

# Université Assane SECK de Ziguinchor



**UFR SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**Département de Chimie**



Spécialité Chimie du Solide et des Matériaux

**Sujet :**

*Synthèse et caractérisation structurale  
d'une nouvelle famille de polymères de  
coordination poreux à base d'oxalate.*

Présenté et soutenu par **M. Cheikh MBAYE**  
**Le samedi 02 juillet 2022**

**Devant le jury composé de :**

Dr Mbaye Diagne MBAYE	Maître de Conférences – UASZ	<b>Président</b>
Dr Insa BADIANE	Assistant – UASZ	<b>Rapporteur</b>
Dr Abdou MBAYE	Maître Assistant – UASZ	<b>Examineur</b>
Dr Albert Manga BADIANE	Chercheur Associé – UASZ	<b>Examineur</b>
Prof. Magatte CAMARA	Professeur Titulaire – UASZ	<b>Directeur de Stage</b>

## **DEDICACE :**

Je dédie ce travail,

À cette femme exceptionnelle qui m'inspire depuis toujours et à qui je dois tout.

À cette femme d'affaires, créative et rigoureuse qui m'encourage à changer le monde.,

À ma meilleure amie, toujours disponible et attentive qui m'a donné les plus précieux conseils et m'a pardonné mes erreurs.

À cette mère courageuse et forte qui m'a protégé de toutes ses forces et qui m'a aimé de tout son cœur.

À cette mère bienveillante et généreuse, qui avait toujours un mot pour reconforter les personnes qui traversaient les dures épreuves de la vie.

À cette mère tolérante et compatissante qui m'a élevé dans l'amour de son prochain et le respect de tout le monde.

À cette mère exigeante et ambitieuse, qui a guidé mes pas et qui est à l'origine de toutes mes réussites.

Ton absence n'effacera jamais le souvenir des jours heureux Maman, tu étais pour moi la meilleure des mères, une mère en or dont le cœur est fait de lumière.

**\*MAMAN JE T'AIME\***

Repose en paix, en ma vie tu restes le plus beau thème.

Ton amour pour moi, aujourd'hui encore, la joie sème.

**\*JE NE T'OUBLIERAI JAMAIS\***

## **Remerciements :**

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

L'entame de mes remerciements vont d'abord vers mon directeur de stage, le **Prof. Magatte CAMARA** pour son encadrement, sa disponibilité, son soutien. Je lui adresse toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail :

Au **Prof. Mbaye Diagne MBAYE**, au **Dr Insa BADIANE** pour son accompagnement et ses multiples conseils d'avoir accepté de rapporter ce travail, au **Dr Abdou MBAYE** et au **Dr Albert Manga BADIANE** d'avoir accepté d'examiner ce document.

Mes remerciements au **Dr Mamoudou DIALLO** pour sa disponibilité et ses orientations bibliographiques durant tout le travail.

Je tiens également à remercier tous les professeurs du département de Chimie de l'Université Assane Seck de Ziguinchor : Prof. Abdoulaye GASSAMA, Prof. Chérif BALDE, Dr Mame Seyni SYLLA, Dr Saïdou Nourou DIOP, Dr Mamadou LO, Dr Pape Aly GAYE et Dr Oumar SAMBOU.

Je remercie particulièrement Mme Penda Seydi DEME, pour son soutien et ses conseils mais aussi pour avoir accepté de caractériser tous les composés obtenus durant mon stage.

Je remercie tous les doctorants du LCPM.

A Mme Mariama COLY, à qui je témoigne toute ma reconnaissance pour son aide.

Je remercie mes camarades de promotion : Mamadou SARR, Mouhamet DIARRA, Souleymane MBAYE, Ismaila DIOP, Marcel Dominique DIOUF, Marie SOW, Ndéye Rokhaya DIATTA, Khaly FALL, Ablaye DIEDHIOU, Moussa DIOUF, Mamadou NDIAYE, Moustapha DIAGNE et Alphousseyni BODIAN.

Je vous témoigne toute ma gratitude.

Je remercie toute ma famille, particulièrement mon Père qui n'a ménagé aucun effort pour ma réussite mais aussi mes frères et sœurs pour leurs conseils et leur disponibilité.

A ma sœur Djimby MBAYE, très soucieuse de l'avancée de mon travail, je te remercie pour ton soutien.

J'adresse mes sincères remerciements à mes amis : Fatoumata Bintou Rassoul DIENG, Chérif Ousseynou Laye THIOME, Mame Libasse Laye NIANG, El hadji Ibrahima Sotto DRAME, Ousseynou FALL, Alassane SY, Djiby BA, Khadim DIOP, Amadou GUEYE, Khadim SARR, Serigne Mbacké DIENE, Aba GUEYE, Médoune PANNEH, Bassine BADJI, Coumba NDIAYE, Soxna NDIAYE, Ndéye Awa NDIAYE, Ndéye Fatou DIAGNE, Mamadou Ndaw DIA, Serigne Mbacké DIENE, Memadou Ba, Assane NDAW.

A Mme Khady GUEYE, je te remercie pour ton attention, ta gentillesse et ton soutien.

A mes tuteurs Monsieur et Madame SECK, Fatou GOUDIABY et Ndèye NDIAYE à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour l'accueil, le soutien et les conseils. Recevez mes remerciements les plus chaleureux.

A mes collaborateurs de DBE, B2C, Mbaye SÉYE, je n'oublierai jamais votre aide, je vous en suis éternellement reconnaissant.

## Résumé :

La connaissance de la structure des matériaux moléculaires, associée à des concepts cristallographiques, a toujours aidé le chimiste à comprendre la formation des solides à partir d'entités données et a, par voie de conséquences, attisé son imagination pour construire de nouvelles combinaisons variées. Toutefois, l'élaboration d'un monocristal, de taille, de pureté et de perfection de cristallisation suffisante, reste la condition nécessaire. Notre travail a consisté à synthétiser, par diffusion lente en milieu gel, de nouveaux matériaux moléculaires à base de lanthanides et du ligand oxalate difficiles, voire impossibles, à obtenir par les méthodes chimiques conventionnelles.

Au cours de notre stage, nous avons synthétisé et caractérisé structurellement deux familles de polymères de coordination à base de lanthanides et du ligand oxalate :

Les composés  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  avec  $\text{Ln} = \text{Tb}$  et  $\text{Gd}$  cristallisent dans le système monoclinique de groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$  ( $n^\circ 14$ ) avec  $a = 11,0301(8)$ ,  $b = 9,5403(6)$ ,  $c = 9,9934(7)$ ,  $\beta = 114,545^\circ$  (2) et  $Z = 2$ . Leur structure cristalline consiste en une superposition de plans moléculaires en nid d'abeilles.

Les composés  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$  avec  $\text{Ln} = \text{Er}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Dy}$  et  $\text{Yb}$  qui cristallisent cristallisent dans le système hexagonal, groupe d'espace  $\text{R}-3$  ( $n^\circ 148$ ) avec  $a = 30,8712(10)\text{Å}$ ,  $c = 7,2532(2)\text{Å}$  et  $Z = 18$ . Leur structure cristalline est construite par des canaux à sections hexagonales dans lesquels sont insérées les molécules d'eau de cristallisation.

**Mots clés :** Lanthanides, Cristallogenèse, Caractérisation structurale, Oxalate de lanthanide, Polymères de coordination, Structure cristalline.

# Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iv
Sommaire.....	v
Abréviations.....	vii
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction.....	1
Chapitre I : Généralités	
1. GENERALITE SUR LES LANTHANIDES .....	3
1.1. Propriétés générales des terres rares.....	4
1.1.1. Configuration électronique.....	4
1.1.2. Chimie de coordination des terres rares .....	5
1.1.3. Rayon ionique et degrés d'oxydation .....	8
188.....	9
1.2. Applications.....	10
2. INTERET DU LIGAND .....	14
2.1. Généralité .....	14
2.2. Propriétés du ligand oxalate .....	14
2.3. Structure du ligand .....	14
2.4. La chimie des oxalates de terres rares .....	15
2.4.1. Les oxalates de terres rares "hexahydrates" $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (avec Ln = Er – Lu incluant l'Y) .....	16
2.4.2. Les oxalates de terres rares "décahydrates" $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (avec Ln = La – Er incluant l'Y) .....	17
2.5. Mode de coordination du ligand oxalate .....	18
1. GEL ET CRISTALLOGENESE .....	23
1.1. Les gels.....	23
1.2. Généralités sur les Gels .....	23
1.1.1. Les gels chimiques .....	25
1.1.2. Les gels physiques.....	26
1.1.3. Synthèse du gel Agar-agar.....	27
2. CRISTALLOGENESE.....	27
2.1. Cristallogenèse en tube en U .....	28
2.2. Cristallogenèse en tube en essai .....	28

2.3.	Facteurs influençant la cristallogénèse .....	29
3.	SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS .....	30
3.2.	Synthèse des Produits de départ .....	30
3.2.1.	Synthèse des chlorures de terres rares hydratées .....	30
3.2.2.	Synthèse du sel de sodium de l'acide oxalique .....	31
4.	ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES COMPOSÉS $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :.....	32
4.2.	Composé $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ avec Ln = Tb et Gd .....	33
4.2.1.	Condition de cristallogénèse.....	33
4.2.2.	Description structurale.....	33
4.3.	Composé $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ avec Ln = Er, Eu, Pr, Dy et Yb.....	42
4.3.1.	Condition de cristallogénèse.....	42
4.3.2.	Description structurale.....	42
	Conclusion et perspective.....	54
	Annexes.....	55

**ABREVIATION :**

TEOS : TétraEthyOrthoSilicate

TMOS : TétraMéthyOrthoSilicate

DRX : Diffraction des Rayons X

Oxa : oxalate

HC : hexagonal compacte

BTA : Benzène 1,3,5-triacétate

BTEC : Benzène 1,2,4,5-tétracarboxylate

NTC : 1,4,5,8-naphthalènetétracarboxylate

PDA : Phénylènediacétate

## Liste des figures :

<b>Figure I. 1:</b> Tableau périodique des lanthanides .....	4
<b>Figure I.2 :</b> Polyèdres de coordinations des ions lanthanides.....	6
<b>Figure I.3 :</b> Exemple d'image en IRM .....	13
<b>Figure I.4:</b> Structure l'oxalate totalement déprotonée :.....	15
<b>Figure I.5:</b> Structure du monoanion et du dianion de l'oxalate :.....	15
<b>Figure I.6:</b> Structure en couche des oxalates de lanthanide.....	16
<b>Figure II. 1:</b> Nature des gels :.....	24
<b>Figure II.2 :</b> Réaction de polymérisation des gels de silicate.....	25
<b>Figure II. 3:</b> Structure du gel agar-agar :.....	26
<b>Figure II. 4:</b> Cristallogène en tube en U :.....	28
<b>Figure II.5 :</b> Cristallogène en tube à essai.....	29
<b>Figure II. 6:</b> Photo des tubes à essai 8 jours après synthèse et mise en tube :.....	30
<b>Figure II. 7 :</b> Unité asymétrique étendue du composé $Tb_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6.4(H_2O)$ .....	35
<b>Figure II. 8:</b> Polyèdre de coordination du Tb.....	36
<b>Figure II. 9:</b> Mode de coordination du ligand (L1, L2, L3) : .....	38
<b>Figure II. 10:</b> Motif moléculaire en nid d'abeilles du composé $Tb_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6.4(H_2O)$ :.....	40
<b>Figure II.11:</b> Enchaînement des polyèdres de coordination selon la direction [010].....	41
<b>Figure II.12:</b> Enchaînement des polyèdres de coordination selon la direction (a, b).....	41
<b>Figure II. 13:</b> Projection de la structure de $Pr_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 12H_2O$ selon l'axe <b>c</b> . Les molécules d'eau de cristallisation ont été omises pour plus de clarté .....	44
<b>Figure II. 14:</b> Enchaînement des polyèdres de coordination selon la direction [100].....	44
<b>Figure II. 15 :</b> Unité asymétrique étendue du composé $Pr_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6.12(H_2O)$ .....	45
<b>Figure II. 16 :</b> Coordination de l'atome de Praséodyme. ....	46
<b>Figure II. 17 :</b> Mode de coordination du ligand:.....	48
<b>Figure II. 18:</b> Éventuelles liaisons hydrogène dans la structure du $Pr_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 12H_2O$ . ....	50





La découverte il y'a quelques années des matériaux moléculaires présentant de fortes porosités, du magnétisme ou de la luminescence a conduit de très nombres équipes à travers le monde à s'intéresser à cette famille de composés, à savoir les polymères de coordination.

La connaissance de la structure de ces matériaux moléculaires, associée à des concepts cristallographiques, a toujours aidé le chimiste à comprendre la formation des solides à partir d'entités chimiques données. Par voie de conséquence, cela a attisé son imagination pour construire de nouvelles combinaisons variées. Toutefois, l'obtention de nouveaux matériaux moléculaires présentant une coexistence de multiples propriétés physiques est un défi lancé aux chimistes travaillant dans le domaine des matériaux moléculaires [1,2].

La méthode de synthèse la plus utilisée pour l'élaboration de ces matériaux moléculaires multifonctionnels reste encore à ce jour la méthode hydro(solvo)thermale. Cette méthode de synthèse utilise généralement des solvants polaires tels que l'eau, les alcools, le diméthylformamide, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diéthylformamide, le chloroforme, le cyclohexane, ou le mélange de ces solvants, miscibles ou non, comme solvants de synthèse [3]. Plusieurs Co-solvants peuvent également être ajoutés à n'importe quelle étape de la synthèse pour une meilleure solubilisation des composés du mélange.

Au cours de notre stage nous sommes intéressés à la méthode de la diffusion lente en milieu gel. Cette méthode est simple, économique, écologique et respectueuse de l'environnement.

L'objectif principal de ce travail est la synthèse et l'étude cristallographique de nouveaux polymères de coordination à base d'ions terres rares et du ligand oxalate notamment avec la poursuite des travaux réalisés par M. Camara sur les systèmes  $\text{Ln}_2(\text{oxa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La présente étude visera donc à montrer l'impact de la méthode de synthèse de diffusion lente en milieu gel sur la chimie de ces systèmes.

Après avoir situé les motivations de ce travail, le mémoire s'articule autour de deux parties principales.

- ❖ La première partie est constituée d'une revue des propriétés chimiques et physiques des ions lanthanides en solution ainsi que des applications connues pour ces métaux. Elle se termine par un rappel bibliographique concernant les oxalates de lanthanides.
- ❖ La dernière partie de ce mémoire commence par un exposé de nos travaux consacrés à la cristallogenèse et se termine par l'étude des systèmes d'oxalate de lanthanides obtenus au cours de ce travail.

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

***Références bibliographiques de l'introduction.***

- [1] J.-W. Zhang, X.-M. Kan, X.-L. Li, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « A Series of Copper-Lanthanide Heterometallic Coordination Polymers Derived from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid and in situ Generated Succinic Acid », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no 7, p. 1060-1067, **2016**.
- [2] J.-W. Zhang, X.-L. Li, X.-M. Kan, H. Wu, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « Syntheses, structures, and magnetic properties of two series of copper-lanthanide heterometallic coordination polymers based on pyridine-2,3-dicarboxylic acid and succinic acid », *CrystEngComm*, vol. 19, no 4, p. 661-668, **2017**.
- [3] P. Cancino, L. Santibañez, P. Fuentealba, C. Olea, A. Vega, et E. Spodine, « Heterometallic Cu II /Ln III polymers active in the catalytic aerobic oxidation of 8 cycloalkenes under solvent-free conditions », *Dalton Transactions*, vol. 47, no 38, p. 13360-13367, **2018**.



# Chapitre I

## Généralités:

## 1. GENERALITE SUR LES LANTHANIDES

Les lanthanides sont des éléments chimiques. Ils forment une série de 15 éléments Métalliques allant du lanthane au lutécium possédant la couche électronique 4f aux propriétés chimiques très semblables. Lorsqu'on y ajoute l'yttrium et le scandium on obtient le groupe communément désigné sous le nom de « Terres rares » [1].

La similitude prononcée des propriétés de ces éléments a longtemps rendu leur classification difficile dans le Tableau périodique. Le terme lanthanide lui-même dérive d'un verbe grec signifiant "se cacher". C'est cet aspect intrigant lié à la difficulté de leur identification et de leur nature étrange à l'époque qui poussa le chimiste et physicien Britannique William Crooks à dire en février 1887[10] « Ces éléments nous laissent perplexes dans nos recherches, ils nous rendent confus dans nos pensées et nous hantent même dans nos rêves. Ils s'étendent devant nous comme une vaste mer inconnue, ridiculisant, mystifiant et murmurant des révélations et des possibilités étranges ». Ces éléments du bloc 4f ont des propriétés chimiques et physiques très similaires à celles de l'élément lanthane qui parfois est classé comme un métal de transition car ne possédant pas d'électrons dans son orbitale de valence 4f. Toutefois, suivant la manière dont ils sont classés aujourd'hui dans le Tableau périodique, un autre nom leur est assigné « métaux de transition internes » [2]. En tant que cations métalliques, les lanthanides sont beaucoup plus réactifs que les métaux de transition de la série 3d et présentent plusieurs caractéristiques chimiques qui les différencient. Mais avant d'examiner ces différences, voyons d'abord la configuration électronique, la valence majoritaire et quelques propriétés de ces métaux du bloc 4f [2].

Ces terres rares conçues à partir des minerais qui peuvent être de la monazite (le minerai de terres rares le plus abondant, et également le principal minerai de thorium), de la bastnaésite (offre une forte teneur en terres rares cériques et en europium, présents sous forme de fluorocarbonate Ln (FCO<sub>3</sub>), ce minerai est exploité en Chine et aux Etats-Unis), de la xénotime la production est plus restreinte, elle est constituée de phosphates de terres yttriques et provient du traitement d'un minerai d'étain exploité en Malaisie).

La famille des lanthanides est subdivisée en deux catégories [3] (**Fig I. 1**) :

- ❖ Le groupe cérique, du lanthane <sup>57</sup>La au samarium <sup>62</sup>Sm ;
- ❖ Le groupe yttrique, de l'europium <sup>63</sup>Eu au lutécium <sup>71</sup>Lu.

**Éléments terres rares**

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

**Lanthanides**

*Figure I. 1: Tableau périodique des lanthanides*

## 1.1. Propriétés générales des terres rares

### 1.1.1. Configuration électronique

Tout comme les métaux de transition, les lanthanides se classent selon le remplissage progressif de leur orbitale de valence 4f. Le lanthane n'ayant pas d'électron dans son orbitale 4f, il présente une configuration électronique  $[Xe]5d^1 6s^2$  à l'état fondamental. Les sous-couches 4f et 5d ayant des niveaux d'énergie très similaires, tout juste après le lanthane l'orbitale 4f devient plus stable que l'orbitale 5d, les électrons commencent alors à l'occuper avant d'occuper la sous-couche 5d. Cela conduit à une configuration électronique  $[Xe] 4f^m 6s^2$  pour tous les éléments qui le suivent à l'exception du Cérium, Gadolinium et Lutécium qui placent un électron dans leur orbitale 5d, une configuration plus favorable car elle conduit à des orbitales atomiques  $4f^1$  (Ce),  $4f^7$  (à moitié remplie Gd), et  $4f^{14}$  (entièrement remplie Lu). (**Tab I.1**).

Dans la configuration de valence de ces éléments, on voit que les orbitales de valence 4f sont internes et écrantées par les orbitales 5s, 5p, 5d et 6s. Par conséquent, elles sont protégées de l'environnement de coordination et ne contribuent pas significativement à la formation des liaisons ligand-métal central qui sont essentiellement de nature électrostatique [4].

**Tableau I. 1:** Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents [5]

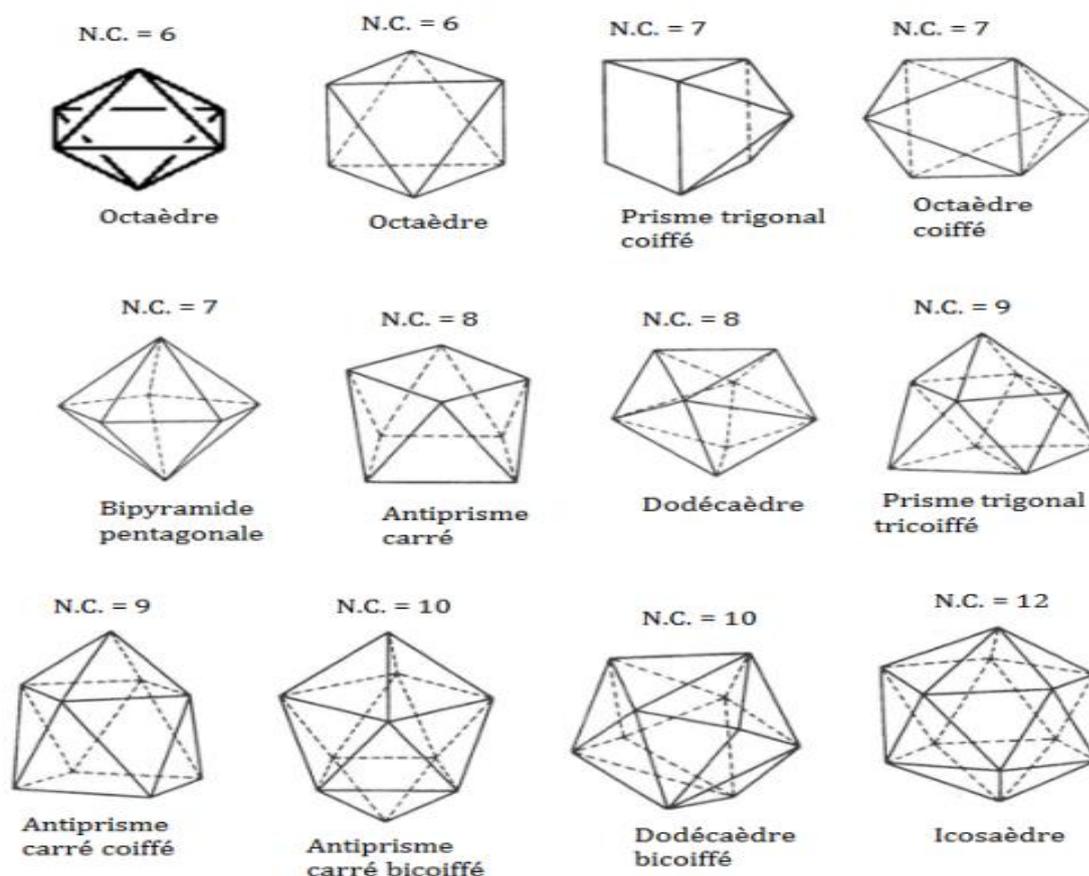
Nom :	Symbole :	Numéro Atomique Z :	Configuration Électronique :	Configuration Ionique :
Scandium	Sc	21	[Ar]3d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Ar]
Yttrium	Y	39	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]
Lanthane	La	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
Cérium	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
Prométhéum	Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
Samarium	Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
Europium	Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
Terbium	Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
Holmium	Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
Erbium	Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
Thulium	Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

### 1.1.2. Chimie de coordination des terres rares

Bien qu'ils partagent certaines propriétés en tant que métal central dans les composés de coordination, les lanthanides présentent plusieurs caractéristiques chimiques qui les différencient des métaux de transition du bloc 3d. Les lanthanides ont une réactivité chimique beaucoup plus importante que celle des métaux 3d car leurs potentiels de réduction et d'oxydation sont fortement négatifs. Ils ont un nombre de coordination plus élevé, généralement

entre 6 et 12. Mais des nombres de coordination 2, 3 ou 4 sont aussi rencontrés pour ces cations métalliques [15,16]. La diminution de leurs rayons ioniques lors du remplissage des sous-couches 4f conduit à une augmentation de la contrainte stérique entre les ligands entraînant une diminution du nombre de coordination. En effet, la géométrie du polyèdre de coordination des lanthanides est plutôt déterminée par les facteurs d'encombrement stérique du ligand que des effets du champ cristallin. Leur valence majoritaire en solution aqueuse est "+3" alors que celle des métaux de transition 3d est largement variée allant de "+1" à "+5" voir même plus (**Fig I. 2**). Les orbitales 4f des lanthanides ne participent pas directement à la formation des liaisons de coordination comme c'est le cas des orbitales atomiques 3d des métaux de transition, donc la nature des liaisons est essentiellement ionique. Etant fortement électropositifs, les lanthanides sont dits « oxophiles » puisqu'ils préfèrent des ligands anioniques avec des atomes donneurs forts (par exemple les atomes d'oxygène et de soufre) [6,7].

Et on peut avoir les différents polyèdres de coordinations des ions lanthanides Fig I.2 selon le nombre de coordination.



*Figure I.2 : Polyèdres de coordinations des ions lanthanides.*

**Tableau I. 2 :** Nombre de coordination et polyèdre de coordination de quelques exemples de complexes de terres rares : [8,9]

Nombre de coordination	Polyèdre Idéale	Symétrie Idéale	Exemple :
3	Pyramide	$C_{3v}$	[Eu[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ]
4	Tétraèdre	$T_d$	[Ln[N(i-Prop) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
5	Bipyramide à base triangulaire	$D_{3h}$	[Tm[P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (THF) <sub>2</sub> ]
6	Octaèdre	$O_h$	[Er (NCS) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
7	Bipyramide à base pentagonale	$D_{5h}$	[Eu (DPM) <sub>3</sub> (DMSO)]
8	Antiprisme carré	$D_{4d}$	[Lu (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sup>3+</sup>
9	Prisme trigonal tri coiffé	$D_{3h}$	[Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> , [Ln(MeCN) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup>
10	Antiprisme carré bi coiffé	$D_{4d}$	[La (EDTA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
11	Heptadécaèdre	$D_{3h}$	[La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]
12	Icosaèdre Icosaèdre déformé	$I_h$ $C_1$	[Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [Nd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (18C6)]

Très souvent, on observe une décroissance globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. En particulier, de nombreuses études ont montré que dans l'eau, les ions terres rares du début de la série (Ln = La-Nd) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus lourds (Ln = Tb-Lu) présentent préférentiellement une coordination de 8 et un équilibre entre des nombres de coordination de 8 et de 9 est observé pour Ln = Nd-Tb. La décroissance systématique du rayon ionique observée le long de la série (Ln = La-Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p (appelée « contraction lanthanidique »), peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste très faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs).

Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion Ln (III) donné [10].

### 1.1.3. Rayon ionique et degrés d'oxydation

Par ailleurs, le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3 Å lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12. (Tab I.3).

**Tableau I.3:** Rayons ioniques  $\phi$  des ions lanthanides en fonction du nombre de coordination [11]

Terre rare	NC=6	NC=7	NC=8	NC=9	NC=10	NC=112
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,134	1,196	1,25	1,340
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861		0,977	1,032		

En résumé, les ions de terres rares s'adaptent à différents environnements. Par conséquent, le contrôle de leurs polyèdres de coordination est difficile et l'étude de leur chimie de coordination a longtemps été délaissée. Cependant, depuis les vingt dernières années, elle connaît un véritable essor motivé par les nombreuses applications en imagerie médicale, mais aussi en médecine (traitement antalgique par des isotopes radioactifs) en biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN), en chimie des matériaux et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide/lanthanide) [12].

Les métaux sont des éléments électropositifs et de puissants réducteurs. Le degré d'oxydation, caractéristique des ions lanthanides, est +III. Cependant, quelques éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré supérieur +IV (pour le cérium, le praséodyme et le terbium) ou inférieur +II (pour l'euporium, l'ytterbium et le samarium).

➤ **Propriété spécifique du lanthane (Tab. I.4)**

En somme chaque élément du groupe des terres rares possède des caractéristiques qui lui sont propre c'est dans ce contexte que nous allons présenter les caractéristiques du lanthane :

L'élément lanthane (La) donne son nom à la famille des lanthanides et c'est le premier élément de la série des lanthanides. Il est extrait à partir des minerais de bastnaésite et de monazite. C'est le second élément le plus abondant de la série après le Cérium. La chimie de l'espèce  $\text{La}^{3+}$  est le prototype pour le comportement de tous les ions trivalents  $\text{Ln}^{3+}$  et il est en termes de basicité le plus basique.

L'ion  $\text{La}^{3+}$  et la totalité des ions trivalents  $\text{Ln}^{3+}$  forment des complexes à partir des liaisons ioniques entre le cation métallique et les atomes donneurs du ligand, de préférence avec les atomes chargés négativement et dans l'ordre  $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ . Cet élément forme des complexes très stables avec les ligands chélatants tels que le BTEC, PDA, NTC, BTA, Oxalate...

Cependant il est très électropositif (comme le sont tous les lanthanides) et ne forme donc pas facilement des complexes avec des ligands à liaisons  $\pi$  délocalisées [13].

**Tableau I. 4 :** Caractéristique spécifique à l'élément lanthane [14]

Lanthane (La)	
Elément :	
Numéro Atomique	57
Masse molaire	138,91 g/mol
Configuration électronique	Xe 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Valence	3
Rayon ionique	116pm
Moment magnétique	0 $\mu\text{B}$
Métal	
Structure cristalline	HC
Température de fusion	918 °c
Température d'ébullition	3464 °c
Masse volumique	6,15 g/cm <sup>3</sup>
Rayon métallique	188

## 1.2. Applications

Après cette présentation plus fondamentale que pratique des terres rares, il nous paraît utile d'introduire brièvement quelques applications industrielles illustrant la diversité des domaines dans lesquels interviennent les lanthanides. Les applications industrielles des terres rares ont débuté avec l'invention, par Auer Von Wels Bach, du manchon de gaz dans les années 1880 – 1890 [23]. La version finalisée du manchon à gaz était constituée d'un manchon incandescent imprégné d'un mélange de cérium et de thorium.

C'est dans ce contexte que nous allons exposer quelques domaines d'application des terres rares et illustrés avec des exemples :

➤ Les terres rares en métallurgie :

Les terres rares métalliques présentent une très grande affinité pour l'oxygène et le soufre, elles sont donc utilisées dans les traitements de purification de métaux tels que le fer. Dans le cas de fils d'aluminium, les propriétés mécaniques et la conductivité électrique de ceux-ci sont notablement améliorées par l'introduction de cérium [18].

➤ Les terres rares dans les céramiques :

✚ L'un des exemples d'utilisation des terres rares est la stabilisation des phases particulières de céramiques. Dans le cas de  $ZrO_2$ , l'addition d'oxydes de terres rares permet de stabiliser soit la forme tétragonale, soit la forme cubique. Ainsi, les capteurs à base d'oxyde de zirconium tirent-ils partie de la conductivité ionique induite par la substitution de  $Zr^{IV}$  par  $Ln^{III}$ . Pour des teneurs supérieurs à 7% en oxyde d'yttrium, la forme cubique de l'oxyde de zirconium est totalement stabilisée et ses propriétés réfractaires sont suffisamment proches de celles du diamant pour qu'il soit largement utilisé, comme imitation du diamant, en joaillerie [25,26].

✚ Les terres rares sont également utilisées comme additifs pour obtenir des céramiques électroniques aux propriétés particulières. On utilise ainsi le néodyme pour stabiliser la variation, sur un large domaine de température, de la constante diélectrique du titanate de baryum. L'utilisation de terres rares trivalentes sur  $BaTiO_3$  transforme cet isolant en semi-conducteur trouvant ses applications dans des domaines aussi variés que l'absorption des ondes électromagnétiques ou la réalisation de capteurs ou de relais thermiques [19].

✚ Une application très prometteuse concerne les céramiques électrochimiques : en effet, les études menées sur les sources d'énergie à combustible solide ont fait un bond en avant avec l'introduction des terres rares, ainsi la céramique conductrice  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  est

susceptible de jouer un rôle de cathode résistant à des conditions de températures extrêmes en milieu fortement oxydant. Actuellement, de gros efforts sont consentis pour l'étude d'oxydes de type  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  qui sont susceptibles de jouer le rôle d'électrolytes solides dans les piles à combustible pour peu que leur frittage soit maîtrisé dans des domaines de température raisonnables [15].

➤ Les terres rares dans l'industrie verrière :

✚ Les terres rares sont utilisées comme luminophores, substance qui, sous l'effet d'une excitation extérieure, émet de la lumière (phénomène de luminescence). On peut considérer qu'il existe toujours une terre rare qui répond à un problème de luminescence donné et, en particulier, tout le spectre visible peut être couvert. Les applications des terres rares en luminescence représentaient, en 1993, seulement 3% en tonnage, mais 41% en valeur [16].

✚ La catholuminescence : Dans les téléviseurs couleurs, la couleur rouge est actuellement, exclusivement à base de terres rares. L'euporium trivalent, qui émet à 612 nm, est dilué dans une matrice d'oxyde ou d'oxysulfure d'yttrium ( $Y_2O_2S$ ), qui n'a pas de propriétés de luminescence propres. Les autres luminophores utilisés, sulfure de zinc activé par du cadmium (vert) et sulfure de zinc activé par du cadmium et de l'argent (bleu) ne sont pas obtenus à partir de terres rares, mais, en particulier pour le vert, des terres rares pourraient être utilisées (terbium) [16,17].

✚ La radioluminescence : Les terres rares sont aussi utilisées dans le domaine des rayonnements de hautes énergies (rayons X, rayons  $\gamma$ , particules  $\alpha$ , particules  $\beta$ , neutrons...), dans le but de radiographie ou de dosimétrie. En particulier en radiographie médicale, les terres rares sont utilisées dans les écrans renforçateurs de rayons X, à la place du tungstate de calcium ( $CaWO_4$ ), ce qui a permis de réduire considérablement, pour les patients, les doses d'irradiations [16,17].

✚ Le photo stockage : L'euporium est utilisé dans une matrice de carbonates de strontium et d'oxyde métallique, ce qui permet à la poudre ainsi fabriquée d'émettre une lumière visible pendant plus de 10 heures après une irradiation de 10 minutes. Mélangée à de l'encre, de la peinture, des plastiques, elle remplace le prométhium, radioactif.

✚ La fluorescence : Les lanthanides sont utilisés dans les lampes à décharge fluorescentes. Dans le cas des lampes à vapeurs de mercure à haute pression, qui n'émettent pas dans le rouge, un dépôt interne de luminophore  $Eu^{3+}$  dans du vanadate d'yttrium ( $YVO_4$ ), est excité par la partie UV du spectre de décharge du mercure (entre 220 et 310 nm) et émet dans le rouge à 620 et 700 nm. Dans le cas des lampes à vapeur de mercure à basse pression, lampes fluorescentes les plus courantes, les lampes trichromatiques utilisées font intervenir : pour le

bleu, à 450 nm, la transition 4f-5d de l'Eu<sup>2+</sup> dans BaMgAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub> ; pour le vert, à 540 nm, des transferts d'énergie de Ce<sup>3+</sup> à Tb<sup>3+</sup> dans (Ce, Tb) MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> ; pour le rouge, à 610 nm, la transition f-f de l'Eu<sup>3+</sup> dans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[18].

✚ Les lasers : Dans ce cas, les centres actifs sont forcés à émettre dans une seule direction. Dans les lasers YAG, qui émettent principalement à 1.064 μm, le Nd<sup>3+</sup> est utilisé dans un grenat d'yttrium (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Le Nd<sup>3+</sup> est également utilisé dans un verre (laser Nd - verre) [19].

➤ Les terres rares et la luminescence :

✚ Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, malheureusement, en dessous de la température ambiante. Le point de Curie le plus élevé est celui du gadolinium, à 20°C. A la température ambiante, les terres rares sont paramagnétiques ou diamagnétiques. La formation d'alliages samarium-cobalt, tels que SmCo<sub>5</sub> ou Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, à point de Curie supérieur à 700°C, et à performances magnétiques remarquables a permis la miniaturisation des aimants et leur utilisation dans les moteurs pas à pas ou dans les écouteurs miniatures des baladeurs [20].

✚ Les aimants néodyme-fer-bore (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) sont actuellement les plus performants et disponibles industriellement. Ils sont, en particulier, utilisés pour positionner les têtes de lecture des disques durs [21].

➤ Les terres rares comme agent de contraste :

D'autres branches de la médecine font appel aux terres rares. L'imagerie par résonance magnétique (IRM) (*Fig. I.3*) est une technique de pointe qui permet de faire des images du corps humain grâce à l'utilisation d'un champ magnétique dans lequel passent des ondes radio. Ces ondes de radiofréquence mettent en « résonance » les atomes d'hydrogène de l'organisme. L'injection d'un agent de contraste qui est à base de complexe de gadolinium, peut être nécessaire pour améliorer la qualité des images. Les terres rares ne sont donc plus utilisées ici pour leurs propriétés luminescentes, mais pour leur capacité à amplifier le contraste naturel existant entre les temps de relaxation induits par la présence de cellules saines ou malades dans l'environnement de l'agent de contraste. On peut citer par exemple comme agent de contraste le complexe de gadolinium [Gd(DTPA)]<sup>2-</sup> (H<sub>5</sub>DTPA = acide diéthylénetriaminepentaacétique) [23].



*Figure I.3 : Exemple d'image en IRM [32]*

- Autres utilisations des terres rares [24] :
  - ✚ Le cérium est utilisé en chimie analytique pour des dosages par oxydo-réduction à l'aide du couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ( $E^0 = 1.61 \text{ V}$ ).
  - ✚ Enfin, les terres rares sont étudiées vis-à-vis de leur comportement catalytique dans le développement des synthèses de nucléases capables d'hydrolyser les molécules d'ADN ou d'ARN par un clivage de la liaison phosphodiester.

## 2. INTERET DU LIGAND

### 2.1. Généralité

La complexation des ions de terres rares Ln (III) par les ligands carboxylates est d'un grand intérêt du point de vue théorique et pratique de par leurs différents modes de coordination et l'environnement des ions de terres rares.

L'acide oxalique de formule brute  $C_2H_2O_4$  utilisé dans nos travaux de recherche présente de nombreux intérêts de par son affinité avec les ions Ln (III), pour l'obtention de nouveaux polymères de coordination.

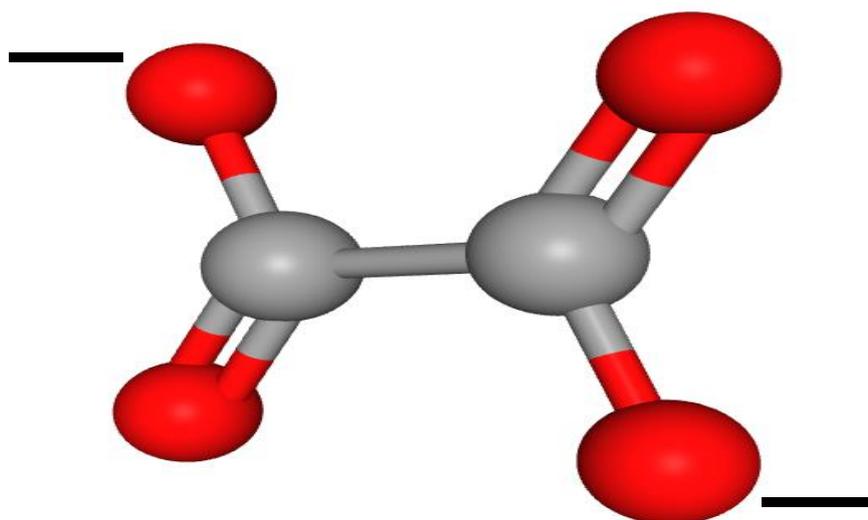
### 2.2. Propriétés du ligand oxalate

L'essentiel des travaux présentés dans ce mémoire étant consacré à l'étude des oxalates de lanthanides, il nous semble important d'effectuer un survol les caractéristiques de ce ligand à savoir sa structure, ses modes de coordination, mais aussi des différents travaux réalisés dans ce domaine.

### 2.3. Structure du ligand

L'oxalate, la base conjuguée de l'acide oxalique, est un excellent ligand pour les ions de terres rares. Il se lie généralement en tant que ligand bidentate formant le complexe de formule générale  $[Ln(H_2O)_x]_2(C_2O_4)_x \cdot yH_2O$ . Un exemple de complexe est le  $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ , avec Ln= Nd, Sm, Pm présenté par F. Weigel [25].

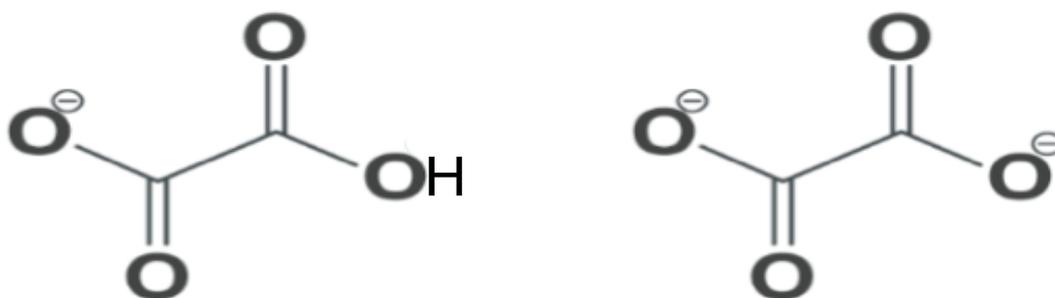
À l'aide de la cristallographie aux rayons X, les sels d'oxalate simples peuvent apparaître avec une conformation plane avec une symétrie moléculaire  $D_{2h}$ , (**Fig I.4**) mais aussi avec une conformation où l'angle dièdre entre les groupements carboxylates s'approchent de  $90^\circ$  avec une symétrie approximative  $D_{2d}$ . l'oxalate est un ion polyatomique avec une charge -2 [26].



*Figure I.4: Structure l'oxalate totalement déprotonée :*

## **2.4. La chimie des oxalates de terres rares**

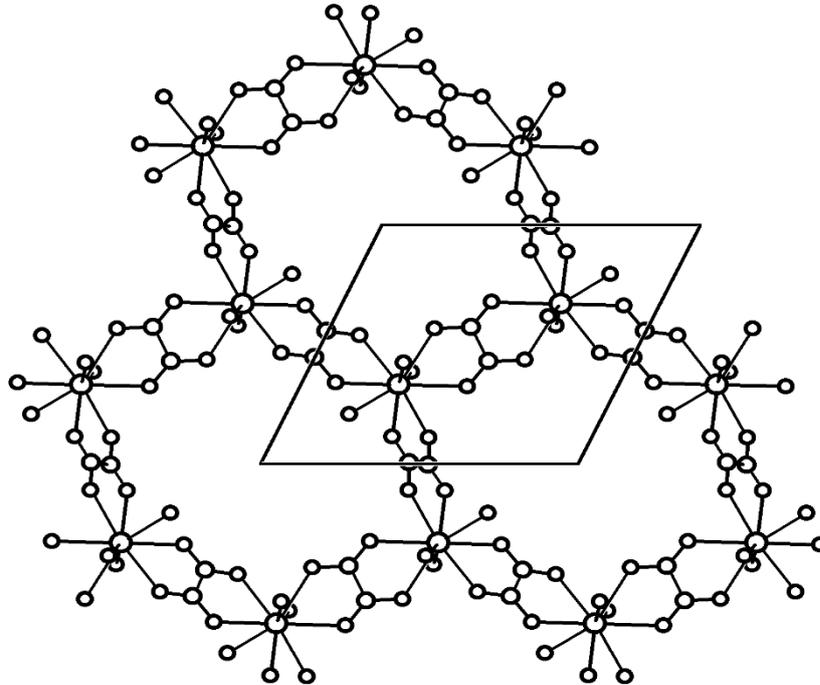
L'acide oxalique a un potentiel de coordination métallique en raison de ses groupements carboxylates qui peuvent donner simultanément les deux espèces du ligand :  $C_2O_4^-$  monoanionique ou  $C_2O_4^{2-}$  dianionique (**Fig. I.5**) [27].



*Figure I.5: Structure du monoanion et du dianion de l'oxalate :*

Les oxalates de terres rares simples ont été l'objet de nombreuses études structurales ces dernières années et peuvent être classés en fonction du rayon ionique de l'élément métallique correspondant. Leur formule générale peut s'écrire :  $[Ln(H_2O)_x]_2(C_2O_4)_3 \cdot yH_2O$ . Dans le cas des lanthanides légers, du lanthane à l'erbium (ainsi que pour l'yttrium), les valeurs de x et de y sont respectivement de 3 et de 4, d'où la terminologie communément adoptée de « décahydrate ». Certaines molécules d'eau libres sont désordonnées et, suivant les auteurs, leur nombre total peut varier entre 3,5 et 4,5. Pour les lanthanides plus lourds, de l'erbium au lutécium, x et y présentent la même valeur, 2, d'où le nom d'« hexahydrate ». Ces deux séries présentent des structures similaires sous forme de couches construites sur la base d'unité  $[Ln(C_2O_4)]_6$  (**Fig. I.6**). La seule différence entre ces deux séries est donc le nombre de molécules

d'eau libres ou liées au lanthanide. Des études récentes, menées par le Professeur Magatte Camara [28] ont permis de mettre en évidence une autre série avec  $y = 12$  connu sous le nom de « dodécahydrate » avec une structure tridimensionnelle formée par des tunnels à section hexagonale. On peut ainsi citer quelques polymères de coordination à base du ligand oxalate avec les ions de terres rares.



*Figure I.6: Structure en couche des oxalates de lanthanide.*

#### **2.4.1. Les oxalates de terres rares "hexahydrates" $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$ incluant l'Y)**

Les oxalates de terres rares « hexahydrate » ont été très peu étudiés.

☞ On peut noter les travaux de E. Hansson sur le système  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$  et  $\text{Sc}$ [29].

☞ Le composé  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  avec  $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$  développé par le groupe de J.C. Trombe, qui ne présente pas de molécules d'eau libres[30].

☞ Le composé  $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  obtenu par le groupe turc de C. Ünaleroğlu[31]. Ce composé a suscité quelques commentaires[32,33] dans la mesure où il peut être classé parmi les oxalates de lanthanide « décahydrate » par rapprochement des paramètres de maille.

Enfin, il peut aussi être noté la synthèse récente, par J.C. Trombe et coll.[34], du composé  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  qui ne présente pas de molécules d'eau libres.

#### 2.4.2. Les oxalates de terres rares "décahydrates" » $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (avec Ln = La – Er incluant l'Y)

Contrairement aux oxalates de terres rares « hexahydrates » plusieurs équipes se sont illustrées dans l'étude des oxalates de lanthanide « décahydrate » avec diverses conditions de synthèse occasionnant la variation du nombre de molécules d'eau dans l'intervalle 9,5 – 10,5.

☞ L'ajout d'une solution de sulfate de néodyme sur un mélange d'acide sulfurique et oxalique a permis la préparation des composés :

①  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  avec Ln = Nd, Pm et Sm présenté par F. Weigel[35].

②  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  avec Ln = La, Ce, Pr et Nd[36] développé par le même groupe et dont une nouvelle localisation des molécules d'eau conclue à la formule  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  pour Ln = Pr[37].

③  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  avec Ln = Nd, Pm et Sm[38],

④  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ [39, 40, 41] développé par E. Hansson et qui cristallise sous forme de couches d'oxalates de néodyme se développant selon la direction [010].

☞ La diffusion d'une solution de nitrate de terre rare dans un gel de silice contenant de l'acide oxalique ou oxamique conduit à la formation des oxalates :

①  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  développé par A. Michaelides[42],

②  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [43] dont les propriétés physiques ont été largement étudiées.

☞ L'addition d'une solution benzénique de diméthyle oxalate à une solution aqueuse de chlorure de terre rare entraîne aussi la formation du  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  avec Ln = Er et Y[44].

☞ L'ajout d'une solution aqueuse de diméthyle oxalate à une solution acide contenant un sel de terres rares, conduit à la précipitation des oxalates  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  avec Ln = La, Sc, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er et Y[45] dont le comportement thermique a été étudié.

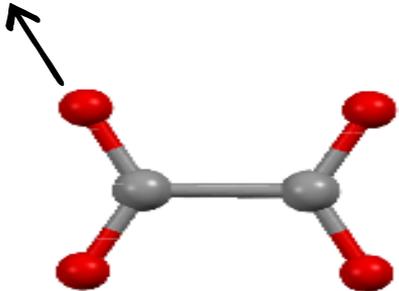
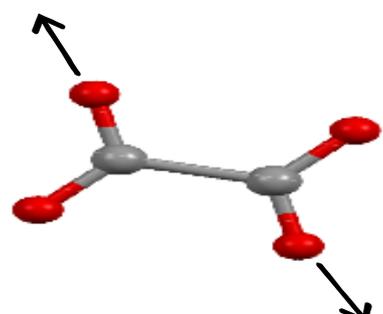
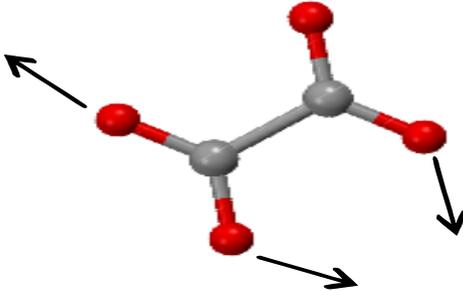
☞ L'addition goutte à goutte d'une solution d'oxalate d'ammonium à une solution neutre d'acétate de gadolinium, mène à la formation du  $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  qui sera par la suite utilisé comme précurseur d'oxyde de gadolinium par le groupe Egyptien de G. Hussein[46].

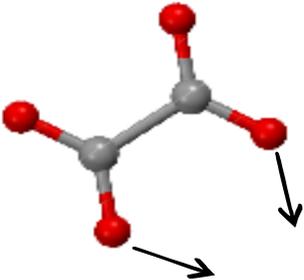
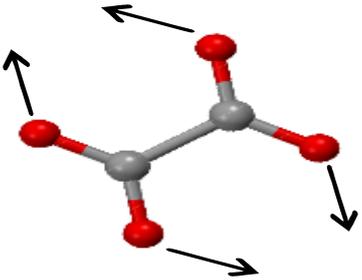
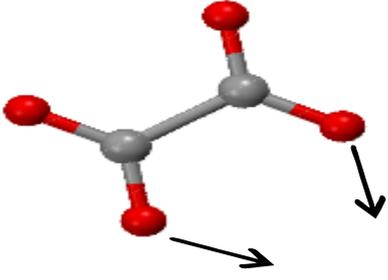
☞ Enfin, une addition rapide d'une solution d'acide oxalique à une solution de nitrate de terre rare sous agitation entraîne la formation du composé  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  avec Ln = La – Er, Y[47] dont une étude complète de leur comportement thermique a été effectué.

## 2.5. Mode de coordination du ligand oxalate

Il s'agit d'un des acides organiques les plus forts, dont les complexes ont été largement étudiés. Les oxalates de lanthanide présentent une grande variété structurale liée, d'une part, au rôle de l'anion oxalate qui peut se comporter comme monodentate, bis-monodentate, bidentate, bis-bidentate, mono-bidentate ou  $\mu$ -bidentate [48].

Les différentes modes de coordination possible de l'ion oxalate sont regroupés dans le tableau I.5.

 <p><b>Monodentate :</b></p>	<p>L'un des groupements carboxylates adopte un mode de coordination monodentate. Le ligand est monodentate et est entouré d'un seul centre métallique ou ion de terres rare.</p>
 <p><b>Bis-monodentate</b></p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent un mode de coordination bis-monodentate en conformation anti-anti. Le ligand est bidentate et est entouré de deux centres métalliques ou ions de terres rares.</p>
 <p><b>Mono-bidentate</b></p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination monodentate et bidentate. Le ligand est alors didentate et est entouré de deux centres métalliques ou ions de terres rares.</p>

 <p><i>Bidentate</i></p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent un mode de coordination bidentate. Le ligand est alors monodentate et entouré de d'un centre métallique ou ion terre rare.</p>
 <p><i>Bis-bidentate</i></p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement un mode de bidentate-bidentate pontant. Le ligand est alors bis-bidentate pontant et entouré de deux centres métalliques ou ions de terres rares.</p>
 <p><i><math>\mu</math>-bidentate</i></p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent un mode de coordination <math>\mu</math>-bidentate. Le ligand est alors pontant et entouré d'un centre métallique ou ion de terre rare.</p>

Il est donc théoriquement possible d'avoir tous ces modes de coordination du ligand oxalate selon la thèse de Laurence Garela-Duvieubourg à l'université des sciences et technologies de Lille. Mais dans la littérature un seul et unique mode de coordination de l'oxalate est observé. Il s'agit du mode bis bidentate avec la formation du cycle à 5 observés, particulièrement s'il réagit avec des éléments larges comme les lanthanides. Les autres modes de coordination sont quasi-inexistants.

Cependant il est possible d'observer ces modes de coordination avec les autres ligands carboxylates mais avec oxalate seulement la chélation avec cycles à 5 est observée.

### **Références bibliographiques du Chapitre 1 :**

- [1] K. A. Gschneidner, L. Eyring, et M. B. Maple, Éd., Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol. 26 : ..., 1. ed. Amsterdam : North-Holland Publ, **1999**.
- [2] S. A. Cotton, « Scandium, Yttrium & the Lanthanides : Inorganic & Coordination Chemistry », in Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, R. A. Scott, Éd. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, p.195, **2011**.
- [3] A. Pais, Niels Bohr's times, in physics, philosophy, and polity, Reprint. Oxford : Clarendon Press, **1993**.
- [4] I. Badiane, *Thèse de doctorat de l'université Assane Seck de Ziguinchor*, **2018**.
- [5] S. Cotton, Lanthanides and actinides, 1. ed. Basingstoke, Hampshire : Macmillan, **1991**.
- [6] S. Siekierski, Pol. J. Chem., p.66, 2015, **1992**.
- [7] M. Diallo, thèse de doctorat de l'université Assane Seck de Ziguinchor, **2020**.
- [8] J.C.G. Bünzli, Rare Earths, Coordination Chemistry of the trivalent lanthanide ions : an introductory overview, Cursos de verano d'el escorial, Editorial Complutense, p. 223-259, **1998**.
- [9] C. Marchal, *Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, Grenoble*, **2008**.
- [10] Shannon, R. D., Prezitt, C. T. Acta Cryst. B25, p. 925-945, **1969**.
- [11] M. Camara, *Thèse de doctorat de l'INSA de Rennes*, **2004**.
- [12] A. Michaelides ; S. Skoulika ; A. Aubry, Mat.Res.Bull., 23, p. 579-585, **1988**.
- [13] S. Hufner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth compounds, Academic Press, New-York, **1978**.
- [14] P. Maestro, Rare Earths R. Saez ; Cursos de verano d'el escorial, Ed. Complutense, **1998**.
- [15] Terres rares, [www.sfc.fr](http://www.sfc.fr).
- [16] Techniques de l'ingénieur, **1993**.
- [17] L'industrie céramique, n°854, p.11, **1990**.
- [18] C.K. Loong, J.All.Comp., p. 250, 356, **1997**.
- [19] Les matériaux présent et futur, Rhône-Poulenc Recherche, **1990**.
- [20] D. M. J. Doble ; M. Botta ; J. Wang ; S. Aime ; A. Barge ; K. N. Raymond, J.Am. Chem. Soc., p. 123, 10758, **2001**.
- [21] A. R. Johnson ; B. O'Sullivan ; K. N. Raymond, Inorg. Chem., p. 39, 2652, **2000**.
- [22] M. F. Tweedel, Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences J. C Bünzli ; G. R., Choppin, Eds., Elsevier, Amsterdam, Chap. 5, **1989**.
- [23] R. B. Lauffer, Chem. Rev., p. 87, 901, **1987**.
- [24] N. Straeter ; W. N. Lipscomb ; T. Klabunde ; B. Krebs, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., p.35, 2025, **1996**.

- [25] T. Clark ; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* 2, p.20–29, **1981**.
- [26] P. A. W. Dean, « The Oxalate Dianion,  $C_2O_4^{2-}$  : Planar or Nonplanar? », *J. Chem. Educ.*, vol. 89, n° 3, p. 417-418, **2012**.
- [27] [Oxalate \[C2O4<sup>-2</sup>\] - Structure, masse moléculaire, propriétés et utilisations](#)byjus.com
- [28] M. Camara, *Thèse de doctorat de l'INSA de rennes*, **2004**.
- [29] Eva Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 27, p. 823-834, **1973**.
- [30] D. Trollet ; S. Roméro ; A. Mosset ; J.C.Trombe, *C.R.Acad.Sci.Paris*, 325 Série IIb, p. 663-670, **1997**.
- [31] C.Ünaleroglu; B.Zümreoglu; Y.Zencir; T.Hökelek, *Polyhedron*, 16, p. 2155-2161, **1997**.
- [32] D.Trollet; S.Roméro; A.Mosset; J.C.Trombe, *Polyhedron*, 17, p. 3977-3978, **1998**.
- [33] C.Ünaleroglu; B.Zümreoglu; Y.Zencir; T.Hökelek, *Polyhedron*, 17, p. 3979-3980, **1998**.
- [34] J.C. Trombe; J. Jaud, *J. Chem. Cryst.*, 33, p. 19-26, **2003**.
- [35] F. Weigel; W. Ollendorff; V. Scherer; R. Hagenbruch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, p. 345, 119, **1966**.
- [36] W. Ollendorff; F. Weigel, *Inorg.Nucl.Chem Letters*, 5, p. 263-269, **1969**.
- [37] B. Bragley; R.G. Pritchard; N.P. Evmiridis; A. Michailides; S. Skoulika, *Acta Cryst.*, C44, p.174-175, **1988**.
- [38] F.Weigel; W.Ollendorff, *Acta Cryst.*, p. 22, 923, **1967**,
- [39] Eva Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 24, p. 2969-2982, **1970**.
- [40] Eva Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 27, p. 2852-2860, **1973**.
- [41] Eva Hansson; J.Albertsson, *Acta Chem. Scand.*, 22, p. 1682-1683, **1968**.
- [42] A.Michaelides; S.Skoulika; A.Aubry, *Mat. Res. Bull.*, 23, p. 579-585, **1988**.
- [43] M. V. John; M.A. Ittayachen, *Bull. Mat. Sci.*, 5, p. 387-391, **1998**.
- [44] M.Watababé; K.Nagashima, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, pp. 3604-3608, **1971**.
- [45] W.Wesley Wendlandt, *Analytical Chemistry*, 30, p. 58-61, **1958**.
- [46] G.A.M.Hussein; M.H.Khedr; A.A.farghali, *Colloids and Surfaces A*, 203, p. 137-142, **2002**.
- [47] M.J. Fuller; J. Pinkstone, *J. Less-Com. Met.*, 70, pp,127-142, **1980**.
- [48] L. Garela-Duvieubourg, *Thèse de doctorat de l'UCCS*, **2007**.



**Chapitre II**  
**Partie**  
**Expérimentale:**

# **1. GEL ET CRISTALLOGENESE**

## **1.1. Les gels**

Bien que de nombreuses définitions aient été suggérées et attribuées aux gels dans la littérature, il est admis qu'ils sont notoirement difficiles à définir en tant que catégorie de matériau. C'est dans ce sens que Dorothy Jordan Lloyd écrivait que « un gel est beaucoup plus facile à reconnaître qu'à définir » [1,2]. Généralement, ils représentent un état de la matière ayant un caractère solide dans l'ensemble, présentant certaines caractéristiques d'un liquide. Un gel simple est constitué d'une matrice solide tridimensionnelle poreuse (gélateur) entremêlé par un liquide. Cette matrice, dans le cas des gels biopolymères comme le gel agar par exemple, est constituée de macromolécules biologiques (polysaccharides) et de liquide qui est généralement de l'eau. Etant le consistant majoritaire du gel, le liquide constitue jusqu'à 99% de la masse du gel et le reste étant constitué du gélateur [3,4].

## **1.2. Généralités sur les Gels**

Les gels sont connus depuis longtemps en tant que milieux favorisant la croissance de cristaux de haute qualité. Cette méthode de synthèse est probablement aujourd'hui la technique la plus simple et la plus diversifiée comparée aux autres techniques de croissance cristalline en solution à basse température [5]. En 1896, le chimiste Allemand Robert Edward Liesegang observa pour la première fois une précipitation périodique d'un sel peu soluble dans un gel organique appelé gélatine. Ce phénomène nommé ensuite anneaux de Liesegang n'était rien d'autre qu'un processus de cristallisation en milieu gel [6]. Cette technique va ultérieurement être beaucoup utilisée dans plusieurs milieux gels pour la cristallisation de molécules organiques, inorganiques voir même de macromolécules biologiques. La méthode deviendra très populaire grâce aux travaux pionniers de Henisch, Arora, Patel, Venkateswara, Lefaucheux et Robert [7–8]. Cependant, comparée aujourd'hui aux autres méthodes de croissance en solution telle que la méthode hydro(solvo)thermale pour l'obtention de polymères de coordination cristallins, elle est devenue de moins en moins utilisée [9]. Toutefois, elle représente une technique de synthèse très prometteuse à cause de ses caractéristiques uniques :

✧ Le gel est un milieu chimiquement inerte et n'affecte pas la croissance des cristaux en

son sein ; de plus tous les cristaux sont délicatement maintenus en leur position de formation et de croissance, empêchant ainsi tout effet dû aux impacts liés aux parois du récipient.

✧ Le milieu gel empêche les courants de convection et permet ainsi la formation de cristaux dépourvus d'imperfections.

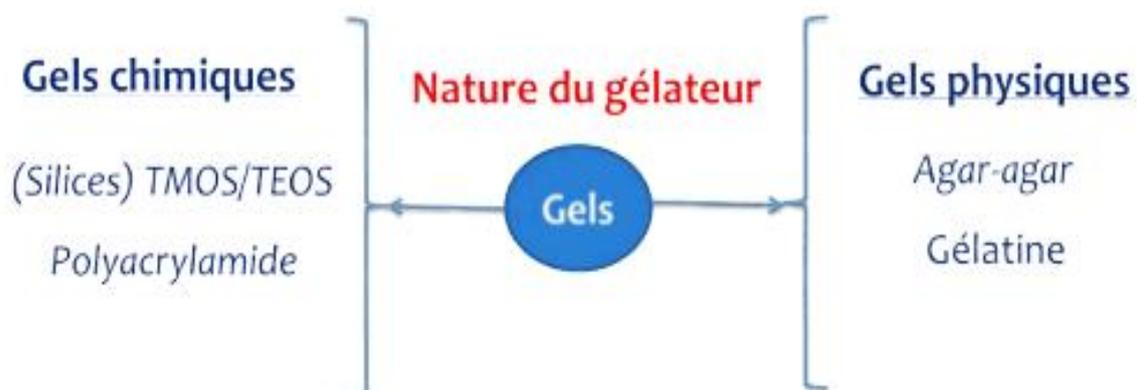
✧ Les noyaux sont individuellement distribués dans le milieu gel et tout effet d'interaction entre précipités est considérablement diminué.

✧ Grâce à la transparence du gel, les cristaux peuvent être pratiquement observés durant toutes les différentes étapes de croissance.

✧ La technique offre un grand contrôle de la diffusion des réactifs en jouant sur le pH, la densité et le vieillissement du gel, donnant ainsi la possibilité d'avoir des cristaux de différentes structures et morphologies.

✧ Elle est économique, écologique et très simple comparée aux autres techniques car c'est une méthode peu coûteuse sur le plan énergétique et ne nécessitant pas de matériel sophistiqué tout en permettant l'obtention de cristaux de bonne qualité.

Dépendamment de leurs préparations, leurs avantages ou leurs inconvénients, plusieurs types de gels peuvent être utilisés pour la cristallogenèse. On peut citer entre autres les gels de silicates, l'agar-agar, la gélatine, l'argile de bentonite, le gel de polyacrylamide, les gels d'alginate, etc... Parmi ces gels, les plus couramment utilisés en cristallogenèse sont le gel agar-agar et les gels silicates (TMOS et TEOS) grâce à leur réseaux tridimensionnels poreux permettant la diffusion de plusieurs types d'ions et de molécules. Le gel que nous avons utilisé pour nos synthèses est le gel physique agar-agar. L'agar est un biopolymère sous forme de poudre blanche, extrait d'algues marines. Il forme un gel par transition d'une conformation en pelote statistique en solution à haute température à une structure ordonnée et partiellement hélicoïdale par refroidissement.



*Figure II. 1: Nature des gels :*

### 1.1.1. Les gels chimiques

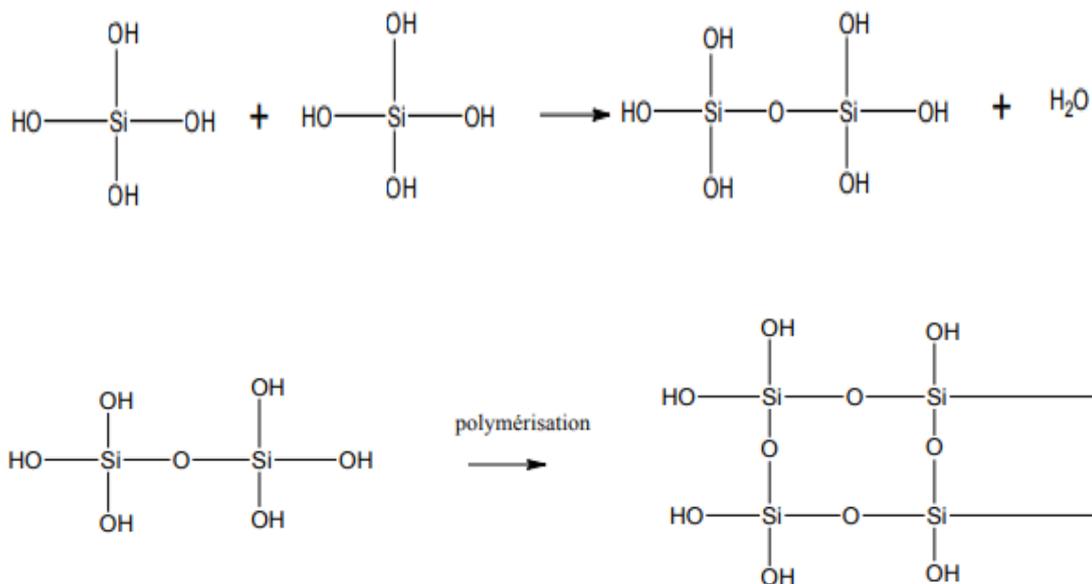
La gélification consiste en une réaction chimique entre les différents composants, la gélification est par conséquent de nature irréversible et le plus souvent à caractère ionique.

La synthèse de ces gels [10, 11, 12], tel le TMOS (tétraméthylorthosilicate de formule  $C_4H_{12}O_4Si$ ), nécessite un dépôt goutte à goutte des réactifs, sous agitation, afin d'éviter une concentration locale excessive des réactifs et par conséquent une inhomogénéité interne du gel. Dans le cas du TMOS la gélification a lieu en deux temps : une hydrolyse du TMOS selon la réaction :



Cette réaction est quasi-instantanée à pH=1 mais infiniment lente à pH=8[13].

Elle est suivie d'une polymérisation selon le schéma :



**Figure II.2 :** Réaction de polymérisation des gels de silicate.

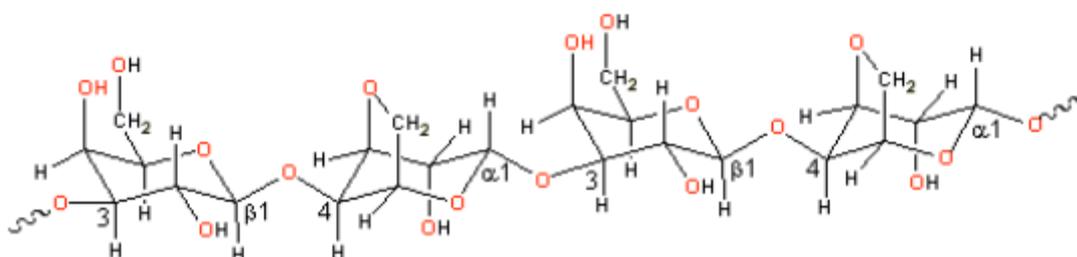
Cette polymérisation n'a lieu qu'en milieu faiblement acide. Le choix du pH est donc un facteur primordial dans l'obtention des gels.

Un autre facteur important qui régit la synthèse de ces gels est la présence dans le milieu d'ions étrangers susceptibles de modifier la structure du gel final ou d'en empêcher la formation.

### 1.1.2. Les gels physiques

Le gel physique qui a été mis en application lors de nos travaux est l'agar-agar. Ce gel est issu d'algues rouges de la famille des rhodophycées, essentiellement des genres *Gelidium* et *Gracilaria* [14].

L'agar-agar est un polymère de l'agarobiose, disaccharide constitué de D-galactose et de 3,6-anhydro-L-galactose liés en  $\beta$ -1,4. La liaison entre 2 unités agarobiose est en  $\alpha$ -1,3 (**Fig II.3**).



**Figure II. 3:** Structure du gel agar-agar :

Ce polymère est constitué de 2 fractions : disaccharide pur (agarose), et disaccharide plus ou moins méthylé, sulfaté et pyruvaté (agaropectine). La proportion d'agaropectine et son taux de substitution sont importants quant à la charge portée par la molécule, d'où son comportement et son affinité, et quant aux caractéristiques du gel en termes de solidité, d'élasticité, de température de fusion et de gélification. De manière générale, un taux de substitution élevé donne un gel souple, tendre, élastique.

La gélification de l'agar-agar en solution aqueuse est réversible. A chaud, le polymère se configure en pelote. Lors du refroidissement de la solution, les chaînes se spiralisent et s'associent 2 à 2 par liaisons hydrogène pour former des doubles hélices, d'où la formation d'un réseau tridimensionnel d'autant plus solide que le nombre de liaisons hydrogènes est grand.

Quelques propriétés du gel agar-agar [15]

Les avantages du gel agar-agar reposent sur son pouvoir gélifiant dont les caractéristiques sont uniques :

- ✧ Force de gel élevée, généralement 600 à 800 g/cm<sup>2</sup> mais pouvant atteindre 1100g/cm<sup>2</sup> pour une solution à 1,5%, et d'une résistance exceptionnelle.
- ✧ Gélification spontanée sans modification du milieu, sans ajout d'additif.
- ✧ Réversibilité : soluble dans l'eau chaude, l'agar-agar gélifie vers 35°C, d'où des

avantages indéniables de mise en œuvre, d'autant que cette réversibilité n'altère en rien les propriétés du gel.

☆ Hystérésis importante :

- point de gélification situé entre 32 et 43°C

- point de fusion : environ 85°C

☆ Stabilité et résistance :

- température : peut subir des traitements au-delà de 100°C sans altération du gel.

- pH : sur une gamme de 5 à 8, voire au-delà dans certaines conditions.

- cations et protéines : absence de précipitation.

☆ Pouvoir de gonflement et de rétention d'eau.

☆ Capacité à piéger des composés hydrophobes.

### **1.1.3. Synthèse du gel Agar-agar**

Tous les cristaux obtenus au cours des travaux décrits dans ce document ont, en effet, été synthétisés en faisant appel à l'utilisation des gels et plus particulièrement au gel agar – agar. Nous nous proposons ici de décrire la synthèse du gel agar – agar que nous avons utilisé.

Nous prenons ici l'exemple d'un gel agar-agar à 0,1 % en masse.

Une suspension de 0,1 g d'agar-agar dans 100 ml d'eau distillée est réalisée. Le mélange est alors porté à ébullition. La solution est versée dans le tube de cristallogénèse et est abandonnée 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 18h.

## **2. CRISTALLOGENESE**

La synthèse, le processus d'élaboration des composés, est au cœur de la chimie. Chaque nouveau composé présente des défis non seulement dans sa synthèse et sa caractérisation, mais encore dans la prédiction de sa réactivité et de ses applications potentielles. Alors que la synthèse orientée vers la formation d'un produit organique spécifique est un aspect bien maîtrisé en chimie, les défis pour le chimiste organométallique sont plus complexes et la chimie de coordination de tels composés promet encore de nouvelles découvertes.

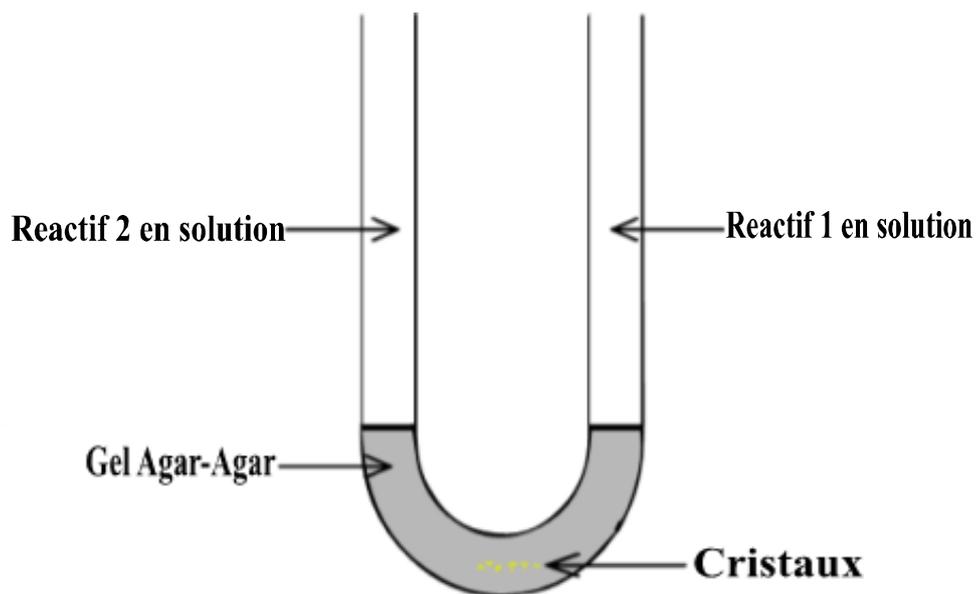
Au cours des travaux réalisés lors de ce stage, deux modes de cristallogénèse différents ont été mis en application.

Quelle que soit la méthode utilisée, le but recherché a toujours été le même : éviter l'apparition du précipité microcristallin obtenu lors de la mise en présence directe des réactifs et ce, par une mise en présence progressive et contrôlée des réactifs.

Nous nous proposons à présent d'expliciter le fonctionnement de ces deux méthodes.

## **2.1. Cristallogénèse en tube en U**

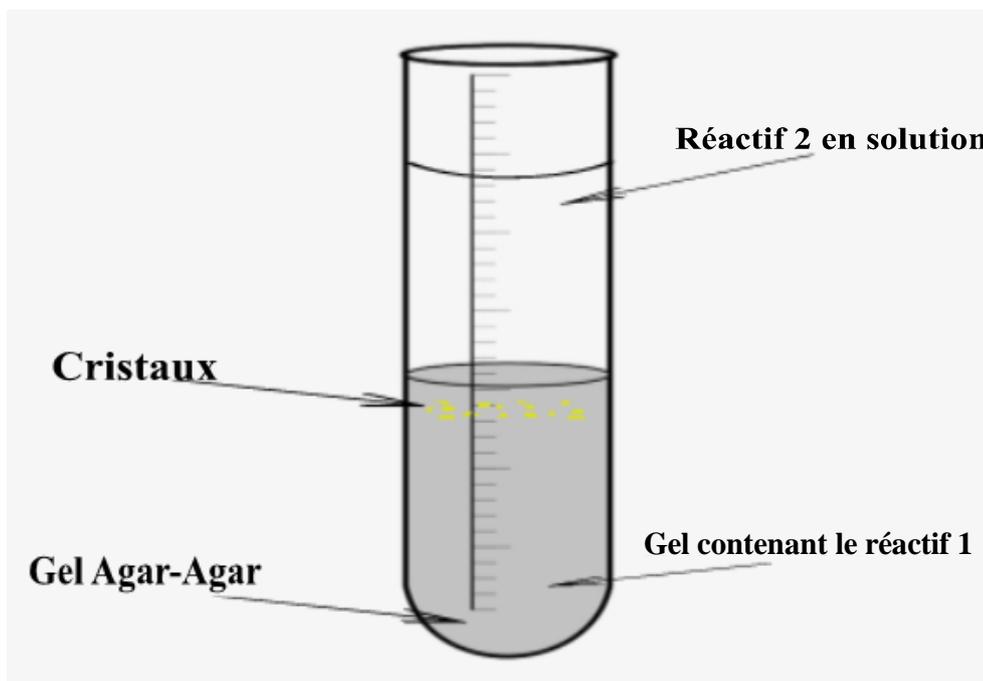
Le tube en U est préalablement rempli d'un pont de gel neutre. Une addition lente des réactifs de part et d'autre du tube (**Fig II.4**) est ensuite réalisée. La migration lente des réactifs à l'intérieur du gel conduit à une cristallisation en leur point de rencontre [17].



*Figure II. 4: Cristallogène en tube en U :*

## **2.2. Cristallogénèse en tube en essai**

Dans la technique des tubes à essai, (**Fig II.5**) l'un des réactifs est incorporé dans le gel et l'autre y est déposé et leur réaction favorise une cristallisation soit à l'interface solution gel ou à l'intérieur du gel [17].



*Figure II.5 : Cristallogène en tube à essai*

### **2.3. Facteurs influençant la cristallogénèse [18]**

La cristallogénèse est influencée par différents facteurs :

- La température à laquelle est abandonnée 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 de réactifs a une influence sur la cristallisation à l'inverse, le rapport des concentrations est sans influence puisque les réactifs diffusent lentement l'un vers l'autre. Ainsi, on utilise généralement, un rapport 1 :1.
- La longueur du pont de gel lorsqu'on réalise des diffusions lentes en tube en U s'est avérée, dans nos systèmes, sans conséquence sur la qualité et la morphologie des cristaux obtenus.

Dans tous les cas, les montages ont été abandonnés pour cristallisation pendant plusieurs semaines dans un endroit aussi exempt de vibrations que possible et à une température sensiblement constante au laboratoire LCPM de Ziguinchor. (**Fig II.6**)



*Figure II. 6: Photo des tubes à essai 8 jours après synthèse et mise en tube :*

### **3. SYNTHÈSE DES MATERIAUX ETUDIÉS**

#### **3.2. Synthèse des Produits de départ**

##### **3.2.1. Synthèse des chlorures de terres rares hydratées**

L'oxyde de terre rare commercial ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) est suspendu dans une petite quantité d'eau distillée. Le mélange obtenu est porté à environ  $50^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique. De l'acide chlorhydrique est alors ajouté goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une solution limpide qui est alors évaporée. La dissolution du sel ainsi obtenue dans de l'éthanol absolu permet l'élimination de l'excès d'acide chlorhydrique. La cristallisation du sel est alors obtenue par ajout de diéthyl éther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). Les poudres sont rincées avec du diéthyl éther puis séchées sous vide sur du silicagel [19].

Les produits formés sont  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$  et  $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ .

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 100%.

Les chlorures de terre rare sont très hygroscopiques et il convient de les conserver à l'abri de l'humidité.

### 3.2.2. Synthèse du sel de sodium de l'acide oxalique

L'acide oxalique commercial ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est suspendu dans un minimum d'eau distillée. On ajoute alors une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH), goutte à goutte et sous agitation, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide qui est alors évaporée à sec. Le sel obtenu est ensuite dissous dans de l'éthanol absolu et l'addition de diéthyl éther permet la cristallisation du sel. Les poudres sont rincées avec du diéthyl éther puis séchées sous vide sur du silicagel [20].

Le produit formé est  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 100%.

Ces sels de l'acide oxalique sont très hygroscopiques et il convient de les conserver à l'abri de l'humidité.

### **3.3. Cristallogenèse**

Les cristallogenèses des différents systèmes  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sont réalisées en tube en U selon les modes opératoires décrit au chapitre II. Le gel physique agar-agar a été utilisé au cours de ces études.

Les réactifs utilisés au cours de ces essais de cristallogenèse ont été les chlorures de terres rares et le sel de sodium de l'acide oxalique.

Les résultats des synthèses en tube en U sont répertoriés dans le tableau II.1 :

*Tableau II. 1: Conditions de cristallogenèse en tube en U*

Lanthanides	% Gel Agar-agar	Résultats
La	0,1	-
Ce	0,1	-
Pr	0,1	Microcristaux
Nd	0,1	Microcristaux
Sm	0,1	-
Eu	0,1	Microcristaux
Gd	0,3	-
Tb	0,3	Microcristaux
Dy	0,3	Microcristaux
Ho	0,3	-
Er	0,5	Microcristaux
Yb	0,5	Microcristaux

Les résultats des synthèses en tube à essai sont répertoriés dans le tableau II.2 :

*Tableau II. 2: Conditions de cristallogenèse en tube à essai*

Lanthanides	% Gel Agar-agar	Résultats
La	0,5	-
Ce	0,5	Microcristaux
Pr	0,5	Microcristaux
Nd	0,5	-
Sm	0,5	-
Eu	0,5	-
Gd	0,5	Microcristaux
Tb	0,5	Microcristaux
Dy	0,5	-
Ho	0,5	Microcristaux
Er	0,5	-
Yb	0,5	Microcristaux

A l'issue de ces synthèses, nous avons obtenu des cristaux de très bonnes qualités avec les composés de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, d'Yb et d'Ho. Par contre les cristaux obtenus avec les autres composés étaient trop petits pour être exploités.

#### **4. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES COMPOSES $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :**

Les données cristallographiques ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel incluant un microprocesseur CCD (charge-coupled device), NONIUS Kappa CCD et d'une double source de RX. Il opère avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. La distance du détecteur au cristal a été de 25.0 mm. L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide du programme DENZO[21].

Les données cristallographiques obtenues lors de ces enregistrements ( $h, k, l, F^2$  et  $\sigma^2$ ) ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels courants de cristallographie. Ainsi, nous avons utilisé les logiciels WinGX[22] et SHELX[23, 24] pour la résolution structurale et le programme de dessin Diamond[25].

L'étude de ce système nous a conduite, à ce jour, à l'obtention de 6 composés sous forme de monocristaux de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X. La résolution structurale a mis en évidence la répartition de ces composés en deux familles différentes, une

première déjà décrite [18, 26-29] et connue sous le nom de "décahydrate" et une toute nouvelle famille qui sera décrite plus loin. Les autres cristaux se sont avérés être isostructuraux de ceux déjà caractérisés.

Les deux familles sont les suivantes :



Les deux familles seront successivement décrites dans ce chapitre.

#### **4.2. Composé $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ avec Ln = Tb et Gd**

##### **4.2.1. Condition de cristallo-genèse**

Les conditions d'obtention des monocristaux de cette famille, qui présentent tous la même morphologie en plaquettes, sont répertoriées dans le tableau II.3.

**Tableau II. 3:** Conditions d'obtention des monocristaux du système  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ .

Lanthanide	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique)	Nombre de moles de $\text{TbCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Nombre de moles d'oxalate (mmol)	Morphologie Des Cristaux
Tb	Tube à essai	Agar – agar	0,5	1/4	1/4	Plaquettes
Gd	Tube à essai	Agar – agar	0,5	1/4	1/4	Plaquettes

##### **4.2.2. Description structurale**

La résolution structurale a été effectuée sur le composé du Tb.

Le composé  $Tb_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 4(H_2O)$  cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace  $P2_1/c$  avec  $a = 11,0301 \text{ \AA}$  (8),  $b = 9,5403 \text{ \AA}$  (6),  $c = 9,9934 \text{ \AA}$  (7),  $\beta = 114,545^\circ$  (2) et  $Z = 2$ . Les informations relatives à la résolution structurale font l'objet du tableau II.5.

Les paramètres de maille des deux composés isostructuraux sont donnés dans le Tableau II.4.

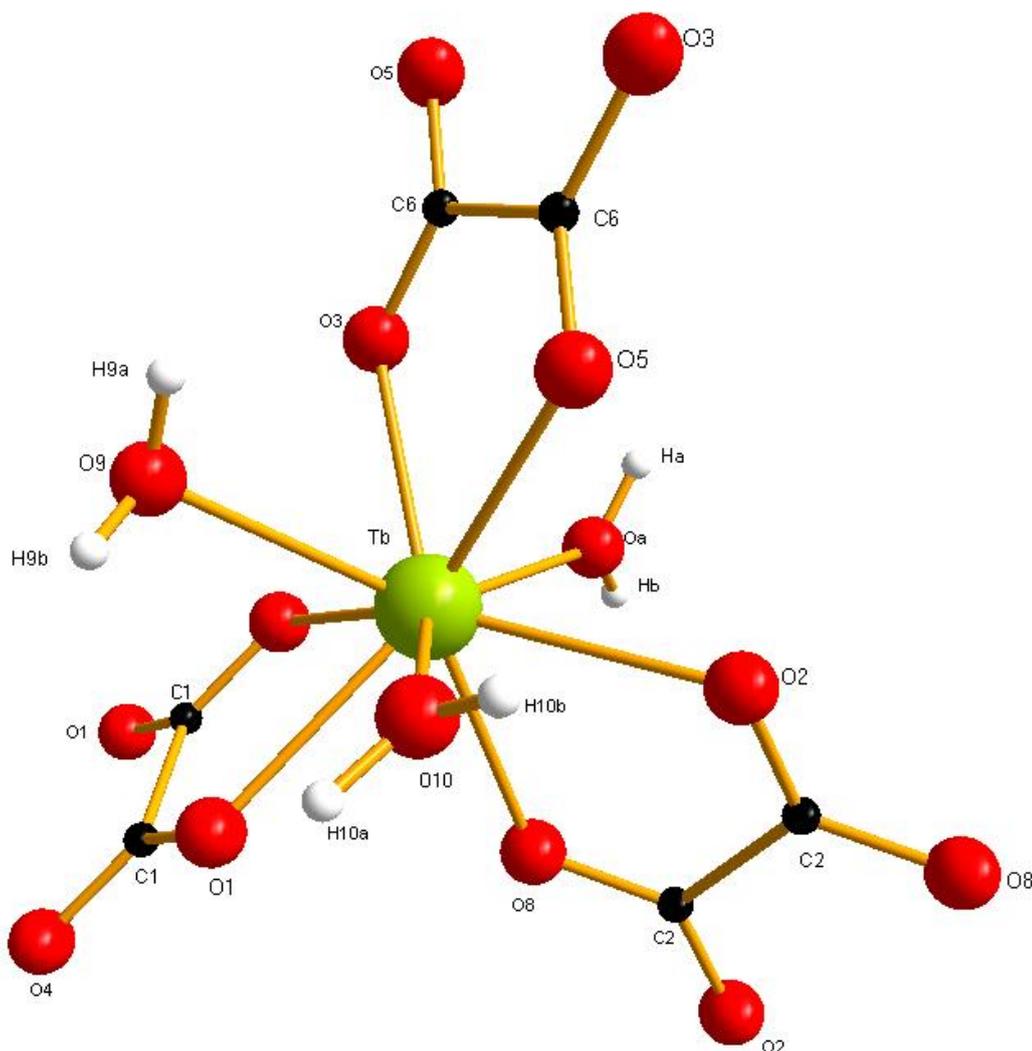
**Tableau II. 4:** Paramètres de maille des composés  $Ln_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 4H_2O$ .

Lanthanide	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
Tb	11,0301(8)	9,5403(6)	9,9934(7)	114,545° (2)	956,58 (11)
Gd	11,2840(1)	9,6170(2)	9,9441(2)	118,530(5)	948.08(2)

**Tableau II. 5 :** Donnée cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé à base de Tb.

Formule chimique	$C_6H_{18}O_{22}Tb_2$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	762,06
Température (K)	296,15
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/C$
a (Å)	11,0301(8)
b (Å)	9,5403(6)
c (Å)	9,9934(7)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	114,545
V (Å <sup>3</sup> )	956,58 (11)
Z	2
$D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	2,646
F (000)	724
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7,44
Radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda=0,71073\text{\AA}$ )
hkl range	$-18 < h < 18$ ; $-15 < k < 15$ ; $-16 < l < 16$ .
$\theta$ Range (°)	$2,03 < \theta < 36,37$
Paramètres affiner	148
$R^a$ (%)	3,16
$R_w^b$ (%)	10,20
Goodness of fit	1,0057
$^aR = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$ ; $^bR_w = \left\{ \frac{\sum [w(F^2_o - F^2_c)^2]}{\sum [w(F^2_o)^2]} \right\}^{1/2}$ .	

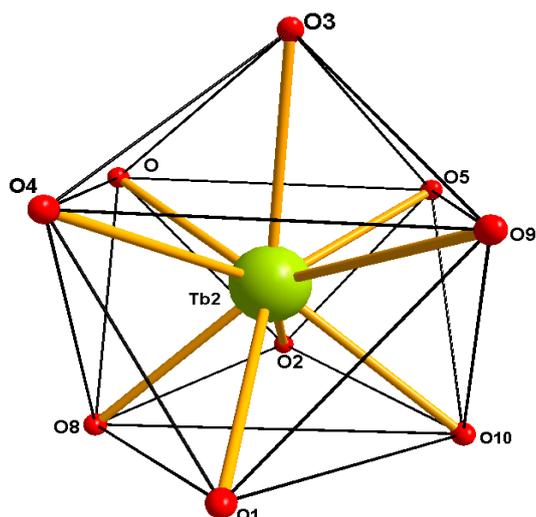
La représentation de l'unité asymétrique (**Fig II.7**) montre clairement que l'ion  $Tb^{3+}$  est nonacoordonné par six atomes d'oxygène provenant de trois groupements oxalate et de trois atomes oxygène provenant des molécules d'eau de coordination.



**Figure II. 7 :** Unité asymétrique étendue du composé  $Tb_2(C_2O_4)_3(H_2O)_{6.4}(H_2O)$

#### 4.2.2.1. Polyèdre de coordination du Terbium

Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un anti-prisme carré distordu monocapé (**Fig II.8**). Le plan carré régulier est formé par O—O5—O9—O4, l'autre plan formé par O1—O8—O2—O10. Les distances Tb—O varient entre 2,483Å (3) et 2,520Å (3) (**Tab II.6**), elles sont comparables à celles observées dans les composés isostructuraux rapportés dans la littérature [4]. Les angles O—Tb—O sont compris entre 63,17°(9) et 145,00°(10) (**Tab II.7**).



**Figure II. 8:** Polyèdre de coordination du Tb.

**Tableau II. 6:** Distances interatomiques (Å) dans le polyèdre de coordination du terbium.

Atomes	Distance
Tb2—O2 <sup>i</sup>	2,441 (3)
Tb2—O1	2,458 (3)
Tb2—O3	2,529 (3)
Tb2—O	2,410 (4)
Tb2—O5	2,456 (3)
Tb2—O6	2,384 (3)
Tb2—O10	2,460 (3)
Tb2—O8	2,388 (3)
Tb2—O4	2,390 (3)

**Tableau II. 7:** Angle de liaison(°) entre O—Tb—O dans le polyèdre de coordination du terbium

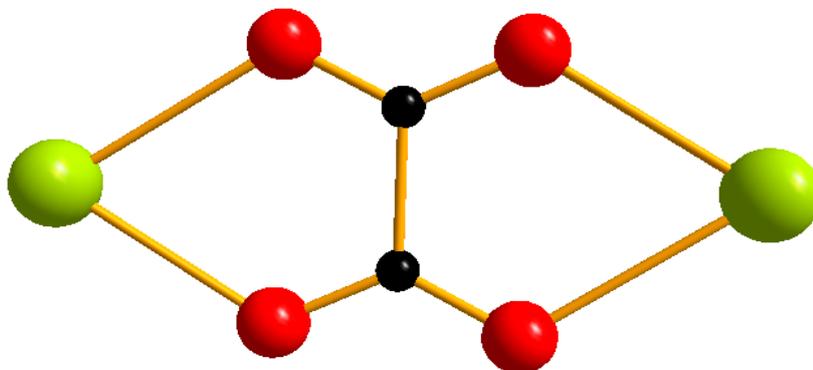
Atomes	Angle
O2 <sup>i</sup> —Tb2—O1	69,64 (10)
O2 <sup>i</sup> —Tb2—O3	64,71 (10)
O2 <sup>i</sup> —Tb2—O5	136,67 (10)
O2 <sup>i</sup> —Tb2—O10	141,27 (11)
O1—Tb2—O3	116,58 (11)
O1—Tb2—O10	71.63 (10)

O—Tb2—O2 <sup>i</sup>	96,09 (15)
O—Tb2—O1	73,66 (11)
O—Tb2—O3	70,14 (13)
O—Tb2—O5	126,69 (15)
O—Tb2—O10	72,68 (14)
O5—Tb2—O1	124,14 (10)
O5—Tb2—O3	119,27 (11)
O5—Tb2—O10	68,89 (11)
O6—Tb2—O2 <sup>i</sup>	130,94 (10)
O6—Tb2—O1	142,08 (10)
O6—Tb2—O3	66,61 (10)
O6—Tb2—O	72,70 (12)
O6—Tb2—O5	66,70 (10)
O6—Tb2—O10	82,06 (11)
O6—Tb2—O8	137,53 (10)
O6—Tb2—O4	88,81 (12)
O10—Tb2—O3	136,82 (11)
O8—Tb2—O2 <sup>i</sup>	81,52 (11)
O8—Tb2—O1	67,01 (10)
O8—Tb2—O3	139,37 (11)
O8—Tb2—O	138,86 (11)
O8—Tb2—O5	70,84 (10)
O8—Tb2—O10	83,75 (11)
O8—Tb2—O4	75,32 (12)
O4—Tb2—O2 <sup>i</sup>	71,96 (11)

Symmetry codes: (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y, -z$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ .

#### 4.2.2.2. Les groupements oxalate

Les groupements oxalates de l'unité asymétrique chélatent et pontent les ions terbium (**Fig II.9**).



**Figure II. 9:** Mode de coordination du ligand (L1, L2, L3) :

La structure présente 3 ligands oxalates (L1, L2, L3) cristallographiquement indépendants.

L1 :

Il est centrosymétrique. Les deux groupements carboxylates sont pratiquement identiques, confirmant la délocalisation électronique au niveau de la fonction carboxylate. Ce ligand bis bidentate, (C1—C1<sup>iii</sup>) est entouré de deux (2) métaux (Fig II.9).

Chacune de ces deux fonctions est impliquée dans un mode de coordination bidentate pontant chélatant ( $\eta^1 - \eta^1 - \mu 1$ ).

**Tableau II. 8 :** Distances (Å) et angles de liaison (°) autour du ligand oxalate L1 :

Atomes	Distance	Atomes	Angle
C1—C1 <sup>iii</sup>	1,537 (7)	O5 <sup>iii</sup> —C1—C1 <sup>iii</sup>	116,3 (4)
C1—O5 <sup>iii</sup>	1,256 (5)	O6—C1—C1 <sup>iii</sup>	117,0 (4)
C1—O6	1,251 (5)	O6—C1—O5 <sup>iii</sup>	126,7 (4)
		C1 <sup>iii</sup> —O5—Tb2	118,7 (2)
		C1—O6—Tb2	121,1 (2)

L2 :

Il est centrosymétrique. Les deux groupements carboxyliques sont pratiquement identique, confirmant la délocalisation électronique au niveau de la fonction carboxylate. Ce ligand bis bidentate, (C2—C2<sup>i</sup>) est entouré de deux (2) métaux (**Fig II.9**). Chacune de ces deux fonctions est impliquée dans un mode de coordination bidentate pontant chélatant ( $\eta^1 - \eta^1 - \mu 1$ ).

**Tableau II. 9** : Distances (Å) et angles de liaison (°) autour du ligand oxalate L2

Atomes	Distance	Atomes	Angle
C2—C2 <sup>i</sup>	1,544 (8)	C2—O2—Tb2 <sup>i</sup>	122,8 (3)
O2—C2	1,260 (5)	C2—O3—Tb2	119,5 (3)
O3—C2	1,248 (5)	O2—C2—C2 <sup>i</sup>	115,9 (4)
		O3—C2—O2	127,1 (4)
		O3—C2—C2 <sup>i</sup>	116,9 (4)

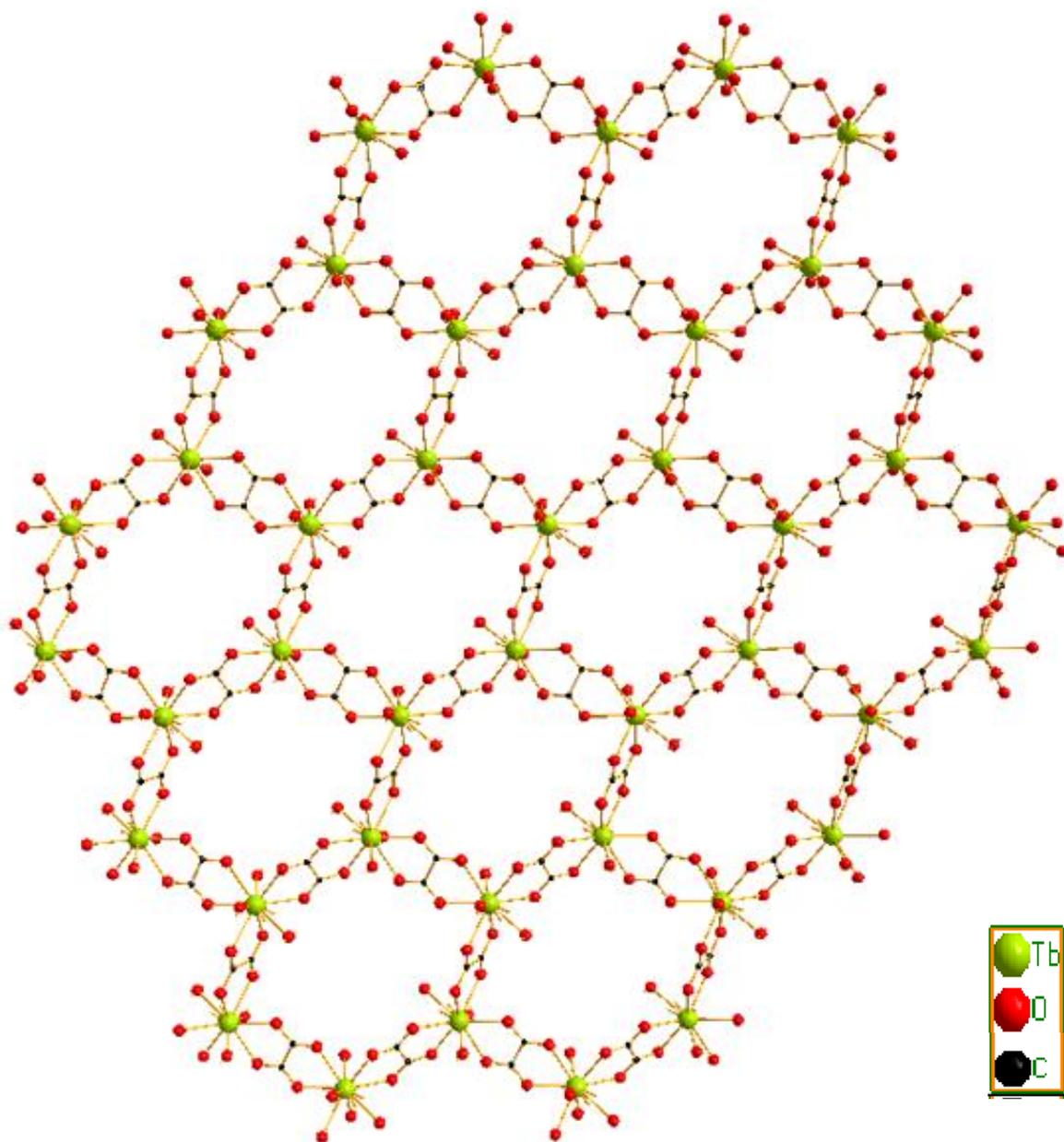
L3 :

Il est centrosymétrique. Les deux groupements carboxylates sont pratiquement identiques, confirmant ainsi la délocalisation électronique au niveau de la fonction carboxylate. Ce ligand bis bidentate, (C4—C4<sup>ii</sup>) est entouré de deux (2) métaux (**Fig II.10**). Chacune de ces deux fonctions est impliquée dans un mode de coordination bidentate pontant chélatant ( $\eta^1 - \eta^1 - \mu 1$ ).

**Tableau II. 10** : Distances (Å) et angles de liaison (°) autour du ligand oxalate L3

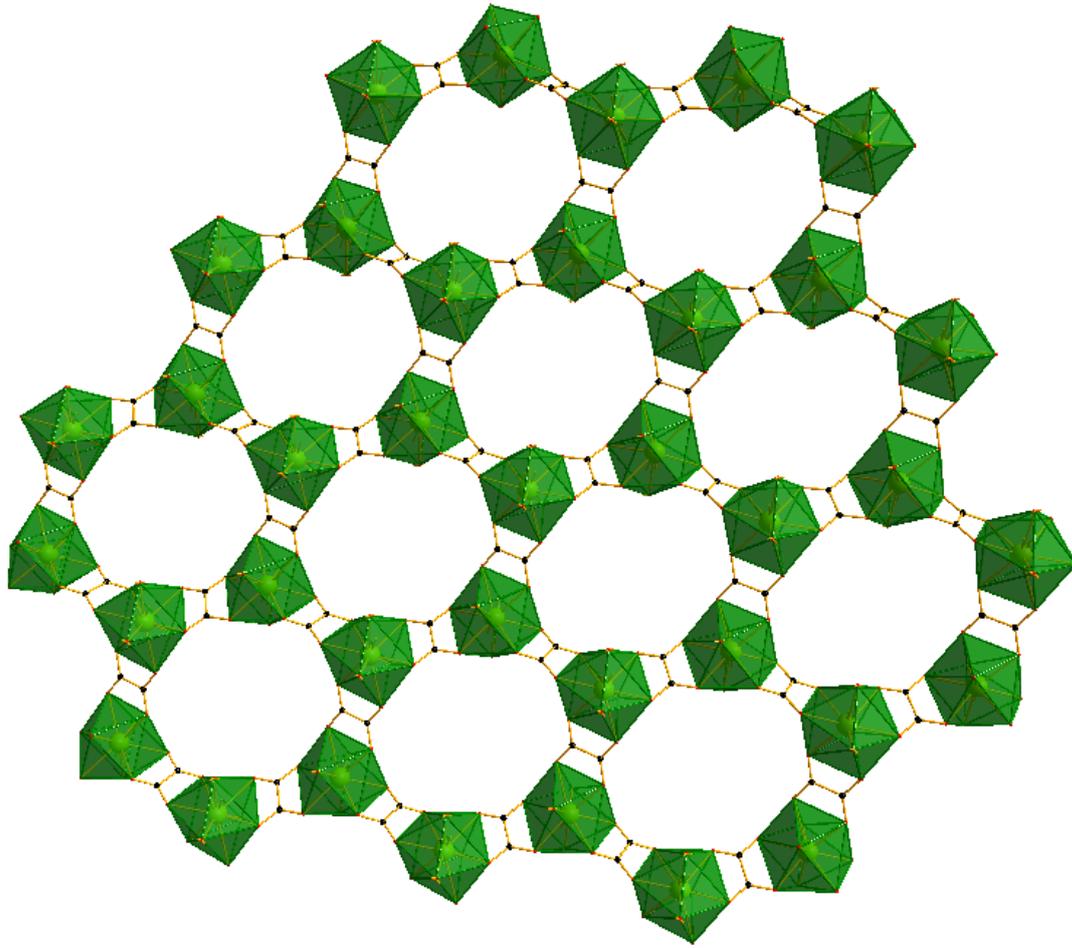
Atome	Distance	Atome	Angle
C4—C4 <sup>ii</sup>	1,547 (7)	C4 <sup>ii</sup> —O1—Tb2	118,1 (2)
O1—C4 <sup>ii</sup>	1,256 (4)	C4—O8—Tb2	121,2 (2)
O8—C4	1,252 (4)	O1 <sup>ii</sup> —C4—C4 <sup>ii</sup>	117,1 (4)
		O8—C4—O1 <sup>ii</sup>	126,5 (4)
		O8—C4—C4 <sup>ii</sup>	116,4 (4)

La structure cristalline du composé Tb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>.4(H<sub>2</sub>O) est identique à celle des oxalates de lanthanide "décahydrates" déjà décrite [18, 26-29], et consiste en une superposition de plans moléculaires en nid d'abeilles (Fig. II.10).

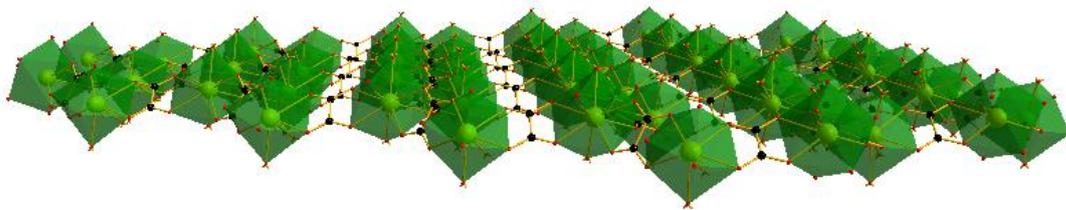


**Figure II. 10:** Motif moléculaire en nid d'abeilles du composé  $Tb_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6.4(H_2O)$  :  
 Les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté.

La projection de la structure selon le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  montre un enchainement de polyèdres de coordination espacés par une alternance de ligands L1/L2 suivant  $\vec{a}$  et L3 suivant  $\vec{c}$  avec des distances intermétalliques variables (**Fig II.11**).



*Figure II.11: Enchaînement des polyèdres de coordination selon la direction [010].*



*Figure II.12: Enchaînement des polyèdres de coordination selon la direction  $(\vec{a}, \vec{b})$ .*

### 4.3. Composé $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ avec $\text{Ln} = \text{Er, Eu, Pr, Dy et Yb}$

#### 4.3.1. Condition de cristallogenèse

Les conditions d'obtention des monocristaux de ce système sont répertoriées dans le tableau II.8.

**Tableau II. 11:** Condition d'obtention des monocristaux du système  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ .

Lanthanide	Type de Tube	Gel	Densité du gel (massique) (%)	Nombre de moles de $\text{TbCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Nombre de moles d'oxalate (mmol)	Morphologie Des Cristaux
Er	Tube en U	Agar – Agar	0,5	1/4	1/4	Plaquettes
Eu	Tube en U	Agar – Agar	0,1	1/4	1/4	Aiguilles
Pr	Tube à essai	Agar – Agar	0,5	1/4	1/4	Plaquettes
Dy	Tube en U	Agar – Agar	0,3	1/4	1/4	Bâtonnets
Yb	Tube en U	Agar – Agar	0,5	1/4	1/4	Bâtonnets

#### 4.3.2. Description structurale

La résolution structurale a été effectuée sur le composé du Pr. Le composé  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace R-3 avec  $a = 30,8712(10)\text{Å}$ ,  $c = 7,2532(2)\text{Å}$  et  $Z = 18$ . Les informations relatives à la résolution structurale font l'objet du tables II.13.

Les paramètres de maille des deux composés isostructuraux sont donnés dans le tableau II.12.

**Tableau II. 12 :** Paramètres de maille des composés  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

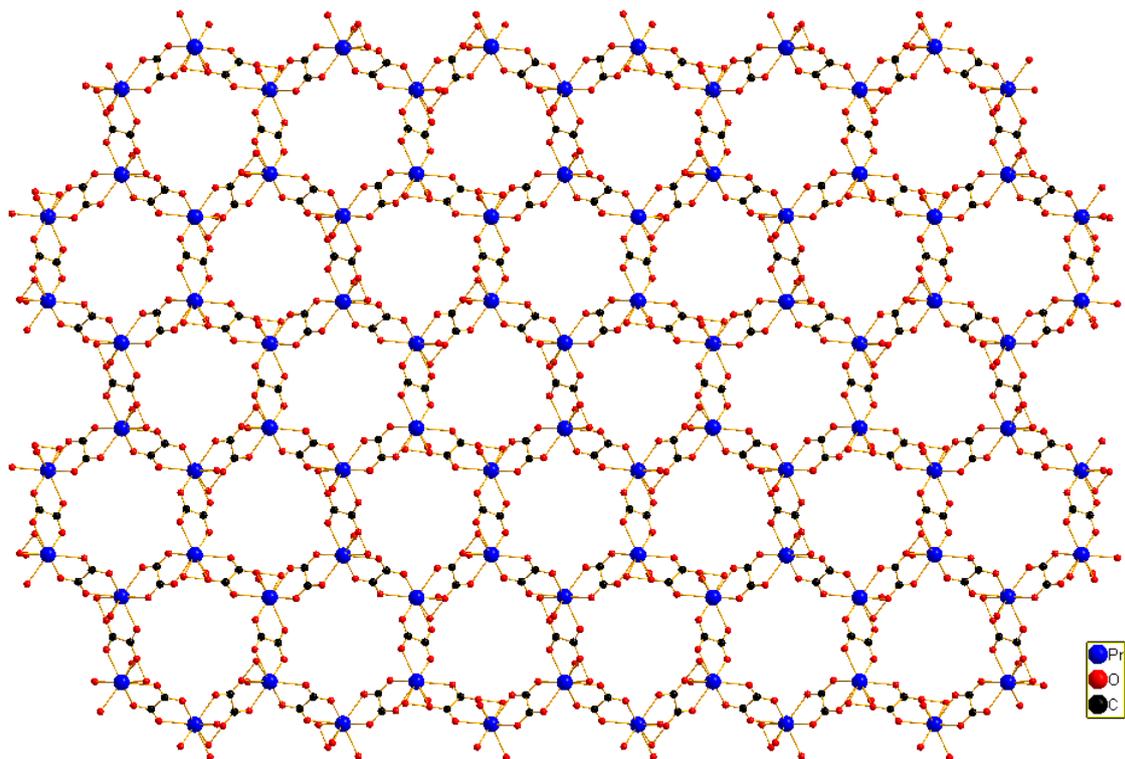
Lanthanides	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
Er	30,8692(10)	7,2307(2)	5967,1(3)
Eu	30,8554(7)	7,2377(4)	5967,52(4)
Pr	30,8712(9)	7,2532(3)	5986,42(4)
Dy	30,8513(7)	7,2323(2)	5961,48(3)
Yb	30,8412(11)	7,2207(4)	5948,02(5)

**Tableau II. 13:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé à base de Pr.

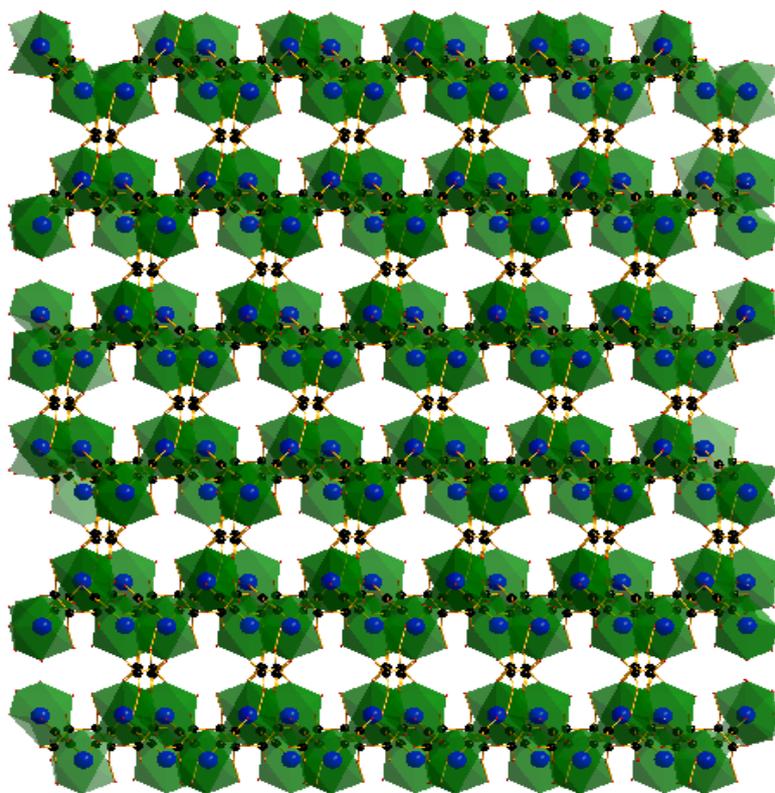
Formule chimique	C <sub>3</sub> H <sub>18</sub> O <sub>15</sub> Pr
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	435,08
Dimension du cristal	0,3 * 0,08 * 0,08
Température (K)	293
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	R-3(n°148)
a (Å)	30,8712(9)
b (Å)	7,2532(2)
V (Å <sup>3</sup> )	5986,42(4)
Z	18
D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	2,311
F (000)	4032
μ (mm <sup>-1</sup> )	6,405
Radiation	Mo K <sub>α</sub> (λ=071073 Å)
hkl range	-38 < h < 40 ; -40 < k < 38 ; -9 < l < 9.
θ Range (°)	1,99 < θ < 27,46
Paramètres collectés	3036
Paramètres observés	2419
Paramètres affinés	172
R <sup>a</sup> (%)	4,24
R <sub>w</sub> <sup>b</sup> (%)	11,18
Goodness of fit	1,164
Final shift/error	0,000
Cambridge data set number	199964
<sup>a</sup> R = $\frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$ ; <sup>b</sup> R <sub>w</sub> = $\left\{ \frac{\sum [w(F^2_o - F^2_c)^2]}{\sum [w(F^2_o)^2]} \right\}^{1/2}$ .	

Sa structure cristalline est construite par des canaux à sections hexagonales de diamètre de l'ordre de 12Å se développant suivant l'axe  $\vec{c}$  dans lesquels sont insérées les molécules d'eau de cristallisation (Fig. II.13). Chaque section est formée de 6 ions lanthanides aux sommets et reliés par des groupements oxalato formant les côtés. Chaque côté de ces hexagones est commun à deux d'entre eux.

Les vues selon les axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont similaires. Le squelette moléculaire peut être décrit comme une juxtaposition de canaux à sections carrées comme le montre la (Fig. II.14). Ces petits canaux sont remplis de molécules d'eau de cristallisation.



*Figure II. 13: Projection de la structure de  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  selon l'axe  $\vec{c}$ . Les molécules d'eau de cristallisation ont été omises pour plus de clarté*



*Figure II. 14: Enchaînement des polyèdres de coordination selon la direction [100].*

La représentation de l'unité asymétrique (Fig. II.14) montre clairement que l'atome de Praséodyme est nonacoordiné par 6 atomes d'oxygènes provenant de trois groupements oxalates bischélatants, et de 3 atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau de coordination.

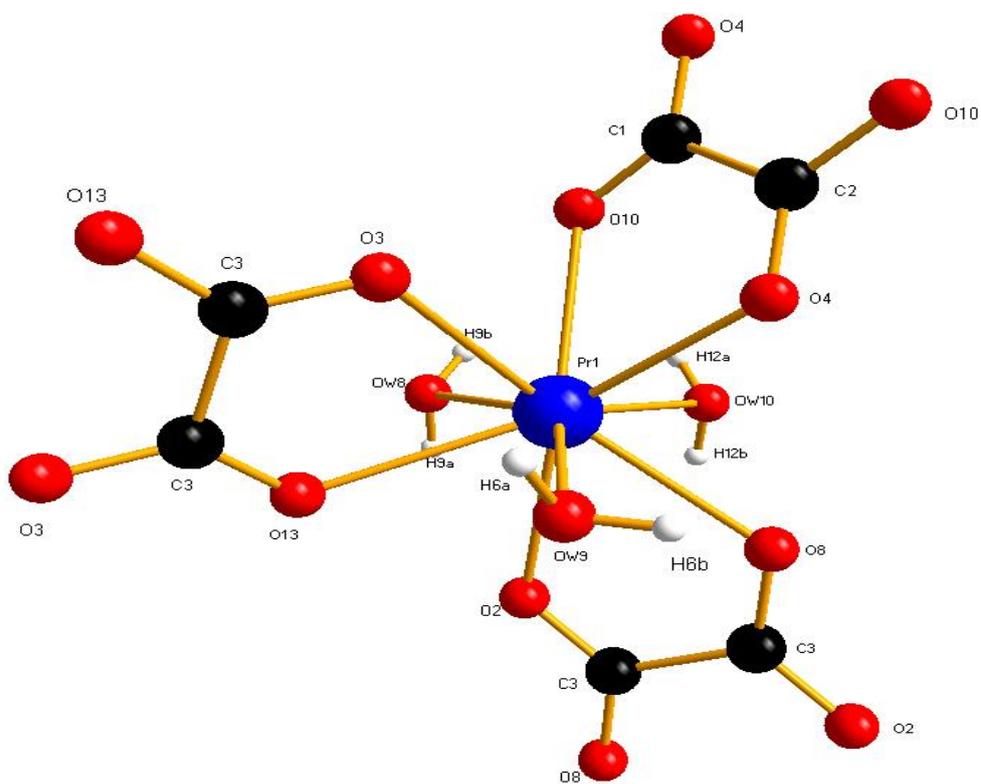
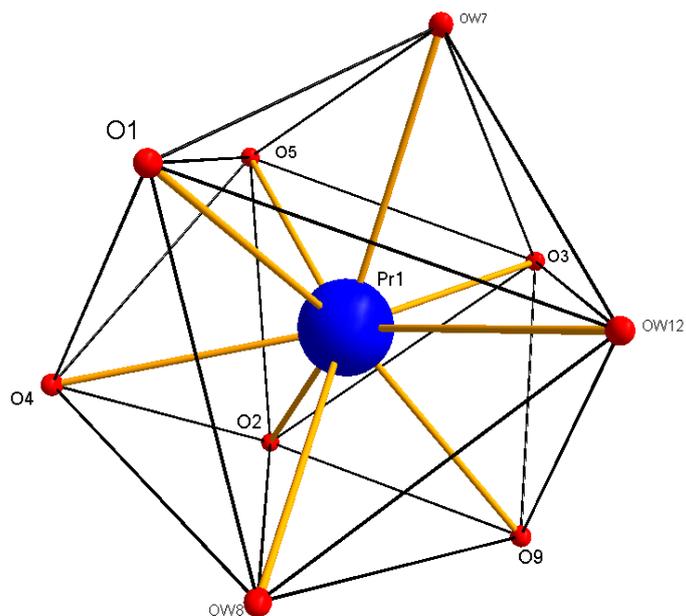


Figure II. 15 : Unité asymétrique étendue du composé  $Pr_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 12(H_2O)$

#### 4.3.2.1. Polyèdre de coordination du Praséodyme

Le polyèdre de coordination est un anti prisme carré monocapé (Fig. II.14) dans lequel les atomes d'oxygènes de molécules d'eau Ow1, Ow2 et Ow3 et les trois atomes d'oxygènes carboxyliques O2, O4 et O6 des ligands oxalate, occupent les sommets. Cette géométrie de coordination n'est pas inconnue pour les ions lanthanides nonacoordinés par des atomes d'oxygènes.



**Figure II. 16 :** Coordination de l'atome de Praséodyme.

Les quatre distances O1–O4, O5–Ow7, O5–Ow8 et O3–O6 entre des atomes d'oxygène n'appartenant pas au même ligand sont dans l'intervalle 2,774 – 2,920 Å, c'est à dire environ deux fois le rayon de Van der Waals de l'oxygène, indiquant ainsi le contact entre ces atomes d'oxygène.

La distribution des distances Pr–O est 2,402(5)–2,538(6)Å avec une moyenne de 2,456 Å (Tab. II.10). Ceci est comparable aux valeurs rapportées pour des oxalates dans lesquels les atomes de lanthanide sont nonacoordinés, c'est-à-dire 2,505–2,606 Å (moyenne de 2,548 Å) pour  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ [30], 2,46–2,57 Å (moyenne de 2,50 Å) pour  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$  [31].

**Tableau II. 14 :** Distances interatomiques (Å) dans le polyèdre de coordination du Praséodyme.

Atomes	Distance
Pr1—O1	2,538 (6)
Pr1—O2 <sup>i</sup>	2,409 (6)
Pr1—O3 <sup>i</sup>	2,494 (2)
Pr1—O4 <sup>i</sup>	2,443 (4)
Pr1—O5 <sup>ii</sup>	2,523 (4)
Pr1—O6	2,445 (6)
Pr1—Ow7	2,428 (6)
Pr1—Ow8	2,427 (6)
Pr1—Ow12	2,402 (5)

**Tableau II. 15:** Angle de liaison (°) O—Pr—O dans le polyèdre de coordination du Praséodyme.

Atomes	Angle
O8 <sup>ii</sup> —Pr1—O10 <sup>i</sup>	123,78 (9)
O3 <sup>iii</sup> —Pr1—O10 <sup>i</sup>	69,88 (10)
O3 <sup>iii</sup> —Pr1—O8 <sup>ii</sup>	137,59 (10)
O13—Pr1—O10 <sup>i</sup>	117,65 (10)
O13—Pr1—O8 <sup>ii</sup>	118,51 (10)
O13—Pr1—O3 <sup>iii</sup>	63,17 (9)
O2—Pr1—O10 <sup>i</sup>	145,00 (10)
O2—Pr1—O8 <sup>ii</sup>	64,96 (9)
O2—Pr1—O3 <sup>iii</sup>	129,76 (9)
O2—Pr1—O13	67,06 (10)
O4—Pr1—O10 <sup>i</sup>	64,94 (9)
O4—Pr1—O8 <sup>ii</sup>	71,03 (10)
O4—Pr1—O3 <sup>iii</sup>	83,87 (10)
O4—Pr1—O13	140,12 (11)
O4—Pr1—O2	135,98 (10)
O9—Pr1—O10 <sup>i</sup>	75,89 (10)
O9—Pr1—O8 <sup>ii</sup>	126,01 (13)

O9—Pr1—O3 <sup>iii</sup>	95,48 (13)
O9—Pr1—O13	70,49 (12)
O9—Pr1—O2	73,69 (11)
O9—Pr1—O4	138,53 (11)
O6—Pr1—O10 <sup>i</sup>	127,38 (10)
O6—Pr1—O8 <sup>ii</sup>	68,71 (11)
O6—Pr1—O3 <sup>iii</sup>	72,38 (10)
O6—Pr1—O13	73,22 (11)
O6—Pr1—O2	87,61 (11)
O6—Pr1—O4	75,90 (11)
O6—Pr1—O9	143,33 (13)
O12—Pr1—O10 <sup>i</sup>	73,48 (11)
O12—Pr1—O8 <sup>ii</sup>	67,95 (11)
O12—Pr1—O3 <sup>iii</sup>	143,28 (10)

#### 4.3.2.2. Les groupements oxalate

Les deux groupements oxalate de l'unité asymétrique chélatent et pontent les atomes de praséodyme. Les dimensions des ions oxalates (Tab. II.12 et II.13) sont en accord avec celles trouvées dans la littérature. Les différences en longueur entre les liaisons C–O individuelles ne sont pas significatives. Les distances moyennes C–C et C–O sont respectivement égales à 1,543(8) Å et 1,248(8) Å et les angles moyens O–C–C et O–C–O sont respectivement égaux à 116,21(55)° et 127,55(64)°. A titre de comparaison, les distances et angles observés dans le groupement oxalate pontant de Nd<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10,5H<sub>2</sub>O[31] sont égaux à 1,496(5) Å pour C–C, 1,255(2) Å pour C–O, 116,66(2)° pour O–C–C et 126,66(2) pour O–C–O.

Les deux ligands oxalate indépendants n'ont pas tous des centres de symétrie, ainsi le plan O–C–O du ligand 1 est un peu tordu alors que celui du ligand 2, ayant un centre de symétrie ne présente aucune distorsion.

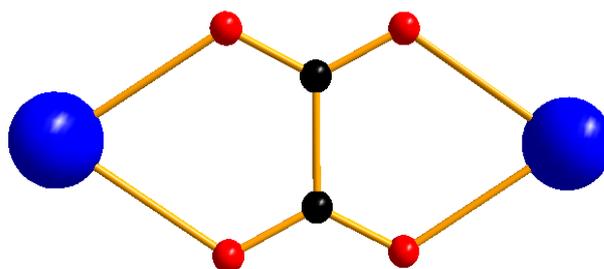


Figure II. 17 : Mode de coordination du ligand:

**Tableau II. 16:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons(°) du Ligand Oxalate 1 dans la structure du  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	Distance	Atome	Angle
C1—C2	1,544 (8)	O1—C1—O4	127,71(63)
C1—O1	1,249 (9)	O2—C2—O3	127,46 (63)
C1—O4	1,245 (10)	O1—C1—C2	116,38 (52)
C2—O2	1,252(10)	O4—C1—C2	115,9 (6)
C2—O3	1,239(9)	O2—C2—C1	115,99 (60)
		O3—C2—C1	116,55(52)

**Tableau II. 17:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons(°) du Ligand Oxalate 2 dans la structure du  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	Distance	Atome	Angle
C3—C3 <sup>ii</sup>	1,543 (9)	O5—C3—O6	127,49 (63)
C3—O5	1,250 (9)	O5—C3—C3 <sup>ii</sup>	116,27 (56)
C3—O6	1,239 (6)	O6—C3—C3 <sup>ii</sup>	116,22 (49)

#### 4.3.2.3. Les molécules d'eau et les éventuelles liaisons hydrogène

Les neuf molécules d'eau de l'unité asymétrique, localisées au sein des canaux à section hexagonale, peuvent être réparties en cinq groupes selon le rôle joué par chacune d'elles au sein de la structure. Il est auparavant nécessaire de rappeler que le terme de liaison hydrogène est donné à un système de deux liaisons, une liaison donneuse O—H et une liaison accepteuse H•••O', pour lequel la liaison donneuse est plus courte que la liaison accepteuse [32]. Ainsi, il est admis qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre les deux atomes d'oxygène est inférieure à 2,73 Å.

Les distances convenables (2,7 – 3,2 Å) pour une formation de liaisons hydrogène à l'extérieur du polyèdre de coordination de l'atome de praséodyme sont données dans le tableau II.14 avec quelques angles de liaisons. Les atomes d'hydrogène de la structure n'ayant pas été localisés, nous ne sommes pas en mesure de discuter en détail de la nature exacte des liaisons hydrogène dans ce composé.

Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

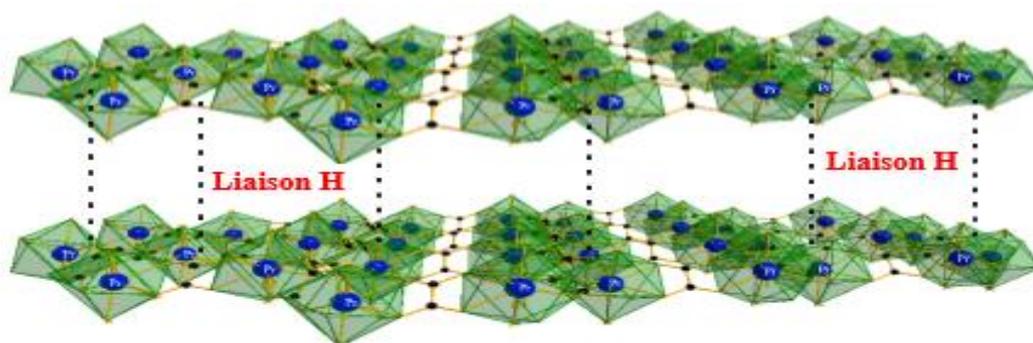
☞ Ow7, Ow8 et Ow9 sont toutes les trois liées à un atome de praséodyme. Elles forment des liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau "libres" et un atome d'oxygène d'un groupement oxalate.

☞ Ow10 et Ow11 sont localisées au sein des hexagones hélicoïdaux. Elles forment des liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau liées à l'atome de praséodyme et une molécule d'eau "libre".

☞ Ow12 est localisée au sein des hexagones simples. Elle forme des liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau liées à l'atome de praséodyme et avec deux autres molécules d'eau "libres".

☞ Ow13 et Ow14 sont localisées aussi au sein des hexagones hélicoïdaux. Elles forment des liaisons hydrogène avec trois molécules d'eau "libres" et avec un atome d'oxygène d'un groupement oxalate.

☞ Ow15 est localisée au sein des hexagones simples et présente la particularité d'être la plus agitée des molécules d'eau. Elle forme des liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau "libres" et avec un atome d'oxygène d'un groupement oxalate.



*Figure II. 18: Éventuelles liaisons hydrogène dans la structure du  $Pr_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 12H_2O$ .*

**Tableau II. 18 :** Distances interatomiques (Å) et quelques angles de liaisons (°) relatifs à la géométrie des éventuelles liaisons hydrogène

Atomes	Distance	Atomes	Angle
Ow7 – O3 <sup>i</sup>	2,941(6)	O3 <sup>i</sup> – Ow7 – Ow10	80,59(17)
Ow7 – Ow10	2,779(8)	O3 <sup>i</sup> – Ow7 – OW11	99,63(21)
Ow7 – Ow11	2,750(9)	Ow10 – Ow7 – Ow11	96,82(25)
Ow8 – O5 <sup>ii</sup>	2,920(8)	O5 <sup>ii</sup> – Ow8 – Ow10 <sup>iii</sup>	97,75(23)
Ow8 – Ow10	2,788(9)	O5 <sup>ii</sup> – Ow8 – Ow11 <sup>ii</sup>	82,61(21)
Ow8 – Ow11	2,796(7)	Ow10 <sup>iii</sup> – Ow8 – Ow11 <sup>ii</sup>	101,65(24)
Ow9 – O1	2,943(9)	O1 – Ow9 – Ow12 <sup>iv</sup>	135,60(19)
Ow9 – Ow12 <sup>iv</sup>	2,783(10)	O1 – Ow9 – Ow12 <sup>v</sup>	51,08(15)
Ow9 – Ow12 <sup>v</sup>	2,756(6)	Ow12 <sup>iv</sup> – Ow9 – Ow12 <sup>v</sup>	99,22(21)
Ow10 – Ow13 <sup>ix</sup>	2,901(9)	Ow7 – Ow10 – Ow13 <sup>ix</sup>	101,75(22)
Ow11 – Ow14 <sup>viii</sup>	2,794(10)	OW8 <sup>ii</sup> – Ow11 – Ow14 <sup>viii</sup>	93,38(24)
Ow12 – Ow15	3,126(25)	Ow9 <sup>vi</sup> – Ow12 – Ow9 <sup>vii</sup>	116,61(28)
Ow12 – Ow15 <sup>vii</sup>	2,789(11)	Ow15 – Ow12 – Ow15 <sup>vii</sup>	50,89(33)
Ow13 – O5	2,785(10)	O5 – Ow13 – Ow10 <sup>x</sup>	98,27(29)
Ow13 – Ow14 <sup>i</sup>	2,874(9)	Ow11 <sup>xi</sup> – Ow13 – Ow14 <sup>i</sup>	43,03(18)
Ow13 – Ow14 <sup>ii</sup>	2,985(10)	Ow10 <sup>x</sup> – Ow13 – Ow14 <sup>i</sup>	107,07(26)
Ow14 – O 3	2,764(6)	O3 – Ow14 – Ow11 <sup>viii</sup>	86,16(25)
Ow15 – O1	2,760(16)	O1 – Ow15 – Ow12	73,56(53)

**Codes de symétrie :** (i)  $y, -x+y, 1-z$ ; (ii)  $0.66667-x, 0.33333-y, 0.33333-z$ ; (iii)  $x-y, x, 1-z$ ; (iv)  $y, -x+y, -z$ ; (v)  $-x+y, -x, z$ ; (vi)  $x-y, x, -z$ ; (vii)  $-y, x-y, z$ ; (viii)  $0.66667-x, 0.33333-y, 1.33333-z$ ; (ix)  $0.33333-y, -0.33333+x-y, 0.66667+z$ ; (x)  $0.66667-x+y, 0.33333-x, -0.66667+z$ ; (xi)  $x, y, -1+z$

## ***Références bibliographiques du Chapitre 2:***

- [1] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, et O. Kramer, « Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’ », *Polymer Gels and Networks*, vol. 1, no 1, p. 5-17, **1993**.
- [2] R. G. Weiss et P. Terech, Éd., *Molecular gels : Materials with self-assembled fibrillar networks*. Dordrecht : Springer, **2006**.
- [3] L. A. Estroff et A. D. Hamilton, « Water Gelation by Small Organic Molecules », *Chemical Reviews*, vol. 104, no 3, pp. 1201-1218, **2004**.
- [4] S. L. Suib, « Crystal growth in gels », *J. Chem. Educ*, vol. 62, no 1, p. 81, **1985**.
- [5] H. K. Henisch, *Crystals Growth in Gels*. University Park, PA : Pennsylvania State University Press, **1973**.
- [6] H. K. Henisch, *Crystals in gels and Liesegang rings*. Cambridge [England] ; Now York : Cambridge University Press, **1988**.
- [7] H. K. Henisch, *Crystals in gels and Liesegang rings : in vitro veritas*. Cambridge [England] ; Now York : Cambridge University Press, **1988**.
- [8] S. K. Arora, « Advances in gel growth : A review », *Prog. Cryst. Growth Charact*, vol. 4, no 4, p. 345-378, **1981**.
- [9] H. S. Huh et S. W. Lee, « CCDC 615684 : Experimental Crystal Structure Determination ». Cambridge Crystallographic Data Centre, **2008**.
- [10] S.K. Arora, *Prog. Crystal Growth Charact.*, 4, p. 345-378, **1981**.
- [11] J. Karniewicz ; B. Wiltorowska, *Kristall und Technik*, vol.15, p. 1227-1235, **1980**.
- [12] A.F. Armington ; J.J. O’Connor, *Solid State*, p.1-12, **1980**.
- [13] I. Lefauchaux ; M.C. Robert, *Handbook of Crystal Growth*, vol. 2b, North – Holland, D.T.J. Hurle Ed., p.1273-1303, **1994**.
- [14] Gel agar-agar, [www.seltmc.com](http://www.seltmc.com).
- [15] Y. Yuguchi ; H. Urakawa ; K. Kajiwara, *Macromol. Symp.*, vol.120, p. 77-89, **1997**.
- [16] A. Moreno et M. J. Rosales-Hoz, « Crystal growth of inorganic, organic, and biological macromolecules in gels », *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater*, vol. 63, no 3, p. 63-71, **2017**.
- [17] M. Diallo, thèse de doctorat à l’université Assane Seck de Ziguinchor, **2020**.

- [18] M. Camara, *thèse de doctorat de l'INSA de Rennes*, **2004**.
- [19] M.L. Badji, *Mémoire de master de l'Université Assane SECK de Ziguinchor*, **2019**.
- [20] I. Grenthe, *Acta Chem. Scand.*, 23, p. 1752, **1969**.
- [21] Z. Otwinowski ; W. Minor, *Methods in Enzymology*, 307-326, **1997**.
- [22] L. J. Farrugia. « WinGX Software ». *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, p. 837–838, **1999**.
- [23] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. D*, 49, 18-23, **1993**.
- [24] G.M. Sheldrick ; T.R. Schneider, *Macromolecular Crystallography Part B*, 319-343, **1997**.
- [25] Diamond 2.1, K. Brandenburg, Germany, **1998**.
- [26] W.Ollendorff; F.Weigel, *Inorg. Nucl. Chem Letters*, 5, 263-269, **1969**.
- [27] Eva Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 24, 2969-2982, **1970**.
- [28] Eva Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 27, 2852-2860, **1973**.
- [29] A.Michaelides; S.Skoulika; A.Aubry, *Mat. Res. Bull.*, 23, 579-585, **1988**.
- [30] A.Michaelides; S.Skoulika; A.Aubry, *Mat. Res. Bull.*, 23, 579-585, **1988**.
- [31] Eva Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 24, 2969-2982, **1970**.
- [32] I.D. Brown, *Acta Cryst.*, A32, 24-31, **1976**.



Les travaux de recherche réalisés lors de ce stage avaient pour but l'obtention de nouveaux matériaux moléculaires à base de terres rares par l'utilisation de la méthode de diffusion lente en milieu gel et l'étude de leur structure par la technique de diffraction des rayons X sur monocristal.

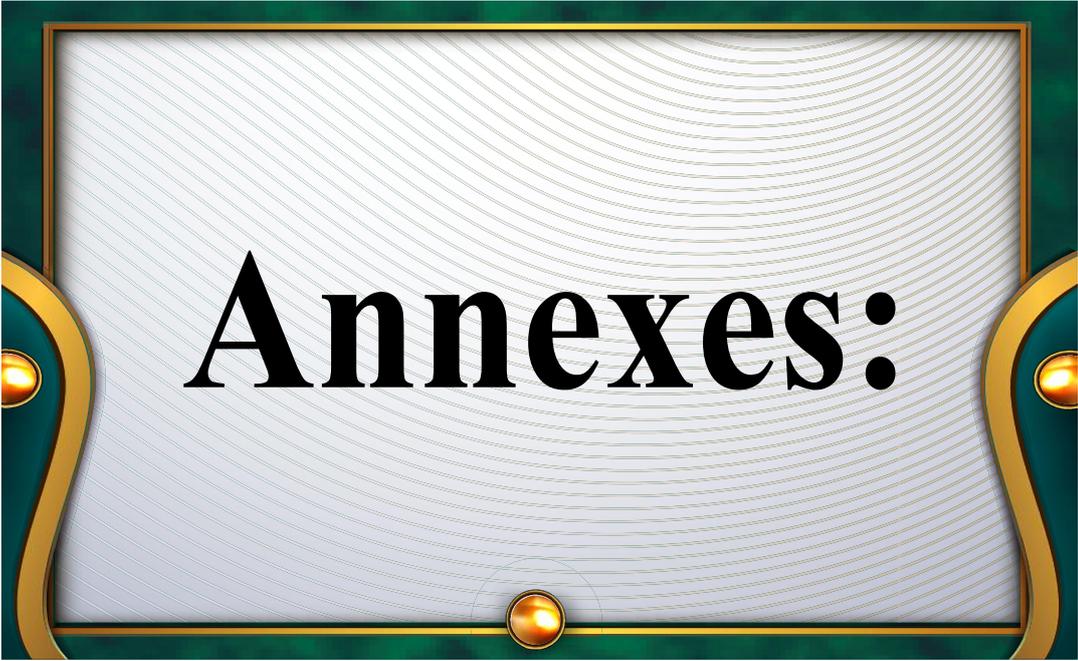
Nos résultats, tout à fait originaux, répondent bien à nos attentes et ouvrent ainsi la voie à de nombreuses perspectives dans le domaine de la chimie moléculaire des lanthanides. Nous allons à présent rappeler brièvement les principaux résultats obtenus et discuter les perspectives qu'ils nous offrent.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé structurellement deux familles de polymères de coordination à base de lanthanides et du ligand oxalate.

- Les composés  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  avec  $\text{Ln} = \text{Tb}$  et  $\text{Gd}$  qui cristallisent dans le système monoclinique groupe d'espace  $P2_1/c$  ( $n^\circ 14$ ). Ces composés sont déjà décrits dans la littérature et sont connus sous le nom de "décahydrate". Leur structure consiste en une superposition de plans moléculaires en nid d'abeilles.
- Les composés  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$   $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Dy}$  et  $\text{Yb}$  qui cristallisent dans le système hexagonal, groupe d'espace  $R-3$  ( $n^\circ 148$ ). Sa structure cristalline est construite par des canaux à sections hexagonales de diamètre de l'ordre de  $12\text{\AA}$ . Elle a été résolue sur le composé du  $\text{Pr}$  et constitue un nouvel exemple d'oxalate de terre rare simple tridimensionnel complétant ainsi les travaux réalisés par M. Camara dans le cadre de sa thèse.

Les perspectives qui s'offrent à nous dans ce domaine sont extrêmement variées. Il conviendra de poursuivre l'étude cristallographique des oxalates de lanthanide notamment avec la synthèse de nouvelles phases. Il s'agit donc :

- d'étudier la stabilité thermique des matériaux obtenus ;
- d'approfondir les études sur les nouvelles structures obtenues afin de mieux appréhender la porosité de ces dernières ;
- d'obtenir les composés  $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  en grande quantité afin d'étudier leur luminescence.



# Annexes:

## ANNEXES :

### Annexe. 1: Les catégories de gel.

On distingue généralement deux catégories de gels :

- Les gels physiques : agar-agar
- Les gels chimiques : gel de silice (TMOS, TEOS)

Si on distingue deux formes de gels, c'est parce qu'on distingue aussi deux sortes de réticulations suivant les types des interactions qui lient les polymères :

- La réticulation chimique, où les interactions mises en jeu sont de l'ordre des liaisons covalentes, liaisons irréversibles.
- La réticulation physique, Il y a plus de liaisons faibles (forces de Van der Waal, qui sont réversibles) qui interviennent que dans la réticulation chimique.

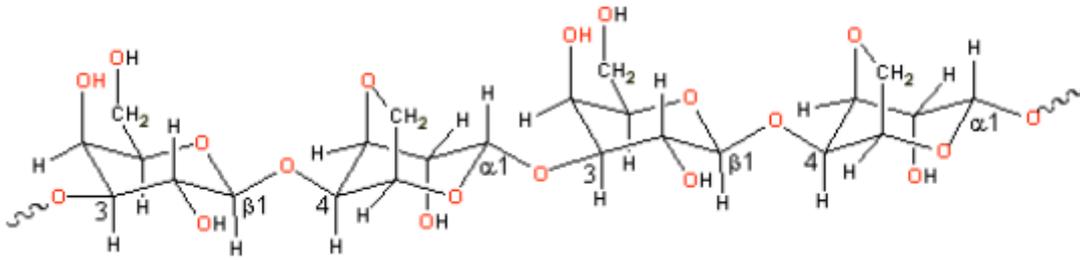
On comprend facilement que la réticulation physique est associée aux gels physiques, et la réticulation chimique aux gels chimiques.

Les gels chimiques se réfèrent bien plus au solide qu'au liquide. Les points de réticulations étant des liaisons covalentes, elles empêchent ces derniers de se déformer facilement sous l'effet d'une contrainte. Elles sont aussi thermorésistantes et ne peuvent pas se reformer lorsqu'on les coupe.

La réticulation physique quant à elle lie certains polymères grâce à des liaisons de Van der Waal, beaucoup plus facilement cassables que les liaisons covalentes qui sont bien plus fortes, mais ces liaisons sont aussi beaucoup moins difficiles à recréer car elles ne nécessitent pas de réaction chimique. Les gels physiques sont dépendants des conditions physiques (pH, température) et par ceci, sont thermoréversibles, et peuvent se déformer sous l'effet d'une contrainte.

Le gel que nous avons utilisé au laboratoire est le gel physique agar-agar. Ce gel est issu d'algues rouges de la famille des rhodophycées, essentiellement des genres *gelidium* et *Gracilaria* [14].

L'agar-agar est un polymère de l'agarobiose, disaccharide constitué de D-galactose et de 3,6-anhydro-L-galactose liés en  $\beta$ -1,4. La liaison entre deux unités agarobiose est en  $\alpha$ -1,3.



**Figure. II.2 :** Structure du gel agar-agar :

## Annexe. 2: Les Différentes Concentrations Du Gel Agar-Agar.

Le gel physique agar-agar a trois sortes de concentrations massiques : 0,1%, 0,3% et 0,5%.

- Gel 0,1% :

On pèse une masse de 20mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

M=20mg en gramme on  $m= 20.10^{-3}g$

V=20mL en centimètre cube  $20cm^3$

$$C_m = m/v \rightarrow C_m = 20.10^{-3} / 20 \text{ alors } C_m = 0,001 \rightarrow C_m = 0,1\%$$

- Gel 0,3% :

On pèse une masse de 60mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

M=60mg en gramme on  $m= 60.10^{-3}g$

V=20mL en centimètre cube  $20cm^3$

$$C_m = m/v \rightarrow C_m = 60.10^{-3} / 20 \text{ alors } C_m = 0,003 \rightarrow C_m = 0,3\%$$

- Gel 0,5% :

On pèse une masse de 100mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

M=100mg en gramme on  $m= 100.10^{-3}g$

V=20mL en centimètre cube  $20cm^3$

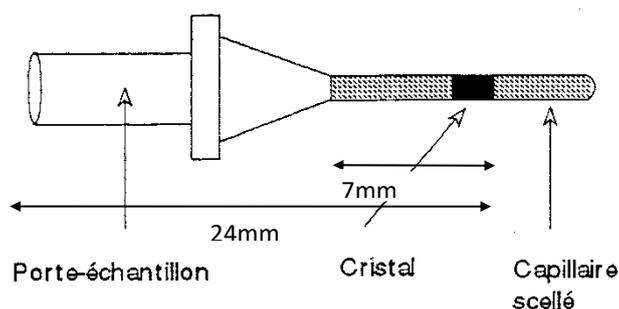
$$C_m = m/v \rightarrow C_m = 100.10^{-3} / 20 \text{ alors } C_m = 0,005 \rightarrow C_m = 0,5\%$$

### Annexe 3 : Résolution structurale

Des 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 KappaCCD (CCD : Charge Coupled Device).

Les cristaux, sensibles à l'air, ont préalablement été scellés en capillaire de Lindemann selon le principe suivant :



**1 Le diffractomètre KappaCCD à détecteur bi-dimensionnel est implanté au Plateforme de mesures de diffraction et de diffusion des rayons X**

**2 PMD<sup>2</sup>X**

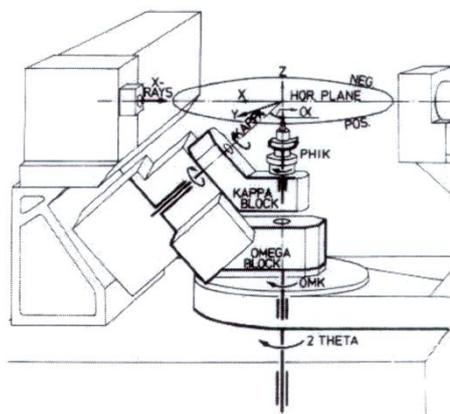
<http://crm2.univ-lorraine.fr/lab/fr/services/pmd2x/>

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 KappaCCD avec l'aide de Penda Seydi DÉME, doctorante au LCPM et au CRM2 de Nancy (France).

Le programme COLLECT<sup>[1]</sup> a été utilisé lors de la collecte des données. Les programmes DENZO<sup>[1]</sup> et EVAL<sup>[1]</sup> ont été utilisés pour l'indexation ainsi que l'intégration des pics de diffraction.

### *Schéma d'un diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa.*



Le diffractomètre KappaCCD 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 ( $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\phi$ ), 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  $\kappa$ , formant un angle de  $50^\circ$  avec l'axe principal vertical de l'instrument.

La géométrie de cet appareil est donc rigoureusement identique à celle des diffractomètres CAD4. La différence fondamentale réside dans le fait que l'appareil est équipé d'un détecteur bi-dimensionnel, de type CCD. La grande sensibilité de ce dernier permet de mesurer la diffraction de cristaux de faible taille ( $\approx 5.10^{-3} \text{ mm}^3$ ) ou de faible pouvoir diffractant.

Une mesure classique sur détecteur bi-dimensionnel se décompose en deux étapes. Tout d'abord on réalise une mesure rapide visant à :

- ✓ déterminer la matrice d'orientation nécessaire à une collecte globale ;
- ✓ obtenir les paramètres de maille ;
- ✓ apprécier la qualité du cristal ;
- ✓ déterminer les conditions optimales de mesures.

Chaque image collectée l'est en fait deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou à des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels cote à cote du CCD. L'image résultante des deux ne contient alors que les valeurs qui leurs sont communes.

Les images finales sont ensuite traitées à l'aide des programmes DENZO ou EVAL qui effectuent l'indexation ainsi que l'intégration des pics de diffraction. A la fin, nous obtenons pour chaque réflexion les indices de Miller (h,k,l), l'intensité et son écart type, les cosinus directeurs du faisceau incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Lors de l'intégration des réflexions, les facteurs de Lorentz et polarisation sont appliqués.

Lors de l'enregistrement, contrairement au CAD4 où il y a un mouvement du détecteur et trois du cristal, cette technique ne fait appel qu'à un mouvement du cristal : l'axe phi.

- un flash de lumière blanche permet alors un effaçage de la plaque de détection.

Dans la plupart des résolutions structurales de nos composés, des corrections d'absorption n'ont pas été réalisées car n'apportant aucunes améliorations. Les corrections d'absorption peuvent être de trois types :

- ✓ *analytical*<sup>[iii]</sup>, qui est basée sur le faciès du cristal et le parcours du faisceau au sein de ce cristal ;
- ✓ *gaussian*<sup>[iv]</sup>,
- ✓ *multi-scan*<sup>[v]</sup>, qui est une correction d'absorption semi-empirique.

Les structures cristallographiques ont été résolues par les méthodes directes à l'aide des programmes WinGX<sup>[vi]</sup>, SHELXS-97<sup>[vii]</sup> et SHELXL-97<sup>[viii]</sup>. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme DIAMOND<sup>[ix]</sup>.

### Annexe. 3: Positions et paramètres d'agitation thermique des Atomes.

Tableau An.4.1: Position des atomes dans le composé  $Tb_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 4(H_2O)$ .

Atome	x/a	y/b	z/c	Ueq
Tb2	0.19111 (2)	0.04586 (2)	0.33238 (2)	0.00576 (6)
O2	0.0270 (3)	0.0245 (3)	0.6830 (3)	0.0110 (5)
O1	0.0132 (3)	0.1459 (3)	0.1113 (3)	0.0092 (4)
O3	0.1616 (3)	0.0659 (4)	0.5695 (4)	0.0157 (6)
O	0.1728 (5)	0.2890 (4)	0.3868 (4)	0.0262 (9)
HA	0.150450	0.354859	0.323940	0.039*
HB	0.222644	0.328107	0.467456	0.039*
C1	0.5001 (4)	0.0517 (4)	0.5590 (4)	0.0084 (5)
O5	0.3897 (3)	-0.0721 (3)	0.3342 (3)	0.0100 (4)
O6	0.3910 (3)	0.1071 (3)	0.5389 (3)	0.0113 (5)
O10	0.2948 (3)	0.1850 (4)	0.2008 (4)	0.0143 (5)
H10A	0.380672	0.187581	0.250381	0.021*
H10B	0.271139	0.272224	0.196495	0.021*
C2	0.0551 (4)	0.0264 (4)	0.5730 (5)	0.0112 (6)
O8	0.1266 (3)	-0.1043 (3)	0.1230 (3)	0.0111 (5)
C4	0.0328 (4)	-0.0723 (4)	0.0032 (4)	0.0078 (5)
O4	0.2106 (4)	-0.1858 (4)	0.4301 (4)	0.0185 (6)
H4A	0.139694	-0.207539	0.444700	0.028*
H4B	0.275273	-0.190417	0.518694	0.028*
O9	0.3338 (13)	-0.4073 (17)	0.340 (2)	0.146 (7)
H9A	0.339525	-0.439540	0.263942	0.218*
H9B	0.407593	-0.365825	0.387100	0.218*
O7	0.4336 (7)	-0.276 (2)	0.176 (2)	0.273 (14)
H7A	0.403177	-0.196689	0.186817	0.409*
H7B	0.367188	-0.330606	0.149245	0.409*

**Tableau An.4.2:** Position des atomes dans le composé  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ .

Atome	x/a	y/b	z/c	Ueq
Pr	0.22082(1)	0.11015(1)	0.32744(4)	0.02432(13)
O1	0.14376(17)	0.11962(17)	0.3250(7)	0.0261(10)
O2	0.22310(17)	0.17184(18)	0.5375(7)	0.0267(10)
O3	0.18690(17)	0.21246(17)	0.6588(7)	0.0264(10)
O4	0.10747(17)	0.16010(18)	0.4483(7)	0.0267(10)
O5	0.36036(17)	0.14583(17)	0.0051(7)	0.0273(10)
O6	0.28281(17)	0.10711(17)	0.1256(7)	0.0268(10)
Ow7	0.27101(18)	0.11114(19)	0.5877(7)	0.0308(11)
Ow8	0.2238(2)	0.0562(2)	0.0734(7)	0.0335(12)
Ow9	0.1668(2)	0.1668(2)	0.0882(7)	0.0338(12)
Ow10	0.2427(2)	0.0336(2)	0.8398(8)	0.0388(13)
Ow11	0.3653(2)	0.1266(2)	0.5184(8)	0.0381(13)
Ow12	0.0357(2)	0.1219(3)	0.1773(9)	0.0534(17)
Ow13	0.3622(3)	0.0566(2)	-0.0091(10)	0.0552(18)
Ow14	0.2839(2)	0.2855(2)	0.7399(10)	0.0517(16)
Ow15	0.0549(6)	0.0331(6)	0.251(6)	0.33(2)
C1	0.1420(2)	0.1506(2)	0.4312(9)	0.0232(13)
C2	0.1883(2)	0.1813(2)	0.5547(9)	0.0211(13)
C3	0.3265(2)	0.1434(2)	0.1070(9)	0.0212(13)

[<sup>i</sup>] Z. Otwinowski; W. Minor, « Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode », *Methods in enzymology* **1997**, 276, 307.

[<sup>ii</sup>] A. J. M. Duisenberg, *Reflexions on area detector* Thesis, Utrecht **1998**.

[<sup>iii</sup>] J. De Meulenaar; H. Tompa, *Acta Cryst.* **1965**, A19, 1014.

[<sup>iv</sup>] C. Katayama, *Acta Cryst.* **1986**, A42, 19.

[<sup>v</sup>] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33.

[<sup>vi</sup>] L. J. Farrugia. « WinGX Software ». *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, p. 837–838, **1999**.

[<sup>vii</sup>] G. M. Sheldrick; T. R. Schneider, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467. (direct methods)

G. M. Sheldrick; T. R. Schneider, *Acta Cryst.* **1993**, D49, 18. (Patterson methods)

[<sup>viii</sup>] G. M. Sheldrick; T. R. Schneider, "*SHELXL: High-Resolution Refinement*", *Methods in Enzymology* Vol 277 (Macromolecular Crystallography Part B,

Eds. C.W.Carter & R.M.Sweet), **1997**, pp.319-343.

[<sup>ix</sup>] K. Brandenburg, - DIAMOND - CRYSTAL IMPACT, **2002**.