

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MAGISTER EN CHIMIE**

**Option : CRISTALLOCHIMIE**

Par

M<sup>e</sup>lle Ahlem BOUSSAADIA

Intitulé

**« *Synthèse, Structure et Caractérisation de  
Carboxylates de Terres Rares* »**

*Soutenu le 19 /06 / 2011*

Devant le jury :

<b>Président :</b>	<b>S.E. BOUAOUD</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Mentouri - Constantine.</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>H. MERAZIG</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Mentouri - Constantine.</b>
<b>Examineur :</b>	<b>H. AKKARI</b>	<b>M. C. A</b>	<b>Université du 20 août-1955 Skikda.</b>
<b>Examineur :</b>	<b>A. BOUCHOUL</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Mentouri - Constantine.</b>

# ***DEDICACES***

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute,  
et la bonne humeur.*

*A Ma grande mère*

*A Mes sœurs*

*A Mes cousines et Mes cousins Sofia, Aida, Tarek, Chaouki, Anoir*

*A Toute ma famille*

*A Tous mes amis*

*Et enfin mille mots ne seraient suffisants pour exprimer à ma mère ma  
gratitude pour son soutien, son aide, sa joie de vivre et son amour...*

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'unité de Recherche Chimie de l'environnement Et Moléculaire Structurale (URCHEMS) de l'université Mentouri de Constantine.*

*Je souhaite, avant toute chose, remercier **Dieu** pour m'avoir soutenu et permis la réalisation de ce mémoire.*

*Je souhaite d'abord exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Hocine Merazig**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, envers qui j'éprouve une grande sympathie et une sincère reconnaissance. C'est grâce à sa confiance, sa patience, sa gentillesse, son savoir que ce travail a pu aboutir. Je le remercie aussi pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. **Merci!***

*Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur **Salah Eddine Bououd**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin de présider le jury.*

*En premier lieu, je tiens à remercier le plus vivement Monsieur **Hocine Akkari**, Maître de conférences à l'université du 20 août 1955-Skikda, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être toujours présent pour me diriger dans mon travail de recherche avec un grand enthousiasme, une profonde gentillesse et une grande efficacité quant à la résolution des nombreux problèmes cristallographiques, malgré son emploi du temps plus que chargé.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur **Abdelkader Bouchoul**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury autant qu'examineur.*

*Je souhaiterais remercier Monsieur **Adel Beghidja** Maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour sa contribution au bon déroulement de ce travail, notamment son aide précieuse au cours des expériences réalisées au laboratoire avec gentillesse.*

*Je tiens également à remercier tous mes amis: Leila, Amina, Roumaissa, Souheila, Louisa, Widad, Souad, Rafik, Khaled, Tarek, Raouf. Toute la promo de magister: Souheila, Hasna, Asma, Insaf, Chahra, Radja, Issam, Hamza, Iliess, Ali, Ali, Nadir, et tout les membres du laboratoire (URCHEMS).*

*Un énorme merci à: Leila, Nacira, Habiba, Souheila, Assia pour les bons moments que nous avons passés ensemble et ton soutien des derniers mois affectif et moral je n'oublierai jamais.*

*Merci à mes parents d'avoir toujours cru en moi; pour m'avoir encouragée et soutenue pendant mes études, merci à tous qui m'ont soutenue de près ou de loin.*

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	5

## *Chapitre I*

### **METHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION**

I.1. Diffraction des rayons X par un monocristal.....	7
I.1.1. <i>Introduction</i> .....	7
I.1.2. <i>Diffraction X sur monocristal</i> .....	8
I.1.3. <i>Collecte et réduction des données</i> .....	10
I.1.3.1. <i>Collecte des données</i> .....	10
I.1.3.2. <i>Réduction des données</i> .....	11
I.1.3. <i>résolution structurale</i> .....	13
I.2. Autres techniques d'analyse.....	14
I.2.1. <i>la spectroscopie Infrarouge</i> .....	14
Références.....	15

## *Chapitre II*

### **LA CHIMIE DES SQUARATES SIMPLES DE LANTHANIDES**

II.1. Les métaux (les lanthanides).....	18
II.1.1. Définition .....	18
II.1.2. <i>Propriétés chimiques des Terres Rares</i> .....	19
II.1.2.1 <i>Configuration électronique</i> .....	19
II.1.2.2 <i>Autres propriétés</i> .....	19
❖ <i>État d'oxydation</i> .....	19
❖ <i>Rayon ionique</i> .....	19
II.2. Les Ligands.....	20
II.2.1. <i>L'acide squarique</i> .....	22
II.2.2. <i>Les mode de coordination de l'ion squarate</i> .....	23

II.3. LA Chimie de Coordination.....	25
II.3.1. <i>Les rayons ioniques des ions Ln(III) en fonction du nombre de Coordination</i> .....	27
II.3.2. <i>Les principaux modes de coordination du lanthanide</i> .....	28
II.5. Les liaisons chimiques dans les squarates de lanthanides.....	32
II.5.1. <i>Les liaisons cation-oxygène</i> .....	32
II. 5.2. <i>La liaison hydrogène</i> .....	32
II.6. Synthèse solvothermale.....	33
II.6.1. <i>Introduction</i> .....	33
II.6.2. <i>Utilisation</i> .....	34
II.6.3. <i>Avantages</i> .....	34
Références.....	36

## ***Chapitre III***

### ***FAMILLE DE SQUARATE DE LANTHANIDES (III) OCTAHYDRATÉ***



III.1. Introduction.....	42
III.2. Préparation.....	42
III.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	43
III.4. Résolution et affinement de la structure.....	44
III.5. Description de la structure.....	52
III.5.1. <i>Structure tridimensionnelle</i> .....	52
III.5.2. <i>Les polyèdres de coordination de l'erbium</i> .....	58
III.5.3. <i>Le ligand squarate</i> .....	60
III-6. Conclusion.....	62
Références.....	63

# *Chapitre IV*

## SULFATE DE LANTHANE TÉTRAHYDRATÉ



IV.1.Introduction.....	65
IV.2.Préparation.....	65
IV.3.Résolution affinement de la structure.....	65
IV.4.Description et discussion de la structure.....	72
IV.4.1. <i>Structure tridimensionnelle</i> .....	72
IV.4.2. <i>Les polyèdres de coordination du lanthane</i> .....	78
IV.4.3. <i>Les ligands</i> .....	81
IV.5.Conclusion.....	84
Références.....	85
Conclusion générale.....	87
ANNEXES.....	89

# *Introduction générale*

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe. En effet, La synthèse et la caractérisation de nouveaux solides de structures ouvertes hybrides organique-inorganiques [1,2], a montré la diversité de tels matériaux en termes de structure, topologie et composition.

Dans ce domaine des matériaux hybrides, l'incorporation des entités oxocarbone, en l'occurrence les polycarboxylates, sont utilisées de plus en plus en donnant des exemples où la symétrie du ligand organique ainsi que la géométrie de l'environnement du métal peuvent être exploités dans le but de concevoir de nouvelles architectures [2]. Par ailleurs, ces matériaux trouvent des applications diverses et intéressantes, en raison de leurs propriétés, tels que le magnétisme, la porosité, et la capacité d'échange ionique.

L'introduction des atomes de lanthanides dans la charpente peut créer des structures ouvertes originales et peuvent donner de nouvelles propriétés dues à leurs interactions électroniques f-f, en l'occurrence, les propriétés optiques.

Du fait du contrôle difficile de la coordination des ions Ln (III), la chimie de ces derniers a longtemps été délaissée et les systèmes polymétalliques à base d'éléments *f* restent encore peu nombreux. Cependant les nombreuses applications éventuelles de ces complexes en chimie des matériaux (convertisseurs de lumière) [3,4] mais aussi en imagerie médicale [5,6], biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN et de l'ARN) [7,8,9], en catalyse asymétrique [10,11], et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide /lanthanide) [12,13].

L'industrie des catalyseurs a permis aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise au point de catalyseurs à base de lanthanides pour le cracking du pétrole. Ces catalyseurs qui améliorent le rendement du cracking (en fraction plus légères) sont peu coûteux, car on les fabrique à partir de zéolites (alumino-silicates de sodium ou le sodium a été échangé par des mélanges de lanthanides critiques (La, Nd, Pr). Cette application a pris aux États-Unis un développement très rapide et consomme, en tonnage, plus de la moitié de la production américaine d'oxydes de lanthanides.

Les réactions catalytiques ne sont pas seulement celles utilisées dans les processus de production dans l'industrie chimique, mais aussi celles qui sont mise en place dans les électrodes, particulièrement les piles combustibles, réactions dans les surfaces des membranes

et dans les processus électrochimiques utilisant les oxydes solides comme électrolytes et électrodes.

L'utilisation des oxydes des métaux comme catalyseurs de réactions catalytiques, essentiellement les réactions d'oxydation, ont été rapportées dans la littérature. En effet, les sesquioxydes de lanthanide hexagonal à savoir, les oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , ont été largement utilisés et la conversion du méthane est l'exemple le plus répandu [14].

Les résultats prometteurs obtenus par Mr. Hocine Akkari [15-16], pendant son travail de thèse de doctorat avec des ligands simples: le dianion squarate  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ , l'oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , m'ont inspirés et orientés dans le cadre de mon mémoire de magistère, vers l'étude de nouveaux matériaux hybrides de squarates de lanthanides. En fait, la synthèse par voie hydrothermale de plusieurs phases inédites constitue la particularité de ce travail. L'étude structurale, pour chaque composé, a été effectuée, en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux et la spectroscopie IR.

Le manuscrit comprend quatre chapitres:

- ✓ Dans le premier chapitre, on a étudié une description des méthodes et techniques expérimentales utilisées.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré aux études bibliographiques.
- ✓ Le troisième chapitre concerne la synthèse, l'étude structurale par la diffraction des RX sur monocristal, complétée par une étude spectroscopique IR d'une nouvelle famille octahydraté à base de lanthanides (III) «  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ ; ( $\text{Ln}: \text{Er}, \text{Eu}, \text{Ga}, \text{Dy}$ ) ».
- ✓ Le quatrième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale par diffraction des RX d'un complexe tétrahydraté à base de lanthane (III) «  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$  ».

Dans la conclusion générale, nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales de ces composés.

**Références:**

- [1] *M.E.Davis, Nature 417 (2002) 813.*
- [2] *C.N.R.Rao, S. Natarajan and R. Vaidhyathan, Angew. Chem. Int. Ed.43 (2004) 1466.*
- [3] *R. M. Yeh, A. V. Davis et K. N. Raymond, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 7. Elsevier Ltd.: Oxford, U.K., (2003).*
- [4] *J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH, Weinheim, Germany, 1995.*
- [5] *N. Sabbatini, M. Guardigli et J.-M. Lehn, « Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices», Coord. Chem. Rev., vol. 123, (1993) p. 201–228.*
- [6] *J.-C. G. Bünzli et C. Piguet, «Taking advantage of luminescent lanthanide ions», Chem. Soc. Rev., vol. 34, (2005), p. 1048–1077.*
- [7] *V.W.-W. Yam et K. K.-W. Lo, «Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools», Coord. Chem. Rev., vol. 184, (1999) p. 157–240.*
- [8] *D. Parker et J. A. G. Williams, «Getting excited about lanthanide complexation chemistry», J. Chem.Soc., Dalton Trans., (1996) p. 3613–3628.*
- [9] *E. L. Hegget J. N. Burstyn, « Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry», Coord. Chem. Rev., vol. 173, (1998) p. 133–165.*
- [10] *T. Shiiba, K. Yonezawa, N. Takeda, Y. Matsumoto, M. Yashiro et M. Komiyama, «Lanthanide metal complexes for the hydrolysis of linear dnas», J. Mol. Catal., vol. 84, (1993) p. L21–L25.*
- [11] *J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton et K. A. Berback, «Efficient catalytic cleavage of rna by lanthanide (iii) macrocyclic complexes: Toward synthetic nucleases for in vivo applications», J. Am. Chem. Soc., vol. 114, (1992) p. 1903–1905.*
- [12] *K. Mikami, M. Terada et H. Matsuzawa, «"asymmetric" catalysis by lanthanide complexes», Angew. Chem. Int. Ed., vol. 41, (2002) p. 3554–3571.*

[13] H. C. Aspinall, «Chiral lanthanide complexes: Coordination chemistry and applications», *Chem. Rev.*, vol. 102, (2002) p. 1807–1850.

[14] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal, Today*, 12 (1992) 1.

[15] H. Akkari, *thèse de Doctorat (2007), université Mentouri-Constantine, Algérie, chapitre VI.*

[16] H. Akkari. S. Bouacida, P. BenardRocherullé, H. Mérazig and T. Roisnel, *Acta Cyst. E64 (2008) m1566.*

*Chapitre I :*

*Méthodologie*

*Et*

*Instrumentation*

## **METHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION**

### **I.1. Diffraction des rayons X**

#### **I.1.1. Introduction**

Depuis que l'homme existe, il est à la recherche de nouvelles sources d'énergie. En 1895 commença l'une des grandes aventures scientifiques du siècle [1-6]. En effet, Röntgen (1845-1923), un physicien allemand, découvrit par hasard une nouvelle sorte de rayonnement émis par un tube de Crookes qu'il utilisait pour étudier les rayons cathodiques. Ces rayons ont le pouvoir de traverser un papier opaque enveloppant le tube de Crookes et font scintiller un écran fluorescent situé sur une table voisine. Rapidement, Röntgen met en évidence d'autres propriétés de ces rayons [7-11]. «Eclairée» par ces derniers, la main de sa femme projetée sur un écran en arrière-plan l'image nette de ses os et de son alliance. Cette découverte lui permit le prix Nobel de physique en 1901, qu'il nomma rayon x [12] par la suite. Marie Curie tenta ce qu'aucune femme avant elle n'avait osé: devenir une scientifique. Il lui fallait un sujet de recherche. Le physicien français Henri Becquerel venait d'observer qu'un certain minerai contenant de l'uranium émettait un rayonnement [13], donné de caractères communs avec les rayons x découverts par Röntgen. A ce phénomène, Marie Curie donna un nom: la radioactivité. En effet, la découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifiques, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons x est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyses grâce aux appareils de diffraction depuis, les méthodes de diffraction des rayons x sont utilisées pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique et la chimie du solide ont recours à des méthodes de caractérisation par rayons x [14-16].

### I.1.2. Diffraction X sur monocristal

Un monocristal [17] est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. Les cristaux les plus communs sont les sels, le sucre, les roches, les métaux, les pierres précieuses (gemmes). Certains objets sont composés d'un seul cristal (par exemple les pierres précieuses), on parle alors de «monocristal».

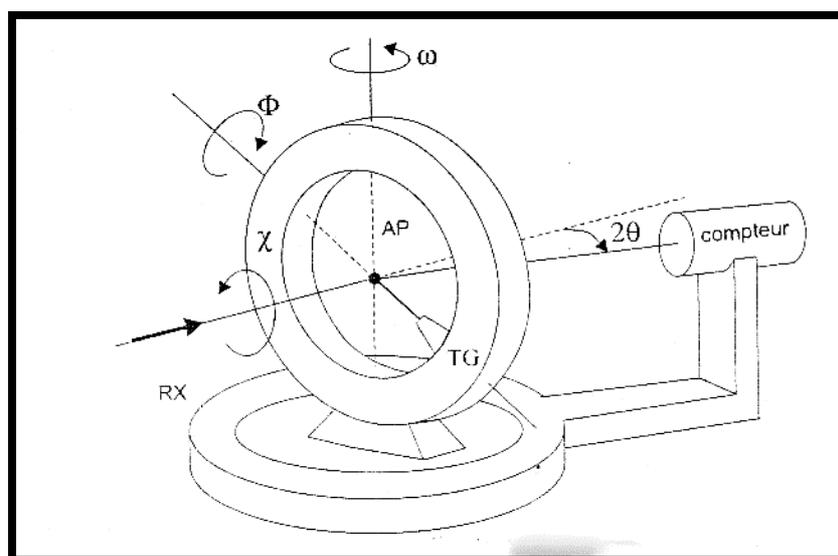
Mais la plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites), on parle de «poly cristaux».

La diffraction des rayons X par les cristaux [18-19] est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calculs, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques.

Les intensités sont mesurées par des diffractomètres à monocristal [20] munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation). Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre. Le goniomètre le plus utilisé est le modèle à 3 cercles avec berceau d'Euler. Le berceau d'Euler (cercle  $\chi$ ) entraîne une tête goniométrique TG sur laquelle est fixé le cristal. Ce berceau tourne autour de l'axe principal AP du système, axe qui est normal à la direction du faisceau incident RX. La rotation du berceau autour d'AP définit l'angle  $\omega$  et la rotation autour de l'axe de la tête goniométrique définit l'angle  $\Phi$ . Le détecteur tourne autour d'AP dans le plan équatorial. L'angle entre le faisceau primaire et l'axe du détecteur est  $2\theta$ . L'angle  $2\theta$  est nul quand le détecteur est aligné avec le faisceau primaire;  $\chi$  est nul quand l'axe de la tête goniométrique est parallèle à l'axe principal;  $\omega$  est nul quand le plan du berceau est perpendiculaire au faisceau. L'origine des  $\Phi$  est arbitraire. En principe les

rotations  $\chi$  et  $\Phi$  suffisent pour placer un nœud réciproque dans le plan équatorial en position de diffraction. Mais à cause des problèmes d'encombrement stérique, la rotation  $\omega$  est indispensable.

Les 4 mouvements (**figure 1**) sont commandés par des moteurs pilotés par le programme informatique de gestion de l'appareil.



**Figure 1:** goniomètre à 3 cercles avec berceau d'Euler

Un autre type de goniomètre est aussi utilisé (géométrie kappa) figure 2. La fabrication de ce modèle est plus simple et il y a plus de place disponible pour placer un système de régulation Thermique de l'échantillon.

La démarche suivie lors de l'étude d'un cristal avec ces dispositifs comporte les étapes suivantes:

Collage du cristal sur la tête goniométrique et alignement optique dans le faisceau, et recherche aléatoire de taches de diffraction. À partir des données collectées on détermine l'orientation du cristal (matrice d'orientation) et on fait une estimation des paramètres de maille, affinement des paramètres de la maille. Les valeurs calculées dans l'étape précédente permettent de définir a priori les directions de diffraction. Les directions calculées pour des valeurs importantes de  $\theta$  et pour un nombre convenable de taches sont testées et affinées. À la

fin de l'opération on dispose de valeurs précises des paramètres de maille et de la matrice d'orientation.

### **I.1.3. Collecte et réduction des données**

#### **I.1.3.1. Collecte des données**

Une fois déterminés les paramètres de la maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur. Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de  $\theta$ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (stabilité du tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique). Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan. Voici les principaux paramètres à considérer pour le détecteur plan utilisé : l'apparition de diffractomètre équipés de détecteurs plans remonte au début des années 1990 avec les plaques sensibles (Imaging plate) et à partir de 1994 les caméras CCD (charge-coupleddevice). Ces nouveaux appareils ont de nombreux avantages :

- Enregistrement simultané de plusieurs réflexions.
- Possibilité d'enregistrer plus rapidement.
- Le temps de mesure n'est plus dépendant de la taille de la structure.
- Redondance dans la mesure des réflexions reliées par symétrie
- Examen rapide des échantillons.
- Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires (pas recommandé).
- Enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
- Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
- Plus grande tolérance vis-à-vis de cristaux de mauvaise qualité.

Visualisation possible du réseau réciproque et détection des défauts (macle, cristaux multiples, incommensurables ...), la possibilité d'avoir rapidement une image des figures de

diffraction et de pouvoir obtenir une vue du réseau réciproque est très importante. On retrouve ainsi la possibilité offerte dans le passé par les études sur film (camera Weissenberg, précession ...). Théoriquement, il n'est plus obligatoire de définir la matrice d'orientation avant de lancer un enregistrement, mais c'est une procédure non-recommandée. Une étude préliminaire pour s'assurer de la bonne qualité du cristal avant l'enregistrement est nécessaire. De plus cette étude permet de mieux choisir les conditions d'enregistrement pour optimiser les mesures. Il faut définir certains paramètres:

Temps de mesure pour une image. Ce temps pouvant être variable, ainsi, en fonction de l'intensité des taches, la mesure peut être refaite.

Déterminer la largeur angulaire en fonction de la mosaïcité du cristal.

Choix de la portion de la sphère d'Ewald que l'on souhaite enregistrer.

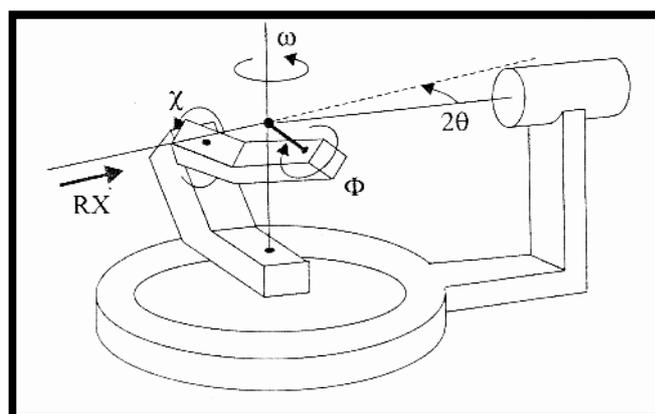
### **I.3.2. Réduction des données**

A partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible d'intensités de Bragg  $I(hkl)$  desquels sont extraits les valeurs des modules des facteurs de structure  $|F(hkl)|$  correspondants. Pour obtenir  $|F(hkl)|$ , il est nécessaire de corriger les intensités mesurées des erreurs systématiques, ainsi que de moyenniser cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle "réduction des données". C'est une étape particulièrement importante car elle conditionne la qualité et la réalité physique des paramètres déterminés et donc du modèle élaboré.

Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation dépendant tous deux de la géométrie de la mesure. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur. Il est parfois nécessaire de corriger les variations d'intensité observées en cours de mesure et liées à une décomposition partielle du cristal. La décroissance est calculée à partir d'intensités de contrôle et une correction est appliquée. Si les données ont été enregistrées avec la radiation du cuivre, il est recommandé de les appliquer dans tous les cas. Avec la radiation du molybdène, il faut en tenir compte en général dès que l'on a des éléments plus lourds que le silicium. En fait l'importance de l'absorption dépend non seulement du nombre d'atomes "lourd" présents dans le cristal mais aussi de la morphologie du cristal. De façon

plus précise, la nécessité de corriger de l'absorption peut être déduite en calculant le produit  $\mu x$ , où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire (en  $\text{mm}^{-1}$ ) du cristal (ce qui sous-entend que l'on connaît parfaitement la formule chimique du composé étudié), et  $x$  est la dimension moyenne du cristal. Si  $\mu x$  est inférieur à 0,1 aucune correction n'est nécessaire. Compte tenu des éléments ci-dessus, il est clair que les corrections d'absorption, si elles s'avèrent nécessaires, seront appliquées plus tard dans l'affinement de la structure lorsque l'on connaîtra parfaitement la formule du composé.

Toutefois, dans le cas des détecteurs plans, la forte redondance des données, avec les réflexions mesurées plus d'une fois pour différentes positions du cristal et de détecteur et avec l'ensemble des réflexions reliées par symétrie, équivalent souvent à la totalité de la sphère du réseau réciproque jusqu'à un certain angle de Bragg, permet de détecter les erreurs systématiques dans les intensités et ainsi corriger. Ces corrections sont basées sur le fait que, en absence de toutes erreurs systématiques, les réflexions reliées par symétrie devraient avoir la même intensité. Les erreurs sont dues à de nombreux facteurs qui incluent l'absorption, les variations d'intensité, la stabilité du diffractomètre etc. Ces corrections sont modélisées de façon empirique et conduisent à améliorer la qualité des données sans trop savoir toutefois la contribution réelle des différentes sources d'erreurs. C'est le cas des programmes tels que SADABAS qui est systématiquement appliqué même si des corrections d'absorption ne sont pas nécessaires.



(a)

(b)

**Figure 2:** (a) Diffractomètre Nonius4 cercles, (b) diffractomètre à géométrie Kappa

### I.1.3. Résolution structurale

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de fourrier différences à l'aide des programmes SIR97 [21] et SHELXS-97 [22]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x, y, z paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) et occupation statique des sites cristallographique) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure  $|F^2|$ , à l'aide du programme SHELXL-97 [23]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [24] ou XHYDEX [25]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [26] les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme diamond [27] les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants :

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

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

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

## **I.2 Autres techniques d'analyse**

### **I.2.1 la spectroscopie Infrarouge**

La région infrarouge, dont le domaine usuel de la longueur d'onde s'étend de 0.7 à 100  $\mu\text{m}$  environ (c'est-à-dire 1400 à 100  $\text{cm}^{-1}$ ) présente un intérêt particulier pour le chimiste, car dans cette région les fréquences des radiations correspondent à celles des vibrations des molécules lorsque la fréquence de la radiation est la même que la fréquence de vibration de la molécule, elle est absorbée et la mesure de cette absorption nous donne des renseignements sur le système étendu. Il existe dans une molécule, au maximum  $3N-6$  modes fondamentaux de vibrations (N étant nombre d'atome du système étudié) mais seuls seront actifs les modes vibratoires qui provoquent une modification du moment dipolaire.

**Références**

- [1] Arons, aronol B; *Development of concepts of physics*, Reading, Massachusetts; Addison - Wesley, (1965)
- [2] Baker, George F, *Rontgen Rays*, New york: Harper and Brothers, pub, (1899).
- [3] Bowers, Brian .*x-Rays and Their Discovery*. London: Her Majesty's stationary office, (1970).
- [4] Crowther. J. G. A. *Short History of science*. London: Methuem E ducationnal ltd; (1969) pp151-161.
- [5]Glasser, otto "Wilhelm Conrad Rsntgen", *classical Descriptions in radiology*. (Andre J. Bruwe r, ed), spring field, Illinois, charlesC.Thomas; (Shorter vertion of this book.), (1964) pp.23-46.
- [6]Glasser, otto, "Wilhelm CONRAD Rsntgen and the Discovery of the Rsntgen Ray", *the science of Radiology*. (ottoGlasser, ed.), Spring field, Illinois: Charles C. Thomas; (1933) PP 1-14.
- [7] Dibner Bern. *The New Rays of Professor Rsntgen*. Norwalk, Connecticut: Burudy Library, (1963).
- [8] Hurd, D. L. and kipling, D. L. *The origins and growth of Physical science, volume Two*. Baltimore: Penguin Books, (1958) PP 254-285,319-338.
- [9] Jerman, Eduward C. "Roentgen-Ray Apparatus" *The science of Radiology*, (otto Gasser, ed), Spring field, Illinois: Charles C. Thomas, (1933) PP 64-76.
- [10] Levine Errol. *Rsntgen and His Rays: fifty years afterwards*. Joannesburg: Whitewatersand University Press, (1974).
- [11] Schwartz, George and Bishop, Phillip W. *The Development of Modern Science, Volume Two*. New york: Basic Books, (1959) PP843-848,856-882,901-912.

- [12] *Wilhelm Conrad Röntgen, the Nobel Prize in Chysics, December 10, (1911).*
- [13] *Marie Curie, the Nobel Prize in Chemistry, December 11, (1911).*
- [14] *Moghimi A;Ranjbar A; Aghabozorg H; Jalali F; Shamsipur M; Chadhakaj k; Cam. J. Chem; Vol 80, n°12, (2002) PP. 1687-1696.*
- [15] *Lin Q; Guet J. M. Elsevier, oxford, Royanme-uni, (1948).*
- [16] *Marka, Z, Singh,S. K; Wang, W; Les, S. C; Kavich, J; Glebor, B; Rashkeer, S. N; Kamarkar, D; fleetwood, D. M; Tolk, N. H. Nuclear science, 47, (2000) 2256-2261.*
- [17] *Enrico Giannini, Q'est Ce qu'un mondensée: enrico. Giannini@ Physics.Unige. Ch.*
- [18] *C. Jelsch, M.Teeter, V,Lamzin, V, Pichon - Pesme, R. H. Blessing and C. Lecomt. Accurate .Protein Crystallography at ultra-high resolution: Valence Electron distribution in crambinProc. Nat. Acad. Sci. USA; 97 (2000) 3171-5176*
- [19] *V, S. R. S. Morris, Z. Douter, K. S. Wilson and M. Teeter, J. Biol. Chem; 27; (1999) 20753-20755.*
- [20] *Jean-Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et radiocristallographie, (2000)*
- [21] *A .Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, J. Appl. Cryst, 27 (1994) 435.*
- [22] *G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Solution. University of Göttingen, Göttingen (1997).*
- [23] *G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen.Göttingen (1997).*
- [24] *M. Nardelli, J. Appl. Cryst., 32 (1999) 563.*
- [25] *A. G. Orpen, XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal complexes. School of Chemistry, University of Bristol, England. (1997.)*
- [26] *L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. , 32 (1999) 837.*
- [27] *G. Bergerhoff, M. Berndt et K. Brandenburg, J .Res .Natl Inst. Stand. Technol., 101 (1996) 221.*

*Chapitre II :*

*La chimie de squarates*

*simples de*

*Lanthanides*

# LA CHIMIE DE SQUARATES SIMPLES DE LANTHANIDES

## II.1. Les lanthanides

### II.1.1. Définition

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc  $f$ , allant du lanthane ( $Z = 57$ ) au lutécium ( $Z = 71$ ). Le lanthane, de configuration électronique  $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2 4f^0$  est inclus par extension.

Les autres lanthanides adoptent majoritairement la configuration  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{n+1}$  et sont représentés en jaune dans le tableau périodique ci-dessous (Figure1). La perte d'un électron  $4f$  et des deux électrons  $6s$  conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série. C'est à ces ions lanthanides (notés  $\text{Ln}(\text{III})$  ou  $\text{Ln}^{3+}$ ) que nous nous intéresserons par la suite.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figure1:** Classification périodique des éléments de Mendeleïv.

## II.1.2. Propriétés chimiques des lanthanides

### II.1.2.1 Configuration électronique

Les lanthanides possèdent un même cortège électronique externe (ou valence), qui leur confère une cohérence dans le comportement physique et chimique. Leur configuration électronique correspond à celle du gaz rare xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales  $4f$ ,  $6s$  et  $5d$ . Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne  $4f$  croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutétium

A l'état oxydé, les lanthanides n'ont plus d'électrons sur l'orbitale  $5d$ , tout changement dans le nombre d'électrons se reflétant dans l'orbitale  $4f$ . En effet, le changement de configuration électronique se produit plutôt dans les orbitales internes que dans les orbitales externes.

### II.1.2.2. Autres propriétés

D'autres propriétés que nous présentons ci-dessous découlent principalement de la configuration électronique des lanthanides, c'est-à-dire du remplissage de l'orbitale  $4f$ .

- **État d'oxydation**

Les lanthanides sont généralement trivalents dans les conditions naturelles (large gamme de fugacité d'oxygène), à l'exception du cérium et de l'euprium qui peuvent prendre en plus un autre état ionique. Les proportions des différents états d'oxydation de l'euprium ou du cérium sont dépendantes de la composition du milieu (Morris et Haskin, 1974), des conditions d'oxydo - réduction (Phillpotts, 1970; Drake et Weill, 1975), de la température (Morris et al, 1974), de la pression (Ryerson et Hess, 1980) et de la fugacité de l'oxygène (Phillpotts, 1970). Le cérium est tétravalent en milieu oxydant. La réaction  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  entraîne une diminution du rayon ionique d'environ 15 %.

- **Rayon ionique**

Le rayon ionique des lanthanides est lié au remplissage de l'orbital  $4f$ . Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital  $4f$  augmente. Cette réduction est appelée « contraction lanthanidique ».

## II.2. Les ligands

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), liées au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être:

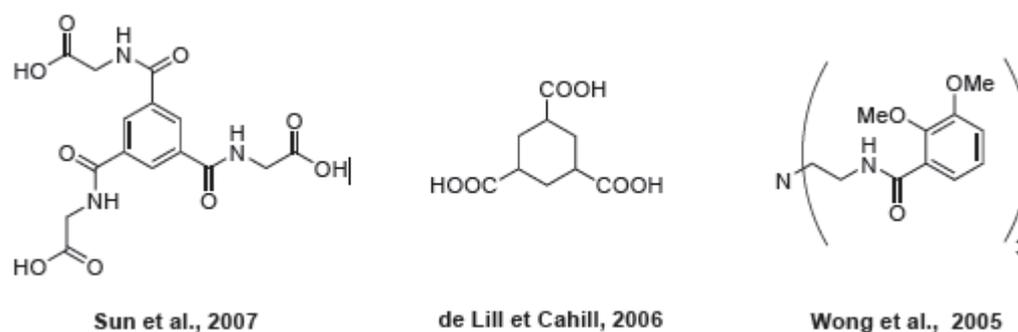
- Des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures :  $(\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^- \dots)$ ).
- Des espèces moléculaires neutres (l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , l'ammoniac  $\text{NH}_3 \dots$ ).
- Des ions moléculaires organiques (l'acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \dots$ ).

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de terres rares.

La majorité des polymères de coordination à base de terres rares sont préparés à partir de ligands organiques rigides et de faible denticité. Les lanthanides montrant peu de préférence quant à leur nombre ou géométrie de coordination, la structure finale du complexe reste, dans ces cas, très difficile à prévoir, empêchant de ce fait une étude systématique de la relation structure-propriétés. Par ailleurs, la faible denticité du ligand conduit souvent à la coordination de molécules de solvant, pouvant résulter à la désactivation de la luminescence et à une plus faible stabilité thermique liée aux changements structuraux considérables associés au retrait de ces molécules.

La complexation des éléments f avec des ligands multidentés a été largement étudiée pour l'introduction sélective des cations métalliques au sein d'architectures monométalliques ou polymétalliques discrètes pour le développement de sondes luminescentes solubles dans l'eau [1-4]. Nous avons vu en introduction que la complexation des ions lanthanides avec des ligands multidentés possédant des chromophores pouvant efficacement absorber l'énergie et la transférer au centre métallique («effet d'antenne») permet d'améliorer grandement l'intensité d'émission des métaux. En effet, la haute denticité du ligand permet de protéger le centre métallique des oscillateurs O-H, provenant des molécules de solvant coordonnées ou diffusant en première sphère de coordination, et qui conduisent à une désactivation non-radiative des états excités du métal. Des ligands prédisposés, flexibles et multidentés, dans lesquelles un espaceur permet l'orientation d'unités chélatantes, ont déjà été utilisés pour l'élaboration contrôlée de complexes monométalliques [5-9]. A contrario, très peu de polymères de coordination ont été mis au point à l'aide de tels ligands malgré les propriétés

très avantageuses des composés obtenus: meilleure stabilité thermique [10], nouvelles topologies [11, 12] ou dynamisme structurel [13].

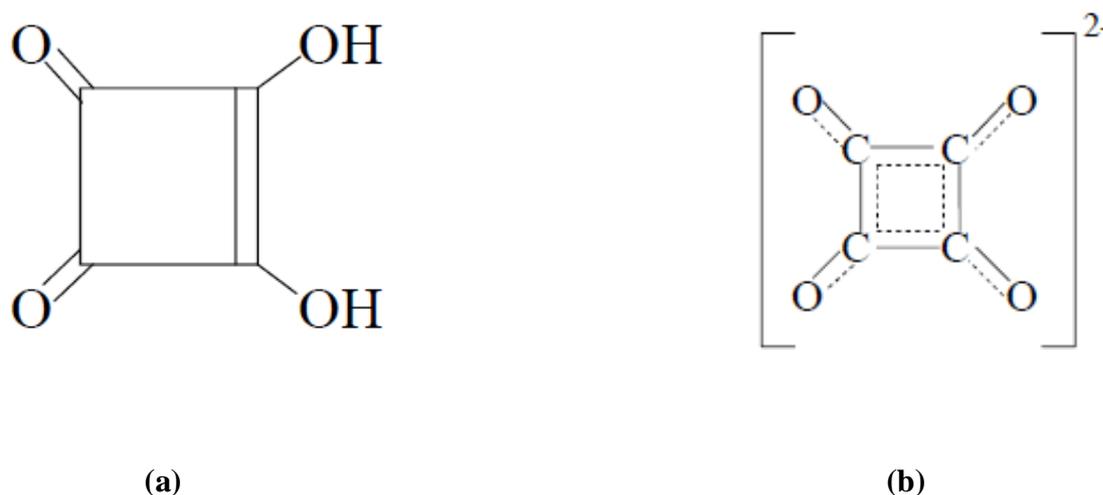


**Figure 2:** Exemples de ligands flexibles utilisés pour la mise au point de Polymères de coordination.

Pour bénéficier des connaissances acquises avec les systèmes monométalliques, nous avons envisagé la conception de polymères de coordination luminescents à partir d'une approche topologique: des chromophores appropriés sont incorporés au sein d'un ligand multidentate, possédant un espaceur, flexible ou non et permettant la formation de réseaux étendus. Notre objectif était de pouvoir diriger la géométrie et la dimensionnalité du réseau final afin de mettre en lumière les facteurs déterminant l'assemblage de complexes de lanthanides finis ou infinis.

### II.2.1. L'acide squarique

Le seul ligand qu'on a utilisé est l'acide squarique  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  (3,4dihydroxy-3-cyclobutène-1, 2dione). Il a été synthétisé pour la première fois par Cohen, Lacher et Park en 1959[14]. Il a eu beaucoup d'intérêts au vu de sa structure cyclique et de sa possible aromaticité. Le comportement du dianion de squarate a été largement étudié durant les dernières années dans les deux états: en solution [15-16] et sous forme solide [17-18]. L'anion squarate ne se comporte pas comme un ligand de chélation mais plutôt comme un pont entre deux ou plusieurs atomes du métal, comme un ligand mono ou bidentate. L'ion squarate forme des complexes avec les métaux de transition de la première série. Il donne des complexes mononucléaires ou les ions du métal sont isolés lorsque l'ion squarate agit comme un ligand monodentate [19-20].

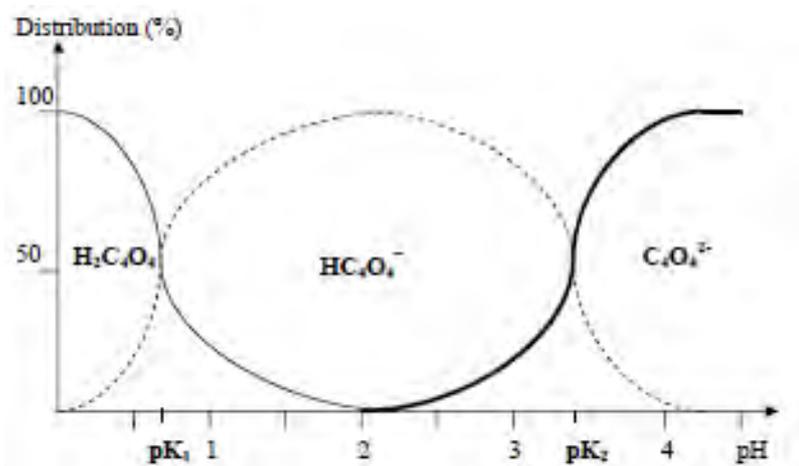


**Figure 3:-(a) Structure développée de la molécule de l'acide squarique**

**-(b) Forme résonnante stabilisée d'anion squarate**

Il s'agit d'un diacide fort ( $pK_1 = 0.6$  et  $pK_2 = 3,48$  à  $25^\circ \text{C}$ ) qui peut former des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents.

La figure 3 représente la distribution (en %) de chacune des trois espèces chimiques de l'acide squarique ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_4\text{O}_4^-$  et  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ ) en fonction du  $p\text{H}$  à  $25^\circ \text{C}$ . Cependant, au cours d'une réaction hydrothermale à base d'entités squarate cet équilibre n'est plus le même à cause de condition de pression et de température très élevées (pression de 5 à 45 bar et de température de  $150$  à  $180^\circ \text{C}$ ). En effet, les trois espèces chimiques seront en équilibre dans un domaine étroit et à des valeurs de  $p\text{H}$  beaucoup moins basses.



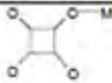
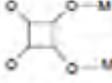
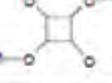
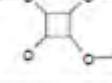
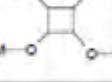
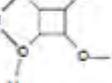
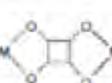
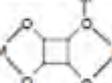
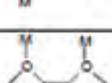
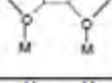
**Figure 4:** Distribution des espèces chimiques de l'acide squarique en fonction du pH à 25°C

### II.2.2. Les mode de coordination de l'ion squarate

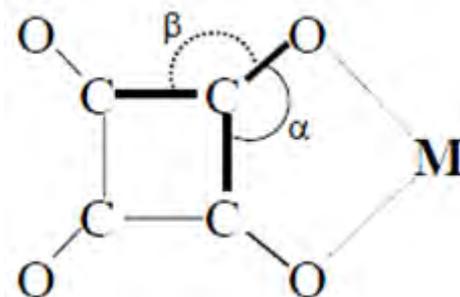
Dans plusieurs structures cristallines connues de squarates métalliques l'anion squarate apparait presque toujours comme un ligand une fois, deux fois, trois fois ou quatre fois monodentate. Si c'est vérifié avec les métaux alcalins: ça l'est aussi pour les éléments de transition. Il a été montré, par diffraction des rayons X, que les squarate tétrahydratés  $M(C_4O_4)(H_2O)_4$  avec  $M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$  et  $Ni(II)$  [21] ne sont pas des chélates, et le groupe  $C_4O_4^{2-}$  apparait comme un ligand pontant entre deux ions de métal ( $\mu-2$ ) en position trans ou comme tétramondentate ( $\mu-4$ ) dans la famille de structure tridimensionnelle  $M(C_4O_4)(H_2O)_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) [22].

La littérature montre que ce groupement cyclique de squarate présente plusieurs modes de coordination. En particulier, lorsqu'il réagit avec des éléments large comme les lanthanides. Il se comporte comme un ligand uni- ou pluri-monodentate illustré par cinq familles de lanthanides(III) hydratés [23]. Le tableau II.1 regroupe les principaux modes de coordination de l'ion squarate à travers de quelques exemples tirés de la littérature.

Tableau II.1. Principaux modes de coordination du squarate

Mode de coordination	Figure	Structure (exemple)	Référence
$\mu-1$ unimonodentate		$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; bipy : bipyridine	[24]
$\mu-2$ cys bimonodentate		$[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]$	[25]
$\mu-2$ trans bimonodentate		$[\text{Ce}(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4](\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[26]
$\mu-3$ trimonodentate		$[\text{Gd}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[27]
$\mu-4$ tetramonodentate		$\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$	[28]
$\mu-4$ tri-mono et bidentate		$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	[29]
$\mu-2$ bis-bidentate		$\text{RbHC}_4\text{O}_4$	[30]
$\mu-4$ bimono et bis-bidentate		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	[30]
$\mu-6$ tetramono et bis-bidentate		$[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	[32]
$\mu-8$ octamonodentate		$\text{YK}(\text{C}_4\text{O}_4)_2$	[33]

Bien que la chélation de l'anion squarate ne va pas de soi, comme pour les oxalates, il est très intéressant de parler sur les effets de la chélation sur le ligand. Compte-tenu de la géométrie du ligand et des distances métal-oxygène usuelles, la chélation impose au niveau des angles O–C–C ( $\alpha$ ) de la pince une contrainte d'autant plus importante que la distance métal-oxygène est plus faible (figure 5). En considérant l'angle de la pince «bite angle». Il a été bien montré que seul les gros ions, comme les lanthanides, pouvaient la favoriser [24].



**Figure 5:** angles O–C–C de la pince :  $\alpha$  désigne l'angle intérieur et l'angle extérieur.

*M : métal*

Les effets de la chélation sur le ligand squarate apparaissent à l'examen des angles O–C–C (figure II.1). A un degré près, ces angles valent  $135^\circ$  dans les ligands squarates non chélatant, c'est-à-dire dans le cas où le ligand se comporte comme un ligand uni ou pluri-monodentate. Dans le cas inverse, ils sont compris entre  $128^\circ$  et  $131^\circ$  à l'intérieur de la pince (l'angle  $\alpha$ ) et entre  $139^\circ$  et  $141^\circ$  à l'extérieur de la pince (l'angle  $\beta$ ).

### II.3. La chimie de coordination

Les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson [34]. De ce fait, ils ont plus d'affinité pour les ligands à atomes donneurs «durs» (O, halogènes) que pour les ligands à atomes donneurs plus «mous» (S, P, N aromatique). La liaison métal-ligand est purement ionique, les complexes ainsi formés sont généralement «labiles», impliquant un échange de ligands facilité. Pour former des complexes stables en solution aqueuse, les ligands doivent posséder des atomes donneurs qui puissent déplacer les molécules d'eau fortement liées à l'ion Ln(III). Les donneurs anioniques durs de types carboxylates, phosphinates ou phosphonates lient fortement les ions trivalents. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers.

La forte acidité au sens de Lewis des ions Ln(III) conduit également à l'activation des molécules d'eau coordonnées au centre métallique, donnant lieu à la formation, à pH basique, d'hydroxocomplexes insolubles Ln(OH)<sub>3</sub>.

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par une faible préférence stéréochimique dans la coordination. Par conséquent, les nombres de coordination ainsi que leurs géométries associées sont essentiellement contrôlés par des facteurs stériques et électrostatiques [35]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre (6-12) d'atomes donneurs de façon à minimiser l'énergie électrostatique. D'autre part, les contraintes stériques vont avoir une très grande influence sur la sphère de coordination. Un ligand multidenté donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion en stabilisant le complexe par effet chélate.

A l'état solide, des nombres de coordination variant entre 3 et 14 peuvent être observés, les plus fréquents se situent entre 8 et 10. Les polyèdres de coordination associés sont souvent déformés par rapport aux polyèdres modèles. Pour une coordination de 8, les polyèdres les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre, pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et l'antiprisme carré cappé et enfin pour une coordination de 10, l'antiprisme carré bicappé et le dodécaèdre bicappé (tableau II-1).

En solution, les nombres de coordination sont plus difficiles à prévoir [36]. En effet, l'acide dur qu'est l'ion Ln(III) va compléter sa sphère de coordination en se liant à des molécules de solvant ou des anions (eau, chlorure, hydroxyde, ...) si le nombre d'atomes donneurs du ligand est trop petit ou sa densité électronique trop faible. 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 lanthanides du début de la série (Ln= La-Nd) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus petits (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 [37]. La décroissance systématique du rayon ionique observé le long de la série (de Ln= La à Ln= Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p et appelée «contraction lanthanidique» [38] 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. Par ailleurs, le rayon

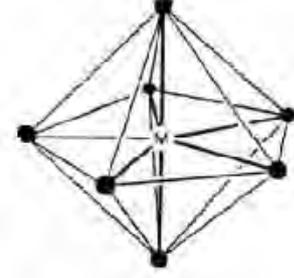
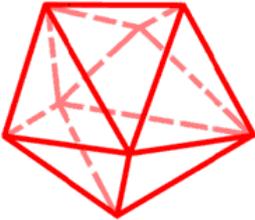
ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3 °A lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 [39].

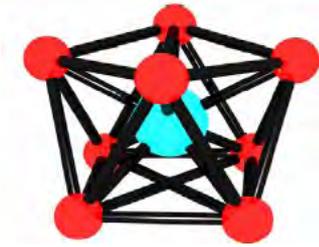
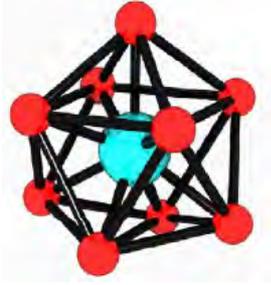
### II.3.1. Rayons ioniques des ions Ln(III) en fonction du nombre de Coordination [39].

Lanthanide	CN= 6	CN= 7	CN= 8	CN= 9	CN= 10	CN= 12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990	1,126	1,179			
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			

-Tableau 2-

## II.3.2.principaux modes de coordination du lanthanide

Structure (exemple)	Polyèdre de coordination	Référence
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]</math></li> <li>➤ <math>\text{Gd}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HPO}_3)_6</math></li> <li>➤ <math>[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	 <p><i>bipyramide pentagonale</i></p>	<p>[40]</p> <p>[41]</p> <p>[42]</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>[\text{Er}_4(1,4\text{-bdc})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}][\text{b}] \{\text{ErO}_8\}</math></li> <li>➤ <math>[\text{Er}_2(9\text{-Ac})_6(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]</math></li> <li>➤ <math>[\text{Sm}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]</math></li> </ul>	 <p><i>Dodécaèdre</i></p>	<p>[43]</p> <p>[44]</p> <p>[45]</p>

<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]</math></li> <li>➤ <math>[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4][\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_6]</math></li> <li>➤ <math>[\text{Eu}^{\text{II}}(1,4\text{-bdc})](\text{MIL-52})[\text{a},\text{b}]</math></li> <li>➤ <math>\text{NH}_4[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>➤ <math>\text{Na}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	 <p><i>Antiprisme carré</i></p>	<p>[46]</p> <p>[47]</p> <p>[48]</p> <p>[49]</p> <p>[49]</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>[\text{Gd}(1,3,5\text{-btc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}[\text{c}]</math></li> <li>➤ <math>[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3</math></li> <li>➤ <math>[\text{Sm}(\text{MeCN})_9](\text{AlCl}_4)_3</math></li> <li>➤ <math>[\text{Eu}(\text{dipic})_3]^{-3}</math></li> <li>➤ <math>\{[\text{NdPt}(\text{CN})_4(\text{NO}_3)(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]</math>  <math>[\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0,5\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3]\}</math></li> <li>➤ <math>\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	 <p><i>Prisme trigonal tricappé</i></p>	<p>[50]</p> <p>[51]</p> <p>[52]</p> <p>[53]</p> <p>[54]</p> <p>[55]</p>

<p>➤ <math>[\text{Eu}^{\text{III}}_2 (\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(1,4\text{-bdc})]</math> (MIL-51LT)[a,b]</p> <p>➤ <math>[\text{Eu}^{\text{III}}_2(\text{OH})_4(1,4\text{-bdc})]</math>(MIL-51HT)[a,b]</p>	 <p><i>Antiprisme carré monocappé</i></p>	<p>[48]</p> <p>[48]</p>
<p>➤ <math>[\text{La} (\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_4]</math></p>	 <p><i>Antiprisme carré bicappé</i></p>	<p>[56]</p>
<p>➤ <math>[\text{Eu} (\text{NO}_3) (\text{bip}) (\text{MeOH})]</math></p>	 <p><i>Dodécaèdre bicappé</i></p>	<p>[57]</p>
<p>➤ <math>[\text{Eu}(\text{NO}_3)(15\text{C5})]</math></p>	 <p><i>antiprisme pentagonal monocappé</i></p>	<p>[58]</p>

➤ $[\text{La}(\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_9)_4](\text{ClO}_4)_3$		[59]
➤ $[\text{Pr}(\text{I})_6](\text{ClO}_4)_3$		[59]
➤ $[\text{Sm}(\text{I})_2](\text{BPh}_4)$		[59]

-Tableau 3-

## II.4. Les liaisons chimiques dans les squarates de lanthanides

### II.4.1. Les liaisons cation-oxygène

La distance entre un cation donné et les atomes d'oxygène de sa première sphère de coordination peut être calculée empiriquement par la méthode de la valence de la liaison [60-61]. Cette méthode prend en compte la distribution de la valence du cation dans toutes les liaisons qu'il forme. A une valence de liaison est donc associée une longueur de liaison, selon la relation :

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

Où  $S_{ij}$  est la valence de la liaison,  $R_{ij}$  est la longueur de liaison entre les atomes  $i$  et  $j$ ,  $R_0$  est la longueur d'une liaison de valence 1 et  $B$  est une constante déterminée à partir de données expérimentales. Le calcul des distances théoriques s'effectue en supposant que la somme des valences de chaque liaison est égale à la charge de l'atome central. Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme VALENCE [62].

### II.4.2. La liaison hydrogène

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans les structures qui seront décrites dans ce mémoire, que ce soit en tant que ligand des cations ou comme entité participant à la stabilité du réseau par liaisons hydrogène. Une liaison hydrogène peut être considérée comme étant formée d'une liaison courte entre un atome donneur et un atome d'hydrogène D-H, et d'une liaison plus longue avec un atome accepteur A...H. La force d'une liaison hydrogène va donc dépendre de deux facteurs, à savoir la distance entre atomes donneur et accepteur et l'angle D-H...A. Dans le cas d'atomes d'oxygène, les critères généralement admis pour l'existence de liaisons hydrogène sont que la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur soit inférieure à 3,1 Å, que ces deux atomes n'appartiennent pas au même polyèdre de coordination et, enfin, que l'angle A-D-Ane dévie pas plus de 35° de l'angle tétraédrique [63, 64]. La force de liaison augmente avec la diminution de la distance D...A et l'augmentation de l'angle D-H...A vers une valeur optimale de 180° [65, 66]. En effet, la force d'interaction O...O est généralement déterminée par la longueur de la liaison accepteuse, puisque la longueur de la liaison donneuse est considérée comme étant la distance O-H

observée pour une molécule d'eau libre. Il est donc admis qu'une liaison hydrogène est forte lorsque la distance entre les deux atomes d'oxygène est inférieure à 2,73 Å [67].

## II.5. Synthèse solvothermale

### II.5.1. Introduction

En 1839, le chimiste allemand Robert Wilhelm Bunsen a contenu des solutions aqueuses dans des tubes (mètres) avec des murs épais de verre aux températures ci-dessus 200°C et aux pressions au-dessus de 100 barres (bars). Les cristaux de baryum carbonatent et le carbonate de strontium qu'il a cultivé dans ces conditions marquent la première utilisation de solvants aqueux hydrothermaux comme des médias. D'autres premiers rapports de la croissance hydrothermal de cristaux étaient par Schafhäült en 1845 et par de Sénarmont en 1851 qui a produit seulement Cristaux microscopique. Plus tard G. Spezzia (1905) publié un rapport sur la croissance de cristaux macroscopiques. Il a utilisé les solutions de silicate de sodium, des cristaux naturels comme des graines et la provision et un navire aligné d'argent. En chauffant la fin de provision de son navire à 320-350 °C et l'autre fin à 165-180 °C, il a obtenu environ 15 mm de nouvelle croissance au cours d'une période de 200 jour. À la différence de la pratique (du cabinet) moderne, la partie plus chaude du navire était en haut. D'autres contributions notables ont été faites par Nacken (1946), Vigoureux (1948), le Brun (1951), le Marcheur (1950) et Kohman (1955).

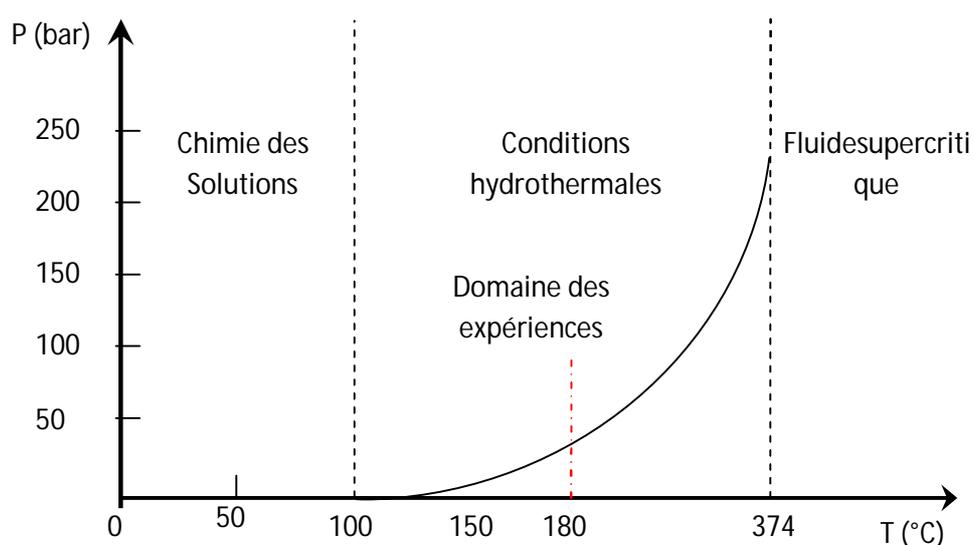


Figure 6: Conditions de température et pression de la synthèse

### **II.5.2.Utilisation**

Un grand nombre de composés appartenant pratiquement à toutes les classes a été synthétisé dans des conditions hydrothermales : éléments, oxydes simples et complexes, tungstates, molybdates, carbonates, silicates, germanates etc. la synthèse Hydrothermale est généralement utilisée pour cultiver le quartz synthétique, des pierres précieuses et d'autres cristaux seuls (simples) avec la valeur commerciale. Certains des cristaux qui ont été efficacement cultivés sont des émeraudes, des rubis, le quartz, alexandrite et d'autres. La méthode s'est avérée être extrêmement efficace tant dans la recherche de nouveaux composés avec des propriétés physiques spécifiques que dans l'enquête physicochimique systématique de systèmes multicomposants complexes aux températures élevées.

### **II.5 .3. Avantages**

La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures élevées, permet la formation de liaisons iono-covalentes fortes menant à des phases denses et thermodynamiquement stables. La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaison hydrogène, interactions Vander Waals, etc...) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules. Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales.

La synthèse solvothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés. L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre. Dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression. En effet, trois évolutions importantes sont à retenir : [68]

- La viscosité de l'eau est abaissée avec l'élévation de la température, ce qui entraîne une plus grande mobilité des ions et des molécules dissoutes en milieu réactionnel.

- La constante diélectrique de l'eau dépend aussi de la température et de la pression, elle est considérablement réduite au-dessus du point critique; ainsi les espèces chargées auront tendance à former des paires d'ions.

- L'échelle d'acidité est modifiée et l'élévation de la température favorise l'hydrolyse d'ions solvaté de type  $[M(OH_2)_N]^{z+}$  notamment :



La pression et la température ne sont pas les seuls paramètres qui influencent la nature du produit obtenu, mais aussi elle est affectée par le taux de remplissage du réacteur, les concentrations des sels dissous, le pH du milieu réactionnel, la durée de mûrissement du mélange avant chauffage et la forme du réacteur.

Le schéma des autoclaves que nous avons utilisées au laboratoire pour la synthèse des composés de coordination étudiés au cours de notre travail est présenté ci-après (Figure 7).



**Figure 7:** Schéma d'un autoclave avec chemise en téflon utilisé au laboratoire pour les synthèses hydrothermales.

**Références:**

- [1] J.-C. G. Bünzli et C. Piguet, « Taking advantage of luminescent lanthanide ions », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, (2005) p. 1048–1077.
- [2] D. Parker, « Luminescent lanthanide sensors for  $ph$ ,  $po_2$  and selected anions », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 205, (2000) p. 109–130.
- [3] S. Pandya, J. Yu et D. Parker, « Engineering emissive europium and terbium complexes for molecular imaging and sensing », *Dalton Trans.* (2006) p. 2757–2766.
- [4] S. Faulkner et J. L. Matthews, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 9. Elsevier: Oxford, U. K., (2004).
- [5] N. Chatterton, Y. Bretonnière, J. Pécaut et M. Mazzanti, « An efficient design for the rigid assembly of four bidentate chromophores in water-stable highly luminescent lanthanide complexes », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, (2005) p. 7595–7598.
- [6] S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli et K. N. Raymond, « Stable lanthanide luminescence agents highly emissive in aqueous solution: Multidentate 2-hydroxyisophthalamide complexes of  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, (2003) p. 13324–13325.
- [7] C. Piguet et J.-C. G. Bünzli, « Mono- and polymetallic lanthanide-containing functional assemblies: a field between tradition and novelty », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 28, (1999) p. 347–358.
- [8] Y. Bretonnière, M. Mazzanti, R. Wietzke et J. Pécaut, « Unprecedented self-assembly of  $m_3l_2$  trinuclear lanthanide complexes assisted by a flexible tripodal ligand containing terpyridine binding units », *Chem. Commun.*, (2000) p. 1543–1544.
- [9] F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli et G. Hopfgartner, « Nine-coordinate lanthanide podates with predetermined structural and electronic properties: Facial organization of unsymmetrical tridentate binding units by a protonated covalent tripod », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, (1999) p. 9326–9342.

- [10] D. T. de Lillet C. L. Cahill, « An unusually high thermal stability within a novel lanthanide 1, 3, 5- cyclohexanetricarboxylate framework: synthesis, structure, and thermal data », *Chem. Commun.*, (2006) p. 4946–4948.
- [11] R. Sun, S.Wang, H. Xing, J. Bai, Y. Li, Y. Pan et X. You, « Unprecedented 4264 topological 2-d rare-earth coordination polymers from a flexible tripodal acid with additional amide groups », *Inorg.Chem.*, vol. 46, (2007) p. 8451–8453.
- [12] K. -L. Wong, G.-L. Law, W. -M. Kwok, W. -T. Wong, et D. L. Phillips, « Simultaneous observation of green multiphotonupconversion and red and blue nlo processes from polymeric terbium (iii) complexes », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, (2005) p. 3436–3439.
- [13] S. K. Ghosh, S. Bureekaewet S. Kitagawa, « A dynamic, isocyanurate-functionalized porous coordination polymer », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, (2008) p. 3403–3406.
- [14] S. Cohen, J. R. Lacher and J.D. Park, *J. Am. Chem. Soc.*; 81(1959) 3480.
- [15] H.P. Tedesco and H. F. Walton, *inorg. Chem*, 8(1969) 932.
- [16] I. Castro, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux and J. Sletten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; (1991) 2533.
- [17] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, H. Böhme and C. Robl, *Z. Naturforsch; B: Chem. Sci*; 41(1986) 18.
- [18] C. E. Xanthopoulos, M. P. Siglas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipic, C. C. Hadjikostas, A. Terzis and M. Mentzafos, *Inorg. Chem*; 32(1993) 3743.
- [19] X. Solons, M. Aguilo, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve and M. Verdaguer, *Inorg. Chem*. 29(1990) 775.
- [20] A. Bulut, I. Ucar, O. Z. Yesilel, H. ICbudak, H. Ölmez and O. Büyükgüngör, *Acta Cryst; C60* (2004) m526.
- [21] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt et C. Robl, *Z. Naturforsch*, 41b (1986) 18
- [22] R. West et H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.*, 85(1963) 2589
- [23] J-F. Petit, A. Gleizes et J-C. Trombe. *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 51

- [24] X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 775
- [25] M. Dan C. N. RRao, *Solid State Sc.*, 5(2003) 615
- [26] S. W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak & H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, E57 (2001) 28
- [27] A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecqet J.-C. Trombe, *Inorg. Chim. Acta.* 195 (1992) 193
- [28]. H. Akkari, P. Bénard-Rocherullé, H. Merazig, T. Roisnel & J. Rocherullé, *Solid State Sci*, 8 (2006) 704
- [29] J.-C. Trombe, J.-F. Petit et A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 669
- [30] S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues L. F. C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 741 (2005) 61
- [31] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *New J. Chem.* 12 (1988) 197
- [32] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 69
- [33] N. Mahé et T. Bataille, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 8379
- [34] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [35] J.-C. G. Bünzli, *Rare earths. Editorial Complutense S. A.: Madrid*, 1998.
- [36] J.-C. G. Bünzli et A. Milicic-Tang, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 21. Elsevier Science Publ. B.V.: Amsterdam, 1995.
- [37] E. N. Rizkalla et G. R. Choppin, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 15. Elsevier Science Publ. B.V.: Amsterdam, 1991.
- [38] G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier: Amsterdam, 1989.
- [39] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Cryst.*, vol. B25, 1969 p. 925–945.

- [40] Patricia Bénard-Rocherullé, Hocine Akkari, LCSIM, UMR CNRS 6511, Institut de Chimie, Université de Rennes 1, Rennes, France. Email:patricia.benard-rocherulle@univ-rennes1.fr
- [41] Ding-Bang Xiong <sup>a</sup>, Zhi-Jun Zhang <sup>a</sup>, Lubomir D. Gulay <sup>b</sup>, Mei-Bo Tang <sup>a</sup>, Hao-Hong Chen <sup>a</sup>, Xin-Xin Yang <sup>a</sup>, Jing-Tai Zhao <sup>a</sup>,\*
- [42] N. Bulc, L. Golic, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39,1983, 174.
- [43] L. Pan, N. Zheng, Y. Wu, S. Han, R. Yang, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* 40,2001, 828.
- [44] Eny Kusriani<sup>a,\*</sup>, Rohana Adnan<sup>b</sup>, Muhammad I. Saleh<sup>b</sup>, Lim-Kong Yan<sup>b</sup>, Hoong-Kun Fun<sup>c</sup>
- [45] Dan-Yi Wei, \* Yan-Guang Zhang, Mei-Li Wang and Zhen-Ke Zhu
- [46] R.D.Rogers.E.J.VOSS *Inorg. Chim. Acta*, 133, (1987) 181.
- [47] Michael D. Romanelli, Thomas J. Emge and John G. Brennan\*
- [48] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. FQrey, *Chem. Mater.* 14, (2002) 2409.
- [49] N. Bulc, L. Golic, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 39, (1983) 176.
- [50] C. Daignebonne, Y. Gerault, O. Guillou, A. Lecerf, K.Boubekeur, P. Batail, M. Kahn, O. Kahn, *J. Alloys Compd.* 275, (1998) 50.
- [51] Bünzli et al, *J. Less. Common Met.* 1991. 171, 273.
- [52] Shen Qi et al, *Zhongguo xituxuebao* 8, (1990), 359.
- [53] Harrowfield, Bünzli et al. *Inorg. Chem.* 34, (1995) 2068.
- [54] Branson A. Maynard, Philip A. Smith and Richard E. Sykora\*
- [55] Patricia Bénard-Rocherullé, Hocine Akkari, LCSIM, UMR CNRS 6511, Institut de Chimie, Université de Rennes 1, Rennes, France. Email: patricia.benard-rocherulle@univ-rennes1.fr
- [56] Jelle van Sijl <sup>a,\*</sup>, Neil L. Allan <sup>b</sup>, Gareth R. Davies <sup>a</sup>, Wim van Westrenen <sup>aa</sup>VU University Amsterdam, Faculty of Earth and Life Sciences, Amsterdam 1081 HV, The Netherlands <sup>b</sup> University of Bristol, School of Chemistry, Bristol BS8 ITS, UK

- [57] C. Piguet, J. C. Bünzli et al. *Helv. Chim. Acta* 75, (1992) 1697.
- [58] Bünzli et al. , *Inorg. Chem.* 21, (1982) 808.
- [59] A. J. Amoroso et al. , *Chem. Commun.* (1995), 1881.
- [60] I. D. Brown et K. K. Wu, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 1957.
- [61] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model*, Oxford. IUCr/OUP (2002)
- [62] I. D. Brown, *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996) 479
- [63] W. H. Baur et A. A. Khan, *Acta Cryst.*, B26 (1970) 1584
- [64] I. D. Brown, *Acta Cryst.* A32 (1976) 24
- [65] T. Steiner et W. Saenger, *Acta Cryst.*, B48 (1992) 819
- [66] R. Desiraju et T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, IUCr/OUP, (1999)
- [67] J-F. Petit, *Thèse de doctorat, université Paul Sabatier de Toulouse* (1988)
- [68] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, (1985) 1026.

## ***Chapitre III :***

# ***Synthèse et étude structurale de la famille***



***Ln : Eu, Ga, Dy, Er***

## FAMILLE DE SQUARATES DE LANTHANIDES (III) OCTAHYDRATÉ: $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ ; (Ln = Eu, Ga, Dy, Er)

### II.1. Introduction

Une famille de squarates de lanthanides octahydraté,  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$  (Ln : Eu, Ga, Dy, Er) a été synthétisée par la méthode hydrothermale.

Ce chapitre décrit la synthèse, la résolution et l'affinement de la structure  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ . La caractérisation spectrométrique de cette nouvelle famille est également étudiée.

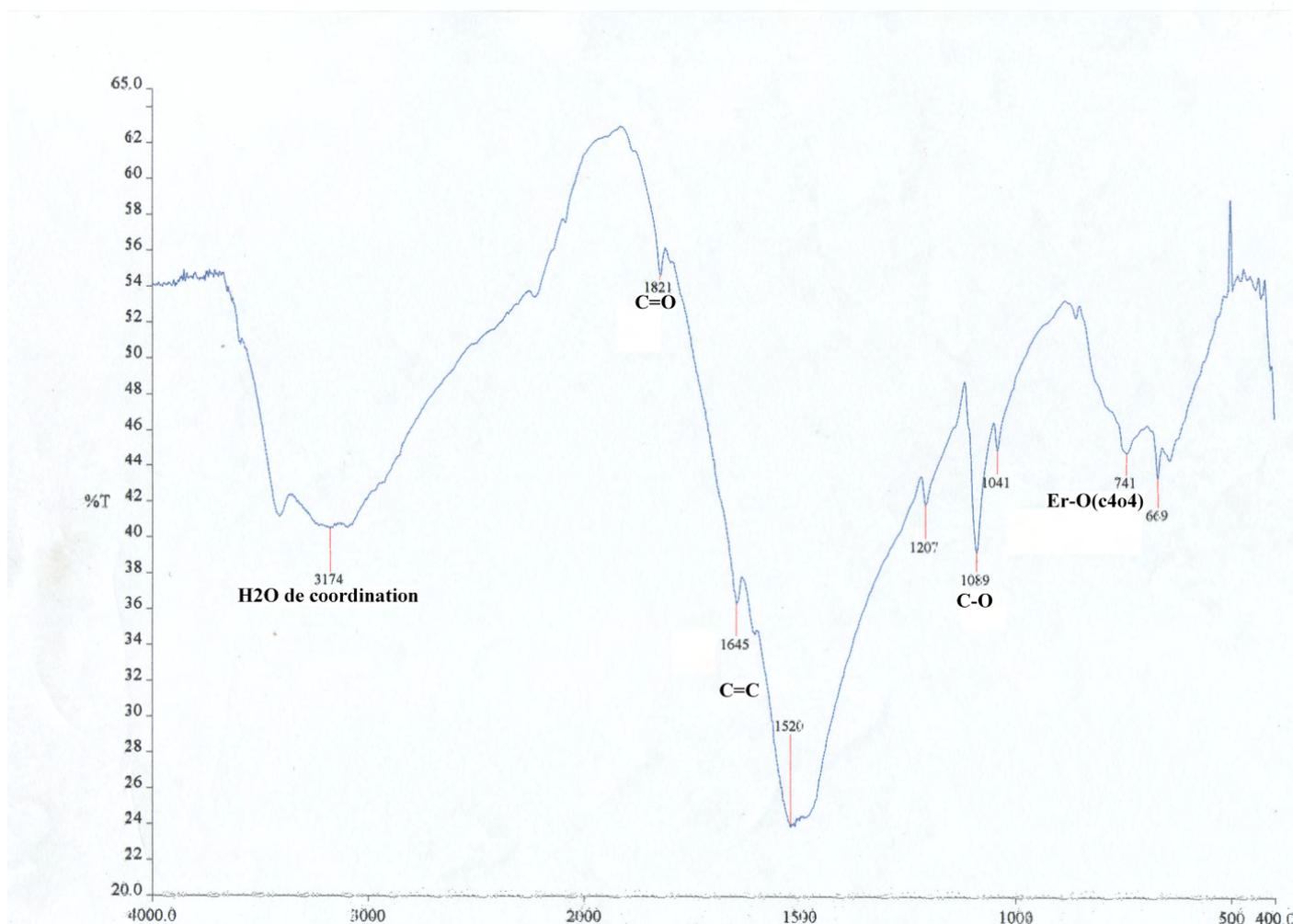
### III.2. Préparation

Les quatre composés de la famille de squarate de lanthanide octahydraté,  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$  (Ln: Eu, Ga, Dy, Er), ont été préparé à partir d'oxyde de lanthanide et de l'acide squarique dans un rapport molaire de 2/3/1343. Le mélange a été dissout dans 20 ml d'eau distillée sous agitation. La solution colloïdale a été homogénéisée et introduite dans une bombe hydrothermale de Téflon (fabriquée localement) et portée à 180°C pendant Troisjours.

Les monocristaux de ces quatre composés, ont été séparés par filtration, lavés à l'eau distillée et laissés sécher à température ambiante.

### III.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure 1.



**Figure 1:** Spectre IR du  $Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$

La présence d'une bande vers  $3420\text{ cm}^{-1}$  correspond à la molécule  $H_2O$  de coordination. Les bandes de l'acide squarique sont : la première vers  $1821\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la double liaison C=O, la deuxième à  $1645$  et  $1520\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la double liaison C=C du cycle aromatique, ainsi que les trois autres bandes à  $1207$ ,  $1089$  et  $1041\text{ cm}^{-1}$  concernent la liaison C-

O. Nous constatons aussi deux autres bandes vers 741 et 669  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à la bande d'absorption Er–O ( $\text{C}_4\text{O}_4$ ).

### III.4. Résolution et affinement de la structure

La structure des quatre composés de la famille de squarate de lanthanide a été résolue dans la symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $Pc$  (No.7). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau III-1. Les atomes de lanthane ont été localisés par les méthodes directes au moyen du programme SIR-97. Les atomes restants, à l'exclusion des atomes d'hydrogène, de l'eau et de l'entité organique ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été placés par l'intermédiaire du programme CALC-OH, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion des atomes d'hydrogène. La géométrie des molécules d'eau a été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,85(1) Å et la distance H–H à 1,39(2) Å, afin que l'angle H–O–H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau III-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau III-2. Le tableau III-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possibles sont consignées dans le tableau III-4.

Tableau III-1: Données cristallographiques de  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$  ( $\text{Ln}$  : Eu, Ga, Dy, Er)

<b>Données cristallographiques</b>				
Formule empirique	$\text{C}_{12} \text{H}_{16} \text{Ln}_2 \text{O}_{20}$			
Lanthanide (Ln)	Eu	Ga	Dy	Er
Système	Monoclinique			
Group d'espace	$Pc$ (No. 7)			
$a$ (Å)	11,9219(4)	11,8946(6)	11,8525(6)	11,8598(4)
$b$ (Å)	8,2262(2)	8,1954(4)	8,1391(3)	8,1090(3)
$c$ (Å)	10,1118(4)	10,0768(5)	10,0112(4)	9,9729(3)
$\beta$ (°)	96,505(4)	96,419(4)	96,485(4)	96,253(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	985,30(8)	976,14(4)	959,59(4)	953,40(2)
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	784,16	794,75	805,24	815,18
$Z$	2	2	2	2
Dimensions du cristal (mm)	0,222 × 0,136 × 0,045	0,25 × 0,15 × 0,077	0,034 × 0,024 × 0,012	0,087 × 0,050 × 0,004
Densité calculée	2,643	2,704	2,787	2,838
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	6,414	6,843	7,836	8,852
$F(000)$	748	752	760	768
<b>Collection de données</b>				
Température (K)	180	296	180	180
Diffractomètre	xcalibur	Bruker AXS	xcalibur	Xcalibur
Longueur d'onde Mo(K $\alpha$ ) (Å)	0,71073			

Domaine de $\theta$ (°)	3,01 – 32,16	1,72 – 45,37	3,04 - 32.18	3,05 – 32,30
Limites des indices de Miller	$-17 \leq h \leq 17$	$-21 \leq h \leq 23$	$-17 \leq h \leq 16$	$-17 \leq h \leq 17$
	$-11 \leq k \leq 12$	$-15 \leq k \leq 14$	$-7 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 10$
	$-15 \leq l \leq 9$	$-19 \leq l \leq 19$	$-14 \leq l \leq 14$	$-14 \leq l \leq 14$
Réflexions mesurées	10260	6934	6607	10217
Réflexions uniques ( $R_{\text{int}}$ )	4463 (0,0216)	5171 (0,0311)	4740 (0,0194)	5573 (0,0263)
<b><i>Affinement structural</i></b>				
Méthode d'affinement	moindres carrés sur $ F^2 $			
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	3913	4483	3928	4196
Rapport réflexions/paramètres	20	34	32	19
$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0214 (0,0261)	0,0389 (0,0473)	0,0273 (0,0348)	0,0291 (0,0450)
$\omega R_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0542 (0,0562)	0,0834 (0,0880)	0,0883 (0,0917)	0,0861 (0,0944)
GoF	1,006	1,102	1,170	1,079
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e } \text{\AA}^{-3}$ )	1,313, -1,456	1,786, -1,458	2,406, -1,888	2,634, -2,253

**Tableau III-2.** Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ .

Atomes	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}}$
Er1	0.001046(19)	0.24451(3)	0.46555(2)	0.00975(13)
Er2	0.48970(2)	0.25236(3)	0.22851(2)	0.00900(13)
O11	-0.1080(7)	0.4857(8)	0.4493(8)	0.0184(15)
O12	-0.1848(7)	0.8383(8)	0.5485(8)	0.0182(18)
O13	-0.0520(7)	1.0152(8)	0.3217(7)	0.0126(15)
O14	-0.0075(7)	0.6585(8)	0.1922(8)	0.0165(17)
O21	0.1764(7)	0.1453(8)	0.4015(9)	0.0152(16)
O22	0.3642(7)	0.0372(8)	0.2048(8)	0.0199(15)
O23	0.2956(5)	-0.3353(6)	0.2325(6)	0.0216(12)
O24	0.1476(5)	-0.2339(5)	0.4798(6)	0.0148(10)
O31	0.6078(7)	0.0168(7)	0.2499(8)	0.0154(14)
O32	0.6729(7)	-0.3378(8)	0.1441(9)	0.0173(18)
O33	0.5383(8)	-0.5129(8)	0.3708(8)	0.0157(17)
O34	0.4960(7)	-0.1557(6)	0.5008(7)	0.0136(16)
C11	-0.1026(9)	0.6275(10)	0.4012(11)	0.0126(3)
C12	-0.1365(10)	0.7872(12)	0.4498(11)	0.0126(3)
C13	-0.0822(8)	0.8702(10)	0.3465(10)	0.0126(3)
C14	-0.0548(9)	0.7085(12)	0.2897(11)	0.0126(3)
C21	0.2193(6)	0.0121(8)	0.3671(7)	0.0126(3)

C22	0.2985(6)	-0.0337(7)	0.2730(7)	0.0126(3)
C23	0.2708(6)	-0.2055(8)	0.2930(7)	0.0126(3)
C24	0.2009(7)	-0.1592(8)	0.3986(8)	0.0126(3)
C31	0.5968(9)	-0.1257(10)	0.2909(11)	0.0126(3)
C32	0.6250(9)	-0.2901(12)	0.2412(11)	0.0126(3)
C33	0.5648(8)	-0.3666(10)	0.3472(10)	0.0126(3)
C34	0.5447(9)	-0.2076(12)	0.4025(10)	0.0126(3)
Ow1	-0.0070(9)	0.3246(8)	0.2361(10)	0.0255(18)
H11	-0.073(4)	0.287(9)	0.210(12)	0.038
H12	-0.004(7)	0.426(3)	0.215(9)	0.038
Ow2	0.1392(7)	0.4444(7)	0.5073(8)	0.0188(14)
H21	0.189(5)	0.410(7)	0.569(6)	0.028
H22	0.135(7)	0.5485(17)	0.511(8)	0.028
Ow3	0.0526(8)	0.0207(9)	0.6004(8)	0.0159(16)
H31	0.079(6)	-0.064(6)	0.564(8)	0.024
H32	-0.004(5)	-0.004(9)	0.641(8)	0.024
Ow4	-0.1746(7)	0.1667(8)	0.5143(9)	0.0182(18)
H41	-0.162(7)	0.071(4)	0.545(7)	0.027
H42	-0.218(8)	0.219(8)	0.562(9)	0.027
Ow5	0.3202(8)	0.3506(8)	0.2958(11)	0.024(2)
H51	0.301(6)	0.448(4)	0.271(9)	0.035
H52	0.265(5)	0.296(9)	0.319(11)	0.035

Ow6	0.4322(8)	0.4774(8)	0.0920(8)	0.0163(16)
H61	0.389(6)	0.546(7)	0.127(7)	0.024
H62	0.450(7)	0.517(8)	0.018(5)	0.024
Ow7	0.6663(7)	0.3377(8)	0.1759(8)	0.0173(17)
H71	0.715(5)	0.277(8)	0.143(9)	0.026
H72	0.701(6)	0.413(7)	0.223(7)	0.02
Ow8	0.5054(9)	0.1798(7)	0.4578(10)	0.0187(14)
H81	0.525(9)	0.255(6)	0.515(6)	0.028
H82	0.473(7)	0.101(6)	0.494(7)	0.028

$$U_{\acute{e}q} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tableau III-3.** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) avec leurs déviations standard du  $Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$ .

Polyèdre de l'erbium Er(1)O <sub>8</sub>			
Atomes	Distances	Atomes	Distances
Er1—Ow1	2.371(10)	Er1—O11	2.341(7)
Er1—Ow2	2.310(7)	Er1—O21	2.381(9)
Er1—Ow3	2.302(8)	Er1—O13 <sup>I</sup>	2.391(7)
Er1—Ow4	2.279(9)	Er1—O14 <sup>II</sup>	2.406(8)
Polyèdre de l'erbium Er(2)O <sub>8</sub>			
Atomes	Distances	Atomes	Distances
Er2—Ow5	2.328(10)	Er2—O22	2.289(7)
Er2—Ow6	2.334(7)	Er2—O31	2.365(7)
Er2—Ow7	2.320(9)	Er2—O33 <sup>III</sup>	2.406(7)
Er2—Ow8	2.349(10)	Er2—O34 <sup>IV</sup>	2.411(7)
Groupementsquarate SQ1			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C11—O11	1.250(11)	O11—C11—C12	131.56(80)
C12—O12	1.262(14)	O11—C11—C14	138.35(89)
C13—O13	1.261(11)	O12—C12—C11	135.88(96)
C14—O14	1.242(14)	O12—C12—C13	132.93(103)
C11—C12	1.455(14)	O13—C13—C12	137.27(86)
C12—C13	1.440(15)	O13—C13—C14	132.27(79)

C13—C14	1.478(13)	O14—C14—C11	134.11(102)
C14—C11	1.458(16)	O14—C14—C13	136.56(95)
		C12—C11—C14	89.86(82)
		C13—C12—C11	90.94(76)
		C12—C13—C14	89.64(78)
		C11—C14—C13	89.28(73)
<b>Groupementsquarate SQ2</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C21—O21	1.257(10)	O21—C21—C24	133.69(64)
C22—O22	1.231(11)	O21—C21—C22	135.08(69)
C23—O23	1.264(9)	O22—C22—C21	137.15(74)
C24—O24	1.238(10)	O22—C22—C23	133.72(64)
C21—C22	1.447(11)	O23—C23—C22	131.8(6)
C22—C23	1.450(9)	O23—C23—C24	137.67(66)
C23—C24	1.459(11)	O24—C24—C21	135.38(65)
C24—C21	1.446(9)	O24—C24—C23	135.80(75)
		C24—C21—C22	91.05(55)
		C21—C22—C23	89.12(50)
		C22—C23—C24	90.41(54)
		C21—C24—C23	88.81(53)
<b>Groupementsquarate SQ3</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>

C31—O31	1.237(11)	O31—C31—C32	134.25(79)
C32—O32	1.237(14)	O31—C31—C34	137.03(87)
C33—O33	1.256(11)	O32—C32—C31	133.37(95)
C34—O34	1.263(13)	O32—C32—C33	136.79(102)
C31—C32	1.473(13)	O33—C33—C34	136.26(81)
C32—C33	1.475(15)	O33—C33—C32	132.99(85)
C33—C34	1.432(13)	O34—C34—C33	135.08(90)
C34—C31	1.487(15)	O34—C34—C31	133.99(95)
		C32—C31—C34	88.61(79)
		C31—C32—C33	89.66(74)
		C34—C33—C32	90.64(77)
		C33—C34—C31	90.78(74)

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

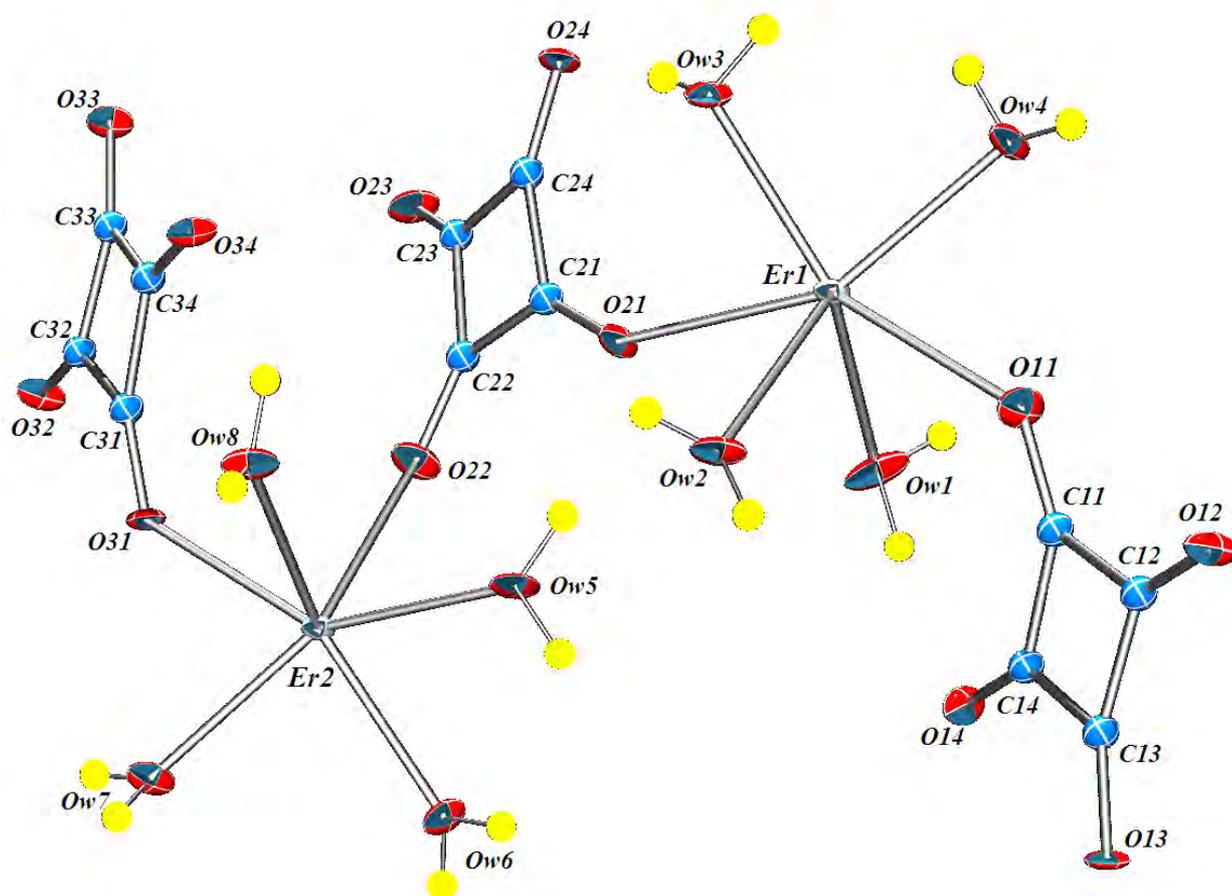
### III.5. Description de la structure

#### III.5.1. Structure tridimensionnelle

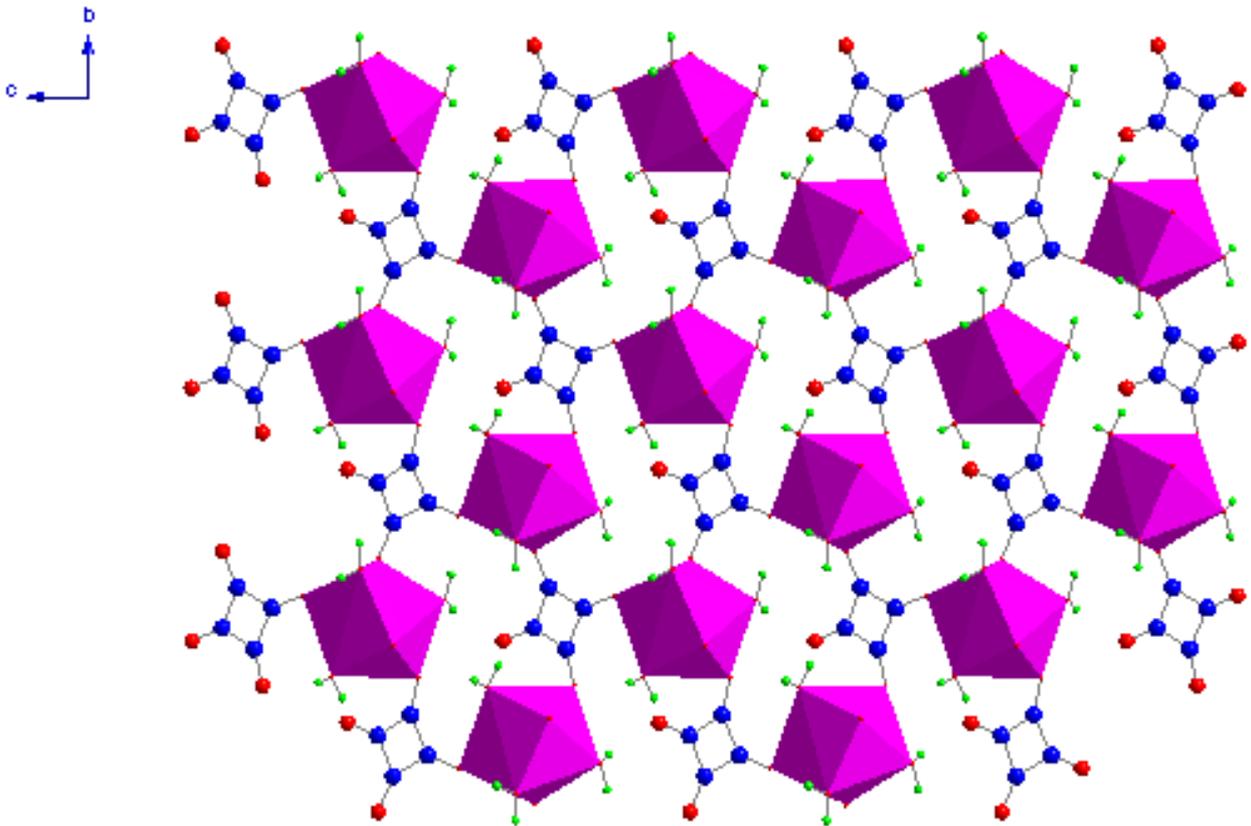
Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montrent clairement la formation d'une famille de squarates de lanthanides octahydraté,  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ ; Ln : Eu, Ga, Dy, Er. La figure 2 montre le système d'interconnexion des entités  $\text{LnO}_8$ , squarates et les molécules d'eau.

Pour des raisons de convenance, les cycles-C de (C11, C12, C13, C14), (C21, C22, C23, C24), (C31, C32, C33, C34) des atomes squarate sont nommées respectivement SQ1, SQ2, SQ3 représentent respectivement la molécule de l'acide squarique libre.

La structure cristalline tridimensionnelle est formée par des entités mononucléaires indépendantes de polyèdres de l'erbium octacoordinés. Chacun des deux atomes de l'erbium est entouré par quatre molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de squarate.

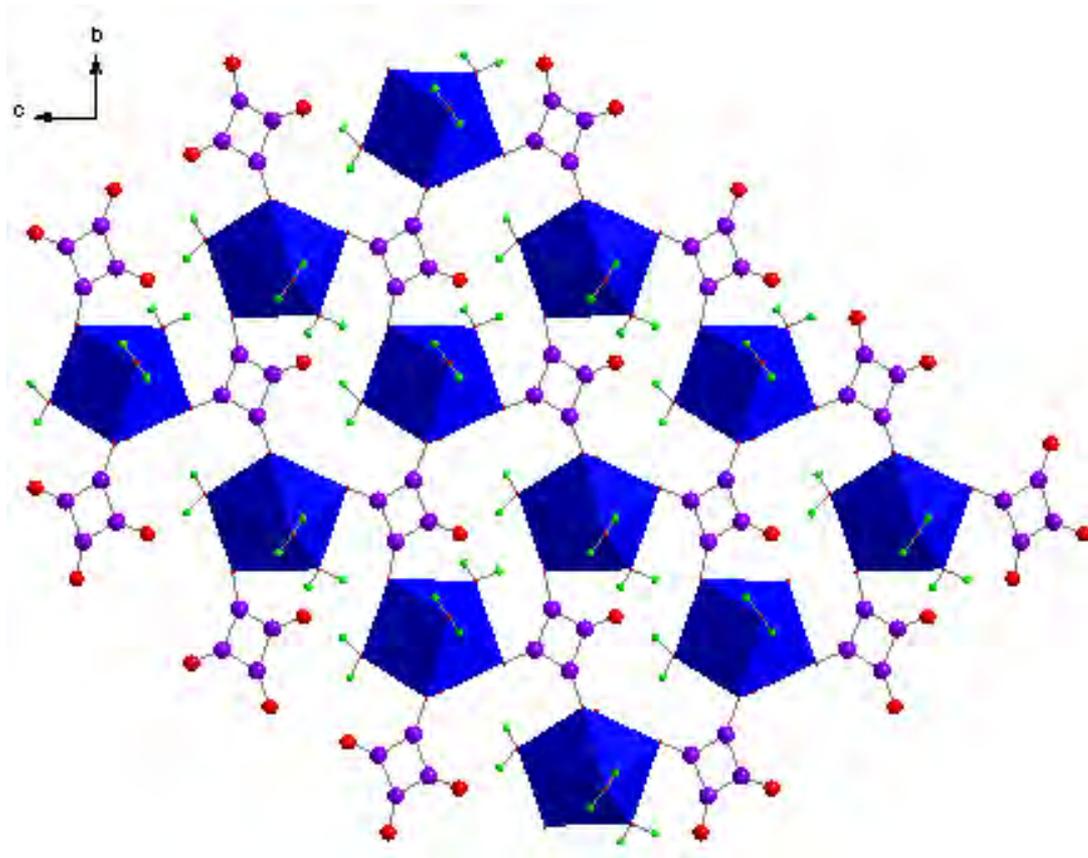


**Figure2:** ORTEP de l'unité asymétrique de la structure  $[Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$ .



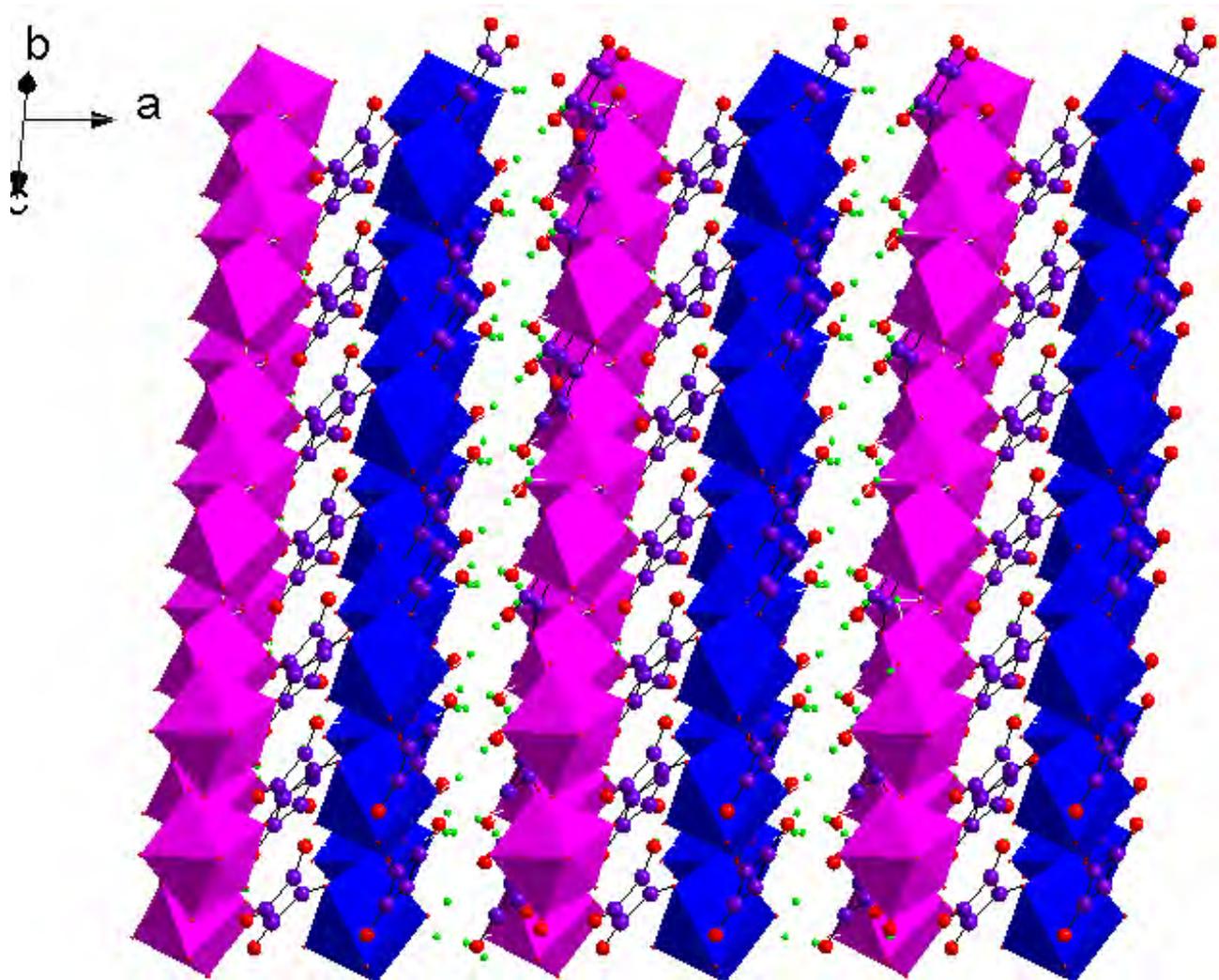
**Figure3:** *Enchainement des polyèdres de l'Erbium Er1 par l'intermédiaire des ions squarate1.*

Les polyèdres de l'Erbium Er1 sont des antiprismes carrés et la jonction entre les polyèdres est assurée par des ions squarate1 (trimonodentate).



**Figure4:**Enchainement des polyèdres de l'Erbium Er<sub>2</sub> par l'intermédiaire des ions squarate<sup>3-</sup>.

Les polyèdres de l'Er<sub>2</sub> sont des antiprismes carrés et La jonction entre les polyèdres est assurée par des ions squarate<sup>3-</sup> (trimonodentate).



**Figure 5:** Projection de la structure  $[Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$  perpendiculairement à la direction  $[021]$ .

La figure III-5 montre que la structure  $[Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$  est un empilement de couches comparables à celles de squarate de lanthanide, à savoir  $Ln_2(H_2O)_4(C_4O_4)_3$ ; (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) [1],  $(NH_4)_2La(SO_4)_2$  [2],  $(N_2H_5)Nd(H_2O)(SO_4)_2$  [3] et  $La_2(H_2O)_2(C_2H_{10}N_2)_3(SO_4)_6 \cdot 4H_2O$  [4]. Dans la structure  $[Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$  l'espace entre les couches est très limité à cause du groupement squarate et la nature de l'entité organique qui peuvent être insérées. *Enchaînement des deux polyèdres de l'Erbium Er1 et Er2 par l'intermédiaire des ions squarate.*

**Tableau III-4.** Les liaisons hydrogène possibles dans  $Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$ .*D: atome donneur; A: atome accepteur.*

<b>D — H ... A</b>	<b>d(D – H)(Å)</b>	<b>d(H...A)(Å)</b>	<b>d(D...A) (Å)</b>	<b>&lt;D - H...A(°)</b>
O1—H12...O14	0.85(3)	1.90(3)	2.743(9)	171(7)
O2—H21...O23	0.85(6)	2.04(6)	2.891(10)	173(6)
O2—H22...O24	0.847(17)	1.80(2)	2.626(8)	164(7)
O3—H31...O24	0.85(6)	1.85(6)	2.697(9)	174(6)
O3—H32...O13	0.85(7)	1.95(8)	2.663(11)	141(7)
O4—H41...O12	0.84(4)	1.91(4)	2.689(9)	154(8)
O4—H42...O32	0.85(9)	1.87(9)	2.717(11)	172(9)
O5—H51...O23	0.85(4)	1.80(4)	2.633(8)	167(6)
O5—H52...O21	0.84(7)	1.86(8)	2.680(12)	164(7)
O6—H61...O23	0.86(7)	1.88(7)	2.718(10)	168(6)
O6—H62...O33	0.85(6)	1.89(7)	2.672(12)	151(7)
O7—H71...O12	0.85(6)	1.85(7)	2.693(11)	172(8)
O7—H72...O32	0.85(7)	2.18(6)	2.653(9)	115(5)
O8—H81...O6	0.85(6)	2.59(7)	3.244(10)	135(8)
O8—H81...O32	0.85(6)	2.17(9)	2.870(13)	140(8)
O8—H82...O34	0.85(6)	2.10(5)	2.758(8)	134(7)

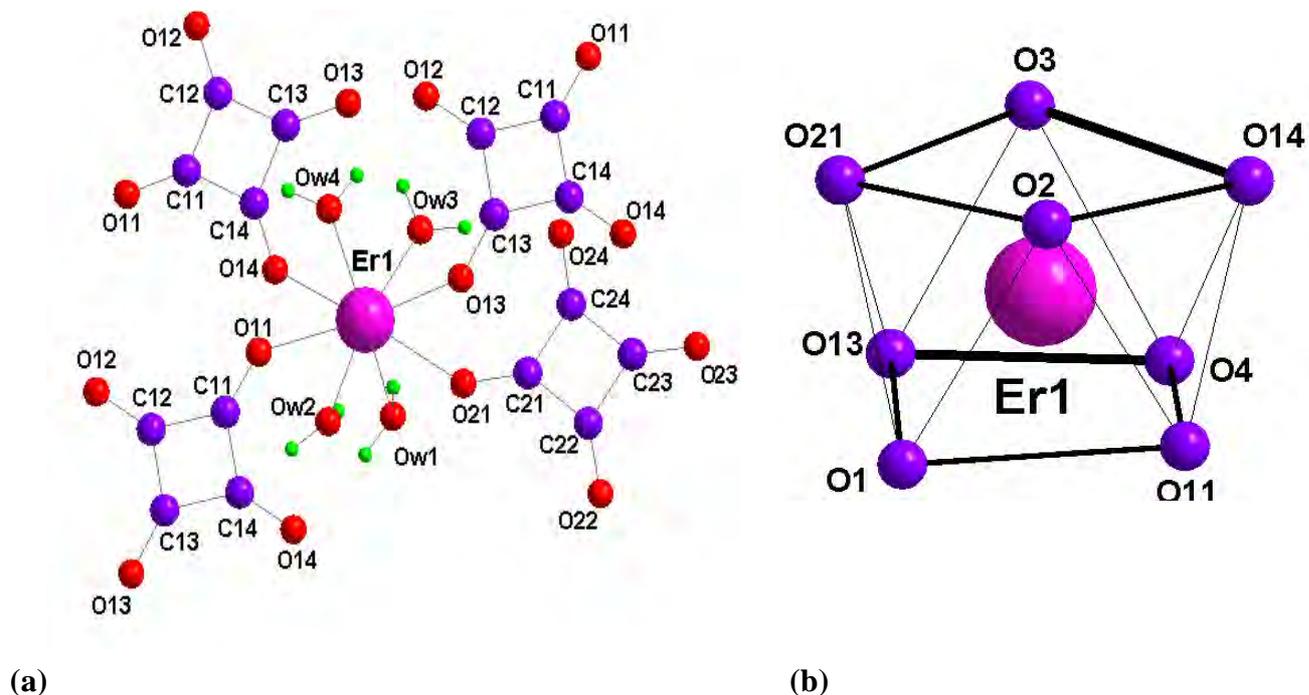
Codes de symétrie: (I):  $x, 2-y, -1/2+z$ ; (II):  $x, 1-y, 1/2+z$ ; (III):  $x, y, z$ ; (IV):  $x, -2+y, z$ ; (V):  $-1+x, 1-y, 1/2+z$  (VI):  $1+x, 2-y, -1/2+z$ .

### III.5.2. Les polyèdres de coordination de l'erbium

Il ya deux atomes de l'erbium Er1, Er2 dans l'unité symétrique. Chacun des deux atomes de l'erbium est entouré par quatre molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de squarate, c'est-à-dire que les polyèdres de l'erbium sont octacoordinés.

L'atome de l'erbium Er1 est lié à quatre molécules d'eau (Ow1, Ow2, Ow3, Ow4) et à quatre oxygènes de deux squarates: SQ1 (O11, O13, O14 trimonodentate), SQ2 (O21) (tableau III-3). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme carré (figure 6b). La géométrie du polyèdre Er1O<sub>8</sub> est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale. Ceci est peut être due au nombre de coordinence élevé qui provient de différents ligands et fonctions.

Les distances Er1-O sont comprises entre 2.302(8)(10) Å et 2.406(8) Å (distance moyenne de  $d_{\text{Er1-O}}=2,348(3)$  Å) avec une dispersion moins large ( $\Delta_{\text{Er-O}}=0,104$  Å) (Tableau III-3). La somme de valence de 3,12, déterminée par le programme valence [5], est comparable à l'état d'oxydation 3+ de l'atome de l'erbium.



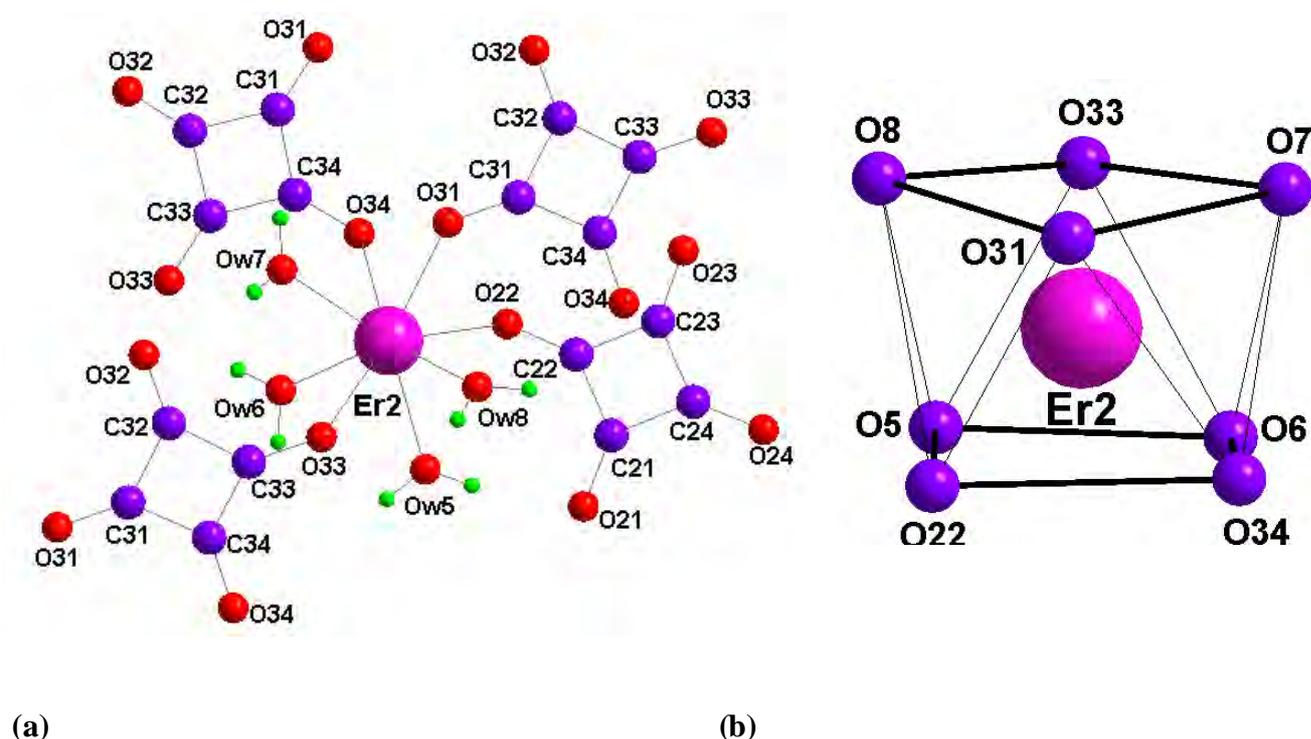
**Figure 6:** -(a) Environnement de l'atome de l'erbium Er1 dans la structure de



-(b) Le polyèdre de l'erbium Er1: antiprisme carré.

De même, l'atome de l'erbium Er2 est lié à quatre molécules d'eau (Ow5, Ow6, Ow7, Ow8) et à quatre oxygène de deux squarates SQ2 (O22) SQ3 (O31, O33<sup>III</sup> et O34<sup>IV</sup>trimonodentate) (Tableau III-3). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme carré (figure 7b). La géométrie du polyèdre Er2O<sub>8</sub> est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale. Ceci est peut être due au nombre de coordinence élevé qui provient de différents ligands et fonctions.

Les distances Er2-O sont comprises entre 2.289(7) Å et 2.411(7) Å (distance moyenne de  $d_{\text{Er2-O}}=2,350(3)$  Å) avec une dispersion moins large ( $\Delta_{\text{Er2-O}}=0,122$  Å) (Tableau III-3). La somme de valence de 3,13, déterminée par la méthode de valence [5], est comparable à l'état d'oxydation 3+ de l'atome de l'erbium.



**Figure 7:** -(a) Environnement de l'atome de l'erbium Er2 dans la structure de



-(b) le polyèdre de l'erbium Er2:antiprisme carré

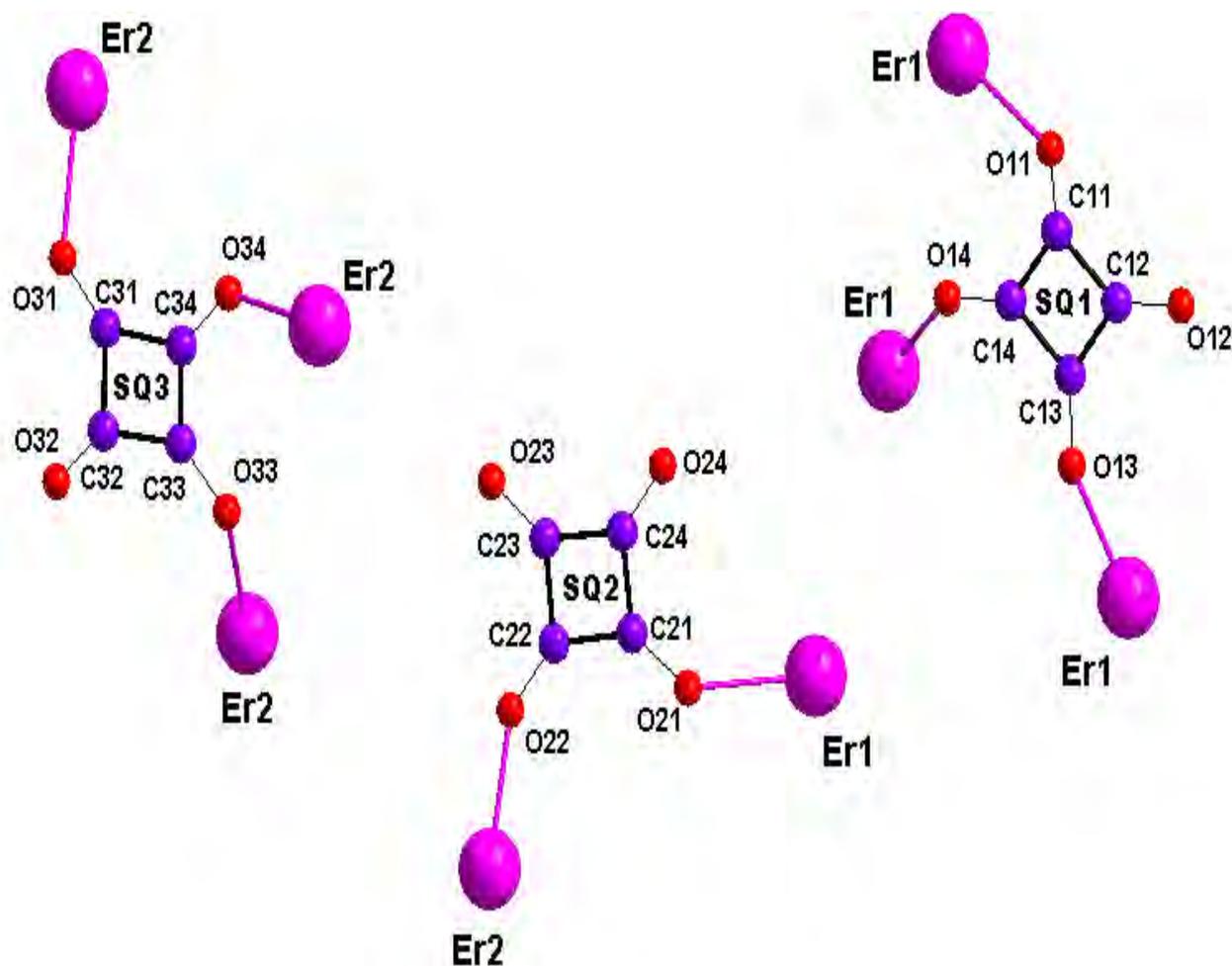
Les distances Er-O dans les deux polyèdres de l'erbium ( $\text{ErO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ ) ont même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de l'erbium avec les dicarboxylate [6-9]. Ils sont compris entre 2,296(2) et 2,409(2) Å (avec une distance moyenne de 2,349 Å), la dispersion des huit distances Er-O ( $0,104 \leq \Delta_{\text{Er-O}} \leq 0,122$  Å) dans les deux polyèdres  $\text{ErO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$  est plus ou moins courte.

### III.5.3. Le ligand squarate.

#### (i)- Les groupements squarates SQ1, SQ2, SQ3

Dans la structure de  $[\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ , il y a trois groupements squarates dianions  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$  (SQ1, SQ2, SQ3) dans l'unité asymétrique.

Le premier groupement cyclique, SQ1, est constitué de quatre atomes de carbone (C11, C12, C13, C14) et de quatre atomes d'oxygène (O11, O12, O13, O14) (Tableau III-3). Les trois atomes d'oxygène O11, O13 et O14 sont liés avec trois atomes de l'erbium Er1 cristallographiquement indépendants. Cependant, le ligand squarate SQ1 a un seul atome d'oxygène non lié, O12 (Tableau III-3) (figure 9). Chacun des trois atomes d'oxygène O11, O13 et O14 appartient au polyèdre antiprisme carré  $\text{Er1O}_8$ . Le groupement cyclique SQ1 est régulier et quasiment plan (Tableau III-3). En mode de coordination, l'ion squarate SQ1 est  $\mu$ -3 tri-monodentate à travers ses trois atomes d'oxygène O11, O13 et O14.



**Figure 8:** Le mode de coordination des squarates SQ1, SQ2, SQ3 dans la structure de  $[Er_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$ .

Le deuxième groupement cyclique, SQ2, est constitué de quatre atomes de carbone (C21, C22, C23, C24) et de quatre atomes d'oxygène (O21, O22, O23, O24) (Tableau III-3). L'atome d'oxygène O21 est lié à l'atome de l'erbium Er1 et l'atome d'oxygène O22 est lié l'atome de l'erbium Er2 et les deux autres atomes d'oxygène O23, O24 non liés (Tableau III-3) (figure 8). Les deux atomes d'oxygène O21 et O22 sont liés, respectivement avec les deux atomes de erbium Er1 et Er2. Cependant, le ligand squarate SQ2 a deux atomes d'oxygène non liés O23 et O24 (Tableau III-3) (figure 8). Chacun des deux atomes d'oxygène O21 et O22 appartient respectivement aux deux polyèdres Er(1) et Er(2). Le groupement cyclique SQ2 est régulier et quasiment plan (Tableau III-3). En mode de coordination, l'ion squarate SQ2 est  $\mu$ -2 cysbimonodentate à travers ses deux atomes d'oxygène O21 et O22.

Le troisième groupement cyclique, SQ3, est constitué de quatre atomes de carbone (C21, C22, C23, C24) et de quatre atomes d'oxygène (O31, O32, O33, O34) (Tableau III-3). Les trois atomes d'oxygène O31, O33, O34 sont liés, respectivement avec les trois atomes de l'erbium Er2. Cependant, le ligand squarate SQ3 a un seul atome d'oxygène non lié, O32 (Tableau III-3) (figure 8). Chacun des trois atomes d'oxygène O31, O33 et O34 appartient au polyèdre antiprisme carré  $\text{Er}_2\text{O}_8$ . Le groupement cyclique SQ3 est régulier et quasiment plan (Tableau III-3). En mode de coordination, l'ion squarate SQ3 est  $\mu$ -3 tri-monodentate à travers ses trois atomes d'oxygène O31, O33 et O34, qui est courant dans la chimie des squarates de métaux [10].

### III.6. Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons présenté tous les résultats issus de l'association des trois anions squarate  $\text{SQ}^{2-}$ . En effet, la méthode de synthèse hydrothermale a permis l'obtention d'une nouvelle famille dans la littérature  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ ; Ln: Eu, Ga, Dy, Er dont la structure consiste en un enchainement de polyèdres indépendants de Er(III) lié les uns aux autres par les groupements squarates via une coordinance simple ( $\mu$ -2,  $\mu$ -3). Ces mêmes groupements squarates, avec les molécules d'eau (liés aux atomes d'erbium), assurent la tridimensionnalité de la structure.

**Références:**

- [1] *H. Akkari, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).*
- [2] *P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel & D. Louë, Powder Diffr. , 17 (2002) 1.*
- [3] *S. Govindarajan, K. C. Patil, H. Manohar & P. –E. Werner, J. Chem. Soc. Dalton Trans. , (1986) 119.*
- [4] *T. Bataille & D. Louë, J. Mater. Chem., 12 (2002) 3487.*
- [5] *I. D. Brown, J. Appl. Crystallogr., 29 (1996) 479.*
- [6] *F. Fourcade-Cavillou & J.-C. Trombe, Solid State Sc., 3 (2002) 1199.*
- [7] *T. Bataille, M. Louë, J.-P. Auffrédic, D. Louë, J. Solid State Chem., 150 (2000) 81.*
- [8] *J.C. Trombe, P. Thomas & C. Brouca-Cabarrecq, Solid State Sc., 3 (2001) 309.*
- [9] *M. Dan, G. Cottureau, C. N. R. Rao, Solid State Sc., 7 (2005) 437.*
- [10] *A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecq et J-C. Trombe, Inorg. Chim. Acta, 195 (1992) 193.*

## *Chapitre IV :*

# *Synthèse et étude structurale du composé*



## SULFATE DE LANTHANE TÉTRAHYDRATÉ



### IV.1. Introduction

Une nouvelle structure de sulfate de lanthane tétrahydraté,  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$  a été synthétisée par la méthode hydrothermale.

Ce chapitre décrit la synthèse, la résolution et l'affinement structural de la structure  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ .

### IV.2. Préparation

$\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$  a été synthétisé par réaction hydrothermale à partir d'un mélange d'oxyde de lanthane(III)  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , d'acide croconique  $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , le mélange a été dissous dans 20 ml d'eau distillée sous agitation avec quelques gouttes d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans un rapport molaire de 1/1/1/3620 (pH = 1,5). La solution colloïdale obtenue a été homogénéisée et transférée dans un contenant en téflon de 23 ml qui est lui-même introduit dans un autoclave en acier inoxydable. Cet autoclave a été chauffé dans une étuve à 180°C pendant 3 jours. L'acidité de la solution a subi une légère baisse après la réaction (pH = 1). Les monocristaux transparents et de forme quelconque obtenus, ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée et laissés sécher à température ambiante.

### IV.3. Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace **P21/n**. Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-1. Les atomes de lanthane et de soufre ont été localisés par les méthodes directes en utilisant le programme SHELEXS-97. Les atomes restants, à l'exclusion des atomes d'hydrogène, de l'eau et de l'entité organique ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97 [1]. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par l'intermédiaire du programme CALC-OH, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion des

atomes d'hydrogène. La géométrie des molécules d'eau a été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,85(1) Å et la distance H–H à 1,39(2) Å, afin que l'angle H–O–H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau IV-2. Le tableau IV-3 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaisons. Les liaisons hydrogène possibles sont consignées dans le tableau IV-4.

**Tableau IV-1 : Donnée cristallographiques de  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$ .**

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule empirique	$La_2S_3O_{16}H_8$
Système	monoclinique
Group d'espace	$P2_1/n$
a ( )	12,3198(3)
b ( )	7,1209(2)
c ( )	14,2301(4)
$\beta$ (°)	90,568(2)
v ( <sup>3</sup> )	1248,32(1)
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	638,1
Z	2
Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	(0.09,0.05,0.03)
F(000)	11918
Densité calculée	3,39
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	7.345

<i>Collection de données</i>	
Température (K)	180
Diffractomètre	xcalibur
Longueur d'onde Mo(K $\alpha$ ) ( )	0,71073
Domaine de $\theta$ (°)	2.9-31,0
Limites des indices Miller	-17 $\leq h \leq 17$ -6 $\leq k \leq 10$ -20 $\leq l \leq 20$
Réflexions mesurées/unicues	12408/3958 [ $R_{\text{int}}=0,018$ ]
<i>Affinement structural</i>	
Méthode d'affinement	moindres-carrés sur $ F^2 $
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	3642
$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,021(0,024)
$\omega R_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,053(0,054)
GoF	1,120
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e <sup>-3</sup> )	1,282, -1,736

**Tableau IV-2.** Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ .

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}}$
La1	0.197839(10)	0.373016(17)	-0.085220(9)	0.00358(4)
La2	0.499894(10)	-0.128329(17)	0.199803(9)	0.00337(4)
O11	0.44696(15)	0.1758(3)	0.11424(13)	0.0095(3)
O12	0.35960(15)	-0.0932(2)	0.05575(13)	0.0083(3)
Ow11	0.36581(15)	0.5672(3)	-0.03186(13)	0.0114(3)
H111	0.3527	0.6835	-0.0260	0.014
H112	0.4178	0.5501	-0.0695	0.014
O13	0.25886(15)	0.2017(3)	0.06462(12)	0.0095(3)
O14	0.39279(15)	0.1672(3)	-0.05095(12)	0.0084(3)
O21	0.34126(14)	0.3631(2)	-0.21321(12)	0.0073(3)
O22	0.16587(14)	0.4026(3)	-0.27926(13)	0.0085(3)
Ow21	0.46779(15)	-0.3310(3)	0.33904(12)	0.0086(3)
H211	0.4789	-0.2977	0.3956	0.010
H212	0.4443	-0.4432	0.3384	0.010
O23	0.19927(15)	0.7147(3)	-0.14037(13)	0.0105(3)
Ow22	0.43946(17)	-0.4473(3)	0.14725(15)	0.0170(4)
H221	0.4368	-0.5492	0.1782	0.020
H222	0.3988	-0.4594	0.0987	0.020
O24	0.18124(15)	0.0500(2)	-0.14587(13)	0.0091(3)
Ow23	0.30481(16)	-0.1118(3)	0.25127(14)	0.0150(4)
H231	0.2534	-0.1315	0.2124	0.018
H232	0.2902	-0.1588	0.3047	0.018

O31	-0.11276(15)	0.1831(3)	-0.15812(13)	0.0110(3)
O32	0.00850(14)	0.4473(3)	-0.15244(12)	0.0078(3)
O33	0.01317(14)	0.2335(3)	-0.02807(12)	0.0078(3)
O34	0.14562(14)	0.5675(3)	0.04946(13)	0.0098(3)
S1	0.36386(5)	0.11131(8)	0.04594(4)	0.00476(10)
S2	0.28158(5)	0.38369(7)	-0.30507(4)	0.00368(10)
S3	-0.06322(4)	0.31983(8)	-0.09578(4)	0.00406(10)

$$U_{\acute{e}q} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tableau IV-3.** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) avec leurs déviations standards du  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ .

<i>Polyèdre de Lanthane1</i>			
<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>
La1—Ow11	2.596(2)	La1—O24	2.465(1)
La1—O13	2.563(2)	La1—O21	2.551(3)
La1—O34	2.455(2)	La1—O14	2.851(2)
La1—O33	2.619(2)	La1—O23	2.557(1)
La1—O32	2.567(2)		
La1—O22	2.793(2)		
<i>Polyèdre de Lanthane2</i>			
<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>
La2—Ow23	2.522(2)	La2—O11	2.566(2)
La2—Ow21	2.486(2)	La2—Ow22	2.502(2)
La2—O12	2.680(3)	La2—O22 <sup>I</sup>	2.616(2)
La2—O32 <sup>I</sup>	2.468(2)	La2—O14 <sup>II</sup>	2.523(3)
La2—O21 <sup>II</sup>	2.580(2)		
<i>Groupelement sulphate1</i>			
<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles(°)</i>
S1—O11	1.478(2)	O12—S1—O11	105.77(11)
S1—O12	1.464(2)	O13—S1—O11	110.48(11)
S1—O13	1.471(2)	O12—S1—O14	111.40(11)
S1—O14	1.482(2)	O13—S1—O14	105.69(10)
		O12—S1—O13	112.68(11)

		O11—S1— O14	110.91(11)
<b>Groupement sulfate2</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances (Å)</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles(°)</b>
S2—O21	1.501(2)	O22—S2—O21	104.9(1)
S2— O22	1.482(2)	O24—S2—O23	111.42(9)
S2—O23 <sup>III</sup>	1.453(2)	O24—S2—O21	110.16(10)
S2—O24 <sup>IV</sup>	1.451(2)	O23—S2—O21	107.69(10)
		O24—S2—O22	110.74(11)
		O23—S2—O22	111.69(11)
<b>Groupement sulfate3</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances (Å)</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles(°)</b>
S3—O31	1.448(2)	O31—S3—O33	112.48(11)
S3—O32	1.506(2)	O31—S3—O32	108.86(10)
S3—O33	1.474(2)	O34—S3—O32	108.99(10)
S3—O34 <sup>V</sup>	1.457(2)	O33—S3—O32	103.12(10)
		O34—S3—O33	112.15(11)
		O31—S3—O34	110.86(12)

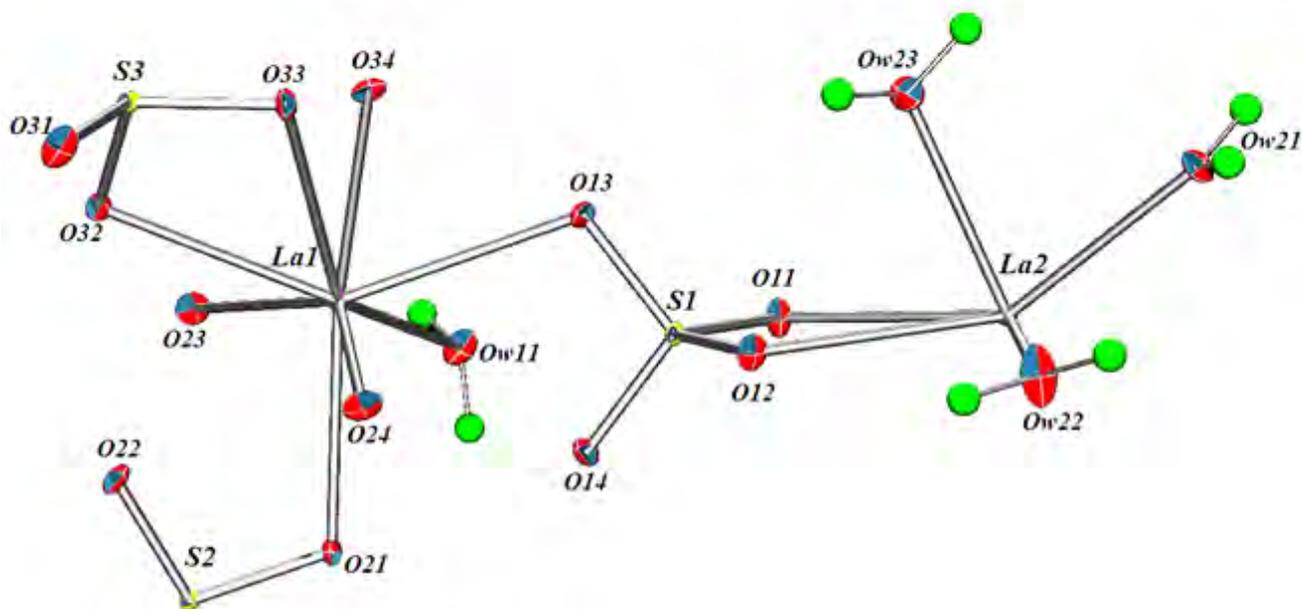
Codes de symétrie: (I): 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; (II): 1-x, -y, -z;(III): 0.5-x, -0.5+y, -0.5-z; (IV): 0.5-x, 0.5+y, -0.5-z; (V): -x, 1-y, -z.

## IV.4. Description de la structure

### IV.4.1. Structure tridimensionnelle

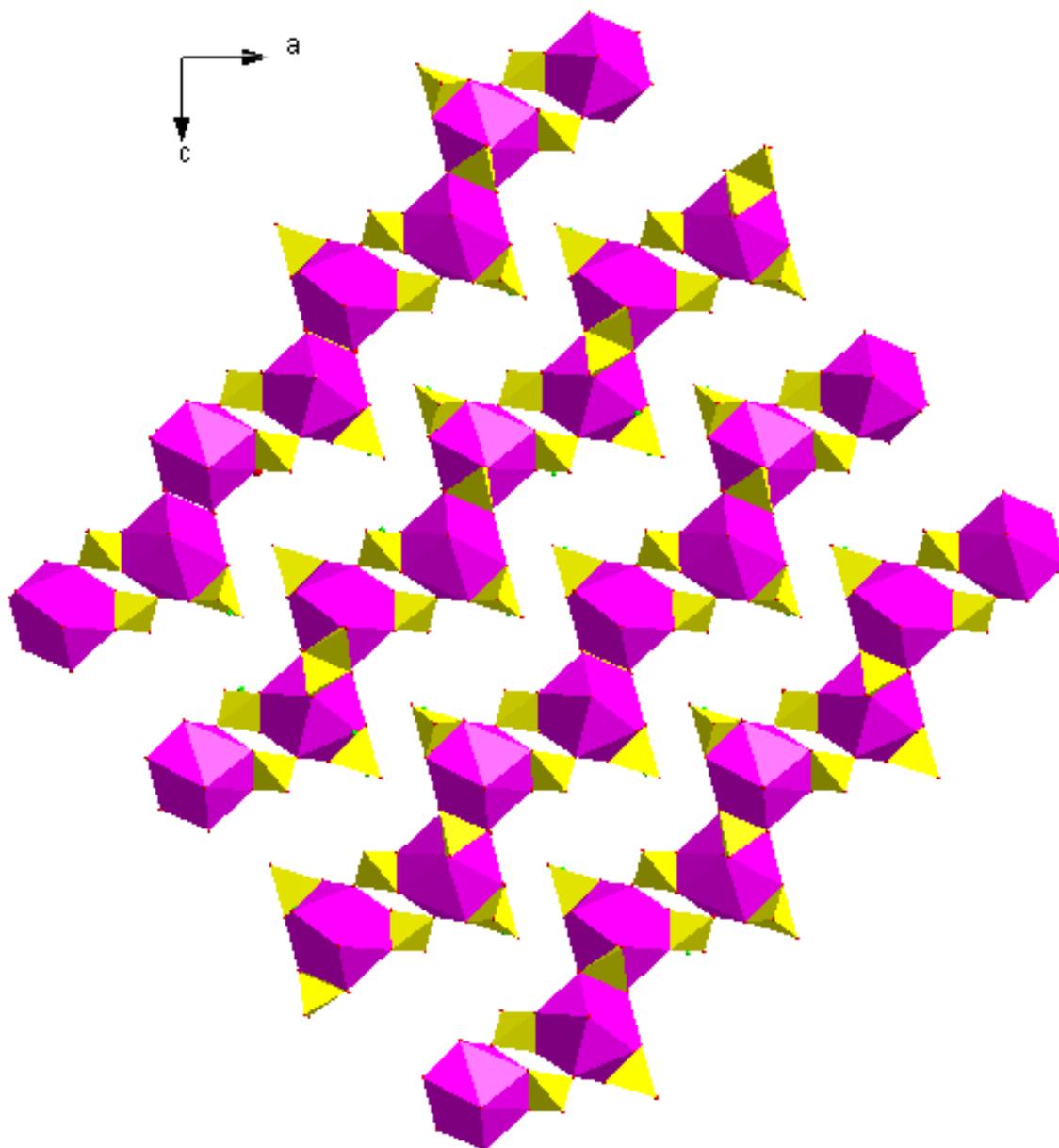
Le composé  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$  possède un arrangement tridimensionnel. Cet enchainement est le résultat de l'interconnexion des polyèdres de lanthane et des tétraèdres de soufre (Tableau IV-3).

L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de lanthane (III), La1 est coordonné à deux groupements sulfates: le sulfate2 via l'atome d'oxygène O21 et le sulfate3 via les deux atomes d'oxygène O32 et O33. La sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène Ow11 appartenant à la molécule d'eau et trois autres O23, O24 et O34 appartenant à d'autres sulfates. La2 est coordonné au groupement sulfate1 via les deux atomes d'oxygène O11 et O12. La sphère de coordination est complétée par trois molécules d'eau Ow21, Ow22 et Ow23 (Figure 1).

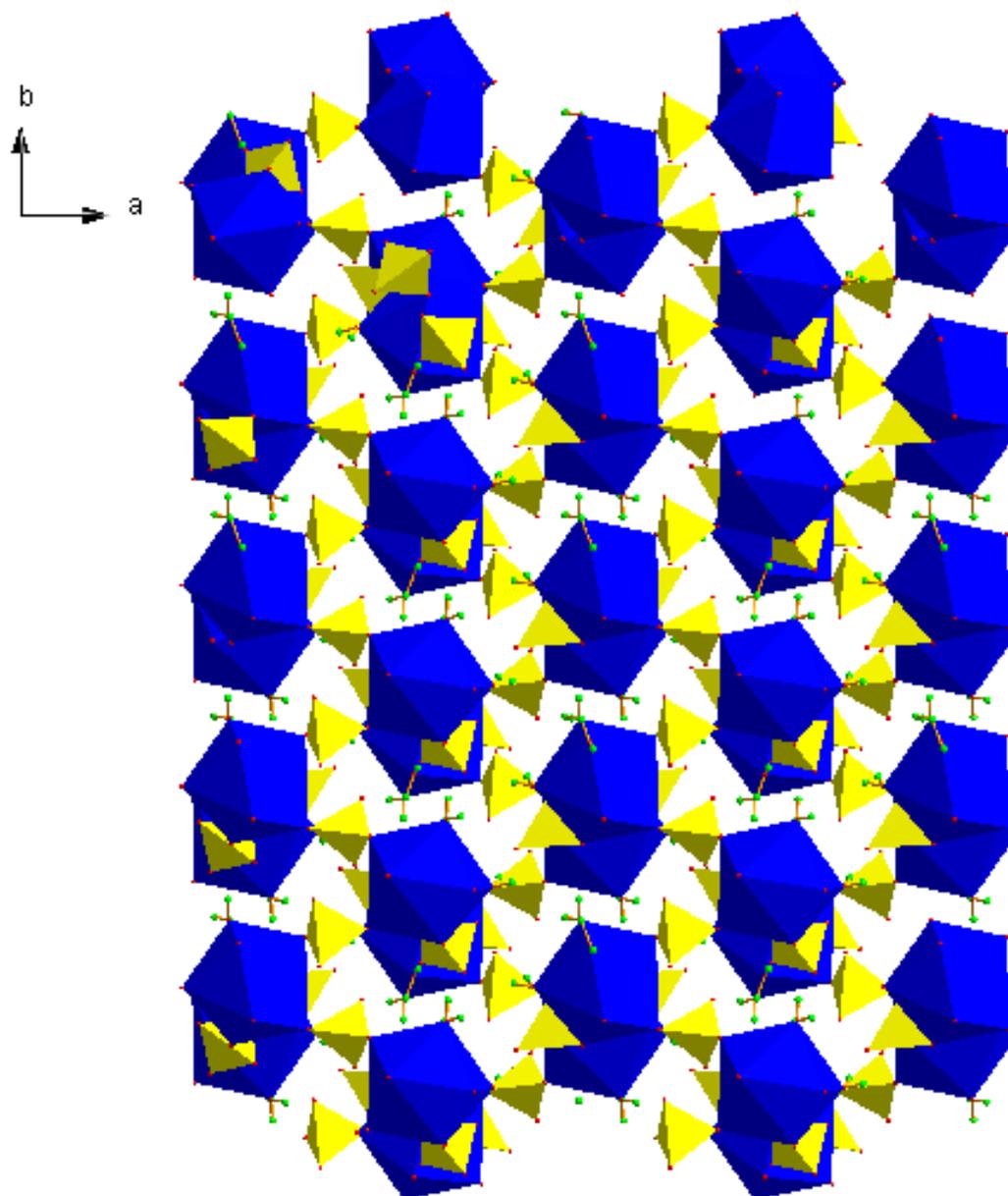


**Figure1:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ .

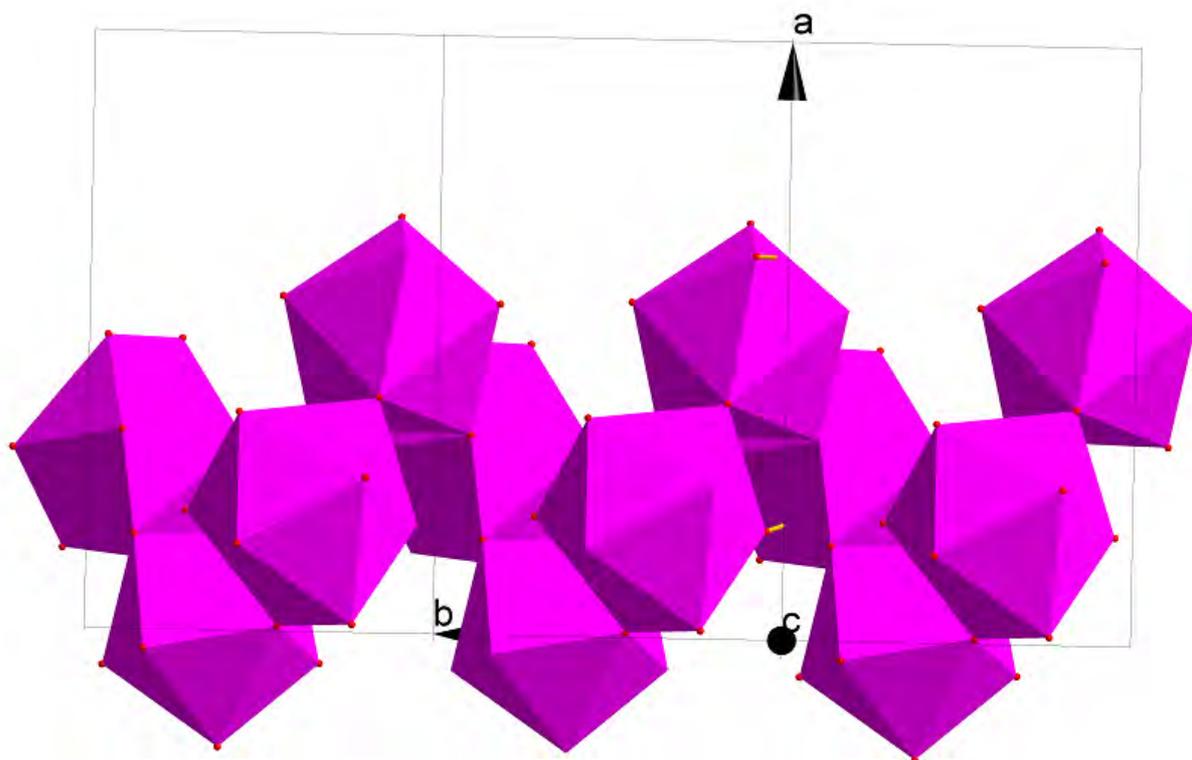
Les polyèdres de lanthane La1 sont isolés et forment des chaînes infinies qui se développent selon la diagonale de la face (010) lorsque qu'on considère leurs jonctions via les deux groupements sulfate2 et sulfate3 (Figure 2). D'un autre côté, les polyèdres La2 sont aussi reliés entre eux par les sulfates 1 et 2 (Figure 3). La figure 4 montre l'enchaînement des polyèdres La1 et La2 le long de l'axe b. Ces derniers s'enchainent en mettant en commun les deux arêtes (O14-O21), (O22-O32) et de groupement sulfate1. Les polyèdres La1 et La2 forment un enchaînement qui se développe en spirale le long de l'axe b. La spirale de polyèdres est obtenue par la mise en commun d'arêtes et donne la séquence La1, La2, La1, La2,.... Ces files (spirales) qui se développent le long de l'axe b sont situées approximativement à  $(a = 1/4, c = 3/4)$  et  $(a = 3/4, c = 1/4)$  (Figure 5)



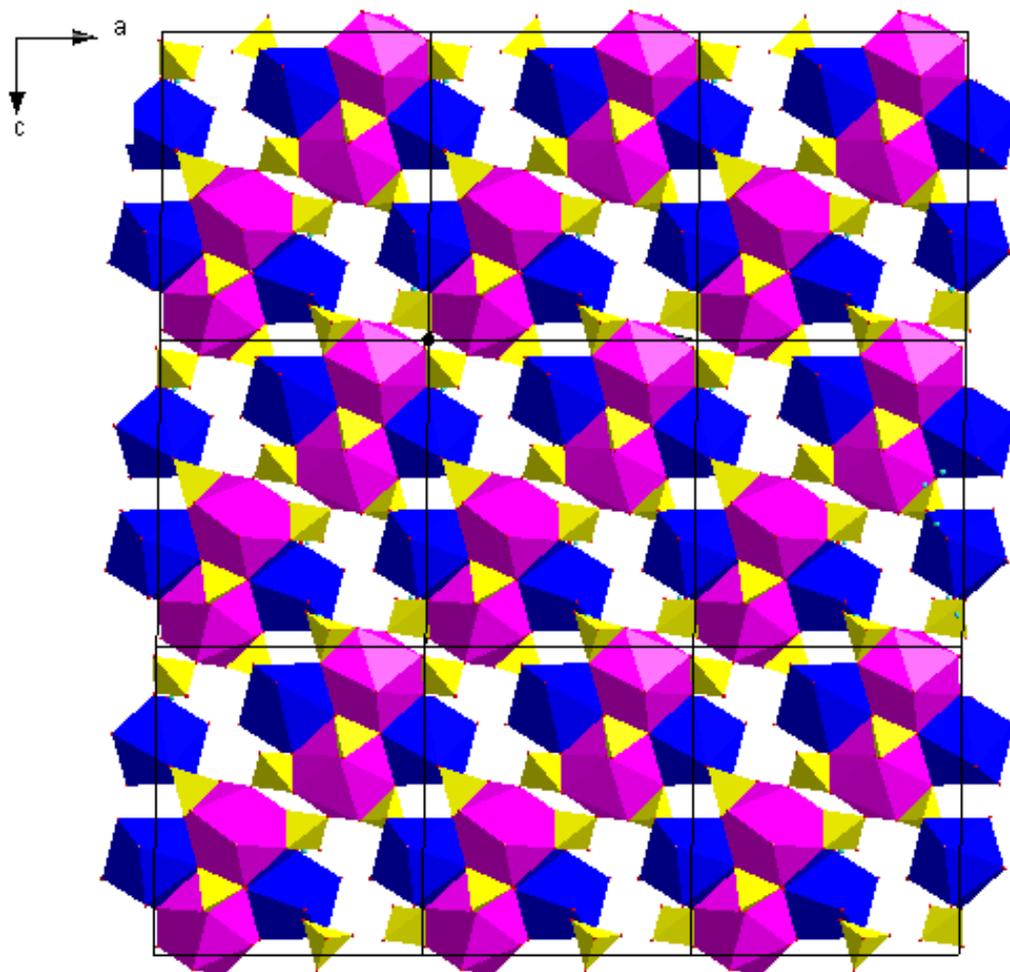
**Figure 2:** *Enchainement des polyèdres de lanthane La1re liés par les deux groupements sulfate2 et sulfate3.*



**Figure 3:** *Enchainement des polyèdres de lanthane La<sub>2</sub> liés par deux groupements sulfate1 et sulfate2.*



**Figure 4:** Enchainement des polyèdres de lanthane (La1 et La2) par les arêtes: spirale le long de l'axe *b*.



**Figure 5:** Enchainement des polyèdres de lanthane La1-La2 liés par les deux arêtes (O14-O21), (O22-O32) et le groupement sulfate1.

**Tableau IV-4.** Les liaisons hydrogène possibles dans  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$ . D: atome donneur; A: atome accepteur.

D – H ...A	d (D – H)(Å)	d (H...A)(Å)	d (D...A)(Å)	<D - H...A(°)
Ow11– H111...O12 <sup>I</sup>	0.8500	1.9700	2.722(3)	147.00
Ow11–H112...Ow22 <sup>II</sup>	0.8500	2.2100	3.043(3)	167.00
Ow21– H211...O33 <sup>III</sup>	0.8500	1.9000	2.737(2)	168.00
Ow21 – H212...O31 <sup>IV</sup>	0.8500	1.8500	2.697(3)	177.00
Ow22– H221...O11	0.8500	2.1600	2.726(3)	124.00
Ow22– H221...O31	0.8500	2.6000	3.308(3)	142.00
Ow22–H222...Ow11	0.8500	1.9100	2.699(3)	154.00
Ow23– H231...O31	0.8500	1.9300	2.748(3)	163.00
Ow23– H232...O13	0.8500	2.2000	3.047(3)	174.00

Codes de symétrie: (I): x, y+2, z; (II): -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; (III): -x+1, -y-1, -z;

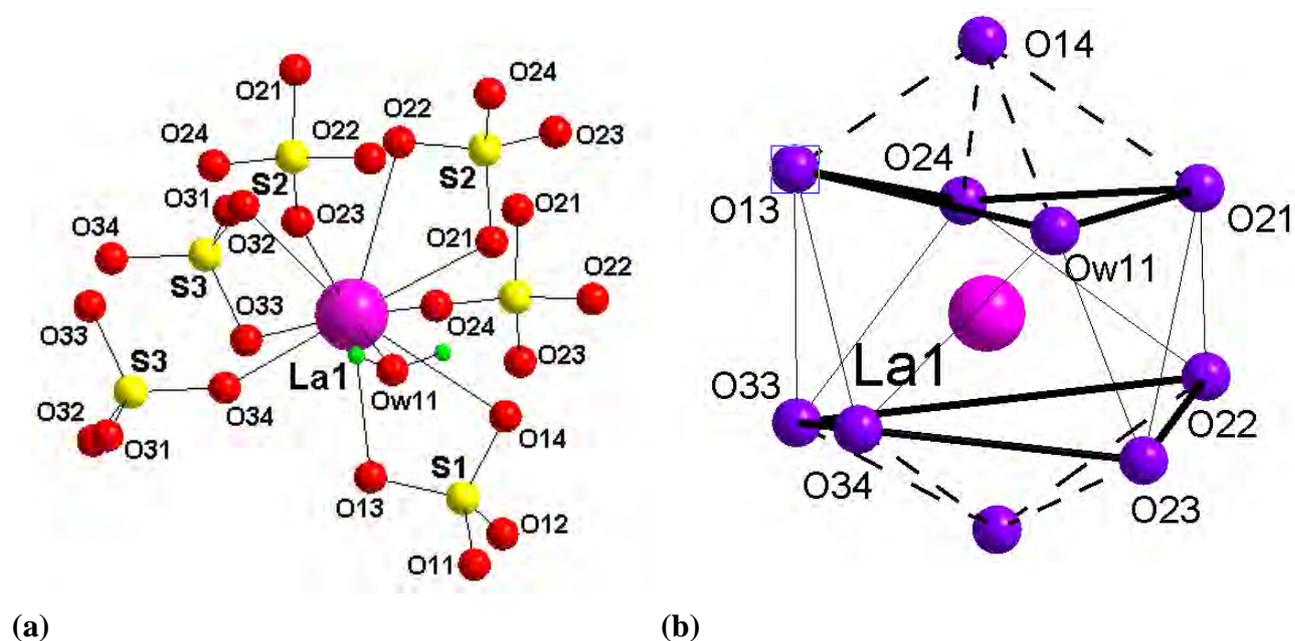
(IV): x+1/2, -y-3/2, z+1/2.

#### IV.4.2. Les polyèdres de coordination de lanthane

Il y a deux atomes de lanthane La1 et La2 dans l'unité asymétrique. Le premier est entouré par dix atomes d'oxygène et le deuxième par neuf atomes d'oxygène qui proviennent du groupement sulfate et des molécules d'eau.

L'atome de lanthane La1 est entouré par trois atomes d'oxygène de deux groupements sulfate3: le premier sulfate3 par l'oxygène (O34) et le deuxième par (O32, O33 bidentate). D'autres parts, il est entouré par quatre atomes d'oxygène de trois groupements sulfate2: (O21, O22 bidentate) du premier sulfate2, (O23) du deuxième sulfate2 et (O24) du troisième sulfate2. Il est également lié à deux atomes d'oxygène de sulfate1 (O13, O14 bidentate)] et à une molécule d'eau (Ow11) (Tableau IV-3 et figure 6a). Le polyèdre de coordination peut être

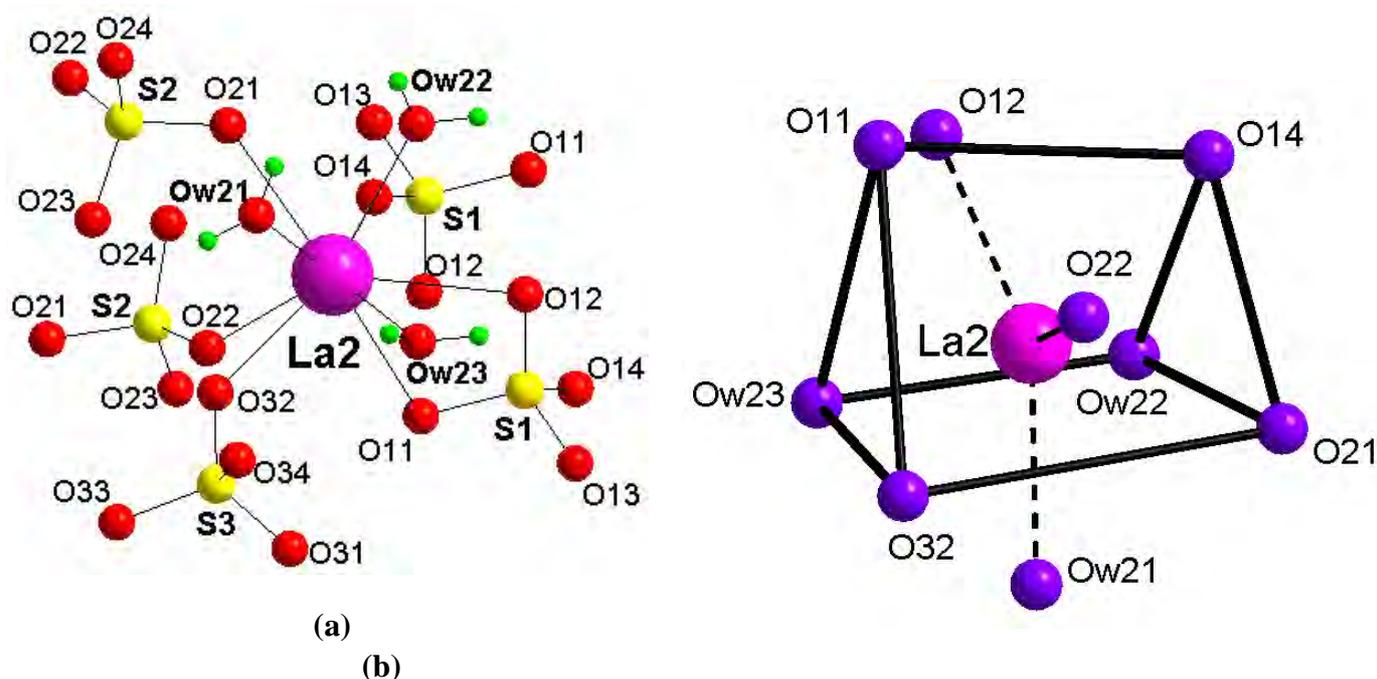
décrit comme un antiprismecarré bicappé (figure 6b). La géométrie du polyèdre  $\text{LaO}_{10}$  est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale.



**Figure 6 :** -(a) Environnement de l'atome de lanthane La1 dans la structure de  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$

-(b) Polyèdre de lanthane décrit comme un antiprisme carré bicappé

Les distances La—O comprises entre 2,455(2) et 2,851(2) Å (distance moyenne de 2,602(2)Å) avec une dispersion moins large ( $\Delta_{\text{La-O}} = 0,396\text{Å}$ ). Ils ont le même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de lanthane avec les sulfates [2, 3, 4] ou avec les dicarboxylates [5, 6-9]. En fait, les deux atomes d'oxygène du premier sulfate2 (O21, O22) chélatant (la pince du ligand) donnent deux distances beaucoup plus longues que les autres, 2,551(3)Å et 2,793(2) Å. La somme de valence déterminée par la méthode de valence [10], de 3,14 est comparable à l'état d'oxydation +3 de l'atome de lanthane.



**Figure7 :** -(a) Environnement de l'atome de lanthane La2 dans la structure de  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$

-(b) Le polyèdre de lanthane décrit comme un prisme trigonal tricappé.

L'atome de lanthane La2 est entouré par (Tableau IV-3 et figure7a):

- deux atomes d'oxygène de deux sulfate2: le premier sulfate2 par l'oxygène (O21) et le deuxième sulfate2 par (O22).
- trois atomes d'oxygène de deux groupements sulfate1 (O11, O12 bidentate) du premier sulfate1 et (O14) du deuxième sulfate1,
- un atome d'oxygène de sulfate3 (O32)
- trois molécules d'eau (Ow21, Ow22, Ow23)

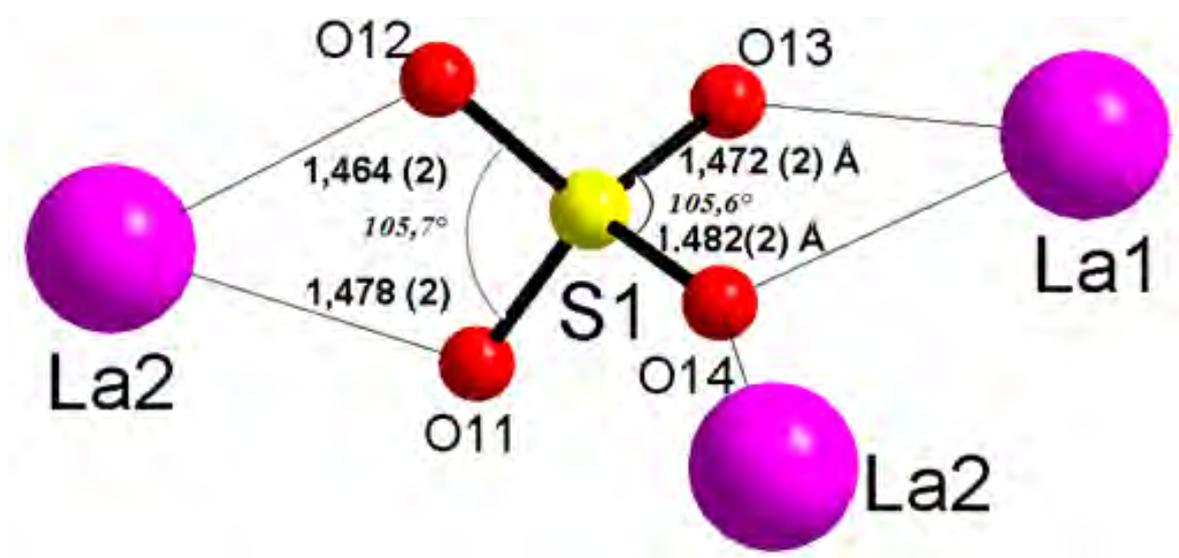
Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme à base triangulaire tricappé (figure7b). Les trois oxygènes O12, O22 et Ow21 occupent les trois positions capées; ils sont distants des faces latérales du prisme respectivement de 1,665(2)Å, 1,915(2) Å et 1,633(2)Å. La géométrie du polyèdre LaO<sub>9</sub> est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale D<sub>3h</sub>. Cet écart à la géométrie idéale provient d'une coordinence élevée et constituée par des oxygènes de ligands différents présentant plusieurs modes de coordination.

Les distances La—O comprises entre 2,468(2) et 2,680(3) Å (distance moyenne de 2,549(2)Å) avec une dispersion moins large ( $\Delta_{\text{La-O}} = 0,212\text{Å}$ ). Ils ont le même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de lanthane avec les sulfates [2, 3, 4] ou avec les dicarboxylates [5, 6-9]. En fait, les deux atomes d'oxygène du premier sulfate2 (O11, O12) chélatant (la pince du ligand) donnent deux distances beaucoup plus longues que les autres: 2,566(3)Å et 2,680(2) Å. La somme de valence déterminée par la méthode de valence [10] (3,13) est comparable à l'état d'oxydation +3 de l'atome de lanthane.

#### IV.4.3. Les ligands

##### (i) - les groupements sulfate

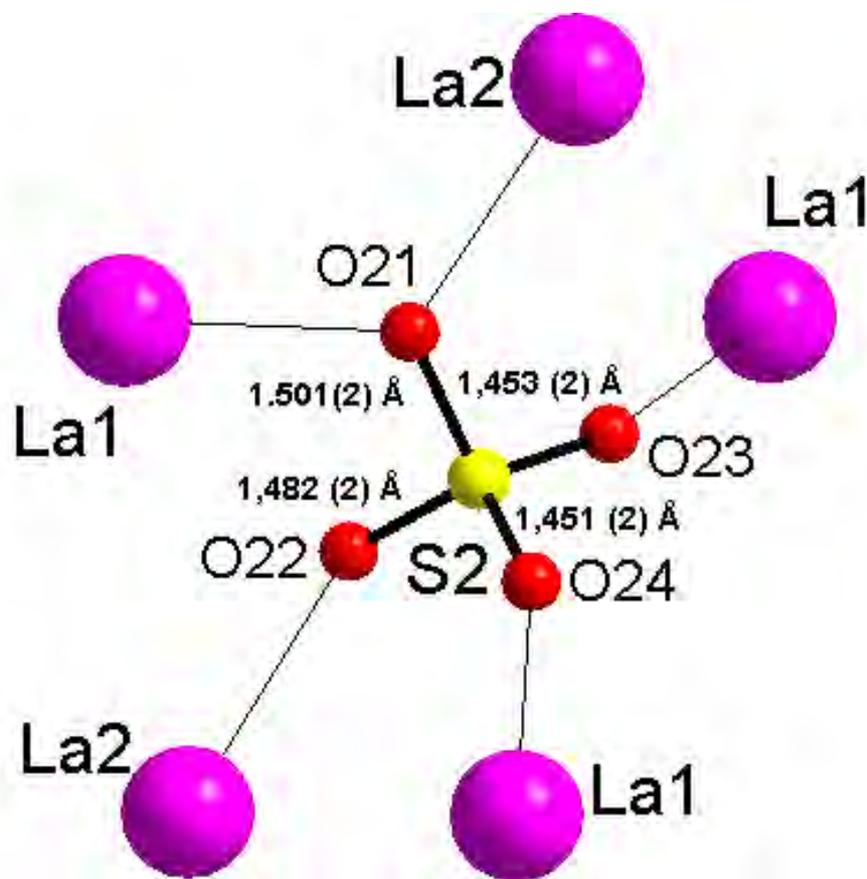
Il ya trois groupements de sulfate S1, S2 et S3 cristallographiquement indépendants dans la structure.



**Figure 8:** Coordination tétraédrique du groupement sulfate1 dans la structure de  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$

Le premier groupement sulfate S1, est entouré de quatre atomes d'oxygène (O11, O12, O13, O14). Il adopte ainsi une configuration tétraédrique. Les distances S—O sont comprises entre 1,464(2)Å et 1,482(2)Å, ce qui indique une légère déformation du groupement sulfate (Tableau IV-3). La distance moyenne S—O de 1,474Å (avec un angle moyen O—S—O de 109,5°) est en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfate de métaux [2-6, 11-12]. Ce groupement tétraédrique partage ses quatre atomes d'oxygène avec trois atomes de lanthane de la façon suivante: il chélate un atome de lanthane La2 par les deux atomes d'oxygène (O11, O12), ce qui induit une diminution de l'angle correspondant O11—S—O12. Il

chélate une autre fois un atome de lanthane La1 par les deux autres atomes d'oxygène (O13, O14). Par ailleurs, l'atome d'oxygène O14 est engagé dans des liaisons avec les deux atomes de lanthane La1 et La2 (figure 8). L'entité tétraédrique adopte un mode de coordination  $\mu$ -3 mono et bis-bidentate.

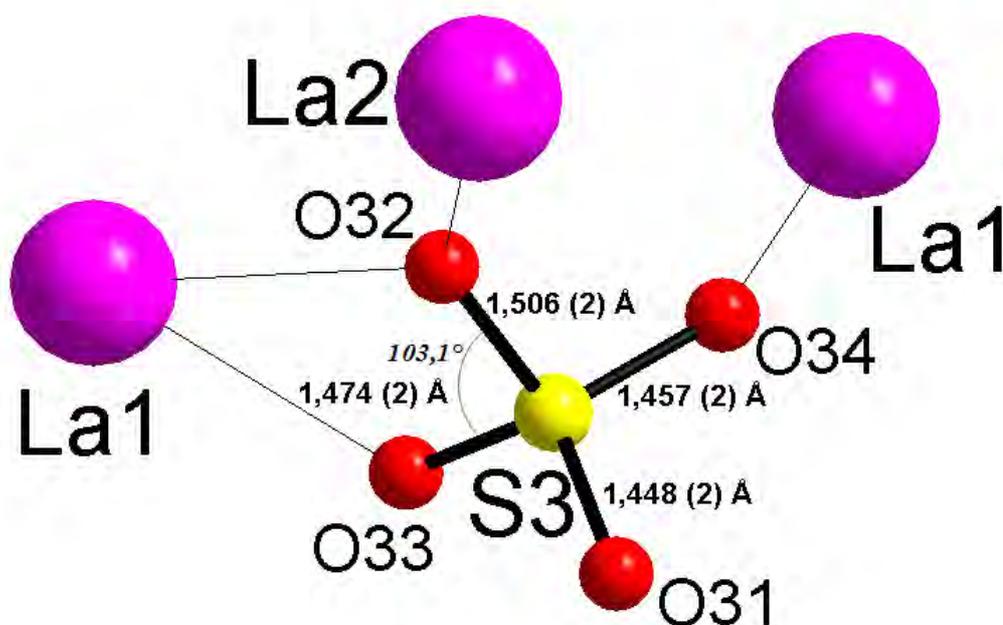


**Figure 9:** Coordination tétraédrique du groupement sulfate2 dans la structure de



Le deuxième groupement sulfate S2 est entouré de quatre atomes d'oxygène indépendants (O21, O22, O23, O24). Il adopte ainsi une configuration tétraédrique. Les distances S–O sont comprises entre 1,451(2)Å et 1,501(2)Å, ce qui indique une légère déformation du groupement sulfate (Tableau IV-3). La distance moyenne S–O de 1,472(2) Å (avec un angle moyen O–S–O de 109,4°) est en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfates de métaux [2-6, 11-12]. Ce groupement est un ligand qui partage ses atomes d'oxygène avec cinq atomes de lanthane de la façon suivante: un atome de lanthane La2 est lié à l'atome d'oxygène O22 avec un mode de coordination monodentate, un atome de

lanthane La1 lié à l'atome d'oxygène O23 monodenté et un autre atome de lanthane La1 lié à l'atome d'oxygène O24 monodenté. Cependant, le quatrième atome d'oxygène du groupement sulfate (O21) est bimonodenté.



**Figure 10:** Coordination tétraédrique du groupement sulfate3 dans la structure de  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$

Le troisième groupement de sulfate S3 est entouré de quatre atomes d'oxygène (O31, O32, O33, O34). Il adopte ainsi une configuration tétraédrique. Les distances S–O sont comprises entre 1,448(2) Å et 1,506(2) Å, ce qui indique une légère déformation du groupement sulfate (Tableau IV-3). La distance moyenne S–O de 1,471(2) Å (avec un angle moyen O–S–O de 109,4°) est en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfates de métaux [2-6, 11-12]. Ce groupement est un ligand pontant et il partage ses quatre atomes d'oxygène avec trois atomes de lanthane en mode de coordination bimonodenté et bidenté. Il agit comme un ligand bidenté O32–O33 entre deux polyèdres différents. De ce fait, il renforce la connexion dans les unités binucléaires du lanthane de la couche inorganique. Comme on peut le prédire, l'angle correspondant O32–S–O33 est le plus petit (103,1(1) °). Par ailleurs, l'atome

d'oxygène O32 est engagé dans des liaisons avec les deux atomes de lanthane La1 et La2. Un autre atome de lanthane La1 est lié à l'atome d'oxygène O34 avec un mode de coordination monodentate. Cependant, le quatrième atome d'oxygène du groupement sulfate O31 est un atome non lié et possède la liaison S–O la plus courte avec une distance de 1,448(2)Å.

Le rôle le plus important du groupement sulfate réside dans ce mode de coordination ainsi que sa fonction d'interconnexion des couches inorganiques adjacentes conduisant à l'arrangement tridimensionnel.

### **III-5. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse par voie hydrothermale d'un nouveau composé de sulfate de lanthane tétrahydraté:  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace P21/ndu système monoclinique, avec des paramètres de maille:  $a=12,3198(3)$  Å,  $b=7,1209(2)$  Å,  $c=14,2301(4)$  Å,  $\beta = 90,568(2)^\circ$ . La structure est tridimensionnelle et présente des polyèdres La1 et La2 qui forment un enchainement qui se développe en spirale le long de l'axe b.

**Références:**

- [1] G.M. Sheldrick. *Acta cryst.* A39, (2008). 158-166.
- [2] P.Bénard-Rocherullé, H. Tronel & D. Louë, *Powder Diffr.*, 17 (2002) 1.
- [3] S. Govindarajan, K.C. Patil, H. Manohar & P.-E. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 119.
- [4] T. Bataille & D. Louë, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3487.
- [5] Y. -P. Yuan, J. -L. Song and J. -G. Mao, *Inorg. Chem. Comm.*, 7 (2004) 24.
- [6] F. Fourcade-Cavillou & J.-C. Trombe, *Solid State Sc.*, 3 (2002) 1199.
- [7] T. Bataille, M. Louë, J.-P. Auffrédic, D. Louë, *J. Solid state Chem.*, 150 (2000) 81.
- [8] J.C. Trombe, P. Thomas & C. Brouca-Cabarrecq, *Solid State Sc.*, 3(2001) 309.
- [9] M. Dan, G. Cottureau, C.N.R. Rao, *Solid state Sc.*, 7 (2005) 437.
- [10] I.D. Brown, *J. Appl. Crystallogr.*, 29 (1996) 479.
- [11] D. Gascoigne, S.E. Tarling, P. Barnes, C. F. Pygall, P. Bénard & D. Louë, *J. Appl. Crystallogr.*, 27 (1994) 399.
- [12] D. Louë, J. Rius, P. Bénard-Rocherullé & M. Louë, *Powder Diff.*, 16 (2001) 86.

# *Conclusion générale*

L'objectif principal de ce présent travail repose sur la synthèse hydrothermale et la caractérisation de nouveaux squarates et sulfates de lanthanides. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux.

Au cours de ce travail, nous avons obtenu: une famille de squarates de lanthanides octahydraté  $Ln_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$  (Ln : Er, Eu, Ga, Dy) et un nouveau composé de sulfate de lanthanide tétrahydraté  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$ .

- une nouvelle famille de squarate de lanthanides binucléaires Ln (III) qui cristallisent dans le groupe d'espace **Pc** du système monoclinique. Les deux ions métalliques Ln1(III) et Ln2(III) adoptent la même géométrie à antiprisme carré ou on a un enchainement tridimensionnel de polyèdres. Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par des groupements squarates via une coordinance simple ( $\mu-2$ ,  $\mu-3$ ). Ces mêmes groupements squarate et les molécules d'eau consolident la structure.
- Un nouveau sulfate de lanthane binucléaire de La(III) qui cristallise dans le groupe d'espace **P2<sub>1</sub>/n** du système monoclinique. Dans cette structure les deux ions métalliques adopte deux géométries différentes. L'ion métallique La1(III) adopte une géométrie à antiprisme carré bicappé, tandis que l'ion métallique La2(III) présente un environnement à antiprisme à base triangulaire tricappé. Ces polyèdres sont liés les uns aux autres par des cotés communs d'une part et par des groupements sulfates. Ces mêmes groupements sulfates et les molécules d'eau assurent la tridimensionnalité de la structure. Les polyèdres de deux lanthanes s'enchangent périodiquement selon les trois directions qui se développent en spirale le long de l'axe b.

# *Annexes*

**AnnexeA1:** données structurales de  $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ **Tableau III-1-2.** Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (  $\text{\AA}^2$  ) de  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ .

Atomes	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}}$
Eu1	0.000098(11)	0.244123(17)	0.465280(12)	0.00647(8)
Eu2	0.490790(13)	0.251924(17)	0.228773(16)	0.00590(8)
O11	-0.1089(3)	0.4891(3)	0.4457(4)	0.0141(7)
O12	-0.1857(3)	0.8382(4)	0.5449(4)	0.0151(8)
O13	-0.0540(3)	1.0132(3)	0.3204(4)	0.0094(7)
O14	-0.0066(3)	0.6602(4)	0.1943(4)	0.0140(8)
O21	0.1793(3)	0.1433(3)	0.4035(4)	0.0127(8)
O22	0.3629(3)	0.0338(3)	0.2059(4)	0.0137(6)
O23	0.2960(3)	-0.3368(3)	0.2384(4)	0.0164(6)
O24	0.1483(3)	-0.2335(3)	0.4816(4)	0.0140(6)
O31	0.6102(3)	0.0130(3)	0.2538(4)	0.0126(7)
O32	0.6727(3)	-0.3371(4)	0.1459(4)	0.0140(8)
O33	0.5409(3)	-0.5114(3)	0.3733(4)	0.0123(8)
O34	0.4985(3)	-0.1558(3)	0.5006(4)	0.0111(7)
C11	-0.1044(4)	0.6310(5)	0.4005(5)	0.00876(16)
C12	-0.1377(4)	0.7895(5)	0.4491(6)	0.00876(16)
C13	-0.0819(4)	0.8691(4)	0.3462(5)	0.00876(16)
C14	-0.0561(3)	0.7102(4)	0.2909(4)	0.00876(16)

C21	0.2199(3)	0.0095(4)	0.3689(4)	0.00876(16)
C22	0.2976(3)	-0.0366(4)	0.2753(4)	0.00876(16)
C23	0.2711(3)	-0.2078(4)	0.2955(4)	0.00876(16)
C24	0.2016(4)	-0.1608(4)	0.3997(4)	0.00876(16)
C31	0.5978(4)	-0.1276(4)	0.2938(5)	0.00876(16)
C32	0.6240(4)	-0.2883(5)	0.2437(5)	0.00876(16)
C33	0.5663(4)	-0.3663(4)	0.3476(5)	0.00876(16)
C34	0.5449(2)	-0.20666(14)	0.4028(3)	0.00876(16)
O1w	-0.0009(2)	0.32849(14)	0.2348(3)	0.0360(11)
H11	-0.0714	0.3300	0.2060	0.054
H12	0.0255	0.4252	0.2294	0.054
O2w	0.1439(2)	0.44740(14)	0.5111(3)	0.0159(7)
H21	0.1895	0.4055	0.5720	0.024
H22	0.1545	0.5479	0.5020	0.024
O3w	0.0526(2)	0.01555(14)	0.6015(3)	0.0133(7)
H31	0.0840	-0.0631	0.5653	0.020
H32	0.0132	-0.0166	0.6607	0.020
O4w	-0.1798(2)	0.16304(14)	0.5185(3)	0.0139(8)
H31	0.0840	-0.0631	0.5653	0.020
H32	0.0132	-0.0166	0.6607	0.020
O5w	0.3175(2)	0.35224(14)	0.2959(3)	0.0195(9)
H51	0.3008	0.4524	0.2900	0.029

H52	0.2675	0.2999	0.3314	0.029
O6w	0.4316(2)	0.48193(14)	0.0910(3)	0.0138(7)
H61 H	0.3895	0.5495	0.1247	0.021
H62 H	0.4491	0.5123	0.0158	0.021
O7w	0.6700(2)	0.33911(14)	0.1745(3)	0.0165(8)
H71 H	0.7073	0.2897	0.1206	0.025
H72 H	0.6966	0.4321	0.1937	0.025
O8w	0.5058(2)	0.17744(14)	0.4626(3)	0.0144(6)
H81 H	0.5431	0.2395	0.5182	0.022
H82 H	0.4898	0.0877	0.4972	0.022

**Tableau III-1-3 :** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs déviations standard du  $[Eu_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$

<b>Polyèdre de l'euporium Eu(1)O<sub>8</sub></b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>
Eu1—Ow1	2.430(3)	Eu1—O11	2.394(3)
Eu1—Ow2	2.402(2)	Eu1—O13 <sup>I</sup>	2.441(3)
Eu1—Ow3	2.373(2)	Eu1—O14 <sup>II</sup>	2.456(4)
Eu1—Ow4	2.366(3)	Eu1—O21	2.438(4)
<b>Polyèdre de l'euporium Eu(2)O<sub>8</sub></b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>
Eu2—Ow5	2.393(3)	Eu2—O22	2.349(3)
Eu2—Ow6	2.407(3)	Eu2—O31	2.423(3)

Eu2—Ow7	2.376(3)	Eu2—O33 <sup>III</sup>	2.467(3)
Eu2—Ow8	2.429(3)	Eu2—O34 <sup>IV</sup>	2.451(4)
<b>Groupement squarate SQ1</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C11—O11	1.257(5)	O11—C11—C14	136.69(40)
C12—O12	1.246(7)	O11—C11—C12	132.89(38)
C13—O13	1.266(4)	O12—C12—C13	134.42(51)
C14—O14	1.266(6)	O12—C12—C11	134.42(51)
C11—C12	1.464(6)	O13—C13—C12	136.20(37)
C11—C14	1.459(7)	O13—C13—C14	133.14(31)
C12—C13	1.453(8)	O14—C14—C11	134.4(4)
C13—C14	1.468(5)	O14—C14—C13	136.01(36)
		C14—C11—C12	90.15(36)
		C13—C12—C11	89.85(33)
		C12—C13—C14	90.24(34)
		C11—C14—C13	89.46(30)
<b>Groupementsquarate SQ2</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C21—O21	1.267(5)	O21—C21—C22	134.47(34)
C22—O22	1.248(6)	O21—C21—C24	134.82(31)
C23—O23	1.260(5)	O22—C22—C21	137.06(38)
C24—O24	1.252(6)	O22—C22—C23	133.13(33)
C21—C22	1.448(6)	O23—C23—C22	132.95(31)

C21—C24	1.457(5)	O23—C23—C24	137.25(35)
C22—C23	1.463(5)	O24—C24—C21	134.46(34)
C23—C24	1.464(6)	O24—C24—C23	136.14(41)
		C22—C21—C24	90.59(30)
		C21—C22—C23	89.80(27)
		C22—C23—C24	89.72(28)
		C21—C24—C23	89.39(28)
<b>Groupements quarate SQ3</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C31—O31	1.240(5)	O31—C31—C32	133.83(33)
C32—O32	1.267(7)	O31—C31—C34	136.82(34)
C33—O33	1.266(4)	O32—C32—C31	133.75(42)
C34—O34	1.258(5)	O32—C32—C33	135.53(46)
C31—C32	1.462(6)	O33—C33—C34	135.50(29)
C31—C34	1.481(6)	O33—C33—C32	134.59(37)
C32—C33	1.467(7)	O34—C34—C33	135.29(24)
C33—C34	1.461(4)	O34—C34—C31	134.52(34)
		C32—C31—C34	89.23(32)
		C31—C32—C33	90.65(32)
		C34—C33—C32	89.82(32)
		C33—C34—C31	90.17(23)

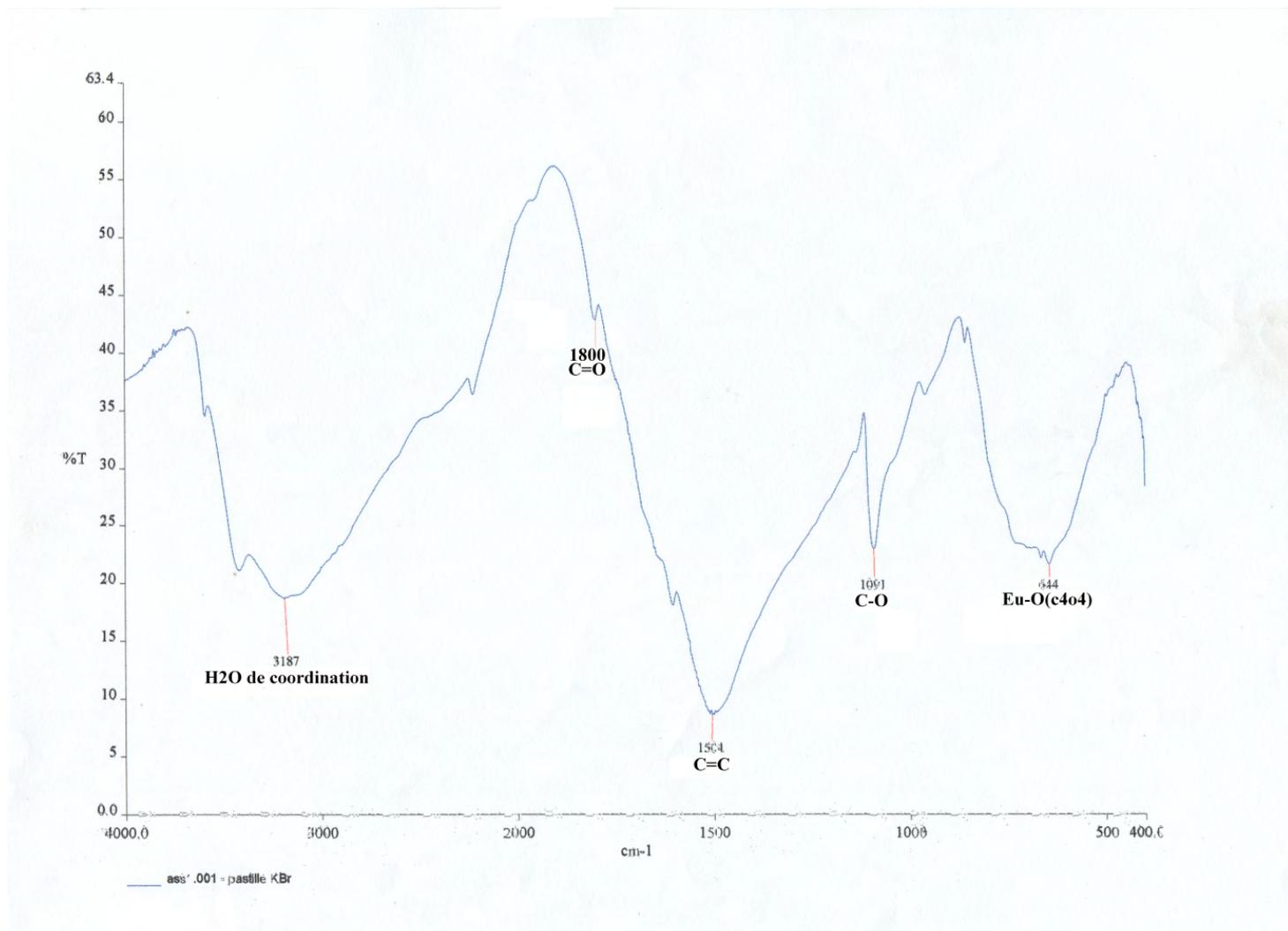
Codes de symétrie: (I):  $x, -1+y, z$ ; (II):  $x, -y, z+1/2$ ; (III):  $x, 1+y, z$ ; (VI):  $x, -y, Z-1/2$ .

**Tableau III-1-4.** Les liaisons hydrogène possibles dans  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ .

D: atome donneur; A: atome accepteur.

D - H...A	d(D - H)( Å)	d(H...A)( Å)	d(D...A)( Å)	<D - H...A(°)
O1 — H11...O12 <sup>I</sup>	0.8600	2.4300	3.076(4)	132.00
O1 — H12...O14	0.8600	1.9900	2.759(3)	148.00
O2 — H21...O23 <sup>II</sup>	0.8500	2.0700	2.908(4)	171.00
O2 — H22...O24 <sup>III</sup>	0.8400	1.8100	2.643(3)	169.00
O3 — H31...O24	0.8500	1.8500	2.699(4)	178.00
O3 — H32...O13	0.8400	1.8800	2.685(5)	158.00
O4 — H41...O12 <sup>IV</sup>	0.8500	1.8800	2.687(4)	158.00
O4 — H42...O32 <sup>V</sup>	0.8500	1.8600	2.705(4)	175.00
O5 — H51...O23 <sup>VI</sup>	0.8500	1.8100	2.629(3)	162.00
O5 — H52...O21	0.8500	1.8600	2.694(4)	167.00
O6 — H61...O23	0.8500	1.9300	2.757(4)	165.00
O6 — H62...O33	0.8500	1.9100	2.693(5)	154.00
O7 — H71...O12	0.8500	1.8800	2.705(4)	164.00
O7 — H72...O32	0.8400	1.9700	2.680(4)	141.00
O8 — H81...O32	0.8500	2.0600	2.879(4)	162.00
O8 — H82...O34	0.8500	2.0100	2.771(3)	150.00

Codes de Symétrie: (I): x, -y+2, z-1/2; (II): x, -y+1, z+1/2; (III): x, y, z; (IV): x, y-2, z; (V): x-1, y+1, z+1/2; (VI): x+1, -y+2, z+1/2.

**AnnexeB1: Spectre IR du  $\text{Eu}_2 (\text{H}_2\text{O})_8 (\text{C}_4\text{O}_4)_3$** 

**Annexe A2:** données structurales de  $\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ **Tableau III-2.2.** Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{Dy}_2\text{O}_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ 

Atomes	x/a	y/b	z/c	$U^a_{\text{éq}}$
Dy2	0.490101(19)	0.25594(3)	0.22785(2)	0.00600(14)
Dy1	0.00122(2)	0.24741(3)	0.46559(2)	0.00499(13)
O23	0.5448(6)	-0.5143(6)	0.3734(6)	0.0087(10)
O11	0.3120(5)	0.3545(5)	0.2898(6)	0.0125(5)
O24	0.4974(6)	-0.1581(6)	0.5007(6)	0.0116(11)
O21	0.5990(6)	0.0131(6)	0.2466(7)	0.0129(11)
O31	-0.0481(6)	0.0111(6)	0.3224(6)	0.0097(6)
O33	-0.1187(6)	-0.5159(6)	0.4442(6)	0.0097(6)
O12	0.1252(5)	0.4634(5)	0.4873(6)	0.0125(5)
C24	0.5470(8)	-0.2103(9)	0.4026(9)	0.0080(3)
C31	-0.0762(6)	-0.1320(7)	0.3488(7)	0.0080(3)
C33	-0.1061(8)	-0.3749(9)	0.4016(9)	0.0080(3)
C21	0.5952(8)	-0.1291(9)	0.2924(9)	0.0080(3)
C13	0.2205(6)	0.7051(7)	0.4010(7)	0.0080(3)
C12	0.1926(6)	0.5348(6)	0.4193(6)	0.0080(3)
C11	0.2710(5)	0.4879(7)	0.3258(6)	0.0080(3)
O22	0.6747(6)	-0.3373(7)	0.1443(6)	0.0129(11)

O32	-0.1824(6)	-0.1612(6)	0.5486(7)	0.0097(6)
C22	0.6289(8)	-0.2876(10)	0.2438(10)	0.0080(3)
C32	-0.1340(9)	-0.2117(10)	0.4532(10)	0.0080(3)
O14	0.3424(5)	0.7321(5)	0.2119(6)	0.0125(5)
O34	-0.0065(6)	-0.3455(6)	0.1938(6)	0.0097(6)
O13	0.1952(5)	0.8362(5)	0.4576(6)	0.0125(5)
C34	-0.0532(8)	-0.2959(9)	0.2913(9)	0.0080(3)
C14	0.2896(6)	0.6599(7)	0.2953(7)	0.0080(3)
C23	0.5718(3)	-0.3674(2)	0.3483(4)	0.0080(3)
O1	-0.1768(3)	0.1634(2)	0.5176(4)	0.0124(6)
H12	-0.1672	0.0691	0.5531	0.019
H11	-0.2212	0.2212	0.5590	0.019
O2	0.0603(3)	0.0209(2)	0.6024(4)	0.0124(6)
H21	0.0239	-0.0233	0.6614	0.019
H22	0.1095	-0.0472	0.5800	0.019
O3	-0.0163(3)	0.3210(2)	0.2328(4)	0.0124(6)
H31	0.0053	0.4024	0.1889	0.019
H32	-0.0646	0.2643	0.1829	0.019
O4	0.1711(3)	0.1489(2)	0.3988(4)	0.0124(6)
H41	0.2224	0.2033	0.3660	0.019
H42	0.1941	0.0527	0.4205	0.019
O5	0.3491(3)	0.0531(2)	0.1849(4)	0.0129(6)
H51	0.3179	0.0683	0.1055	0.019
H52	0.3057	0.0885	0.2404	0.019

O6	0.4977(3)	0.1751(2)	0.4580(4)	0.0129(6)
H61	0.4834	0.0739	0.4706	0.019
H62	0.5532	0.1808	0.4109	0.019
O7	0.6667(3)	0.3370(2)	0.1764(4)	0.0129(6)
H71	0.6834	0.4360	0.1944	0.019
H72	0.7051	0.2977	0.1176	0.019
O8	0.4391(3)	0.4810(2)	0.0929(4)	0.0129(6)
H81	0.4115	0.5685	0.1216	0.019
H82	0.4533	0.4930	0.0123	0.019

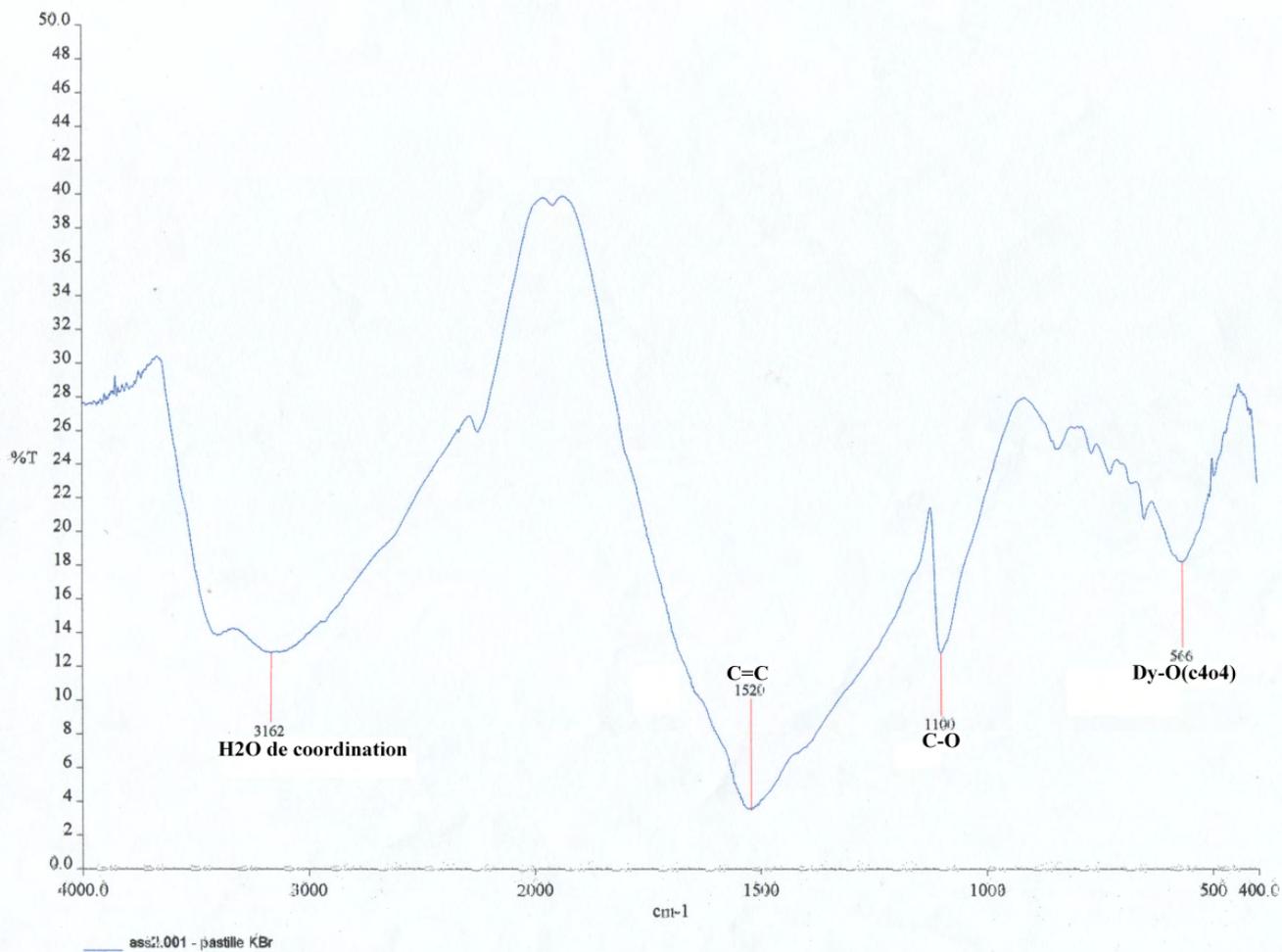
**Tableau III-2-3 :** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs déviations standard du Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

<b>Polyèdre de Dysprosium Dy(1)O<sub>8</sub></b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>
Dy1—Ow1	2.332(4)	Dy1—O12	2.286(5)
Dy1—Ow2	2.356(3)	Dy1—O31	2.430(5)
Dy1—Ow3	2.392(4)	Dy1—O33 <sup>I</sup>	2.389(6)
Dy1—Ow4	2.334(4)	Dy1—O34 <sup>II</sup>	2.432(6)
<b>Polyèdre de Dysprosium Dy(2)O<sub>8</sub></b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>
Dy2—Ow5	2.354(3)	Dy2—O11	2.404(6)
Dy2—Ow6	2.388(4)	Dy2—O21	2.356(6)
Dy2—Ow7	2.308(4)	Dy2—O23 <sup>I</sup>	2.414(6)

Dy2—Ow8	2.316(3)	Dy2—O24 <sup>II</sup>	2.420(6)
<b>Groupementsquarate SQ1</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C11—O11	1.259(8)	O12—C12—C11	136.75(63)
C12—O12	1.250(9)	O12—C12—C13	133.33(53)
C13—O13	1.260(8)	O11—C11—C12	135.37(56)
C14—O14	1.246(9)	O11—C11—C14	134.21(53)
C12—C11	1.443(10)	O14—C14—C11	133.95(57)
C11—C14	1.455(8)	O14—C14—C13	137.22(68)
C14—C13	1.457(11)	O13—C13—C12	133.43(52)
C13—C12	1.441(8)	O13—C13—C14	136.25(61)
		C13—C12—C11	89.89(46)
		C12—C11—C14	90.32(47)
		C12—C13—C14	90.31(50)
		C11—C14—C13	88.83(46)
<b>Groupementsquarate SQ2</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C21—O21	1.248(9)	O24—C24—C23	136.29(70)
C22—O22	1.254(12)	O24—C24—C23	136.29(70)
C23—O23	1.270(6)	O23—C23—C24	134.26(39)
C24—O24	1.273(12)	O23—C23—C22	135.04(45)
C24—C21	1.457(13)	O21—C21—C24	137.11(75)
C21—C22	1.451(12)	O21—C21—C22	132.76(70)

C22—C23	1.461(11)	O22—C22—C21	135.52(83)
C23—C24	1.433(8)	O22—C22—C23	134.63(83)
		C23—C24—C21	90.16(53)
		C22—C21—C24	89.82(69)
		C21—C22—C23	89.30(58)
		C24—C23—C22	90.37(51)
<b>Groupements quarate SQ3</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C31—O31	1.248(8)	O31—C31—C32	136.24(65)
C32—O32	1.239(13)	O31—C31—C34	133.54(57)
C33—O33	1.239(9)	O32—C32—C31	134.28(91)
C34—O34	1.243(12)	O32—C32—C33	135.24(83)
C31—C32	1.464(13)	O33—C33—C32	132.25(69)
C33—C32	1.476(12)	O33—C33—C34	137.58(75)
C33—C34	1.477(13)	O34—C34—C33	135.24(85)
C31—C34	1.49(1)	O34—C34—C31	135.35(73)
		C32—C31—C34	89.99(60)
		C31—C32—C33	90.43(61)
		C32—C33—C34	90.04(68)
		C33—C34—C31	89.39(56)

Codes de symétrie: (I): x, y-1, z; (II): x, -y, z-1/2;

**AnnexeB2: Spectre IR du  $Dy_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$** 

**Annexe A3:** données structurales de  $Gd_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$ **Tableau III-3-2.** Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[Gd_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3]$ .

Atomes	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}}$
Gd1	0.00028(2)	0.2414(11)	0.46522(2)	0.0075(4)
Gd2	0.49059(3)	0.2575(12)	0.22881(3)	0.0075(4)
O1w	-0.0002(7)	0.3264(12)	0.2301(12)	0.0139(5)
O2w	0.1424(9)	0.4450(13)	0.5101(10)	0.0139(5)
O3w	0.0496(12)	0.013(2)	0.6021(19)	0.0139(5)
O4w	-0.1778(12)	0.1577(14)	0.5288(9)	0.0139(5)
O5w	0.3200(9)	0.3538(12)	0.3047(8)	0.0139(5)
O6w	0.4301(12)	0.481(2)	0.0923(19)	0.0139(5)
O7w	0.6717(12)	0.3325(15)	0.1852(9)	0.0139(5)
O8w	0.5147(7)	0.1778(13)	0.4601(11)	0.0139(5)
O11	-0.1115(11)	0.4909(16)	0.4516(8)	0.0133(4)
O12	-0.1916(10)	0.8404(15)	0.5408(10)	0.0133(4)
O13	-0.0553(16)	1.015(3)	0.3193(19)	0.0133(4)
O14	-0.0040(16)	0.659(2)	0.1932(17)	0.0133(4)
O21	0.1804(10)	0.1450(12)	0.4117(7)	0.0133(4)
O22	0.3667(9)	0.0301(12)	0.2059(9)	0.0174(17)
O23	0.2959(8)	-0.3361(10)	0.2377(9)	0.0198(16)
O24	0.1479(7)	-0.233(3)	0.4814(7)	0.015(3)
O31	0.6076(11)	0.0155(16)	0.2589(8)	0.0133(4)

---

O32	0.6679(10)	-0.3355(14)	0.1408(10)	0.0133(4)
O33	0.5411(16)	-0.512(3)	0.3712(19)	0.0133(4)
O34	0.5017(16)	-0.155(2)	0.5010(17)	0.0133(4)
C11	-0.1062(17)	0.6360(17)	0.4016(16)	0.0088(11)
C12	-0.1366(16)	0.7831(16)	0.4494(15)	0.0088(11)
C13	-0.079(2)	0.871(3)	0.3479(19)	0.0088(11)
C14	-0.0599(16)	0.710(2)	0.2930(16)	0.0088(11)
C21	0.2202(7)	0.0097(11)	0.3688(8)	0.0102(7)
C22	0.2995(8)	-0.0349(11)	0.2745(8)	0.0102(7)
C23	0.2724(8)	-0.2072(11)	0.2936(9)	0.0102(7)
C24	0.2001(9)	-0.1576(12)	0.3993(11)	0.0102(7)
C31	0.5956(18)	-0.122(2)	0.295(2)	0.0102(7)
C32	0.6258(17)	-0.2970(19)	0.2442(19)	0.0102(7)
C33	0.571(2)	-0.365(3)	0.349(2)	0.0102(7)
C34	0.5444(17)	-0.207(2)	0.405(2)	0.0102(7)

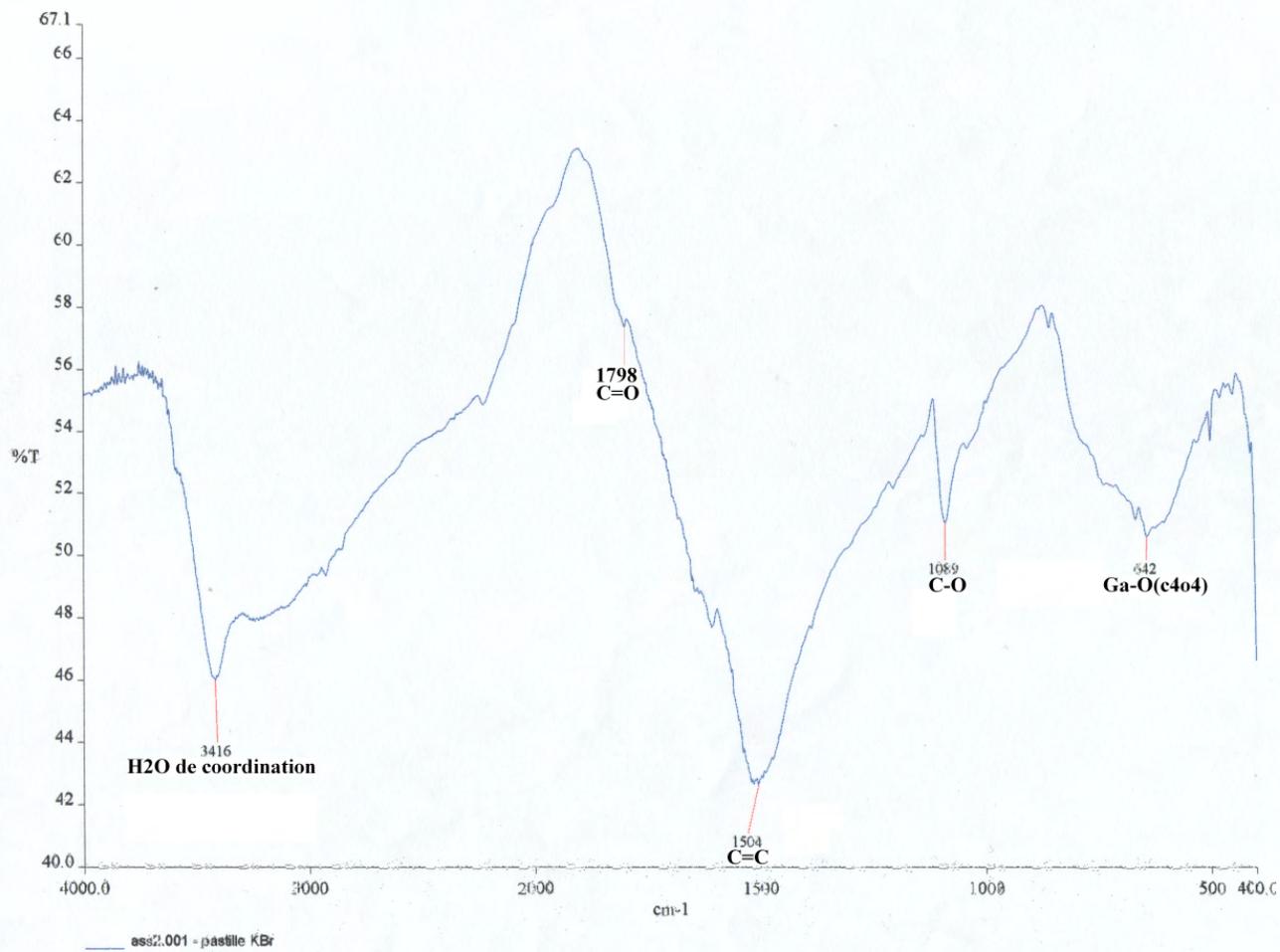
**Tableau III-3-3** : Distances interatomique (Å) et angles de liaison (°) avec leurs déviations standard du  $Gd_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$ .

<b>Polyèdre de Gadolinium Gd(1)O<sub>8</sub></b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>
Gd1—Ow1	2.469(12)	Gd1—O11	2.435(15)
Gd1—Ow2	2.382(12)	Gd1—O13 <sup>I</sup>	2.413(23)
Gd1—Ow3	2.360(19)	Gd1—O14 <sup>II</sup>	2.444(17)
Gd1—Ow4	2.381(14)	Gd1—O21	2.401(12)
<b>Polyèdre de Gadolinium Gd(2)O<sub>8</sub></b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>
Gd2—Ow5	2.382(11)	Gd2—O22	2.371(13)
Gd2—Ow6	2.354(19)	Gd2—O31	2.422(15)
Gd2—Ow7	2.329(14)	Gd2—O33 <sup>III</sup>	2.407(24)
Gd2—Ow8	2.407(11)	Gd2—O34 <sup>IV</sup>	2.462(18)
<b>Groupementsquarate SQ1</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C11—O11	1.296(19)	O11—C11—C14	137.21(143)
C12—O12	1.277(21)	O11—C11—C12	130.42(136)
C13—O13	1.254(34)	O12—C12—C11	139.29(146)
C14—O14	1.333(26)	O12—C12—C13	129.29(154)
C11—C14	1.415(25)	O13—C13—C12	138.58(212)
C11—C12	1.362(21)	O13—C13—C14	135.69(232)
C12—C13	1.480(28)	O14—C14—C11	135.96(166)

C13—C14	1.458(29)	O14—C14—C13	132.98(168)
		C12—C11—C14	92.05(136)
		C11—C12—C13	91.42(138)
		C11—C14—C13	90.22(136)
<b>Groupementsquarate SQ2</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C21—O21	1.299(13)	O21—C21—C22	135.84(84)
C22—O22	1.235(14)	O21—C21—C24	132.12(91)
C23—O23	1.244(13)	O22—C22—C21	139.74(91)
C24—O24	1.252(18)	O22—C22—C23	130.91(91)
C21—C22	1.458(13)	O23—C23—C22	134.02(87)
C22—C23	1.466(13)	O23—C23—C24	136.76(92)
C23—C24	1.498(15)	O24—C24—C21	136.23(104)
C24—C21	1.431(13)	O24—C24—C23	134.64(98)
		C24—C21—C22	92.04(74)
		C21—C22—C23	89.32(70)
		C22—C23—C24	89.09(71)
		C21—C24—C23	89.10(73)
<b>Groupementsquarate SQ3</b>			
<b>Atomes</b>	<b>Distances</b>	<b>Atomes</b>	<b>Angles</b>
C31—O31	1.198(21)	O31—C31—C34	137.38(166)
C32—O32	1.246(23)	O31—C31—C32	135.86(153)
C33—O33	1.283(34)	O32—C32—C33	141.78(186)

C34—O34	1.219(28)	O32—C32—C31	128.97(155)
C31—C34	1.495(29)	O33—C33—C32	131.26(213)
C31—C32	1.578(24)	O33—C33—C34	133.52(227)
C32—C33	1.416(30)	O34—C34—C33	138.06(188)
C33—C34	1.461(30)	O34—C34—C31	131.76(194)
		C34—C31—C32	86.76(137)
		C33—C32—C31	88.58(147)
		C32—C33—C34	94.41(161)
		C33—C34—C31	90.16(141)

Codes de symétrie: (I):  $x, y-1, z$ ; (II):  $x, -y+1, z+1/2$ ; (III):  $x, y+1, z$ ; (IV):  $x, -y, z-1/2$ .

**AnnexeB 3: Spectre IR du  $Gd_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$** 

## Résumé :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse hydrothermale et la caractérisation de nouveaux squarates et sulfates à base de métaux de terre rare. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux.

- On a obtenu une famille de squarates de lanthanides :  $Ln_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$  ; (Ln : Er, Eu, Ga, Dy) qui cristallisent dans le groupe d'espace  $Pc$  du système monoclinique. Les deux ions métalliques Ln1 (III) et Ln2(III) adoptent la même géométrie antiprisme carré ou on a un enchainement des polyèdres tridimensionnels.
- On a réussi d'obtenir un autre nouveau sulfate de lanthane (III)  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$  qui cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique. Dans cette structure les deux ions métallique adopte deux géométries différentes, la première de L'ion métallique La1(III) antiprisme carré bicappé et la deuxième de l'ion métallique La2(III) prisme trigonal tricappé. Ces polyèdres s'enchangent périodiquement selon les trois directions, qui se développent en spirale le long de l'axe b.

**Mots clés** : métaux de terre rare ; squarate et sulfate de lanthanides ; synthèse hydrothermale, analyse par diffractions des rayons X.

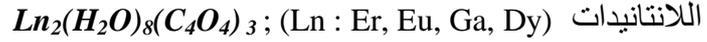
## Summary:

In this work we were interested in the hydrothermal synthesis and characterization of new squarate and sulfate has base of metals of rare earth. The structural study was done by x-ray single-crystal diffraction technique.

- We have obtained a novel family of lanthanide squarates:  $Ln_2(H_2O)_8(C_4O_4)_3$ ; (Ln : Er, Eu, Ga, Dy). Crystallizes in the group of space  $P_C$  of the monoclinic system. The two metallic ions Ln1 (III) and Ln2 (III) adopt the same geometry square antiprism geometry. We have an enchainment of the three-dimensional polyhedrons.
- We have reusing to obtain Another new sulfate the lanthanum (III)  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$  Crystallizes in the group of space  $P2_1/n$  of the monoclinic system. In this structure the metallic ion adopts two different geometries, the first one the ion metallic La1 (III) square bicapped antiprism and the second the ion metallic La2 (III) tricapped trigonal prism We have an enchainment of the three-dimensional, that they develop to spiral through the axis b.

## ملخص:

في هذا العمل ركزنا اهتمامنا على التحضير الهيدرو حراري و مميزات السكوارات الجديدة والكبريتات اعتمادا على معادن الأرض النادرة. الدراسة البنيوية أجريت باستعمال تقنيات انكسار الأشعة السينية لأحادي البلور. تحصلنا على مجموعة جديدة من سكوارات



اللانثانيدات التي تتبلور في المجموعة الفضائية **Pc** للنظام أحادي البلور.

الايونان المعدنيان Ln1(III) et Ln2(III) لهما نفس البنية الهندسية عكس المنشور المربع اين لدينا سلسلة من متعدد الوجوه ثلاثي الابعاد.

لقد نجحنا في الحصول على الكبريت الجديد للانتان  $La_2(H_2O)_4(SO_4)_3$  (III) الذي يتبلور في المجموعة الفضائية **P2<sub>1</sub>/n** للنظام أحادي البلورة. في هذه الحالة الايونان المعدنيان لهما بنيتين هندسيتين مختلفتين.

الأولى المتعلقة بالايون المعدني antiprisme carré bicappé La1(III) والثانية المتعلقة بالايون المعدني La2(III) prisme trigonal tricappé . متعددات الوجوه هذه تتسلسل دوريا حسب الاتجاهات الثلاث, حيث تظهر على شكل حلزوني وفق الاتجاه b.

## الكلمات المفتاحية

المعادن الأرضية النادرة - سكوارات و كبريتات اللانثانيدات - التحضير الهيدرو حراري - التحليل بانكسار الأشعة السينية