



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 :....

Mémoire de Magistère

Présenté Par :

M^{me} LEHCHILI FOUZIA ép. BOUDAH

Pour obtenir le grade de:

Magistère en Chimie

Option : CRISTALLOCHIMIE

Intitulé:

**« SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE
CARBOXYLATES DE TERRES RARES »**

Soutenu le :02 / 07 / 2012

Devant le jury composé de :

Président	: C.BOUDAREN	Professeur	Université Mentouri - Constantine.
Rapporteur	: H. AKKARI	M. C	Université 20 août 1955 - Skikda.
Examineur	: M. BOUDRAA	M. C	Université Mentouri - Constantine.
Examineur	: S. BOUACIDA	M. C	Université Larbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi.

DEDICACES

Je dédie ce travail

A mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute et surtout l'aide de ma mère qui a beaucoup sacrifié pour la réalisation de ce travail.

A Ma sœur et mes frères : Salima, Samir, Lotfi

A Mon beau frère et mes belles sœurs : Hakim, Noura, Touria

A ma nièce et mes neveux : Khadija, wassim, firras, Akram

A Toute ma belle famille

*A mes petits enfants : Malak , Yahia , Yakoub
qui m'ont toujours encouragé « merci »*

A Tous mes amis

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

Remerciements

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

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

*En premier lieu, je tiens à remercier vivement Monsieur **HOCINE-AKKARI**, Maître de conférences à l'université du 20 Aout 1955 Skikda, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec une profonde gentillesse, beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur. Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique.*

*Je remercie Monsieur **CHAOUKI-BOUDAREN**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **M'HAMED BOUDRAA**, maître de conférences à l'université Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **SOFIANE-BOUACIDA**, Maître de conférences à l'université Larbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi d'avoir accepté de juger ce travail.*

Le travail d'un mémoire s'inscrit aussi dans la vie sociale du groupe de recherche. Je tiens donc à remercier : Hassna, Souheila, Sabrina, Asma, Insaf, Chahra, Nesrine, fatiha, zeyneb,amal et mehdi.

Un énorme merci à : Ahlem et assia pour leur aide.

Enfin, que tous, ceux et celles qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
RÉFÉRENCES.....	3

Chapitre I

MÉTHODOLOGIES ET INSTRUMENTATIONS

I.1. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	6
I.1.1.INTRODUCTION	6
I.1.1.1. <i>Découverte et histoire des rayons X</i>	6
I.1.1.2. <i>Nature des RX</i>	7
I.1.1.3. <i>Production des RX</i>	8
I.1.1.4. <i>Propriétés des rayons X</i>	9
I.1.2. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL.....	10
I.1.2.1. <i>Définition d un monocristal</i>	10
I.1.2.2. <i>Choix du monocristal</i>	10
I.1.2.3. <i>Principe de diffraction</i>	10
I.1.2.4. <i>Appareillage</i>	12
I.1.2.5. <i>Avantages de cet appareillage</i>	14
I.1.2.6. <i>conditions d'enregistrement des données</i>	14
I.1.2.7. <i>réduction des données et correction d'absorption</i>	15
I.1.2.8. <i>résolution structurale</i>	15
I.1.3. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES.....	18
I.1.3.1. <i>introduction</i>	18
I.1.3.2. <i>principe</i>	18
I.1.3.3. <i>Les étapes de la résolution structurale</i> <i>à partir d'un diagramme de poudre</i>	20
I.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	
 À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF).....	21
I.3. ANALYSE THERMIQUE GRAVIMÉTRIQUE ET	
 DIFFÉRENTIELLE (ATG-ATD).....	21
I.4. RÉFÉRENCES.....	23

Chapitre II

LA CHIMIE DES SQUARATES SIMPLES DE LANTHANIDES

I. LES LANTHANIDES «TERRES RARES»	25
I.1.DÉFINITION	25
I.2.CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE	27
I.3. PROPRIÉTÉS.....	29
I.4. DÉRIVÉS DES LANTHANIDES	30
I.5. COMPOSES ORGANOMÉTALLIQUES	31
I.6. LA CHIMIE DE COORDINATION.....	31
II. LES LIGANDS	38
II.1. DÉFINITION.....	38
II.2.TYPES DE LIAISONS.....	38
II.3.TYPES DE LIGAND.....	39
II.4. CHOIX DU LIGAND « L'ACIDE SQUARIQUE»	39
II.4.1. <i>définition</i>	39
II.4.2. <i>Production et synthèse</i>	41
II.4.3. <i>Les modes de coordination de l'ion squarate</i>	42
II.4.4. <i>Utilisation</i>	44
III.LA CHIMIE DES SQUARATES DE LANTHANIDES	45
III.1. LES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES SQUARATES DE LANTHANIDES.....	46
III.1.1. <i>Les liaisons cation-oxygène</i>	46
III.1.2. <i>La liaison hydrogène</i>	46
III.2.SYNTHESE HYDROTHERMALE.....	47
III.2.1. <i>Introduction</i>	47
III.2.2. <i>Définition</i>	47
III.2.3. <i>Principe de la synthèse hydrothermale</i>	48
III.2.4. <i>Equipement</i>	48
III.2.5. <i>Protocole expérimental des synthèses effectuées</i>	49
III.2.6. <i>Conditions de synthèse hydrothermale</i>	50
III.2.7. <i>Avantages</i>	52
III.2.8. <i>Utilisation</i>	53
IV. RÉFÉRENCES	54

Chapitre III

FAMILLE DE SQUARATE DE LANTHANIDES

TÉTRAHYDRATÉ $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ (Ln=La ;Nd)

III.1. INTRODUCTION.....	59
III.2. SYNTHÈSE.....	59
III.3. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	60
III.4. INDEXATION DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE LA POUDRE.....	61
III.5. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....	62
III.6. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	69
III.6.1. STRUCTURE TRIDIMENSIONNELLE.....	69
III.6.2. LES LIAISONS HYDROGÈNE OBSERVÉES DANS LE COMPLEXE	73
III.6.3. LE POLYÈDRE DE COORDINATION DE LANTHANE.....	75
III.6.4. LE LIGAND SQUARATE.....	77
III.7. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	79
III.8. CONCLUSION.....	81
III.9. RÉFÉRENCES.....	82

Chapitre IV

COMPOSÉ OXALATO-CARBONATE DE

PRASÉODYME TRIHYDRATÉ



IV.1. INTRODUCTION.....	84
IV.2. SYNTHÈSE.....	85
IV.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....	85
IV.4. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	92
III.4.1. STRUCTURE TRIDIMENTIONNELLE.....	92
III.4.2. LES POLYÈDRES DE COORDINATION DE PRASEODYME.....	102
III.4.3. LES LIGANDS.....	105
III.4.3.1. <i>Les groupements oxalates</i>	105
III.4.3.2. <i>Le groupement carbonate</i>	108
IV.5. CONCLUSION.....	109
IV.6. RÉFÉRENCES.....	110
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	111
ANNEXES.....	113

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le domaine des composés hybrides "organique-inorganique" connaissent une croissance très importante, à cause de leurs applications très variées dans plusieurs domaines telles que les propriétés électriques [1,2], optiques [3,4], magnétiques [5,6] et ioniques [7,8].

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 [9]. 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. Ces nouveaux complexes organométalliques à base de lanthanides ont connu une grande évolution, à cause de leur intérêt observé dans plusieurs domaines.

Cependant de nombreuses applications éventuelles de ces complexes en chimie des matériaux (convertisseurs de lumière) [10,11]; mais aussi en imagerie médicale [12,13], biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN et de l'ARN) [14,15,16], en catalyse asymétrique [17,18], et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide /lanthanide) [19,20].

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 zéolithes (alumino-silicates de sodium) ou le sodium a été remplacé par des mélanges de lanthanides cériques (**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.

Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme «matériaux du XXI^e siècle». Et c'est la cause pour laquelle nous avons décidé de synthétiser et d'étudier ce type de composé dans notre laboratoire et nos études se sont focalisées sur la combinaison des composés organiques et de lanthanides.

Le principal objectif de ce travail est de développer une nouvelle génération de matériaux hybrides de Lanthanides avec des ligands simple: le dianion squarate $C_4O_4^{-2}$, l'oxalate $C_2O_4^{-2}$, Carbonate CO_3^{-2} . Ce travail a été orienté vers la synthèse par voie hydrothermale. La thermolyse de ces matériaux hybrides de Lanthanides a conduit aux oxydes de lanthanides.

Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de quatre chapitres :

- Ø Le premier chapitre est relatif aux méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.
- Ø Le deuxième chapitre concerne quelques généralités sur la chimie des composés hybrides à base de Lanthanides.
- Ø Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'étude structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal, et une étude spectroscopique infrarouge(IR), complétée par les propriétés thermiques ATG-ATD d'une nouvelle famille tétrahydraté à base de lanthanides (III) « $Ln_2(H_2O)_4(C_4O_4)_3$, $Ln=La, Nd$ ». L'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de Bernstein, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

Ces deux nouvelles structures (isostructurales) ont été préparées par voie hydrothermale.

- Ø Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse, l'étude structurale d'un nouveau complexe dihydraté à base de Praséodyme à mixité anionique et en présence de trois molécules d'eau zéolithique ; $Pr_2(H_2O)_2(CO_3)(C_4O_4)_2; 3H_2O$

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

RÉFÉRENCE :

- [1] Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. (1999) .Science, 286, 945-947.
- [2] Knutson J. L., Martin J. D. & Mitzi D. B (2005). Inorg. Chem. 44, 4699-4705.
- [3] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L. (2001). Chem. Mater. 13,3728-3740.
- [4] Raptopoulou. C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou, G. C. (2002). Z. Naturforsch. Teil B, 57,645-650.
- [5] Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio. (1996), Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technologym Section A. 279, 65-72.
- [6] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni, T. (2005). Appl. Phys. A 81,963-968.
- [7] Tominaga Y, Ohno H, Electrochimica Acta (2000), 45(19), 3081-3086
- [8] Sawa Haruo Shimada Yuka (2004) Electrochimistry Tokyo Japan. 72, 111- 116.
- [9] C. N. R. Rao, S. Natarajan and R. Vaidhyathan, Angew. Chem. Int. Ed.43 (2004) 1466.
- [10] R. M. Yeh, A. V. Davis et K. N. Raymond, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 7. Elsevier Ltd.: Oxford, U.K., (2003).
- [11] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH, Weinheim, Germany, (1995).
- [12] N. Sabbatini, M. Guardigli et J.-M. Lehn, « Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices», Coord.Chem.Rev., vol.123,(1993)p.201– 228.
- [13] J.-C. G. Bünzli et C. Piguet, «Taking advantage of luminescent lanthanide ions», Chem. Soc. Rev., vol. 34, (2005), p. 1048–1077.
- [14] 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.
- [15] D. Parker et J. A. G. Williams, «Getting excited about lanthanide complexation chemistry», J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1996) p. 3613–3628.
- [16] E. L. Hegg et 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.
- [17] 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.

- [18] 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.
- [19] K. Mikami, M. Terada et H. Matsuzawa, «"asymmetric" catalysis by lanthanide complexes», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, (2002) p. 3554–3571.
- [20] H. C. Aspinall, «Chiral lanthanide complexes: Coordination chemistry and applications», *Chem. Rev.*, vol. 102, (2002) p. 1807–1850.

Chapitre I

MÉTHODOLOGIES ET INSTRUMENTATIONS

I.1 DIFFRACTION DES RAYONS X

I.1.1 INTRODUCTION :

I.1.1.1. Découverte et histoire des rayons X :

- En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen découvrit de mystérieux rayons capables de passer au travers du corps humain [1]. Du fait de leur nature inconnue, il les appela rayons X. Les rayons X sont, en fait, des ondes électromagnétiques situées au delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est à dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques.
- Laüe suggéra que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique.
- Ceci fut vérifié expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants P. Knipping et W. Friedrich, qui obtinrent le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur du sulfate de cuivre [2].

Cette expérience permit de montrer que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et révéla la nature périodique des cristaux.

- L'étape majeure suivante fut l'œuvre de Sir William Henry Bragg qui dessina et construisit le spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. A la suite de l'expérience de Laüe de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir William Lawrence Bragg comprit la dualité onde corpuscule des rayons X. Cette vision lui permit de déterminer en 1912 la loi de Bragg [3] qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction X.
- L'association du père, développant la méthode de bombardement de monocristaux avec des rayons X par des tubes sous vide construits spécialement, et du fils, capable d'établir des relations mathématiques fondamentales entre la structure cristalline atomique et son spectre de diffraction, leur permit de résoudre les premières structures cristallines dont celles du sel NaCl, du KCl, et du diamant. Les rayons X purent alors être

utilisés comme un instrument pour la caractérisation systématique de la structure des cristaux et ont ainsi fondé une nouvelle branche de grande importance de la science.

I.1.1.2. Nature des RX :

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infrarouge, les micro-ondes, les ondes radio ou les rayons gamma. Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence (figure I-1). Bien que de même nature, les ondes d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection.

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre 10^{16} Hz et 10^{20} Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-12} m, et les énergies des photons X sont comprises entre 40 et 4×10^5 eV^(*). Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du KeV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma.

(*) 1 eV correspond à $1,6 \times 10^{-19}$ J, c'est l'énergie d'un photon dans l'infrarouge.

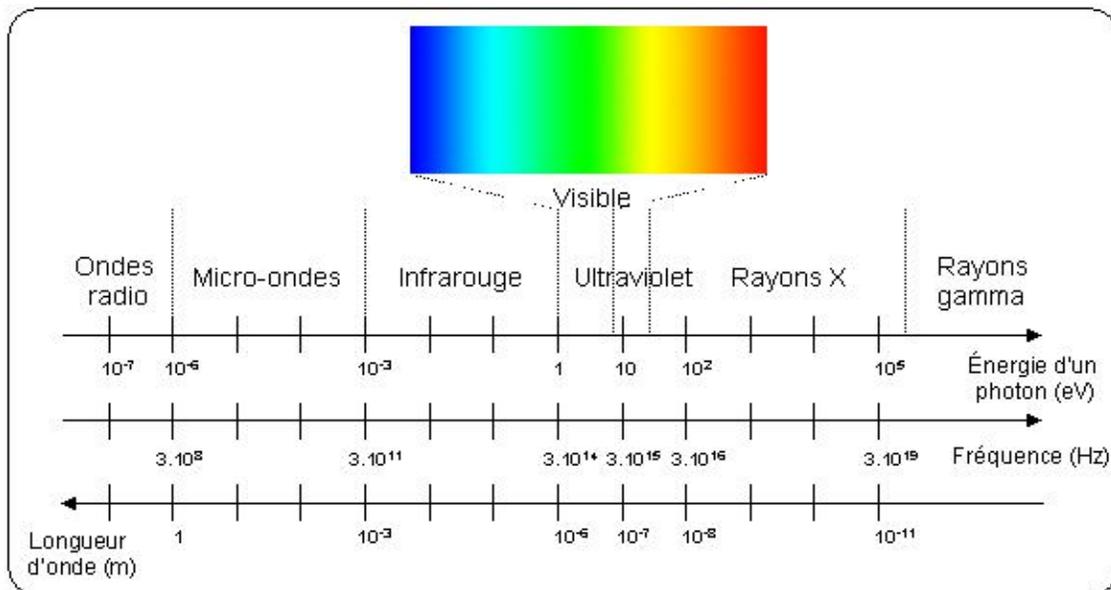


Figure I-1: Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.

I.1.1.3. Production des RX :

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (figure I-2). Le principe est le suivant : des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 15kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- 1- le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X.
- 2- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental. (figure I-3).

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

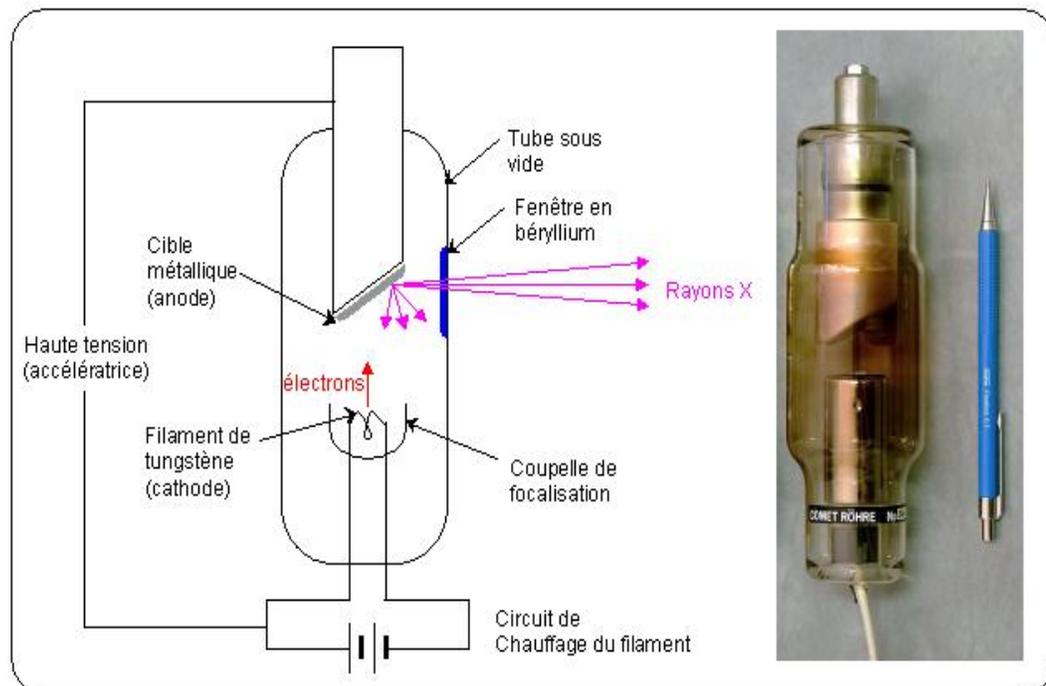


Figure I-2 : Tube de Coolidge.

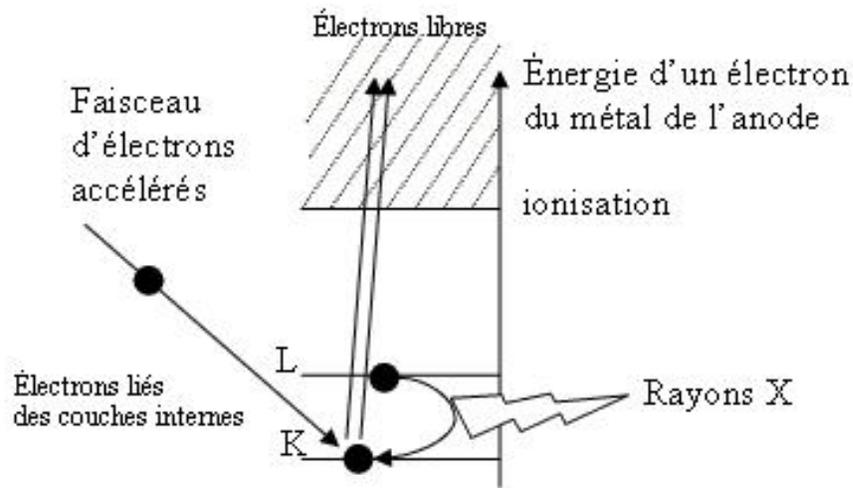


Figure I-3 : Transitions électroniques responsables de la production de rayons X.

I.1.1.4. Propriétés des rayons X :

Les principales caractéristiques des rayons X sont les suivantes :

- ✓ Ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote) ; ils sont facilement absorbés par la "matière dure" (matière solide dense constituée d'éléments lourds).
- ✓ C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner) : ils traversent la chair et sont arrêtés par les os.
- ✓ Ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère; de fait, les télescopes rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales.
- ✓ La source de rayons X doit être proche du patient.
- ✓ L'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux Ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie).
- ✓ du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ; ce ci donne naissance au

phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes.

- ▼ Une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures mais aussi des cancers, les personnels travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique, êtres protégés et suivis médicalement.

I.1.2. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL :

I.1.2.1. Définition d un monocristal :

Un monocristal [4] 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 « polycristaux ».

I.1.2.2. Choix du monocristal :

Un Examen au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de formes et d'aspect .Le choix de la taille et de la forme d'un cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption. Le cristal choisi est monté sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macle il est rejeté.

I.1.2.3. Principe de diffraction:

La diffraction des rayons X est basée sur la modification de la direction de propagation du rayonnement incident par un cristal. Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés de manière élastiques seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg :

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

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ (figure I-4).

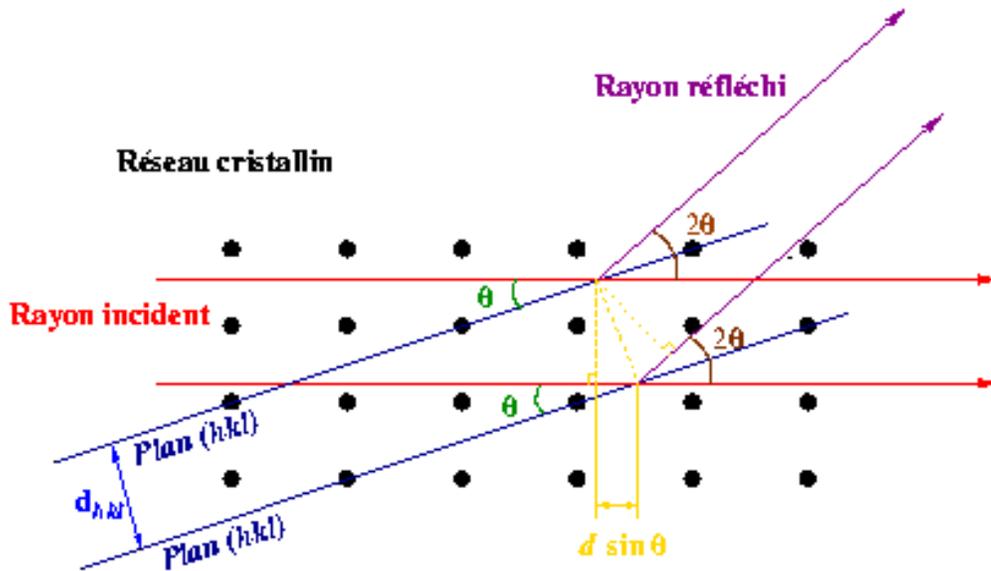


Figure I-4: Schéma de Diffraction.

Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si $\lambda \leq 2d$. Pour un cristal usuel, $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc λ doit être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

Cette méthode d'analyse a permis de déterminer les structures tridimensionnelles de molécules organométalliques et d'en établir les mécanismes d'action par la suite. Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés hybrides.

I.1.2.4. Appareillage :

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Brüker-Nonius équipé d'une caméra CCD (figure I-5). Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

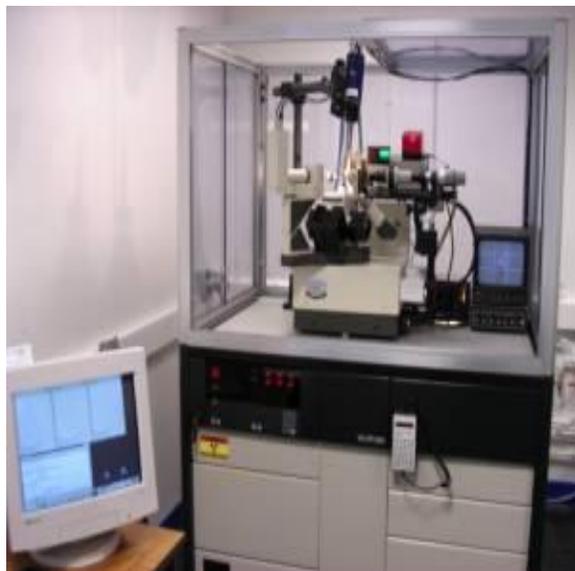


Figure I-5: Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius.

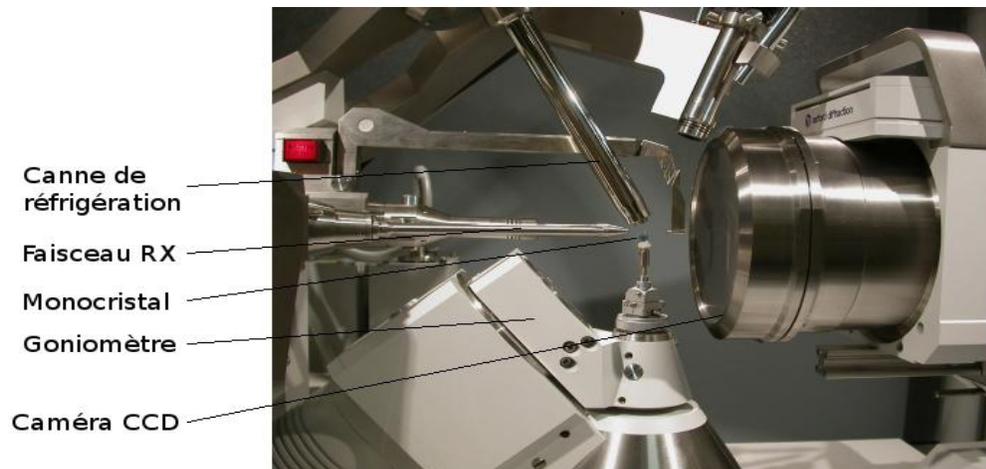


Figure I-6: Vue d'ensemble du dispositif.

L'évènement des détecteurs bidimensionnels a permis à la cristallographie de faire un saut qualitatif et quantitatif, en effet, les temps de mesure jadis très lent sont écourtés d'une manière spectaculaire, quelques minutes suffisent pour enregistrer une structure dont la collecte des données demande des journées sinon des semaines avec les détecteurs ponctuels. L'enregistrement se fait plan par plan (CCD) au lieu de tâche par tâche (Figure I-7).

Ce facteur temps a fait qu'un nombre de structures résolues est en croissance exponentielle depuis l'utilisation de ce type de détecteurs.

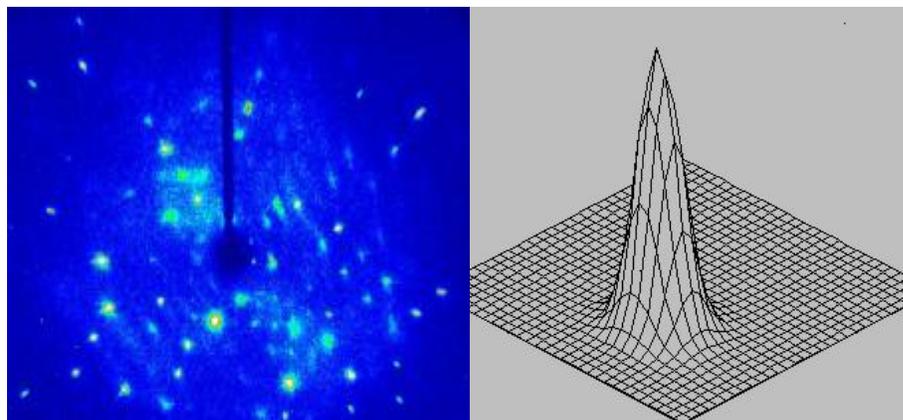


Figure I-7 : Image obtenue avec un détecteur bidimensionnel.

I.1.2.5. Avantages de cet appareillage :

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.
- § Examen rapide des échantillons.
- § Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires
- § Enregistrement complet des figures de diffraction (pas seulement les réflexions de Bragg).
- § Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
- § Plus grande tolérance vis-à-vis des cristaux de mauvaise qualité.

I.1.2.6. conditions d'enregistrement des données :

L'enregistrement des données par un monocristal (des trois composés étudiés dans ce mémoire) a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD (CCD : charge coupled devise) à détecteur bidimensionnel (figureI-5).

D'un point de vue général, la première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un cristal de bonne qualité (faible mosaïcité), de taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. Tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire à l'acquisition de données ,d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données .Cette étape également permis d'ajuster le temps d'exposition, de telle manière que les réflexions les plus intenses soient à la limite de saturation du détecteur. Ensuite, différentes conditions d'oscillations (φ et/ou Ω) et positions du détecteur ont été appliquées afin de mesurer un ensemble de réflexions, atteignant idéalement 100 % de l'espace accessible. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD. L'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images. [5]

I.1.2.7. réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT [6]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [7]. Le programme DENZO [7] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités de réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écart-types et les cosinus directeurs des faisceaux incidents et diffractés par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée. La majorité des corrections d'absorption, en se basant sur les dimensions du cristal, ont été réalisées à l'aide du programme ANALYTICAL [8]. Dans le cas où les faces du cristal n'étaient pas bien définies ou lorsque le cristal était trop petit, une correction d'absorption semi-empirique, MULTISCAN [9], a été appliquée.

I.1.2.8. résolution structurale :

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide des programmes SIR97 [10] et SHELXS-97 [11]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x , y , z paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$, à l'aide du programme SHELXL-97 [12]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [13] ou XHYDEX [14]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [15] les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme diamond2.1b [16] les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants :

$$\mathbf{wR2} = \left[\frac{\sum w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w (F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}.$$

$$\mathbf{R1} = \frac{\sum | | F_{obs} | - | F_{calc} | |}{\sum | F_{obs} |}.$$

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

et $0.02 < P < 0.08$; $\sigma (I)$ est l'écart-type sur l'intensité observée.

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

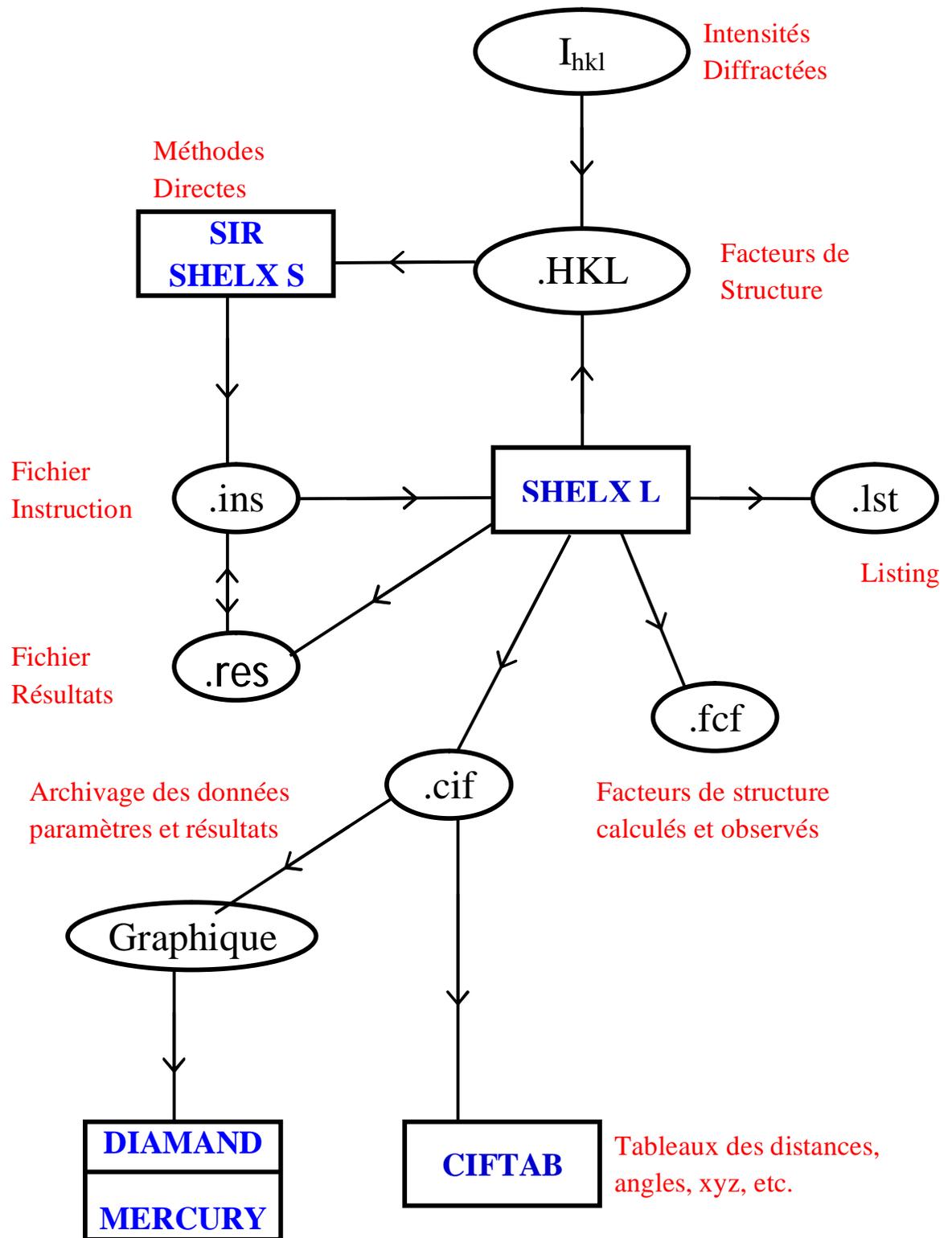


Figure I-8 : Organigramme général de Détermination Structurale par WinGX.

I.1.3. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES :

I.1.3.1. introduction :

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines plus puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Elle est complémentaire à d'autres méthodes d'analyse élémentaire telles que la fluorescence X ou la RMN. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié [17], par comparaison avec les diagrammes de référence de très nombreux composés (aujourd'hui plus de 100 000 diagrammes de poudre sont recensés dans les diverses banques de données). Depuis peu, il est même devenu possible de résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre [18]. Ainsi aujourd'hui, la diffraction X sur poudre permet de résoudre des structures cristallines de molécules organiques couramment utilisées dans l'industrie. Elle permet également de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps, c'est à dire observer leur présence ainsi qu'évaluer leur proportion dans l'échantillon [19.20], en fonction des conditions expérimentales telles que la température, la pression,... On peut ainsi connaître le comportement du matériau en condition d'utilisation et donc optimiser sa composition pour obtenir les propriétés désirées (coût réduit, dissolution,...). Les domaines d'application de la diffraction X sur poudre sont très variés: cela va de l'industrie pharmaceutique, aux peintures, en passant par la métallurgie, les céramiques, la cimenterie...

I.1.3.2. principe :

L'enregistrement des diagrammes de diffraction sur poudre a été réalisé à température ambiante à l'aide du diffractomètre SIEMENS D500 opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. (Figure 9)

Les caractéristiques techniques d'un tel appareillage sont les suivants :

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

- ▼ L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de rayon de 200 mm.
- ▼ Le diffractomètre est équipé d'un compteur à scintillations muni d'un discriminateur d'impulsions. La fente d'analyse, d'une ouverture de 0.05° , est placée à l'intersection de cercle goniométrique et du cercle de focalisation, point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .
- ▼ Le diffractomètre est associé à un ensemble informatisé, le système de diffraction étant exploité par le logiciel DIFFRACT-AT fourni par SIEMENS.

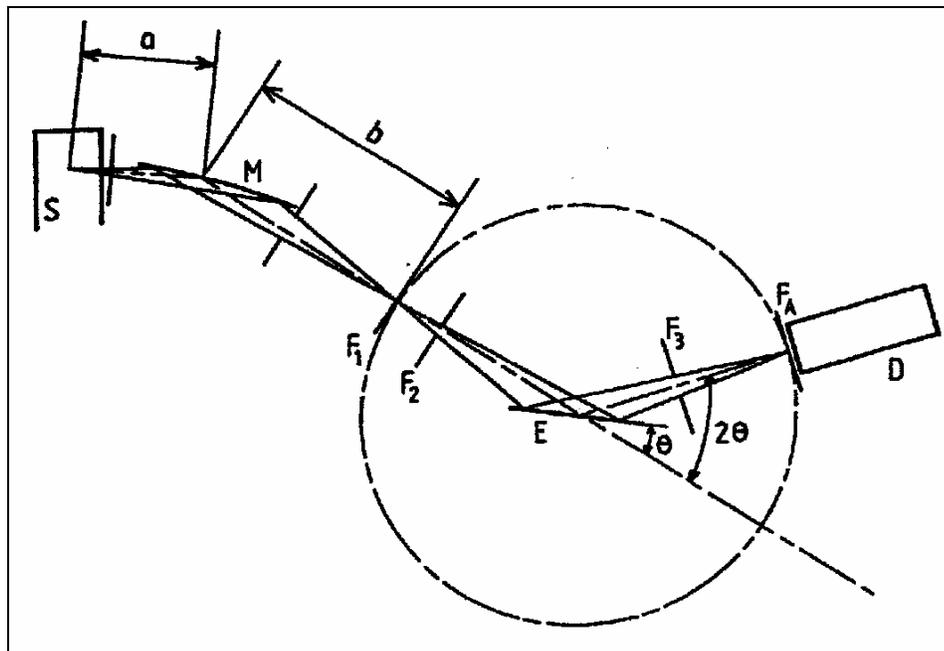
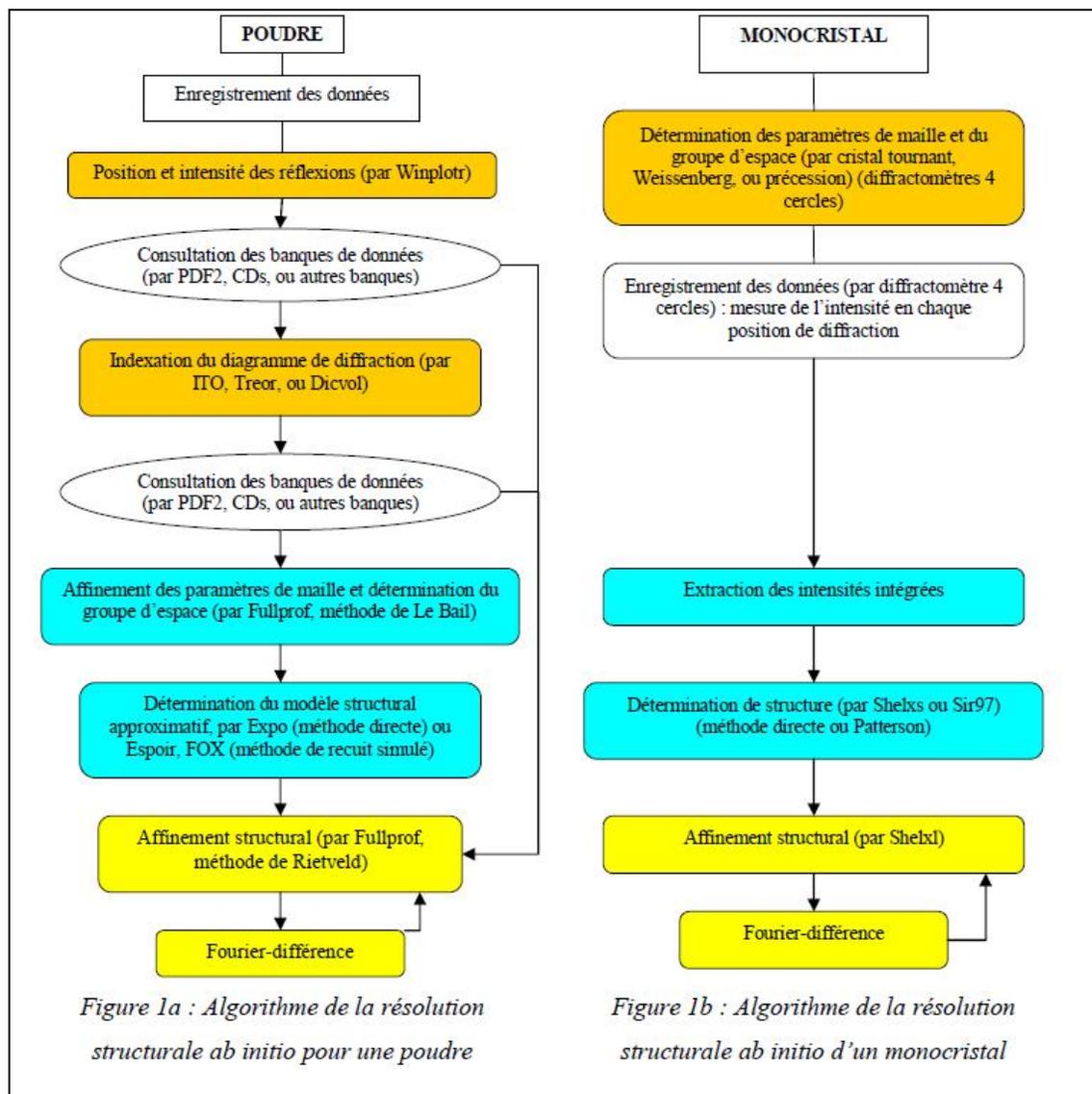


Figure 9: Diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano.

{ S : source ; M : monochromateur ; F1, F2 et F3 : fentes ;
 FA : fente d'analyse ; E : échantillon ; D : détecteur. }

I.1.3. 3. Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre:

La détermination structurale *ab initio* à partir de diagrammes de poudre est une technique aujourd'hui efficace [21], mais qui reste encore fort délicate à mener à bien. Elle nécessite de nombreuses étapes, chacune apportant une information supplémentaire sur la structure, et chacune ayant son lot de pièges à éviter. Cette détermination peut se résumer en trois étapes : La recherche de la maille et du groupe d'espace, la recherche d'une structure approchée (modèle structural de départ), et enfin l'affinement de cette structure. (Figure I-10).



FigureI-10: Algorithme de résolution structurale.

I.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF):

Le spectromètre infrarouge mesure les interactions entre un rayonnement infrarouge et l'échantillon, il s'agit du mode de vibration donné sous forme de nombre d'onde. L'échantillon absorbe une partie de ce rayonnement incident et transmet un signal qui sera analysé par un détecteur et traité mathématiquement par transformée de Fourier.

Les échantillons ont été broyés dispersés dans une matrice de KBr (5% en masse de composé environ) à température ambiante, le mélange a été pressé sous forme d'une pastille. Les spectres ont été enregistrés en mode transmittance pour une résolution de 4 cm⁻¹ et un cumul de 32 balayages sur un appareil de type : Bruker

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée.

I.3. ANALYSE THERMIQUE GRAVIMÉTRIQUE ET DIFFÉRENTIELLE (ATG- ATD):

L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de température ΔT entre l'échantillon à étudier et une référence, soumise au même traitement thermique. Cette technique permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence des phénomènes ou transformations physiques et chimiques susceptibles d'affecter l'échantillon. La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, causée par le départ de l'eau, la décomposition de l'échantillon et le dégagement de gaz, ou par la destruction de matière organique.

Les enregistrements des courbes d'A.T.D. sont effectués en couplage avec l'A.T.G. sur un appareil de type LabSys, entre 20 et 1000 °C, avec une vitesse linéaire de chauffage de 15°C par minute, et sous balayage d'air avec des creusets en platine.

L'A.T.G est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, ainsi que pour estimer la cinétique d'oxydation .

L'A.T.D est très utilisée pour étudier la clinkerisation, certaines transformations allotropiques, l'évolution de polymères, etc...

I.4. RÉFÉRENCES:

- [1] Werner P.E. *Chemica Scripta*, (1986) 26A; 57-64
- [2] Young R.A. and Wiles D.B. J., *Appl. Cryst.*, (1982) 15; 430-438
- [3] P. Caullet, J. L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, J. Patarin, *C.R.Chimie*, 8 (2005) 245-266
- [4] Enrico Giannini, Q' est Ce qu' un mondensée : enrico .Giannini@ Physics. Unige.ch.
- [5] H. AKKARI, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [6] Nonius, Kappa CCD Program Software .Nonius BV .Delft. The Netherlands (1998)
- [7] Z.Otwinowski et W . Minor. *Methods Enzymol.*276(1997)307
- [8] N.W. Alcock. *Cryst. Computing* (1970)271
- [9] R.H. Blessing, *Acta Cryst.*, A51 (1995)33
- [10] A . Altomare , G . Cascarano , C . Giacovazzo, A. Guagliardi , M . C . Burla , G . Polidori et M . Camalli , *J . Appl . Cryst* , 27 (1994) 435
- [11] G . M . Sheldrick , *SHELXL-97 : Programs for Crystal Solution . .* University of Göttingen , Göttingen(1997)
- [12] G . M . Sheldrick , *SHELXL-97 : Programs for Crystal Structure Refinement .* University of Göttingen . Göttingen (1997)
- [13] M . Nardelli , *J . Appl . Cryst .* , 32 (1999) 563
- [14] A . G . Orpen , *XHYDEX : A Program for Locating Hydride in Metal complexes .* School of Chemistry , University of Bristol , England . (1997)
- [15] L . J . Farrugia , *J . Appl .Cryst .* , 32 (1999) 837
- [16] G . Bergerhoff , M . Berndt et K . Brandenburg , *J .Res .NatI Inst . Stand . Technol .* , 101 (1996) 221
- [17] Hanawalt J.D., Rinn H.W. & Frevel L.K. *Indust. Chem. Anal. Ed.*, 10(1938) 457-512
- [18] Klug H.P. & Alexander L.E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed (New York: Wiley) (1974)
- [19] Hill R.J. & Howard C.J. *J. Appl. Cryst.*, 20(1987) 467-674
- [20] G.F. Reynolds in *Physics and Chemistry of the organic Solid State*, Vol I, D. Fox et al., Eds., pp 223-286
- [21] Werner P.E. , *Chemica Scripta*, 26A (1986) 57-64

Chapitre II

LA CHIMIE DES SQUARATES SIMPLES DE LANTHANIDES

II.1. LES LANTHANIDES «terres rares»

II.1.1. Définition :

C'est en 1787 qu'un suédois, Carl Axel Arrhénius découvrit un minerai noir particulier dans les carrières de feldspath d'Ytterby, près de Stockholm. Le finlandais Johan Gadolin en 1794 en sépara un oxyde non caractérisé. En 1803 un autre oxyde du même type fut isolé par Jacob Berzélius et Wilhem Hisinger à partir d'un autre minerai découvert en Suède et appelé cériite. En fait ces oxydes n'étaient pas des corps simples. En 1907 on élucida la composition de ces deux minerais qui contenaient 15 éléments différents. [1]

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

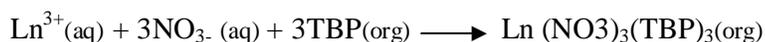
Terre rare	Origine du nom
Lanthane	grec : <i>lanthanein</i> , être caché
Cérium	Cérés (planète)
Praséodyme	grec : <i>prasios</i> , vert et <i>didumos</i> , jumeau
Néodyme	grec : <i>neos</i> , nouveau et <i>didumos</i> , jumeau
Prométhéum	Prométhée
Samarium	samarskite (minerai, du nom de Samarski, ingénieur des mines russe)
Europium	Europe
Gadolinium	Gadolin
Terbium	Ytterby (ville de Suède)
Dysprosium	grec : <i>dusprositos</i> , d'un abord difficile
Holmium	Stockholm
Erbium	Ytterby (ville de Suède)
Thulium	Thule (ancien nom de la Scandinavie)
Ytterbium	Ytterby (ville de Suède)
Lutécium	Lutèce

Tableau II-1 : Origine du nom des terres rares.

Les lanthanides (Ln) ne sont pas exceptionnellement rares comme l'indiquerait leur nom « terres rares ». Certes, ils comptent parmi les éléments les moins abondants, mais au même titre que les éléments de la cinquième période de la classification de Mendeleïev (Mo, Ag, Cd, Sn, I ...). Le problème est que les minerais sont peu concentrés en lanthanides et donc peu d'entre eux présentent un intérêt commercial: il s'agit essentiellement de la bastnaésite (E.U.), la monazite (Australie) et la cériite (Suède) d'une part, qui contiennent entre 50% et 75% d'oxyde du « groupe cérique » (du lanthane au gadolinium) et quelques pourcents d'oxyde du « groupe yttrique » (du terbium au lutécium), et la xénotime (Malaisie), l'euxénite (Australie) et la gadoline (Suède) d'autre part, qui contiennent entre 15% et 65% d'oxyde du (groupe yttrique) et quelques pourcents d'oxydes du « groupe cérique ». En fait les terres rares sont présentes sous forme de fluorocarbonates (LnCO_3F) et phosphates (LnPO_4).

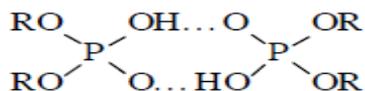
La production des terres rares nécessite plusieurs étapes :

- § concentration du minerai, notamment par triage gravimétrique.
- § cracking du minerai avec des acides et des bases fortes à 100-150°C, et solubilisation des sulfates et phosphates de terres rares, alors que les silicates restent solides.
- § élimination du thorium, souvent présent avec les terres rares, par précipitation sélective des sels de thorium (phosphates, fluorures, oxalates ou hydroxydes) à un pH donné.
- § séparation individuelle des terres rares, qui reste, actuellement encore un problème difficile du point de vue économique, malgré l'efficacité des techniques. Cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que tous ne trouvent pas d'application, séparation par :
 - oxydation ou réduction sélectives en Ln^{4+} et Ln^{2+}
 - cristallisation fractionnée
 - échange d'ions
 - extraction liquide-liquide utilisant des complexants particuliers comme le tributylphosphate (TBP) ou l'acide di (éthyl-2hexyl) phosphorique (HDEHP).



(HDEHP)₂

(TBP) : (nBuO)₃PO



II.1.2. Configuration électronique :

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides font partie de la sixième période et suivent le lanthane. Ils possèdent la structure électronique suivante : (Xe) 6s²4fⁿ5d¹ ou (Xe) 6s²4fⁿ⁺¹5d⁰. La couche 4f est une couche électronique interne.

Les éléments 4f perdent facilement 3 électrons pour donner des ions Ln³⁺ qui possèdent une configuration électronique à couche externe complète :4fⁿ5s²5p⁶.

L'euprium et l'ytterbium qui possèdent la structure (Xe) 6s²4f⁷5d⁰ et (Xe) 6s²4f¹⁴5d⁰ ainsi que le samarium et le thulium qui les précèdent dans la série peuvent exister au degré d'oxydation +2. Par contre le cérium qui possède la structure (Xe) 6s²4f²5d⁰ peut exister au degré +4, ainsi que le terbium qui possèdent 7 électrons de plus.

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
61	Prométhéum	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Tableau II-2 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

II.1.3. Propriétés :

Ces éléments sont tous des terres rares. Ils sont chimiquement très similaires au lanthane — d'où leur nom — en ce sens qu'ils favorisent l'état d'oxydation +3, y compris le lutécium, avec une uniformité non-égalée dans le tableau périodique : on les trouve naturellement sous forme de cations trivalents, à l'exception du cérium $_{58}\text{Ce}$ (qui présente les états +3 et +4) et de l'euporium $_{63}\text{Eu}$ (qui présente les états +2 et +3).

En raison de leur similitude poussée, on les représente souvent indistinctement avec le pseudo-symbole chimique Ln, désignant n'importe quel lanthanide. D'une manière générale, ils sont très électropositifs et forment avec les autres éléments des complexes trivalents ; leurs trications Ln^{3+} sont des cations durs (selon la théorie HSAB).

Ils forment une série chimique très homogène caractérisée par le remplissage progressif de la sous-couche électronique 4f, à l'exception du plus lourd, le lutécium $_{71}\text{Lu}$, qui appartient au bloc d.

Les lanthanides plus lourds que Ce atteignent difficilement le degré d'oxydation +4. Cela s'explique par le fait que les orbitales f sont relativement internes : il est difficile d'enlever des électrons f ; ces électrons sont également peu disponibles pour former des liaisons covalentes, ce qui explique que les ions des éléments de ces séries, forment des complexes sans préférence quant à leur géométrie de coordination.

Le rayon ionique des cations Ln^{3+} décroît tout au long de la période en vertu du phénomène appelé « contraction des lanthanides » : l'efficacité de l'écrantage du noyau par les électrons d'une orbitale f est en effet assez faible (l'ordre d'efficacité décroissante par orbitale atomique étant : $s > p > d > f$) et ne compense pas la charge croissante du noyau atomique quand le numéro atomique augmente.

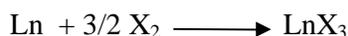
II.1.4. Dérivés des lanthanides :

Les lanthanides forment tous un ion Ln^{3+} , et exceptionnellement des composés correspondant aux états +2(Sm, Eu, Yb) ou +4 (Ce,Pr,Tb). Les principaux composés sont les oxydes, les chlorures, fluorures, les carbonates, nitrates, sulfates et oxalates. les sesquioxides Ln_2O_3 résultent de la pyrolyse des hydroxydes et de nombreux sels contenant l'ion oxo (CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-}). Par réaction de l'oxygène moléculaire sur le métal (réaction lente à température ambiante) on obtient aussi les sesquioxides, sauf pour le cérium, pour le quel le sesquioxide est obtenu par réduction du dioxyde CeO_2 . Les oxydes sont solubles dans les solutions aqueuses fortement acides.

Les autres chalcogénures se forment par réaction du métal avec les chalcogènes(S, Se, Te) à l'état gazeux ou avec les chalcogénures d'hydrogène. Ces composés Ln_2X_3 s'hydrolysent très facilement.

Les halogénures peuvent être synthétisés par les trois méthodes suivantes :

- sous forme anhydre à partir du métal :



- sous forme hydratée à partir des oxydes :



- en solution aqueuse par réaction de l'acide correspondant:



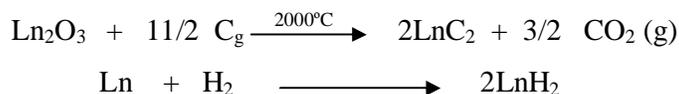
(Ils ne sont alors pas isolés mais utilisés comme intermédiaires réactionnels).

- Les nitrates et les sulfates ainsi que les acétates sont obtenus par simple dissolution des oxydes dans les acides correspondants, comme pour les halogénures.

- Les carbonates sont préparés par hydrolyse des chloroacétates :



Les carbures et les hydrures possèdent des propriétés particulières du fait de la délocalisation électronique existante dans ces matériaux. bien que de composition LnC_{2+x} et LnH_{2+x} leur moment magnétique correspond à celui de l'ion Ln^{3+} . Les hydrures sont des semi-conducteurs et les carbures des conducteurs métalliques. Il sont préparés comme suit :



II.1.5. Composés organométalliques :

La chimie organométallique des lanthanides s'est développée beaucoup plus tard que celle des éléments d, mais fait l'objet de nombreux travaux depuis ses débuts il y a 30 ans.

Les cyclopentadiényles ont été les premiers synthétisés, par métathèse :



(THF = tétrahydrofuranne)

Ces composés sont très sensibles à l'air et à l'humidité. Ils peuvent être purifiés par sublimation sous vide (à 200°C sous 10^{-5} Torr).

La substitution du chlore conduit à toute une famille de composés plus stables à l'air :



avec X = -OCH₃, -NH₂, -OPh, -O₂CR (R = CH₃, Ph)

Toute une chimie organométallique s'est développée aussi autour des lanthanides au degré d'oxydation +2, samarium, europium et ytterbium.



II.1.6. La chimie de coordination :

Les orbitales 4f présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines 5s² et 5p⁶ et sont ainsi protégées des perturbations externes [2].

Ainsi, les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par une interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible.

L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. Une autre conséquence est le faible effet du champ des ligands, qui peut être considéré comme une perturbation de l'ion libre.

les niveaux d'énergie dans les complexes de lanthanides (III) sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés spectroscopiques et magnétiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique coordonné au métal.

Les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson [3]. 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 durs anioniques 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)₃.

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 [4]. 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.

Ø 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.

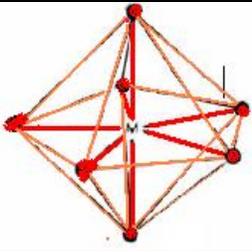
Pour une coordination de 8, les polyèdres les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre, pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et

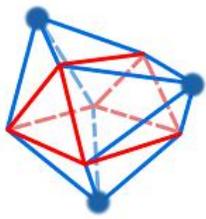
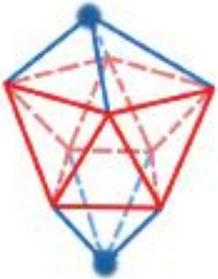
l'antiprisme carré cappé et enfin pour une coordination de 10, l'antiprisme carré bicappé et le dodécaèdre bicappé (Tableau 4).

- Ø En solution, les nombres de coordination sont plus difficiles à prévoir [5]. 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 [6]. 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» [7] peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste très faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ion 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 °Å lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (Tableau 3). [8]

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 II-3 : Rayons ioniques (°A) des ions Ln(III) en fonction du nombre de coordination.

Structure	N ^{bre} de coordination	Polyèdre de coordination	Référence
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ $\text{Gd}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HPO}_3)_6$ $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(7)	 bipyramide pentagonale	[9] [10] [11]
$[\text{Er}_4(1,4\text{-bdc})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}[\text{b}]$ $\{\text{ErO}_8\}$ $[\text{Er}_2(9\text{-Ac})_6(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Sm}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	(8)	 dodécaèdre	[12] [13] [14]
$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Na}(12\text{C}4)2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_4][\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_6]$ $\text{NH}_4 [\text{Ln} (\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(8)	 Aniprisme carré	[15] [16] [17]

<p>[Gd (1, 3,5-btc)) (H₂O)₃·1.5H₂O [Eu(H₂O)₉] (BrO₃)₃ [Sm(MeCN)₉](AlCl₄)₃</p>	<p>(9)</p>	 <p>Prisme trigonal tricappé</p>	<p>[18] [19] [20]</p>
<p>[Eu^{III}₂ (H₂O)₂(OH)₄(1,4-bdc)] (MIL-51LT) [Eu^{III}₂ (OH)₄(1,4-bdc)] (MIL51HT)</p>	<p>(9)</p>	 <p>Antiprisme carré monocappé</p>	<p>[21] [21]</p>
<p>[La (edta)(H₂O)₄]</p>	<p>(10)</p>	 <p>Antiprisme carré bicappé</p>	<p>[22]</p>
<p>[Eu (NO₃) (bip) (MeOH)]</p>	<p>(10)</p>	 <p>Dodécaèdre bicappé</p>	<p>[23]</p>

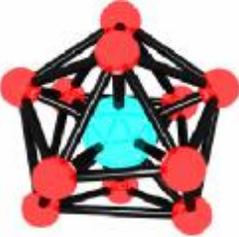
<p>[Eu(NO₃)(15C5)]</p>	<p>(11)</p>	 <p>antiprisme pentagonal monocappé</p>	<p>[24]</p>
<p>[La(C₆N₃H₉)₄](ClO₄)₃ [Pr(I)₆](ClO₄)₃ [Sm(I)₂](BPh₄)</p>	<p>(12)</p>	 <p>icosahèdre</p>	<p>[25] [25] [25]</p>

Tableau II-4 : Principaux modes de coordination des lanthanides.

II.2. LES LIGANDS

II.2.1. Définition :

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

- § des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures : Cl⁻, Br⁻, I⁻).
- § des ions moléculaires neutres (l'eau H₂O ou l'ammoniac NH₃).
- § des ions moléculaires organiques (l'acétate CH₃COO⁻, C₄O₄²⁻) ou minéraux: (le phosphate PO₄³⁻).

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.

II.2.2. Types de liaisons :

Les ligands interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée :

§ liaison bicentrique :

certains ligands peuvent établir une liaison bicentrique M-L, provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand formant ainsi une liaison σ . Les ligands concernés par ce type de liaison sont des bases de Lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont «*purement σ donneurs*» (NR₃, PR₃, ...). Les liaisons M-H et M-R (R=Alkyle) peuvent être décrites selon M⁺H⁻ et M⁺R⁻, ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif. Les ligands tels que H₂O, H₂S, OH⁻, SR⁻, Cl⁻, Br⁻ et I⁻ ont une ou deux orbitales de symétrie π occupées. Ce sont des paires libres appartenant à des atomes électronégatifs qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes et un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont « *σ donneurs et π donneurs*». Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie π vacantes à basse énergie : c'est le cas de : CH₂ (carbène), CO, CN⁻ et NO (ou NO⁺, isolélectronique de CO et CN⁻). Ces trois

derniers possèdent également des orbitales π occupées à basse énergie, ces ligands sont « *σ donneurs et π accepteurs*».

§ liaisons polycentriques :

d'autres ligands interagissent par des orbitales (souvent π) délocalisées sur deux ou plusieurs atomes, dans ce cas la liaison métal-ligand est polycentrique, plusieurs atomes du ligand étant liés au métal : le nombre n de ces atomes est appelé *hapticité* de l'interaction symbolisé par η^n . Ici encore ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction, les principaux ligands de ce type sont l'éthylène, l'anion allyle, le butadiène, le cyclopentadiényle et le benzène. [26]

II.2.3. Types de ligand :

La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme donneurs d'une paire d'électron. Les ligands les plus courants de cette catégorie sont : F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NH_3 , H_2O , CH_3OH et OH^- . Quand des ligands de ce type donnent une paire d'électrons à un atome métallique ils sont appelés **monodentate**.

Les ligands ayant deux atomes ou plus, donneur de deux électrons au même ion métallique, sont appelés **bidentate**. Ils sont également dits « **chélate** ».

La plupart des ligands polydentates sont bidentates, ils ont deux points possibles d'attachement au métal. Les ligands bidentates neutres incluent les diamines, diphosphines et diethers, tous forment des cycles de cinq atomes avec le métal. Les ligands tridentates les plus importants sont les triamines. [27,28]

II.2.4. Choix du ligand « L'acide squarique » :

Le seul ligand utilisé dans nos synthèses est l'acide squarique

II.2.4.1. définition :

L'**acide squarique** aussi appelé acide quadratique est un composé organique de formule brute $C_4H_2O_4$ (3,4dihydroxy-3-cyclobutène-1, 2dione). Il doit ses noms au fait qu'il est formé de quatre atomes de carbone disposés approximativement en carré ("square" en anglais, lui-même issu de l'ancien français *esquarre*, équerre).

Il a été synthétisé pour la première fois par Cohen.Lacher et Park en1959 [29] qui on remarqué aussi son pouvoir complexant.

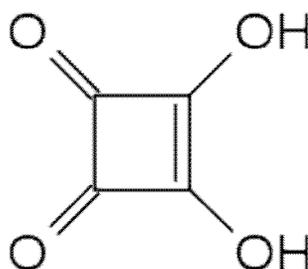


Figure II-1 : Structure développée de la molécule de l'acide squarique

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

Il s'agit d'un diacide fort ($pK_1 = 0,6$ et $pK_2 = 3,48$ à $25^\circ C$) qui peut former des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents. La forte acidité de ses protons est attribuable à la stabilisation par résonance des anions [30]. Dans le dianion, les charges négatives sont délocalisées équitablement entre les quatre atomes d'oxygène, ainsi l'ion squarate est totalement symétrique -contrairement à l'acide squarique lui-même avec toutes les longueurs de liaisons C-C et C-O identiques :

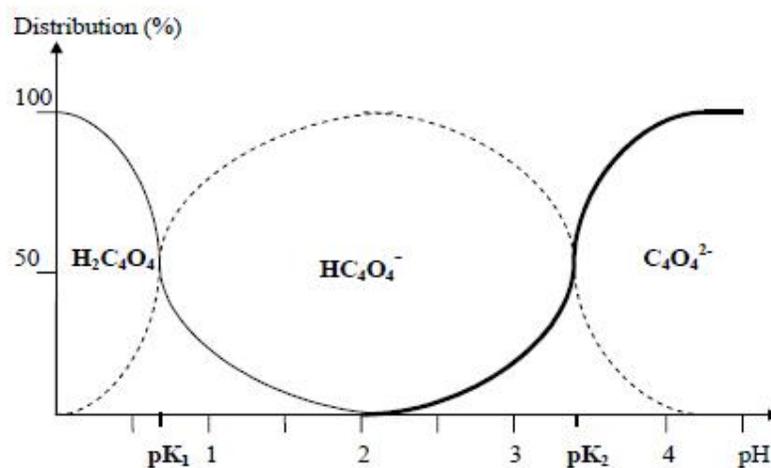


Figure II-2 : Distribution des espèces chimiques de l'acide squarique en fonction du pH à 25°C.

La figure II-2 représente la distribution (en %) de chacune des trois espèces chimiques de l'acide squarique ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$, HC_4O_4^- et $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) en fonction du pH à 25°C. Cependant, au cours d'une réaction hydrothermale à base d'entités squarate, cet équilibre n'est plus le même à cause de conditions de pression et de température très élevées (pression de 5 à 45 bar et de température de 150 à 180°C). En effet, les trois espèces chimiques seront en équilibre dans un domaine étroit et à des valeurs de pH beaucoup moins bases.

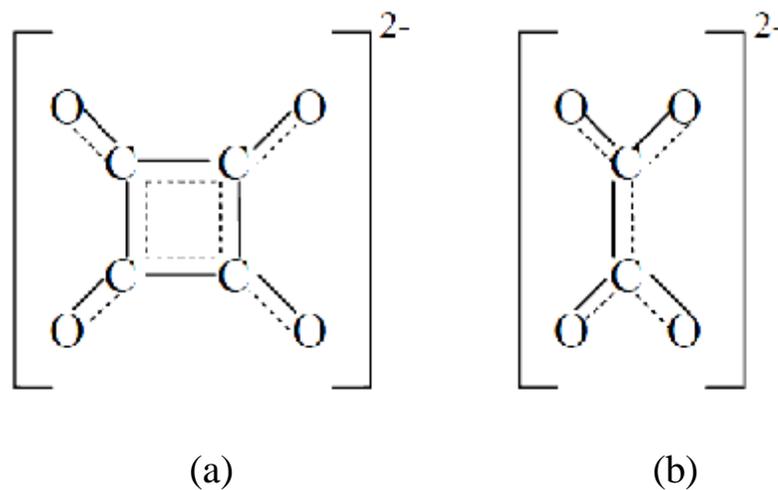


Figure II-3:forme résonnante stabilisées des dianions : squarate(a), oxalate(b).

Le dianion squarate $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ s'écrit sous forme stabilisée par résonance Figure II-3(a), une ressemblance structurale entre les dianions squarate et oxalate qui a été soulignée.

II.2.4.2. Production et synthèse :

La synthèse originale démarre par la réaction du 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthylène avec le zinc pour former du perfluorocyclobutène. Ce composé est converti en 1,2-diéthoxy-3,3,4,4-tétrafluoro-1-cyclobutène par l'éthanol. Une hydrolyse donne l'acide squarique . [32]

II.2.4.3. Les modes de coordination de l'ion squarate :

Dans plusieurs structures cristallines connues de squarates métalliques. L'anion squarate apparaît 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 squarates tétrahydratés $M(C_4O_4)(H_2O)_4$ avec $M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$ et $Ni(II)$ [33] ne sont pas des chélates. Et le groupe $C_4O_4^{2-}$ apparaît comme un ligand pontant entre deux ions de métal ($\mu-2$) en position trans ou comme tétramonodentate ($\mu-4$) dans la famille de structure tridimensionnelle $M(C_4O_4)(H_2O)_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) [34].

La littérature montre que ce groupement cyclique de squarate présente plusieurs modes de coordination. En particulier, lorsqu'il réagit avec des éléments larges comme les lanthanides. Il se comporte comme un ligand uni- ou pluri-monodentate illustré par cinq familles de lanthanides(III) hydratés [35]. Le tableau II-5 regroupe les principaux modes de coordination de l'ion squarate travers de quelques exemples tirés de la littérature.

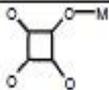
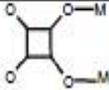
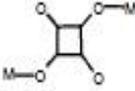
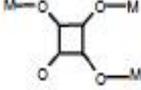
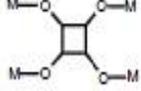
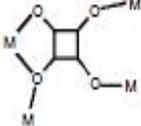
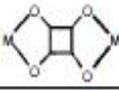
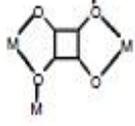
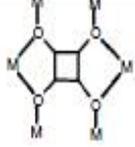
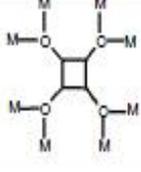
Mode de coordination	Figure	Structure (exemple)	Référence
$\mu-1$ unimonodentate		$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$; bipy : bipyridine	[36]
$\mu-2$ sys bimonodentate		$[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]$	[37]
$\mu-2$ trans bimonodentate		$[\text{Ce}(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4](\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[38]
$\mu-3$ trimonodentate		$[\text{Gd}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[39]
$\mu-4$ tetramonodentate		$\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$	[40]
$\mu-4$ tri-mono et bidentate		$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	[41]
$\mu-2$ bis-bidentate		RbHC_4O_4	[42]
$\mu-4$ bimono et bis-bidentate		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	[43]
$\mu-6$ tetramono et bis-bidentate		$[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	[44]
$\mu-8$ octamonodentate		$\text{YK}(\text{C}_4\text{O}_4)_2$	[45]

Tableau II-5 : Principaux modes de coordination du squarate.

Bien que la chélation de l'anion squarate n'aille 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 (α) 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 seuls les gros ions, comme les lanthanides, pouvaient la favoriser.

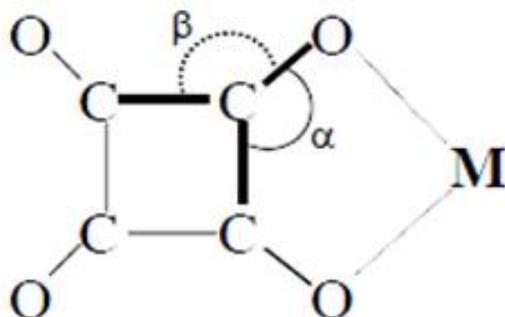


Figure II-5 : angles O-C-C de la pince

}	α : désigne l'angle intérieur
	β : désigne l'angle extérieur.
	M : métal

Les effets de la chélation sur le ligand squarate apparaissent à l'examen des angles O-C-C (figure 5). A un degré près, ces angles valent 135° 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° et 131° à l'intérieur de la pince (l'angle α) et entre 139° et 141° à l'extérieur de la pince (l'angle β).

II.2.4.4. Utilisation :

L'acide squarique est un réactif pour la synthèse organique, utilisé par exemple pour faire des colorants squaraine photosensibles et des inhibiteurs des enzymes tyrosine phosphatase.

II.3. LA CHIMIE DES SQUARATES DE LANTHANIDES

Une étude bibliographique a été effectuée afin de répertorier les composés de squarates de lanthanides simples et de squarates de lanthanides à cations mixtes et à anions mixtes en particulier. Il est intéressant de citer quelques composés rencontrés dans la littérature.

Composés de squarates de lanthanides	Références
$\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$	[46]
$\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	[46]
$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$	[46]
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{K}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$	[47]
$\text{Gd K}(\text{C}_4\text{O}_4)_2$	[47]
$[(\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7)_2(\text{C}_4\text{O}_4)] [\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_4\text{O}_2)_2], 4\text{H}_2\text{O}$	[48]
$[\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}], 2\text{H}_2\text{O}$	[39]
$[\text{Pr}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}], 2\text{H}_2\text{O}$	[49]
$[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)], 3\text{H}_2\text{O}$	[50]
$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	[50]
$[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)], 2.5\text{H}_2\text{O}$	[51]

Tableau II-6 : Composés de squarates de lanthanides

II.3.1. LES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES SQUARATES DE LANTHANIDES :

II.3.1.1. 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 [52- 54]. 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 [55].

II.3.1.2. 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-A ne dévie pas plus de 35° de l'angle tétraédrique [56, 57]. 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° [58, 59]. 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. [60]

II.3.2. SYNTHÈSE HYDROTHERMALE:

II.3.2.1. Introduction:

Les réactions hydrothermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme, tant pour l'approfondissement des connaissances sur la formation des solides que pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie.

II.3.2.2. Définition:

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos (hermétique), en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [61], Il en découle que, selon la valeur de ce paramètre, le solvant peut être soit à l'état subcritique, soit à l'état supercritique ($T > T_c; P > P_c$). La pression résultante peut être autogène ou obtenue par compression à froid du solvant. Dans le domaine subcritique, la pression joue un rôle important, notamment quant à la solubilité des réactifs. Dans le cas de l'état supercritique, les propriétés physico-chimiques spécifiques du solvant peuvent induire des mécanismes réactionnels particuliers. [62]

- Ø D'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [63].

- Ø Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale". Le développement des

solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales".

II.3.2.3. Principe de la synthèse hydrothermale :

▼ Paramètres intervenant lors de la synthèse :

Plusieurs paramètres interviennent dans une synthèse de ce type et on peut les résumer dans le tableau suivant :

Paramètres thermodynamiques	<ul style="list-style-type: none">- la température- la pression
Paramètres physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none">- la nature des solvants- la nature du précurseur- la nature des adjuvants au solvant- le pH du milieu réactionnel- la solubilité du soluté dans le solvant
Paramètres Cinétiques	<ul style="list-style-type: none">- la durée de synthèse- la cinétique de solution- la cinétique de recristallisation

II.3.2.4. Equipement:

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves. Ceux-ci sont des cylindres d'habitude avec des murs épais d'acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant les périodes prolongées de temps. En outre, la matière d'autoclave doit être inerte en ce qui concerne le solvant. La fermeture est l'élément le plus important de l'autoclave. Beaucoup de designs ont été développés, le plus célèbre étant l'autoclave de Bridgman [64].

Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des encarts protecteurs sont généralement utilisés. Ceux-ci peuvent avoir la même forme de l'autoclave et aller dans la cavité interne ou être un encart de type "flottant" qui occupe seulement la partie de

l'intérieur d'autoclave. Les encarts peuvent être faits de carbone, fer, cuivre, argent, or, platine, titane, verre ou quartz et Téflon, selon la température et la solution utilisée.

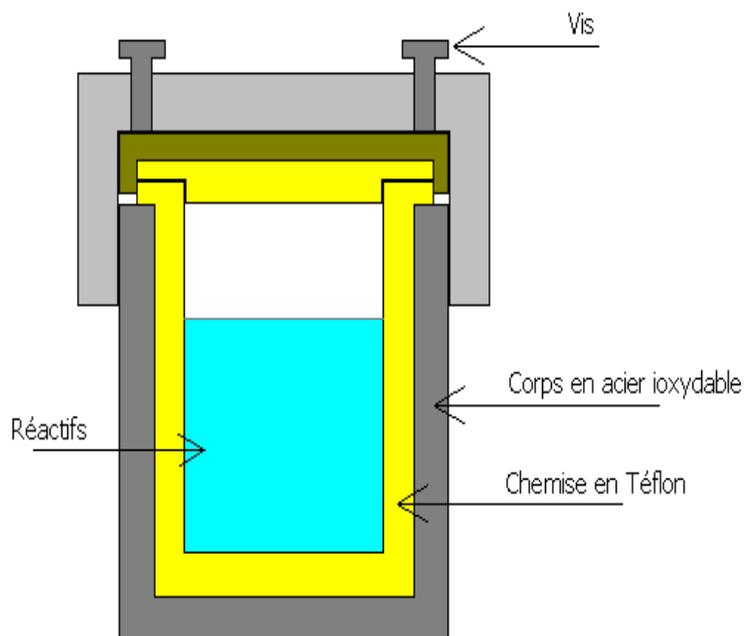


Figure II-2: Schéma d'un autoclave.

II.3.2.5. Protocole expérimental des synthèses effectuées :

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

- La dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau, c'est-à-dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle, soit environ 10 ml pour un Téflon de 23 ml.
- la masse maximale des réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1g.
- la masse maximale des réactifs organiques ne doit pas dépasser 0.1g .
- le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température.

- Le mélange réactionnel préparé est placé dans une nacelle de Téflon. Celle-ci est alors introduite dans un autoclave en acier de fabrication locale (Figure 3), le tout est porté à une température de 180°C dans une étuve pour une durée de trois jours. [65]
- le Produit synthétisé pur ou mélange qui se présente alors sous forme de poudre ou de cristaux peut être, selon les cas, filtré, lavé (eau et éthanol) puis séché (air ambiant ou étuve).



Figure II-3 : Autoclave locale de 23 ml.

II.3.2.6. Conditions de synthèse hydrothermale :

La synthèse ou l'élaboration des matériaux par voie hydrothermale est principalement induite par la grande différence de solubilité des composés inorganiques et/ou organiques à l'état subcritique par rapport à l'état supercritique. Pour une température inférieure à la température critique T_c , la solubilité peut être gouvernée par la pression. En effet, la synthèse par voie hydrothermale a des conditions modérées par rapport à la synthèse par la voie de la chimie des solutions et le fluide supercritique.

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (figure4).

Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation : $P=P_0.(T_0/T)^4$. Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète.

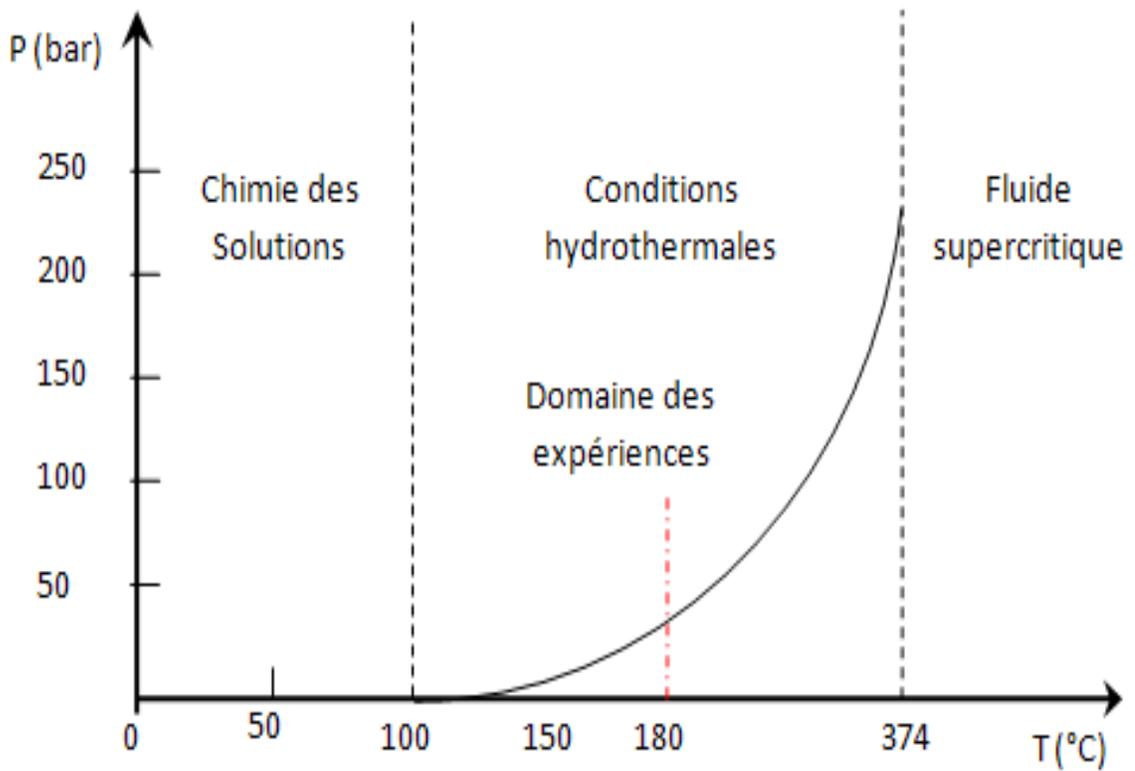


Figure II-4 : Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale.

- Ø Au cours des travaux que nous avons réalisés, les synthèses hydrothermales ont été effectuées à une température de 180°C, ce qui correspond à une pression de 45 bar.

II.3.2.7. 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 (liaisons hydrogènes, interactions de Van der 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 en utilisant des autoclaves spécifiques [66]
- § 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 hydrothermale 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 : [67]
 - 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 solvatés de type $[M(OH_2)_N]^{z+}$ notamment :



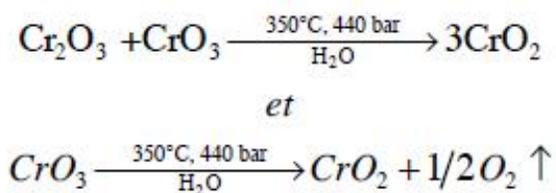
La pression et la température ne sont pas les seuls paramètres qui influencent la nature du produit obtenu, mais aussi elle est affectée par :

- 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.

II.3.2.8. Utilisation :

Les réactions solvothermales ont été développées dans sept principaux domaines scientifiques :

1- La synthèse de nouvelles phases solides avec des états d'oxydations différents de ceux obtenus dans les conditions normales et cela essentiellement pour les métaux de transitions, comme par exemple la synthèse hydrothermale de l'oxyde de Cr(IV) CrO_2 (Comportement ferromagnétique) selon la réaction suivante : [68]



2- La mise au point de procédés originaux d'élaboration de solides, dans des conditions expérimentales moins sévères que celles conventionnellement mises en œuvre. [69-70-71]

3- La préparation de la matière divisée, notamment de microcristallites de taille et de morphologie contrôlées. [72]

4- Le dépôt de films minces. [73]

5- L'élaboration de céramiques denses dans des conditions thermiques plus douces; [74]

6- La cristallogénèse à moyenne température. **7-** Le traitement des déchets. [75]

II.4. RÉFÉRENCES:

- [1] Préceptorat ESPCI-124^{ème} promotion-Séverin DRONET(Doctorant) – Marcel BOUVET.(Maitre de Conférences ESPCI) ,2006 / 2007.
- [2] S. Cotton, Lanthanides and Actinides. McMillan Education, London, 1991.
- [3] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [4] J.-C. G. Bünzli, Rare earths. Editorial Complutense S. A. : Madrid, 1998.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] G. R. Choppin, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Elsevier : Amsterdam, 1989.
- [8] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », Acta Cryst., vol. B25, p. 925–945, 1969.
- [9] 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
- [10] Ding-Bang Xiong a, Zhi-Jun Zhang a, Lubomir D. Gulay b, Mei-Bo Tang a, Hao-Hong Chen a, Xin-Xin Yang a, Jing-Tai Zhao a,*
- [11] N. Bulc, L. Golic, Acta Crystallogr. Sect. C 1983, 39, 174.
- [12] L. Pan, N. Zheng, Y. Wu, S. Han, R. Yang, X. Huang, J. Li, Inorg. Chem. 2001, 40, 828.
- [13] Eny Kusriani ^{a,*}, Rohana Adnan^b, Muhammad I. Saleh^b, Lim-Kong Yan^b, Hoong-Kun Fun^c
- [14] Dan-Yi Wei,* Yan-Guang Zhang, Mei-Li Wang and Zhen-Ke Zhu
- [15] R.D.Rogers.E.J.VOSS Inorg. Chim. Acta, 1987, 133, 181.
- [16] Michael D. Romanelli, Thomas J. Emge and John G. Brennan*
- [17] N. Bulc, L. Golic, Acta Crystallogr. Sect. C 1983, 39, 176.
- [18] C. Daignebonne, Y. Gerault, O. Guillou, A. Lecerf, K.Boubekeur, P. Batail, M. Kahn, O. Kahn, J. Alloys Compd.1998, 275, 50.
- [19] Bünzli et al, J. Less. Common Met. 1991. 171, 273.

- [20] Shen Qi et al, Zhongguo xitu xuebao **1990**, 8, 359.
- [21] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. FQrey, Chem. Mater. **2002**, 14, 2409.
- [22] Jelle van Sijl a,* , Neil L. Allan b, Gareth R. Davies a, Wim van Westrenen a
 aVU University Amsterdam, Faculty of Earth and Life Sciences, Amsterdam 1081
 HV, The Netherlands b University of Bristol, School of Chemistry, Bristol BS8 1TS,
 UK
- [23] C. Piguet, J. . C. Bünzli et al. Helv.Chim. Acta **1992**, 75, 1697.
- [24] Bünzli et al. , Inorg. Chem. **1982**, 21, 808.
- [25] A. J. Amoroso et al. ,Chem. Commun. **1995**, 1881.
- [26] P.Chaquin, Manuel de chimie théorique, Ed ;.Ellipse **2000**.
- [27] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley
1995
- [28] S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek **1999**
- [29] S.Cohen,J.R.Lacher and J.D.Park,J.Am.Chem.Soc.;81(**1959**) 3480.
- [30] New Aromatic Anions. III. Molecular Orbital Calculations on Oxygenated Anions,
 Robert West,
- [32] J. D. Park, S. Cohen, and J. R. Lacher, « Hydrolysis Reactions of Halogenated
 Cyclobutene Ethers: Synthesis of Diketocyclobutenediol », dans J. Am. Chem. Soc.,
 vol. 84, n° 15, 1962, p. 2919–2922 [lien DOI]
- [33] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt et C. Robl, Z. Naturforsch, 41b(**1986**) 18
- [34] R. West et H. Y. Niu, J. Am. Chem. Soc., 85(**1963**) 2589
- [35] J-F. Petit, A. Gleizes et J-C. Trombe. Inorg. Chem. Acta, 167 (**1990**) 51
- [36] X. Solans, M. Aguilo, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, Inorg. Chem., 29
 (**1990**) 775
- [37] M. Dan C. N. RRao, Solid State Sc., 5(**2003**) 615
- [38] S. W. Ng, S.-Z. Hu, I. A. Razak & H.-K. Fun, Acta Cryst., E57 (**2001**) 28
- [39] A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecq et J-C. Trobe, Inorg. Cim. Acta. 195 (**1992**) 193
- [40] H. Akkari, P. Bénard-Rocherullé, H. Merazig, T. Roisnel & J. Rocherullé, Solid State
 Sci, 8 (**2006**)704
- [41] J.-C. Trombe, J.-F. Petit et A. Gleizes, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28 (**1991**) 669

- [42] S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues L. F. C. De Oliveira, *J. Mol ; Struct.*, 741 (2005) 61
- [43] J.-C Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *New J. Chem.* 12 (1988) 197
- [44] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, *Inorg. Chem. Acta*, 167 (1990) 69
- [45] N. Mahé et T. Bataille, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 8379
- [46] H. AKKARI, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [47] N. Mahé et T. Bataille, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 8379
- [48] J-F. Petit, J-C. Trombe ; A. Gleizes et J Galy ,*C.R. Acad.Sc . Paris*
,C .304.serieII(1987)1117
- [49] J- Legendziewics,P.Gawryszewska,J.Cybinska et G.Oremek,*J.Alloys Com.*,380
(2004) 389
- [50] J.-C. Trombe, J.-F. Petit et A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 669
- [51] I. D. Brown et K. K. Wu, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 1957
- [54] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganique Chemistry. The Bond Valence Model*, Oxford (2002) IUCr/OUP
- [55] I. D. Brown, *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996) 479
- [56] W. H. Baur et A. A. Khan, *Acta Cryst.*, B26 (1970) 1584
- [57] I. D. Brown, *Acta Cryst.* A32 (1976) 24
- [58] T. Steiner et W. Saenger, *Acta Cryst.*, B48 (1992) 819
- [59] R. Desiraju et T. Steiner, *The Weak Hydrogène Bond in Structural Chemistry and Biology*, (1999), IUCr/OUP
- [60] J-F. Petit, Thèse de doctorat, universiité paul Sabatier de Toulouse (1988)
- [61] C. R. Demazeau, *Acad. Sci. Paris, T, 2. IIc* (1999) 685.
- [62] G. Demazeau, *C. R. Acad. Sci. Serie II 2*, 685 (1999).
- [63] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka. *Ann, Chem. Sci Mat.* 27(2002) 15.
- [64] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 77 (1949) 1
- [65] J .D.Price ,A .K.Powell et P.T.Wood ,*Polyhedron* ,18 (1999) 2499
- [66] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24(1985)1026
- [67] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, 1026 (1985).
- [68] H. Y. Chen, D. M. Hiller, J. E. Hudson, C. J. A. Westenbroek,
IEEE Trans.Magn. 20, 24 (1984).
- [69] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *J. Mater. Sci.* B10, 149 (1991).

- [70] V. L. Solozhenko, Y. V. Leonidon, Phys. Chem. 62, 1646 (1988).
- [71] V. L. Solozhenko, Thermochemica acta 218, 221 (1993).
- [72] K. Chhor, J. Bocquet, C. Pommier, Mater. Chem. Phys. 32, 249 (1992).
- [73] M. Yochimara, W. Urushima, M. Yashima, Intermetallics 3, 125 (1995).
- [74] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, S. Nakahara, J. Mater. Sci. Lett. 5, 355 (1986).
- [75] P. Beslin, G. Demazeau, F. Cansell, Y. Garrabos, B. Berdeu, Déchets Sciences et Techniques 5, 17 (1997).

Chapitre III

Synthèse, étude structurale de

$Ln_2(H_2O)_4(C_4O_4)_3(Ln=La,Nd)$

FAMILLE DE SQUARATE DE LANTHANIDE TETRAHYDRATÉ



III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse, l'étude des structures par la diffraction des R.X sur monocristal, ainsi que l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie IR du nouveau complexe binucléaire de formule : $\text{Ln}_2 (\text{H}_2\text{O})_4 (\text{C}_4\text{O}_4)_3$ (Ln: La,Nd) .

Le lanthane est un élément chimique, de symbole **La** et de numéro atomique **57**, ainsi que le Néodyme qui est un élément chimique, de symbole **Nd** et de numéro atomique **60**. Le lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides qui font partie des terres rares. Son nom dérive du mot grec « lanthanein », ce qui signifie « cacher » : le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium. Puis il a été découvert dans la «Terre» d'oxyde obtenue par Johan Gadolin et Anders Gustaf Ekeberg à partir de la gadolinite et de l'euxénite. Le lanthane sous forme d'oxyde a été isolé en 1839 par Carl Gustaf Mosander. En 1923, on a préparé pour la première fois du lanthane métallique raisonnablement pur. On extrait le lanthane de la monazite ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO₄) et de la bastnaésite ((Ce, La, Th, Nd, Y) (CO₃)F). Sa séparation d'avec les autres terres rares est délicate. Ce composé est caractérisé par le niveau électronique 5d¹ incomplet, à température ambiante le lanthane est un métal gris argent de densité 6,146g/cm³. Il est malléable, ductile, assez mou pour être coupé au couteau. Il s'oxyde à l'air et dans l'eau. Son état d'oxydation +3, on le trouve naturellement sous forme de cation trivalent.

III.2. Synthèse :

Le complexe $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ a été synthétisé par réaction hydrothermale à partir d'un mélange d'oxyde de lanthane(III) $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), d'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (Alfa Aesar), le mélange a été dissous dans 10 ml d'eau distillée sous agitation d'un rapport molaire de 2/3/1343 (pH =1). La solution colloïdale obtenue a été homogénéisée et transférée dans un contenant en téflon de 23 ml de volume qui est lui-même introduit dans un autoclave en acier inoxydable. Cet autoclave est chauffé dans une étuve à 180°C pendant 3 jours. Le pH après traitement est resté inchangé. Les monocristaux obtenus de forme quelconque

transparents, ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée, et laissé à température ambiante. Le complexe $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ a été synthétisé de la même façon que le premier composé. les deux structures sont isostructurales.

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 III-1.

Le spectre infrarouge présente des bandes situées à 1407.9 cm^{-1} , 1512.1 cm^{-1} et 1624.0 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à $\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle aromatique du groupement squarate.

Une bande caractéristique de 1095.5 cm^{-1} est attribuée à $\nu(\text{C}-\text{O})$ de l'acide squarique.

On constate aussi une bande large vers 3444.6 cm^{-1} correspond à la liaison O-H des molécules d'eau liées au Lanthane.

Les bandes relatives aux liaisons Lanthane -O sont observées vers 601.7 cm^{-1} .

L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (IR) a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements squarate et les molécules d'eau, ainsi que les métaux.

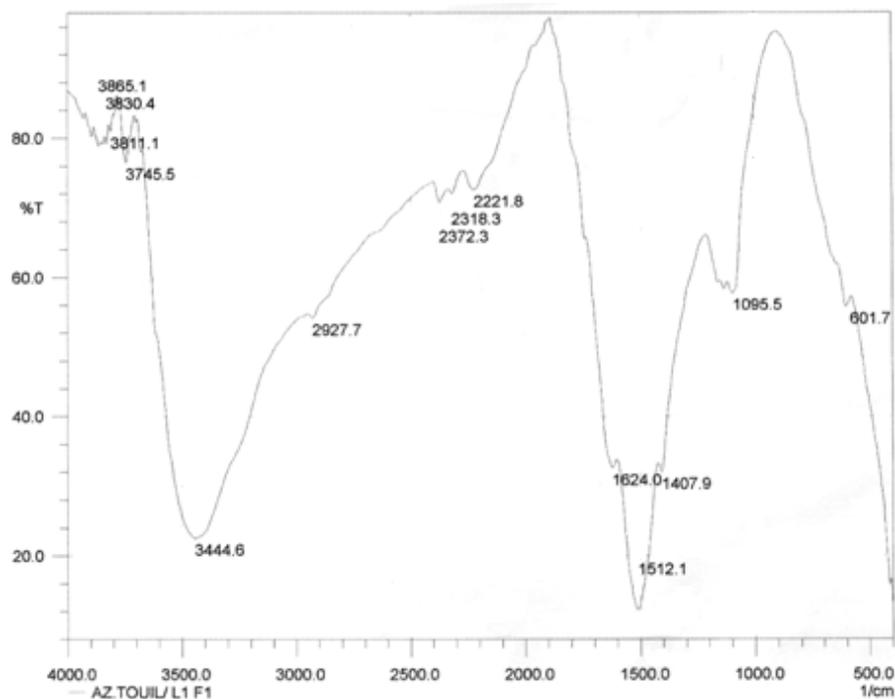


Figure III-1 : Spectre IR du composé $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

III.4. Indexation du diagramme de diffraction de la poudre:

L'indexation du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre a conduit à une maille de symétrie monoclinique, dont les paramètres affinés à l'aide du programme NBS*AIDS83 [1], $a=7.0084(5)$ Å, $b=16.9634(5)$ Å, $c=7.1506(2)$ Å, $\beta=101.251^\circ$ (5).

les données de diffraction de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ ont été déposées auprès de la base de données [ICDD] [2].

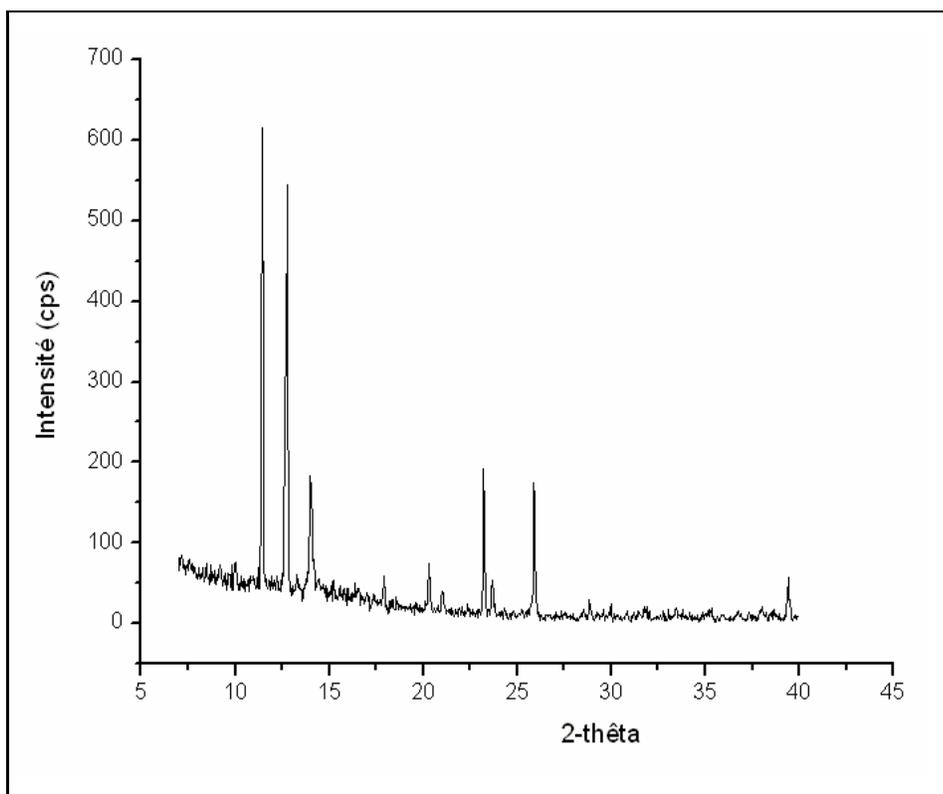


Figure III-2 : Diagramme de diffraction de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

III.5. Résolution et affinement de la structure:

La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ (No.14). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau III-1. L'atome de lanthane a été localisé par les méthodes directes grâce au 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 [3]. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par l'intermédiaire du programme XHYDEX, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. La géométrie des molécules d'eau ont été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O–H à 0,85Å et la distance H–H à 1,39Å, 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-5.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [4], POV-Ray inclus dans le Platon [5], Diamand [6] et Mercury [7].

Tableau III-1 : Données cristallographiques de $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

Données cristallographiques		
Formule empirique	$\text{La}_2\text{C}_{12}\text{O}_{16}\text{H}_8$	$\text{Nd}_2\text{C}_{12}\text{O}_{16}\text{H}_8$
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace (N°)	$\text{P2}_1/\text{c}$ (No.14)	
Masse moléculaire	686.0 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	696.7 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Paramètres de maille	$a = 7.0084(5) \text{ \AA}$ $b = 16.9634(5) \text{ \AA}$ $c = 7.1506(5) \text{ \AA}$ $\beta = 101.251(5)^\circ$	$a = 7.1043(1) \text{ \AA}$ $b = 16.8478(3) \text{ \AA}$ $c = 6.9426(1) \text{ \AA}$ $\beta = 101.416(1)^\circ$
Volume	833.77 \AA^3	814.53 \AA^3
Z	4	4
Densité calculée	2.730	2.841
Coefficient d'absorption	$5.148 \text{ (mm}^{-1}\text{)}$	$6.400 \text{ (mm}^{-1}\text{)}$
F(000)	643	656
Condition d'enregistrement		
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD	
Température (K)	293	
Longueur d'onde Mo(K α) (\AA)	0,71073	
Réflexions mesurées	8941	4173
Réflexions uniques (R_{int})	2739 (0.0345)	2367
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	$3.14 - 32.44^\circ$	$2.9 - 30.0^\circ$
h ; k ; l	-10/7; -25/25 ; -10/10	-9/9; -23/22 ; -9/9

Affinement		
Méthode d'affinement	moindres carrés sur $ F^2 $	
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	2174	2173
Rapport réflexions/paramètres	23	16
$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0.0338 (0.0495)	0.019(0.022)
$wR_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0.0673 (0.0712)	0.047(0.048)
GooF	1.1600	1.0510
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.6500, -1.3900	1.280 ; -1.203

Tableau III-2 : positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de : $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{éq}</i>
La	0.74256 (4)	0.079835(2)	0.49383 (4)	0.01242(1)
O11	0.3823(5)	0.0598(2)	0.5470(6)	0.0168(11)
O12	0.5975(5)	0.2141(2)	0.5557(6)	0.0184(11)
O13	0.2300(6)	0.3144(2)	0.6669(7)	0.0211(11)
O14	1.0118(5)	0.1515(2)	0.6804(6)	0.0190(11)
O21	0.9757(6)	0.0184(2)	0.3157(6)	0.0177(11)
O22	0.7338(5)	0.0705(2)	0.8659(6)	0.0186(11)
C11	0.3341(7)	0.1284(3)	0.5938(8)	0.0144(14)
C12	0.4365(8)	0.2010(3)	0.5969(8)	0.0148(14)
C13	0.2739(7)	0.2448(3)	0.6458(8)	0.0163(16)
C14	1.1735(7)	0.1687(3)	0.6501(8)	0.0149(12)
C21	0.9818(8)	0.0101(3)	0.1388(8)	0.0156(14)
C22	0.8796(7)	0.0328(3)	0.9458(8)	0.0151(12)
O1W	0.8613(7)	0.1779(8)	0.2666(6)	0.0236(12)
O2W	0.5207(8)	0.0841(8)	0.1632(6)	0.0201 (11)
H1	0.78160	0.21030	0.21160	0.0500
H2	0.97810	0.17850	0.24500	0.0500
H3	0.56370	0.08160	0.04930	0.0500
H4	0.41370	0.10740	0.13990	0.0500

$$U_{\text{éq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Tableau III-3 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec déviations standard du composé : $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

Polyèdre de Lanthane LaO9			
Atomes	Distances	Atomes	Distances
La — O11	2.647(4)	La — O11 ^I	2.522(4)
La — O12	2.567(4)	La — O21 ^{II}	2.735(4)
La — O14	2.416(4)	La — Ow1	2.575(3)
La — O21	2.488(4)	La — Ow2	2.564(6)
La — O22	2.678(5)	/	/
Groupement squarate SQ1			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C11—O11	1.275(6)	O11—C11—C12	129.5(5)
C12—O12	1.241(7)	O11—C11—C14	140.2(5)
C13—O13	1.237(6)	O12—C12—C11	129.1(5)
C14—O14	1.230(6)	O12—C12—C13	139.0(5)
C11—C12	1.423(7)	O13—C13—C12	137.7(5)
C12—C13	1.459(8)	O13—C13—C14	134.6(5)
C13—C14	1.473(7)	O14—C14—C11	137.2(5)
C14—C11	1.440(7)	O14—C14—C13	132.2(5)
		C12—C13—C14	87.6(4)
		C13—C12—C11	91.7(4)

		C12—C11—C14	90.2(4)
		C11—C14—C13	90.4(4)
Groupement squarate SQ2			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C21—O21	1.282(7)	O21—C21—C22	128.8(5)
C22—O22	1.246(6)	O21—C21—C22 ^{III}	142.2(5)
C21 ^{III} —O21 ^{III}	1.282(7)	O22—C22—C21	140.1(5)
C22 ^{III} —O22 ^{III}	1.246(6)	O22—C22—C21 ^{III}	128.9(5)
C21—C22	1.438(8)	O21 ^{III} —C21 ^{III} —C22 ^{III}	128.8(5)
C21—C22 ^{III}	1.477(8)	O21 ^{III} —C21 ^{III} —C22	142.2(5)
C22—C21 ^{III}	1.477(8)	O22 ^{III} —C22 ^{III} —C21	128.9(5)
C21 ^{III} —C22 ^{III}	1.438(8)	O22 ^{III} —C22 ^{III} —C21 ^{III}	140.1(5)
		C22—C21—C22 ^{III}	89.0(4)
		C21—C22—C21 ^{III}	91.0(4)
		C22—C21 ^{III} —C22 ^{III}	89.0(4)
		C21—C22 ^{III} —C21 ^{III}	91.0(4)

Code de symétrie : (I) : 1-x,-y, 1-z / (II) : 2-x,-y, 1-z / (III) : x, y, z-1.

Tableau III-4 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure du composé : $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

<i>Atome</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
La1	0.0105(1)	0.0117(1)	0.0156(2)	-0.0003(1)	0.0040(1)	0.0001(1)
O11	0.0148(17)	0.0107(18)	0.026(2)	-0.0022(15)	0.0068(16)	0.0002(14)
O12	0.0132(17)	0.0149(19)	0.029(2)	-0.0036(16)	0.0087(16)	-0.0012(14)
O13	0.0176(18)	0.0134(19)	0.034(2)	-0.0033(17)	0.0093(17)	-0.0009(15)
O14	0.0141(17)	0.018(2)	0.026(2)	-0.0039(17)	0.0068(16)	-0.0017(15)
O21	0.0186(18)	0.018(2)	0.0169(19)	0.0008(15)	0.0048(15)	0.0009(14)
O22	0.0142(17)	0.023(2)	0.019(2)	0.0036(16)	0.0039(15)	0.0059(15)
OW1	0.0191	0.0217	0.0319	0.0087	0.0094	0.0008
OW2	0.0165	0.0236	0.0201	0.0029	0.0032	0.0027
C11	0.012(2)	0.012(2)	0.019(3)	-0.0012(19)	0.0025(19)	-0.0002(18)
C12	0.016(2)	0.010(2)	0.019(3)	-0.0014(19)	0.005(2)	-0.0010(19)
C13	0.013(2)	0.016(3)	0.020(3)	-0.002(2)	0.0035(19)	-0.0022(19)
C14	0.013(2)	0.014(2)	0.017(2)	0.001(2)	0.0013(19)	-0.0012(19)
C21	0.016(2)	0.013(2)	0.018(3)	0.0006(19)	0.004(2)	0.0007(19)
C22	0.014(2)	0.017(2)	0.015(2)	0.000(2)	0.0049(19)	0.001(2)

III.6. Description de la structure :

III.6.1. Structure tridimensionnelle :

Les résultats des analyses structurales par les rayons X montrent clairement la formation d'un nouveau composé hybride de squarate de lanthane tétrahydraté, $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec les paramètres de mailles : $a=7.0084(5)$ Å, $b=16.9634(5)$ Å, $c=7.1506(2)$ Å, $\beta=101.251(5)^\circ$. (le complexe $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ cristallise dans le même groupe et système avec les paramètres de mailles : $a=7.1043(1)$ Å, $b=16.8478(3)$ Å, $c=6.9426(1)$ Å, $\beta=101.416(1)^\circ$).

L'unité asymétrique du composé $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ est dihydratée. Elle est constituée d'un atome central (La) lié par des liaisons covalentes au ligand organique (Acide squarique) et par des liaisons datives aux deux molécules d'eau (figure III-3).

Pour des raisons de convenance, les cycles-C de (C11, C12, C13, C14), (C21, C22 et leurs paires générées symétriquement C21^{III}, C22^{III}) des atomes squarate sont nommés respectivement SQ1, SQ2, représentent respectivement la molécule de l'acide squarique libre.

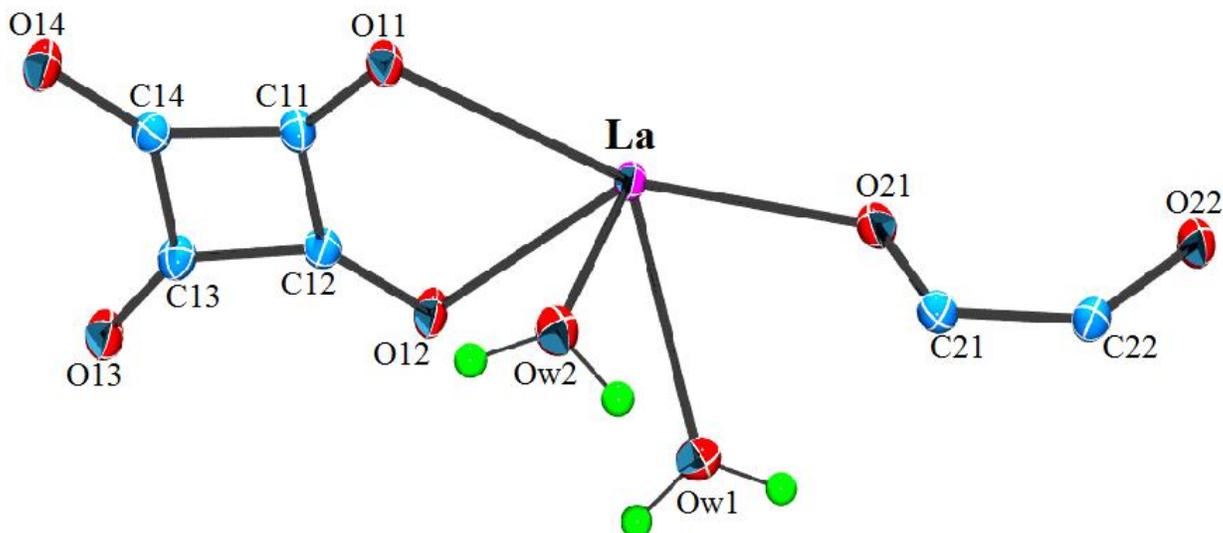


Figure III-3: ORTEP de l'unité asymétrique de la structure $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$.

Le composé est formé par l'assemblage de deux unités asymétriques par l'effet de symétrie, il est donc constitué de deux atomes centraux, trois ligands squarates et quatre molécules d'eau ligands (Figure III-4).

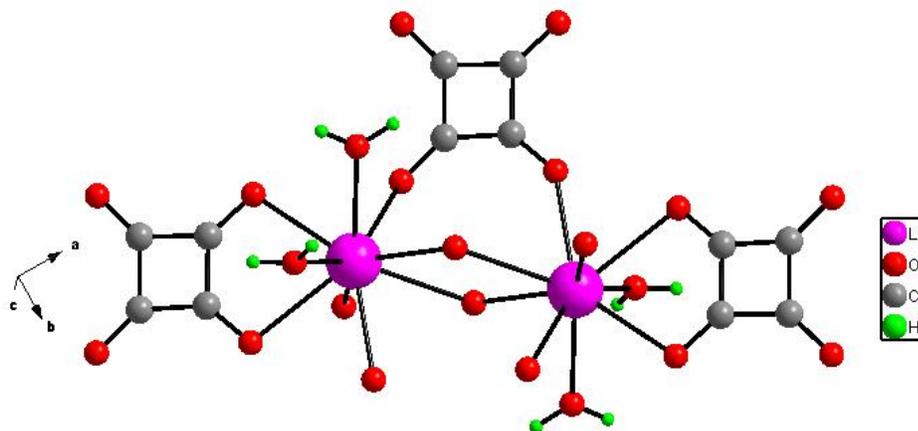


Figure III-4 : Motif de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$

La structure cristalline tridimensionnelle de ce composé est formée par des polyèdres de lanthane nonacoordinés par des atomes d'oxygène, de squarate et de molécules d'eau. Les figures (III-5, III-6, III-7) montrent le système d'interconnexion des entités mentionnées ci-dessus. Plus les liaisons d'hydrogène qui sont indiquées dans la figure III-8. Ces liaisons assurent la cohésion et la tridimensionnalité de la structure.



Figure III-5: Enchaînement en zigzag des polyèdres de lanthane La le long de l'axe a.

La figure III-5 montre que les polyèdres de lanthane La sont coordonnés au groupement squarate (SQ1) à l'aide de deux atomes d'oxygène chélatants (O11, O12), où

l'atome d'oxygène (O11) ponteur en même temps, et sont aussi coordonnés à l'atome d'oxygène (O14) (on dit que le groupement squarate(SQ1) est monodentate avec l'oxygène O14), reste l'atome d'oxygène (O13) de (SQ1) non-coordiné.

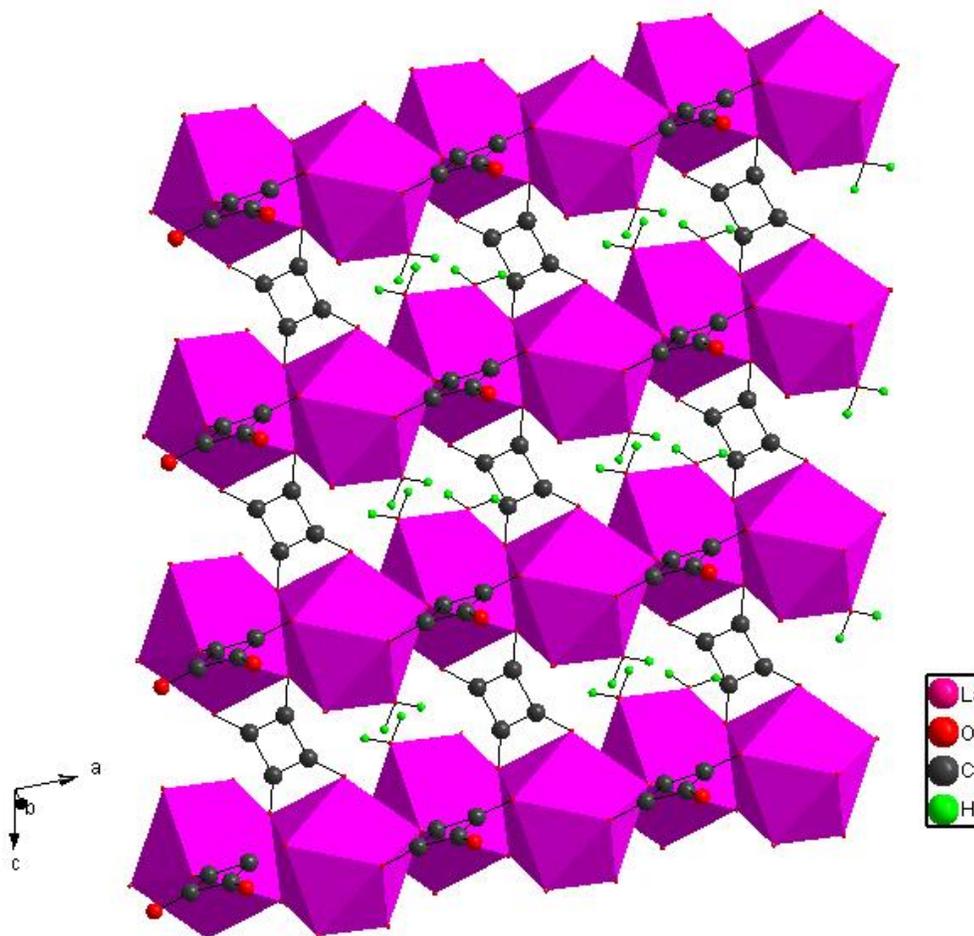


Figure III-6: Enchaînement en zigzag des polyèdres de lanthane La liés par le groupement squarate 2 (SQ2) le long de l'axe a.

La Figure III-6 présente l'enchaînement en zigzag des polyèdres LaO9 où ils sont connectés entre eux par les arêtes via les atomes (O11, O11⁽ⁱ⁾) et (O21, O21⁽ⁱⁱ⁾). Ces polyèdres enchaînés forment des files parallèles à l'axe a, ces files sont maintenues entre elles par le groupement squarate 2(SQ2).

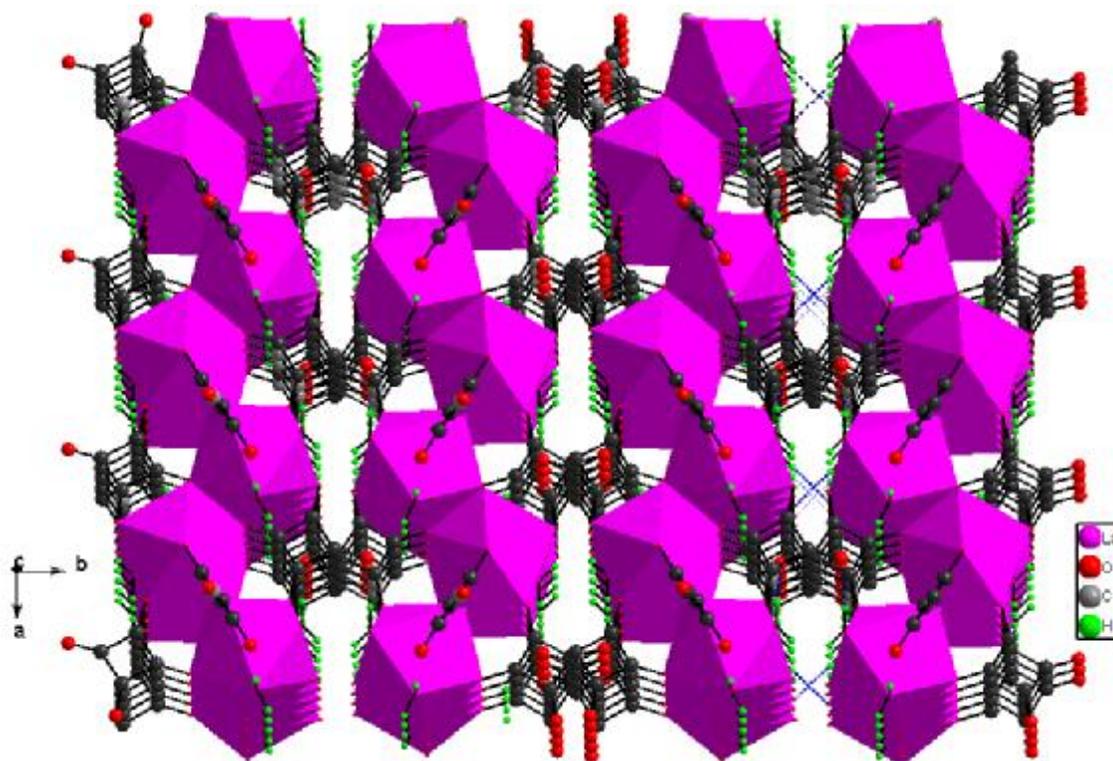


Figure III-7 : un empilement de couches de la structure $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ le long de l'axe b.

La figure III-7 montre que la structure $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ est un empilement de couches suivant l'axe b, comparables à celles de squarate de lanthanide, à savoir $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$; (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) [8], $(\text{NH}_4)\text{La}(\text{SO}_4)_2$ [9], $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2$ [10] et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [11].

La tridimensionnalité de la structure est assurée par l'interconnexion de ces couches avec une translation de $1/2$ selon l'axe b grâce au premier groupement squarate (SQ1) et les liaisons hydrogène intermoléculaires.

III.6.2. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe :

La cohésion des molécules dans le cristal est assurée par deux types d'interaction : liaisons hydrogène (O-H...O) intramoléculaire (donneur et accepteur font partie de la même molécule) et liaisons hydrogène (O-H...O) intermoléculaire (donneur et accepteur font partie de deux molécules différentes).

.Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été données à l'aide du programme PLATON. [12] La connexion entre les chaînes est assurée que par de faibles liaisons hydrogène du type O-H...O, vue que la distance entre les deux oxygènes est supérieure à 2.73Å [13], et que la valeur de D-H...A est inférieure à 180°« valeur optimale». [14 ;15] Quatre liaisons hydrogène sont observées : une intramoléculaire et trois intermoléculaires.

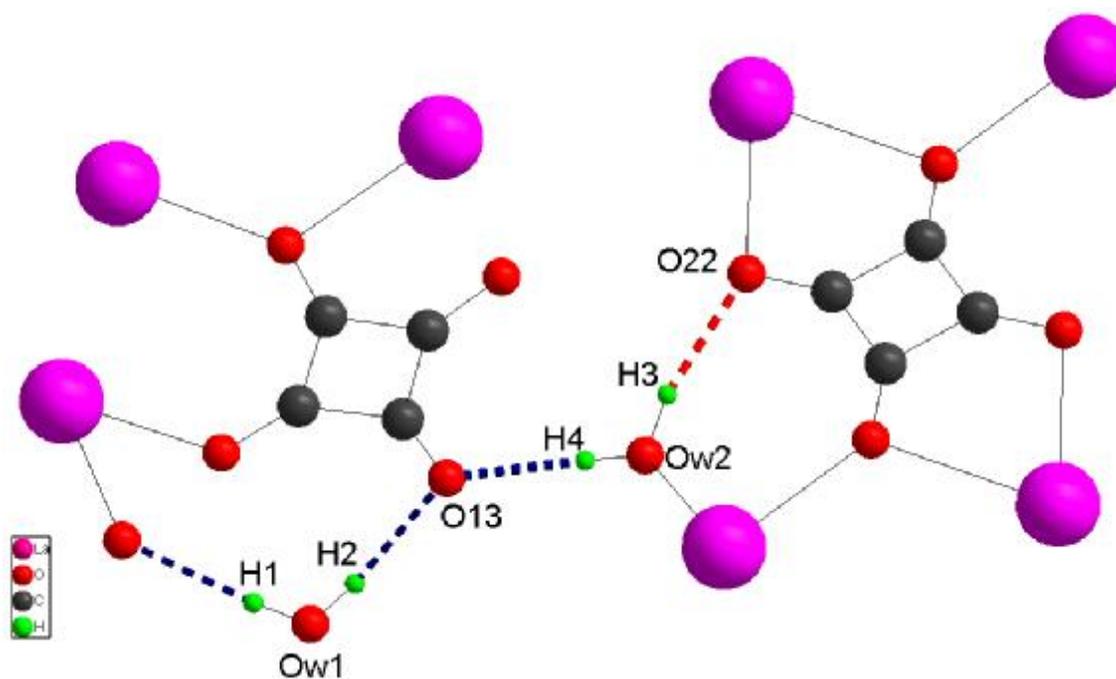


Figure III-8 : Les liaisons hydrogène intermoléculaires dans la structure du complexe $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

Dans notre structure, il y a quatre types d'interactions intermoléculaires:

La première interaction s'établit entre l'atome d'oxygène (O12) du groupement squarate 1 et un atome d'hydrogène H1 lié à une molécule d'eau OW1 d'une molécule voisine.

(OW1-H1...O12) [d (OW1- O12) = 2.8209 Å] avec un angle [OW1-H1-O12 = 175°]

Deux autres interactions entre l'atome d'oxygène (O13) non-coordiné du groupement squarate 1 et deux atomes d'hydrogène H2 et H4 liés respectivement à deux molécules d'eau OW1 et OW2 d'une molécule voisine, sont observées (Figure III-8) :

(OW1-H2....O13) [d (OW1- O13) = 2.8139Å]avec un angle [OW1-H2- O13 = 173°]et

(OW2-H4....O13) [d (OW2- O13) = 2.6710 Å]avec un angle [OW2-H4- O13 = 156°].

Une liaison hydrogène a été observée dans cette structure, entre l'atome d'oxygène (O22) du groupement squarate (SQ2) et la molécule d'eau OW2 via l'hydrogène H3.

(OW2-H3...O22) [d (OW2- O22) = 2.8356 Å] avec un angle [OW2-H3-O22 = 161°].

Cette structure peut être décrite comme des chaînes de molécules connectées entre elles via des liaisons hydrogène suivant l'axe b Les liaisons hydrogène intermoléculaires qui renforcent la cohésion de la structure et assurent sa tridimensionnalité; et suivant l'axe c eux aussi renforcent la cohésion de la structure.

Le rôle de ces interactions est le maintien de l'édifice cristallin, et montre le rôle qu'a la molécule du solvant (dans notre cas c'est H₂O) dans cet édifice.

L'ensemble des liaisons hydrogènes observé dans ce complexe est résumé dans le Tableau

III-5.

Tableau III-5: Les liaisons hydrogènes possibles dans $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$ générer par PLATON

D: atome donneur; A: atome accepteur.

$D-H...A^a$	$d(D-H)$ (Å)	$d(H...A)$ (Å)	$d(D...A)$ (Å)	$D-H...A$ (°)
Ow1 - H1... O12 ^I	0.8300	2.0000	2.8209	175.00
Ow1 - H2... O13 ^{II}	0.8600	1.9600	2.8139	173.00
Ow2 - H3... O22 ^{III}	0.9200	1.9500	2.8356	161.00
Ow2 - H4... O13 ^I	0.8400	1.8800	2.6710	156.00

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

III.6.3. Le polyèdre de coordination de lanthane:

Il ya un atome de lanthane La dans l'unité asymétrique. L'atome de lanthane est entouré par sept atomes d'oxygène qui proviennent du groupement squarate, et deux molécules d'eau, les polyèdres (LaO_9) de lanthane sont donc nonacoordinés.

L'atome de lanthane **La** est entouré de quatre atomes d'oxygène de squarate SQ1 (O11, O11⁽ⁱ⁾, O12, O14), de trois atomes d'oxygène de squarate SQ2 (O21, O21⁽ⁱⁱ⁾, O22) et deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau (OW1, OW2)(TableauIII-3et FigureIII-9(a)).

Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme à base triangulaire tricapé (FigureIII-9(b)). La géométrie du polyèdre LaO_9 est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale D_{3h} . Les trois oxygènes O11, O21⁽ⁱⁱ⁾ et OW1 occupent les trois positions capées [Figure III-9(b)] et ils sont distants des faces latérales du prisme respectivement de : 1.746 Å, 1.762 Å et 1.743 Å.

Les distances La-O sont comprises entre 2.416(4) Å et 2.735(4) Å (distance moyenne de $d_{La-O} = 2,576(4)$ Å) avec une dispersion moins large ($\Delta_{La-O} = 0,319$ Å) (Tableau III-3) En fait, les deux atomes d'oxygène de SQ2 (O21⁽ⁱⁱⁱ⁾, O22) chélatant (la pince du ligand) donnent deux distances beaucoup plus longues que les autres, 2.735(4) Å et 2.678(5) Å, l'un de ces deux atomes d'oxygène et c'est celui qui a la plus grande distance avec le La (2.735(4) Å) crée un pont La-O21⁽ⁱⁱⁱ⁾-La. Cette observation sur les distances La-O des squarates chélatants a été rapportée dans les composés de squarate de lanthanide peu hydratés [16].

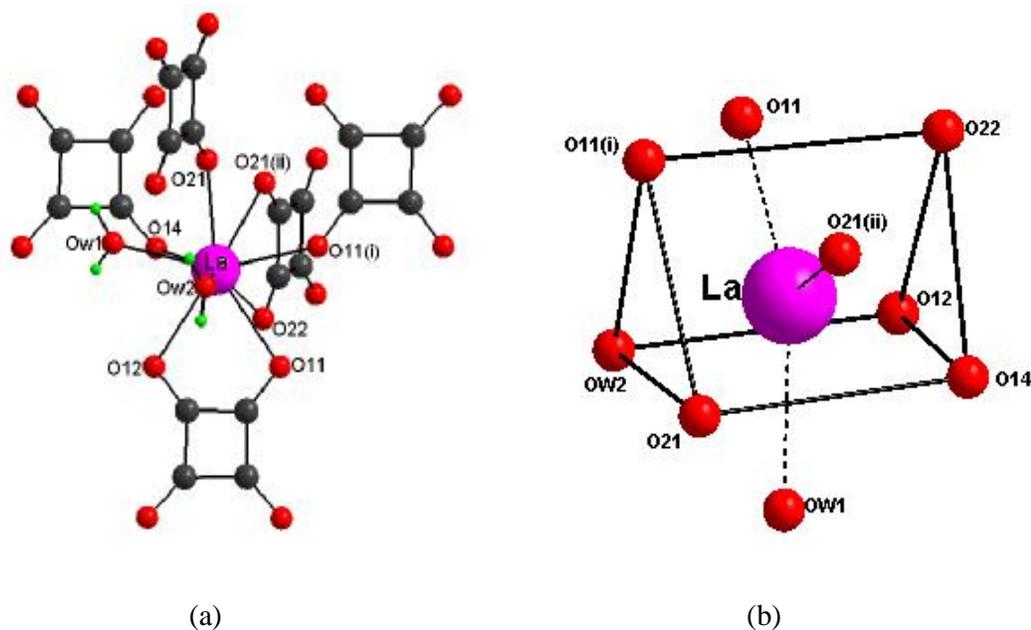


Figure III-9 : (a) Environnement de l'atome de lanthane La dans la structure de $[La_2(H_2O)_4(C_4O_4)_3]$

(b) Le polyèdre de Lanthane décrit comme un prisme tricarpé à base triangulaire.

III.6.4. Le ligand squarate :

Dans l'unité asymétrique de la structure de $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3]$, il y'a un groupement squarate dianion ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) nommé SQ1 et la moitié d'un deuxième groupement squarate nommé SQ2 qui sera complétée dans la structure par symétrie.

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, O12 et O14 sont liés respectivement avec trois atomes de Lanthane. Le ligand squarate SQ1 a un seul atome d'oxygène non lié, O13. Cependant, il est chélatant à travers ses deux atomes d'oxygène O11 et O12, où l'atome d'oxygène O11 est en même temps un atome d'oxygène ponteur. D'ailleurs, le groupement squarate est monodentate avec l'oxygène O14, ce qui fait que SQ1 relie trois atomes de lanthane, donc définit comme un ligand μ -3.

Chacun des trois atomes d'oxygène O11, O12 et O14 appartient au prisme à base triangulaire tricappés LaO_9 . O14 ponte un lanthane et un carbone du cycle carbonique.

Le groupement cyclique SQ1 est régulier et quasiment plan (Tableau III-3). Bien que les deux longueurs de liaisons La-O de la pince [2.522(4) Å et 2.567(4) Å] soient peu différentes, la chélation est retenue en comparant les deux angles adjacents O-C-C qui montrant un gap (la différence entre l'angle intérieure α et l'angle extérieur β de la pince) de $10\text{-}11^\circ$ sur le côté chélatant et seulement $3\text{-}5^\circ$ sur le côté opposé (figure III-10(a)) (Tableau III-3). en relation avec cette chélation de côté, une légère déformation trapézoïdale du cycle carbonique ou la liaison C-C de la pince est de 0.05 Å plus petite (1.423(7) Å) que celle opposée (1.473(7) Å). Ainsi, les liaisons latérales du cycle ont des valeurs intermédiaires (1.440(7) Å et 1.459(8) Å) (Tableau III-3). La figure III-10(a) montre le mode de coordination du groupement SQ1 qui est : « μ -3 bimono et bidentate ».

Le deuxième groupement squarate SQ2 est centrosymétrique, il est constitué de deux atomes de carbone (C21, C22) et de leurs paires générées symétriquement (C21^{III} , C22^{III}), qui sont liés aux quatre atomes d'oxygène (O21, O22, O21^{III} , O22^{III}), ces quatre atomes d'oxygène sont liés, à leurs tours, à quatre atomes de Lanthane, donc SQ2 est définit comme un ligand μ -4. Cependant, il est chélatant à travers ses deux atomes d'oxygène O21 et O22, où l'atome d'oxygène O21 est en même temps un atome d'oxygène ponteur. Les deux atomes

d'oxygène O21, O22 appartiennent au prisme à base triangulaire tricappés LaO_9 . Le groupement cyclique SQ2 est régulier et quasiment plan (Tableau III-3). Selon les critères de chélation établis par Slans et al. [18] sur des considérations des angles de la pince, la chélation dans le groupement SQ2 est peu remarquable en comparant les angles O-C-C adjacents qui montre un gap de 10° sur les deux cotés chélatant du cycle carbonique (figure III-10(b)) (Tableau III-3).

Les deux distances La-O de la pince [2.522(4) Å et 2.567(4) Å] sont très proches, une légère déformation trapézoïdale du cycle carbonique ou la liaison C-C des deux pinces équivalentes est de 0.039 Å plus petite (1.438(8) Å) que les liaisons latérales du cycle (1.477(8) Å).

La figure III-10(b) montre le mode de coordination du groupement SQ2 qui est :

« μ -4 bimono et bis-bidentate » qu'on trouve dans la structure $[\text{ce}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$. [19]

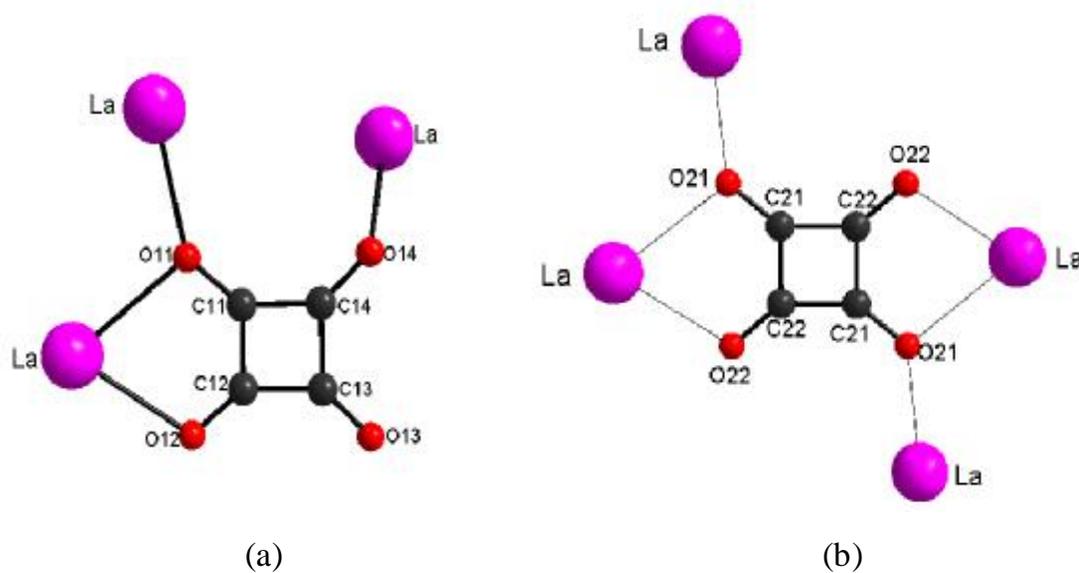


Figure III-10: (a) Le mode de coordination du groupement squarate SQ1.

(b) Le mode de coordination du groupement squarate SQ2.

III.7. Décomposition thermique de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$:

La stabilité thermique du nouveau composé squarate de lanthane tétrahydraté a été étudiée sous air par thermogravimétrie (T.G) et analyse thermique différentielle (ATD). En vue de détecter des événements thermiques qui peuvent apparaître lors de la décomposition de ce précurseur d'oxyde La_2O_3 , l'expérience ATG-ATD a été effectuée entre les températures de 20°C et de 1000°C avec un régime de chauffe de 10°C. min⁻¹.

La courbe TG de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ peut être décrite selon un processus à trois étapes significatives (Figure III-11). La perte totale de masse (49.16%) correspond à une masse théorique (46.67 %) et ainsi, en accord avec la composition déterminée à partir de la structure, c'est-à-dire $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

il est clair que le nouveau composé à base de lanthane $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$, est stable jusqu'à 180°C ,ce qui est consistant avec sa structure cristalline. Il n'ya pas de perte de masse avant 180°C, on constate une première perte vers 200°C de 10.5% de la masse initiale, correspondant aux quatre molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})_4$ ligands, Une deuxième perte est observée vers 420°C de 38.68% correspond au groupement squarate. La troisième étape est observée à 600°C et qui correspond à la décomposition de la formation de la phase oxocarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, au delà de 800°C en enregistrant la décomposition totale du complexe qui nous mène à l'oxyde de lanthane (La_2O_3) correspondant qui est le plus stable dans cette gamme de température (850°C - 1000°C).

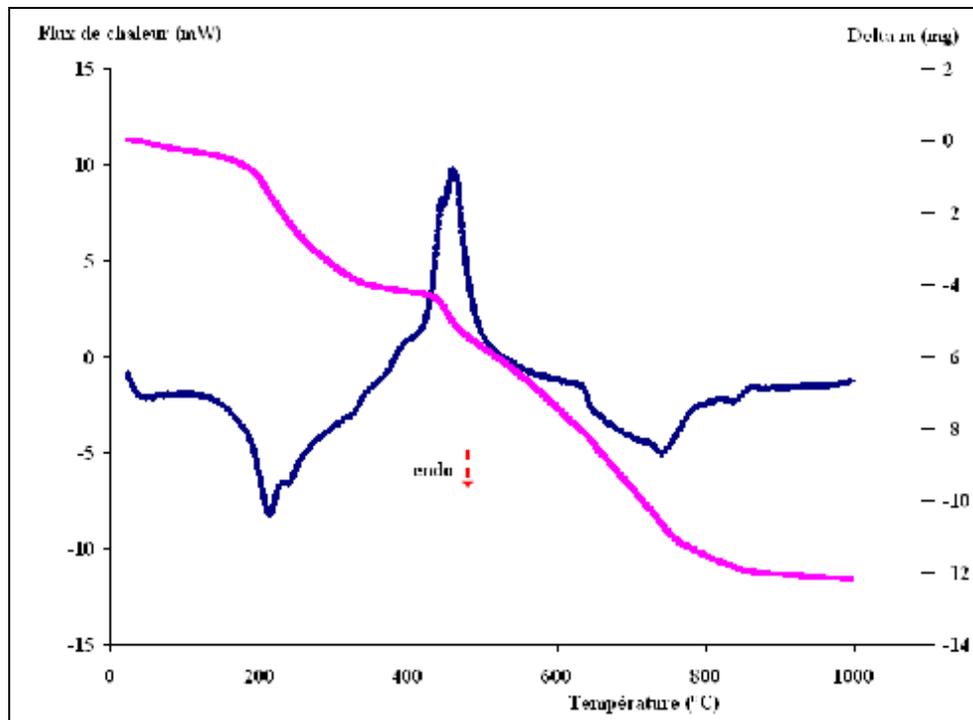


Figure III-11 : Courbe ATG/ATD de $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

En accord avec l'expérience thermogravimétrique, la courbe ATD (Figure III-11) présente clairement trois principaux signaux. Le premier signale est un événement endothermique, étendu sur un large domaine de température entre 50°C et 350°C ou le pic le plus intense apparaît à 220°C cela est dû au départ total des quatre molécules d'eau qui mène à l'effondrement de la structure cristalline. Le deuxième signale est un événement exothermique intense sur un domaine de température entre 380°C et 550°C ou le pic le plus intense apparaît à 450°C cela est dû au départ des groupements squarates sous forme de monoxyde de carbone qui est oxydé complètement en dioxyde de carbone sous air dans ces températures. Le troisième signale est un événement endothermique faible allant jusqu'à 1000°C qui correspond au départ du dioxyde de carbone au cours de la décomposition de la formation de la phase de faible cristallinité oxocarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, pour donner enfin l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

il est intéressant de remarquer que la décomposition de ce nouveau composé $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$, est achevée vers 900°C qui est la même température que celle du composé

à mixité anionique $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2$ [20] et très proche à ceux de mixité cationique [9, 21] soumis aux même régime thermique .

III.8. CONCLUSION :

La méthode de synthèse hydrothermale nous a permet d'obtenir un nouveau composé qui fait suite à une famille de squarates de lanthanides déjà étudié. La structure cristalline est tridimensionnelle et formée par des unités structurales de chaînes infinies en forme de zigzag de polyèdres de lanthane. Ces chaînes sont étendues le long de la rangée [100], liées les unes aux autres par le groupement squarate1(SQ1) de coordinance « μ -3 bimoto et bidentate ». Ce squarate assure la formation de couches parallèles aux plans (ac). L'autre groupement squarate(SQ2) de coordinance « μ -4 bimoto et bis-bidentate » assure la connexion de ces couches en formant une structure tridimensionnelle, via les liaisons d'hydrogène des molécules d'eau.

L'analyse du comportement thermique du composé montre que le composé est stable jusqu'à $T=180^\circ\text{C}$, puis se décompose selon un processus de trois étapes qui s'achève à 850°C avec formation d'oxyde de lanthane La_2O_3 .

III.9.RÉFÉRENCES:

- [1] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80). (1981).
- [2] International Centre for Diffraction Data (ICDD), NIST CDF data base (1994) Newton Square, P.A. (USA).
- [3] G.M. Sheldrick, SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [4] Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- [5] Spek, A. L. (2009). Acta Cryst. D65, 148–155.
- [6] Brandenburg, K. (2006). DIAMOND.Version 2.1C.Crystal Impact GbR, Bonn,Germany.
- [7] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [8] Patricia Bénard-Rocherullé, Hocine Akkari, LCSIM, UMR CNRS 6511, Institut de Chimie, Université de Rennes 1, Rennes, France.
- [9] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel & D. Louë, Powder Diffr. , 17 (2002) 1.
- [10] S. Govindarajan, K. C. Patil, H. Manohar & P. –E. Werner, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1986) 119.
- [11] T. Bataille & D. Louë, J. Mater. Chem., 12 (2002) 3487.
- [12] A. L. Spek, J. Appl. Crystallogr, 36, 7, (2003).
- [13] J-F. Petit, Thèse de doctorat, universiité paul Sabatier de Toulouse (1988)
- [14] T. Steiner et W. Saenger, Acta Cryst., B48 (1992) 819
- [15] R. Desiraju et T. Steiner, The Weak Hydrogène Bond in Structural Chemistry and Biology, (1999), IUCr/OUP
- [16] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, Inorg. Chem. Acta, 167 (1990) 69
- [17] I. D. Brown, J. Appl. Cristallogr., 29 (1996) 479.
- [18] X. Slans, M. Aguilõ, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve & M. Verdaguer, Inorg.Chem.29 (1990)775.
- [19] J.-C. Trombe, J.-F. Petit & A. Gleizes, New J. Chem., 12 (1988) 197.
- [20] H. Akkari, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [21] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel , D. Louë, Mater .Sci.Forum,228-231(2000) 325.

Chapitre IV

***Synthèse et étude structurale
du composé :***



OXALATO-CARBONATE DE PRASÉODYME DIHYDRATÉS: $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et l'étude de la structure par la diffraction des R.X sur monocristal d'un nouveau composé binucléaire de formule :



Le **praséodyme** est un élément chimique, de symbole Pr et de numéro atomique 59. C'est un métal gris argent du groupe des terres rares. Il fait partie de la famille des lanthanides. À température ambiante, il est ductile, malléable et s'oxyde lentement à l'air. Il est un peu plus résistant à la corrosion dans l'air que l'euporium, le lanthane, le cérium et le néodyme mais il produit une couche verte d'oxyde peu adhérente qui éclate lorsqu'elle est exposée à l'air. Il doit être conservé dans de l'huile minérale ou en ampoules scellées car il réagit fortement avec l'eau. Ce composé est caractérisé par sa Configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ et sa densité $6,773 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C .

Son état d'oxydation +3, on le trouve naturellement sous forme de cation trivalent.

En effet, les chimistes ont longtemps cru que le mélange d'oxyde de praséodyme-néodyme était un corps simple jusqu'à ce que Carl Auer von Welsbach les sépare en 1885.

Le praséodyme est paramagnétique à n'importe quelle température supérieure à 1 K .



Praséodyme

IV.2. SYNTHÈSE :

Le complexe $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3,3\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé par réaction hydrothermale à partir d'un mélange de Nitrate de praséodyme(III) (Alfa Aesar), d'acide squarique $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (Alfa Aesar), le mélange a été dissous dans 10 ml d'eau distillée sous agitation d'un rapport molaire de 2/3/714 (pH =2). La solution colloïdale obtenue a été homogénéisée et transférée dans un contenant en téflon de 23 ml de volume qui est lui-même introduit dans un autoclave en acier inoxydable. Cet autoclave est chauffé dans une étuve à 180°C pendant 2 jours. Le pH après traitement est resté inchangé. Les monocristaux verts obtenus de forme quelconque, ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée, et laissés à température ambiante.

IV.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE:

La structure a été résolue dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1 (No.2). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau IV-1. L'atome de praséodyme a été localisé par les méthodes directes grâce au 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 XHYDEX, puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. La géométrie des molécules d'eau ont 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 liaison. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure sont regroupés dans le tableau IV-4. Les liaisons hydrogène possibles sont consignées dans le tableau IV-5. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [2], POV-Ray inclus dans le Platon [3], Diamand [4] et Mercury [5].

Tableau IV-1 : Données cristallographiques de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Données cristallographiques	
Formule empirique	$\text{Pr}_2\text{C}_5\text{O}_{16}\text{H}_{10}$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1 (No.2)
Masse moléculaire	625,96 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Paramètres de maille	$a = 6,2980(4) \text{ \AA}$ $b = 8,6747(6) \text{ \AA}$ $c = 12,9727(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 105,461(6)^\circ$ $\beta = 90,489(6)^\circ$ $\gamma = 105,171(6)^\circ$
Volume	656,95(8) \AA^3
Z	2
Densité calculée	3,164 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption	7,434 (mm^{-1})
F(000)	592
Dimensions du cristal	0.11 0.13 0.12 (mm)
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Longueur d'onde Mo(K α) (\AA)	0,71073
Réflexions mesurées	8190
Réflexions uniques (R_{int})	3167 (0.0424)
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	3,54– 30,00°
h ; k ; l	-7/8; -12/11 ; -18/17

Affinement	
Méthode d'affinement	moindres carrés sur $ F^2 $
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	3167
Rapport réflexions/paramètres	16
$R_1(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0284 (0,0405)
$wR_2(F^2)$ pour $I > 2\sigma(I)$ (toutes les données)	0,0664 (0,073) ?
Goof	1,064
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	2,987, -2,123

Tableau IV-2 : positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de : $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}}$
Pr1	0.05889(5)	0.52891(4)	0.75754(2)	0.01002(9)
Pr2	0.30922(4)	0.16667(3)	0.57512(2)	0.00865(9)
C1	0.0427(9)	-0.1961(7)	0.6289(4)	0.0122(10)
C2	0.2320(9)	-0.1039(7)	0.7190(4)	0.0126(10)
C3	0.4460(9)	0.5520(7)	0.5460(4)	0.0105 (9)
C4	0.0938(12)	0.5793(10)	1.0210(5)	0.0292(16)
C5	-0.2151(9)	0.2085(7)	0.6317(4)	0.0118(10)
O11	0.0071(7)	-0.1141(5)	0.5666(4)	0.0187(9)
O12	-0.0564(7)	0.6591(5)	0.6259(4)	0.0144(14)
O21	0.3373(8)	0.0405(6)	0.7224(4)	0.0220(10)
O22	0.2647(8)	0.8162(6)	0.7834(4)	0.0205(9)

O31	0.3274(7)	0.4713(5)	0.6035(3)	0.0135(8)
O32	0.5200(7)	0.2973(5)	0.4445(4)	0.0168(8)
O41	0.1847(9)	0.6487(7)	0.9528(4)	0.0326(13)
O42	-0.1422(5)	0.8792(2)	0.3701(4)	0.0449(18)
O51	-0.3378(7)	0.0688(5)	0.5755(4)	0.0163(8)
O52	-0.0121(7)	0.2310(5)	0.6595(4)	0.0161(8)
O53	-0.2990(7)	0.3314(5)	0.6611(3)	0.0155(8)
Ow1	0.3584(5)	0.3976(4)	0.7931(2)	0.0255(10)
Ow2	-0.2320(5)	0.6713(4)	0.8371(2)	0.0482(11)
Ow3	-0.2230(5)	0.9769(4)	0.8060(2)	0.0482(11)
Ow4	0.2745(5)	0.2181(4)	0.9484(2)	0.0482(11)
Ow5	-0.465(2)	0.9604(16)	1.0107(12)	0.0482(11)
H11	0.3323	0.3532	0.8441	0.031
H12	0.4798	0.4736	0.8077	0.058
H21	-0.0948	0.6808	0.8373	0.031
H22	-0.2648	0.7068	0.9007	0.058
H31	-0.2957	0.9698	0.8604	0.058
H32	-0.1485	1.0765	0.8141	0.058
H41	0.1571	0.2241	0.9274	0.058
H42	0.3954	0.2814	0.9506	0.058

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

Tableau IV-3: Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs déviations standard du composé: $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Polyèdre de Praséodyme Pr1O9			
Atomes	Distances	Atomes	Distances
Pr1 — O12	2.482(5)	Pr1 — O52	2.476(5)
Pr1 — O22	2.421(5)	Pr1 — O53	2.524(4)
Pr1 — O31	2.659(4)	Pr1 — Ow1	2.541(3)
Pr1 — O41	2.501(5)	Pr1 — Ow2	2.547(3)
Pr1 — O42	2.505(3)	/	/
Polyèdre de Praséodyme Pr2O9			
Atomes	Distances	Atomes	Distances
Pr2 — O11	2.644(4)	Pr2 — O51 ^(I)	2.579(5)
Pr2 — O21	2.468(5)	Pr2 — O53 ^(I)	2.575(4)
Pr2 — O31	2.541(4)	Pr2 — O11 ^(II)	2.564(4)
Pr2 — O32	2.489(4)	Pr2 — O51 ^(II)	2.468(5)
Pr2 — O52	2.431(5)	/	/
Groupe oxalate OX1			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C1 — O11	1.264(7)	O11 — C1 — O12 ^(III)	127.3(5)
C1 — O12 ^(III)	1.237(7)	O21 — C2 — O22 ^(III)	125.7(6)
C2 — O21	1.243(8)	O11 — C1 — C2	115.9(5)

C2 — O22 ^(III)	1.265(8)	O12 ^(III) — C1 — C2	116.8(5)
C1 — C2	1.551(8)	O21 — C2 — C1	118.1(5)
/	/	O22 ^(III) — C2 — C1	116.3(5)
Groupement oxalate OX2			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C3 — O31	1.272(7)	O31 — C3 — O32 ^(IV)	125.9(5)
C3 ^(IV) — O32	1.241(7)	O31 — C3 — C3 ^(IV)	116.0(5)
C3 — C3 ^(IV)	1.569(8)	O32 ^(IV) — C3 — C3 ^(IV)	118.1(5)
Groupement oxalate OX3			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C4 — O41	1.259(9)	O41 — C4 — O42 ^(V)	125.9(7)
C4 ^(V) — O42	1.258(7)	O41 — C4 — C4 ^(V)	117.1(6)
C4 — C4 ^(V)	1.525(11)	O42 ^(V) — C4 — C4 ^(V)	117.0(6)
Groupement carbonate			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C5 — O51	1.275(7)	O51 — C5 — O52	122.7(5)
C5 — O52	1.275(7)	O51 — C5 — O53	118.7(5)
C5 — O53	1.282(7)	O52 — C5 — O53	118.7(5)

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

(V): -x, 1-y, 2-z.

Tableau IV-4: Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure du composé: $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
PR1	0.0107(2)	0.0095(2)	0.0095(2)	0.0035(1)	0.0013(1)	0.0012(1)
PR2	0.0067(1)	0.0070(1)	0.0134(2)	0.0044(1)	0.0013(1)	0.0023(1)
C1	0.010(2)	0.015(3)	0.013(2)	0.004(2)	-0.0004(18)	0.0047(19)
C2	0.013(2)	0.013(3)	0.013(2)	0.006(2)	0.0012(19)	0.0013(19)
C3	0.011(2)	0.011(2)	0.009(2)	0.0028(19)	0.0021(18)	0.0046(18)
C4	0.028(4)	0.037(4)	0.011(3)	0.007(3)	0.000(2)	-0.011(3)
C5	0.010(2)	0.015(3)	0.012(2)	0.004(2)	0.0039(18)	0.0053(19)
O11	0.017(2)	0.015(2)	0.020(2)	0.0094(17)	0.0000(16)	0.0034(15)
O12	0.021(2)	0.011(2)	0.023(2)	0.0065(17)	-0.0067(17)	0.0000(16)
O21	0.026(2)	0.016(2)	0.021(2)	0.0101(18)	-0.0059(18)	-0.0041(17)
O22	0.021(2)	0.020(2)	0.019(2)	0.0116(18)	-0.0054(17)	-0.0027(17)
O31	0.0162(19)	0.0135(19)	0.0142(19)	0.0079(16)	0.0080(15)	0.0056(15)
O32	0.024(2)	0.0086(19)	0.019(2)	0.0058(16)	0.0085(16)	0.0040(15)
O41	0.034(3)	0.038(3)	0.014(2)	0.010(2)	-0.0002(19)	-0.014(2)
O42	0.051(4)	0.047(4)	0.012(2)	0.008(2)	-0.003(2)	-0.029(3)
O51	0.0110(19)	0.0107(19)	0.022(2)	-0.0042(16)	-0.0017(15)	0.0025(14)
O52	0.0065(18)	0.016(2)	0.023(2)	0.0007(17)	-0.0008(15)	0.0023(14)
O53	0.0119(19)	0.0114(19)	0.022(2)	-0.0008(16)	-0.0033(15)	0.0058(15)
OW1	0.019(2)	0.033(3)	0.030(3)	0.018(2)	-0.0006(18)	0.0065(19)
OW2	0.056(3)	0.031(2)	0.056(3)	0.008(2)	0.017(2)	0.0141(19)
OW3	0.056(3)	0.031(2)	0.056(3)	0.008(2)	0.017(2)	0.0141(19)
OW4	0.056(3)	0.031(2)	0.056(3)	0.008(2)	0.017(2)	0.0141(19)
OW5	0.056(3)	0.031(2)	0.056(3)	0.008(2)	0.017(2)	0.0141(19)

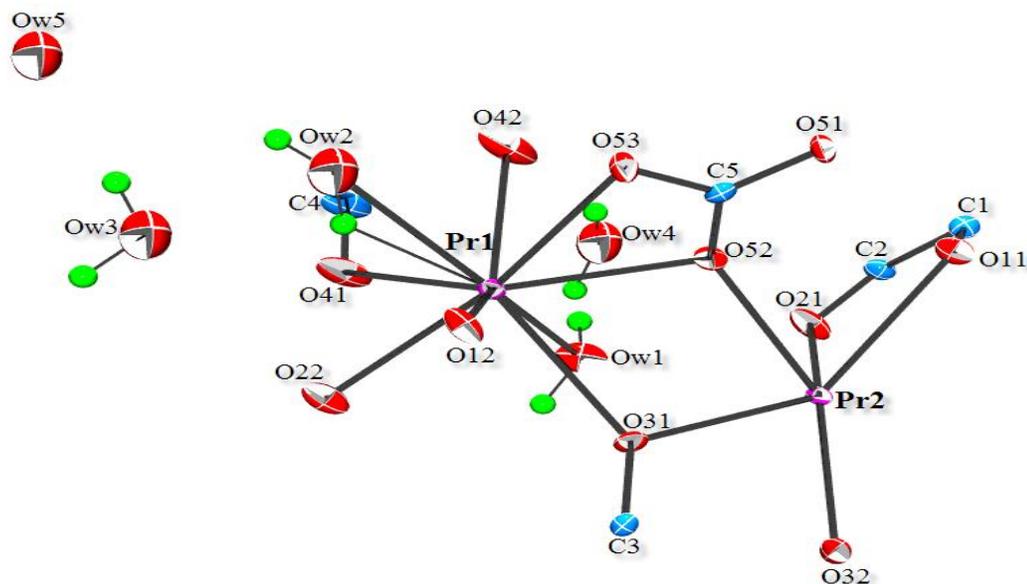
IV.4. DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE:

IV.4.1. Structure tridimensionnelle:

Les résultats des analyses structurales par les rayons X montrent clairement la formation d'une nouvelle famille de composé hybride d'Oxalato-carbonate de praséodyme dihydraté, où sa structure cristalline tridimensionnelle est formée par des polyèdres de praséodyme nonacoordinés par des atomes d'oxygène d'Oxalates, de carbonate et de molécules d'eau.

La structure cristalline du composé $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ possède un arrangement tridimensionnel. Cela est dû à l'interconnexion des polyèdres de praséodyme Pr1 et Pr2 ainsi que les groupements oxalates. (Tableau IV-3).

L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de praséodyme (III), Pr1 qui est coordiné à trois groupements oxalates et un groupement carbonate : l'oxalate1 via les deux atomes d'oxygène O12 et O22, l'oxalate2 via l'atome d'oxygène O31, l'oxalate3 via les deux atomes d'oxygène O41 et O42, le carbonate via les deux atomes d'oxygène O52 et O53, La sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau Ow1, Ow2. De même pour Pr2 qui est coordiné à deux groupements oxalates et un groupement carbonate : l'oxalate1 via les deux atomes d'oxygène O11 et O21, l'oxalate2 via les deux atomes d'oxygène O31 et O32, La sphère de coordination est complétée par le carbonate via l'atome d'oxygène O52.



FigureIV-1: ORTEP de l'unité asymétrique de la structure



La charpente est constituée de deux types de polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ et Pr2O_9 reliés par trois groupements oxalates (OX1, OX2, OX3).

Les paires de polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ liées par le groupement oxalate OX3 via les atomes d'oxygène (O41, O42) et (O41(V), O42(V)) se déploient en couches parallèles au plan (bc).

Les polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ sont à $\frac{1}{2}$ de b, $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de c ; l'ion oxalate OX3 se situe lui aussi en position $(0, \frac{1}{2}, 0)$ de la maille élémentaire.

Les figures (IV-2, IV-3 et IV-4) montrent l'enchaînement des polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ sur les différents plans.

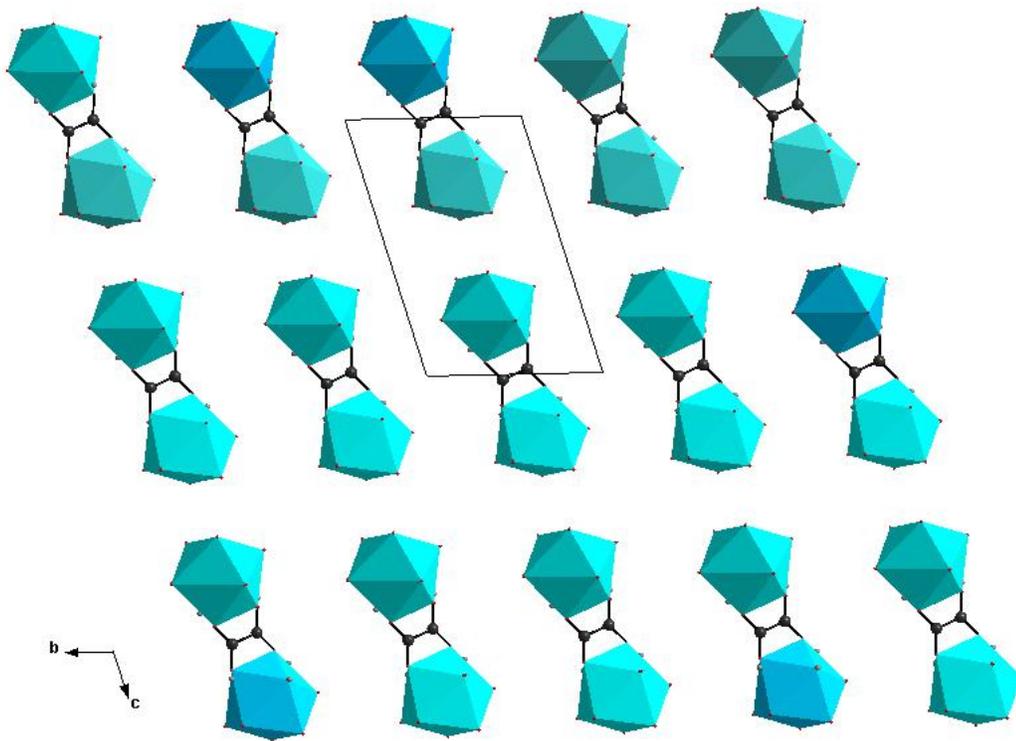
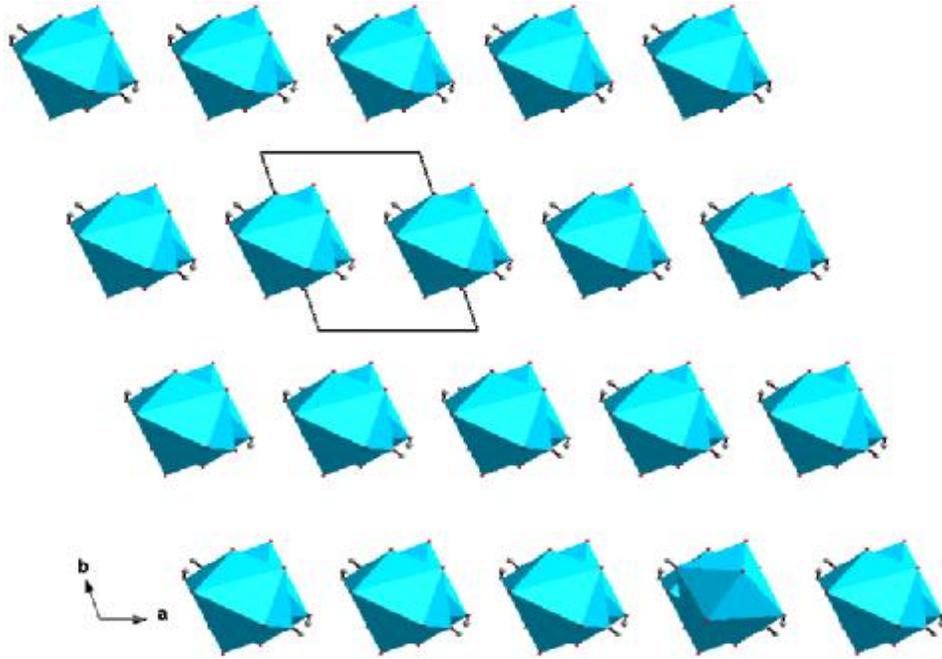
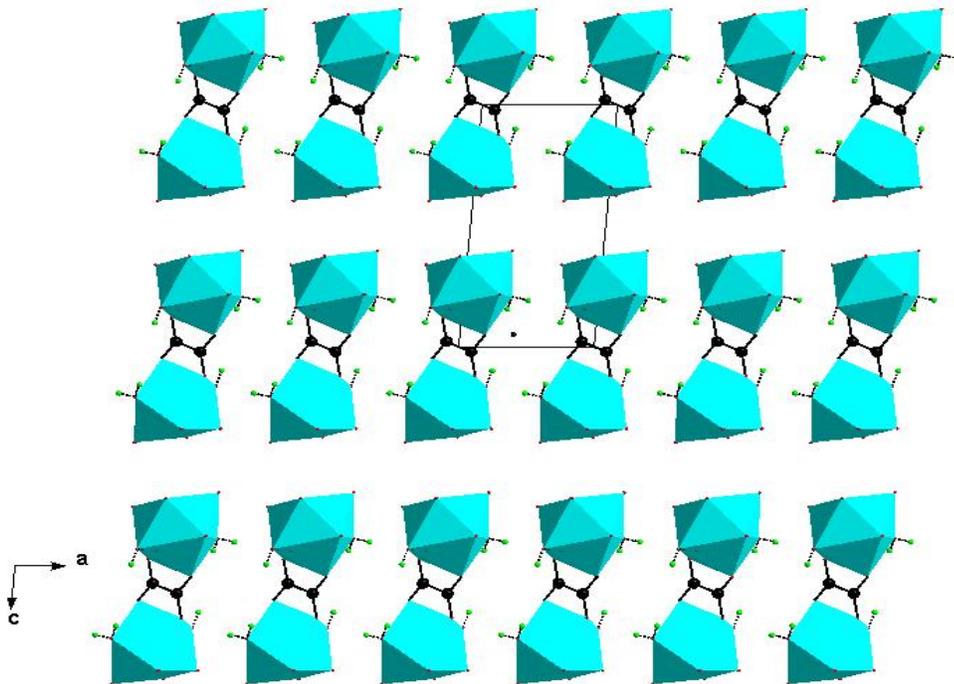


Figure IV-2: Projection des paires de polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ selon le plan (bc).



FigureIV-3:Projection des paires de polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ selon le plan (ab).



FigureIV-4:Projection des paires de polyèdres $\text{Pr1O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ selon le plan (ac).

Les polyèdres de Pr₂ forment des files parallèles à l'axe a. En fait, ces files sont formées par des polyèdres Pr₂O₉, reliés en zigzag suivant l'axe a partagent des arêtes constituées de l'atome d'oxygène O11 qui appartient au groupement oxalate OX1 et son équivalent O11(I), ainsi que les équivalents de l'atome d'oxygène O51, c'est-à-dire, O51(I), O51(II) (figure IV-5), où l'ion carbonate est lié à ces polyèdres dans le but de renforcer la cohésion de la structure. Ces files sont maintenues entre elle par le groupement oxalate OX2 (figure IV-6).

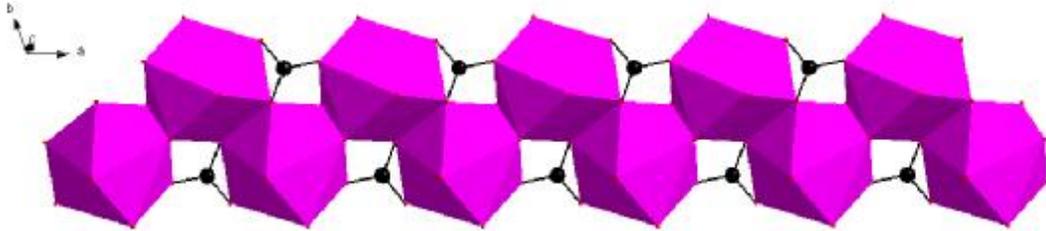


Figure IV-5: enchaînement en zigzag des polyèdres Pr₂O₉ le long de l'axe a.

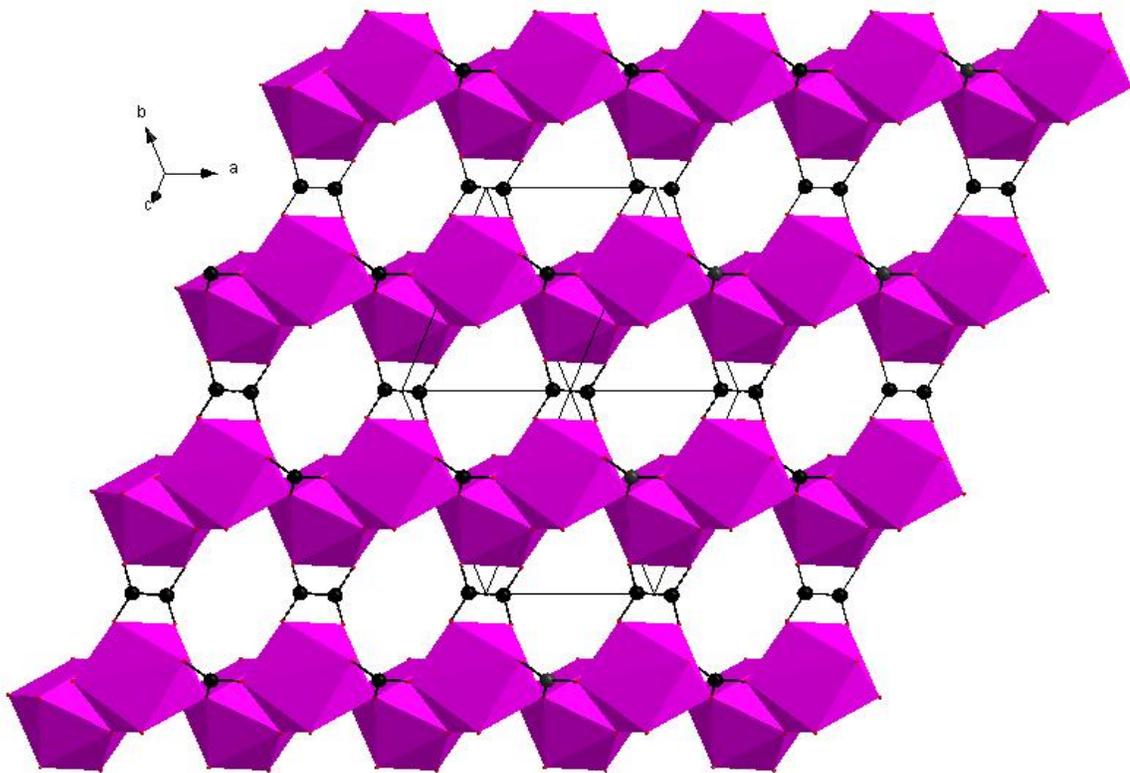


Figure IV-6: enchaînement en zigzag des polyèdres de Praséodyme Pr₂ reliés par le groupement oxalate OX2 le long de [111].

Les polyèdres Pr_2O_9 constitués de chaînes infinies en zigzag parallèles à l'axe a . Ces chaînes sont liées par le groupement oxalate OX_2 et se développent dans le réseau sous forme de couches parallèlement au plan (ab) . Ces couches se répètent périodiquement le long de l'axe c (figure IV-7). Les polyèdres $\text{Pr}_1\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ vont être liés aux polyèdres Pr_2O_9 à travers les arêtes ($\text{O}31, \text{O}52$) qui proviennent du rôle chélateur et ponteur ($\text{O}31$ du groupement oxalate OX_2 et $\text{O}52$ du groupement carbonate), et ils sont aussi liés aux polyèdres Pr_2O_9 via l'atome d'oxygène $\text{O}53$ qui appartient au groupement carbonate et qui joue le rôle d'une double chélation, il chélate deux atomes de praséodymes, Pr_1 par les deux atomes d'oxygène ($\text{O}52, \text{O}53$) et Pr_2 par les deux atomes d'oxygène ($\text{O}51, \text{O}53$) (figure IV-8). Ces couches polymériques en présence de l'ion carbonate s'empilent perpendiculairement à c (figure IV-9).

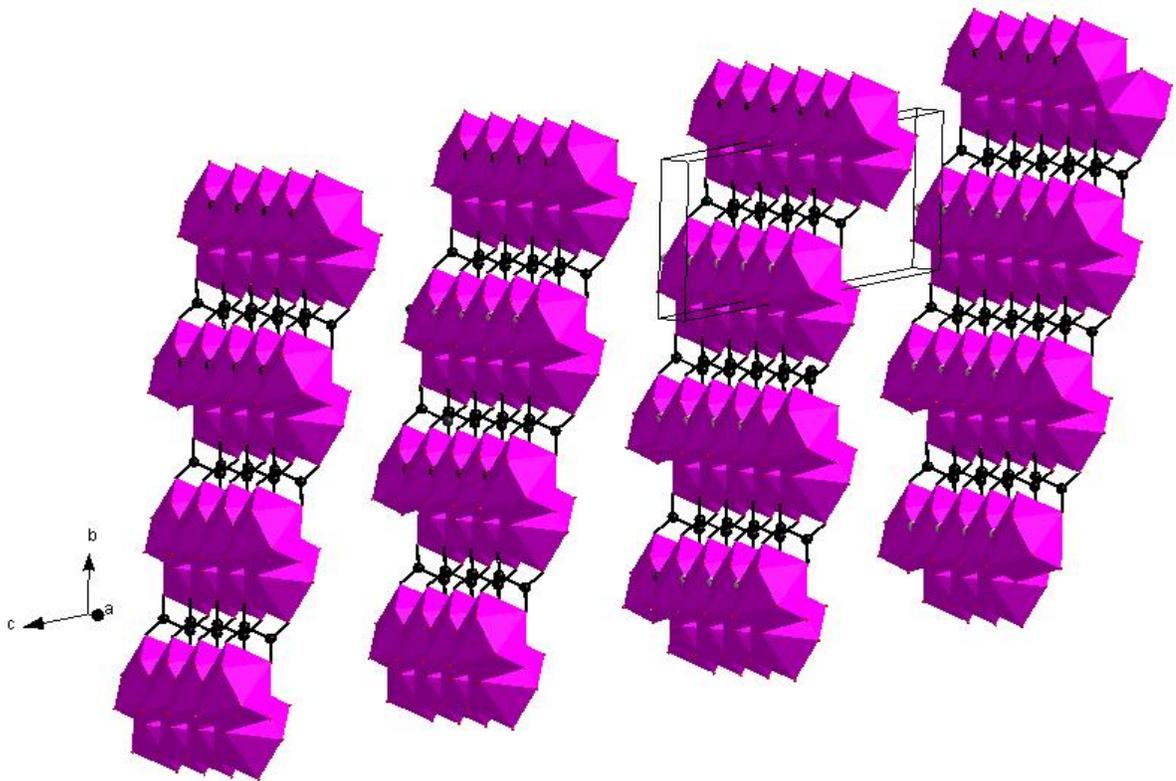
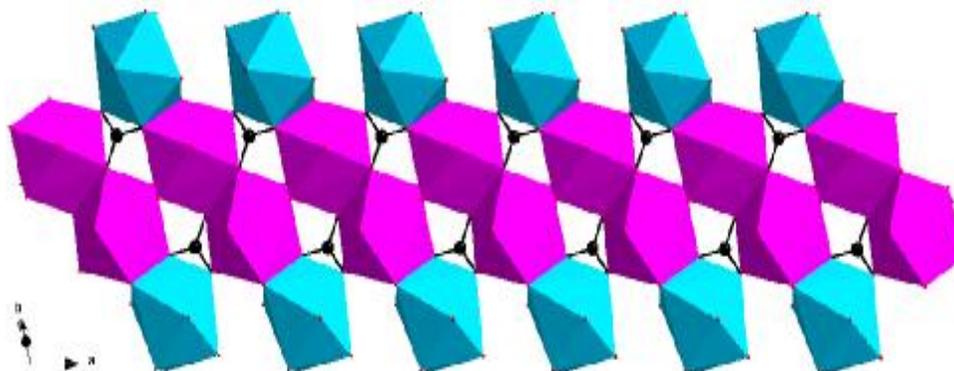
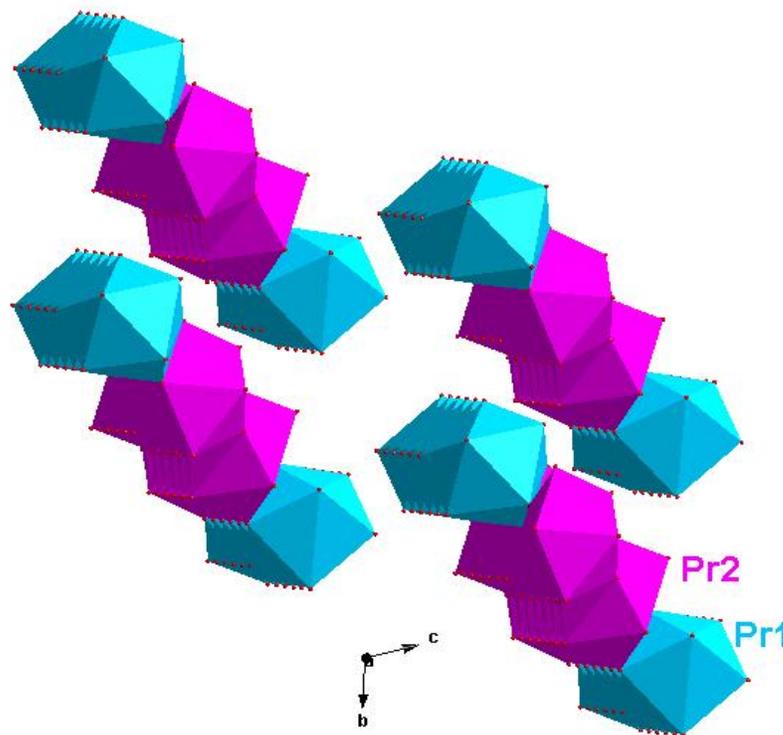


Figure IV-7: empilement des couches de polyèdres Pr_2O_9 liés par OX_2 le long de l'axe c .



FigureIV-8: enchaînement des polyèdres Pr_2O_9 et $\text{Pr}_1\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ liés par le groupement carbonate le long de l'axe a.



FigureIV-9:empilement des couches polymériques

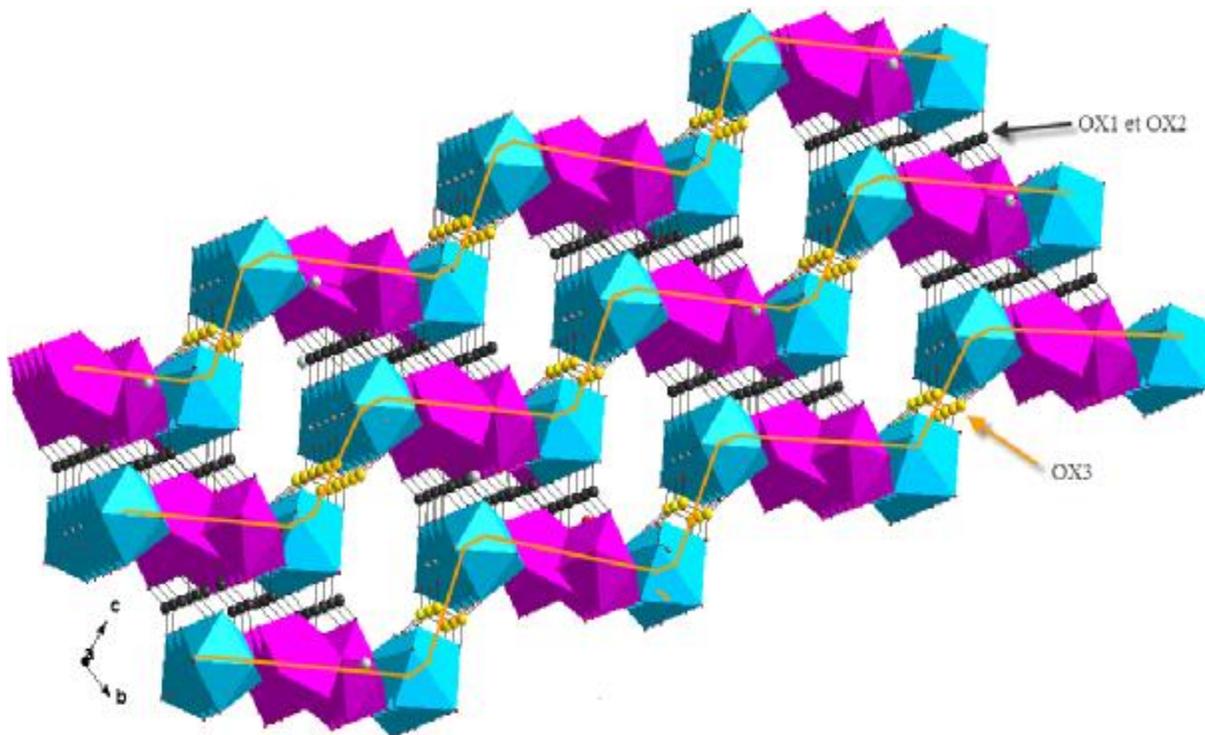
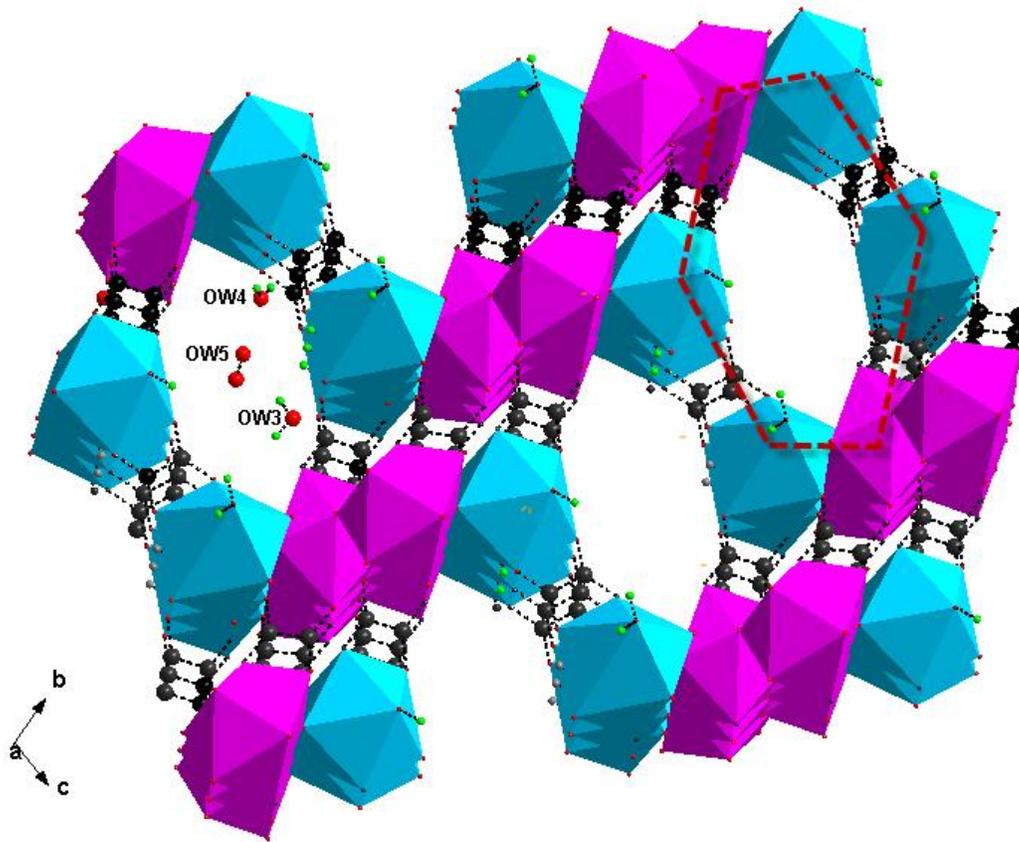


Figure IV-10: Vue partielle de l'enchaînement de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (bc).

La figure IV-10 montre que la structure $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ n'est qu'un empilement de couches ondulées qui se développe parallèlement à l'axe b, comparable à celles de squarate de lanthanide, à savoir $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ [6], $(\text{NH}_4)\text{La}(\text{SO}_4)_2$ [7], $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2$ [8] et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9].

L'espace entre les couches est très limité à cause de l'entité organique qui peut être insérée, la distance entre deux couches successives est de 6.504 Å. Ceci est comparable à celle observée dans la structure 3D de $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (6.630 Å) [10], de structure en couches $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CN}_3\text{H}_6)$ (6.618 Å) [11] et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})\text{K}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.530 Å) [12].

La tridimensionnalité est assurée par la connexion de ces couches grâce aux trois groupements oxalates (OX1, OX2, OX3) (Figure IV-10). Le groupement oxalate OX3 relie les polyèdres des couches polymériques liés par le groupement carbonate (Figure IV-9) en formant ainsi les couches ondulées, ces couches ondulées vont être connectées à leur tour par Les groupements oxalates OX1 et OX2 donnant un empilement de couches ondulées donc une structure tridimensionnelle.



FigureIV-11: Vue partielle de l'enchaînement 3D de la structure.

La figure IV-11 montre la direction des canaux qui résultent de l'empilement des couches ondulées formées par les polyèdres de praséodyme Pr_2O_9 et $\text{Pr}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ et l'ion carbonate reliés par les groupements oxalates (OX1,OX2,OX3).Les canaux de grande taille qui apparaissent entre ces couches liées sont occupés par les molécules d'eau zéolythiques (OW3,OW4,OW5).

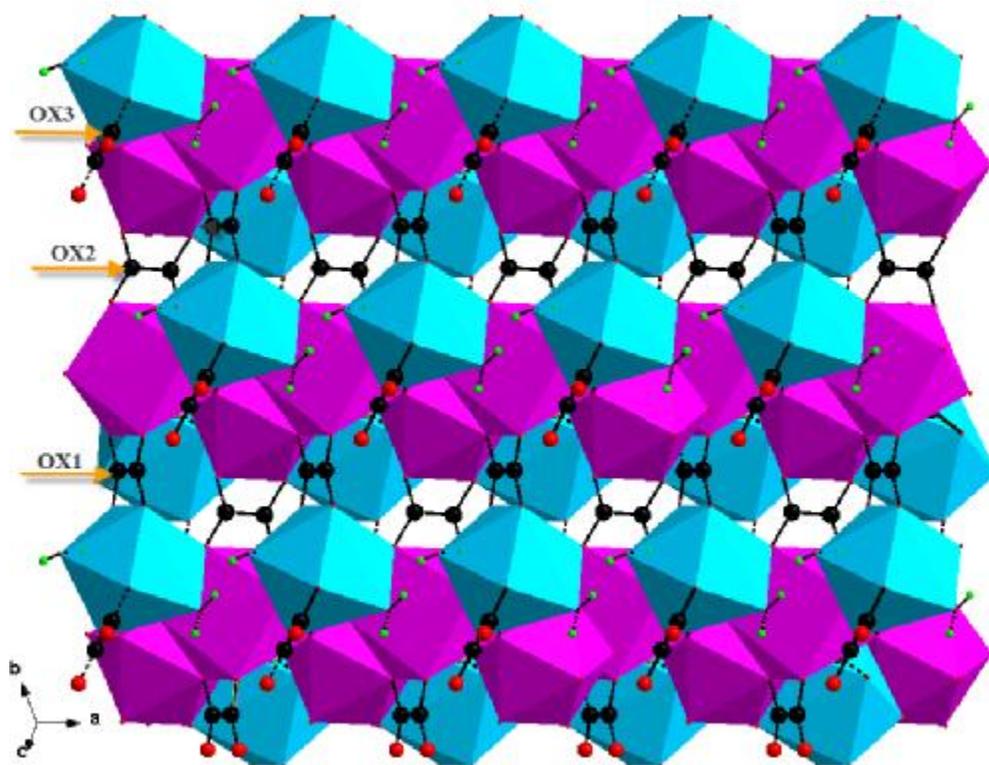


Figure IV-12: Représentation de la position des trois groupements oxalates.

Les deux oxalates OX1 et OX2 sont perpendiculaires, assurant la connexion des atomes de praséodyme (Pr1, Pr2) et (Pr2, Pr2) respectivement selon les axes a et b, ainsi que l'ion oxalate OX3 qui assure lui aussi la connexion des atomes de praséodyme (Pr1, Pr1) selon l'axe (a+b) (figure IV-12).

Tableau IV-5: Les liaisons hydrogènes possibles dans $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ généré par PLATON.

D: atome donneur; A: atome accepteur.

$D-H\dots A^a$	$d(D-H)$ (Å)	$d(H\dots A)$ (Å)	$d(D\dots A)$ (Å)	$D-H\dots A$ (°)
Ow1 - H11... Ow4	0.8500	1.9900	2.832(4)	172.00
Ow1- H12...Ow2(I)	0.8500	2.1000	2.944(5)	176.00
Ow2- H22..Ow4(II)	0.8500	1.9000	2.730(4)	167.00
Ow3 - H31....Ow5	0.8500	2.2400	3.091(15)	176.00
Ow3-H31..Ow5(III)	0.8500	2.3300	3.124(14)	156.00
Ow3- H32..O42(IV)	0.8500	2.4500	3.186(5)	146.00

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

(IV) : 1+x, 1+y, z

La cohésion de la structure est renforcée par les liaisons hydrogène (Tableau IV-5) beaucoup moins fortes que celles trouvées dans la structures déjà décrite dans le chapitre précédent (chapitre III). Les interactions sont tous fortes et surtout celles observées entre les deux hydrogènes H11 et H22 des deux molécules d'eau Ow1 et Ow2 et les molécules d'eau Ow4 et Ow4(II) respectivement.

IV.4.2. Les polyèdres de coordination du Praséodyme :

Il y'a deux atomes de praséodyme Pr1 et Pr2 dans L'unité asymétrique de la structure $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3,3\text{H}_2\text{O}$, chacun de ces deux atomes est entouré par neuf atomes d'oxygène qui proviennent du groupement carbonate et des entités oxalates, ainsi que des molécules d'eau.

L'atome de praséodyme Pr1 est entouré par deux atomes d'oxygène d'oxalate OX1 (O12, O22), un atome d'oxygène d'oxalate OX2 (O31), deux atomes d'oxygène d'oxalate OX3 (O41, O42). La sphère de coordination est complétée à neuf par deux atomes d'oxygène de carbonate (O52, O53) et deux molécules d'eau fortement liées (Ow1, Ow2)(Tableau IV-3). L'arrangement des atomes d'oxygène autour du praséodyme est montré sur la figure IV-13(a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (figure IV-13(b)), dont la position capée est occupée par un atome d'oxygène (O41) du groupement oxalate OX3, et à une distance de l'atome de praséodyme égale à 2.501(5) Å et du premier plan carré à 1.728 Å.

Cet arrangement est observé dans plusieurs organolanthanidique [13-15].La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale. Cet écart à la géométrie idéale provient d'une coordinance élevée et constituée par des oxygènes de ligands différents présentant plusieurs modes de coordination.

Les distances sont comprises entre 2.421(5) et 2.659(4) Å (distance moyenne de $d_{\text{Pr1-O}} = 2,517\text{Å}$) avec une dispersion moins large ($\Delta_{\text{Pr1-O}} = 0.238 \text{ Å}$) (Tableau IV-3). Cependant, on remarque que l'atome O31 à une distance de 2.659(4) Å; cela est probablement dû au rôle chélateur et ponteur de l'atome d'oxygène O31.

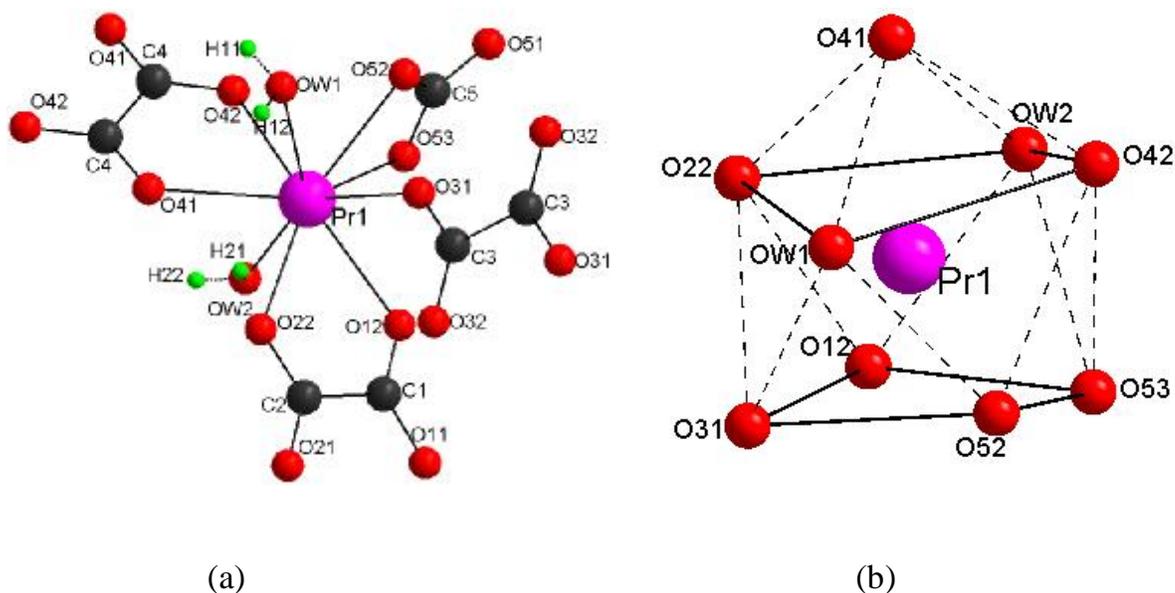


Figure IV-13: (a) Environnement de l'atome de praséodyme Pr1 dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$

(b) le polyèdre de Pr1 décrit comme un antiprisme carré monocapé dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$

L'atome de praséodyme Pr2 est entouré de trois atomes d'oxygène d'oxalate OX1 (O11, O21, O11(II)), de deux atomes d'oxygène d'oxalate OX2 (O31, O32). La sphère de coordination est complétée à neuf par quatre atomes d'oxygène de groupement carbonate (O52, O51(I), O53(I), O51(II)) de trois groupes de symétrie équivalente avec des modes de coordination mono-et bidentate (Tableau IV-3).

L'arrangement des atomes d'oxygène autour du praséodyme est montré sur la figure IV-14(a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (figure IV-14(b)), dont la position capée est occupée par un oxygène de symétrie équivalente de O51 du groupement carbonate, et à une distance de l'atome de praséodyme égale à 2.468(5) Å et du premier plan carré à 1.587 Å.

La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale. Cet écart à la géométrie idéale provient d'une coordinance élevée et constituée par des oxygènes de ligands différents présentant plusieurs modes de coordination.

Les distances sont comprises entre 2.431(5) et 2.644(4) Å (distance moyenne de $d_{Pr1-O} = 2,528\text{Å}$) avec une dispersion moins large ($\Delta_{Pr1-O} = 0.213\text{ Å}$) (Tableau IV-3).

Cependant, on remarque que l'atome O11 à une distance de 2.644(4) Å; cela est probablement dû au rôle chélateur et ponteur de l'atome d'oxygène O11. On note que la distance entre les deux praséodymes (Pr1 et Pr2) est de 6.476 Å. Cette valeur indique que la distance métal...métal est principalement gouvernée par la nature et le mode de coordination de ligand [16].

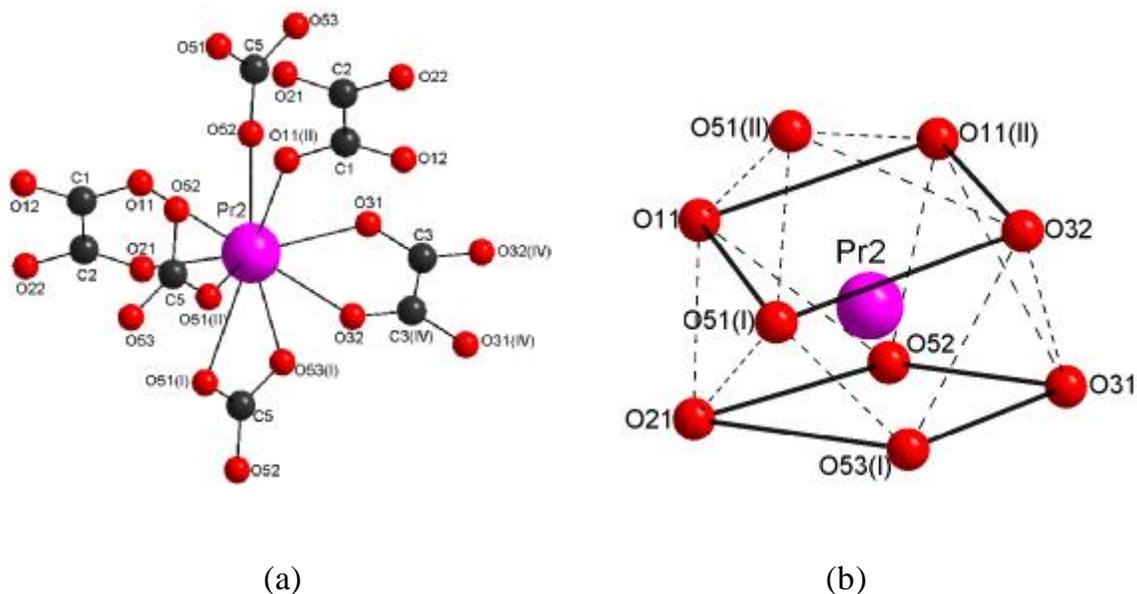


Figure IV-14 : (a) Environnement de l'atome de praséodyme Pr2 dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3,3\text{H}_2\text{O}$
 (b) le polyèdre de Pr2 décrit comme un antiprisme carré monocapé dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3,3\text{H}_2\text{O}$

IV.4.3. Les ligands :

IV.4.3.1. Les groupements oxalates :

L'unité asymétrique de la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contient trois anions oxalates OX1, OX2 et OX3 cristallographiquement différents.

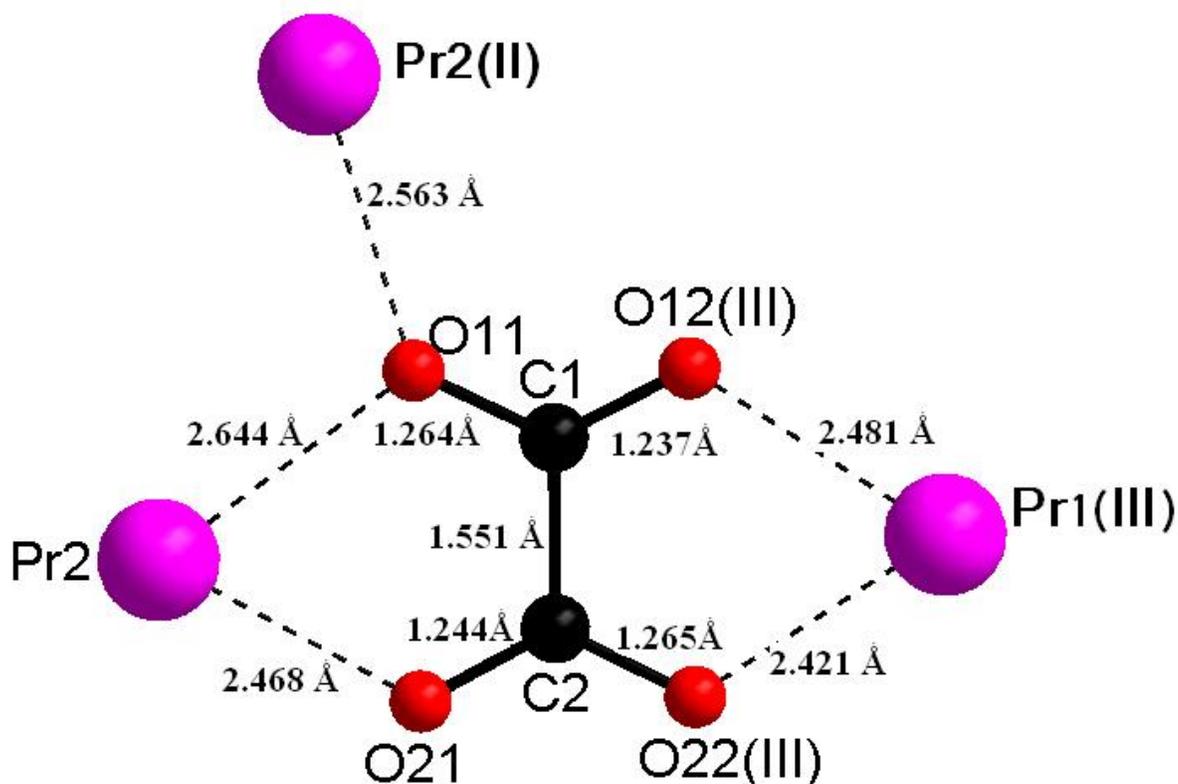


Figure IV-15 : mode de coordination du groupement oxalate OX1 dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

L'ion oxalate OX1 est formé de deux atomes de carbone (C1, C2) et de quatre atomes d'oxygène (O11, O12(III), O21, O22(III)) (Tableau IV-3). Les deux atomes d'oxygène O11, O21 appartiennent à l'antiprisme d'Archimède monocapé Pr_2O_9 ,

La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C-O est de 1.25 Å et la distance moyenne C-C est de 1.55 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [17].

Le groupement OX1 chélate à la fois les atomes Pr1(III) et Pr2 de manière bidentate, alors qu'il relie un autre atome Pr2(II) de façon unidentate. La figure IV-15 montre le mode de coordination du groupement OX1 qui est : « μ -3monodentate et bis-bidentate ».

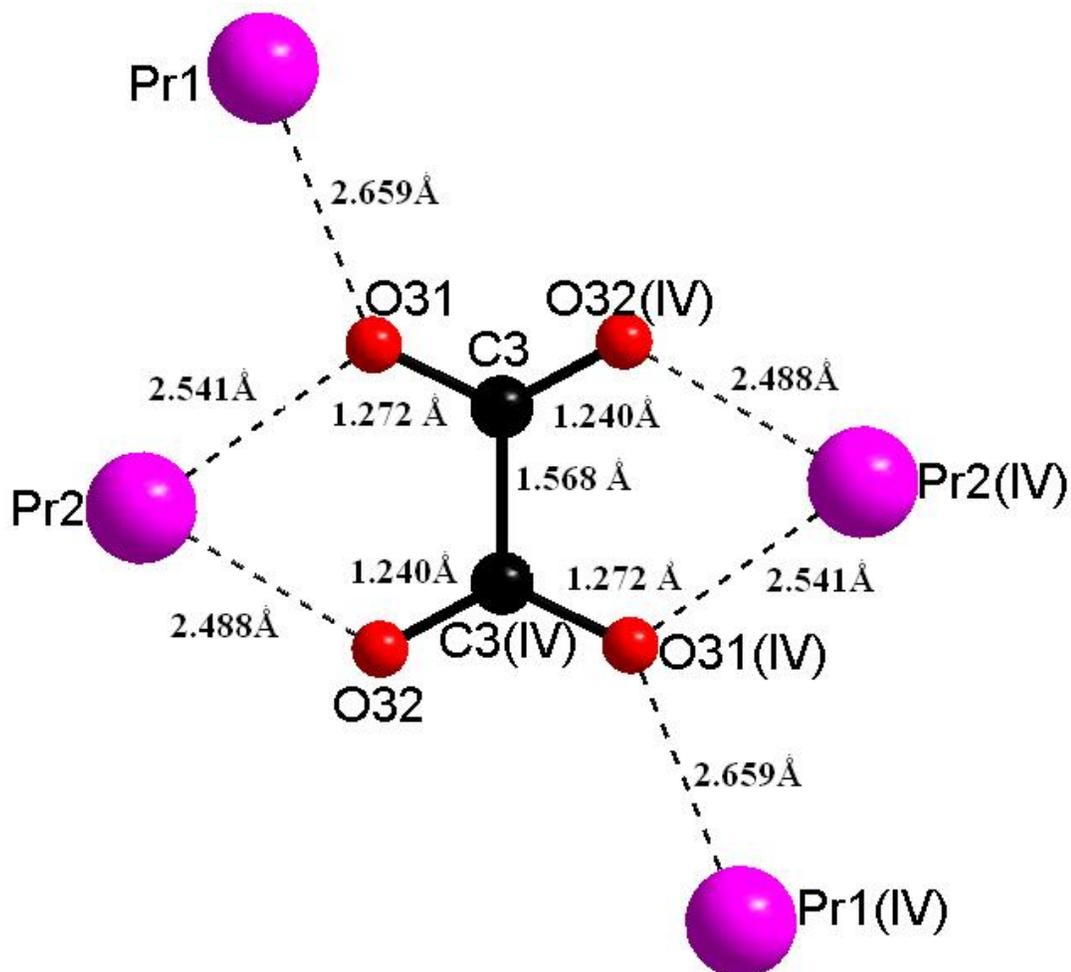


Figure IV-16 : mode de coordination du groupement oxalate OX2 dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'ion oxalate OX2 est formé par les atomes C3, O31 et O32 ainsi que leurs équivalents symétriques C3^(IV), O31^(IV) et O32^(IV) (tableau IV-3) ; (figures IV -16).

Les deux atomes d'oxygène O31, O32 de l'OX2 appartiennent à l'antiprisme d'Archimède monocapé Pr2O₉, où l'atome d'oxygène O31 appartient aussi à l'antiprisme d'Archimède monocapé Pr1O₉. Ce qui montre que les deux polyèdres Pr1O₉ et Pr2O₇(H₂O)₂ sont liés par leur sommet O31.

La distance C-C (C3-C3(IV)) et la moitié des distances C-O dans le groupement oxalate OX2 (C3-O32(IV) et (C3(IV)-O32)) sont en accord avec la valeur moyenne de 1,55 Å et de 1,24 Å, qui sont des valeurs courantes dans la chimie des oxalates de métaux. Cependant, la deuxième moitié des distances C-O (C3-O31 et C3(IV)-O31(IV)) et les angles O-C-C (O31-C3-C3(IV) et O32(IV)-C3-C3(IV)) sont légèrement différent avec les valeurs moyennes 1,24 Å, 125° et 117° rapportées dans la littérature pour les groupements oxalates [18]. En fait, cet écart est dû au double rôle de l'atome d'oxygène O31. Le groupement OX2 chélate à la fois les atomes Pr2 et Pr2(IV) de manière bidentate, alors qu'il relie deux autres atomes Pr1 et Pr1(IV) de façon unidentate chacun. De ce fait, l'allongement des liaisons C-O (C3-O31=1.272 Å) devient inévitable. La figure IV-16 montre le mode de coordination du groupement OX2 qui est : « μ-4 bimonodentate et bis-bidentate ».

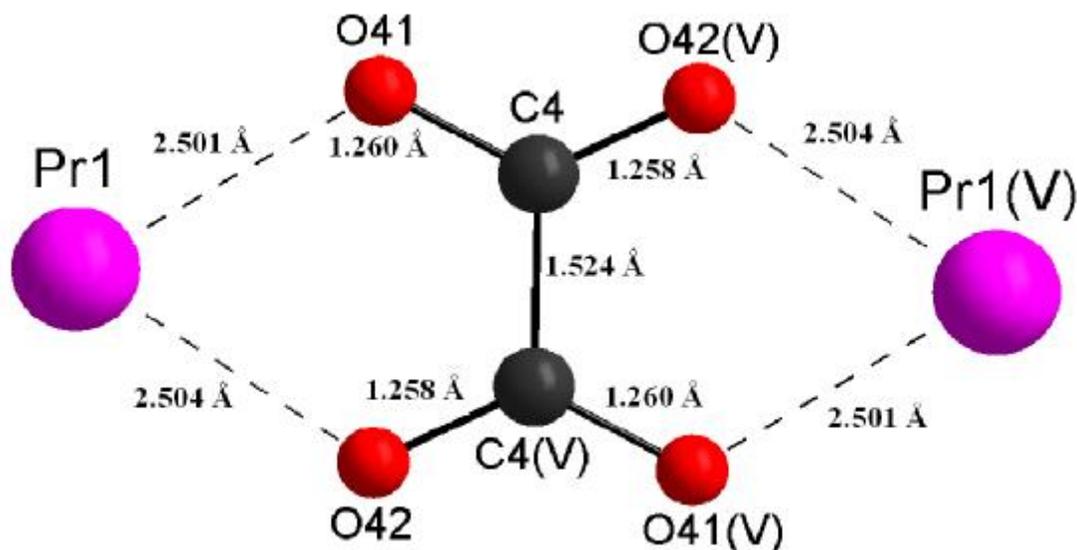


Figure IV-17 : mode de coordination du groupement oxalate OX3 dans la structure de Pr₂(H₂O)₂(C₂O₄)₂CO₃·3H₂O.

De même, l'ion oxalate OX3 est constitué par les atomes C4, O41 et O42 ainsi que leurs équivalents symétriques C4^V, O41^V et O42^V (tableau IV-3) ; (figure IV-17).

Chacun des deux atomes d'oxygène O41 et O42 appartient à l'antiprisme d'Archimède monocapé Pr1O₉, où O41 occupe le sommet de ce polyèdre.

Le groupement oxalate OX3 a une distance C-C de 1,524 Å et une distance moyenne C-O de 1,259 Å ces valeurs sont en accord avec les valeurs moyennes de 1,55 Å et de 1,24 Å, qui sont des valeurs courantes dans la chimie des oxalates de métaux.

Le groupement OX3 chélate à la fois les atomes Pr1 et Pr1(V) de manière bidentate.

La figure IV-17 montre le mode de coordination du groupement OX3 qui est : « μ-2 bis-bidentate ».

IV.4.3.2. Le groupement carbonate :

Dans l'unité asymétrique de la structure de Pr₂(H₂O)₂(C₂O₄)₂CO₃·3H₂O, il n'y a qu'un seul groupement carbonate.

Le groupement carbonate est formé par un atome de carbone et trois atomes d'oxygène (O51, O52, O53). Il adopte ainsi une géométrie trigonale équilatérale. Les distances C-O sont comprises entre 1,282 Å et 1,276 Å ce qui indique un léger allongement des liaisons C-O. (Tableau IV-3).

Ce groupement est un ligand pontant et il partage ses trois atomes d'oxygène avec quatre atomes de praséodyme en mode de coordination « μ-4 bimonodentate et bis-bidentate ». Il chélate deux atomes de praséodyme, Pr1 par les deux atomes d'oxygène (O52, O53) et Pr2(II) par les deux atomes d'oxygène (O51, O53). Par ailleurs, l'atome d'oxygène O52 est engagé dans des liaisons avec les deux atomes de praséodyme Pr1 et Pr2, de même pour l'atome d'oxygène O51 qui est engagé lui aussi dans des liaisons avec les deux atomes de praséodyme Pr2(II) et Pr2(I) (figure IV-17). Comme on peut le prédire, les angles correspondants (O52-C5-O53) et (O51-C5-O53) sont les plus petits avec une valence identique de (118.7(5) °), ainsi les distances C-O sont toutes allongées sauf que la distance C5-O53 est la plus longue (1.282(7) Å) et ceci est dû à la participation de l'atome d'oxygène O53 à la double chélation du groupement carbonate. On note que l'angle Pr-O53-Pr2(I) est de 171.18°.

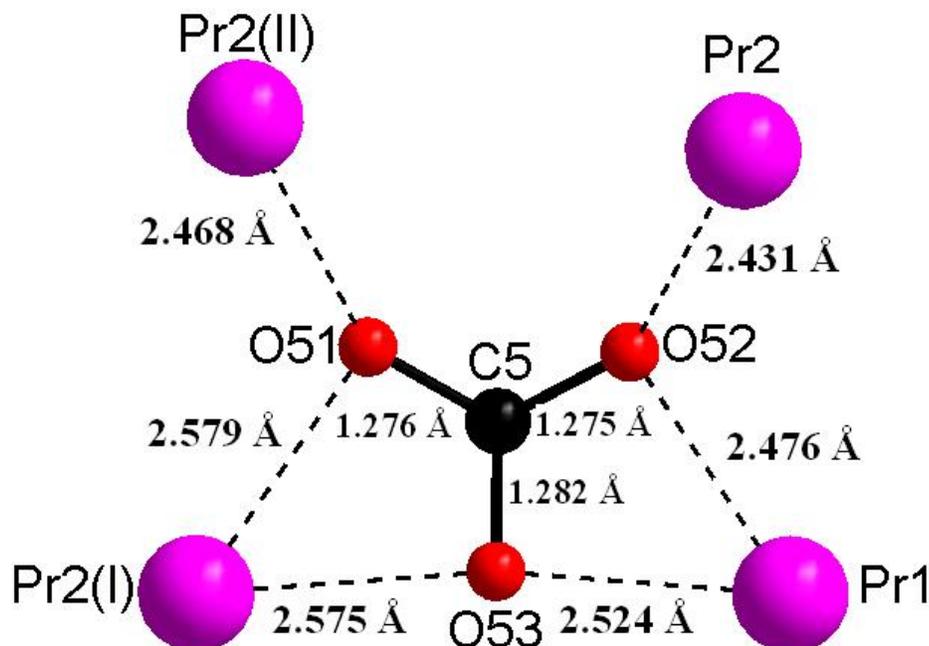


Figure IV-18 : mode de coordination du groupement carbonate dans la structure de $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.5. CONCLUSION :

Dans ce quatrième chapitre, nous avons présenté tous les résultats issus de l'association des deux anions oxalate et carbonate à un atome d'un lanthanide (praséodyme). En effet, la méthode de synthèse hydrothermale a permis l'obtention d'une nouvelle famille dans la littérature $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la structure consiste en un empilement de couches ondulées de polyèdres de Pr (III) liées les unes aux autres par les trois groupements oxalates OX1, OX2, OX3 via une coordination (« μ -3monodentate et bis-bidentate », « μ -4 bimonodentate et bis-bidentate » et « μ -2 bis-bidentate ») respectivement. Ces mêmes groupements oxalates et le groupement carbonate dont le mode de coordination est « μ -4 bimonodentate et bis-bidentate », assurent la tridimensionnalité de la structure, ainsi que et les molécules d'eau (libres ou liés aux atomes de praséodyme) qui renforcent à leur tour la cohésion de la structure.

IV.6. RÉFÉRENCES:

- [1] G.M. Sheldrick, SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [2] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [3] Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst. D*65, 148–155.
- [4] Brandenburg, K. (2006). DIAMOND. Version 2.1C. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [5] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [6] H. Akkari, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [7] P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel & D. Louë, *Powder Diffr.*, 17 (2002) 1.
- [8] S. Govindarajan, K. C. Patil, H. Manohar & P. –E. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 119.
- [9] T. Bataille & D. Louë, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3487.
- [10] Y.-P. Yuan, J.-L. Song & J.-G. Mao, *Inorg. Chem. Comm*7 (2003) 24.
- [11] S.A. Bondar', L.D. Iskhakova, S.D. Nikitina, R.A. Popova, N.L. Mikhailov & Yu.M. Gasanov. *Z. Neorganicheskoi Khimii*, 31 (1986) 1131
- [12] J. Legendziewicz, P. Gawriszewska, J. Cybinska & G. Oremek, *J. Alloys Comp.*, 380 (2004) 389.
- [13] Bataille, T., Louer, D., *Mater. J.* (2002). *Chem.* 12, p.3487.
- [14] Rizkalla, E.N., Choppin, G.R. (1994). In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Lanthanide/Actinide Chemistry*. Vol.18.
- [15] Crosy, C., Helm, L., Pollow, H.D., Merbach, A.E. (1995). *New journal of Chemistry*. 19, 27-
- [16] Sun, Z.G., Ren, Y.P., Long, L.S., Huang, R.B., Zfeng, L.S. (2002). *Inorg. Chem. Commun.* 5, 629-632.
- [17] D.Y. Naumav, N.V. Poderezkaya, E.V. Boldyreva et A.V. Virovets, *J. Struc. Chem.*, 37 (1996) 480.
- [18] T. Hahn, *Z. Anorg. All. Chem.*, 109 (1957) 438.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans les années récentes, la méthode de synthèse hydrothermale est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveaux matériaux hybrides avec architecture cristalline originale et qui répond à des besoins aussi bien technologiques qu'industriels.

L'objectif principal du présent travail reposait sur la synthèse hydrothermale et la caractérisation de nouveaux squarates et oxalates de lanthanides. L'utilisation de la méthode de synthèse hydrothermale, survenu au cours de la dernière décennie, constitue une méthode de choix pour créer de nouvelles charpentes à base de mixité anionique.

Nous avons tout d'abord décrit les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des échantillons préparés lors de cette étude, suivie des généralités sur les squarates de lanthanides.

La première partie expérimentale de ce travail de recherche est consacrée à la synthèse et l'étude structurale d'une nouvelle famille de squarate de lanthanides binucléaire Ln(III) de formule $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ (Ln : La ; Nd) qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$.

La diffraction des rayons X de ce composé montre que ce dernier présente une structure tridimensionnelle constituée d'enchainements de polyèdres le long de la rangée [100], liées les unes aux autres par le groupement squarate1(SQ1) de coordinance « μ -3 bimono et bidentate ». Ce squarate assure la formation de couches parallèles aux plans (a,c). L'autre groupement squarate(SQ2) de coordinance « μ -4 bimono et bis-bidentate » assure la connexion de ces couches en formant une structure tridimensionnelle, via les liaisons d'hydrogène des molécules d'eau.

L'analyse du comportement thermique du composé montre la formation d'oxyde de lanthane La_2O_3 à 850°C.

Le deuxième composé synthétisé est un nouveau complexe de formule $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La résolution structurale par diffraction des rayons X a permis de déterminer la maille élémentaire, le composé cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}-1$ du système triclinique. La diffraction des rayons X de ce composé montre que ce dernier présente une structure tridimensionnelle dont la structure consiste en un empilement de couches ondulées de polyèdres de Pr (III) liées les unes aux autres par les trois groupements oxalates OX1, OX2, OX3 et un groupement carbonate via une coordinance (« μ -3 monodentate et bis-bidentate », « μ -4 bimonodentate et bis-bidentate » et « μ -2 bis-bidentate » « μ -4 bimonodentate

et bis-bidentate») respectivement .Ces mêmes groupements oxalates et le groupement carbonate , assurent la tridimensionnalité de la structure, ainsi que et les molécules d'eau (libres ou liés aux atomes de praséodyme) qui renforcent à leur tour la cohésion de la structure.

Enfin, les composés étudiés ont été élaborés au sein de notre laboratoire en utilisant des autoclaves de fabrications locales.

En perspective, on envisage d'étudier les propriétés physiques de ces deux composés qui nous semblent intéressantes.

ANNEXES

Tableau III-2 : positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (Å^2) de : $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{éq}</i>
Nd	0.74256 (4)	0.079835(2)	0.49383 (4)	0.01242(1)
O11	0.3823(5)	0.0598(2)	0.5470(6)	0.0168(11)
O12	0.5975(5)	0.2141(2)	0.5557(6)	0.0184(11)
O13	0.2300(6)	0.3144(2)	0.6669(7)	0.0211(11)
O14	1.0118(5)	0.1515(2)	0.6804(6)	0.0190(11)
O21	0.9757(6)	0.0184(2)	0.3157(6)	0.0177(11)
O22	0.7338(5)	0.0705(2)	0.8659(6)	0.0186(11)
C11	0.3341(7)	0.1284(3)	0.5938(8)	0.0144(14)
C12	0.4365(8)	0.2010(3)	0.5969(8)	0.0148(14)
C13	0.2739(7)	0.2448(3)	0.6458(8)	0.0163(16)
C14	1.1735(7)	0.1687(3)	0.6501(8)	0.0149(12)
C21	0.9818(8)	0.0101(3)	0.1388(8)	0.0156(14)
C22	0.8796(7)	0.0328(3)	0.9458(8)	0.0151(12)
OW1	0.86137	0.17798	0.26663	0.0236
OW2	0.52078	0.08418	0.16320	0.0201
H1	0.78160	0.21030	0.21160	0.0500
H2	0.97810	0.17850	0.24500	0.0500
H3	0.56370	0.08160	0.04930	0.0500
H4	0.41370	0.10740	0.13990	0.0500

$$U_{\text{éq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Tableau III-3 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec déviations standard du composé : $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

Polyèdre de Néodyme NdO9			
Atomes	Distances	Atomes	Distances
Nd — O11	2.537(4)	Nd — O11 ^I	2.502(4)
Nd — O12	2.587(4)	Nd — O21 ^{II}	2.705(4)
Nd — O14	2.496(4)	Nd — Ow1	2.555(3)
Nd — O21	2.438(4)	Nd — Ow2	2.524(6)
Nd — O22	2.628(5)	/	/
Groupement squarate SQ1			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C11—O11	1.275(6)	O11—C11—C12	129.5(5)
C12—O12	1.241(7)	O11—C11—C14	140.2(5)
C13—O13	1.237(6)	O12—C12—C11	129.1(5)
C14—O14	1.230(6)	O12—C12—C13	139.0(5)
C11—C12	1.423(7)	O13—C13—C12	137.7(5)
C12—C13	1.459(8)	O13—C13—C14	134.6(5)
C13—C14	1.473(7)	O14—C14—C11	137.2(5)
C14—C11	1.440(7)	O14—C14—C13	132.2(5)
		C12—C13—C14	87.6(4)
		C13—C12—C11	91.7(4)
		C12—C11—C14	90.2(4)

		C11—C14—C13	90.4(4)
--	--	-------------	---------

Groupement squarate SQ2			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
C21—O21	1.282(7)	O21—C21—C22	128.8(5)
C22—O22	1.246(6)	O21—C21—C22 ^{III}	142.2(5)
C21 ^{III} —O21 ^{III}	1.282(7)	O22—C22—C21	140.1(5)
C22 ^{III} —O22 ^{III}	1.246(6)	O22—C22—C21 ^{III}	128.9(5)
C21—C22	1.438(8)	O21 ^{III} —C21 ^{III} —C22 ^{III}	128.8(5)
C21—C22 ^{III}	1.477(8)	O21 ^{III} —C21 ^{III} —C22	142.2(5)
C22—C21 ^{III}	1.477(8)	O22 ^{III} —C22 ^{III} —C21	128.9(5)
C21 ^{III} —C22 ^{III}	1.438(8)	O22 ^{III} —C22 ^{III} —C21 ^{III}	140.1(5)
		C22—C21—C22 ^{III}	89.0(4)
		C21—C22—C21 ^{III}	91.0(4)
		C22—C21 ^{III} —C22 ^{III}	89.0(4)
		C21—C22 ^{III} —C21 ^{III}	91.0(4)

Code de symétrie : (I) : 1-x,-y, 1-z / (II) : 2-x,-y, 1-z / (III) : x, y, z-1.

Tableau III-4 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure du composé : $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$.

<i>Atome</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
Nd1	0.0105(1)	0.0117(1)	0.0156(2)	-0.0003(1)	0.0040(1)	0.0001(1)
O11	0.0148(17)	0.0107(18)	0.026(2)	-0.0022(15)	0.0068(16)	0.0002(14)
O12	0.0132(17)	0.0149(19)	0.029(2)	-0.0036(16)	0.0087(16)	-0.0012(14)
O13	0.0176(18)	0.0134(19)	0.034(2)	-0.0033(17)	0.0093(17)	-0.0009(15)
O14	0.0141(17)	0.018(2)	0.026(2)	-0.0039(17)	0.0068(16)	-0.0017(15)
O21	0.0186(18)	0.018(2)	0.0169(19)	0.0008(15)	0.0048(15)	0.0009(14)
O22	0.0142(17)	0.023(2)	0.019(2)	0.0036(16)	0.0039(15)	0.0059(15)
OW1	0.0191	0.0217	0.0319	0.0087	0.0094	0.0008
OW2	0.0165	0.0236	0.0201	0.0029	0.0032	0.0027
C11	0.012(2)	0.012(2)	0.019(3)	-0.0012(19)	0.0025(19)	-0.0002(18)
C12	0.016(2)	0.010(2)	0.019(3)	-0.0014(19)	0.005(2)	-0.0010(19)
C13	0.013(2)	0.016(3)	0.020(3)	-0.002(2)	0.0035(19)	-0.0022(19)
C14	0.013(2)	0.014(2)	0.017(2)	0.001(2)	0.0013(19)	-0.0012(19)
C21	0.016(2)	0.013(2)	0.018(3)	0.0006(19)	0.004(2)	0.0007(19)
C22	0.014(2)	0.017(2)	0.015(2)	0.000(2)	0.0049(19)	0.001(2)

RÉSUMÉ

Le présent travail réalisé à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (CHEMS) du Département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine, dans le cadre de l'étude sur les composés hybrides à base de lanthanides.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse hydrothermale et la caractérisation de nouveaux complexes squarate et oxalate à base de Lanthanides. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par monocristaux, spectroscopie IR et Décomposition thermique.

✓ On a obtenu une famille de squarates de lanthanides : $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$; (Ln : La, Nd) qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$ du système monoclinique. L'ion métallique Ln1 (III) adopte la géométrie d'un prisme trigonal tricapé, lié a deux groupements squarates(SQ1) et (SQ2). Le premier assure la formation des couches parallèles aux plans (ac). Le second assure la connexion de ces couches via les liaisons d'hydrogène en donnant une structure tridimensionnelle.

✓ On a réussi d'obtenir un autre nouveau complexe dihydraté à base de Praséodyme à mixité anionique et en présence de molécules d'eau zéolithique de formule : $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La résolution structurale par diffraction des rayons X à permis de déterminer la maille élémentaire, le composé cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}-1$ du système triclinique. Les deux ions métalliques Pr1 (III)et Pr2 (III) adoptent la même géométrie «antiprisme carré monocapé».Les trois groupements oxalates (OX1),(OX2), ,(OX3) et le groupement carbonate, coordonnés aux polyèdres $\text{Pr}_1\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ et Pr_2O_9 ainsi qu'à deux molécules d'eau zéolithique, donne une structure tridimensionnelle selon les trois directions de l'espace.L'enchainement des polyèdres laissent apparaitre des tunnels.

Mots clés : squarate,oxalate et carbonate de lanthanides ; synthèse hydrothermale ; analyse par diffractions des rayons X ; spectroscopie IR ; Décomposition thermique.

SUMMARY

The present work has been realized in the unit of research for chemistry of the environment and molecular structural (CHEMS) belong to chemistry Department in the Mentouri-Constantine University, within the framework of the study of the hybrid compounds based on lanthanides.

In this work we are interested in the hydrothermal synthesis and characterization of new squarate and oxalate has base of lanthanide. The structural study was done by X-ray single-crystal diffraction technique, IR spectroscopy and Thermal decomposition.

✓ We have obtained a novel family of lanthanide squarates: $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$, (Ln: La, Nd), which crystallizes in space group $\text{P}2_1 / \text{c}$ of the monoclinic system. The metallic ion Ln1 (III) adopts the geometry of a trigonal prism tricapé, connected to two groups squarates (SQ1) and (SQ2). The first is training squarate layers parallel to the planes (ac). The second provides the connection of these layers via hydrogen bonds giving a three-dimensional structure.

✓ We have reusing to obtain another new complex dihydrate based on mixed anionic and praseodymium in the presence of water molecules zeolitic of the formula:



The structure determination by X-ray diffraction identified the unit cell; the compound crystallizes in space group $\text{P}-1$ of the triclinic system. The two metal ions Pr1 (III) and Pr2 (III) adopt the same geometry "monocapé square antiprism." The three groups oxalates (OX1), (OX2), (OX3) and the carbonate group. all these groups and the two polyhedra $\text{Pr}_1\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, Pr_2O_9 than water molecules zéolithique are coordinated to give a three-dimensional structure in the three directions of space. The sequence of polyhedra leaves appear tunnels.

Key words: square; oxalate and carbonate of Lanthanide; hydrothermal synthesis;

X-ray diffraction; IR spectroscopy; Thermal decomposition.

ملخص

العمل المقدم والمنجز قد تم على مستوى وحدة بحوث الكيمياء البيئية والجزئية البنوية (شمس) قسم الكيمياء بجامعة منتوري- قسنطينة و يدخل في اطار دراسة المركبات الهجينة القائمة على اساس اللانثانيدات.

في هذا العمل ركزنا اهتمامنا على التحضير الهيدرو حراري و مميزات السكوارات الجديدة والاكزالات اعتمادا على معادن الأرض النادرة. الدراسة البنوية أجريت باستعمال تقنيات انكسار الأشعة السينية لأحادي البلور، أطيف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري.

✓ تحصلنا على مجموعة جديدة من سكوارات اللانثانيدات $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_3$

(Ln : La, Nd) التي تتبلور في المجموعة الفضائية $\text{P}2_1/\text{c}$ للنظام أحادي البلور.

الايون المعدني $\text{Ln}1(\text{III})$ له البنية الهندسية متعددة الوجوه *prisme trigonal tricapé* هذه تتسلسل دوريا حسب الاتجاهات الثلاثة، مرتبنا بالمجموعتين للسكوارات (SQ1) و (SQ2). السكوارات الأولى هوالمسؤول عن تكوين طبقات موازية للمستوي (AC) والثاني ينص على ربط هذه الطبقات عن طريق روابط هيدروجينية من اجل إعطاء هيكل ثلاثي الأبعاد.

✓ لقد نجحنا في الحصول على المعقد الجديد للانثان $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$

الذي يتبلور في المجموعة الفضائية $\text{P}-1$ للنظام أحادي البلورة. في هذه الحالة الايونان المعدنيان

$\text{PR}2(\text{III})$ $\text{PR}1(\text{III})$ لهما نفس البنية الهندسي « *antiprisme carré monocapé* » هذه الاخيرة تتسلسل دوريا حسب الاتجاهات الثلاثة. المجموعات الثلاثة للأوكزالات (OX1)، (OX2)، (OX3) ومجموعة الكربونات ، تتناسق مع كل من $\text{Pr}2\text{O}_9$ ، $\text{Pr}1\text{O}_7$ (H₂O)₂ و جزيئات من الماء لاعطاء هيكل ثلاثي الأبعاد في الاتجاهات الثلاثة من الفضاء. تسلسل متعددات الوجوه تظهر انفاق.

الكلمات المفتاحية: سكوارات، كاربونات و اكزالات اللانثانيدات ، التحضير الهيدرو حراري، التحليل بانكسار الأشعة السينية ، مطيف الأشعة تحت الحمراء والدراسة الحرارية .