
C5-O3	1,2478	O3-C5-C4	117,467
C5-O8	1,2579	O4-C5-C4	116,630
		O3-C5-O4	125,893
		C5-O3-Zn	155,982
		C5-O4-Zn	125,185

La structure $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$ peut être décrite par une superposition de chaînes presque planes de $Zn(mip)$. Les chaînes se présentent sous forme de "ruban d'anneaux" unidimensionnel contenant des motifs Zn_2 . Les paires adjacentes de motifs Zn_2 sont reliés par une paire de ligands mip^{2-} formant ainsi les anneaux qui se répètent sur toute la chaîne polymérique.

Dans le plan (101), les chaînes sont parallèles et on observe un décalage d'une chaîne par rapport à ses chaînes voisines de sorte que les molécules d'eau coordonnées à l'ion Zn^{2+} pointent vers l'espace inter-ruban occupée par les molécules d'eau de cristallisation (figure III.13).

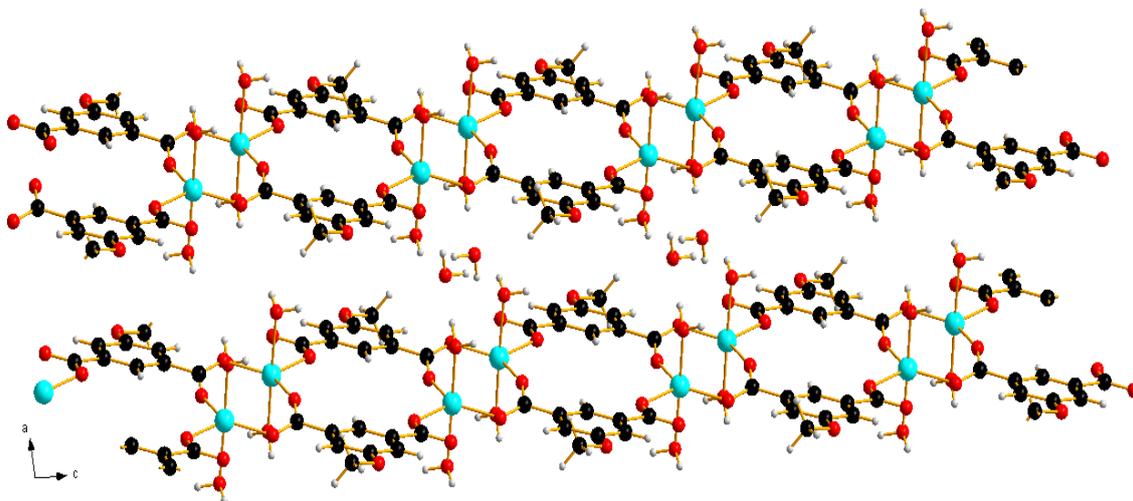


Figure III.13 : Projection de la structure $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ selon l'axe \vec{b} .

Une étude approfondie de la structure nous a permis de mettre en évidence un système de liaisons hydrogènes, entre les molécules d'eau de coordination et les atomes d'oxygène non coordonnés du ligand, permettant ainsi de relier les chaînes polymériques en feuillets selon la direction $[111]$ comme le montre la *figure III.14*. La représentation d'un feuillet selon cette direction montre clairement son caractère bidimensionnel.

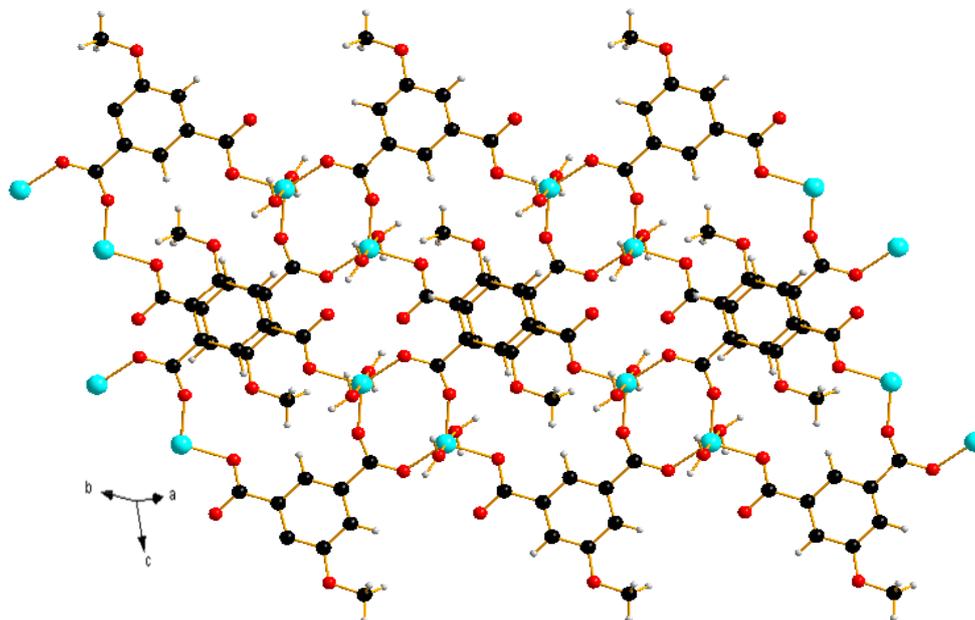


Figure III.14 : Structure d'un feuillet selon la direction $[111]$

La projection de la structure selon l'axe \vec{c} laisse apparaître les molécules d'eau de cristallisation qui occupent l'espace inter-feuillet ; et ce sont ces molécules d'eau impliquées aux liaisons hydrogènes reliant les feuillets qui confèrent ainsi à la structure son caractère 3D. La figure suivante donne une représentation de la structure tridimensionnelle avec les liaisons hydrogènes assurant la stabilité du composé $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

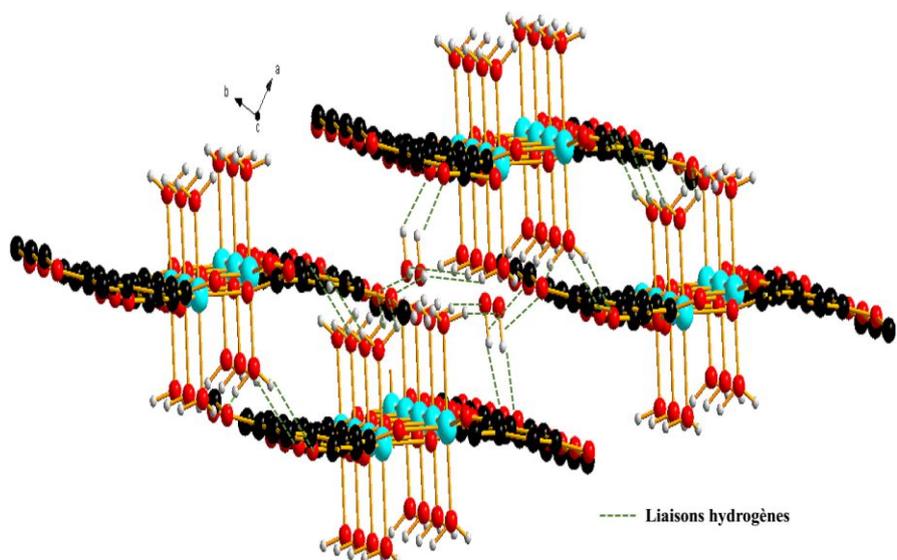


Figure III.15 : Représentation de la structure 3D avec les liaisons hydrogène selon l'axe \vec{c} .

III.3. Etude sur poudre

Le précipité de $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été préparé selon la méthode décrite par M. Watanabé [5]. La solution aqueuse de nitrate de zinc hydraté (1/4 mmol) et la solution du sel alcalin de l'acide 5-méthoxyisophtalique, $\text{Na}_2(\text{mip})$ (1/4 mmol), ont été préparées.

Environ 40 mL de chacune de ces solutions ont été placés dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Le ballon a été maintenu sous agitation magnétique jusqu'à ce que la précipitation du produit soit complète.

La comparaison du diagramme expérimental de diffraction des RX de la poudre obtenue avec le diagramme de diffraction des RX calculé à partir de la structure par PowderCell [6] met en évidence que la poudre obtenue présente la même structure cristalline que le composé $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

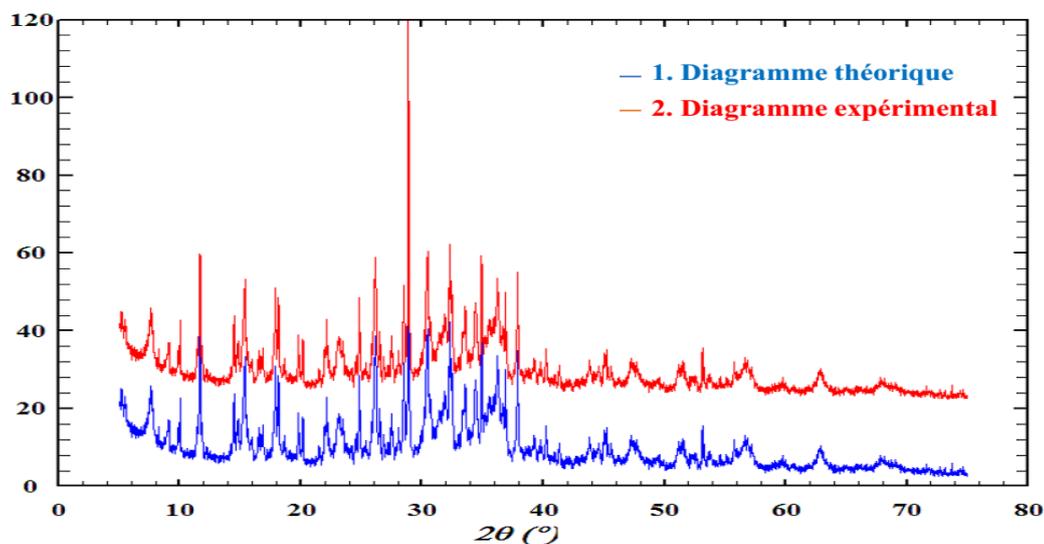


Figure III.16 : Comparaison de diagramme DRX sur poudre et monocristal pour le $\text{Zn}(\text{mip})$.

III.4. Comportement thermique et caractérisation par spectroscopie IR

III.4.1. Comportement thermique du composé $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) ont été réalisées grâce à un appareil d'ATG-ATD couplé. La figure III.17 montre les courbes d'ATG-d'ATD qui ont été obtenues sur la poudre du composé $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$.

Les mesures ont été effectuées sous flux d'azote, avec un taux de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

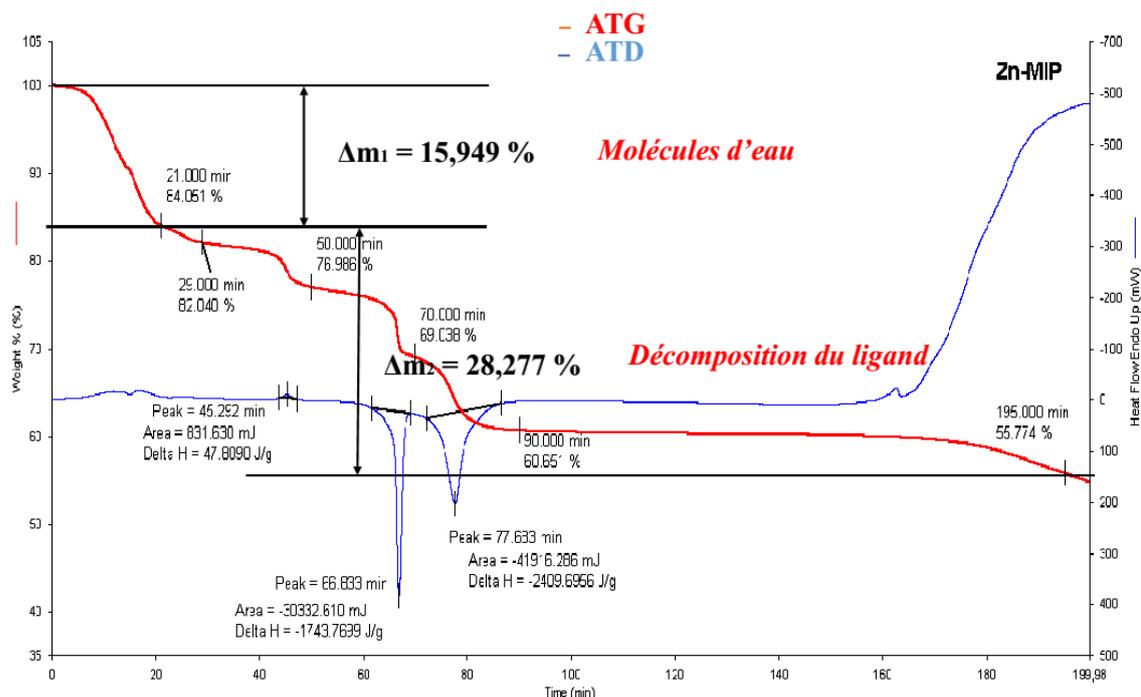


Figure III.17 : Comportement thermique du composé $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$.

La courbe d'ATD montre que le composé a subi un phénomène endothermique et deux phénomènes exothermiques avec une perte de masse totale de 44,226 %.

La déshydratation du composé commence vers la cinquième minute de chauffe et la perte de masse atteint 15,949 % à 21 minutes, ceci correspond au départ des molécules d'eau comme l'indique la courbe d'ATG. Dans l'intervalle de temps 21-195 minutes, on observe une perte de masse de 28,277 % correspondant à la décomposition du ligand.

Le résidu (ZnO) ne relève pas de perte de poids notable au fur et à mesure que la température augmente.

III.4.2. Spectroscopie IR du composé $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$

La spectroscopie infrarouge a été réalisée sur la poudre du composé $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$ dans le domaine de fréquence de 4000 à 500 cm^{-1} . Des bandes caractéristiques du spectre IR sont regroupées sur la figure III.18.

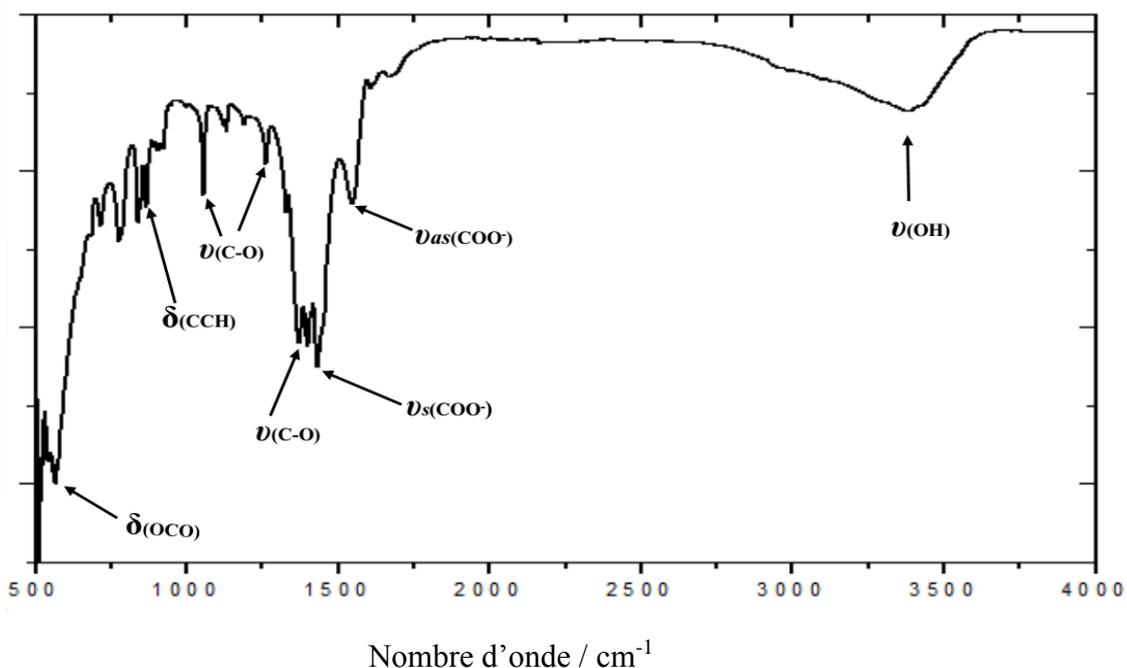


Figure III.18 : Spectre IR du composé $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$.

Le spectre IR présente une bande large vers 3500 cm^{-1} , caractéristique d'une vibration $\nu_{(OH)}$, correspondant aux liaisons O-H des molécules d'eau. Vers 3000 cm^{-1} , on observe les bandes caractéristiques de la vibration ν_{Ar} correspondant au cycle aromatique. Les bandes d'absorption associées aux vibrations asymétrique $\nu_{as(COO^-)}$ entre $1610\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ et symétrique $\nu_{s(COO^-)}$ entre $1450\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ des fonctions carboxylate du ligand sont également observées. Vers 1350 cm^{-1} , une bande fine caractéristique de la vibration ν_{C-O} associée est observée. On observe également deux bandes, vers 1050 cm^{-1} et vers 1275 cm^{-1} , caractéristiques de la vibration ν_{C-O} (Ar-OC) de l'éther. Aussi vers 870 cm^{-1} , on a une vibration δ_{CCH} hors du plan correspondant à 1H isolé. Enfin entre $650\text{--}540\text{ cm}^{-1}$, on observe une vibration δ_{OCO} associée du groupement carboxylate.

Pour conclure ce chapitre, nous rappelons que nous avons synthétisé deux structures cristallines à caractère tridimensionnel, mais il se trouve que celle à base de zinc a déjà été synthétisée par L. J. McCormick et *al.* [7] via la méthode solvothermale. Cette présente étude a permis de faire une interprétation détaillée de la structure cristalline et du processus de décomposition des composés $[Cu(mip)(H_2O)_3]$ et $[Zn(mip)(H_2O)_2].H_2O$.

Ces complexes ont été obtenus par la chimie douce. La méthode de synthèse par voie gel permet alors d'obtenir de nouvelles structures de polymères de coordination. Les méthodes de synthèse solvothermale et hydrothermale ne sont donc pas les seuls et uniques moyens d'obtention de structures cristallines.

Références bibliographiques du chapitre III.

- [1] L. J. Farrugia, « WinGX Software », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, **1999**, 837-838.
- [2] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. D*, vol. 49, **1993**, 18-23.
- [3] G. M. Sheldrick and T. R. Schneider, «SHELXL: High-Resolution Refinement», *Macromol.Crystallogr. Part BEds CWCarter RMSweet*, vol. 277, **1997**, 319-343.
- [4] Diamond 2.1, K. Brandenburg, Germany, **1998**.
- [5] M. Watanabé, K. Nagashima, *J. Inorg. Nucl. Chem*, vol. 33, **1971**, 3604-3608.
- [6] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell 2.3*, **1999**.
- [7] L. J. McCormick, S. A. Morris, S. J. Teat et al, *Coordination polymers of Zn (II) and 5-methoxyisophthalate*, *Dalton Trans*, **2015**.

Conclusion et Perspectives

En résumé nous pouvons retenir qu'au cours de ce mémoire, nous avons pu préparer des poudres microcristallines par mise en présence directe des réactifs et synthétiser des cristaux via une méthode de diffusion lente à travers un pont de gel.

La superposition des diagrammes de diffraction des poudres obtenues nous a permis d'identifier une famille isostructurale composée des éléments Fe, Cr, Co, Ni, Mn et Cu.

La résolution structurale qui a été faite par exploitation des données de la diffraction des rayons X sur les monocristaux nous a amené à distinguer deux composés de formule :

✓ $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_3]$, qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$ ($n^\circ 15$) avec $a = 21.665(6) \text{ \AA}$, $b = 9.079(2) \text{ \AA}$, $c = 13.764(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 122.765(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 8$, qui constitue le premier exemple de système $\text{Cu}(\text{mip})$ tridimensionnel ne renfermant aucune molécule d'eau de cristallisation.

✓ $[\text{Zn}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui cristallise dans le système triclinique groupe d'espace $P-1$ ($n^\circ 2$) avec $a = 7.708(3) \text{ \AA}$, $b = 8.505(4) \text{ \AA}$, $c = 9.689(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 112.204(16)^\circ$, $\beta = 90.766(11)^\circ$, $\gamma = 102.260(11)^\circ$, et $Z = 2$, présente également une structure tridimensionnelle.

La projection de leur réseau dans un plan bien défini montre que ces structures sont constituées d'une superposition de chaînes polymériques unidimensionnelles en zig-zag.

L'étude de leurs propriétés thermiques avec les méthodes d'analyses d'ATG et d'ATD montre que l'extraction des molécules d'eau dans ces systèmes est non seulement irréversible mais s'accompagne aussi d'une perte de cristallinité. Ces expériences montrent donc que le chauffage détruit le réseau moléculaire pour donner une poudre anhydre.

En perspective, il conviendra dans le cadre d'une thèse de doctorat, de faire une étude approfondie de ces structures obtenues pour mieux appréhender leurs propriétés magnétiques et luminescentes. Il conviendra aussi, de poursuivre la synthèse de polymères de coordination à base d'ions lanthanides et du ligand 5-méthoxyisophtalate avec les gels qui laissent croire à l'existence de nouvelles structures 3D.

Annexes

Annexe 1 : Complément sur les métaux de transition

Le terme métal de transition désigne une famille d'éléments chimiques du tableau périodique ; en pratique, il est souvent utilisé pour désigner les éléments du bloc d. L'UICPA définit les métaux de transition comme les éléments qui ont une sous-couche **d** partiellement ou complètement remplie ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche **d** incomplète.

Les métaux de transition peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation ; mais si les éléments de transition sont définis comme des éléments pour lesquels il existe une sous-couche **d** incomplète, dans l'un de leurs degrés d'oxydation, ceci exclut le groupe IIB (zinc, cadmium, mercure) dont les éléments ont une configuration nd^{10} dans leur degré d'oxydation usuel le plus élevé (2+)

Leur abondance dans la croûte terrestre est très variable. Les tableaux ci-dessous donnent les valeurs pour l'ensemble des éléments. Le fer est le plus abondant (4^{ème} élément dans la croûte terrestre), et est le plus utilisé.

Première ligne (3d)

Élément	Symbole (numéro atomique)	Configuration électronique	Degrés d'oxydation principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm)
Scandium	Sc (21)	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25, 31 ^{ème}
Titane	Ti (22)	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3, +4	6320, 9 ^{ème}
Vanadium	V (23)	[Ar] 3d ³ 4s ²	+2 à +5	136, 19 ^{ème}
Chrome	Cr (24)	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	+2 à +6	122, 21 ^{ème}
Manganèse	Mn (25)	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	+2 à +7	900, 12 ^{ème}
Fer	Fe (26)	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	+2 à +6	50000, 4 ^{ème}
Cobalt	Co (27)	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	+2 à +5	29, 30 ^{ème}
Nickel	Ni (28)	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	+2 à +4	99, 22 ^{ème}
Cuivre	Cu (29)	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	+1 à +3	68, 25 ^{ème}
Zinc	Zn (30)	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76, 24 ^{ème}

Deuxième ligne (4d)

Yttrium	Y (39)	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	31, 29 ^{ème}
Zirconium	Zr (40)	[Kr] 4d ² 5s ²	+2 +3, +4	162, 18 ^{ème}
Niobium	Nb (41)	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	+2 à +5	20, 32 ^{ème}
Molybdène	Mo (42)	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	+2 à +6	1,2, 55 ^{ème}
Technétium	Tc (43)	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	+2 à +7	-
Ruthénium	Ru (44)	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	+2 à +8	10 ⁻⁴
Rhodium	Rh (45)	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	+2 à +6	10 ⁻⁴
Palladium	Pd (46)	[Kr] 4d ¹⁰	0, +2, +4	1,5. 10 ⁻²
Argent	Ag (47)	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	+1 à +3	8. 10 ⁻²
Cadmium	Cd (48)	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	+2	16. 10 ⁻²

Troisième ligne (5d)

Hafnium	Hf (72)	[Xe] 5d ² 6s ²	+2 +3, +4	2,8 (44 ^{ème})
Tantale	Ta (73)	[Xe] 5d ³ 6s ²	+2 à +5	1,7 (52 ^{ème})
Tungstène	W (74)	[Xe] 5d ⁴ 6s ²	+2 à +6	1,2 (55 ^{ème})
Rhénium	Re (75)	[Xe] 5d ⁵ 6s ²	+2 à +7	10 ⁻³
Osmium	Os (76)	[Xe] 5d ⁶ 6s ²	+2 à +8	5. 10 ⁻³
Iridium	Ir (77)	[Xe] 5d ⁷ 6s ²	+2 à +6	10 ⁻³
Platine	Pt (78)	[Xe] 5d ⁹ 6s ¹	0, +2, +4, +5, +6	10 ⁻²
Or	Au (79)	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	+1, +3, +5	4.10 ⁻³
Mercure	Hg (80)	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	+1, +2	8. 10 ⁻²

D'une manière générale, les orbitales *d* des métaux de transition sont accessibles et participent à l'établissement de liaisons de coordination. L'énergie du champ des ligands est extrêmement importante pour la réactivité et les propriétés des éléments de transition. Les bons nombres quantiques pour décrire l'état fondamental des éléments de transition sont *L* et *S* mais le couplage spin-orbite augmente avec *Z*.

Annexe 2 : Structure cristallographique

Les monocristaux ont été utilisés pour les études cristallographiques. Les déterminations structurales ont été effectuées à partir des données cristallographiques enregistrées à l'aide d'un diffractomètre SMART X2S.

Les cristaux, sensibles à l'air, ont préalablement été scellés en capillaire de Lindemann. Les monocristaux doivent être de bonne qualité (faible mosaïcité), de taille convenable (quelques dixièmes de millimètres) et de morphologie la plus isotrope possible, les intensités diffractées par un monocristal sont alors enregistrées à l'aide du diffractomètre.

La détermination des paramètres de maille, de la symétrie, du groupe d'espace ainsi que l'affinement structural ont été réalisés à partir de données collectées par le diffractomètre SMART X2S.

Le diffractomètre SMART X2S se caractérise par :

- ✓ une source de rayons X (anticathode de molybdène) ;
- ✓ un monochromateur à lame de graphite, permettant de sélectionner la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ;
- ✓ un goniomètre 4 cercles permettant la rotation du cristal autour des 3 axes (ω , κ et ϕ), permettant aussi de positionner les plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur). Dans cette géométrie type Kappa, une tête goniométrique est montée sur un bras qui peut tourner autour de l'axe κ , formant un angle de 50° avec l'axe principal vertical de l'instrument.

Les structures cristallographiques ont été résolues par les méthodes directes à l'aide des programmes WinGX, SHELXS-97 et SHELXL-97. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme DIAMOND.

Paramètres d'agitation thermique des atomes du composé [Cu(mip)(H₂O)₃]

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu1	0.0065(4)	0.0227(4)	0.0326(4)	0.00338(18)	0.0063(3)	0.0016(2)
O1	0.0096(15)	0.0333(19)	0.0375(19)	0.0047(14)	0.0074(14)	0.0001(15)
O2	0.0214(17)	0.030(2)	0.042(2)	0.0101(14)	0.0152(16)	0.0040(16)
O3	0.0154(17)	0.0204(18)	0.065(3)	-0.0006(13)	0.0095(18)	0.0044(17)
O4	0.0154(16)	0.038(2)	0.0313(18)	0.0070(15)	0.0092(14)	0.0007(16)
O5	0.0236(17)	0.0298(18)	0.045(2)	-0.0097(15)	0.0144(16)	-0.0076(16)
O6	0.0238(18)	0.037(2)	0.041(2)	-0.0014(16)	0.0183(17)	0.0017(17)
O8	0.0138(16)	0.040(2)	0.0356(19)	-0.0006(14)	0.0033(15)	0.0085(16)
C1	0.009(2)	0.033(3)	0.027(2)	0.0035(19)	0.0102(19)	0.003(2)
C2	0.012(2)	0.024(2)	0.026(2)	0.0017(17)	0.0109(19)	0.0009(19)
C3	0.007(2)	0.026(3)	0.032(3)	-0.0030(16)	0.0083(19)	-0.0017(19)

C4	0.013(2)	0.024(2)	0.036(3)	0.0033(18)	0.013(2)	0.003(2)
C5	0.036(3)	0.027(3)	0.110(6)	-0.013(3)	0.017(4)	-0.010(4)
C6	0.006(2)	0.031(3)	0.026(2)	0.0041(17)	0.0054(18)	0.0036(19)
C7	0.012(2)	0.026(2)	0.028(2)	-0.0022(17)	0.0111(18)	-0.0020(19)
C8	0.012(2)	0.023(2)	0.029(2)	0.0028(17)	0.0109(19)	-0.0005(18)
C9	0.010(2)	0.033(3)	0.029(3)	0.0028(18)	0.009(2)	0.004(2)

Distances interatomiques et angles de liaison dans le composé [Cu(mip)(H₂O)₃]

<u>Atome 1</u>	<u>Atome 2</u>	<u>Distance (Å)</u>	<u>Atome 1</u>	<u>Atome 2</u>	<u>Distance (Å)</u>
Cu1	O7	1.928(3)	C2	C8	1.378(6)
Cu1	O1	1.942(3)	C2	C3	1.398(6)
Cu1	O4	1.977(4)	C3	C4	1.371(6)
Cu1	O6	2.021(3)	C3	H3	0.9300
Cu1	O5	2.291(3)	C4	C6	1.384(6)
O1	C1	1.269(5)	C5	H5A	0.9600
O2	C1	1.251(6)	C5	H5B	0.9600
O3	C4	1.383(6)	C5	H5C	0.9600
O3	C5	1.406(7)	C6	C7	1.386(6)
O4	H@4	0.821(10)	C6	H6	0.9300
O4	H@1	0.817(10)	C7	C8	1.377(6)
O7	C9	1.265(6)	C7	C9 ⁱ	1.504(6)
O8	C9	1.254(6)	C8	H8	0.9300
C1	C2	1.504(6)	C9	C7 ⁱⁱ	1.504(6)

<u>Atome 1</u>	<u>Atome 2</u>	<u>Atome 3</u>	<u>Angle (°)</u>
O7	Cu1	O1	176.21(14)
O7	Cu1	O4	89.19(14)
O1	Cu1	O4	87.92(14)
O7	Cu1	O6	90.99(14)
O1	Cu1	O6	91.75(14)
O4	Cu1	O6	176.71(14)
O7	Cu1	O5	94.00(14)
O1	Cu1	O5	88.74(13)
O4	Cu1	O5	96.01(14)
O6	Cu1	O5	87.25(14)
C1	O1	Cu1	112.3(3)
C4	O3	C5	118.1(4)
Cu1	O4	H@4	112.1(4)
Cu1	O4	H@1	121.2(4)
H@4	O4	H@1	104.5(2)
C9	O7	Cu1	118.7(3)
O2	C1	O1	123.5(4)
O2	C1	C2	119.3(4)
O1	C1	C2	117.1(4)
C8	C2	C3	120.3(4)
C8	C2	C1	119.8(4)

C3	C2	C1	119.9(4)
C4	C3	C2	118.8(4)
C4	C3	H3	120.600
C2	C3	H3	120.600
C3	C4	O3	123.9(4)
C3	C4	O3	123.9(4)
O3	C4	C6	114.9(4)
O3	C5	H5A	109.500
O3	C5	H5B	109.500
H5A	C5	H5B	109.500
O3	C5	H5C	109.500
H5A	C5	H5C	109.500
H5B	C5	H5C	109.500
C4	C6	C7	119.8(4)
C4	C6	H6	120.100
C7	C6	H6	120.100
C8	C7	C6	119.6(4)
C8	C7	C9 ⁱ	121.4(4)
C6	C7	C9 ⁱ	119.0(4)
C7	C8	C2	120.5(4)
C7	C8	H8	119.800
C2	C8	H8	119.800
O8	C9	O7	124.0(4)
O8	C9	C7 ⁱⁱ	119.6(4)
O7	C9	C7 ⁱⁱ	116.3(4)

(i) $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$

(ii) $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$

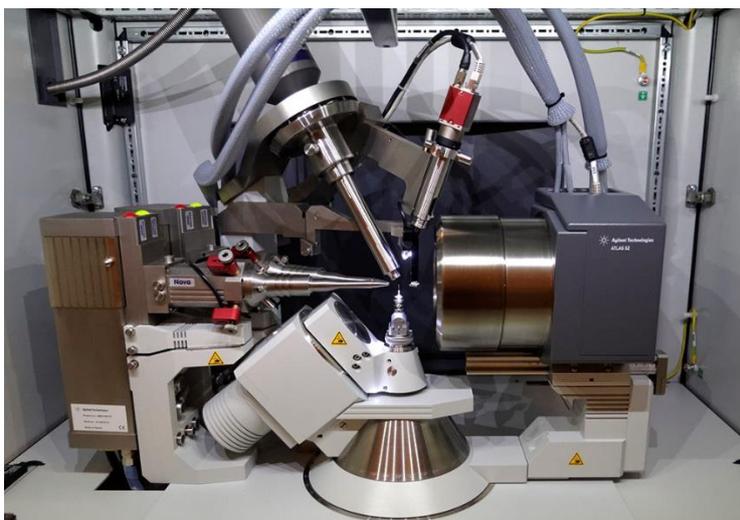
Annexe 3 : Techniques expérimentales

- Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.



Photographie d'un diffractomètre RX

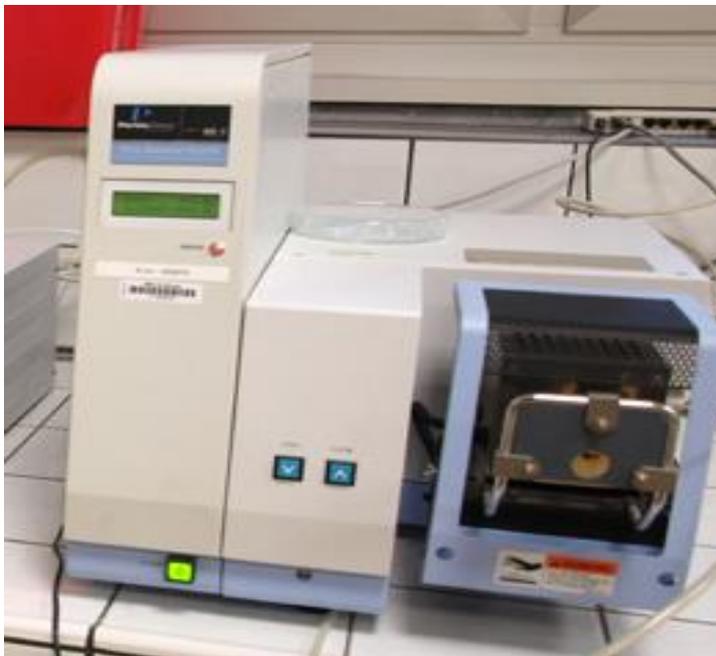
- Analyses thermiques

Les mesures ATG-ATD ont été réalisées grâce à l'Analyseur PYRIS Diamond TG/ATD Standard System de PerkinElmer. Cet appareil permet de réaliser simultanément des mesures d'ATG et d'ATD. Le couplage ATG-ATD permet d'associer la variation de masse avec l'effet thermique correspondant (endo ou exo).

Le principe consiste à enregistrer les variations de masse et de température d'un échantillon (solide ou liquide) en fonction du temps. Cette variation peut être due à une déshydratation, une

décomposition avec départ gazeux ou une réaction avec absorption de gaz, un changement structural sans variation de masse.

Cet appareil donne la possibilité de pouvoir travailler durant le chauffage sous deux gaz différents.



Photographie de l'appareil ATG-DTA couplé

L'appareil ATG-ATD couplé utilise un mécanisme de balance avec un système horizontal différentiel. Les variations de masse des échantillons sont mesurées grâce à une thermobalance.

La technique d'ATG a été utilisée pour la première fois par URBAIN et BOULENGER en 1912, son développement a été tributaire de la construction de son instrument : la thermobalance. Cependant le véritable essor de la thermogravimétrie ne commença que vers 1950 en France avec la mise sur le marché, par la Société ADAMEL, de la thermobalance CHEVENARD. La balance de l'échantillon et la balance de la référence sont indépendamment supportés par un pivot. Quand la masse varie, le mouvement est transmis à l'opposé par l'intermédiaire du pivot et le détecteur de position optique varie dans la position d'une fente. Le signal provenant du détecteur de position optique est envoyé au circuit de la balance. Le circuit de la balance fournit le courant suffisant à la bobine pour que le système retourne à sa position d'équilibre. Les courants circulant à travers la bobine du côté de l'échantillon et du côté de la référence sont détectés et convertis en des valeurs de masse.

La technique d'ATD, apparue en 1887 à la suite des travaux de H. le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre une nacelle contenant l'échantillon et une nacelle de référence vide, à l'aide de thermocouples. La différence de température ΔT est liée à la quantité

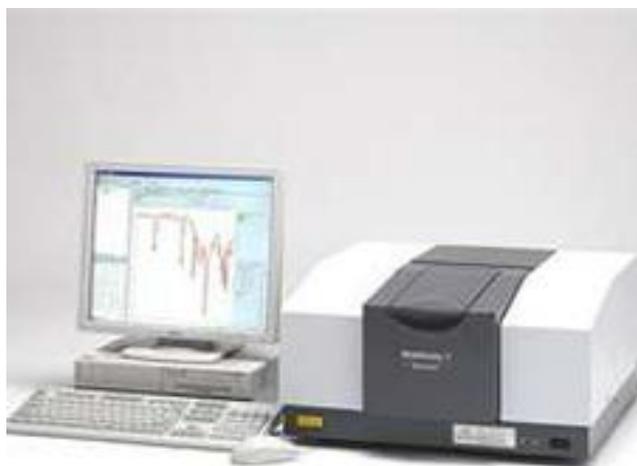
de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. On enregistre ainsi ΔT en fonction du temps. Ceci permet de déceler des pics de transformations endothermiques et exothermiques. Dans l'appareil TG-ATD couplé, les thermocouples sont en Platine/Platine-Rhodié 13%. Ils sont incorporés à l'extrémité de chaque tube en céramique des balances et permettent ainsi la mesure de la différence de température entre celle de l'échantillon et celle de la référence.

- **Spectroscopie infrarouge**

Cette technique se base sur les vibrations des molécules excitées par un rayonnement infrarouge. Les longueurs d'onde vibrationnelles étant spécifiques pour des classes de molécules, un spectre permet l'identification de composés organiques ou de minéraux.

Un échantillon de faible dimension est préparé de manière à permettre le passage du rayonnement infrarouge dans son épaisseur. Le rayonnement résiduel, après absorption des longueurs d'ondes par les molécules vibrantes, est enregistré et traité sur un écran. La comparaison du spectre obtenu avec des bases de données permet l'identification des molécules présentes dans le composé.

Un des intérêts de cette méthode dans notre champ d'application réside dans la caractérisation des molécules organiques.



Photographie d'un spectroscope IR